

Berechnung der Absorptionsspektren von all-*trans*-Polyenen mittels eines «Molecules in Molecules»-Modelles

VON J. H. MERZ, P. A. STRAUB UND E. HEILBRONNER

Laboratorium für organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

MO-Modelle für das π -Elektronensystem eines Polyens mit N Doppelbindungen gehen von einer Näherung aus, in der eine vollkommen gleichmäßige Konjugation zwischen zwei beliebigen, benachbarten $2p_z$ -AO's Φ_μ der Kette angenommen wird. Diese Modelle führen bekanntlich zum Resultat, daß $\lambda_{max}(N)$ des längstwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs im wesentlichen linear mit N wächst, während man experimentell für den Bereich ($N \leq 6$) eine ungefähre Proportionalität zwischen $\lambda_{max}(N)$ und \sqrt{N} findet¹. Außerdem liefert ein solches Modell für $N = \infty$ den Wert $\lambda_{max}(\infty) = \infty$, im Gegensatz zur Beobachtung, die auf einen endlichen Grenzwert für $\lambda_{max}(\infty)$ hindeutet.

Man hatte bald erkannt, daß diese Unzulänglichkeiten dadurch behoben werden können, daß man im Modell eine Folge von abwechselnd kurzen und langen Bindungen postuliert, die auch für große N -Werte und sogar

für $N = \infty$ erhalten bleibt². Dies schien zunächst eine *ad-hoc*-Hypothese zu sein, da ja die einfache HÜCKELsche Theorie³ und die ihr äquivalente Elektronengastheorie⁴ erwarten lassen, daß eine solche Alternanz in den Bindungslängen mit zunehmender Doppelbindungszahl N verschwindet, indem sich die Bindungsordnungen $p_{\mu, \mu+1}$ zwischen benachbarten AO's Φ_μ und $\Phi_{\mu+1}$ mit wachsendem N ausgleichen.

Der Beweis dafür, daß es sich bei dieser Schlußfolgerung um ein Artefakt der Theorie handelt, das auf die Vernachlässigung der Elastizität des σ -Skeletts zurückzuführen ist, wurde erstmals von LABHART⁵ in einer grundlegenden Arbeit geliefert und dann später von OOSHIKA sowie von LONGUET-HIGGINS und SALEM ausgebaut⁶. Entsprechend diesen Arbeiten bleibt die Alternanz der Bindungslängen in Polyenen auch für $N = \infty$ erhalten. Demzufolge sollten Modelle, die von der An-

nahme nur locker gekoppelter Doppelbindungen bzw. von Doppelbindungen, die im Grundzustand der Molekel streng lokalisiert sind, bessere erste Näherungen liefern als solche, die einer Überbetonung der Delokalisation der π -Elektronen entsprechen.

Solche Modelle sind bereits wiederholt mit gutem Erfolg verwendet worden, wie z. B. das «klassische» Oszilatormodell von KUHN⁷ und das quantenmechanische, vom mathematischen Standpunkt aus analoge Modell von SIMPSON⁸. Beide erlauben die beobachteten Daten befriedigend zu erklären, vor allem, was den längstwelligen Übergang betrifft.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Mehrelektronenmodell verwendet, welches ebenfalls von der Annahme ausgeht, daß die einzelnen Doppelbindungen des Polyensystems im Grundzustand nicht oder nur unwesentlich in Wechselwirkung stehen⁹. Dieser Modelltyp, der von LONGUET-HIGGINS und MURRELL¹⁰ vorgeschlagen wurde, kann, seinem Aufbau entsprechend, in Analogie zum bekannten «Atoms in Molecules»-Verfahren¹¹ als «Molecules in Molecules»-Methode bezeichnet werden.

Er wurde bereits von POPLE und WALMSLEY für Polyene verwendet¹². Diese Arbeit unterscheidet sich aber sowohl in der Zielsetzung als auch im methodischen Vorgehen von den hier beschriebenen Untersuchungen.

Das experimentelle Material

Die experimentellen Daten stammen aus der Literatur. Soweit als möglich wurde auf Arbeiten Bezug genommen, in denen neben den numerischen Werten der charakteristischen Größen λ_{max} und ϵ_{max} der einzelnen Banden auch die Absorptionskurven angegeben worden sind. Das Schema einer solchen Kurve und die hier verwendete Bezeichnung der einzelnen Banden nach PLATT¹³ ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Beim Versuch, aus den verschiedenen Veröffentlichungen einheitliche Angaben über die Abhängigkeit der

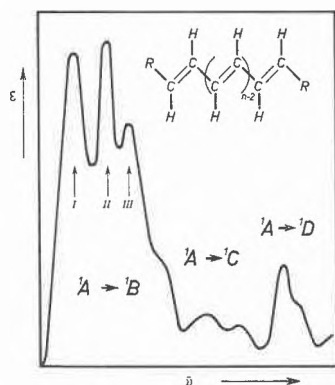


Abb. 1. Schema des Absorptionsspektrums eines Polyens

Übergang	$^1A \rightarrow ^1B$:	B-Bande
	$^1A \rightarrow ^1C$:	C-Bande («cis-peak»)
	$^1A \rightarrow ^1D$:	D-Bande

Wellenlängen $\lambda_{max}(N)$ einander zugeordneter Absorptionsbanden von der Anzahl N konjugierter Doppelbindungen zu gewinnen, stößt man auf eine Reihe von Schwierigkeiten, die nachstehend im einzelnen besprochen werden sollen.

1. Beurteilung der Einheitlichkeit der Verbindungen. Die Einheitlichkeit von Polyenpräparaten wird vor allem durch zwei Faktoren deutlich beeinträchtigt:

a) Die große Reaktionsfähigkeit der höheren Polyenverbindungen, speziell ihre leichte Oxydierbarkeit, erschwert nicht nur die Reindarstellung, sondern auch die Aufnahme von Absorptionsspektren, die anhand von hochverdünnten Lösungen ausgeführt werden muß, da die ϵ -Werte der längstwelligen Absorptionsbande sich in der Gegend von $\epsilon \approx 10^5$ bewegen. Kleinste Mengen Sauerstoff oder anderer Oxydantien können deshalb zu stark verfälschten Messungen Anlaß geben. Vor allem die unsubstituierten oder nur α, ω -dimethylsubstituierten Polyene sind in dieser Hinsicht besonders anfällig, so daß ältere Zusammenstellungen spektraler Daten solcher Verbindungen nur mit Vorsicht zu gebrauchen sind¹⁴. Arbeiten aus neuerer Zeit sind in Anbetracht der getroffenen Vorsichtsmaßnahmen wesentlich zuverlässiger^{15, 16, 17}. Trotzdem berichten z. B. SONDHEIMER, BEN-EPHRAIM und WOLOVSKY¹⁷, daß sich die Farbe der von ihnen synthetisierten, unsubstituierten Polyene während des Einwägens etwas veränderte. Die α, ω -Dimethylpolyene, über die vor allem NAYLER und WHITING¹⁶ sowie BOHLMANN¹⁵ berichtet haben, wurden vorzugsweise in Lösung gehandhabt. Die letztgenannten Verbindungen scheinen auch etwas stabiler und weniger oxydationsempfindlich zu sein als die unsubstituierten Polyene.

b) Alle Polyenverbindungen neigen zur photoinduzierten *trans-cis*-Isomerisierung^{18, 19}, die somit auch bei ursprünglich völlig reinen all-*trans*-Kohlenwasserstoffen während der Aufnahme der Spektren eintreten kann. Auf Grund der Literaturangaben ist es außerordentlich schwierig, zu entscheiden, ob und in welchen Mengen die untersuchten Proben Spuren der isomeren *cis*-Verbindungen enthalten. Wie von ZECHMEISTER und POLGAR²⁰ gezeigt werden konnte, manifestiert sich die Isomerisierung nach *cis* im verstärkten Auftreten der C-Bande ($^1A \rightarrow ^1C$) («*cis-peak*»), die zwar für eine völlig starre all-*trans*-Verbindung der Symmetrie C_{2h} verboten wäre, aber infolge vibrationsbedingter oder sterischer Abweichungen von der höchstsymmetrischen Anordnung der Atome auch in den all-*trans*-Verbindungen noch erkannt werden kann. Ein eindeutiger Schluß auf das Ausmaß der Isomerisierung kann demzufolge nur bei Kenntnis des Spektrums sowohl der reinen *trans*- als auch der reinen *cis*-Verbindung gezogen werden. Abgesehen davon liegt der «*cis-peak*» für die uns am meisten interessierenden, unsubstituierten oder nur disubstituierten Polyene entweder im fernerem UV oder in einem Bereich, der von den meisten Autoren nicht untersucht wurde.

Bezüglich der Punkte a) und b) ist man natürlich ausschließlich auf die Angaben der betreffenden Experimentatoren angewiesen. Es wurde versucht, die von den verschiedenen Arbeitsgruppen erhaltenen Werte auf eine vergleichbare Basis zu bringen und so gegeneinander zu kontrollieren. Alle diese Daten sind in den Tabellen I bis VI zusammengestellt.

