

Die Elektronenanregungsspektren der Phenanthroline *

H.-H. PERKAMPUS, J. V. KNOP, A. KNOP und G. KASSEBEER

Abteilung für Molekülspektroskopie am Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Braunschweig(Z. Naturforsch. **22 a**, 1419—1429 [1967]; eingegangen am 13. Mai 1967)

Zur Deutung der Elektronenanregungsspektren der 10 isomeren Phenanthroline wurden SCF-CI-Berechnungen mit 30 Konfigurationen durchgeführt. Es zeigt sich, daß Lage, Intensität und Polarisation der Elektronenübergänge mit Hilfe dieser Methode sehr gut wiedergegeben werden. Damit erweist sich die SCF-CI-Methode auch äußerst leistungsfähig bei der Beschreibung der Wechselwirkung zweier Hetero-Atome in einem π -Elektronensystem. Die verschiedenen Möglichkeiten der Stellung der Heteroatome zueinander werden durch das Modell richtig wiedergegeben.

Durch photochemische Cyclisierung der 6 isomeren 1,2-Dipyridyl-äthene sind zehn Phenanthroline¹ zugänglich, die in Tab. 1 zusammengestellt sind. Von diesen sind bisher nur das 1,8-, 1,5- und 4,5-Phenanthrolin ausführlich untersucht und in der Literatur beschrieben worden². Die Elektronenanregungsspektren dieser drei Phenanthroline sind verschiedentlich diskutiert worden^{3, 4} und lassen eine Ähnlichkeit mit dem Elektronenanregungsspektrum des Phenanthrens⁵ erkennen.

Die neu hinzugekommenen Phenanthroline besitzen jedoch Elektronenanregungsspektren, bei denen besonders die langwelligen, strukturierten Banden z. T. sehr hohe Extinktionskoeffizienten im Vergleich zum Phenanthren und den drei bekannten Phenanthrolinen aufweisen. Der Versuch, diese Intensitätserhöhung allein durch Symmetrierniedrigung und der damit gegebenen Aufhebung des Übergangsverbots für die langwellige Bande zu erklären, gibt kein befriedigendes Ergebnis. Ein Blick in Tab. 1 bestätigt dies. Den Phenanthrolinen sind die beiden möglichen Symmetriegruppen C_{2v} und C_s zugeordnet. Zur Charakterisierung der Intensitäten der langwelligen Banden sind die Extinktionskoeffizienten der 0—0-Übergänge und die Oszillatorenstärken mit aufgeführt. Man erkennt z. B., daß das unsymmetrische 1,5-Phenanthrolin (Symmetrie C_s) eine

sehr geringe Intensität der langwelligen Bande anzeigt, während beim symmetrischen 2,7-Phenanthrolin (Symmetrie C_{2v}) eine relativ hohe Intensität für diesen Übergang beobachtet wird. Diese Unterschiede können nur durch die gegenseitige Stellung der Stickstoffatome in den äußeren Ringen hervorgerufen werden. Aus diesem Grunde wurden SCF-CI-Rechnungen durchgeführt, um zu prüfen, inwieweit der Einfluß der Stellung der N-Atome auf Lage und Intensität der Elektronenanregungszustände bei den 10 isomeren Verbindungen durch eine Modellrechnung wiedergegeben werden kann.

1. Theoretischer Teil

Die Durchführung der Berechnung lehnt sich an den bekannten Formalismus einer SCF-Rechnung⁶ mit anschließender Konfigurationenwechselwirkung (CI) nach PARISER und PARR⁷ sowie POPLÉ⁸ an. Dieses Verfahren hat sich in letzter Zeit bei der Interpretation der Elektronenanregungsspektren ausgedehnter π -Elektronensysteme ausgezeichnet bewährt.

In dieser Methode werden die Elektronenzustände als Linearkombinationen von antisymmetrischen Produktfunktionen I_J (SLATER-Determinanten) an-

* Vorgetragen auf der Regionaltagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Fachausschuß Molekülphysik, Augsburg, 25. 4. 1967.

¹ H.-H. PERKAMPUS u. P. SENGER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **67**, 876 [1963]. — H.-H. PERKAMPUS u. G. KASSEBEER, Liebigs Ann. Chem. **696**, 1 [1966].

² A. ALBERT, Chemie der Heterozyklen, übers. von F. ARNDT, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

³ H. GROPPER u. F. DÖRR, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **67**, 46 [1963].

⁴ H.-H. PERKAMPUS u. H. KÖHLER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **64**, 365 [1960].

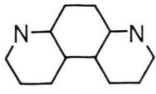

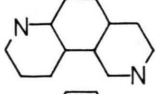
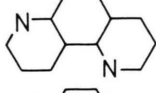
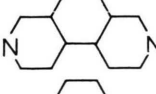
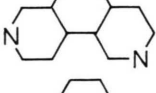
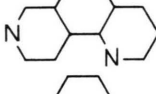
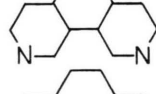
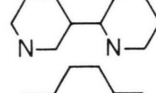
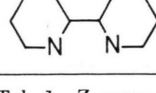
⁵ DMS-UV-Atlas Organischer Verbindungen, Vol. III, Butterworth, Verlag Chemie, London—Weinheim 1967.

⁶ C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 61 [1951]; s. a. R. DAUDEL, R. LEFEBVRE u. C. MOSER, Quantum Chemistry, Methods and Applications, Interscience Publish., New York—London 1959.

⁷ R. PARISER u. R. G. PARR, J. Chem. Phys. **21**, 466 [1953]. — R. PARISER, J. Chem. Phys. **21**, 767 [1953].

⁸ J. A. POPLÉ, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 [1953].



Phenanthrolin		Symmetrie	ε (1L_b)	f (1L_b)
	1,8—	C_{2v}	440	0,009
	1,7—	C_s	4070	0,030
	1,6—	C_s	10500	0,065
	1,5—	C_s	290	0,007
	2,7—	C_{2v}	5130	0,045
	2,6—	C_s	2200	0,017
	2,5—	C_s	1000	0,033
	3,6—	C_{2v}	1650	0,015
	3,5—	C_s	9150	0,059
	4,5—	C_{2v}	90	0,006

Tab. 1. Zusammenstellung der 10 isomeren Phenanthroline, ihrer Symmetrie; und Oszillatorenstärke für die langwellige Bande (1L_b -Bande).

gesetzt, die als Konfigurationen bezeichnet werden:

$$\Psi_K = \sum_J c_{KJ} \Gamma_J.$$

Die SLATER-Determinanten werden aus den MO's Φ_i gebildet, die aus einer SCF-Rechnung gewonnen wurden. Der Grundzustand besteht aus einer einzelnen SLATER-Determinante vom N -ten Grade (N = Zahl der π -Elektronen)

$$\Gamma_0 = \parallel \Phi_1(1) \alpha(1) \Phi_1(2) \beta(2) \dots \Phi_{N/2}(N-1) \alpha(N-1) \Phi_{N/2}(N) \beta(N) \parallel.$$

Die MO's selbst werden als Linearkombination der AO's angesetzt:

$$\Phi_i = \sum_j c_{ij} \varphi_j.$$

Die Konfiguration Γ_0 des Grundzustandes setzt sich als Anfangssatz aus den $N/2$ tiefsten MO's einer HMO-Rechnung zusammen, die jeweils nach dem PAULI-Prinzip mit je zwei Elektronen entsprechend den Spinfunktionen α und β besetzt sind. In den einfach angeregten Konfigurationen Γ_J ist jeweils ein Elektron aus einem besetzten MO in ein unbesetztes MO gehoben worden. Eine derartige Anregung führt zu drei Triplettzuständen und einem Singulettzustand. Für die hier durchgeführten Berechnungen wurden die 30 in Tab. 2 zusammengestellten Konfigurationen berücksichtigt, denen die niedrigsten Anregungsenergien zukommen.

