

# Circulardichroismus und absolute Konformation: Anwendung der qualitativen MO-Theorie auf die chiroptischen Phänomene<sup>[1]</sup>

Von Günther Snatzke<sup>[\*]</sup>

Obwohl chiroptische Methoden seit etwa 150 Jahren in der Chemie benutzt werden und die zugrundeliegende Theorie bereits vor 50 Jahren von Rosenfeld entwickelt worden ist, beruht ihr Erfolg zur Bestimmung der absoluten Konformation weitgehend auf empirischen Regeln. Einige lassen sich theoretisch begründen, bei komplexeren Molekülen ist dies häufig noch nicht möglich. Im folgenden soll versucht werden, die große Kluft zwischen Theorie und Empirie zu überbrücken: Die „qualitative MO-Theorie“, die sich bereits zur Erklärung von Reaktionsmechanismen, der Molekülgestalt oder von Photoelektronenspektren als nützlich erwiesen hat, kann auch auf den Circulardichroismus (CD) angewendet werden. Im allgemeinen wird man sich hierbei damit begnügen müssen, plausible Deutungen für experimentell gefundene Vorzeichen-Korrelationen zu bekommen, aber auch dies ist schon von großem Wert, da man daraus allgemeine Zusammenhänge zwischen Molekülgeometrie und CD-Vorzeichen ableiten kann. Solche Zusammenhänge sind insbesondere dann wichtig, wenn es für einen bestimmten Chromophor nur wenige Beispiele gibt. Sind erste und zweite Sphäre eines Moleküls achiral, so lassen sich Sektorregeln aufstellen, andernfalls Helicitäts- oder Chiralitätsregeln.

## 1. Chiroptische Phänomene

Die Messung des Circulardichroismus (CD) ist die heute am meisten benutzte chiroptische Untersuchungsmethode [bei anderen mißt man z. B. optische Rotation(sdispersion), Elliptizität, Raman-CID („Raman Circular Intensity Differential“), CD in Emissionsbanden]. Circulardichroismus ist als Differenz der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten  $\Delta\epsilon \equiv \epsilon_L - \epsilon_R$  für links und rechts circular polarisiertes Licht definiert<sup>[2]</sup>. Daher kann CD nur innerhalb von Absorptionsbanden beobachtet werden. Üblicherweise handelt es sich dabei um Elektronenübergänge im VIS- oder UV-Bereich des Spektrums; das Auftreten von CD innerhalb von Vibrationsbanden ist aber ebenfalls experimentell gesichert<sup>[3]</sup>. In ungeordneter Phase (z. B. Lösung, Dampf) tritt CD (ein „Cotton-Effekt“) nur auf, wenn die Moleküle der untersuchten Substanz chiral, d. h. mit ihrem Spiegelbild nicht kongruent sind. Diese Aussage ist jedoch nicht umkehrbar: Jedes Molekül eines Racemats ist chiral, optische Aktivität bleibt aber infolge Kompensation aus.

Unsere Aufgabe ist es nun, die *Substanzeigenschaft* CD mit der *geometrischen Eigenschaft* Chiralität (absoluten Konformation<sup>[\*\*]</sup>) der zugehörigen Moleküle zu korrelieren.

## 2. Übergangsmomente bei Elektronen- und CD-Spektren

Licht ist bekanntlich elektromagnetische Strahlung, deren elektrischer Feldvektor  $\mathcal{E}$  an jedem Ort mit der Frequenz  $\nu$  in Form einer Cosinus-Funktion oszilliert. Eine „erlaubte“ (meist  $\epsilon \geq 10^4$ ) Anregung eines Moleküls durch Licht ist nur

möglich, wenn 1. die Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand  $E_a - E_g \equiv \Delta E = h\nu$  ist, und 2. der Übergang des Elektrons aus dem Ausgangs- in das Zielorbital mit einer Ladungsverschiebung verbunden ist, die zu einem elektrischen Dipol (Übergangsmoment  $\vec{\mu}$ ) führt<sup>[4]</sup>. Die qualitative Beantwortung der Frage, ob diese Bedingungen erfüllt sind, ermöglicht am einfachsten die Gruppentheorie: Das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen beider an der Anregung beteiligter Orbitale muß die Darstellung einer Komponente der Translation ( $T_x, T_y, T_z$ ) enthalten<sup>[5]</sup>. Um eine quantitative Antwort zu erhalten, muß man umfangreiche Rechnungen durchführen<sup>[6]</sup>, oft genügt aber eine Abschätzung: Je besser die Überlappung der betreffenden Orbitale ist, desto größer wird  $\epsilon$ . Ein einfaches „Rezept“ liefert beides<sup>[7]</sup>: Man multipliziert formal Ausgangs- und Zielorbitalfunktion miteinander, wobei im allgemeinen ein Multipol (z. B. Quadrupol  $Q$ ) resultiert. Bilden die Schwerpunkte von positiven und negativen Ladungen einen Dipol, so ist diese Anregung elektrisch erlaubt, und die Verbindungslinie der Ladungsschwerpunkte ergibt die Richtung der Ladungstranslation während der Anregung, also die Richtung, in der die Anregung „polarisiert“ ist. Beispiele für diesen Formalismus werden im folgenden gegeben.

Die Intensität der Lichtabsorption innerhalb einer Bande wird experimentell besser als durch  $\epsilon_{\max}$  durch die integrale Absorption

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\epsilon(\lambda)}{\lambda} d\lambda$$

beschrieben, die also im wesentlichen die Bandenfläche wiedergibt<sup>[4]</sup>. Multipliziert man diesen experimentell zugänglichen Wert mit

$$\frac{3hc \cdot 10^3 \ln 10}{8\pi^3 N_L} = 0,918 \cdot 10^{-38}$$

[\*] Prof. Dr. G. Snatzke  
Lehrstuhl für Strukturchemie der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

[\*\*] Der Ausdruck „absolute Konformation“ wird hier in Analogie zu „absolute Konfiguration“ benutzt: Man kennt die Konformation eines Moleküls, wenn man die Größe und die relativen Vorzeichen aller Torsionswinkel kennt. Weiß man auch, welcher positiv, welcher negativ ist, dann hat man die „absolute Konformation“ bestimmt.

so erhält man die „Dipolstärke“  $D$ , die nach der Theorie dem Quadrat des elektrischen Übergangsmoments  $\vec{\mu}$  gleich ist:

$$D = \mu^2 = \frac{3hc \cdot 10^3 \ln 10}{8\pi^2 N_L} \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\varepsilon(\lambda)}{\lambda} d\lambda \quad (1)$$

Durch Gl. (1) ist die meßbare Substanzeigenschaft „Bandenfläche“ mit der theoretisch berechenbaren Moleküleigenschaft „Übergangsmoment“ verknüpft.

CD innerhalb einer Absorptionsbande kann nur auftreten, wenn die Elektronenanregung nicht bloß mit einer Ladungstranslation ( $\vec{\mu}$ ), sondern auch mit einer Ladungsrotation verbunden ist, das Elektron formal also auf einem helicalen Weg angeregt wird<sup>[6, 8]</sup>. Jede Rotation elektrischer Ladung um eine Achse ist ein Kreisstrom, der nach *Biot-Savart* ein zur stromumflossenen Fläche proportionales Magnetfeld aufbaut, das in unserem Fall durch ein magnetisches Übergangsmoment  $\vec{m}$  beschrieben werden kann<sup>[9]</sup>. Auch hier geben beide für  $\vec{\mu}$  genannte Methoden, die Gruppentheorie und die formale Multiplikation der Orbitalfunktionen, die ungefähre Größe und die Richtung von  $\vec{m}$  bei einer Anregung.

Ein besseres quantitatives Maß für den CD als  $\Delta\varepsilon_{\max}$  ist die integrale circulardichroitische Absorption

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\Delta\varepsilon(\lambda)}{\lambda} d\lambda$$

also im Prinzip die Fläche unterhalb der CD-Kurve; diesen experimentell bestimmbaren Zahlenwert multipliziert man mit

$$\frac{3hc \cdot 10^3 \ln 10}{32\pi^3 N_L} = 0,229 \cdot 10^{-38}$$

(aus theoretischen Gründen beträgt dieser Faktor ein Viertel des Faktors für  $D$ ), um die „Rotationsstärke“  $R$  zu erhalten, die sich auch durch Rechnung gewinnen läßt<sup>[10]</sup>:

$$R = \mu \cdot m \cdot \cos(\vec{\mu}, \vec{m}) = \frac{3hc \cdot 10^3 \ln 10}{32\pi^3 N_L} \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\Delta\varepsilon(\lambda)}{\lambda} d\lambda \quad (2)$$

Zum Zustandekommen eines CD ist es somit nicht nur erforderlich, daß der Übergang mit einem elektrischen ( $\vec{\mu}$ ) und einem magnetischen ( $\vec{m}$ ) Moment verbunden ist, sondern diese beiden dürfen auch nicht orthogonal zueinander sein;  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$  müssen Komponenten in der gleichen Richtung aufweisen. Schließen  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$  einen spitzen Winkel miteinander ein (Extremfall: parallele Einstellung), ist nach Gl. (2) der CD positiv, ist es ein stumpfer Winkel (Extremfall: antiparallele Einstellung), wird der CD negativ. Wir erhalten damit das Vorzeichen des CD, wenn wir die relative Orientierung von  $\vec{m}$  und  $\vec{\mu}$  für einen Übergang bestimmen können.

### 3. Einteilung der Chromophore; $g$ -Werte

Absorptionen, die mit keinem elektrischen Übergangsmoment  $\vec{\mu}$  verbunden sind, sollten trotz Erfüllung der Bedingung  $\Delta E = h\nu$  nicht beobachtbar sein. Daß sie dennoch auftreten (aber mit relativ kleinem  $\varepsilon$ ), rührt meist daher, daß die Symme-

trie des Chromophors durch nicht-totalsymmetrische Schwingungen verändert wird; der „verbotene“ Übergang „stiehlt“ Intensität von einem erlaubten Übergang<sup>[4]</sup>.  $\vec{\mu}$  ist für elektrisch dipolerlaubte Übergänge von der Größenordnung eines Debye ( $\mu_D = 10^{-18}$  cgs-Einheiten),  $\vec{m}$  für magnetisch erlaubte Übergänge von der eines Bohr-Magnetons ( $\mu_B = 0,927 \cdot 10^{-20}$  cgs-Einheiten); auch  $\vec{m}$  kann über Vibrationen von anderen Übergängen „gestohlen“ werden, falls nötig. Wie die Gruppentheorie lehrt, ist es nur bei chiralen Chromophoren möglich, daß  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$  Komponenten in der gleichen Richtung aufweisen; nur bei solchen kann also in nullter Näherung ein CD auftreten. *Moscowitz*<sup>[11]</sup> teilt daher chirale Moleküle in zwei Klassen ein: Moleküle der Klasse I besitzen einen inhärent chiralen Chromophor, bei Molekülen der Klasse II ist der Chromophor lokal achiral, wird aber durch seine chirale Umgebung gestört.

*W. Kuhn* hat zur Beschreibung von optisch aktiven Verbindungen den  $g$ -Wert eingeführt<sup>[12]</sup>, der wellenlängenabhängig durch

$$g = \frac{\Delta\varepsilon(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)} = 2 \frac{\varepsilon_L - \varepsilon_R}{\varepsilon_L + \varepsilon_R} \quad (3a)$$

definiert wurde [das konventionell gemessene  $\varepsilon$  ist der Mittelwert  $\varepsilon = (\varepsilon_L + \varepsilon_R)/2$ ], oder aber als eine die gesamte Bande charakterisierende Zahl<sup>[10]</sup>

$$g^I = 4 R/D \quad (3b)$$

Aus Gl. (1) und (2) folgt, daß

$$g^I = 4 \mu \cdot m \cdot \cos(\vec{\mu}, \vec{m}) / \mu^2$$

und damit von der Größenordnung  $g^I \approx m/\mu$  ist; für erlaubte Banden von Substanzen, deren Moleküle der Klasse I von *Moscowitz* angehören, beträgt  $g^I$  demnach etwa  $1 \mu_B/1 \mu_D \approx 10^{-2}$ .

Bei Molekülen der Klasse II ist für einen gegebenen Übergang  $g^I < 10^{-2}$  (meist  $\approx 10^{-4}$ ), wenn dieser elektrisch erlaubt, aber magnetisch verboten ist, hingegen  $> 10^{-2}$  (in praxi meist im Bereich von  $5 \cdot 10^{-3}$  bis  $10^{-1}$ ), wenn er magnetisch erlaubt, aber elektrisch verboten ist. Die Größe des  $g$ -Werts ist demnach ein sehr gutes Hilfsmittel zur Identifizierung der Art eines Übergangs<sup>[8]</sup>.

Vom praktischen Standpunkt aus hat es sich als günstig erwiesen, die Klasse II von *Moscowitz* weiter aufzuspalten<sup>[13]</sup>. Dazu wird das Molekül in Sphären eingeteilt: Der Chromophor selbst bildet die erste Sphäre, ein Ring, in den der Chromophor eventuell eingebaut ist, die zweite, Gruppen oder Ringe, die daran geknüpft sind, bauen die dritte auf, etc. Moleküle mit chiraler erster Sphäre sind also solche, die *Moscowitzs* Klasse I angehören. Es hat sich bei praktisch jedem Chromophor gezeigt, daß die chirale Sphäre, die dem Chromophor am nächsten ist, im wesentlichen Vorzeichen und Größe des Cotton-Effekts bestimmt. Einige Ausnahmen<sup>[14]</sup> können erklärt werden, wenn die Chiralität der dem Chromophor nächsten chiralen Sphäre recht klein, die der darauf folgenden hingegen sehr groß ist.