Tabelle I. Lage der unsubstituierten Polyene $H(CH=CH)_N H$ Lösungsmittel: Hexan, Cyclohexan oder Isooctan (λ in $m\mu$, E in eV)

N	Ref.	Maximum I		Maximum II		Maximum III	
		λ	E	λ	E	λ	E
2	23	217	5,72				
3	23	268	4,62	257	4,82	248	5,00
4	23	304	4,07	290	4,27	278	4,46
5	24	334	3,71	318	3,90	304	4,08
6	17	364	3,41	344	3,60	328	3,78
7	24	390	3,18	368	3,37	350	3,54
8	17	410	3,02	386	3,21	367	3,38
10	17	447	2,77	420	2,95	397	3,12

Tabelle II. Lage der B-Bande der α - ω -Dimethylpolyene $CH_3(CH=CH)_N CH_3$ Lösungsmittel: Chloroform (λ in $m\mu$, E in eV)Die Werte $\lambda_K = \lambda - 8 m\mu$ und $E_K = \frac{hc}{\lambda_K}$ entsprechen der Korrektur auf unsubstituierte Polyene $H(CH=CH)_N H$ (vgl. OROSHNIK, KAR-MOS und MEBANE, Ref. 25)

N	Ref.	Maximum I		λ_K	E_K	Maximum II		λ_K	E_K
		λ	E			λ	E		
3	16	279	4,44	271	4,57	267	4,64	259	3,79
4	16	316,5	3,92	308,5	4,02	300	4,14	292	4,25
5	16	349,5	3,54	341,5	3,63	332	3,74	324	3,83
6	16	377	3,29	369	3,36	360	3,45	352	3,53
7	16	401	3,09	393	3,15	382	3,25	374	3,32
8	16	411	3,02	403	3,07	387	3,21	379	3,27
9	16	420	2,95	412	3,01	401	3,09	393	3,16
10	16	425	2,92	417	2,98	404	3,07	396	3,13
12	16	431	2,88	423	2,93	412	3,01	404	3,07

Tabelle III. Lage der B-Bande der α - ω -Dimethylpolyene $CH_3(CH=CH)_N CH_3$ (λ in $m\mu$, E in eV)

N	Ref.	Maximum I		Maximum II		Maximum III	
		λ	E	λ	E	λ	E
2	15 a	226	5,49				
3	16 b	274,5	4,52	265	4,68	255	4,84
4	16 b	310	4,00	296	4,18	283	4,38
5	16 b	341	3,74	326	4,81	311	3,99
8	27 d	420	2,95	395,5	3,13	375	3,31
9	27 d	440,5	2,81	412,5	3,01	391	3,17
10	27 e	476	2,61	444,5	3,79	420,5	3,95

a	Lösungsmittel:	Methanol
b	"	Hexan
d	"	Äther
e	"	Benzol

2. *Einfluß des Lösungsmittels.* Die Absorptionsspektren der Polyenverbindungen sind in beschränktem Maße vom Lösungsmittel abhängig. In Abb. 2 sind beispielsweise die Verschiebungen $\Delta\lambda(N)$ (N = Zahl der Doppelbindungen), welche das längstwellige Maximum der B-Bande von Carotinoiden und von fünf α , ω -Dimethylpolyenen beim Ersatz des apolaren Lösungsmittels Petroläther (Hexan) durch Chloroform erleidet, in Funktion von N aufgetragen. (Die Daten entstammen der Tabelle IV.) Die sich ergebende Regressionsgleichung lautet:

$$\Delta\lambda(N) = (-0,09 + 1,28 N) m\mu.$$

Die Standardabweichung eines Einzelwertes (17 Freiheitsgrade) beträgt $2,4 m\mu$, die Vertrauensgrenzen für die Steigung der Geraden bei 95% Sicherheit $1,28 \pm 0,28 m\mu$. Die Gerade geht nicht signifikant am Nullpunkt vorbei, so daß für alle praktischen Zwecke $\Delta\lambda(N)$ für den Ersatz von Petroläther durch Chloroform direkt N proportional ist:

$$(1) \quad \Delta\lambda(N) = 1,3 N m\mu.$$

Diese Relation wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet, um die in Petroläther bestimmten Bandenlagen von Carotinoiden (insbesondere was die Lage des «cis-peaks» betrifft) auf Chloroformlösungen umzurechnen (siehe Tabellen V und VI).

3. *Einfluß der Methyl- bzw. Alkylsubstituenten.* Die genaue Schätzung des Einflusses, den Methylsubstituenten auf die Lage der einzelnen Banden ausüben, wird vor allem dadurch erschwert, daß kaum Spektren von solchen unsubstituierten Polyenen vorliegen, von denen auch alkylsubstituierte Vertreter im gleichen Lösungsmittel untersucht worden sind. Immerhin beobachtet man bei den hochsubstituierten Carotinoiden eine deutliche Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande gegenüber ihrer Lage in nicht oder nur disubstituierten Polyenen gleicher Doppelbindungszahl.

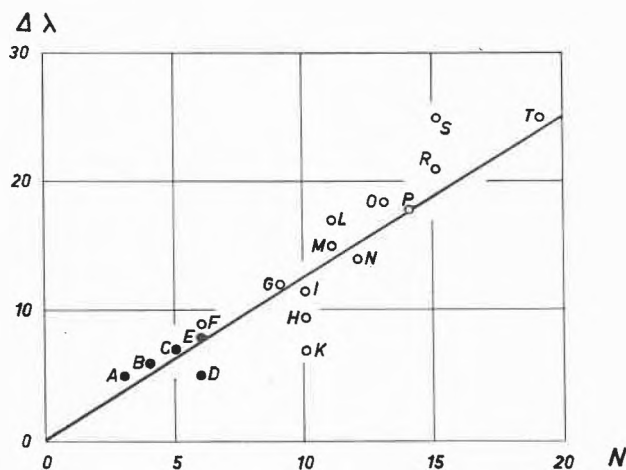


Abb. 2. Der Einfluß des Lösungsmittelwechsels (Petroläther, Chloroform) auf die Lage der B-Bande von Carotinoiden (offene Kreise) und α , ω -Dimethylpolyenen (volle Kreise). Die Buchstaben beziehen sich auf die Tabelle IV

Tabelle IV. Lage der B-Bande von Carotinoiden

Alle Angaben beziehen sich auf das Maximum 1 der B-Bande (λ in $m\mu$, E in eV). $\Delta\lambda = \lambda - \lambda'$ ist die durch den Lösungsmittelwechsel bedingte Verschiebung in der Bandenlage. [Für $N = 3$ bis 6 wurden als Referenz die Spektren der Polyene (Tabellen II und III) verwendet.] Die Bezeichnungen: Verbindungen XVII, VIII, XIII, XV, XVI beziehen sich auf die Veröffentlichung von OROSHNIK, KARMAS und MEBANE²⁶

N	Verbindung	f)	Ref.	Maximum 1		λ'	$\Delta\lambda$
				λ	E		
3	Octatrien (Polyen)	A	15, 16	279	...	274 ^b	5
	Verbindung XVII (Carotinoid)		25	299 ^a	4,15	294 ^b	...
4	Decatetraen (Polyen)	B	16	316	...	310 ^c	6
	Verbindung VIII (Carotinoid)		25	336 ^a	3,69	330 ^b	...
5	Dodecapentaen (Polyen)	C	15, 16	350	...	343 ^b	7
	Verbindung XIII (Carotinoid)		25	374 ^a	3,31	367 ^b	...
6	Tetradecahexaen (Polyen)	D, E	16, 26	380/ 360 ^d	...	376 ^c	4
	Verbindung XV		25	...	352 ^{c, d}	8	
7	Anhydro-Vitamin A (Carotinoid)	F	29, 30	398	3,12	389 ^c	9
	Verbindung XVI (Carotinoid)		25	425 ^a	2,92	415 ^c	...
9	5,6-Dihydro- α -Carotin	G	31 a, 32	482,5	2,57	470,5 ^c	12,0
	α -Carotin		31 b, 20	485	2,56	478 ^c	7
10	Xanthophyll	I	31 c	487	2,55	477,5 ^c	9,5
	5,6-Dihydro- β -Carotin		31 d, 32	489	2,54	477,5 ^c	11,5
11	β -Carotin	L	31 e, 20	497	2,49	482 ^c	15
	Lycopin		33, 20	517	2,40	500 ^c	17
12	Dehydro- β -Carotin	N	31 f, 34	518	2,39	504 ^c	14
	Bis-dehydro- β -Carotin		34	540	2,30	522 ^c	...
13	Decapreno- ϵ_1 -Carotin	O	35	546,5	2,27	528 ^c	18,5
	Anhydroescholtzanthin		34, 36	549	2,26	531 ^c	18
14	Decapreno- β -Carotin	R	37	557	2,23	536 ^c	21
	Dehydro-Lycopin		38	567	2,19	542 ^c	25
19	Dodecapreno- β -Carotin	T	39	[594 ^e	208]	571-575 ^c	[26]

a) Mittels der Regression 1) auf Chloroform umgerechnet.

b) Lösungsmittel: Äthanol + Methanol.

c) Lösungsmittel: Hexan, Petroläther.

d) Zweites Maximum der B-Bande.

e) Lösungsmittel: Benzol.

f) Numerierung der Punkte in Abb. 2.

Tabelle V. Lage der C-Bande (*cis-peak*) der Carotinoide

(λ in $m\mu$, E in eV). $\Delta\lambda$ = Korrektur auf Lösungsmittel Chloroform, entsprechend der Regressionsformel (1)
 $\lambda = \lambda' + \Delta\lambda$: Erwartungswert für die Bandenlage

N	Verbindung	Ref.	Maximum 1 λ'	$\Delta\lambda$	λ	E
4	Decatetraen (Polyen)	16	212	+ 6	218	5,69
	Verbindung VIII (Carotinoid)	25	227 ^b	+ 6	233	5,32
5	Dodecapentaen (Polyen)	16	235 ^a	+ 7	242	5,12
	Verbindung XIII (Carotinoid)	25	254	+ 7	261	4,75
9	Vitamin A (Carotinoid)	40, 41	258 ^{a, b}	+ 7	265	4,68
	5,6-Dihydro- α -Carotin	32	328 ^a	+ 12	340	3,65
10	5,6-Dihydro- α -Carotin	20	316 ^a	+ 12	328	3,78 ^d
	«All-trans»- α -Carotin		330 ^a	+ 14	344	3,60
11	5,6-Dihydro- β -Carotin	32	335 ^a	+ 14	349	3,55
	«All-trans»- β -Carotin	20	348 ^a	+ 15	363	3,42
12	Lycopin	20	361 ^a	+ 15	376	3,30
	Dehydro- β -Carotin	34	380 ^a	+ 17	397	3,12
13	Decapreno- ϵ_1 -Carotin	35	386 ^a	+ 18	404	3,07
	Anhydroescholtzanthin	34	402 ^a	+ 19	421	2,94
15	Decapreno- β -Carotin	37	403 ^a	+ 21	424	2,92
	Dodecapreno- β -Carotin	39	420 ^c	+ 26	446	2,78

a) Lösungsmittel: Hexan oder Petroläther.

b) Lösungsmittel: Äthanol.

c) Lösungsmittel: Cyclohexan.

d) Zweites Maximum der C-Bande.