Konfigur.	Symm.-Typ	Polarisation	Konfigur.	Symm.-Typ	Polarisation
7/8	B	x	3/8	B	x
6/8	A	y	7/12	B	x
7/9	A	y	4/11	B	x
6/9	B	x	1/8	B	x
5/8	A	y	2/8	A	y
7/10	A	y	3/9	A	y
4/8	B	x	3/10	A	y
7/11	B	x	3/11	B	x
5/9	B	x	4/12	B	x
6/10	B	x	5/12	A	y
5/10	B	x	6/12	A	y
6/11	A	y	7/13	A	y
4/9	A	y	7/14	B	x
5/11	A	y	2/9	B	x
4/10	A	y	6/13	B	x

Tab. 2. Übersicht über die 30 Konfigurationen, die aus den 14 SCF-MO's gebildet worden sind. Symmetrie-Typ und Polarisation gelten nur für die Phenanthroline mit der Symmetrie C_{2v} (vgl. Tab. 1). Die Zahlen von 1 bis 14 kennzeichnen die 14 MO's mit wachsender Energie.

Die Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung in der SCF-Rechnung für die Konfiguration des Grundzustandes führt zu einer Verringerung der Energie des Grundzustandes und einer Verbesserung der berechneten Eigenschaften der Moleküle im Grundzustand.

Das SCF-CI-Verfahren zeichnet sich grundsätzlich durch einige Näherungen aus, durch die die auftretenden Integrale auf Integrale über die AO's zurückgeführt werden.

Bei Anwendung des effektiven π -Elektronen-HAMILTON-Operators

$$H^\pi = \sum_{i=1}^N h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}}$$

und der ZDO-Näherung⁹

⁹ J. FISCHER-HJALMARS, in Modern Quantum Chemistry, Vol. I, S. 185 ff., edited by O. SINAGOLU, Academic Press, New York-London 1965.

$$S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu}(1) | \varphi_{\nu}(1) \rangle = \delta_{\mu\nu} \begin{cases} = 1; & \mu = \nu \\ = 0; & \mu \neq \nu \end{cases}$$

verbleiben die folgenden Integrale über die AO's:

- a) $W_{\mu} = \langle \varphi_{\mu}(1) | H^{\pi} | \varphi_{\mu}(1) \rangle$,
 b) $\gamma_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu}(1) \varphi_{\nu}(2) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \varphi_{\mu}(1) \varphi_{\nu}(2) \rangle$,
 c) $\beta_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu}(1) | h(1) | \varphi_{\nu}(1) \rangle$.

Bei der Rechnung gehen natürlich außerdem Größen ein, die durch die Koeffizienten c_{ij} der Linearkombinationen gegeben sind. Den einzelnen Integralen kommt folgende Bedeutung zu:

a) W_{μ} ist das Einzentren-COULOMB-Integral. Dieses beschreibt den Beitrag des Atoms μ zum Rumpfpotential. W_{μ} kann als unabhängig von der molekularen Umgebung angesehen werden und läßt sich für gleiche Atome im gleichen Valenzzustand von Molekül zu Molekül übertragen. Die hier benutzten Werte für W_C und W_N sind in Tab. 3 aufgeführt.

b) $\gamma_{\mu\nu}$ sind die Zweizentren-Wechselwirkungsintegrale. Auf Grund der ZDO-Näherung verschwinden sämtliche Mehrzentrenintegrale außer den COULOMB-Integralen.

Für die Berechnungen wurden die $\gamma_{\mu\nu}$ mittels einer von NISHIMOTO und MATAGA¹⁰ vorgeschlagenen Näherungsformel berechnet, die sich bei analogen Berechnungen am Stilben gut bewährt hat¹¹. Danach ist

$$\gamma_{\mu\nu} = 14,397 / (a_{\mu\nu} + r_{\mu\nu}) .$$

$a_{\mu\nu}$ wurde als konstant angenommen und ist dadurch bestimmt, daß für $\mu = \nu$, d. h. $r_{\mu\nu} = 0$, $\gamma_{\mu\mu}$ die in Tab. 3 aufgeführten Zahlenwerte annimmt. Für die $\gamma_{\mu\nu}$ zwischen Kohlenstoff ergibt sich $a_{\mu\nu} = 1,367$ und für die Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff erhält man $a_{\mu\nu} = 1,221$. Tab. 3 enthält außerdem die $\gamma_{\mu\nu}$ -Werte für die C-C- und C-N-Bindung.

	W_{μ}	$\gamma_{\mu\mu}$	$\gamma_{\mu\nu}$	$\beta_{\mu\nu}$
C	-11,16	10,53	+5,20	-2,30
N	-14,12	11,78	—	—
C-N	—	—	+5,40	-2,62

Tab. 3. Zusammenstellung der benutzten Parameter.
Alle Werte in eV.

c) $\beta_{\mu\nu}$ ist das Resonanzintegral. Hierfür wurden die in der Literatur gebräuchlichsten Werte eingesetzt¹², die in Tab. 3 ebenfalls mit aufgeführt sind.

Wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, besitzen 4 Phenanthroline C_{2v} -Symmetrie. Bei diesen ist eine Zerlegung in die Darstellungen A und B möglich (vgl. Tab. 2). Die übrigen Phenanthroline besitzen außer der Molekülebene kein Symmetrieelement. Das den Berechnungen zugrunde gelegte Molekülgerüst und die Numerierung der Zentren ist in Abb. 1 dargestellt. Die in Kreisen angegebenen Zahlen beziehen sich auf die in der chemischen Literatur übliche Numerierung der Ringatome. Die X-Achse liegt in der Längsrichtung und enthält die Zentren 4, 1, 14 und 11.

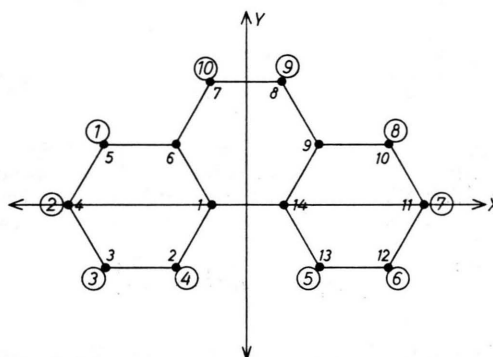


Abb. 1. Koordinaten und Zentren des Phenanthrengerüsts. (Die Zahlen in Kreisen kennzeichnen die Stellung der Heteroatome entsprechend der chemischen Literatur.)