Sind genaue Geometrie eines Moleküls sowie Chromophor und Elektronenübergang für eine Bande bekannt, dann lassen sich elektrisches und magnetisches Übergangsmoment berechnen und damit auch der CD. Solche Rechnungen sind aber sehr aufwendig, und ihre Ergebnisse (zum Teil gilt das sogar

für das Vorzeichen!) hängen vom gewählten Näherungsverfahren ab. Von den vielen derartigen Arbeiten seien hier nur Beispiele zitiert<sup>[15–26]</sup>. In sehr vielen Fällen lassen sich allgemeine Aussagen über den CD aber auch durch einfache MO-Betrachtungen gewinnen, wie dies z. B. bei der Deutung von Photoelektronenspektren<sup>[27]</sup> sehr erfolgreich geschieht. Dieses „elementare“ Vorgehen richtet sich danach, welche chirale Sphäre dem Chromophor am nächsten ist, und benutzt zur Bestimmung von  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$  das in Abschnitt 2 erwähnte formale Multiplikationsverfahren. Dazu muß folgendes beachtet werden: Die Phasenvorzeichen innerhalb der Orbitallappen eines MO (z. B.  $\Psi_1 = \pi$  oder  $\Psi_2 = \pi^*$  eines Olefins, Abb. 1) haben selbst keine Bedeutung, wichtig ist nur ihre relative Verteilung. Daher werden sie hier nicht durch + oder – angedeutet, sondern durch Schraffierung und Nichtschraffierung. Das Produkt  $\Psi_1 \otimes \Psi_2$  (es werden nur reelle MOs betrachtet) innerhalb des gemeinsamen Bereichs (Orbitale haben eigentlich keine Begrenzung, der Wert von  $\Psi$  nimmt aber schnell mit der Entfernung vom Kern ab) hat die Bedeutung einer Elektronendichte – (oder Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeits-) Funktion; wo  $\Psi_1 \otimes \Psi_2$  positiv (negativ) ist, haben wir daher eine negative (positive) Ladung<sup>[7]</sup>. Dies legt die Richtung des Übergangsmoments  $\vec{\mu}$  (vom positiven zum negativen Pol) fest, die natürlich noch von der zunächst willkürlichen Wahl der relativen Phasenvorzeichen in  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  abhängt. Erst bezogen auf die Richtung von  $\vec{m}$  bekommen diese Ladungsvorzeichen reale Bedeutung.

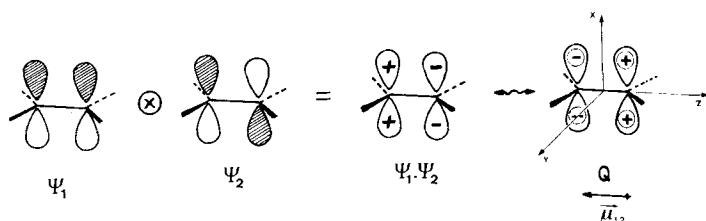


Abb. 1. Bestimmung der Übergangsmomente bei  $\pi_x \rightarrow \pi_z^*$ -Anregung. Die beiden p-AOs, die die MOs aufbauen, nehmen praktisch die gleichen Räume ein, die Überlappung ist optimal. Die durch die Anregung erzeugte Elektronendichteverteilung wird durch die Produktfunktion  $\Psi_1 \otimes \Psi_2$  beschrieben [4, 7]; man erhält sie durch formale Multiplikation der Orbitalfunktionen. Einer positiven Elektronendichte entspricht eine negative Ladung, einer negativen ein Elektronenmangel (nach der Anregung), also eine positive Ladung.  $\Psi_1 \otimes \Psi_2$  beschreibt demnach einen Quadrupol  $Q$  (rechts), dessen Vorzeichen entgegengesetzt zu den Vorzeichen von  $\Psi_1 \otimes \Psi_2$  sind. Im abgebildeten Quadrupol addieren sich die beiden Partialdipole zu einem Dipol  $\vec{\mu}_{12}$  entlang der z-Achse, dessen Richtung von der (willkürlichen) Wahl der Phasenvorzeichen innerhalb der Orbitallappen der MOs abhängt und physikalisch keine Bedeutung hat (Energieübertragung vom Photon auf das Molekül ist möglich, wenn der elektrische Feldvektor  $\vec{E}$  in die (+z)- oder in die (–z)-Richtung weist). Es erfolgt keine Ladungsrotation ( $\vec{m} = 0$ ).

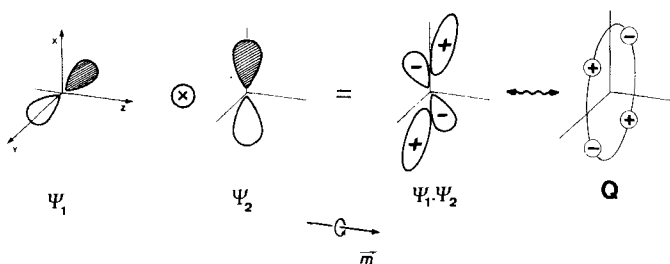
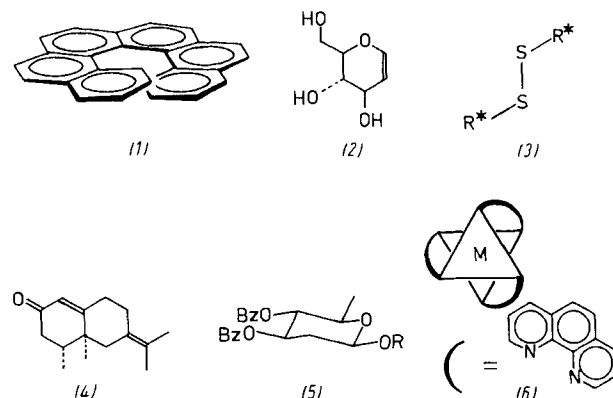


Abb. 2. Bestimmung der Übergangsmomente bei  $\pi_y \rightarrow \pi_x^*$ -Anregung. Die Überlappung ist geringer als bei dem in Abb. 1 gezeigten Fall. Der analog erhaltene Quadrupol  $Q$  entspricht keinem Dipol, da die beiden Partialdipole einander aus Symmetriegründen kompensieren;  $\vec{\mu}_{12}$  ist also  $= 0$ . Dafür wird Elektronenladung bei der Anregung gedreht; nach der „Rechte-Hand-Regel“ erhält man daraus die Richtung des magnetischen Übergangsmoments  $\vec{m}$ , die aber wieder von der (willkürlichen) Wahl der Orbitallappenvorzeichen abhängt.

Das magnetische Übergangsmoment  $\vec{m}$  ist im allgemeinen mit dem Aufbau eines elektrischen Quadrupols  $Q$  verknüpft. Abbildung 2 zeigt die Verwandtschaft zwischen beiden für den Fall  $\Psi_1 = p_y$  und  $\Psi_2 = p_x$ . Man überführt die Orbitallappen von  $\Psi_1$  durch Drehung um den kleineren Winkel so in die von  $\Psi_2$ , daß gleiche Phasenvorzeichen zur Deckung gebracht werden, und dies bestimmt nach der Rechte-Hand-Regel<sup>[\*]</sup> die Richtung von  $\vec{m}$  (Abb. 2). Formale Multiplikation ergibt vier durch Knotenebenen getrennte Bereiche für das Produkt  $\Psi_1 \otimes \Psi_2$  von jeweils abwechselndem Vorzeichen; die Vorzeichen der vier „Pole“ dieses Quadrupols  $Q$  (eigentlich seiner (x,y)-Komponente) ergeben sich daraus wieder durch Vorzeichenumkehr (Abb. 2, rechts). Kennt man also die Vorzeichenverteilung von  $Q$ , so ergibt sich nach Abbildung 2 die Richtung von  $\vec{m}$ , wenn bekannt ist, welches der beiden Orbitale  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  Ausgangs- und welches Zielorbital ist.

#### 4. Die chirale erste Sphäre

Typische Beispiele sind Hexahelicen (1), Glycale wie (2), chirale Disulfide (3), nicht coplanare konjugierte Enone (4), chirale Dibenzoate (5) und Oktaederkomplexe mit drei zweizähligen Liganden (6). Man erkennt zwei Typen: Moleküle, bei denen das  $\sigma$ -Skelett des Chromophors und demnach auch zumindest eines der beiden an der Anregung beteiligten MOs chiral sein kann [(1)–(4)], und Moleküle, bei denen zwei



oder mehr achirale Chromophore so nahe beieinander chiral angeordnet sind, daß nach der Exciton-Theorie<sup>[8, 28–31]</sup> die Anregung nicht in einem individuellen Chromophor lokalisierbar ist [(5), (6), Polymere mit periodisch geordneter Struktur, z. B.  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form der Proteine, Nucleinsäuren mit Basenstapelung]. Bei  $C_2$ -Symmetrie des Gesamtsystems lassen sich die Vorzeichen des CD nach einer allgemeinen Regel von Hug und Wagnière<sup>[32]</sup> angeben. Dies gelingt sogar für so komplexe Chromophore wie (1), setzt allerdings eine genaue Identifizierung der Übergänge für die vielen Banden im Spektrum voraus. Eine „elementare“ Behandlung scheint bei (1) wenig sinnvoll zu sein.

Bei den Glycalen, z. B. dem Glucal (2), ist als Chromophor das Enoletersystem anzusehen, das mit dem Allylanion isoelektronisch ist. Bei Einbau in einen Dihydropyranring kann der Chromophor nicht coplanar angeordnet sein; die Kristallstrukturanalysen einiger solcher Verbindungen ergeben, daß sich die Abweichungen entweder gleichsinnig auf die  $C=C-$

[\*] Diese Regel lautet: Folgen die Finger 2–5 der zur Faust geballten rechten Hand der Bewegung der Orbitallappen bei der Rotation, dann weist der ausgestreckte Daumen in die Richtung von  $\vec{m}$ .

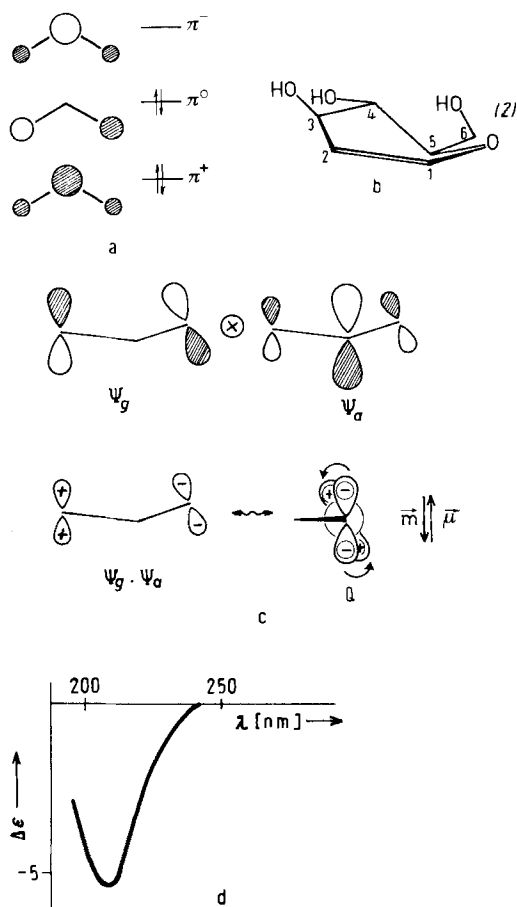


Abb. 3. Der inhärent chirale Enoether-Chromophor. a) Die drei MOs des dazu isoelektronischen Allylanions, b) bevorzugte Konformation von D-Glucal (2), c) Chiralität von Ausgangs- ( $\Psi_g = \pi^0$ ) und Ziel-MO ( $\Psi_a = \pi^-$ ), Produkt beider, und resultierender Quadrupol  $Q$ . Die Ladungstranslation ( $\vec{\mu}$ ) ist hierbei mit einer Ladungsrotation ( $\vec{m}$ ) verknüpft, die beiden Partialdipole sind nicht parallel wie in Abb. 1, sondern windschief zueinander. Die Anordnung beschreibt eine Linksschraube,  $\vec{m}$  und  $\vec{\mu}$  sind also antiparallel, der CD ist demnach negativ, d) CD von D-Glucal in Acetonitril. – Jede andere Wahl der Phasenvorzeichen der MOs muß natürlich ebenfalls eine Linksschraube für diese Anregung geben.

und die C—O-Bindung verteilen, oder daß die C—O-Bindung „weicher“ und damit stärker verdreht als die C=C-Bindung ist<sup>[33, 34]</sup>. Abbildung 3a zeigt HOMO und LUMO des Allylanions. Bei einem Enoether ist demgegenüber zwar die Symmetrie etwas gestört, und am mittleren Atom [C(1) von (2)] tritt auch für  $\pi^0$  eine geringe Elektronendichte auf<sup>[35]</sup>, das MO-Bild wird aber dadurch nur unwesentlich geändert. Wenn z. B. der Torsionswinkel  $\omega_{C(5)-O-C(1)-C(2)}$  in (2) negativ ist (Abb. 3b), so erhalten wir nach formaler Multiplikation von  $\Psi_g$  mit  $\Psi_a$  ein Bild wie in Abbildung 3c: Die Schwerpunkte der positiven Ladungen liegen auf einer Linie, die windschief zur Verbindungslinie der Schwerpunkte der negativen Ladungen ist. Wird im Laufe der Anregung Elektronenladung verschoben, z. B. vom Sauerstoff nach C(2), so erfolgt nach Abbildung 3c eine Ladungsrotation um die Verbindungslinie O—C(2). Nach der Rechte-Hand-Regel ist  $\vec{m}$  daher antiparallel zu  $\vec{\mu}$  („die Anregung erfolgt entlang einer Linksschraube“), der CD für diese Bande ist also negativ, wie für mehrere D-Glycane um 195–210 nm auch gefunden<sup>[36]</sup>.