Tabelle VI. Lage der D-Bande von Carotinoiden

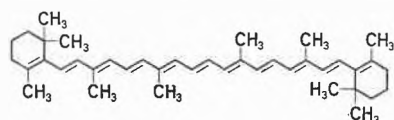
(λ in $m\mu$, E in eV). $\Delta\lambda$ = Korrektur auf Lösungsmittel Chloroform, entsprechend der Regressionsformel (1). $\lambda = \lambda' + \Delta\lambda$: Erwartungswert für die Bandenlage. Die angegebenen Werte entsprechen dem Intervall zwischen dem ersten und letzten Maximum der D-Bande. λ' gemessen anhand von Lösungen in Petroläther oder Hexan

N	Verbindung	Ref.	λ'	$\Delta\lambda$	λ	E
9	5,6-Dihydro- α -Carotin	32	265–255	+ 12	277–267	4,48–4,64
	α All- <i>trans</i> - α -Carotin	20	268–270	+ 14	284–282	4,36–4,40
10	5,6-Dihydro- β -Carotin	32	268–270	+ 14	284–282	4,36–4,40
	α All- <i>trans</i> - β -Carotin	20	286–274	+ 15	301–289	4,12–4,30
11	Lycopin	20	280–275	+ 15	295–290	4,20–4,30
12	Dehydro- β -Carotin	34	308–268	+ 15	323–283	3,84–4,38
13	Decapreno- ϵ_1 -Carotin	35	335–307	+ 17	352–324	3,52–3,84
14	Anhydroescholtzanthin	34	354–307	+ 18	372–328	3,33–3,78
15	Decapreno- β -Carotin	37	335–321	+ 19	354–340	3,50–3,64
19	Dodecapreno- β -Carotin	39	363–334	+ 24	387–358	3,20–3,46

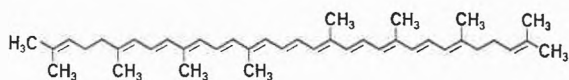
Auf Grund der in den Tabellen I und II aufgeführten Werte kann eine bathochrome Verschiebung der B-Bande von etwa 8 $m\mu$ festgestellt werden, die als eine Folge der Methylsubstitution in den α - und ω -Stellungen zu bewerten ist. Diese Verschiebung entspricht ungefähr den Erwartungen, die man aus den bekannten WOODWARD-Regeln²⁵ ableiten würde. Die großen Schwankungen der für bestimmte N beobachteten Verschiebungen erlauben nicht, bindende Aussagen über die Abhängigkeit der Verschiebung von N zu machen. Es scheint, als ob der Einfluß der Methylgruppen auf die Bandenlage mit zunehmendem N abnimmt, da ja die Energie der Anregung $\lambda_{\max}^{-1}(N)$ proportional ist und somit ein konstanter Verschiebungswert in $m\mu$ einer abnehmenden Störungsenergie entspricht.

4. Assoziationserscheinungen. Über Assoziationserscheinungen bei Polyenen und Carotinoiden ist in der Literatur nichts bekannt.

Das LAMBERT-BEERSche Gesetz wurde unseres Wissens nie auf seine Gültigkeit geprüft, wenn man von einer vereinzelt Untersuchung über Vitamin A absieht²⁹. Im Anhang zu dieser Arbeit wird die Abhängigkeit des Spektrums von der Konzentration für die beiden isomeren Carotinoid-Kohlenwasserstoffe β -Carotin (I) und Lycopin (II) ($C_{40}H_{56}$, $N = 11$), allerdings nur in einem relativ engen Konzentrationsintervall, untersucht.



I



II

Im Bereich $c = 10^{-7}$ bis $2,5 \cdot 10^{-4}$ m ist für I und II die optische Dichte der Konzentration innerhalb der Fehlergrenzen proportional. Die Lage der B-Bande der beiden Verbindungen hängt im Intervall $c = 10^{-7}$ bis $2,5 \cdot 10^{-4}$ m gerade noch signifikant von c ab, indem sie sich mit zunehmender Konzentration um wenige $m\mu$ nach längeren Wellenlängen verschiebt.

Thermoelektrische Molekulargewichtsbestimmungen in Methylenchlorid⁴² zeigen, daß auch bei wesentlich höheren Konzentrationen ($c \approx 1,5 \cdot 10^{-2}$ m) I nicht und II nur teilweise assoziiert vorliegt, so daß die erwähnten spektrophotometrischen Messungen dahingehend interpretiert werden dürfen, daß für stark alkylsubstituierte Polyene, wie sie die Carotinoide darstellen, bei den spektroskopisch interessanten Konzentrationen kaum Dimerisation oder Zusammenlagerung zu höheren Einheiten auftritt.

Es ist bemerkenswert, daß die Kurve, welche die Abhängigkeit der Lage $\lambda(N)$ des Maximums B der unsubstituierten Polyene in Funktion von N darstellt, die analoge Kurve der α,ω -Dimethylpolyene im Bereich $N = 8$ bis 10 schneidet. Dieses unverständliche Verhalten könnte durch eine ausgeprägtere Assoziation der unsubstituierten Verbindungen hoher Doppelbindungszahl N , die eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorption zur Folge hätte, hervorgerufen werden. Eine solche Verschiebung nach längeren Wellenlängen wäre, auf Grund der Theorie, für die Wechselwirkung zwischen zwei lokalangeregten Zuständen mit hohem Übergangsmoment, wie sie bei den Polyenen auftreten, unter bestimmten Annahmen über die Art der Zusammenlagerung, zu erwarten.

5. Lokalisierung des $0 \rightarrow 0$ -Überganges. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, innerhalb der einzelnen Banden die Lage des $0 \rightarrow 0$ - oder des vertikalen Überganges eindeutig zu lokalisieren. In Analogie zu den Untersuchungen von LOEB, BROWN und WALD⁴³, die sich auf

β -Carotin im Temperaturintervall von etwa 20 bis -195° beziehen, nehmen wir in der Folge die Lage des Maximums I der B-Bande der Polyene als charakteristisch an. Dies ist im Gegensatz zu anderen Arbeiten^{2, 7, 8}, in denen die Lage des zweiten, intensiveren Maximums mit dem interessierenden Übergang identifiziert wird. Da der Abstand zwischen den Maxima innerhalb der längstwelligsten Bande unabhängig von N ziemlich konstant 1450 bis 1500 cm^{-1} ²⁷ beträgt, wirkt sich eine solche Konvention nur in einem konstanten Beitrag zur betreffenden Energie aus.

Die Daten der Tabellen I bis VI sind unter weitgehender Berücksichtigung der obengenannten Punkte zusammengestellt worden, wobei wir uns aus erwähnten Gründen auf die folgenden Maxima stützen: 1. B-Bande (${}^1A \rightarrow {}^1B$): Maximum I; 2. C-Bande (${}^1A \rightarrow {}^1C$): 1. und 2. Maximum; 3. D-Bande (${}^1A \rightarrow {}^1D$): 1. Maximum und Schulter (vgl. Abb. 1).

Das «Molecules in Molecules»-Modell¹⁰

Wir betrachten die all-*trans*-Polyenmolekel als aus N , im Grundzustand Γ_0 nicht miteinander in Wechselwirkung stehenden Doppelbindungen (Laufzahl $n=1, 2, 3, \dots, N$) aufgebaut, deren HMO's wie folgt festgelegt sind:

$$\Psi_{n,1} = 2^{-1/2}(\Phi_{n,1} + \Phi_{n,2}),$$

$$\Psi_{n,-1} = 2^{-1/2}(\Phi_{n,1} - \Phi_{n,2}).$$

Im Grundzustand Γ_0 sind alle MO's $\Psi_{n,1}$ ($n=1, 2, \dots, N$) mit je zwei Elektronen antiparallelen Spins besetzt:

$$\Gamma_0 = \|\Psi_{1,1} \bar{\Psi}_{1,1} \Psi_{2,1} \bar{\Psi}_{2,1} \dots \Psi_{n,1} \bar{\Psi}_{n,1} \dots \Psi_{N,1} \bar{\Psi}_{N,1}\|.$$

Bezüglich Γ_0 lassen sich nun eine Reihe «reiner» angeregter Zustände definieren, die entweder als lokal angeregte Zustände (A) oder als Ladungstransferzustände (T) bezeichnet werden.

A -Zustände. $A_n = \Psi_{n,1}^{-1} \Psi_{n,-1}$ bezeichnet jenen Zustand, in dem sämtliche N Doppelbindungen mit Ausnahme derjenigen der Laufzahl n im Grundzustand vorliegen. In der letztgenannten Doppelbindung ist ein Elektron von $\Psi_{n,1}$ nach $\Psi_{n,-1}$ promoviert worden:

$$A_n = 2^{-1/2} \{ \|\Psi_{1,1} \bar{\Psi}_{1,1} \dots \Psi_{n,1} \bar{\Psi}_{n,-1} \dots \Psi_{N,1} \bar{\Psi}_{N,1}\| + \|\Psi_{1,1} \bar{\Psi}_{1,1} \dots \Psi_{n,-1} \bar{\Psi}_{n,1} \dots \Psi_{N,1} \bar{\Psi}_{N,1}\| \}.$$

T -Zustände. Bezüglich der Doppelbindung n können vier Transferzustände definiert werden, in denen diese Bindung entweder als Donator oder als Akzeptor auftritt:

Bindung n als Donator: $T_n^{n+1} = \Psi_{n,1}^{-1} \Psi_{n+1,-1}$,
 $T_n^{n-1} = \Psi_{n,1}^{-1} \Psi_{n-1,-1}$.