Berechnet wurden: Elektronenanregungsenergien (Singulett und Triplett), Oszillatorenstärken f , Richtung der Elektronenübergänge, Ladungsdichten, Bindungsordnungen und Bindungslängen.

Die berechneten Elektronenübergänge sind in ihrer Lage in die gemessenen Spektren (vgl. Abb. 2) als Linien eingetragen. Die Länge der Linien entspricht der berechneten Oszillatorenstärke. Die Angabe x oder y bezieht sich auf die Richtung des jeweiligen Elektronenüberganges und gilt, wie später ausgeführt wird, nur für die Phenanthroline der Symmetrie C_{2v} .

¹⁰ K. NISHIMOTO u. N. MATAGA, Z. Phys. Chem. Frankfurt **12**, 335 [1957].

¹¹ H.-H. PERKAMPUS u. J. V. KNOP, Theoret. Chim. Acta (Berl.) **6**, 45 [1966].

¹² R. G. PARR u. R. PARISER, J. Chem. Phys. **23**, 711 [1955]; s. a. R. DAUDEL, in Modern Quantum Chemistry, Vol. I, S. 201, edited by O. SINANOGLU, Academic Press, New York-London 1965. — K. NISHIMOTO u. L. S. FORSTER, Theoret. Chim. Acta **3**, 407 [1965]; **4**, 155 [1966]. — G. FAVINI, I. VANDONI u. M. SIMONETTA, Theoret. Chim. Acta **3**, 45 [1965].

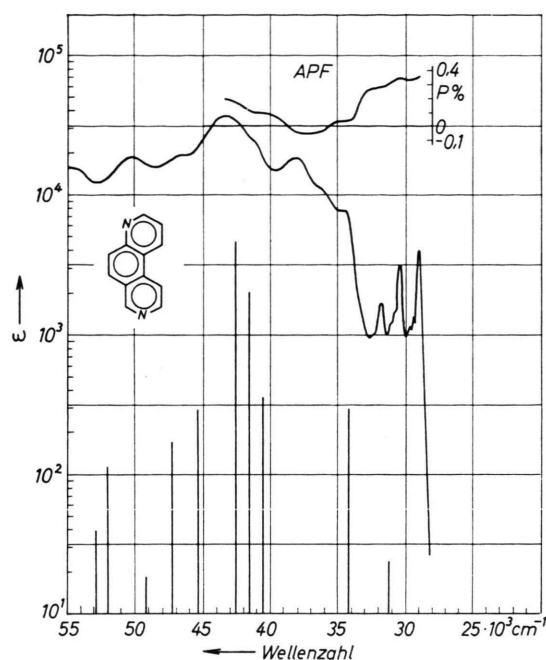


Abb. 2. Elektronenanregungsspektrum und APF-Spektrum des 1,7-Phenanthrolins. UV: n-Heptan, Raumtemperatur; APF: Äther/Alkohol, 77 °K. Die eingezeichneten Linien geben in den Abb. 2–8 die Lage der berechneten Übergänge wieder;

Maßstab: $\varepsilon=10^5$; 10^3 ; 10^1 ;
 $f=1,0$; $0,5$; $0,0$.

Die Werte für Ladungsdichten und Bindungsordnungen sind in den Tabellen des Anhangs zusammengestellt. Es werden jeweils nur die Bindungsordnungen zwischen benachbarten Atomen für den Grundzustand aufgeführt, so daß in Verbindung mit den Ladungsdichten die Moleküldiagramme erstellt werden können. Die π -Elektronendipolmomente, die ebenfalls berechnet wurden, sollen im Zusammenhang mit Dipolmomentmessungen in einer späteren Arbeit diskutiert werden.

2. Diskussion der Ergebnisse

a) Überblick über die Spektren der Phenanthroline

In den Abb. 2–8 sind die Elektronenanregungsspektren der 7 isomeren Phenanthroline wiedergegeben, die bisher nicht in der Literatur beschrieben worden sind. Die Spektren der drei bekannten Phenanthroline (1,8-, 1,5- und 4,5-Phenanthroline) sind von GROPPER und DÖRR³ sowie PERKAMPUS und KÖHLER⁴ bereits früher mitgeteilt worden. Um für die experimentellen und theoretischen Ergebnisse

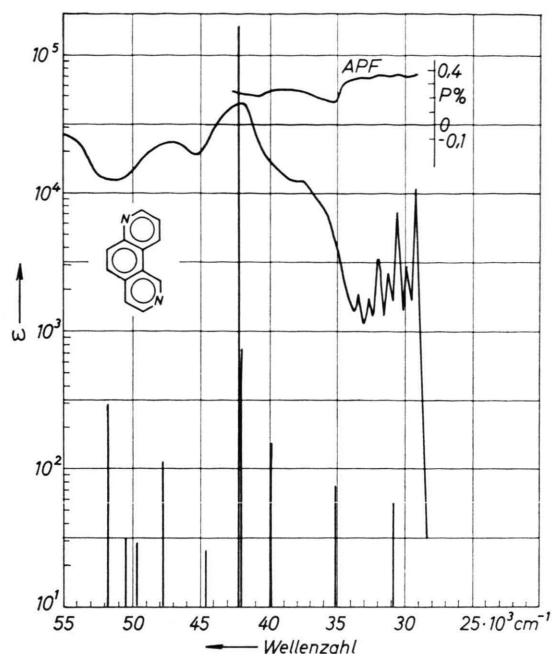


Abb. 3. Elektronenanregungsspektrum und APF-Spektrum des 1,6-Phenanthrolins. UV: n-Heptan, Raumtemperatur; APF: Äther/Alkohol, 77 °K.

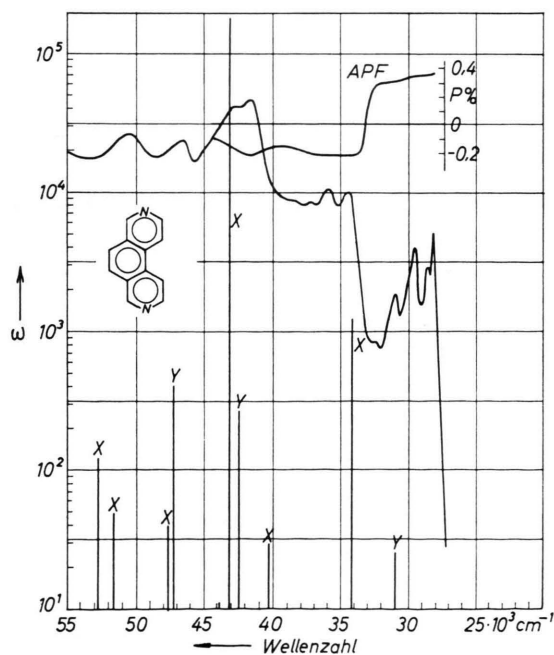


Abb. 4. Elektronenanregungsspektrum und APF-Spektrum des 2,7-Phenanthrolins. UV: n-Heptan, Raumtemperatur; APF: Äther/Alkohol, 77 °K.