Dieses Beispiel macht noch etwas anderes deutlich: Aus dem gemessenen CD eines Glycals folgt das Vorzeichen des Torsionswinkels  $\omega_{C(5)-O-C(1)-C(2)}$ ; mithin läßt sich die *absolute Konformation* der Enoethergruppierung ableiten. Um daraus auf die *absolute Konfiguration* schließen zu können, müssen

wir erst Konfiguration und Konformation verknüpfen. Das kann etwa durch Konformationsanalyse, Auswertung von NMR-Spektren oder Rückgriff auf Röntgen-Strukturanalysen geschehen. Beim Glucal (2) wurde die absolute Konformation des Ringes durch den negativen CD bestimmt (Abb. 4). Eine einfache Konformationsanalyse, die mit dem Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse analoger Produkte übereinstimmt<sup>[34]</sup>, zeigt, daß die gefundene absolute Konformation nur mit der D-Konfiguration des Glucals vereinbar ist. Die *absolute Konfiguration* ist aus dem CD also nur mittelbar und nicht unmittelbar bestimmbar.

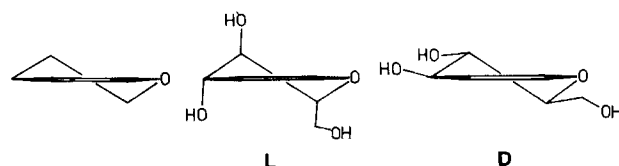


Abb. 4. Links: Konformation des helicalen Dihydropyranringes eines Glucals, wie aus dem CD (vgl. Abb. 3) abgeleitet. Mitte und rechts: Stereoformeln für L- und D-Glucal mit dieser Ringkonformation. Sie ist für die L-Form die energetisch ungünstige (alle Substituenten axial), für die D-Form die günstige Anordnung (alle Substituenten äquatorial).

Im Falle von Disulfiden wie (3) ist die Konformation mit einem Torsionswinkel um die S—S-Bindung von etwa 90° bevorzugt<sup>[37]</sup>. Um den CD der Disulfide zu verstehen, müssen wir zunächst die Thioether besprechen. HOMO ist nach mehreren Rechnungen<sup>[22]</sup> das  $n_x$ -Orbital (Abb. 5); bei Disulfiden

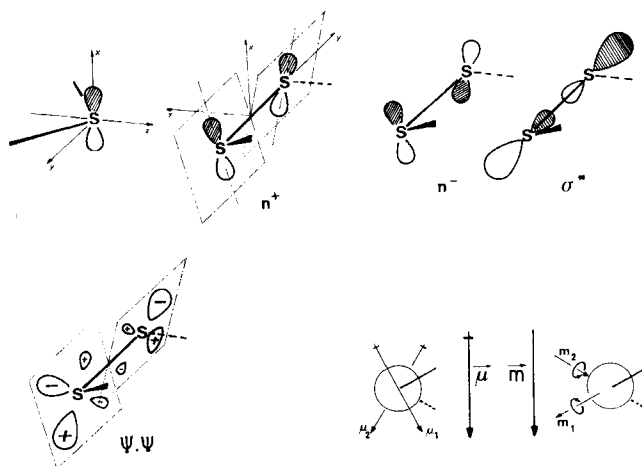


Abb. 5. Der chirale Disulfid-Chromophor. Obere Reihe: HOMO eines Thioetherchromophors [22], dessen beide Kombinationen  $n^+$  und  $n^-$  sowie LUMO des Disulfids [16]. Es wurde eine chirale Konformation mit positivem Torsionswinkel ( $< 90^\circ$ ) gewählt.  $n^-$  enthält (senkrecht zur S—S-Bindung) eine zusätzliche Knotenebene gegenüber  $n^+$  und liegt damit energetisch höher als  $n^-$ . Unten links: Formale MO-Multiplikation ( $n^+ \otimes \sigma^*$ ). Es entsteht ein Oktupol, der aus zwei Quadrupolen aufgebaut ist. Wegen der (wenn auch geringen) Überlappung des (im wesentlichen)  $p_x$ -AOs am einen S-Atom mit dem  $p_x$ -AO am anderen S-Atom sind die „inneren“ Pole kleiner als die „äußeren“; die Partialdipole kompensieren einander also nicht mehr (wie in Abb. 2). Unten rechts: Die daraus folgende Richtung der elektrischen und magnetischen Übergangsmomente an S-1 und S-2 sowie deren jeweilige Addition zu den Gesamtmomenten  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$ : Diese sind zueinander parallel, ein positiver Torsionswinkel ( $< 90^\circ$ ) des C—S—S—C-Chromophors ergibt demnach einen positiven CD für die längstwellige Absorptionsbande. Eine andere Wahl der Phasenvorzeichen der beteiligten MOs kann zwar die Richtung der individuellen Übergangsmomente ändern, nicht jedoch die Lage der Gesamtmomente zueinander: Sie bleiben bei der gewählten absoluten Konformation immer parallel.

müssen diese Orbitale an den beiden S-Atomen wegen der gegenseitigen Überlappung kombiniert werden, und für einen

Torsionswinkel  $\omega_{C-S-S-C} < 90^\circ$  ist das mit  $n^+$  bezeichnete MO energetisch günstiger als  $n^-$ , das eine Knotenebene senkrecht zur Bindung S—S aufweist;  $n^-$  ist also HOMO für den Disulfid-Chromophor<sup>[16]</sup>. LUMO ist  $\sigma^*$  der S—S-Gruppierung. Die formale Multiplikation von HOMO und LUMO gibt einen Oktupol (Abb. 5), dessen Ladungen „außen“ aber größer sind als „innen“; trotz partieller Kompensation tritt somit ein elektrisches Übergangsmoment  $\vec{\mu}$  auf, das bei der angegebenen Vorzeichenwahl für HOMO und LUMO in die  $(-x)$ -Richtung weist. An jedem der beiden S-Atome wird fernerhin Elektronenladung um die zum nächsten C-Atom führende Bindung gedreht. Die Richtung der beiden lokalen magnetischen Übergangsmomente  $\vec{m}_1$  und  $\vec{m}_2$  ergibt sich aus der Rechte-Hand-Regel; der Summenvektor  $\vec{m}$  ist parallel zu  $\vec{\mu}$  gerichtet. Für einen positiven Torsionswinkel  $\omega_{C-S-S-C} < 90^\circ$  kann man danach einen positiven CD für die längstwellige Bande voraussagen<sup>[16]</sup>, wie er auch gefunden wird<sup>[38]</sup>. Die nächste Bande, die dem  $n^+ \rightarrow \sigma^*$ -Übergang entspricht, hat dann – wie sich analog ergibt – bei gleicher absoluter Konformation des C—S—S—C-Chromophors einen negativen Cotton-Effekt. Wird der Torsionswinkel größer als  $90^\circ$ , dann liegen  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$  für die längerwellige Bande (jetzt formal  $n^+ \rightarrow \sigma^*$ ), so, wie eben für den zweiten Übergang abgeleitet, das Vorzeichen des CD muß damit negativ sein. Auch dies wurde experimentell bestätigt<sup>[39]</sup>.

Bei  $\omega_{C-S-S-C} = 90^\circ$  werden die Orbitalenergien von  $n^+$  und  $n^-$  gleich, es tritt Entartung auf, beide CD-Banden entgegengesetzten Vorzeichens kompensieren einander. Der inhärent chirale CD-Anteil verschwindet somit trotz chiraler Anordnung der C—S—S—C-Einheit, natürlich verbleibt aber ein schwacher CD von Näherungen höherer Ordnung. Verbesserte Rechnungen ändern im Prinzip nichts an diesem Bild, nur daß die Entartung bei größeren oder kleineren Winkeln  $\omega_{C-S-S-C}$  als  $90^\circ$  eintritt, abhängig z. B. vom Bindungswinkel  $\Theta_{C-S-S}$ <sup>[16]</sup>.

Dibenzoate enthalten ebenfalls einen inhärent chiralen Chromophor<sup>[30, 40]</sup>. Benzoate haben eine sehr intensive Absorptionsbande um 230 nm, die einem „Charge-Transfer-Übergang“ („Konjugationsbande“ zwischen Benzolring und —COOR-Gruppierung) entspricht, dessen  $\vec{\mu}$  also recht groß ist. Die Richtung von  $\vec{\mu}$  ist nur unwesentlich gegenüber der Verbindungslinie vom Benzolring zum C-Atom der Estergruppe (etwa  $6.5^\circ$  in der Ebene des Gesamtsystems) geneigt und ist damit etwa parallel zur C—O-Bindung des Alkoholeils<sup>[41]</sup>, wenn man die bevorzugte Konformation<sup>[42]</sup> der Benzoatgruppe zugrunde legt (vgl. Abb. 6). Beim Dibenzoat eines 1,2-Cyclohexandiols beträgt der Torsionswinkel zwischen diesen Bindungen entweder etwa  $60^\circ$  (e—e, e—a, a—e) oder etwas weniger als  $180^\circ$  (a—a); die ersten drei Anordnungen sind somit chiral, die letztere ist annähernd achiral. Nach der Exciton-Theorie<sup>[23, 29]</sup> ist bei eng benachbarten Chromophoren (die nicht unbedingt wie in unserem Beispiel gleich sein müssen) der Ort der Anregung – erster oder zweiter Chromophor – nicht lokalisierbar (das Heisenbergsche Unschärfeprinzip steht dem entgegen).

Bezeichnet man die „lokalen“ Orbitale im Grundzustand mit  $\Phi_{ig}$  ( $i=1, 2$ ) und im angeregten Zustand mit  $\Phi_{ia}$ , dann gilt für den (einen) Grundzustand des Gesamtmoleküls  $\Psi_g = \Phi_{1g} \cdot \Phi_{2g}$ , dagegen ist der angeregte Zustand entartet: Er kann durch Anregung im Chromophor 1 ( $\Phi_{1a} \cdot \Phi_{2g}$ ) oder im Chromophor 2 ( $\Phi_{1g} \cdot \Phi_{2a}$ ) entstanden sein. Wie immer in solchen Fällen kommt es zu einer Wechselwirkung der Zustände

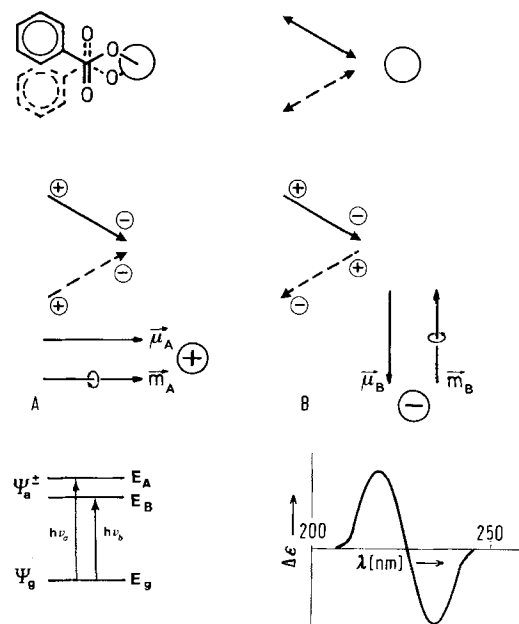


Abb. 6. Gekoppelte Oszillatoren: Der chirale Dibenzoat-Chromophor. Oben links: Bevorzugte Konformation der Benzoatgruppen eines 1,2-Glycol-dibenzoats [42]. Die gewählte absolute Konformation wird durch einen negativen Torsionswinkel charakterisiert. Oben rechts: Relative Lage der starken elektrischen Übergangsmomente (CT-Übergang) der beiden Benzoat-Chromophore. Mitte: Die beiden möglichen Kombinationen (A und B) der windschief zueinander angeordneten Übergangsmomente. A: Das elektrische Gesamtübergangsmoment ist in Richtung der  $C_2$ -Achse des Dibenzoat-Chromophors orientiert, die durch die gemeinsame Aktion der beiden Partialmomente erzeugte Ladungsrotation entspricht einer Rechtsschraube,  $\vec{\mu}_A$  und  $\vec{m}_A$  sind demnach parallel, der zugehörige CD ist positiv. (Die Ladungsrotation kann man am einfachsten dadurch erkennen, daß man sich das Gesamt- $\vec{\mu}$  als Achse eines Zylinders vorstellt, die beiden Einzel- $\vec{\mu}$  als Tangenten an diesen Zylinder.) B: Das elektrische Gesamtübergangsmoment ist senkrecht zu  $\vec{\mu}_A$  (und in der Zeichenebene), das wie bei A gefundene magnetische Übergangsmoment  $\vec{m}_B$  ist antiparallel dazu orientiert, der CD der entsprechenden Bande ist demnach negativ. Unten: Relative Energien der beiden angeregten Zustände: Bei A stehen sich Pole gleichen Vorzeichens am nächsten, die Gesamtwechselwirkung ist also abstoßend. Bei B ist die Gesamtwechselwirkung anziehend, die Energie der Kombination A ist also höher als die der Kombination B; dementsprechend ist  $\lambda_A$  kleiner als  $\lambda_B$ . Das resultierende „CD-Couplet“ ist negativ; sein längerwelliger Zweig ist negativ, der kürzerwellige positiv. Bei einer absoluten Konformation mit positivem Torsionswinkel erhält man analog ein positives Couplet [30, 40].

und damit zu einer Niveaufspaltung ( $N^\pm$  sind Normierungsfaktoren; Gl. (4) gilt für zwei gleiche Chromophore):

$$\Psi_a^\pm = N^\pm (\Phi_{1a} \cdot \Phi_{2g} \pm \Phi_{1g} \cdot \Phi_{2a}) \quad (4)$$

Wie leicht durch Rechnung beweisbar, ist  $\vec{\mu}$  für die beiden Übergänge  $\Psi_g \rightarrow \Psi_a^+$  und  $\Psi_g \rightarrow \Psi_a^-$  durch die Summe der beiden „lokalen“ Übergangsmomente für  $\Phi_{1g} \rightarrow \Phi_{1a}$  und  $\Phi_{2g} \rightarrow \Phi_{2a}$  gegeben, wobei einmal die eine (A), einmal die andere mögliche relative Phasenbeziehung (B in Abb. 6) zu wählen ist. Die Kopplung der beiden  $\vec{\mu}$  führt dabei zu paralleler (A) bzw. antiparalleler (B) Einstellung von  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$ , das Vorzeichen des CD ist daraus sofort ablesbar (hier:  $\Delta\epsilon(A)$  positiv,  $\Delta\epsilon(B)$  negativ). Die Bandenlage ist wegen  $h\nu_i = E_{ia} - E_g$  ( $E_{ia} = E^+$  oder  $E^-$ ) allein durch die Energie im angeregten Zustand bestimmt.