Bindung n als Akzeptor: $T_{n+1}^n = \Psi_{n+1,1}^{-1} \Psi_{n,-1}$,
 $T_{n-1}^n = \Psi_{n-1,1}^{-1} \Psi_{n,-1}$.

Das Symbol T_n^{n+1} (und analog T_n^{n-1} , T_{n+1}^n , T_{n-1}^n) hat nachstehende Bedeutung:

$$T_n^{n+1} = 2^{-1/2} \{ \|\Psi_{1,1} \bar{\Psi}_{1,1} \dots \Psi_{n,1} \bar{\Psi}_{n+1,-1} \dots \Psi_{N,1} \bar{\Psi}_{N,1}\| + \|\Psi_{1,1} \bar{\Psi}_{1,1} \dots \Psi_{n+1,-1} \bar{\Psi}_{n,1} \dots \Psi_{N,1} \bar{\Psi}_{N,1}\| \}$$

Transferzustände, bei denen das transferierte Elektron eine oder mehrere Bindungen überspringt (z.B. Transfer von n nach $n \pm 2$), bleiben in der vorliegenden Arbeit unberücksichtigt (vgl. aber Ref. 12).

Auf diese Art werden zur Beschreibung eines Polyens von N Doppelbindungen, N A -Zustände und $2(N-1)$ T -Zustände herangezogen, die in der nachstehenden Linearkombination zusammengefaßt sind:

$$(2) \quad \chi' = \sum_{n=1}^N l_n A_n + \sum_{n=1}^{N-1} t_n' T_n^{n+1} + \sum_{n=2}^N t_n' T_n^{n-1}.$$

Die Energien der reinen lokal angeregten Zustände A_n und der reinen Transferzustände $T_n^{n \pm 1}$ sind wie folgt definiert:

$$E(A_n) = \langle A_n | \mathbf{H} | A_n \rangle = E_A.$$

$$E(T_n^{n \pm 1}) = \langle T_n^{n \pm 1} | \mathbf{H} | T_n^{n \pm 1} \rangle = E_T.$$

E_A und E_T sind konstante Energiewerte, die nicht vom Index n der Zustände A_n und $T_n^{n \pm 1}$ abhängen.

Die Wechselwirkung zwischen den reinen lokal angeregten und den reinen Transferzuständen betragen:

$$\langle A_n | \mathbf{H} | A_{n \pm 1} \rangle = \Gamma.$$

$$\langle A_n | \mathbf{H} | T_n^{n+1} \rangle = -\beta/2 = \langle A_n | \mathbf{H} | T_{n+1}^n \rangle.$$

$$\langle A_n | \mathbf{H} | T_n^{n-1} \rangle = -\beta/2 = \langle A_n | \mathbf{H} | T_{n-1}^n \rangle.$$

Übersetzt man die so durch den Ansatz (2) bezüglich des Hamilton-Operators \mathbf{H} definierte Matrix in einen Graph, so erhält man zunächst den in Abb. 3a dargestellten Zusammenhang zwischen den reinen A - und T -Zuständen. Die punktierten Linien der Abb. 3a bedeuten die Kreuzterme vom Betrag $-\beta/2$, die gestrichelten Linien die Kreuzterme Γ .

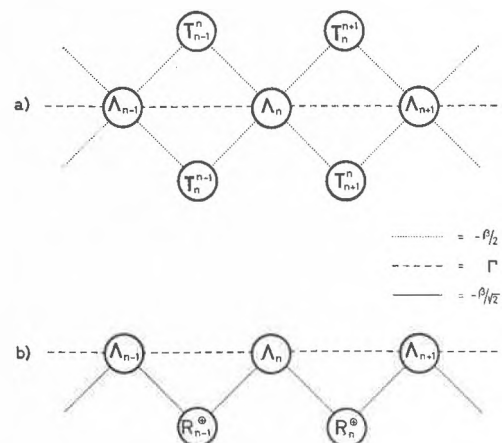


Abb. 3. Schema der Koppelungen zwischen den Zuständen einer Polyenkette

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß in der Linearkombination (1) und somit im Graph a der Abb. 3 der Grundzustand Γ_0 nicht berücksichtigt wurde. Dafür kann folgende Begründung gegeben werden: Wird Γ_0 in den Ansatz (1) mit einbezogen, so erhält man einen hypsochromen Beitrag zu den Übergangsenergien. Andererseits würde die Berücksichtigung von reinen, doppelt angeregten Zuständen eine bathochrome Komponente liefern. Durch eine Berücksichtigung der doppelt angeregten Zustände wird also die Vergrößerung der Übergangsenergien, die man bei alleiniger Einbeziehung von Γ_0 zu erwarten hätte, weitgehend aufgehoben. Da nun in unserer Rechnung die doppelt angeregten Zustände nicht in der Linearkombination auftreten, muß folgerichtig auch Γ_0 vernachlässigt werden, wenn sich das Interesse einzig auf die niedrigliegenden, elektronisch angeregten Zustände beschränkt.

Wie aus dem Graph der Abb. 3a abgelesen werden kann, läßt sich eine erste Reduktion des $3N-2$ -dimensionalen Problems durch den folgenden Ansatz erzielen:

$$R_n^\ominus = 2^{-1/2} (T_{n+1}^n - T_n^{n+1}),$$

$$R_n^\oplus = 2^{-1/2} (T_{n+1}^n + T_n^{n+1}),$$

wodurch neben $N-1$ entarteten Zuständen R_n^\ominus ($n=1, 2, \dots, N-1$) der Energie E_T , noch $2N-1$ Zustände verbleiben, die entsprechend dem Graph b der Abb. 3 miteinander gekoppelt sind.

Da in den reinen Zuständen R_n^\ominus und R_n^\oplus ein Elektron von Ψ_{n+1} nach $\Psi_{n+1,-1}$ und simultan eines von $\Psi_{n+1,1}$ nach $\Psi_{n,-1}$ transfertiert wurde, heben sich die beiden entgegengesetzten Ladungstransfers auf. Die Zustände R_n^\ominus und R_n^\oplus sind dipolfrei und werden demzufolge als Ladungsresonanzzustände bezeichnet.

Die uns interessierenden Zustände des Polyensystems, die alle energetisch tiefer als die R_n^\ominus -Zustände liegen, ergeben sich aus dem reduzierten Ansatz (2):

$$\chi = \sum_{n=1}^N l_n A_n + \sum_{n=1}^{N-1} r_n R_n^\oplus.$$

Die in Abb. 3b ausgezogenen « Bindungen » zwischen den Zuständen A_n und R_n^\oplus bedeuten Matrixelemente vom Betrag $-\beta/\sqrt{2}$.

Die exakten Eigenwerte E_j der dem Graph b der Abb. 3 entsprechenden Matrix und ihre zugehörigen Linearkombinationen lassen sich nicht in geschlossener Form angeben. Hingegen läßt sich leicht zeigen, daß genäherte Eigenwerte E_j^0 , die sich von E_j nur um minime Beträge unterscheiden ($N=5$ um etwa $0,1$ eV, $N > 10$ um weniger als $0,01$ eV), für vorgegebene Werte von E_A , E_T , Γ und β in geschlossener Form in Funktion von N und j berechnet werden können. Die Ableitung der betreffenden Formel erfolgt in Anlehnung an ein früher beschriebenes Verfahren⁴⁴ in einer von PAUNZ⁴⁵ angegebenen Modifikation.

Das Verfahren besteht im Prinzip darin, daß man – bezogen auf das hier interessierende System – die endständigen C=C-Doppelbindungen durch Bindungen X=X

ersetzt, die sich von den ersteren einzig in der Energie ihrer lokal angeregten Zustände unterscheiden. Die Transfer- bzw. Ladungsresonanzzustände, an denen die Bindungen X=X beteiligt sind, sollen hingegen immer noch die Energie E_T aufweisen.



Setzt man $E_{XX} = E_A - \Gamma$, so erhält man ein System, dessen Eigenwerte E_j^0 und Linearkombinationen χ_j^0 im Gegensatz zum ursprünglichen Polyensystem exakt in geschlossener Form durch die Formeln (3) und (4) angegeben werden können. Wir verwenden folgende Abkürzungen:

$$c[\xi] = \cos(\pi\xi/N),$$

$$s[\xi] = \sin(\pi\xi/N).$$

$$(3) \quad E_{\pm j}^0 = \frac{1}{2} [E_A + E_T + 2\Gamma c[j]] \pm ((E_A - E_T + 2\Gamma c[j])^2 + 8\beta^2 c[j/2]^2)^{1/2}.$$

$$(4) \quad \chi_{\pm j}^0 = \sum_{n=1}^N l_{\pm j,n} A_n + \sum_{n=1}^{N-1} r_{\pm j,n} R_n^\oplus.$$

$j = 0, 1, 2, \dots, N-1$

Die Koeffizienten $l_{\pm j,n}$ und $r_{\pm j,n}$ der Linearkombinationen (4) lassen sich innerhalb dieses Verfahrens ebenfalls in geschlossener Form wiedergeben,

$$(5) \quad l_{\pm j,n} = a_{\pm j} N^{-1/2} s[j(n + 1/2)],$$

$$r_{\pm j,n} = b_{\pm j} N^{-1/2} s[jn],$$

wobei die $a_{\pm j}$ und $b_{\pm j}$ die Komponenten der zu $E_{\pm j}^0$ gehörigen Eigenvektoren der folgenden Matrix bedeuten:

$$\begin{vmatrix} E_A + 2\Gamma c[j] & -\sqrt{2}\beta c[j/2] \\ -\sqrt{2}\beta c[j/2] & E_T \end{vmatrix}$$