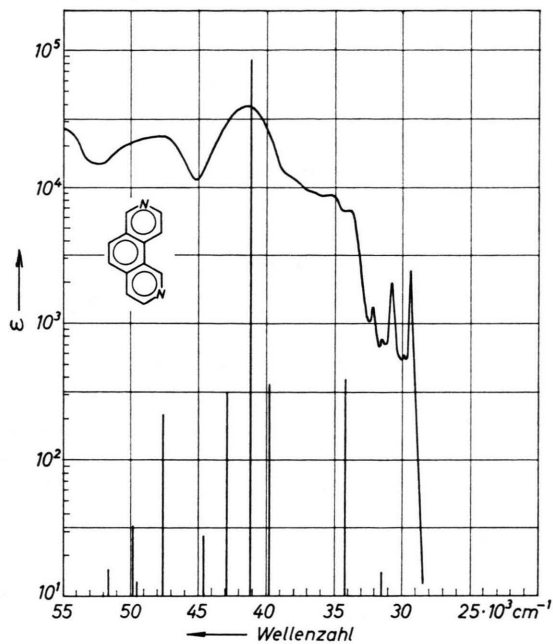


Abb. 5. Elektronenanregungsspektrum des 2,6-Phenanthrolins. n-Heptan, Raumtemperatur.

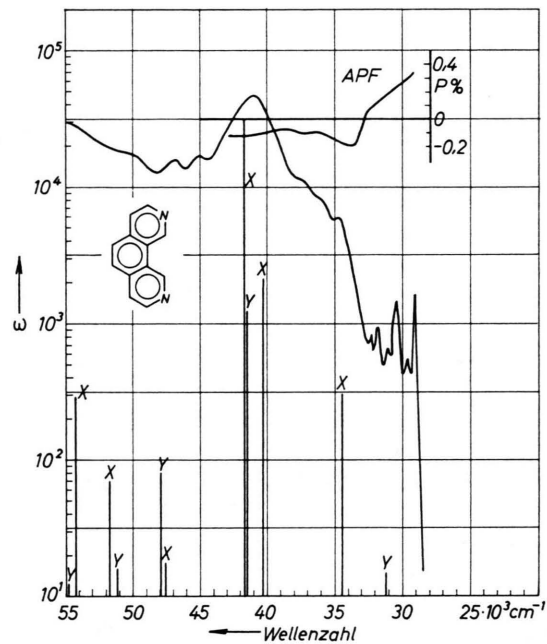


Abb. 7. Elektronenanregungsspektrum und APF-Spektrum des 3,6-Phenanthrolins. UV: n-Heptan, Raumtemperatur; APF: Äther/Alkohol, 77 °K.

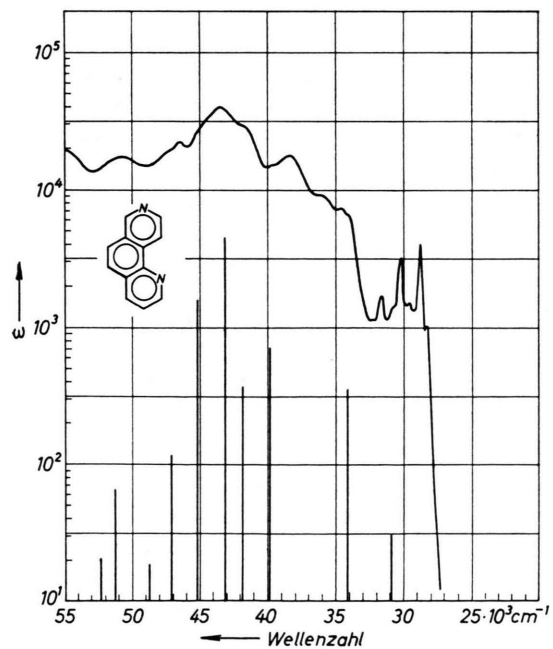


Abb. 6. Elektronenanregungsspektrum des 2,5-Phenanthrolins. n-Heptan, Raumtemperatur.

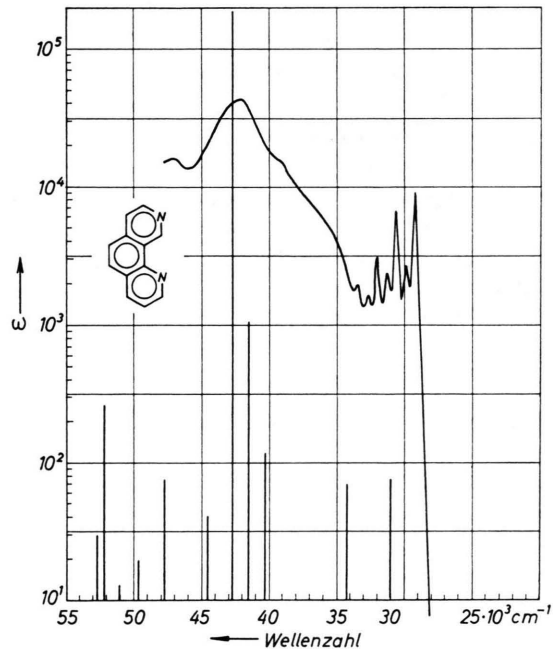


Abb. 8. Elektronenanregungsspektren des 3,5-Phenanthrolins. n-Heptan, Raumtemperatur.

eine einheitliche Diskussionsgrundlage zu haben, soll für die verschiedenen Elektronenübergänge die PLATTsche Zuordnung der Übergänge beim Phenanthren herangezogen werden¹³. Es sei jedoch bemerkt, daß die damit verbundene Zuordnung nur bei den 4 Phenanthrolinen der Symmetrie C_{2v} der beim Phenanthren entspricht. Mit steigender Anregungsenergie folgen danach die Übergänge 1L_b , 1L_a , 1B_b , 1B_a und 1C . Die Reihenfolge 1B_b vor 1B_a ist auf Grund theoretischer und experimenteller Befunde sowie kritischer Diskussion der aus der Literatur bekannten Zuordnungen als die wahrscheinlichste von DÖRR und Mitarbeitern¹⁴ vorgeschlagen worden. Die Übergänge unterscheiden sich in ihrer Polarisation. So sind die 1L_a und 1B_a -Übergänge in der x -Richtung und die 1L_b - und 1B_b -Übergänge in der y -Richtung polarisiert (vgl. Abb. 1).

Beim Phenanthren entsprechen diesen Übergängen die folgenden Maxima:

1L_b : 28 960 cm^{-1} ;	1L_a : 34 200 cm^{-1}
1B_b : 39 830 cm^{-1} ;	1B_a : 40 970 cm^{-1}
1C : { 45 350 cm^{-1}	
{ 47 300 cm^{-1}	

Die beiden 1B -Übergänge liegen dicht zusammen und geben Veranlassung zu der intensivsten Absorptionsbande. Statt des zu erwartenden 5-Bandenspektrums beobachtet man deshalb beim Phenanthren bis 50 000 cm^{-1} nur ein 4-Bandenspektrum.