Nicht immer läßt sich die relative Größe von  $E_A$  und  $E_B$  so leicht abschätzen wie beim Dibenzoat-Beispiel. Aus Abbildung 6 geht hervor, daß die wichtigste Wechselwirkung (zwischen den „Polen“ geringsten Abstands) bei einem negativen Torsionswinkel  $\omega_{O-C-C-O}$  für Kombination A abstoßend, für B anziehend ist. A hat daher höhere, B niedrigere Energie,  $h\nu_A > h\nu_B$  oder  $\lambda_A < \lambda_B$ . Der negative Cotton-Effekt (B) ist

also längerwellig, der (gleichgroße) positive (A) kürzerwellig; es entsteht bei dieser absoluten Konformation ein „negatives Couplet“<sup>[28, 43]</sup>. Dieses Ergebnis wurde experimentell bestätigt. Die beiden Benzoatgruppen müssen im übrigen nicht an benachbarte C-Atome gebunden sein, um die Methode der „gekoppelten Oszillatoren“ (auch „Exciton Chirality Method“ genannt<sup>[30, 40]</sup>) anwenden zu können. So wertvoll dieses Verfahren zur Bestimmung der absoluten Konformation auch ist, es muß auf Fälle beschränkt bleiben, bei denen die Übergangsmomente sehr groß sind, die Lage der Übergangsmomente gut bekannt und der „geometrische Faktor“<sup>[28]</sup> (relative Energie zwischen A- und B-Kopplung) eindeutig aus der Geometrie des Moleküls hervorgeht.

## 5. Die achirale erste Sphäre

Bei Molekülen, bei denen die erste Sphäre achiral ist, muß zum Auftreten von CD bei einem bestimmten Elektronenübergang zum vorhandenen Übergangsmoment das zweite in der gleichen Richtung aus einem anderen Übergang „gestohlen“ werden. Dieser zweite Übergang kann sich im selben Chromophor befinden („intrachromophoral“) oder in einem anderen („interchromophoral“, z. B. ein  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang aus einer C—C- oder C—H-Bindung). Die Störungsrechnung erster oder zweiter Ordnung beschreibt dann, wie die Mischung der beiden Übergangsmomente vorgenommen werden muß. Bei der „statischen Kopplung“ wird angenommen, daß diese Mischung von MO-Zuständen unterschiedlicher Symmetrie, die verboten ist, durch das chirale positive Restfeld der nicht völlig durch ihre Elektronen abgeschirmten Kerne erfolgen kann<sup>[6, 28]</sup>. Bei der „dynamischen Kopplung“ geschieht dies durch induzierte Multipole (Dipole, Quadrupole, Oktupole, ...) in chiral angeordneten anderen Bindungen des Moleküls durch die Elektronenumordnung, die bei der Anregung im Chromophor eintritt<sup>[6, 28]</sup>.

In beiden Fällen setzt sich der Ausdruck für die Rotationsstärke  $R$  aus der Summe mehrerer Einzelterme zusammen, die zum Teil eine mögliche Exciton-Wechselwirkung beschreiben, wenn der betrachtete Übergang ein starkes elektrisches Übergangsmoment aufweist. Zum anderen Teil bestehen sie wieder aus Produkten  $\mu \cdot m \cdot \cos(\vec{\mu}, \vec{m})$  („optischer Faktor“<sup>[28]</sup>), die mit einem „geometrischen Faktor“ multipliziert sind. In diesen geometrischen Faktor gehen die Energien der beteiligten Orbitale ein sowie die Wechselwirkungsenergie zwischen diesen, die natürlich von der Geometrie des Moleküls abhängen muß. Am Beispiel der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande von Carbonylverbindungen wird dies in Abschnitt 8 detaillierter ausgeführt.

Die Tatsache, daß Chromophor-nahe Gruppen oder Bindungen als Störung am wirkungsvollsten sind, rechtfertigt die Sonderstellung der chiralen zweiten Sphäre. Weiter entfernte Gruppen können aber dennoch überdurchschnittlich große Beiträge zum CD geben, wenn zwischen ihnen und dem Chromophor ein voll antiperiplanarer, d. h. coplanarer zickzackförmiger, Bindungszug besteht<sup>[44]</sup>.

## 6. Die chirale zweite Sphäre

Abbildung 7 gibt Beispiele [(7)–(10)] für eine Chiralität der zweiten Sphäre<sup>[2]</sup>. Die Erfahrung zeigt, daß in solchen Fällen die Beiträge der dritten (vierten, ...) Sphäre im allgemei-

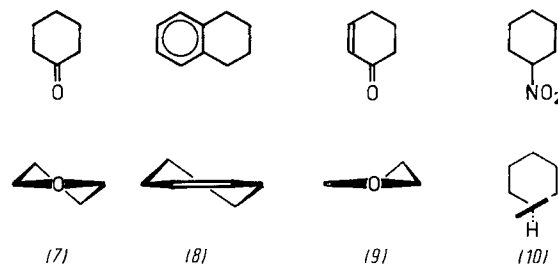


Abb. 7. Beispiele für eine Chiralität der zweiten Sphäre [2a]. Alle abgebildeten absoluten Konformationen ergeben einen positiven CD für die aufgeführten Übergänge:  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande eines Cyclohexanons (7) in der Twist-Form;  $B_{2u}$ -Bande eines Tetralins (8);  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande eines konjugierten Cyclohexanons (9) mit coplanarer Anordnung von C=O und C=C;  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande eines axialen Nitrocyclohexans (10).

nen nur die Größe des CD etwas beeinflussen, nicht hingegen sein Vorzeichen. Bei einem neuen Chromophor genügt es somit, an wenigen Beispielen die Korrelation zwischen CD-Vorzeichen und absoluter Konformation des Ringes zu prüfen. Ein geschlossener Bindungszug innerhalb der zweiten Sphäre ist im übrigen nicht wesentlich; ihre Bedeutung liegt vornehmlich darin, den Torsionswinkel um die Bindung zwischen Chromophor und nächster chiral angeordneter Bindung zu fixieren. (Der Mechanismus dieser chiralen Störung wird in Abschnitt 7 besprochen.)

## 7. Die chirale dritte Sphäre

Nun sind Chromophor und „Skelett“ lokal achiral, erst durch geeignete Substitution (oft mit achiralen Gruppen) wird das Gesamtmolekül chiral (z. B. chiral substituierte Cyclohexanone in der Sesselform). Ruch<sup>[45]</sup> hat diesen Fall algebraisch behandelt und zwei allgemeine Lösungen für die Chiralitätsfunktionen (und damit also auch für die Rotationsstärken) gegeben. Für unsere Zwecke ist nur die zweite Lösung wichtig. Danach kann jede Chiralitätsfunktion ( $\chi$ ) wieder durch eine Summe einfacherer Chiralitätsfunktionen ( $\omega$ ) dargestellt werden, die für chirale Moleküle des gleichen Typs mit der maximalen Zahl gleicher Liganden gelten. Diese Maximalzahl wird „Chiralitätsordnung o“ genannt. Die Zahl der Punkte allgemeiner Lage, die durch die Symmetrieelemente verknüpft sind (die also im selben „Transitivitätsbereich“ liegen), sei n.

Die Differenz ( $n - o$ ) kann nur entweder 1, 2 oder 3 sein; die Chiralitätsfunktionen für diese drei Fälle lauten

$$\chi_1 = \sum \omega(i); \quad \chi_2 = \sum \omega(i, j); \quad \chi_3 = \sum \omega(i, j, k)$$

Die Indices i, j und k beziehen sich dabei auf symmetrie-äquivalente Substituentenplätze am Skelett. Die Funktionen  $\omega(i)$  hängen somit nur jeweils vom Substituenten an einem einzigen Ligandenplatz ab, die  $\omega(i, j)$  von zwei und die  $\omega(i, j, k)$  von drei Substituenten. Abbildung 8 erläutert die Bestimmung von o an drei Beispielen mit  $n=4$ : Bei einem asymmetrischen C-Atom als Chromophor dürfen nicht einmal zwei Liganden gleich sein, die Chiralitätsordnung ist also  $o=1$ ; bei Allenen ist  $o=2$ , und bei Cyclopropanonen können sogar drei Liganden gleich sein, und dennoch erhält man ein chirales Molekül:  $o=3$ . Die Chiralitätsfunktionen  $\chi$  und ihre graphische Deutung sind ebenfalls in Abbildung 8 angegeben. Nur im Falle ( $n - o$ ) = 1 können für die einzelnen Substituenten spezifische Inkremente vorkommen, eben die Funktionen  $\omega(i)$  selbst, wäh-

rend in den anderen Beispielen bei Ersatz eines Substituenten durch einen neuen mehrere Terme  $\omega(i,j)$  oder  $\omega(i,j,k)$  ihren Wert wechseln. Nur für den Fall  $(n-o)=1$  dürfen wir daher die Gültigkeit einer allgemeinen Sektorregel erwarten, in den anderen Fällen können wir bestenfalls nach „speziellen“ Sektorregeln suchen, die jeweils nur dann anwendbar sein werden, wenn wir einen oder zwei der übrigen Substituenten immer beibehalten.

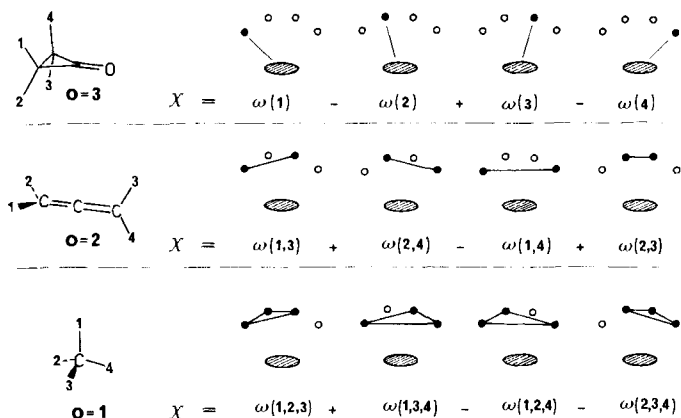


Abb. 8. Chiralitätsfunktionen  $\chi$  für drei Moleküle mit je vier Liganden pro Transitivitätsbereich. Die Chiralitätsfunktionen  $\omega$  beziehen sich jeweils auf die chiralen Moleküle mit der größten Zahl gleicher Liganden. Das schraffierte Oval versinnbildlicht den Chromophor, die vier Kreise die Liganden. Ausgefüllte Kreise gehören zu den Ligandenplätzen, die in den Chiralitätsfunktionen vorkommen. Oben: Carbonyl-Chromophor (z. B. im Cyclopropanon), lokale  $C_{2v}$ -Symmetrie, Chiralitätsordnung  $o=3$ . Mitte: Allen-Chromophor, lokale  $D_{2d}$ -Symmetrie, Chiralitätsordnung  $o=2$ . Unten: Asymmetrisches C-Atom als Chromophor, lokale  $T_d$ -Symmetrie, Chiralitätsordnung  $o=1$ .

Hat man sich nach *Ruch*<sup>[45]</sup> davon überzeugt, daß für den betrachteten Chromophor überhaupt eine Sektorregel gültig sein kann, dann findet man nach *Schellman*<sup>[46]</sup> die einfachste („symmetriebedingte“) Sektorregel derart, daß man die Spiegelebenen des Chromophors zu Knotenebenen macht (eine Knotenebene scheidet zwei benachbarte Sektoren, innerhalb derer der Beitrag zum CD für symmetrisch zueinander angeordnete Substituenten entgegengesetztes Vorzeichen hat; Liganden, die in einer Knotenebene liegen, geben keinen Anteil zum CD). Beispielsweise erwartet man danach für einen Ester eine „Planarregel“, für ein Keton eine Quadrantenregel, für ein Olefin eine Oktantenregel, für ein Benzolderivat eine 24-Sektoren-Regel etc. Zu diesen Knotenebenen kommen aber noch „orbitalbedingte“ Knotenflächen; diese sind Knotenflächen der an der Anregung beteiligten Orbitale, und sie können gekrümmte, ja sogar geschlossene (endliche) Flächen sein. Diese MO-bedingten Knotenflächen können natürlich für ein und denselben Chromophor für verschiedene Übergänge unterschiedlich sein. Ihre Anzahl kann auch von der verwendeten Näherung abhängen. So wird z. B. die symmetriebedingte Quadrantenregel für die 300nm-Bande eines Ketons um die die  $C=O$ -Bindung schneidende Knotenfläche des  $\pi^*$ -Orbitals zu einer Oktantenregel erweitert; delokalisiert man aber auch das  $n$ -Orbital, dann müssen sogar noch weitere Knotenflächen<sup>[2, 15]</sup> hinzugenommen werden. Die Vorzeichenbestimmung innerhalb einzelner Sektoren wird im folgenden für den Carbonyl- und Benzol-Chromophor beschrieben. Je nach Näherung mögen dabei intra- oder interchromophorale Terme überwiegen, so daß manchmal die Vorzeichen nicht eindeutig vorausgesagt werden können.