Die Normalisierungsbedingungen für $a_{\pm j}$ und $b_{\pm j}$ lauten:

$$a_{\pm j}^2 + b_{\pm j}^2 = 1.$$

Wie oben erwähnt, entsprechen die Eigenwerte $E_{\pm j}^0$ der Formel (3) einem System, in welchem die Energien der lokal angeregten Zustände A_1 und A_N der Bindungen X=X sich von E_A um den Betrag Γ unterscheiden. Demzufolge weicht $E_{\pm j}^0$ von dem uns interessierenden Eigenwertpaar $E_{\pm j}$ des entsprechenden reinen Polyensystems (in dem alle reinen lokal angeregten Zustände die gleiche Energie E_A aufweisen) um einen Betrag ab, der mit zunehmender Zahl N an Doppelbindungen abnimmt und der in erster Näherung durch eine Störungsrechnung ermittelt werden kann. Die Störung ist dem Quadrat der Koeffizienten $l_{\pm j,1}$ und $l_{\pm j,N}$ mit dem die abgeänderten,

lokal angeregten Zustände A_1 und A_N der fiktiven Bindungen $X=X$ in (4) eingehen und der Differenz $E_A - E_{XX} = \Gamma$ proportional:

$$(6) \quad E_{\pm j} \approx E_{\pm j}^0 + \frac{2\Gamma}{N} (a_{\pm j}^0 s[j/2])^2.$$

Numerische Experimente zeigen, daß die durch (6) gelieferten Eigenwerte $E_{\pm j}$ von den wahren Eigenwerten unseres Polymenmodells für $N > 8$ um weniger als 0,01 eV abweichen.

Von einer entsprechenden Korrektur der genäherten Linearkombinationen (4) wurde abgesehen. Es läßt sich zeigen, daß ihre Verwendung, z.B. zur Berechnung der Übergangsmomente, zu Resultaten führt, die sich von denjenigen, die sich mittels der korrigierten Linearkombination erhalten lassen, um Beträge unterscheiden, die in Anbetracht der groben Näherung, die unser Modell darstellt, vernachlässigbar sind (Differenzen bei der Berechnung der Übergangsmomente um weniger als 5% des Betrages).

Da unserem Modell die Annahme zugrunde liegt, daß die einfach angeregten Zustände, insbesondere die Transferzustände, nicht mit dem Grundzustand kombinieren, lassen sich die Oszillatorstärken der Übergänge von Γ_0 zu einem der hybriden angeregten Zustände $\chi_{\pm j}$ leicht berechnen. Bezieht man sich auf das Übergangsmoment $\langle \Gamma_0 | \vec{M} | A_n \rangle$ einer isolierten Doppelbindung des Polyensystems, so findet man zunächst:

$$\langle \Gamma_0 | \vec{M} | \chi_{\pm j}^0 \rangle = \sum_{n=1}^N l_{\pm j, n} \langle \Gamma_0 | \vec{M} | A_n \rangle.$$

Nimmt man an, daß die Übergangsmomente $\langle \Gamma_0 | \vec{M} | A_n \rangle$ für alle Doppelbindungen n gleich jenem des Äthylens sind, $\langle \Gamma_0 | \vec{M} | A_{CH_2=CH_2} \rangle = 3,6D$ (siehe weiter unten), so erhält man in Debye-Einheiten:

$$(7) \quad \langle \Gamma_0 | \vec{M} | \chi_{\pm j}^0 \rangle = \mu_{\pm j} = 3,6 \sum_{n=1}^N l_{\pm j, n} \quad (\text{in D}).$$

Dies gibt schließlich für die Oszillatorstärke f eines Polyens von N Doppelbindungen:

$$(8) \quad f_{\pm j} = 6,1 \cdot 10^{-6} \tilde{\nu}_{\pm j} \left(\sum_{n=1}^N l_{\pm j, n} \right)^2,$$

worin $\tilde{\nu}_{\pm j}$ die der Energie $E_{\pm j}$ entsprechende Wellenzahl (in cm^{-1}) bedeutet.

Die numerischen Ergebnisse und ihr Vergleich mit den experimentellen Daten

In den Formeln des vorhergehenden Abschnittes treten eine Reihe von Parametern auf, die entweder anhand des experimentellen Materials geeicht oder aus anderen, zusätzlichen Daten geschätzt werden können.

Die für eine isolierte Doppelbindung charakteristischen Größen wurden wie folgt angenommen:

Zustand	Zuordnung	λ_{max} in $m\mu$	$\tilde{\nu}_{max}$ in cm^{-1}	E in eV	ϵ	f
A	B-Bande ${}^1A \rightarrow {}^1B$	179	56 000	6,94	17 000	0,34

In allen hier beschriebenen Fällen wurde die Annahme getroffen, daß $E_A = \langle A_n | H | A_n \rangle = 6,94$ eV gesetzt werden darf. Die Energie eines Transferzustandes T_n^m und somit auch der betreffenden Ladungsresonanzzustände R_n^{\ominus} , R_n^{\oplus} läßt sich, nach einem Vorschlag von MURRELL⁴⁷, wie folgt berechnen.

$$E_T = E(T_n^m) = \langle T_n^m | H | T_n^m \rangle = I - A + C.$$

I ist das Ionisationspotential, A die Elektronenaffinität einer Doppelbindung, C bedeutet die Coulomb-Korrektur, die man in Anbetracht der endlichen Ladungstrennung, die beim Transfer eines Elektrons von einer Doppelbindung zur nächsten auftritt, anzubringen hat. Die Berechnung dieser Korrektur erfolgt unter der Annahme, daß die positive Restladung in der Doppelbindung n entsprechend $\Psi_{n,1}^2$ die negative Überschußladung in $m = n \pm 1$ entsprechend $\Psi_{n \pm 1, -1}^2$ verteilt ist. Nimmt man ferner an, daß die Bindungswinkel 120° und die interatomaren Abstände $1,35 \text{ \AA}$ (Doppelbindung) bzw. $1,46 \text{ \AA}$ (Einfachbindung) betragen, so berechnet man in der R^{-1} -Näherung von POPLE⁴⁸ für C_{tr} den Betrag $C_{tr} = -6,37$ eV, wobei der untere Index tr darauf hinweisen soll, daß eine all-trans-Anordnung der Bindungen angenommen wurde. Zusammen mit den Werten $I = 10,62$ eV⁴⁹ und $A = -2,88$ eV⁵⁰ erhält man so für die Energie der reinen Transferzustände: $E_T = 7,13$ eV. Da die Ergebnisse nur wenig vom absoluten Betrag von E_T abhängen, wurde in Anbetracht der Unsicherheiten, mit denen dieser Wert behaftet ist, der gerundete Wert $E_T = 7$ eV verwendet.

Der Wechselwirkungsterm Γ , zwischen den lokal angeregten Zuständen A_n und $A_{n \pm 1}$ zweier benachbarter Doppelbindungen in s-trans-Verknüpfung, ergibt sich aus der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Übergangsdichtungen

$$\Psi_{n,1} \Psi_{n,-1} \text{ und } \Psi_{n+1,1} \Psi_{n+1,-1} \text{ bzw. } \Psi_{n-1,1} \Psi_{n-1,-1}.$$

Werden die einzelnen, zwischen den Zentren auftretenden Potentiale in der erwähnten R^{-1} -Näherung nach POPLE⁴⁸ eingesetzt, so erhält man $\Gamma = -1,1$ eV, wenn die gleichen interatomaren Abstände und Bindungswinkel wie weiter oben verwendet werden. Dieser Wert erweist sich als zu niedrig, falls man eine optimale Angleichung an die Lagen der längstwelligen Banden (B-Banden) der Polyene und Carotinoide erzielen will. Numerische Experimente lassen $\Gamma = -1,95$ eV als den unserem Modell adäquaten Wert erscheinen.

Eine ähnliche Situation liegt bezüglich des Resonanzintegrals β vor: Aus den Berechnungen von PARISER und PARR⁵¹ erhält man für einen interatomaren Abstand von 1,46 Å zwischen zwei $2p_z$ -AO's, wie er für eine zwei Doppelbindungen verknüpfende Einfachbindung angenommen wurde, einen Wert von $\beta = -1,7$ eV. Auch hier ergeben numerische Experimente, daß $\beta = -0,90$ eV, zusammen mit dem obenerwähnten Betrag I , eine bessere Angleichung an die experimentell bestimmten Bandenlagen der B-Banden in den Polyenen und Carotinoiden liefert.

Sämtliche Berechnungen wurden auf einem IBM-1620-Rechenautomaten ausgeführt⁵². Die Resultate sind in den nachstehenden Tabellen VII bis X zusammengestellt und mit den entsprechenden beobachteten Größen verglichen worden.