Beim Übergang zu den Phenanthrolinen treten z. T. erhebliche Abweichungen auf. Die 1L_b -Bande ändert sich stark in ihrer Intensität bei den verschiedenen Phenanthrolinen. Eine genaue Betrachtung zeigt sofort, daß dies nicht durch die Aufhebung des Übergangsverbotes infolge des Symmetrieverlustes zu erklären ist. Die 0–0-Übergänge liegen ziemlich konstant um 29 000 cm^{-1} mit einer Schwankung von $\pm 600 \text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich zum Phenanthren wird somit die Lage dieses Überganges durch den Einbau der beiden Stickstoffe nicht beeinflusst.

Die 1L_a -Übergänge sind nicht in allen Fällen eindeutig zu bestimmen. Dort, wo die 0–0-Übergänge sicher zu erkennen sind, ist ebenfalls eine gute Lagekonstanz gegeben. Der Schwerpunkt liegt bei 34 300 cm^{-1} , schwankt um $\pm 300 \text{ cm}^{-1}$ und stimmt mit dem 0–0-Übergang der 1L_a -Bande des Phenanthrens bei 34 200 cm^{-1} sehr gut überein.

Bei den kurzwelligen Übergängen treten jedoch erhebliche Abweichungen auf. Die intensivste Bande erscheint bei allen Phenanthrolinen kurzwelliger als beim Phenanthren. Bei einigen Phenanthrolinen treten zwei Banden mit Maxima bei 37 000–38 000 und 41 000–43 000 cm^{-1} auf. Von diesen Banden erschwert die längerwellige die genaue Identifizierung der 1L_a -Bande. Bei den übrigen Phenanthrolinen erscheint diese längerwellige Bande weniger stark ausgeprägt und ist in einigen Fällen nur als Schulter angedeutet.

Aus dieser kurzen Beschreibung der Abweichungen der Phenanthrolinspektren vom Phenanthrenspektrum kann man ersehen, daß sich der Einbau des Stickstoffs im wesentlichen in der unterschiedlichen Intensität der 1L_b -Banden und in einer Lageveränderung sowie einem Intensitätswechsel der kurzwelligen Banden bemerkbar macht. Beide Effekte sind stark ausgeprägt und lassen sich allein vom Standpunkt der Symmetrie nicht deuten.

b) Vergleich Berechnung und Experiment

In den Spektren der Abb. 2–8 sind die mittels der SCF-CI-Rechnung erhaltenen Übergänge als Linien eingezeichnet. Man erkennt, daß die berechneten Übergänge sehr gut mit den experimentellen Übergängen übereinstimmen.

So liefert die Berechnung für die ersten beiden Übergänge eine ausgezeichnete Lagekonstanz. Der 1L_b -Übergang schwankt um 31 200 cm^{-1} mit $\pm 250 \text{ cm}^{-1}$ und der 1L_a -Übergang um 34 300 cm^{-1} $\pm 400 \text{ cm}^{-1}$. Das bedeutet, daß die berechneten Anregungsenergien in Übereinstimmung mit dem Experiment nur gering durch die beiden Stickstoffe beeinflusst werden.

Betrachtet man jedoch die Oszillatorenstärken der 1L_b -Übergänge, so kann man hier den Einfluß der Stickstoffe deutlich erkennen. Die berechneten Oszillatorenstärken dieser Übergänge unterscheiden sich um 2 Zehnerpotenzen. Um diese Verhältnisse anschaulich darzustellen, sind in Abb. 9 die aus den Spektren ermittelten Oszillatorenstärken der 1L_b -Übergänge (vgl. Tab. 1) gegen die berechneten aufgetragen. Von den 10 Phenanthrolinen fällt praktisch das 2,7-Phenanthrolin aus der angenäherten linearen Abhängigkeit heraus. Dieses Phenanthrolin zeichnet sich dadurch aus, daß die Oszillatorenstärke der be-

¹³ J. R. PLATT, J. Chem. Phys. 17, 484 [1949]. — H. B. KLEVENS u. J. R. PLATT, J. Chem. Phys. 17, 470 [1949].

¹⁴ F. DÖRR, G. HOHLNEICHER u. S. SCHNEIDER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 70, 803 [1966].

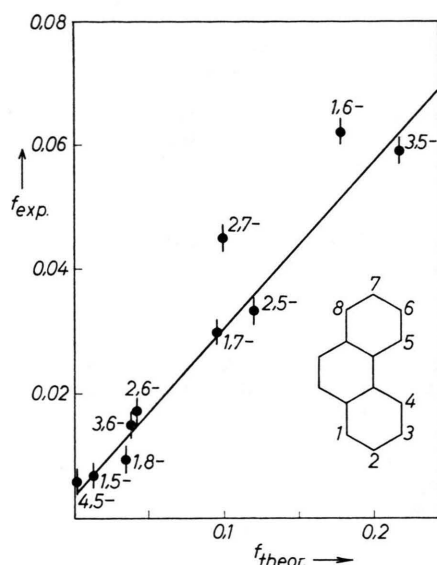


Abb. 9. Korrelation zwischen experimenteller und berechneter Oszillatorenstärke für die 1L_b -Bande der 10 Phenanthroline.

nachbarten 1L_a -Bande relativ hoch ist, während diese bei den meisten Phenanthrolinen ziemlich konstant ist. Abweichungen sind noch beim 1,6- und 3,5-Phenanthrolin zu beobachten. Bei diesen Phenanthrolinen sind die Oszillatorenstärken der 1L_a -Übergänge relativ klein. Aus der Geraden der Abb. 9 ermittelt man eine Steigerung von 1:4, d. h., daß die berechneten Oszillatorenstärken um den Faktor 4 zu groß sind.

Die Berechnung der Richtung der Übergangsmomente zeigt, daß bei den 4 Phenanthrolinen der

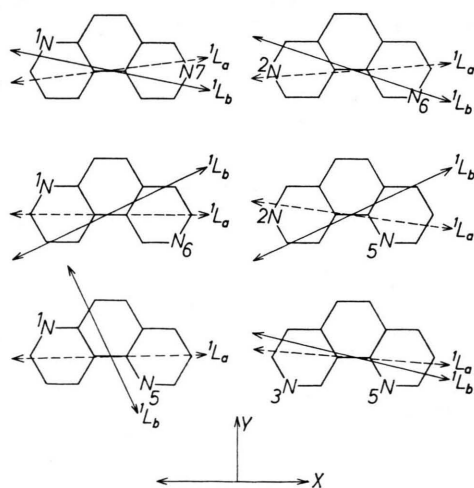


Abb. 10. Richtung der Übergangsmomente der 1L -Banden für die 6 unsymmetrischen Phenanthroline.

Symmetrie C_{2v} der 1L_b -Übergang in der y - und der 1L_a -Übergang in der x -Achse (vgl. Abb. 1) polarisiert ist, also erwartungsgemäß wie beim Phenanthren. Bei den 6 Phenanthrolinen der Symmetrie C_s sind die Übergänge, wie zu erwarten war, nicht mehr senkrecht zueinander polarisiert. Die Verhältnisse für die ersten beiden Elektronenübergänge sind in der Abb. 10 für die unsymmetrischen Phenanthroline dargestellt. Man erkennt, daß praktisch nur noch beim 1,5-Phenanthrolin von einem 1L_b - und 1L_a -Übergang gesprochen werden kann. In allen anderen Fällen fällt die Richtung der Übergangsmomente vorzugsweise in die Längsrichtung des Moleküls. Die weitere Benutzung der PLATTschen Zuordnung dient bei diesen Verbindungen deshalb nur zur Vereinfachung der Beschreibung der Reihenfolge der Übergänge.