## 8. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei gesättigten Carbonylverbindungen

Der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang im Carbonyl-Chromophor ist nach Abbildung 2 ( $n$ -Orbital =  $p_{O,y}$ ;  $\pi^*$ -Orbital =  $N(p_{O,x} - p_{C,x})$ ) mit einem magnetischen Übergangsmoment  $\vec{m}$  in Richtung der  $C=O$ -Bindung verknüpft, ein  $\mu_z$  muß aus einem anderen Übergang „gestohlen“ werden. Intrachromophoral kann dies z. B. der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang (nach Abb. 1 z-erlaubt), ein Rydberg-Übergang<sup>[47]</sup> oder ein  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang aus der  $C=O$ -Bindung sein, wobei in kondensierter Phase der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang am wahrscheinlichsten ist. Beim Formaldehyd gibt es keine Normalschwingung von  $a_2$ -Rasse<sup>[5, 47]</sup>, die zum „Stehlen“ der Intensität aus einem solchen z-erlaubten Übergang führen kann; die chirale Umgebung des Chromophors kann aber infolge der Verringerung der Gesamtsymmetrie entsprechende Orbitale oder Zustände mischen. *Wagnière*<sup>[48]</sup> hat vor einiger Zeit mehrere Mechanismen einer solchen Mischung verglichen; bei einer Störungsrechnung erster Ordnung erhält man eine Quadrantenregel, und erst die Einbeziehung geeigneter  $d$ -Orbitale oder stärkere Delokalisierung führt zur experimentell belegten Oktantenregel<sup>[49]</sup>.

Für einen elektrisch verbotenen Übergang fallen die in Abschnitt 5 erwähnten Exciton-Terme in der Näherungsformel für die Rotationsstärke  $R$  weg, und es bleiben folgende vier Summanden übrig (Störungsrechnung 1. Ordnung)<sup>[6, 15, 23, 28]</sup>:

$$\begin{aligned}
 R &= T_1 + T_2 + T_3 + T_4 = \\
 &= \frac{2}{h} \frac{V_{0,k} \cdot V_{0,a(1);0,k(2)}}{V_{0,k}^2 - V_{0,a}^2} \cdot \mu_{0,k}(2) \cdot m_{0,a}(1) \cdot \cos(\vec{l}, \vec{m}) \\
 &+ \frac{1}{h} \frac{V_{a,b(1);0,0(2)}}{V_{0,b} - V_{0,a}} \cdot \mu_{0,b}(1) \cdot m_{0,a}(1) \cdot \cos(\vec{l}, \vec{m}) \\
 &+ \frac{1}{h} \frac{V_{0,b(1);0,0(2)}}{V_{0,b}} \cdot \mu_{a,b}(1) \cdot m_{0,a}(1) \cdot \cos(\vec{l}, \vec{m}) \\
 &+ \frac{1}{h} \frac{V_{0,a(1);0,0(2)}}{V_{0,a}} \cdot |(\vec{\mu}_{a,a}(1) - \vec{\mu}_{0,0}(1))| \cdot m_{0,a}(1) \cdot \cos(\Delta\vec{l}, \vec{m})
 \end{aligned} \quad (5)$$

Dabei bezieht sich der Index 0 auf den Grundzustand, a auf den  $n \rightarrow \pi^*$ -Zustand des Carbonyls, b auf einen anderen angeregten Zustand im selben Chromophor und k auf einen

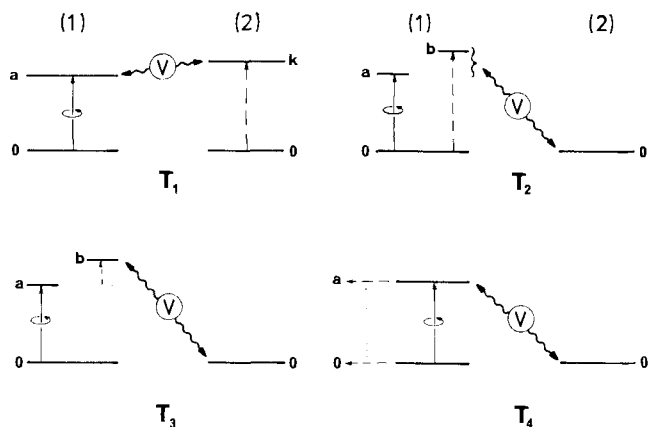


Abb. 9. Veranschaulichung der Wechselwirkungsenergien  $V$ , die sich nach der Störungsrechnung erster Ordnung für die vier Terme  $T_1$  bis  $T_4$  von Gl. (5) ergeben [23]. (1) und (2) bezieht sich auf zwei verschiedene Chromophore im selben Molekül (z. B. 1:  $C=O$ -Gruppe, 2:  $C-C$ -Bindung), 0 ist der (gemeinsame!) Grundzustand des Moleküls, a und b charakterisieren angeregte Zustände des Chromophors 1, k einen angeregten Zustand des Chromophors 2.

angeregten Zustand im „Stöorchromophor“ (z. B. eine chiral zur C=O-Gruppe angeordnete C—C-Bindung). Die Bedeutung der Wechselwirkungsenergie  $V$  ist in Abbildung 9 näher erläutert,  $m_{0,a}(1)$  ist z-erlaubt, und seine Größenordnung ist das Bohr-Magneton  $\mu_B$ .

Im ersten Term benötigen wir ein elektrisches Übergangsmoment in z-Richtung aus einem anderen Chromophor; dies kann z. B. eine  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Anregung einer C—X-Bindung sein. Für den zweiten Term müssen wir ein  $\mu_x$  aus dem Carbonyl-Chromophor selbst erhalten, und der energetisch nächste angeregte (nicht Rydberg-) Zustand ist der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zustand. Der dritte Term kann vernachlässigt werden, da dafür ein Übergang aus dem ersten in einen höher angeregten Zustand von  $a_2$ -Symmetrie benötigt wird; wegen des Nenners  $v_{0,b}$ , der dann sehr groß ist, wird aber der geometrische Faktor verhältnismäßig klein. In den vierten Term geht die Differenz der permanenten Dipolmomente für den ersten angeregten ( $\mu_{aa}$ ) und den Grundzustand ( $\mu_{00}$ ) des Carbonyl-Chromophors ein; auch dieser Term ist aber von geringerer Größenordnung als der erste oder der zweite.

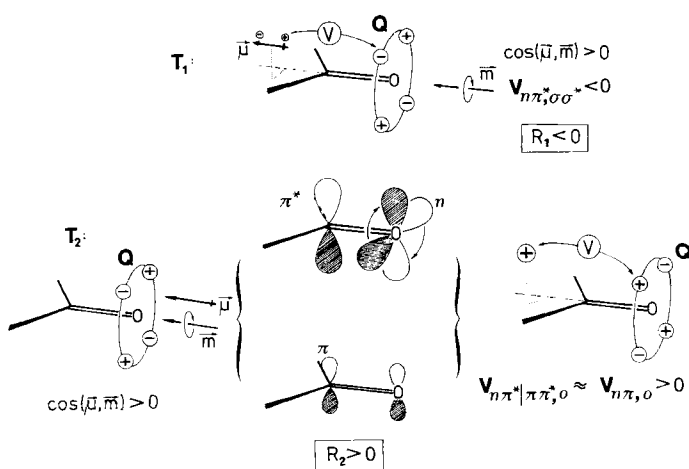


Abb. 10. Bestimmung der Vorzeichen der Terme  $T_1$  und  $T_2$  in Gl. (5). Oben:  $T_1$ . Der Übergang  $0 \rightarrow a$  des Carbonyl-Chromophors ist mit einem magnetischen Moment  $\vec{m}$  verbunden, der Übergang  $0 \rightarrow k$  in einer C—C-Bindung (Chromophor 2) mit einem elektrischen Moment  $\vec{p}$ . Für eine im linken oberen hinteren Oktanten befindliche C—C-Bindung wurde willkürlich die Richtung von  $\vec{p}$  so gewählt, daß sie zu der (ebenfalls willkürlich gewählten) von  $\vec{m}$  parallel ist. Der „optische Faktor“  $\cos(\vec{p}, \vec{m})$  ist also positiv. Die Wechselwirkung von  $Q$  mit  $\vec{p}$  ist insgesamt anziehend (Zusammenhang von  $Q$  mit  $\vec{m}$  siehe Abb. 2), das Wechselwirkungspotential  $V$  („geometrischer Faktor“) negativ, und das Produkt aus beiden [ $\cos(\vec{p}, \vec{m})$  und  $V$ ] ist ebenfalls negativ. Man erhält durch diese „interchromophorale“ Wechselwirkung einen negativen Beitrag zum CD, und dies widerspricht der experimentell gefundenen Oktantenregel. Jede andere Wahl der Richtung der beiden Übergangsmomente führt zum selben Gesamtergebnis. Unten:  $T_2$ .  $\vec{m}$  ist mit dem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Carbonyl-Chromophors verknüpft.  $\vec{p}$  wird aus dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang desselben Chromophors genommen („intrachromophorale“ Wechselwirkung). Wieder seien beide parallel zueinander gewählt, der optische Faktor ist damit positiv. Wählen wir z. B. für das  $n$ -Orbital am Sauerstoff links Schraffierung, dann ergeben sich daraus die unten (Mitte) eingezeichneten relativen Phasenvorzeichen für  $\pi$  und  $\pi^*$  (vgl. Abb. 1 und 2).  $V$  ist nach der Theorie proportional zur Energie zwischen der störenden Partialladung und dem durch Multiplikation von  $n$ - und  $\pi$ -Orbital (nicht  $\pi^*$ !) erhaltenen Quadrupol. Die Wechselwirkung von  $Q$  (unten rechts) mit einer positiven Ladung ist insgesamt abstoßend,  $V$  ist also positiv.  $\cos(\vec{p}, \vec{m}) \times V$  wird ebenfalls positiv, eine positive Ladung im linken hinteren oberen Oktanten ergibt danach einen positiven Beitrag zum CD.  $T_1$  liefert eine Oktanten-,  $T_2$  eine Quadrantenregel. Das Vorzeichen der Beiträge zum CD hängt außerdem vom Vorzeichen der störenden Ladung ab.

In Abbildung 10 sind die Vorzeichen für die Terme  $T_1$  und  $T_2$  abgeleitet, und wenn man als chirale Störung des Skeletts die nicht völlig durch ihre Elektronen abgeschirmten positiven Partialladungen der Kerne wählt<sup>[6, 15]</sup>, dann erhält man von  $T_2$  eine Quadrantenregel mit richtigen Vorzeichen;

der Term  $T_1$  liefert zwar eine Oktantenregel, aber die Vorzeichen sind falsch. Offenbar ist der zweite Term  $T_2$  also der ausschlaggebende. Die experimentell belegte Oktantenregel kann man zwar durch Zumischung von 3d-Orbitalen erhalten<sup>[15a]</sup>, doch dürften sie energetisch zu weit entfernt sein<sup>[50]</sup>. Neuere Rechnungen unter Berücksichtigung der Delokalisierung des  $n$ -Orbitals führen bereits ohne Einbeziehung solcher d-Orbitale zur richtigen Oktantenregel<sup>[15b-e]</sup>.

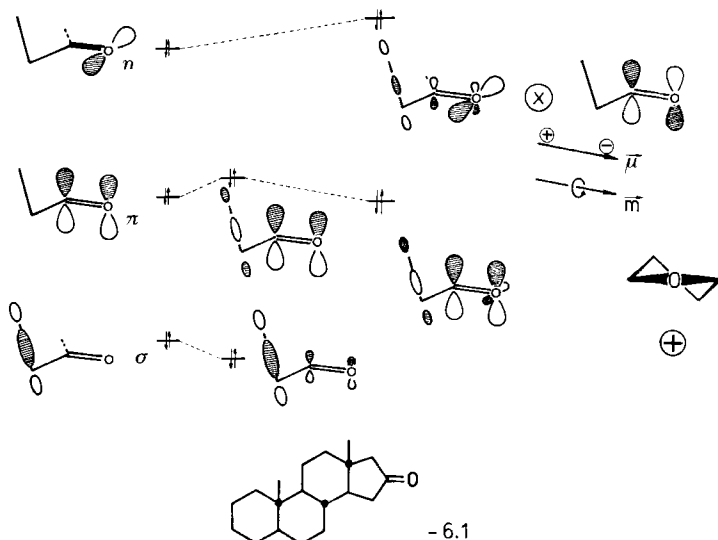


Abb. 11. Störungsrechnung zweiter Ordnung bei Ketonen mit chiraler zweiter Sphäre (Mischung von MOs). Die (beim Formaldehyd aus Symmetriegründen verbotene) Beimischung von  $\pi$ -Charakter zum  $n$ -Orbital des Carbonyls kann durch eine räumlich benachbarte, chiral angeordnete  $\sigma$ -Bindung hervorgerufen werden. Da die Energie einer C—H-Bindung tiefer liegt als die einer C—C-Bindung, ist  $\sigma_C-C$  determinierend. Ihre Phasenvorzeichen wurden wieder willkürlich gewählt (oben Mitte). Anstelle von „lokalisierten“ Orbitalen könnte man ebensogut die geeignete Kombination der „kanonischen“  $p_x$ - und  $p_y$ -AOs verwenden. Da  $n$ - und  $\pi$ -MO energetisch höher liegen als das  $\sigma$ -MO, wird letzteres den ersten beiden jeweils so beigemischt, daß die energetisch ungünstigen Kombinationen für die leicht modifizierten MOs  $n'$  und  $\pi'$  erhalten werden. Die Überlappung zwischen dem  $\sigma$ -MO und sowohl dem  $n$ - als auch dem diesem beigemischten  $\pi$ -MO ist danach negativ, und so wurden die relativen Phasenvorzeichen dieser Orbitale eingezeichnet. Wie immer man nun die Phasenvorzeichen für das  $\pi^*$ -MO wählt, nach Abb. 1 und 2 erhält man in jedem Fall parallele Anordnung der beiden Übergangsmomente, bei der gewählten absoluten Konformation der chiralen Einheit C—C—C=O entsteht ein positiver CD. In einer Twist-Form eines Cycloalkanons kommt diese gleiche Anordnung zweimal vor, woraus sich die angegebene Regel ableiten läßt. Der CD eines 16-Oxosteroids mit dazu spiegelbildlicher absoluter Konformation für Ring D ist dementsprechend stark negativ (−6.1) [2].