Tabelle VII. Vergleich der berechneten mit den experimentellen Energien für die B-Bande von Polyenen und Carotinoiden

Alle Werte in eV. Die experimentellen Daten beziehen sich auf Chloroform als Lösungsmittel. E^0 und E der Polyene entstammen den Formeln (3) und (6), die der Carotinoide wurden für den Einfluß der Methylgruppen korrigiert. a) Aus Tabelle II; b) aus Tabelle I, korrigiert auf Chloroformlösung mittels der Regression (1); c) aus Tabelle IV

Polyene berechnet			beobachtet		Carotinoide berechnet			beobachtet
N	E^0	E	a)	b)	E^0	E	c)	
3	4,50	3,96	4,57	4,57	4,13	3,67	4,15	
4	3,76	3,50	4,02	4,02	3,50	3,26	3,69	
5	3,38	3,25	3,63	3,64	3,17	3,05	3,31	
6	3,17	3,09	3,36	3,33	3,98	2,91	3,12	
7	3,04	2,99	3,15	3,11	2,83	2,79	2,92	
8	2,95	2,92	3,07	2,95	2,76	2,72	?	
9	2,89	2,87	3,01	—	2,67	2,65	2,57	
10	2,85	2,83	2,98	2,70	2,61	2,59	2,55	
11	2,82	2,80	2,98	—	2,50	2,49	2,40	
12	2,79	2,78	2,93	—	2,46	2,45	2,39	
13	2,78	2,77	—	—	2,45	2,44	2,07	
14	2,76	2,75	—	—	2,44	2,43	2,26	
15	2,75	2,74	—	—	2,38	2,37	2,23	
16	2,74	2,73	—	—	2,37	2,36	?	
17	2,73	2,73	—	—	2,34	2,34	?	
18	2,72	2,72	—	—	2,33	2,33	?	
19	2,72	2,71	—	—	2,31	2,30	(2,10) ⁹	

Tabelle IX. Vergleich der berechneten mit den experimentellen Energien für höhere Banden von Carotinoiden

Alle Werte in eV. a) Experimentelle Werte, bestimmt anhand von Lösungen in Hexan. b) Experimentelle Werte, korrigiert auf Chloroform mittels Regression (1). c) Eigene Messungen (vgl. Anhang)

N	Zustand	Verbindung	Ref.	beobachtet		berechnet	
				a)	b)	E^0	E
9	¹ E	5,6-Dihydro- α -Carotin	32	5,39–5,51	5,12–5,28	5,59	5,35
11	¹ E	Lycopin	c)	4,95	4,61	4,80	4,63
12	¹ E	Dehydro- β -Carotin	34	4,62	4,38	4,50	4,37
19	¹ E	Dodecapreno- β -Carotin	39	3,71	3,46	3,45	3,41
11	¹ F	Lycopin	c)	5,56–5,88	5,23–5,51	5,68	5,48
11	¹ F	β -Carotin	c)	5,40–5,65	5,05–5,30	5,68	5,48
12	¹ F	Dehydro- β -Carotin	34	5,77	5,39	5,32	5,15
19	¹ F	Dodecapreno- β -Carotin	39	4,30	3,90	3,87	3,81
19	¹ G	Dodecapreno- β -Carotin	39	4,68	4,28	4,34	4,26
19	¹ H	Dodecapreno- β -Carotin	39	5,17	4,71	4,85	4,75

Tabelle VIII. Vergleich der berechneten mit den experimentellen Energien für die C-Bande (*cis-peak*) und die D-Bande von Carotinoiden

Alle Werte in eV. Die experimentellen Daten beziehen sich auf Chloroform als Lösungsmittel. E^0 und E aus Formeln (3) und (6). Experimentelle Werte für die C-Bande aus Tabelle V, für die D-Bande aus Tabelle VI

N	C-Bande (<i>cis-peak</i>)		beobachtet	D-Bande		beobachtet
	berechnet	E^0		berechnet	E	
3	6,81	6,64	—	—	—	—
4	6,07	5,57	5,32–5,69	6,91	6,87	—
5	5,16	4,75	5,12–4,75	6,63	6,43	—
6	4,50	4,23	—	6,07	5,73	—
7	4,06	3,88	—	5,44	5,13	—
8	3,76	3,63	—	4,91	4,67	—
9	3,54	3,45	3,65–3,78	4,50	4,32	4,48–4,64
10	3,38	3,31	3,55–3,60	4,19	4,05	4,36–4,40
11	3,26	3,20	3,30–3,42	3,95	3,84	4,12–4,30
12	3,17	3,13	3,12	3,76	3,67	3,84–4,38
13	3,10	3,06	3,07	3,60	3,54	3,52–3,84
14	3,04	3,01	2,94	3,48	3,43	3,33–3,78
15	2,99	2,97	2,92	3,38	3,34	3,50–3,64
16	2,95	2,93	—	3,30	3,26	—
17	2,92	2,91	—	3,23	3,20	—
18	2,89	2,88	—	3,17	3,14	—
19	2,87	2,86	2,78	3,12	3,10	3,20–3,46

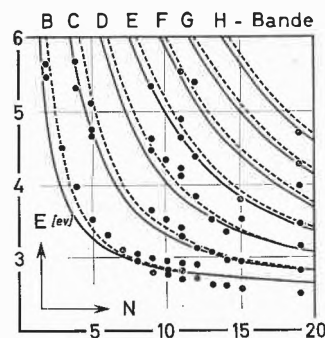


Abb. 4. Vergleich der experimentellen mit den theoretischen Daten. Gestrichelte Kurven: E^0 , volle Kurven: E . Die experimentellen Werte entsprechen den Daten der Tabellen VII, VIII und IX

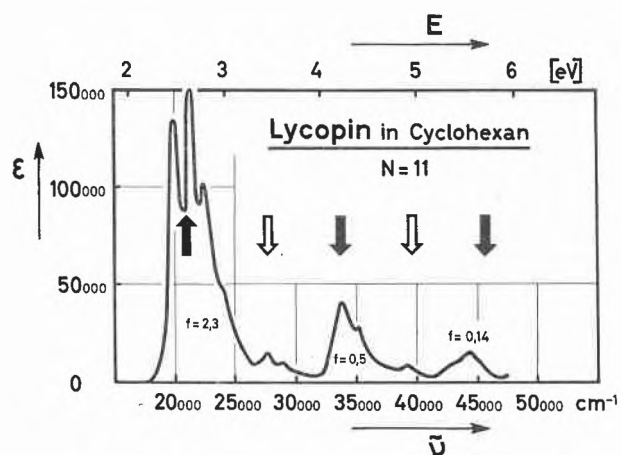
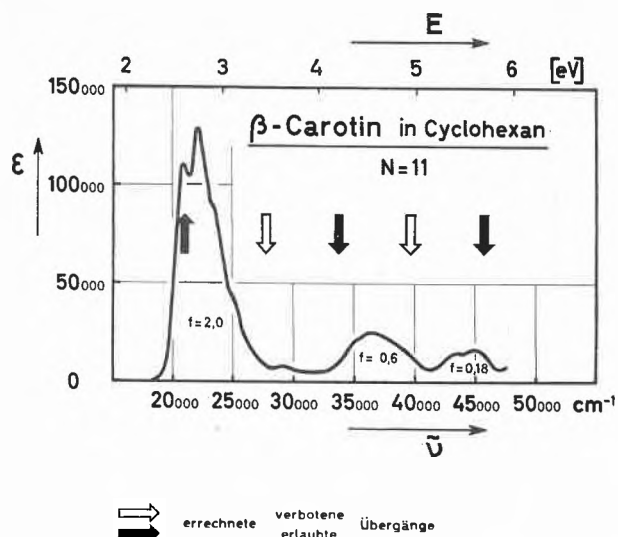


Abb. 5. Die Absorptionsspektren des β -Carotins und des Lycopins

In den Tabellen VII bis IX sind diese Ergebnisse denjenigen experimentellen Daten gegenübergestellt worden, die nach der im zweiten Abschnitt beschriebenen Methode aus den Literaturwerten erhalten wurden. Sie beziehen sich durchwegs auf Chloroform als Standardlösungsmittel. Dem Einfluß der Methylgruppen auf die B-Bande der Carotinoide wurde, einem Vorschlag von OROSHNIK, KARMAS und MEBANE²⁵ zufolge, Rechnung getragen, indem sowohl für substituierende Alkylgruppen als auch für spezielle Lagen der Doppelbindungen (z. B. exozyklisch) die bekannten WOODWARD-Regeln⁵³ angewendet wurden.

Der hohe Grad der erzielbaren Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment geht deutlich aus Abb. 4 hervor. Schließlich wurden in Abb. 5 die berechneten Bandenlagen für $N=11$ in die beobachteten Spektren des Lycopins und des β -Carotins eingezeichnet, um zu zeigen, wie groß die Variationsbreite für die experimentell bestimmten, als charakteristisch angesehenen

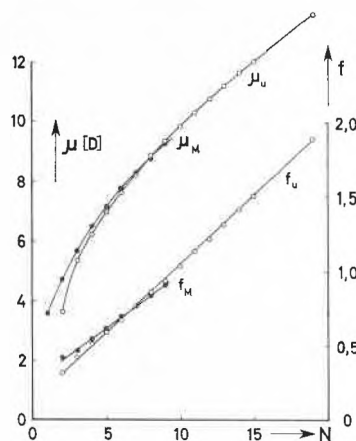


Abb. 6. Berechnete Übergangsmomente und Oszillatorenstärken für die B-Bande von Polyenen. Die Werte f_u und μ_u wurden nach Formel (7) berechnet. Die Werte f_M und μ_M entstammen der exakten Rechnung, wie sie im Anhang B beschrieben ist

Übergangsenergien in Anbetracht der betreffenden Bandenbreiten ist.

Aus den $l_{\pm j, n}$ lassen sich entsprechend (7) und (8) die Voraussagen für die Übergangsmomente $\mu_{\pm j}$ und die Oszillatorenstärken $f_{\pm j}$ berechnen. Für einige aus-

Tabelle X. Vergleich der berechneten mit den experimentellen Übergangsmomenten μ und Oszillatorenstärken f

Alle μ -Werte in Debye-Einheiten. Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} . μ (berechnet) aus Formel (7). μ (berechnet) aus den entsprechenden f (beobachtet) berechnet. $\tilde{\nu}$ (berechnet) aus den Werten der Tabelle VII. f (berechnet) aus Formel (8). f (beobachtet) durch Integration der betreffenden Absorptionsbanden

N	μ		$\tilde{\nu}$		f	
	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet
1	—	3,60	(55 978)	—	—	0,34
2	3,66	4,03	45 800	—	0,32	0,35
3	5,37	6,27	31 900	—	0,43	0,68
4	6,25	—	28 200	—	0,52	—
5	6,98	—	26 200	—	0,60	—
6	7,65	—	24 900	—	0,68	—
7	8,25	—	24 100	—	0,77	—
8	8,81	—	23 600	—	0,86	—
9	9,34	—	23 100	—	0,94	—
10	9,85	—	22 800	—	1,04	2,00
11	10,32	13,61	22 700	—	1,14	—
12	10,79	—	22 400	—	1,22	—
13	11,22	—	22 300	—	1,32	—
14	11,66	—	22 200	—	1,42	—
15	12,05	—	22 100	—	1,51	—
19	13,60	—	21 800	—	1,89	—
D-Bande						
11	3,60	—	33 750	—	0,20	0,50
F-Bande						
11	2,00	—	44 800	—	0,08	0,14

gewählte Beispiele sind $\mu_{\pm j}$ und $f_{\pm j}$ in Tabelle X angegeben. Außerdem ist für die B-Bande die Abhängigkeit dieser Größen von der Zahl N an Doppelbindungen in Abb. 6 graphisch dargestellt.