Interessant sind die Verhältnisse bei den 1B - und 1C -Übergängen. Die Berechnungen beim Phenanthren zeigen in Übereinstimmung mit den Berechnungen von DÖRR und Mitarbeitern¹⁴, daß der 1B -Übergang niedrigster Anregungsenergie in der y -Richtung polarisiert ist und somit als 1B_b -Übergang zu deuten ist. Beim Übergang zu den Phenanthrolinen kehren sich die Verhältnisse um. Der niedrigste 1B -Übergang ist in der x -Richtung polarisiert und somit als 1B_a -Übergang zu deuten. Dicht benachbart ist ein in y -Richtung polarisierter Übergang, der als 1B_b -Übergang bei den Phenanthrolinen zu deuten ist. Während beim Phenanthren der 1B_a -Übergang zugleich der intensivste Übergang ist, ist bei den Phenanthrolinen eine Abnahme der Oszillatorenstärken beider 1B -Übergänge zu beobachten. Dies deckt sich mit dem Experiment, da die intensivste Absorption erst um $43\,000\text{ cm}^{-1}$ beobachtet wird. Die Berechnung ergibt in diesem Bereich einen in x -Richtung polarisierten Übergang, der danach ein 1C_a -Übergang sein müßte. Beim Phenanthren ist der entsprechende Übergang jedoch wieder in y -Richtung polarisiert, demzufolge ein 1C_b -Übergang. Die entsprechenden Werte sind in Tab. 4 übersichtlich zusammengestellt. In dieser Tabelle sind die Richtungen der Übergangsmomente einheitlich als Winkel gegen die positive x -Achse angegeben. Man ersieht aus diesen Winkelwerten, daß beim 1,5-Phenanthrolin auch die beiden 1B und 1C -Übergänge angenähert senkrecht aufeinander stehen. Der Winkel zwischen beiden Momenten beträgt 81° bzw. 85° . Im Vergleich zu den 1L -Übergängen unterscheiden sich die beiden 1B -Übergänge für die unsymmetrischen Phenanthro-

	1,8-	2,7-	3,6-	4,5-	Phenanthrolin		1,5-	2,6-	2,5-	3,5-	Phenanthren
					1,7-	1,6-					
1. Übergang											
ν_{\max}	31446	30978	31118	31576	31270	30878	31637	31516	30965	31000	30855
f	0,035	0,100	0,038	0,0004	0,096	0,189	0,013	0,042	0,121	0,217	0,000
Polarisation	90°	90°	90°	90°	-13°	+25°	-65°	-19°	+25°	-19°	90°
Zuordnung	1L_b	1L_b	1L_b	1L_b							1L_b
2. Übergang											
ν_{\max}	34277	34025	34553	34050	34158	35003	34166	34106	34062	34785	33973
f	0,410	0,522	0,362	0,408	0,366	0,216	0,413	0,400	0,386	0,211	0,422
Polarisation	0°	0°	0°	0°	+6°	0°	0°	+5°	-6°	-3°	0°
Zuordnung	1L_a	1L_a	1L_a	1L_a							1L_a
3. Übergang											
ν_{\max}	39306	40257	40238	38901	40457	39951	39055	39819	39889	40167	41002
f	0,693	0,116	0,583	0,679	0,384	0,287	0,627	0,386	0,456	0,266	0,586
Polarisation	0°	0°	0°	0°	+57°	-28°	-9°	+59°	-51°	+17°	90°
Zuordnung	1B_a	1B_a	1B_a	1B_a							1B_b
4. Übergang											
ν_{\max}	40763	42390	41558	40483	41509	42039	40664	41088	41878	41451	41226
f	0,405	0,350	0,544	0,388	0,576	0,466	0,438	0,981	0,388	0,520	1,449
Polarisation	90°	90°	90°	90°	-36°	+86°	+72°	-21°	+38°	+88°	0°
Zuordnung	1B_b	1B_b	1B_b	1B_b							1B_a
5. Übergang											
ν_{\max}	43922	43029	41606	44875	42455	42100	44326	42968	43038	42630	46686
f	0,787	1,090	0,871	1,046	0,667	1,179	0,917	0,371	0,665	1,213	0,346
Polarisation	0°	0°	0°	0°	+18°	0°	+2°	+36°	-10°	-2°	90°
Zuordnung	1C_a	1C_a	$^1C_a?$	1C_a							1C_b
6. Übergang											
ν_{\max}	47628	47135	47913	45763	45226	44663	46235	44635	45071	44571	
f	0,379	0,401	0,218	0,466	0,363	0,103	0,339	0,113	0,551	0,154	
Polarisation	90°	90°	90°	90°	-21°	-28°	-83°	0°	+30°	+46°	
Zuordnung	1C_b	1C_b	1C_b	1C_b							

Tab. 4. Lage, Oszillatorenstärke, Polarisation und Zuordnung für die 6 niedrigsten berechneten Anregungszustände der Phenanthroline. Der Winkel in der Zeile Polarisation gibt die Neigung des Übergangsmomentes gegenüber der positiven x -Richtung an.

line im allgemeinen stärker in ihren Polarisationsrichtungen. Die Winkel zwischen den Momenten der 1B -Übergänge liegen bei 60–90°. Bei den 1C -Übergängen nähern sich die Richtungen mit Ausnahme des 1,5-Phenanthrolins mehr einander an (30–50°).

Eine Überprüfung der Polarisationsverhältnisse kann bekanntlich mit Hilfe des APF-Spektrums durchgeführt werden¹⁵. In einigen Fällen ist die Fluoreszenzintensität groß genug, um den Polarisationsgrad der Fluoreszenz als Funktion der Anregungswellenzahl im Bereich von ca. 32 000 bis 43 000 cm^{-1} messen zu können. Die ermittelten APF-Spektren sind für das 3,6- und 2,7-Phenanthrolin sowie das 1,7- und 1,6-Phenanthrolin in die Spektren mit eingezeichnet (s. Abb. 2, 3, 4 und 7).

Für die Phenanthroline der Symmetrie C_{2v} (3,6- und 2,7-Phenanthrolin) wird zunächst ein maximaler Polarisationsgrad der Fluoreszenz von +35

bis 37% im 0–0-Übergang der langwelligen 1L_b -Bande gemessen. Mit zunehmender Wellenzahl fällt dieser Polarisationsgrad stark ab und nimmt zwischen 33 000–34 000 seinen größten negativen Wert mit –20 bis –22% an. Das bedeutet folglich, daß diese beiden Übergänge senkrecht aufeinander stehen, wie es für die 1L_b - und 1L_a -Übergänge zu fordern ist. Im Fall des 3,6-Phenanthrolins steigt der Polarisationsgrad wieder etwas an, erreicht bei 36 500 cm^{-1} ein schwaches Maximum mit ca. –10%, ein sehr flaches Minimum bei 36 500 cm^{-1} mit ca. –11% und ein weiteres Maximum bei 38 000 cm^{-1} mit ca. –7%. Hier schließt sich ein Abfall bis zur Grenze der Meßwellenlänge an. Das APF-Spektrum ist in diesem kurzwelligen Bereich sehr wenig ausgeprägt. Das Absorptionsspektrum zeigt in diesem Bereich eine sehr breite Bande, die auf Grund der Berechnungen als Überlagerung mehrerer Elektronenübergänge gedeutet werden muß, was durch die schwache Struktur im APF-Spektrum bestätigt wird (Abb. 7).