Störungsrechnung zweiter Ordnung<sup>[4, 7, 51, 52]</sup> liefert ebenfalls eine Oktantenregel mit richtigen Vorzeichen (Abb. 11). Nach den allgemeinen Regeln der Orbitalwechselwirkung dürfen wir die Mischung schrittweise durchführen. Als Ursache für die Mischung kommt zunächst als energetisch nächstliegendes chirales Orbital ein  $\sigma$ -MO der dem Chromophor benachbarten C—C-Bindung in Frage (chirale zweite Sphäre!). Da dieses energetisch tiefer liegt als  $\pi$  und  $n$ , haben wir dafür jeweils die energetisch ungünstigere Kombination mit  $\sigma$  zu benutzen. Wird für das  $\sigma$ -Orbital die in Abbildung 11 angegebene Phasenbeziehung gewählt, dann ergibt sich für die  $\pi$ -Beimischung zum  $n$ -Orbital als ungünstige Kombination diejenige mit einer Knotenebene senkrecht zur  $C_x-C(=O)$ -Bindung, die ungünstige Kombination mit dem  $n$ -MO selbst ist diejenige mit negativer Überlappung. Wie Abbildung 11 zeigt, induziert also das  $\sigma$ -Orbital der chiralen C—C-Bindung die relativen Orbitalappenvorzeichen für  $n$ - und zugemischtes  $\pi$ -Orbital. Welches Phasenvorzeichen auch immer für  $\pi^*$  gewählt wird,

das Produkt  $n'' \otimes \pi^*$  führt in jedem Fall zu einem geringen  $\vec{\mu}$ , das zu  $\vec{m}$  parallel ist; der CD der in Abbildung 11 angegebenen absoluten Konformation (der zweiten Sphäre) ist damit positiv. Dies ist das CD-Vorzeichen, das für (7) (Abb. 7) als experimentelles<sup>[2, 53]</sup> angegeben wurde; Ring D eines 16-Oxosteroids hat die dazu spiegelbildliche Konformation. Dieser Störmechanismus führt zu einer Art Oktantenregel, wenn auch die Lage der dritten, „orbitalbedingten“ Knotenfläche nicht exakt aus diesem einfachen Bild abgeleitet werden kann. Bei ebener Anordnung ( $\omega = 180^\circ$  nach Abb. 11) ist die Wechselwirkung natürlich für beide möglichen Phasenwahlen des zugemischten  $\pi$ -Orbitals gleich, man bekommt dafür keine Bevorzugung der Orbitallappenvorzeichen. Analoges gilt bei  $\omega \approx 90^\circ$  für das n-Orbital. Im Bereich  $120^\circ < \omega < 150^\circ$  (Abweichung von der Coplanarität etwa  $30\text{--}60^\circ$ ) wird man das Maximum der Störung erwarten dürfen, und dies erklärt die besonders großen  $\Delta\epsilon$ -Werte bei Twist-Formen<sup>[53]</sup> der Cycloalkanone. Genauere Rechnungen<sup>[54]</sup> ergeben das gleiche.

Je weiter die störende chirale Bindung vom Chromophor entfernt ist, desto geringer wird ihr Einfluß sein. Eine Ausnahme bildet allerdings der in Abschnitt 5 erwähnte, voll antiperiplanare Bindungszug zwischen Störgruppe und Chromophor<sup>[44]</sup>; auch die Einwirkung von axialen Substituenten in  $\beta$ -Stellung an einem Cyclohexanon auf den CD, die der allgemeinen Oktantenregel widerspricht, kann so erklärt werden<sup>[55]</sup> (Abb. 12). Diese Bindung kommt wieder ziemlich nahe an das n- und das diesem zugemischte  $\pi$ -Orbital heran, wodurch in der besprochenen Weise die Phasenvorzeichen relativ zueinander induziert werden. Auch hier ist es belanglos, wie man die Phasenvorzeichen des  $\pi^*$ -Orbitals wählt; durch die Produktbildung erhält man bei der vorgegebenen Geometrie antiparallele Einstellung von  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$ , der CD ist also negativ und damit in Übereinstimmung mit den für solche Gruppen gefundenen experimentellen Werten<sup>[55]</sup>.

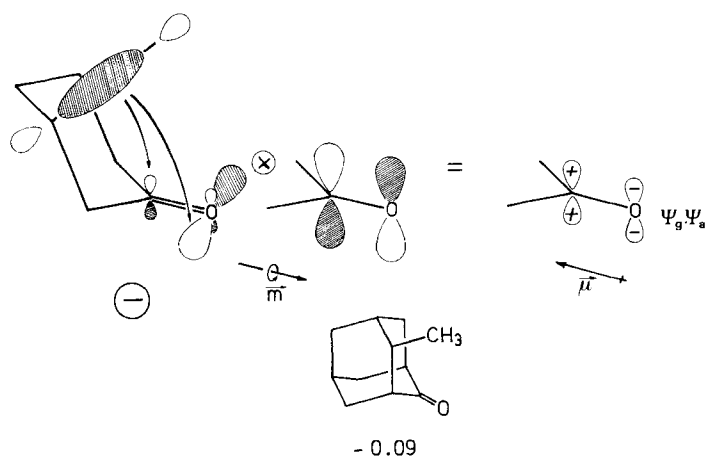


Abb. 12. Der „Antioktanten-Beitrag“ eines  $\beta$ -axialen Substituenten am Cyclohexanon [55]. Die entsprechende  $\sigma$ -Bindung kommt den MOs des Carbonyl-Chromophors wieder recht nahe, die relativen Phasenvorzeichen – und damit die relativen Richtungen von  $\vec{m}$  und  $\vec{\mu}$  – werden analog wie in Abb. 11 erhalten. Die beiden Übergangsmomente sind bei der gewählten absoluten Konfiguration zueinander antiparallel, der CD-Beitrag ist also negativ; „axiales“ 4-Methyl-2-adamantanon ist als Beispiel angegeben. Daß die Methylgruppe nicht bereits in einen vorderen Oktanten fällt, folgt aus ausführlichen Rechnungen, wonach die dritte Knotenfläche konkav zum Sauerstoff hin gekrümmt ist [15e].

Störungen durch den Raum können von „Polen“ (z. B. den positiven Restladungen der durch ihre Elektronen nicht völlig abgeschirmten Kerne) kommen („Einelektronentheorie“), oder von Dipolen, die in anderen Bindungen durch die Elektro-

nenanregung im Chromophor induziert werden („Polarisierbarkeitstheorie“), oder durch Übergangsdipole aus solchen Bindungen, die das fehlende elektrische Übergangsmoment liefern können. Wollen wir hierbei das Coulombsche Gesetz anwenden, so können wir natürlich nicht die Wechselwirkung einer Ladung mit den Orbitallappen, sondern nur wieder mit Dipolen oder Quadrupolen untersuchen. Dazu müssen wir die relativen Energien der angeregten Zustände kennen, die miteinander in Wechselwirkung treten. Für die 300nm-Bande eines gesättigten Ketons ist dies besonders einfach, da sie dem Übergang aus dem Grundzustand in den tiefstliegenden angeregten Singulettzustand  $S_1(n\pi^*)$  entspricht. Welcher Zustand  $S_i$  zur Erzeugung eines  $\mu_z$  auch herangezogen wird, er muß immer höhere Energie haben als  $S_1$ ; derjenige der beiden neuen Zustände, der sich nur wenig von  $S_1$  unterscheidet, ist der energetisch günstigere,  $S^+$  (Abb. 13). Damit ist die Vorschrift für die Induktion der Ladungsvorzeichen als Folge einer Coulomb-Wechselwirkung gegeben: Wir müssen die anziehende und nicht die abstoßende Kombination der Ladungsvorzeichen wählen.

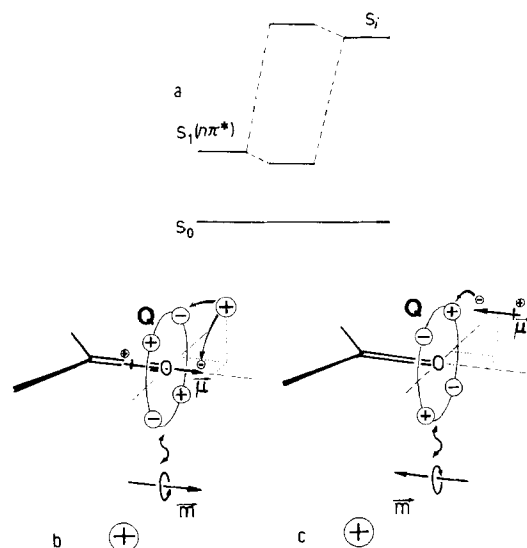


Abb. 13. Störungsrechnung zweiter Ordnung bei Ketonen mit chiraler dritter Sphäre (Mischung angeregter Zustände). Die chirale Umgebung mischt dem ersten angeregten Singulettzustand  $S_1(n\pi^*)$ , der mit einem magnetischen Übergangsmoment verknüpft ist, intra- oder extrachromophoral einen solchen (in jedem Fall energetisch höher liegenden) angeregten Zustand  $S_i$  bei, der mit einem elektrischen Übergangsmoment  $\vec{\mu}$  in der gleichen Koordinatenrichtung verknüpft ist. a) Der leicht modifizierte erste angeregte Singulettzustand ist hier die energetisch günstige Kombination von  $S_1$  und  $S_i$ ; die Wechselwirkung einer störenden Gruppe muß daher mit  $S_1$  und mit  $S_i$  gleichsinnig (also z. B. beide Male in der energetisch günstigen Kombination) erfolgen. b) Intrachromophoral kann der  $(\pi\pi^*)$ -Zustand das fehlende  $\vec{\mu}$  liefern, das entlang der C=O-Bindung liegt. Ist eine (z. B. positive) Ladung im rechten vorderen oberen Oktanten vorhanden und wählen wir die energetisch günstige Kombination mit Übergangsdipol und -quadrupol, dann erhalten wir die angegebenen Vorzeichen für die einzelnen Pole. Nach Abb. 2 entspricht dies einer parallelen Anordnung von  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$ , der CD ist positiv. Es wird so das richtige Vorzeichen für eine Oktantenregel erhalten. Bei dieser Ableitung führt ein Vorzeichenwechsel der Ladung zu keiner Umkehr der Vorzeichen der Beiträge, was mit dem Experiment [75] in Einklang ist, und man könnte ebensogut anstelle einer isolierten Ladung einen der beiden Pole eines (durch die Anregung induzierten) Dipols verwenden. c) Interchromophoral kann das fehlende  $\vec{\mu}$  z. B. einem  $(\sigma\sigma^*)$ -Zustand einer C—C-Bindung entnommen werden. Es ist als energetisch günstige Kombination zwischen diesem Übergangsdipol und dem Übergangsquadrupol zu betrachten, woraus sich nach Abb. 2 wieder eine parallele Einstellung von  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$ , also ein positiver Beitrag zum CD, ergibt. Auch dieser Beitrag liefert wieder eine Oktantenregel mit richtigen Vorzeichen.

Wird  $\vec{\mu}$  intrachromophoral durch Beimischung des  $(\pi\pi^*)$ -Zustands „gestohlen“, dann liegen  $\mu_z$  und  $m_z$  collinear, parallele

und antiparallele Anordnung haben gleiche Energie. Die günstigere Wechselwirkung ist dann jeweils auf eine der genannten Restladungen oder auf einen (eventuell induzierten) Dipol zu beziehen: Ist z. B. ein positiver Pol im rechten oberen vorderen Oktanten (Abb. 13b) nicht zu nahe an der z-Achse vorhanden, dann bestimmt er nach dem Coulombschen Gesetz die Vorzeichenverteilung im Quadrupol  $Q$  und im Dipol  $\vec{\mu}$  so, daß diejenigen ihrer Pole, die den geringsten Abstand davon haben, negativ sein müssen. Nach Abbildung 2 resultiert eine parallele Anordnung von  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$ ; der CD ist positiv. Man erhält somit wieder eine Oktantenregel, und die Vorzeichen sind die experimentell gefundenen. Wird das n-Orbital delokalisiert, dann bilden sich zusätzliche (schwächere) Quadrupole auch am C der C=O-Gruppe, an den beiden C $\alpha$ -Atomen, etc., und dadurch kann es in einigen begrenzten Bereichen zu zusätzlichen „Enklaven“ entgegengesetzten Vorzeichens kommen. Solche „Enklaven“ wurden z. B. von *Bouman* und *Lightner*<sup>[15c]</sup> durch verbesserte CNDO/S-Rechnung beschrieben.

Auch die interchromophorale Wechselwirkung kann zur Gewinnung eines  $\vec{\mu}$  benutzt werden; dieses sollte dann aus der  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Anregung einer C—C-Bindung in der Nähe des Chromophors stammen. Liegt dieser Übergangsdipol z. B. parallel zur (–z)-Achse im vorderen rechten oberen Oktanten (Abb. 13c), dann muß nach Abbildung 13a diejenige Ladungsverteilung im Quadrupol  $Q$  bevorzugt sein, die (in Verbindung mit den Angaben in Abb. 2) zur parallelen Anordnung von  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$  führt; wieder wird also das richtige Vorzeichen einer Oktantenregel vorausgesagt. In diesem Fall hängt die Wechselwirkungsenergie aber auch noch von der Orientierung des Dipols und nicht nur von den Koordinaten seines Mittelpunkts ab. Genauere Rechnungen geben für solche Wechselwirkungen kompliziertere Bilder<sup>[15c]</sup>.