Diskussion der Ergebnisse

In der Fassung, in der das «Molecules in Molecules»-Modell in der vorliegenden Arbeit auf Polyensysteme angewendet wird, werden nur die Wechselwirkungsterme zwischen benachbarten Doppelbindungen berücksichtigt, eine Vereinfachung, der durch die oben beschriebene Anpassung der Parameter β und Γ Rechnung getragen wird.

Die so gefundenen Werte von $\beta = -0,90$ eV und $\Gamma = -1,95$ eV, die beträchtlich von den traditionellen Werten abweichen, sind demzufolge streng modellgebunden und enthalten implizit alle Korrekturen für die im Modell enthaltenen Vereinfachungen (Transferzustände zwischen nicht gebundenen Doppelbindungen, Ausschluß von Γ_0 , Annahme einer streng planaren, gestreckten all-*trans*-Anordnung)⁵⁵.

Wie die Tabellen VII, VIII und IX sowie die Abbildungen 4 und 5 zeigen, ist die Übereinstimmung zwischen den theoretischen Werten und den experimentellen Ergebnissen sehr gut, insbesondere auch, was die höheren Übergänge betrifft. Dies ist bemerkenswert, da die anderen, in der Einleitung erwähnten Modelle im allgemeinen nur für die niedrigsten Energiezustände der Polyene (speziell ¹B) eine gute Anpassung an die beobachteten Energien liefern. Die getreue Wiedergabe der Lage höherer elektronisch angeregter Zustände, die für den hier verwendeten Modelltypus schon verschiedentlich beobachtet wurde, ist ein typisches Charakteristikum des Verfahrens. Es ist vor allem auf die vermehrte Verwendung experimenteller Größen, die in die Rechnung eingehen, zurückzuführen.

Die durch die Formel (3) gelieferten Eigenwerte $E_{\pm j}^0$, welche dem Polyensystem mit den beiden fiktiven Enddoppelbindungen X=X (lokal angeregter Zustand Λ_{XX} der Energie $E_A - \Gamma$) zukommen, gleichen die experimentellen Werte besser an als die korrigierten Eigenwerte der

Formel (6). Dies ist eventuell darauf zurückzuführen, daß die endständigen Doppelbindungen eines Polyensystems, die sich von den zentralen Doppelbindungen durch verschiedenartige Substitution und die nur einseitige Beanspruchung beim Elektronentransfer unterscheiden, durch die für X=X eingeführte Annahme einer höheren Anregungsenergie $E(\Lambda_1)$, $E(\Lambda_N)$ besser approximiert werden als durch die Gleichsetzung mit den übrigen Bindungen.

Wie Tabelle X und Abb. 6 zeigen, werden die Übergangsmomente und Oszillatorstärken ebenfalls gut wiedergegeben, sind aber, verglichen mit den experimentellen Werten, etwas zu klein. Dies ist auf die dem Modell zugrunde liegenden Vereinfachungen und auf die Gleichsetzung des experimentellen f -Wertes mit dem einer einzelnen Doppelbindung zurückzuführen. Außerdem bezieht sich der benutzte f -Wert auf das Äthylen in der Gasphase, die f -Werte der Polyene aber auf Spektren von Chloroformlösungen.

Anhang A: Zur Ableitung der Formel (3). Das Verfahren, das der Ableitung der Formel (3) zugrunde liegt, soll hier am Beispiel eines Polyens mit $N = 5$ Doppelbindungen präzisiert werden. In Abb. 7 ist über und unter der Geraden g je einmal der diesem System zukommende Graph (entsprechend Abb. 3b) eingetragen. Durch Zufügen zweier Transferzustände R_x und R_y läßt sich der Graph zu einem solchen erweitern, der einem hypothetischen, zyklischen Polyen mit $2N = 10$ Doppelbindungen zukommen würde. (Die vier neuen β -Terme, die zu R_x und R_y führen, sowie die beiden neuen Γ -Terme zwischen Λ_1 und Λ_5 sind strichpunktiert eingetragen.) Durch Faltung entlang g erhält man unter Anwendung von früher gegebenen Regeln⁴⁴ den Teilgraph, der einem Polyen entspricht, in welchem von den Energien E_A der lokal angeregten Zustände Λ_1 und Λ_5 jeweils der Betrag Γ abgezogen ist. (Es entspricht dies der Annahme von Enddoppelbindungen X=X.)

Die Eigenwerte, die dem Graph der Abb. 7, links, zukommen, lassen sich leicht in geschlossener Form angeben, da es sich dabei um einen hochsymmetrischen Ring von Zuständen handelt, dessen Matrix, der Ordnung $4N = 20$ entsprechend, den irreduziblen Darstellungen der Gruppe C_{10} in 10 Matrizen der Ordnung 2 faktorisiert werden kann⁴⁴. In den Eigenwerten, die den entarteten Darstellungen zukommen, liegen jene vor, die dem Teilgraph entsprechen. Ihr Wert wird explizit durch die Formel (3) mit $N = 5$ geliefert. [Die analoge Ableitung für beliebiges N führt zu (3).]

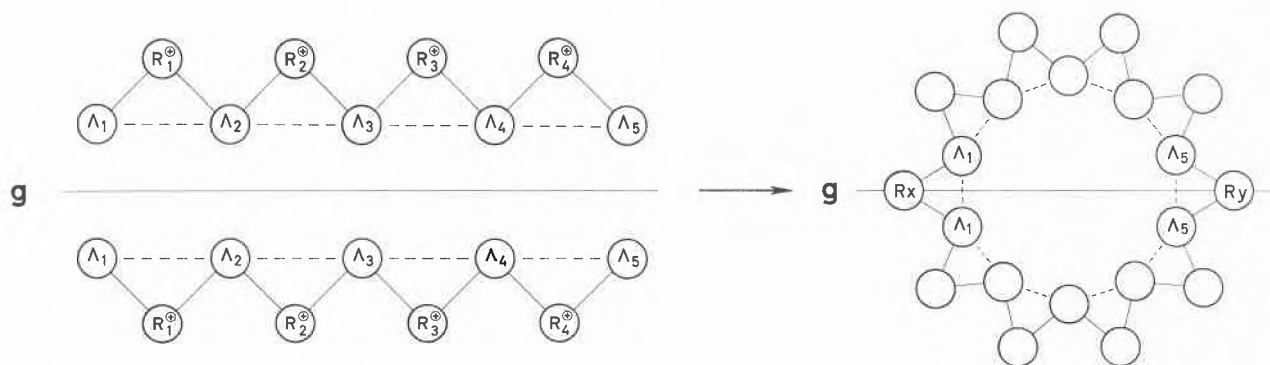


Abb. 7

Zustand	Γ_0	A_1	A_2	A_3	A_4	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
Γ_0	0	0	0	0	0	$\frac{+\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{-\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{+\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{-\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{+\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{-\beta}{\sqrt{2}}$
A_1	0	E_A	Γ	0	0	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	0	0	0	0
A_2	0	Γ	E_A	Γ	0	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	0	0
A_3	0	0	Γ	E_A	Γ	0	0	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$
A_4	0	0	0	Γ	E_A	0	0	0	0	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$
T_1	$\frac{+\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	0	0	E_T	0	0	0	0	0
T_2	$\frac{-\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	0	0	0	E_T	0	0	0	0
T_3	$\frac{+\beta}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	0	0	0	E_T	0	0	0
T_4	$\frac{-\beta}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	0	0	0	0	E_T	0	0
T_5	$\frac{+\beta}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	0	0	0	0	E_T	0
T_6	$\frac{-\beta}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{-\beta}{2}$	$\frac{-\beta}{2}$	0	0	0	0	0	E_T

Anhang B: Beurteilung des durch die Formeln (5) und (6) erzielbaren Grades der Näherung. Die exakten Eigenwerte, die dem hier vorgeschlagenen Modell für ein Polyen von N Doppelbindungen zukommen, lassen sich durch Diagonalisierung der entsprechenden Matrix der Ordnung $3N - 2$ erhalten. Außerdem kann auch geprüft werden, welchen Einfluß die Berücksichtigung des Grundzustandes Γ_0 mit sich bringt.

Für das spezielle Beispiel des Octatetraens ($N = 4$) ist hier die vollständige Matrix der Ordnung 11 (unter Einschluß von Γ_0) angegeben. Die Bezifferung der lokal angeregten Zustände A und der Transferzustände T entspricht dem Schema der Abb. 8.

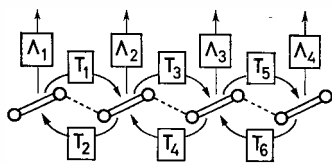


Abb. 8. Schema der Koppelung zwischen den Zuständen des Octatetraens

Die numerischen Resultate zeigen, daß bei Vernachlässigung von Γ_0 , d.h. wenn die erste Zeile und die erste Kolonne der Matrizen gestrichen werden, die nach Formel (6) berechneten Näherungswerte maximal folgende Abweichungen aufweisen: $N = 3$: 0,14 eV, $N = 9$: 0,01 eV. Hingegen liefert (5) Koeffizienten, die durchwegs (im untersuchten Bereich $N = 3$ bis 9) bis zu $\frac{1}{3}$ des Betrages von den exakten Koeffizienten der Linearkombination (2) abweichen. Es ist bemerkenswert, daß der Einfluß auf die Übergangsmomente μ und somit auf die Oszillatorstärken f klein ist, da durch die Summation in (7) bzw. (8) die individuellen Schwankungen ausgemittelt werden (vgl. Abb. 6).