¹⁵ F. DÖRR, Angew. Chem. **78**, 457 [1966].

Beim 2,7-Phenanthrolin liegen die Verhältnisse etwas günstiger. Hier findet man von 33 200 bis ca. 37 000 cm^{-1} praktisch einen konstanten negativen Polarisationsgrad. Nach einem flachen Maximum bei ca. 39 000 cm^{-1} (-16%) tritt ein deutliches Minimum bei 41 000 cm^{-1} mit einem stark negativen Polarisationsgrad von -23% auf. Dieser Übergang sollte daher die gleiche Polarisation wie der ${}^1\text{L}_a$ -Übergang aufweisen und kann demnach als ${}^1\text{B}_a$ -Übergang gedeutet werden (Abb. 4).

Für das unsymmetrische 1,7-Phenanthrolin kann man aus dem APF-Spektrum deutlich die unterschiedliche Polarisation der beiden langwelligen Übergänge erkennen. Danach liegt der sog. ${}^1\text{L}_a$ -Übergang bei 33 700 cm^{-1} . Nach diesem Übergang sinkt der Polarisationsgrad auf ca. -6% ab bei 37 000 cm^{-1} . Diesem Minimum im APF-Spektrum entspricht ein Absorptionsmaximum, dem ein Übergang zugehört, dessen Übergangsmoment einen beträchtlichen Winkel zum Übergangsmoment in der langwelligen Bande einnimmt. Dies stimmt mit der Berechnung überein, die für den Winkel zwischen diesen beiden Momenten 70° ergibt (vgl. Tab. 4, Abb. 2).

Das 1,6-Phenanthrolin zeigt über den gesamten Bereich einen positiven Polarisationsgrad. Auch hier sind die beiden langwelligen Übergänge deutlich an ihrem unterschiedlichen Polarisationsgrad zu erkennen. Soweit sich die theoretisch geforderten Verhältnisse durch das APF-Spektrum überprüfen lassen, kann man auch hier von einer guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sprechen (Abb. 3).

c) Die Triplett-Anregungszustände

Die Lage der berechneten niedrigsten Triplett-Anregungszustände ist in Tab. 5 zusammengestellt. Ihre Lage schwankt zwischen 18 100 und 19 850 cm^{-1} . In Verbindung mit der Messung der APF-Spektren wurde eine Phosphoreszenz beobachtet, deren Maximum bei ca. 19 000 cm^{-1} liegt. Diese Phosphoreszenz

ist jedoch sehr schwach. Über eine ausführlichere Untersuchung der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

3. Zusammenfassung

Die Diskussion der Ergebnisse läßt erkennen, daß die durchgeführten SCF-CI-Berechnungen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ergeben. Dies gilt für die Lage, Intensität und Polarisation der Singulett-Anregungszustände, sowie auch nach den vorläufigen Phosphoreszenzmessungen für die Lage der Triplett-Anregungszustände. Das hier benutzte Modell ist somit durchaus in der Lage, den differenzierten Einfluß der Stellung der N-Atome in den äußeren Ringen richtig wiederzugeben. Wie die erwähnten Rechnungen von Dörr und Mitarbeitern¹⁴ zeigen, gilt dies auch für in 9,10-Stellung benachbarte Stickstoffe. Analoge Berechnungen wurden in diesem Zusammenhang auch für die 8 isomeren Diaza-Phenanthrene durchgeführt, bei denen ein Stickstoff in 9- bzw. 10-Stellung und der zweite Stickstoff im Außenring an den Stellen 1, 2, 3 und 4 stehen kann. Da die Spektren dieser Verbindungen bisher nicht vorliegen, soll auf eine Diskussion in diesem Zusammenhang verzichtet werden.

4. Experimenteller Teil

Die Elektronenanregungsspektren wurden mit dem Zeiß-Spektralphotometer PMQ II mit Monochromator M 4 Q III in n-Heptan (Uvasol, Merck, bei Raumtemperatur) gemessen. Im Bereich oberhalb 50 000 cm^{-1} wurde ein Doppelmonochromator MM 12 mit CaF_2 -Prismen benutzt. Das gesamte Spektralphotometer wurde mit trockenem Stickstoff gespült. Mit diesem Gerät kann ohne Schwierigkeiten bis herab zu 56 000 cm^{-1} gemessen werden. Der Falschlichtanteil bei 55 500 cm^{-1} liegt unter 1%. Die spektrale Auflösung beträgt bei 55 500 cm^{-1} $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ und bei 50 000 cm^{-1} ca. 10 cm^{-1} .

Die APF-Spektren wurden mit einer Apparatur bestehend aus Xenon-Höchstdrucklampe 450 W, Zeiß-Doppelmonochromator MM 12 mit Suprasilprismen, Polarisator, Tieftemperaturküvette, Analysator, Zeiß-Einfachmonochromator M 4 Q II mit Suprasilprisma und dem Lichtmeßgerät Typ M 12 p 6 der Fa. Maurer gemessen. Die Apparatur gestattet neben der Messung der Polarisationspektren die Registrierung der Fluoreszenz und Phosphoreszenzspektren und kann sowohl für Lösungen als auch für Festkörper benutzt werden. Die abgebildeten APF-Spektren wurden bei 77 °K im Gemisch Äthylalkohol/Äther (1 : 1) gemessen.

Phenanthrolin	Triplett-Anregung cm^{-1}	Phenanthrolin	Triplett-Anregung cm^{-1}
1,8-	19750	2,6-	18760
1,7-	18540	2,5-	19290
1,6-	19320	3,6-	19260
1,5-	19860	3,5-	19610
2,7-	18100	4,5-	19720

Tab. 5. Lage des 1. Triplett-Übergangs für die 10 isomeren Phenanthroline.

sen. Die dadurch gegebene Rotverschiebung der Spektren gegenüber den Normaltemperaturspektren in *n*-Heptan beträgt maximal 600 cm^{-1} .

Die Untersuchungen wurden durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Verbandes der Chemischen Industrie unterstützt, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Die Berechnungen wurden am Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, durchgeführt.