Diese einfache Art des näherungsweisen Aufbaus einer Sektorregel samt den zugehörigen Vorzeichen ist allgemein gut anwendbar, wenn man Übergänge betrachtet, die magnetisch erlaubt, aber elektrisch verboten sind (z. B.  $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang

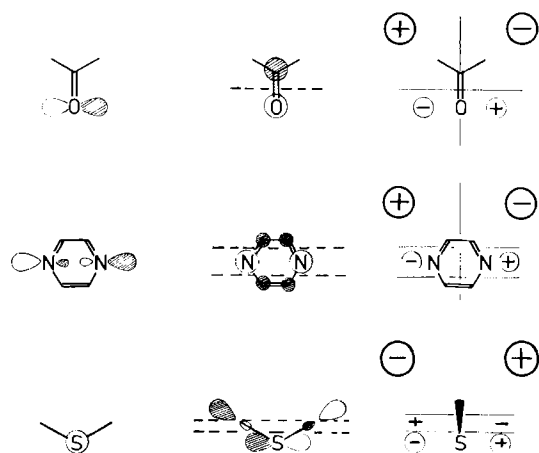


Abb. 14. Allgemeine Regel für den CD bei  $p_x \rightarrow p_y$ -Übergängen. Oben:  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang einer Carbonylverbindung, Mitte:  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang eines Pyrazins, unten:  $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang eines Thioethers. Links: Ausgangsorbital, Mitte: Zielorbital, rechts: Allgemeine Sektorregel. Das Muster der Beitragsvorzeichen in der Gegend des Ausgangsorbitals ist konstant; beim Übergang zu hinteren Sektoren kehrt sich das Vorzeichen bei jedem Durchtritt durch eine Knotenfläche um. Die in den hinteren Sektoren experimentell gefundenen Beitragsvorzeichen sind groß gezeichnet. Man beachte, daß zur Aufstellung der Regel die Ebene des C—S—C-Chromophors senkrecht zur Papierebene gelegt werden muß.

von Episulfiden und Thioethern<sup>[56]</sup>,  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang von Pyrazinen<sup>[57]</sup>). Eine allgemeine Vorschrift dafür kann man wie folgt formulieren<sup>[56]</sup> (vgl. Abb. 14): Kommt eine Bande durch einen Übergang zustande, der (zumindest zur Hauptsache, wenn es sich um ein LCAO-MO handelt) durch  $p_y \rightarrow p_x$  charakterisiert ist (Koordinatensystem wie in Abb. 2), dann ist die Vorzeichenverteilung in der Nähe des Ausgangsorbitals in den vier vorderen Sektoren ( $z > 0$ ) dissignat<sup>[58]</sup>, d. h. wie in Abbildung 14 angegeben. Das Vorzeichen in anderen Sektoren ergibt sich durch Umkehr bei jedem Durchtritt durch eine Knotenfläche. Abbildung 14 zeigt das für die Oktantenregel der gesättigten Ketone, für die erwähnte Regel des  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei Pyrazinen und für die Regel der 240nm-Bande von Thioethern. Delokalisiert man das n-Orbital stärker, indem man z. B. auch noch die p-Orbitale entsprechender Symmetrie am C-Atom der Carbonylgruppe sowie an den beiden C $\alpha$ -Atomen berücksichtigt, dann erhält man nach dieser Regel eine zusätzliche Knotenfläche senkrecht zur Carbonylebene, wie sie *Pao* und *Santry*<sup>[15b]</sup> als Ergebnis einer eingehenderen Rechnung beschrieben.

## 9. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei konjugierten Carbonylverbindungen

Die  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei konjugierten Carbonylverbindungen liegt etwa zwischen 330 und 350 nm, da durch die Wechselwirkung der beiden  $\pi$ -Systeme von C=O und C=C HOMO und LUMO einander genähert werden<sup>[4]</sup>. Abbildung 15 zeigt die Symmetrieeigenschaften der beiden höchsten besetzten Orbitale ( $\pi_2$  und  $n$ ) sowie des LUMOs. Während  $\pi^*$  eines gesättigten Ketons nur eine Knotenebene aufweist, gibt es im  $\pi_2^*$  des konjugierten Ketons zwei Knotenflächen, nach der allgemeinen Regel<sup>[56]</sup> muß daher beim Fortschreiten vom Sauerstoff aus in (–z)-Richtung das Vorzeichenmuster zweimal wechseln. Damit ergibt sich für die hinteren Oktanten eine Regel, die zur Regel für gesättigte Ketone entgegengesetzt ist. Dies wurde experimentell bestätigt<sup>[59]</sup> und ergibt sich auch aus einer ausführlichen Rechnung<sup>[60]</sup>.

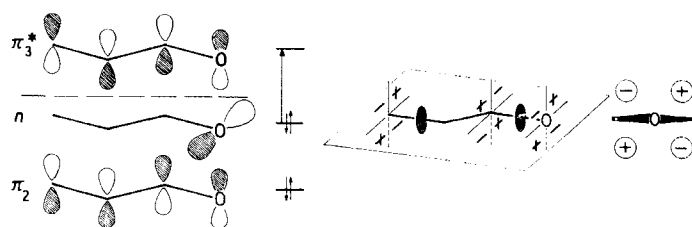


Abb. 15. Konjugierte Enone mit coplanarer Anordnung des C=C—C=O-Chromophors. Die nach Abb. 13 erhaltenen Vorzeichen für die Beiträge zum CD eines Liganden in den vorderen Oktanten, wo sich die MOs für ein gesättigtes und ein konjugiertes Keton gleich verhalten, sind der mittleren Zeichnung zu entnehmen. Bei jedem Durchgang durch eine Knotenfläche müssen diese Beitragsvorzeichen wechseln, was beim Übergang in weiter hinten liegende Sektoren zweimal zu geschehen hat, da das Zielorbital  $\pi_2^*$  zwei Knotenflächen aufweist. Damit ergibt sich für die hinteren Sektoren die rechts angegebene Vorzeichenverteilung [59, 60].

Diese Regel wird allerdings nur dann anwendbar sein können, wenn die Enongruppierung völlig oder annähernd coplanar ist. Ist sie hingegen um die mittlere Bindung stärker verdreht, wie dies durch Einbau in ein Ringsystem häufig erzwungen wird, dann haben wir es mit einer chiralen ersten Sphäre zu tun, bei der aber nur das Ziel- und nicht das Ausgangsorbital chiral ist. Das einfache Multiplikationsver-

fahren wird daher – zumindestens solange man das n-Orbital nicht sehr stark delokalisiert – nicht anwendbar sein. Hingegen liefert das bei den gesättigten Ketonen verwendete Verfahren der Beimischung von  $\pi$ -Charakter zum n-Orbital das richtige Ergebnis – unter der naheliegenden Annahme, daß der chirale Teil von  $\pi_2$  die wirksamste Störgruppe ist und daher das Phasenvorzeichen für das n-Orbital bestimmt (Abb. 16). Die formale Multiplikation mit dem LUMO (auch hier ist die Vorzeichenwahl für die Orbitallappen am Sauerstoff willkürlich) ergibt nach Abbildung 16 für die dort gezeigte absolute Konformation des nicht-planaren Enonsystems antiparallele Anordnung von  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$ , der CD wird also negativ sein müssen, und dies wird auch experimentell gefunden<sup>[13]</sup>.

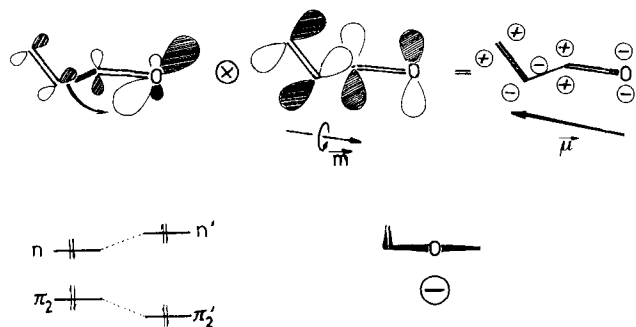


Abb. 16. Der CD innerhalb der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande nicht-coplanarer konjugierter Enone. Das beim magnetisch erlaubten  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang fehlende elektrische Übergangsmoment kann wieder durch Beimischung von etwas  $\pi_2$ -Charakter zum n-Orbital erzielt werden. Da  $\pi_2$  selbst chiral ist und energetisch tiefer liegt als das n-MO, ist für  $n'$  (ähnlich wie in Abb. 11) die energetisch ungünstige Phasenvorzeichen-Kombination zu verwenden, die Beteiligung von  $\sigma$ -MOs ist nicht erforderlich. Wählt man willkürlich die Vorzeichen von  $\pi_2$  so wie links angegeben, folgt daraus die Phase für das n-Orbital; welche Vorzeichen man auch für das Zielorbital  $\pi^*$  benutzt,  $\vec{m}$  und  $\vec{\mu}$  werden (etwa) antiparallel zueinander stehen, wenn die absolute Konformation der Abbildung entspricht. Die experimentell gut belegte Regel, die daraus folgt, ist rechts unten angegeben [13].

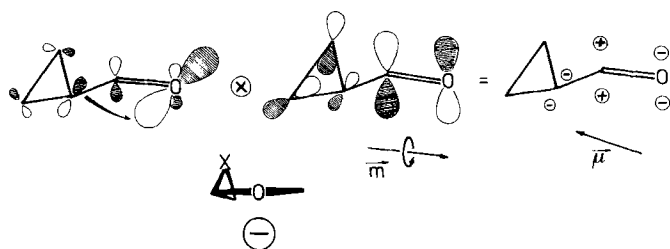


Abb. 17. Der CD der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei chiral angeordnetem Dreiring (Cyclopropan- oder Oxiranring) in „Konjugation“ mit der  $C=O$ -Gruppe. Ähnlich wie in Abb. 16 das p-AO aus  $\pi_2$  an  $C_2$  die Phasenvorzeichen für das n-Orbital determinierte, ist es hier das gleiche p-AO aus den Walsh-Orbitalen des Dreirings. Bei der angegebenen absoluten Konformation resultiert (etwa) antiparallele Einstellung von  $\vec{m}$  und  $\vec{\mu}$ . Die erhaltene Regel, die der Erfahrung entspricht [61], ist unten eingezeichnet.

Eine dazu völlig analoge Betrachtungsweise für solche Ketone, bei denen ein Dreiring (Cyclopropan oder Oxiran) zum Carbonyl „konjugiert“ und chiral angeordnet ist, liefert auch für diese beiden Chromophore das richtige Ergebnis<sup>[61]</sup>, wenn man die Walsh-Orbitale des Dreirings benutzt (Abb. 17).

## 10. CD von Benzolderivaten

Die drei bekannten Absorptionsbanden des Benzols um 260 ( $\alpha$ -), 200 (p-) und 185 nm ( $\beta$ -Bande) werden im allgemeinen<sup>[4]</sup> den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen aus den entarteten HOMOs in die ebenfalls entarteten LUMOs zugeschrieben und gehören dann in der Punktgruppe  $D_{6h}$  des Benzols zu den Rassen

$B_{2u}$ ,  $B_{1u}$  bzw.  $E_{1u}$ . Für die p-Bande wurde auch eine  $E_{2g}$ -Zuordnung vorgeschlagen<sup>[62]</sup>. Allen und Schnepf<sup>[63]</sup> haben durch Vergleich der UV- und CD-Spektren von 1-Methylindan (im Dampfzustand) gezeigt, daß neben diesen drei Banden noch je zwei Banden(systeme) um 217 und 195 nm auftauchen, für die  $E_{1g}$ - und  $E_{2g}$ -Symmetrie wahrscheinlich gemacht werden konnte. In Lösungsspektren kann man ebenfalls diese zusätzlichen Banden sehen, wenn auch meist nicht deutlich. Im folgenden soll nur der CD innerhalb der  $\alpha$ -Bande ausführlicher besprochen werden.

## 11. Der CD der $\alpha$ -Bande des Benzols

Beim Benzol ist der Übergang in den  $B_{2u}$ -Zustand sowohl elektrisch als auch magnetisch verboten. Erst wenn im elektronisch angeregten Zustand zusätzlich auch solche Molekülschwingungen angeregt sind, die die  $D_{6h}$ -Symmetrie verringern, wird dafür ein geringes Übergangsmoment erhalten. Die  $\alpha$ -Bande des Benzols zeigt deshalb eine sehr ausgeprägte vibronische Feinstruktur; der 0–0-Übergang taucht nicht auf. Die  $D_{6h}$ -Symmetrie des  $\pi$ -Systems kann aber auch durch Substitution gestört werden. Konjugation mit  $\pi$ - oder p-Elektronen sowie Hyperkonjugation mit  $\sigma$ -Bindungen generiert daher ebenfalls ein geringes elektrisches Übergangsmoment, und so findet man z. B. im UV-Spektrum des Toluols eine Feinstrukturserie, die beim 0–0-Übergang beginnt, und mindestens eine zweite, die derjenigen beim Benzol entspricht. Für beide Serien von chiral substituierten Benzolderivaten müssen die zugehörigen magnetischen Übergangsmomente erst „gestohlen“ werden, die Vorzeichen der entsprechenden Cotton-Effekte müssen daher nicht gleich sein. Dies kompliziert die CD-Spektren innerhalb der  $\alpha$ -Bande weiter. Ferner können noch „heiße“ Banden auftreten; das sind solche, für die im elektronischen Grundzustand bereits eine Molekülvibration angeregt ist. Auch dafür könnte wieder eine eigene Regel gültig sein. Es empfiehlt sich daher, zunächst – z. B. durch Anwendung geeigneter Abschätzungen<sup>[64, 65]</sup> – die Lage des 0–0-Übergangs zu berechnen und dann nur diese CD-Partialbande zur stereochemischen Korrelation heranzuziehen.