Die Depression, die der hybride Grundzustand χ_0 bei Einschluß von Γ_0 in die Matrix aufweist, wächst linear mit N . Sie beträgt: $N = 3$: $E(\chi_0) = -0,2$ eV; $N = 6$: $E(\chi_0) = -0,5$ eV; $N = 3$: $g_0 = 0,98$; $N = 9$: $g_0 = 0,95$ (g_0 = Koeffizient von Γ_0 in der Linearkombination). Auf die Berechnung der Übergangsmomente bleibt diese geringe Gewichtsverschiebung ohne Einfluß.

Anhang C: Prüfung des BEERSchen Gesetzes für β -Carotin und für Lycopin. Proben von β -Carotin und von Lycopin, die uns von Herrn Dr. O. ISLER (Hoffmann-La Roche S.A., Basel) in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden sind, wurden unter Ausschluß von Licht und von Sauerstoff in Cyclohexan gelöst und auf die entsprechenden Konzentrationen verdünnt. Sämtliche Manipulationen wurden in einem geschlossenen System unter Stickstoff ausgeführt.

Die optischen Dichten wurden mittels eines geeichten Zeiß-Spektrophotometers (Typ RPQ 20 AV) gemessen. Die Konzentrationsabhängigkeit (C in Mol/l, D = optische Dichte bei einer Schichtdicke von 1 cm) ergab sich zu:

Lycopin (B-Bande)

Maximum I: $D = 0,002 + (0,135 \pm 0,001) 10^6 C$

Maximum II: $D = 0,006 + (0,152 \pm 0,001) 10^6 C$

β -Carotin (B-Bande)

Maximum I: $D = 0,003 + (0,112 \pm 0,001) 10^6 C$

Maximum II: $D = 0,004 + (0,129 \pm 0,001) 10^6 C$

Diese Regressionen gelten für den Bereich $C < 10^{-5}$ Mol/l.

Keine der Regressionen geht signifikant am Nullpunkt vorbei, so daß für den Bereich $C < 10^{-7}$ keine Abweichungen zu erwarten sind. Schließlich konnten keine signifikanten quadratischen Anteile festgestellt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 2767) unterstützt. Ferner dankt J. H. MERZ der Martha-Selve-Gerdtsen-Stiftung und der Schweizerischen Soda-fabrik in Zurzach für die Gewährung eines Stipendiums.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß die Elektronenspektren von Polyenen auch dann mittels eines einfachen «Molecules in Molecules»-Modells in guter Näherung beschrieben werden können, wenn man von der Annahme ausgeht, daß die einzelnen Doppelbindungen dieser Verbindungen im Grundzustand völlig lokalisiert vorliegen. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten (Bandenlage und Intensitäten) ist auch für die höher angeregten Zustände befriedigend.

Literatur

- ¹ G. N. LEWIS und M. CALVIN, *Chem. Rev.* 25 (1939) 273; L. N. FERGUSON, *Chem. Rev.* 43 (1948) 385.
- ² H. KUHN, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 1198; M. J. S. DEWAR, *J. Chem. Soc.* 1952, 3532, 3544.
- ³ E. HÜCKEL, *Z. Physik* 70 (1931) 204; *Z. Elektrochem.* 43 (1937) 752; *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Berlin 1938.
- ⁴ N. S. BAYLISS, *J. Chem. Physics* 16 (1948) 287; H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 1441; K. RUEDENBERG und C. W. SCHERR, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 1582.
- ⁵ H. LABHART, *J. Chem. Physics* 27 (1957) 957.
- ⁶ Y. OOSHIIKA, *J. Physic. Soc. Japan* 12 (1957) 1246; H. C. LONGUET-HIGGINS und L. SALEM, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 251 (1959) 172; L. SALEM, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 57 (1961) 353.
- ⁷ W. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 1780.
- ⁸ W. T. SIMPSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5363; *ibid.* 77 (1955) 6164.
- ⁹ M. J. S. DEWAR und H. N. SCHMEISING, *Conference on Hyperconjugation* (V. J. SHINER jr. und E. CAMPAIGNE, Editors), London 1959, S. 83.
- ¹⁰ H. C. LONGUET-HIGGINS und J. N. MURRELL, *Proc. Phys. Soc. (London) A* 68 (1955) 601.
- ¹¹ W. MOFFITT, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 210 (1951) 245.
- ¹² J. A. POPLE und S. H. WALMSLEY, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 441.
- ¹³ J. R. PLATT, *Radiation Biology* (A. HOLLAENDER, Editor), Vol. III, New York 1956.
- ¹⁴ E. A. BRAUDE, *Ann. Rep.* 42 (1945) 105.
- ¹⁵ F. BOHLMANN, *Chem. Ber.* 86 (1953) 63.
- ¹⁶ P. NAYLER und M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.* 1954, 4008; *ibid.* 1955, 3037.
- ¹⁷ F. SONDEHEIMER, D. A. BEN-EPHRAIM und R. WOLOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1675.
- ¹⁸ G. B. KISTIAKOWSKA und W. R. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 56 (1934) 638; *ibid.* 57 (1935) 269; *ibid.* 58 (1936) 2428.
- ¹⁹ D. R. EVANS, *J. Chem. Soc.* 1960, 1735.
- ²⁰ L. ZECHMEISTER und A. POLGAR, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 137.
- ²¹ Mittelwert aus den Daten für Äthylen, 1-Octen und 2-Octen: J. R. PLATT, H. B. KLEVENIS und W. C. PRICE, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 466; J. R. PLATT, *ibid.* 18 (1950) 1168; L. C. JONES jr. und L. W. TAYLOR, *Analyt. Chem.* 27 (1955) 228.
- ²² R. W. KIERSTEAD, R. P. LINSTEAD und B. C. L. WEEDON, *J. Chem. Soc.* 1953, 1803.
- ²³ F. WOODS und L. SCHWARTZMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 3394; *ibid.* 71 (1949) 1396; A. SMAKULA, *Angew. Chem.* 47 (1934) 657.
- ²⁴ A. D. MEBANE, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 5227.
- ²⁵ W. OROSHNIK, G. KARMAK und A. D. MEBANE, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 295; E. G. E. HAWKINS und R. F. HUNTER, *Biochem. J.* 38 (1944) 34; R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 72.
- ²⁶ R. KUHN, *Angew. Chem.* 50 (1937) 703.
- ²⁷ F. BOHLMANN und H.-J. MANNHARDT, *Chem. Ber.* 89 (1956) 1307.
- ²⁸ E. G. E. HAWKINS und R. F. HUNTER, *Biochem. J.* 38 (1944) 34.
- ²⁹ W. KRAUSS und H. GRUND, *Z. Elektrochem.* 58 (1954) 149.
- ³⁰ J. GILLMANN, K. B. NORTON, D. E. A. RIVETT und D. A. SUTTON, *Biochem. J.* 63 (1956) 458.
- ³¹ P. KARRER und E. JUCKER, *Carotinoide*, Basel 1948, a) S. 167, b) S. 159, c) S. 207 und 356, d) S. 166, e) S. 138 und 365, f) S. 140.
- ³² L. ZECHMEISTER und A. POLGAR, *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (1943) 1522.
- ³³ P. KARRER, C. H. EUGSTER und E. TOBLER, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 1349.
- ³⁴ L. ZECHMEISTER und L. WALLCAYE, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4493.
- ³⁵ P. KARRER, C. H. EUGSTER und M. FAUST, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 823.
- ³⁶ P. KARRER und E. LEUMANN, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 445.
- ³⁷ P. KARRER und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 28.
- ³⁸ P. KARRER und J. RUTSCHMANN, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 793.
- ³⁹ P. KARRER und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 1804.
- ⁴⁰ C. ROBESON, J. D. CAWLEY, L. WEISLER, M. H. STERN, C. C. EDDINGER und A. J. CHECHAK, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 4111.
- ⁴¹ R. HUBBARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4664.
- ⁴² W. SIMON und C. TOMLINSON, *Chimia* 14 (1960) 301. DOROTHÉE WEGMANN, C. TOMLINSON und W. SIMON, *Microchem. J.*, Symposium Series, Vol. II (1961) 1069.
- ⁴³ J. N. LOEB, P. K. BROWN und G. WALD, *Nature* 184 (1959) 617.
- ⁴⁴ E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 913, 922.
- ⁴⁵ R. PAUNCZ, *Acta Physic. Acad. Sci. Hung.* 6 (1956) 15.
- ⁴⁶ R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Physics* 7 (1939) 14, 20.
- ⁴⁷ J. N. MURRELL, *Quart. Rev.* 15 (1961) 191; *Proc. Physic. Soc. A* 68 (1955) 969.
- ⁴⁸ J. A. POPLE, *Trans. Faraday Soc.* 49 (1953) 1375; *Proc. Physic. Soc. [A]* 68 (1955) 81.
- ⁴⁹ A. HONIG, *J. Chem. Physics* 16 (1948) 105.
- ⁵⁰ Berechnet aus I unter der Annahme, daß $I + A = 7,74$ eV: R. M. HEDGES und F. A. MATSEN, *J. Chem. Physics* 28 (1958) 950.
- ⁵¹ R. PARISER und R. G. PARR, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 767.
- ⁵² Eine Beschreibung des Programms (in Fortran) befindet sich in der Dissertation J. MERZ, Eidgenössische Technische Hochschule, Prom. Nr. 3393 (1963).
- ⁵³ R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 1123; 64 (1942) 72, 76.
- ⁵⁴ W. MEIER, DORIS MEUCHE und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 2628.
- ⁵⁵ Eine eingehende Diskussion der Abhängigkeit der berechneten Größen vom Betrag der Parameter β und I befindet sich in Ref. (52)