Anhang: Tabellen

In den Tab. 6 und 7 sind die Ladungsdichten und Bindungsordnungen im Grundzustand für die 10 Phenanthroline zusammengestellt. Von einer Wiedergabe der Bindungslängen, die mit Hilfe einer von COULSON¹⁶ angegebenen Beziehung aus den Bindungsordnungen be-

rechnet worden sind, wurde abgesehen, da sich die Bindungslängen der einzelnen Phenanthroline relativ wenig unterscheiden. Da eine tabellarische Darstellung der Eigenvektoren 10 Tabellen erfordern würde, wurde von der Wiedergabe dieser Werte abgesehen. Dagegen sind in Tab. 8 am Beispiel des 3,6-Phenanthrolins die statistischen Gewichte der einzelnen Konfigurationen zusammengestellt, wie sie an den berechneten Übergängen beteiligt sind. Für die anderen Phenanthroline ergeben sich nur geringfügige Änderungen, so daß diese Tabelle als repräsentativ für alle Phenanthroline angesehen werden kann. Die höher angeregten Konfigurationen, $K > 19$, müssen bei den unsymmetrischen Phenanthrolinen berücksichtigt werden und beteiligen sich besonders bei den höheren Anregungszuständen ($\Delta E > 6,5\text{ eV}$ bzw. $\tilde{\nu} > 52\,200\text{ cm}^{-1}$).

Atom	Phenanthrolin									
	5,10- [1,8-]	5,11- [1,7-]	5,12- [1,6-]	5,13- [1,5-]	4,11- [2,7-]	4,12- [2,6-]	4,13- [2,5-]	3,12- [3,6-]	3,13- [3,5-]	2,13- [4,5-]
1	1,010	1,017	1,007	1,018	0,972	0,962	0,974	1,010	1,022	0,925
2	0,953	0,945	0,952	0,935	1,012	1,019	1,002	0,887	0,871	1,212
3	1,014	1,017	1,012	1,019	0,910	0,906	0,912	1,215	1,221	0,880
4	0,885	0,879	0,884	0,879	1,214	1,218	1,214	0,910	0,906	1,012
5	1,223	1,226	1,223	1,228	0,884	0,881	0,887	1,015	1,021	0,952
6	0,925	0,916	0,925	0,917	1,008	1,018	1,009	0,971	0,962	1,007
7	0,987	1,004	0,986	1,004	0,996	0,978	0,996	0,988	1,007	1,002
8	0,987	0,978	0,989	0,984	0,996	1,006	1,002	0,988	0,984	1,002
9	0,925	1,018	0,971	1,015	1,008	0,962	1,006	0,971	1,015	1,007
10	1,223	0,880	1,014	0,947	0,884	1,010	0,950	1,015	0,947	0,952
11	0,885	1,219	0,911	1,017	1,214	0,906	1,012	0,910	1,016	1,012
12	1,014	0,908	1,217	0,883	0,910	1,219	0,885	1,215	0,880	0,880
13	0,953	1,020	0,888	1,227	1,012	0,881	1,221	0,887	1,227	1,212
14	1,010	0,965	1,013	0,918	0,972	1,020	0,924	1,010	0,915	0,925

Tab. 6. Ladungsdichten der 10 Phenanthroline. Zur Numerierung der Ringatome s. Abb. 1. Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf die in der Literatur übliche Bezeichnung der Stellung der N-Atome.

Zentren	Phenanthrolin									
	5,10- [1,8-]	5,11- [1,7-]	5,12- [1,6-]	5,13- [1,5-]	4,11- [2,7-]	4,12- [2,6-]	4,13- [2,5-]	3,12- [3,6-]	3,13- [3,5-]	2,13- [4,5-]
1—2	0,585	0,585	0,584	0,585	0,587	0,586	0,588	0,579	0,580	0,578
2—3	0,713	0,712	0,712	0,712	0,704	0,705	0,703	0,695	0,695	0,698
3—4	0,610	0,610	0,609	0,611	0,608	0,607	0,608	0,607	0,606	0,608
4—5	0,700	0,699	0,700	0,698	0,699	0,698	0,699	0,709	0,710	0,719
5—6	0,566	0,566	0,566	0,566	0,566	0,570	0,568	0,576	0,575	0,573
6—7	0,466	0,469	0,467	0,468	0,474	0,474	0,473	0,471	0,472	0,473
7—8	0,807	0,804	0,806	0,805	0,803	0,803	0,803	0,805	0,803	0,803
8—9	0,466	0,473	0,471	0,472	0,474	0,473	0,473	0,471	0,473	0,473
9—10	0,566	0,570	0,576	0,575	0,566	0,575	0,573	0,576	0,574	0,573
10—11	0,700	0,698	0,709	0,716	0,699	0,709	0,718	0,709	0,717	0,719
11—12	0,610	0,607	0,607	0,611	0,608	0,606	0,609	0,607	0,610	0,608
12—13	0,713	0,705	0,695	0,694	0,704	0,695	0,696	0,695	0,695	0,698
13—14	0,585	0,586	0,580	0,575	0,578	0,580	0,576	0,579	0,575	0,578
1—6	0,564	0,563	0,565	0,564	0,569	0,567	0,569	0,569	0,508	0,566
9—14	0,564	0,567	0,568	0,563	0,569	0,567	0,565	0,569	0,563	0,566
1—14	0,433	0,434	0,434	0,431	0,431	0,435	0,432	0,435	0,432	0,421

Tab. 7. Bindungsordnungen der 10 Phenanthroline. Zur Numerierung s. Tab. 6.

¹⁶ C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc. London A **169**, 413 [1939].

Konfig. Energie	7-8	6-8	7-9	6-9	5-8	7-10	4-8	7-11	5-9	6-10	5-10	6-11	4-9	5-11	4-10	3-8	1-8	Zuord- nung
eV; cm ⁻¹																		
3,857 eV		0,672	0,261		0,014	0,012									0,012			¹ L _b
31 118 cm ⁻¹																		
4,282 eV	0,858			0,116					0,01									¹ L _a
34 553 cm ⁻¹																		
4,987 eV	0,036			0,542			0,152	0,084	0,096	0,270								¹ B _a
40 238 cm ⁻¹																		
5,151 eV		0,273	0,611		0,067													
41 558 cm ⁻¹																		
5,157 eV	0,078			0,542			0,095	0,044	0,202						0,01			¹ B _b
41 606 cm ⁻¹																		
5,896 eV							0,64	0,01	0,014	0,270							0,036	?
47 570 cm ⁻¹																		¹ C _a
5,939 eV			0,036		0,545	0,207							0,102	0,017		0,023		¹ C _b
47 913 cm ⁻¹																		
6,412 eV	0,012						0,079	0,518	0,152	0,109						0,023	0,073	
51 735 cm ⁻¹																		
<i>K</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	19	
$\Delta E(\text{SCF}) [\text{eV}]$	7,04	7,11	7,82	7,88	8,87	8,65	8,88	9,40	9,64	8,71	10,4	9,40	9,60	11,2	10,4	10,1	12,2	

Tab. 8. Statistische Gewichte (Quadrat der Koeffizienten) der einzelnen Konfigurationen für die verschiedenen Übergänge am Beispiel des 3,6-Phenanthrolins. Leere Felder bedeuten statistische Gewichte < 0,01 bzw. Null. Zweitletzte Zeile: Nummer der Konfiguration = Laufzahl der Koeffizienten. Letzte Zeile: Anregungsenergien der Einelektronenübergänge im SCF-Termschema.