Für chiral monosubstituierte Benzolderivate sowie für Tetrahydronaphthalin und -isochinolin haben wir empirische Sektorregeln für die  $\alpha$ - und p-Bande angegeben<sup>[66]</sup>. Obwohl das Gerüst eines monosubstituierten Benzols zur Punktgruppe  $C_{2v}$  gehört, ist es häufig üblich, zur Charakterisierung der MOs und der Übergänge die entsprechenden irreduziblen Darstellungen des Benzols selbst ( $D_{6h}$ -Symmetrie) zu verwenden. Durch eine solche Monosubstitution erhält der Übergang in den  $B_{2u}$ -Zustand ( $\alpha$ -Bande) ein geringes elektrisches Moment in der Ringebene senkrecht zur Ph–R-Bindung; ein geringes magnetisches Moment entsteht senkrecht zur Ringebene<sup>[64, 65]</sup>. Nach Allen und Schnepf<sup>[63]</sup> ist dem  $B_{2u}$ -Zustand ein Zustand von  $E_{1g}$ -Rasse energetisch benachbart, und dieser ist mit einem magnetischen Übergangsmoment in der Ringebene verknüpft<sup>[15]</sup>, wie es zur Erzeugung eines CD nötig ist. Intrachromophoral kann somit die  $\alpha$ -Bande das  $\vec{\mu}$  aus dem  $B_{2u}$ - und das  $\vec{m}$  aus dem  $E_{1g}$ -Zustand gewinnen. Ein solcher  $E_{1g}$ -Zustand entspricht einem  $\pi \rightarrow \sigma^*$ - oder ( $\sigma \rightarrow \pi^*$ -)Übergang, die zweifache Entartung von Ausgangs- und Zielorbital macht aber eine einfache Ableitung des Vorzeichens des Cotton-Effekts bei chiraler zweiter Sphäre (ähnlich wie in Abb. 11 für Ketone durchgeführt) sehr schwierig. Die experimentell gefun-

dene Sektorregel für die Beiträge einer chiralen dritten Sphäre, welche durch genauere theoretische Berechnungen gestützt wird<sup>[17a]</sup>, läßt sich hingegen wieder verständlich machen (Abb. 18). Eine (z. B. positive) „Restladung“ wird – in gleicher Weise, wie dies bei Ketonen besprochen (vgl. Abb. 13) – wieder eine Mischung der beiden Übergangsmomente (d. h.  $\vec{\mu}$  und die dazu parallele oder antiparallele Komponente von  $\vec{m}$ ) bewirken, wodurch die relativen Vorzeichenverteilungen für die Ladungen des Dipols und des Quadrupols gegeben sind. Das experimentell gefundene Vorzeichen und damit die Richtung von  $\vec{m}$  für den CD der  $\alpha$ -Bande erhält man nur, wenn man vom  $\pi$ - in das  $\sigma^*$ -Orbital anregt<sup>[63]</sup>. Da aber der Anteil interchromophoraler Beiträge zum selben CD nicht bekannt ist, kommt der Darstellung in Abbildung 18 nur Plausibilitätscharakter zu; wir haben daher in den letzten Jahren das Hauptaugenmerk auf die Änderung des CDs durch weitere achirale Substitution am Benzolring gelegt<sup>[67]</sup>. Nach Platt<sup>[64]</sup> läßt sich die Größe der elektrischen Übergangsmomente, die durch Substituenten im Benzol induziert werden, quantitativ durch „q-Werte“ beschreiben, die für zahlreiche Liganden tabelliert sind<sup>[64, 65]</sup>. Bei mehrfacher Substitution sind die Einzelmomente vektoriell zu addieren, auch dann, wenn diese Substituenten achiral sind wie z. B. die in Naturstoffen häufig vorkommenden Gruppen OH, OCH<sub>3</sub>, Alkyl. Die Richtung des Gesamtmoments kann dadurch entscheidend geändert werden, was auch in homochiral analogen Serien durchaus zur Vorzeichenumkehr der CD-Banden führen kann. So ist z. B. der CD innerhalb der  $\alpha$ -Bande von Östradiol und seinem 3-O-Methylether negativ, im entsprechenden Acetat hingegen positiv.

Wir haben mehrere empirische Ansätze ausprobiert<sup>[67]</sup>, um das zu dem in der Ringebeane vorhandenen elektrischen Übergangsmoment  $\vec{\mu}$  coplanare induzierte magnetische Übergangsmoment  $\vec{m}$  mit der Molekülstruktur zu verknüpfen, und dazu eine große Zahl von Modellverbindungen synthetisiert. Experimentell findet man gelegentlich Vorzeichenwechsel, wenn man Benzolderivate, die bereits einen chiralen Substituenten enthalten, mit einer achiralen Gruppe in *p*-, *m*- oder *o*-Position substituiert. Dieser Vorzeichenwechsel hängt von der Art (und damit dem q-Wert) der beiden Gruppen und

Tabelle 1. Vorzeichen des CD der  $\alpha$ -Bande von mono- und disubstituierten Benzolderivaten R\*—Ph' mit einem chiralen Substituenten. Ph' steht für Phenyl und Toly. Oben:  $\alpha$ -D-Glucoside, Mitte: Bornanylderivate, unten: Isoborneol-derivate.

	R*	R*	R*	R*
	+	+	+	+
	+	-	+	-
	+	-	+	+

ihrer relativen Stellung ab. In Tabelle 1 sind diese „Vorzeichenmuster“ für drei Serien aufgeführt. Die Ergebnisse lassen sich

anhand eines einfachen Modells beschreiben, das zu folgenden Formeln führt:

$$R_p = R^* \left[ 1 + (1 - \gamma) \frac{q}{q^*} - \gamma \left( \frac{q}{q^*} \right)^2 \right]$$

$$R_m = R^* \left[ 1 - \frac{1 + \beta}{2} \frac{q}{q^*} + \beta \left( \frac{q}{q^*} \right)^2 \right] \quad (6)$$

$$R_o = R^* \left[ 1 - \frac{1 - \alpha}{2} \frac{q}{q^*} - \alpha \left( \frac{q}{q^*} \right)^2 \right]$$

$R^*$ : Rotationsstärke des chiral monosubstituierten Benzols;  $R_p$ ,  $R_m$  und  $R_o$ : Rotationsstärken der zusätzlich in *p*-, *m*- oder *o*-Stellung achiral substituierten Produkte;  $q^*$  und  $q$ : die  $q$ -Werte für die chirale bzw. die achirale Gruppe. Die für *o*-, *m*- und *p*-Substitution charakteristischen Parameter  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  gehorchen der Einschränkung  $0 \leq \gamma \leq \beta \leq \alpha \leq 1$ . Bis auf wenige *o*-substituierte Derivate, deren Konformation wahrscheinlich anders ist, lassen sich die bekannten CD-Daten richtig beschreiben, wenn man für diese Parameter einen gemeinsamen Wert von 0.7 wählt. Aus dem in der Literatur angegebenen gleichen (positiven) Vorzeichen bei L-Phenylalanin und L-Tyrosin haben wir früher<sup>[66]</sup> geschlossen, daß bei Separation des Chiralitätszentrums vom Benzolring durch eine CH<sub>2</sub>-Gruppe die genannten Parameter ihrem unteren Grenzwert zustreben. Wir fanden jedoch, daß in organischen Lösungsmitteln der CD von L-Phenylalanin negativ ist; diese Aminosäuren verhalten sich demnach wie unsere analogen Modellverbindungen<sup>[67]</sup>.

Die Gleichungen (6) beschreiben also nicht den CD direkt, sondern nur den Einfluß zusätzlicher achiraler Substituenten (Vorzeichenumkehr oder nicht). Ähnliche Einflüsse haben wir auch bei Tetralinen und Tetrahydroisochinolin beobachtet<sup>[66, 67]</sup>. In einer neueren Arbeit<sup>[68]</sup> wird hingegen eine Rechnung durchgeführt, die keinen Einfluß weiterer (achiraler) Substituenten bei solchen Verbindungen zu ergeben scheint. Dabei wurde aber trotz unterschiedlicher Substitution die Lage des Koordinatensystems in der Weise konstant gehalten, daß die

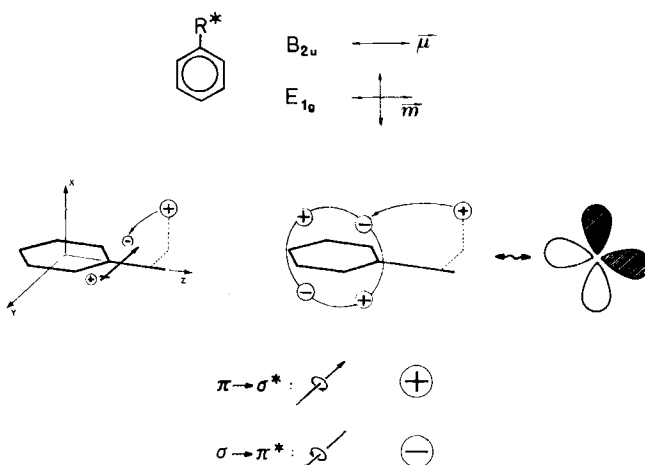


Abb. 18. CD der  $\alpha$ -Bande von Benzolderivaten mit einem chiralen Substituenten (intrachromophoraler Mechanismus). Oben: Einführung einer Gruppe R\* ergibt für die  $B_{2u}$ -Bande ein (schwaches) elektrisches Übergangsmoment in der angegebenen Richtung. Der energetisch benachbarte  $[63]$  Zustand ist von  $E_{1g}$ -Rasse; damit ist ein magnetisches Übergangsmoment in der Ringebeane verknüpft. Mitte: Relative Vorzeichen von  $\vec{\mu}$  und dem Übergangsquadrupol. Der Übergangsquadrupol entspricht der rechts angegebenen Orbitalappen-Vorzeichenverteilung. Bei einem  $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Übergang sind  $\vec{m}$  und  $\vec{\mu}$  parallel, der CD ist positiv; bei einem  $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Übergang wären  $\vec{m}$  und  $\vec{\mu}$  antiparallel, der CD negativ. Der für die angegebene absolute Konformation gefundene positive CD spricht für eine bevorzugte Beteiligung eines  $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Übergangs am  $E_{1g}$ -Zustand.

z-Achse unabhängig vom Substitutionstyp immer mit der C<sub>2</sub>-Achse des nichtaromatischen Ringes zusammenfällt, woraus das zitierte Resultat folgen muß! *Sagiv*<sup>[69]</sup> gibt eine ähnliche Beschreibung des CD von Benzolderivaten wie wir, bei der ebenfalls die zusätzliche Substitution des Chromophors durch achirale Gruppen eine entscheidende Rolle spielt.

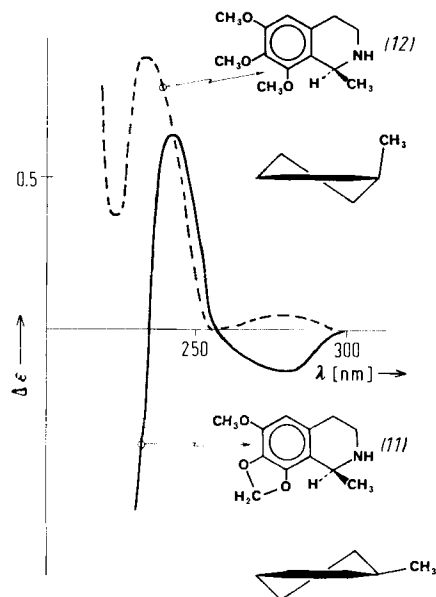


Abb. 19. Der CD oberhalb 220 nm von (–)-Anhalonin (11) und (+)-O-Methyl-anhalonidin (12) gleicher absoluter Konfiguration. Die unter den Formeln angegebenen Projektionen gelten für den kristallinen Zustand wie für die Lösung und sind entlang der C<sub>2</sub>-Achse des Ringsystems (vom Benzolring gegen den Piperideinring) ausgeführt.

Den Regeln für die Cotton-Effekte von chiral monosubstituierten Benzolderivaten haftet auch noch der Mangel an, daß die bevorzugte Konformation der chiralen Seitenkette nicht immer bekannt ist; bei Tetralinen und Tetrahydroisochinolininen hat man in dieser Hinsicht häufig einfachere Verhältnisse, wenn der CD auch dort – wie in allen anderen Fällen – nur die absolute Konformation und nicht die absolute Konfiguration zu bestimmen gestattet. Abbildung 19 zeigt ein schockierendes Beispiel dafür: (–)-Anhalonin (11) und (+)-O-Methyl-anhalonidin (12) haben die gleiche absolute Konfiguration, aber entgegengesetzte Drehwerte bei der NaD-Linie und auch innerhalb der langwelligen Banden entgegengesetzte Cotton-Effekte<sup>[70]</sup>. Der Grund dafür wird aus den Röntgen-Strukturdaten<sup>[70]</sup> deutlich: Bei (11) ist die Methylgruppe quasiäquatorial angeordnet, bei (12) hingegen quasi axial, die Ring-Helicitäten sind für (11) und (12) somit trotz gleicher absoluter Konfiguration entgegengesetzt. Dieser Konformationsunterschied muß auch in Lösung bestehen, wie der CD beweist.

## 12. Ausblick

Die durch Vergleiche an einer Vielzahl von CD-Spektren gewonnenen empirischen Korrelationen zwischen absoluter Konformation und Cotton-Effekt lassen sich heute – in günstigen Fällen durch exakte Rechnung, häufig aber bereits aufgrund einfacher qualitativer MO-Betrachtungen – meist gut verstehen, wenn auch Voraussagen der Vorzeichen nicht immer zweifelsfrei möglich sind. Aus der Kombination von empirischen Regeln und theoretischer Interpretation können aber doch – und wenn auch nur post festum – wertvolle allgemeine Gesetzmäßigkeiten abgelesen werden, aus denen man zumin-

dest die Grenzen der Anwendungsmöglichkeiten ableiten und eventuelle Ausnahmen vorhersagen kann. Die hier angewendete qualitative MO-Betrachtung wird dabei auch in nächster Zukunft noch von Nutzen sein, da ab-initio-Rechnungen – insbesondere bei komplizierten Molekülen – zu aufwendig sind und alle halbempirischen Methoden ebenfalls eine Reihe von Annahmen erfordern. Halbempirische Methoden ergeben zwar Zahlenwerte und nicht nur qualitative Aussagen, doch sind im allgemeinen auch dabei nur die Trends und nicht die absoluten Werte verlässlich. Das qualitative Verfahren kann auch ohne Schwierigkeiten verfeinert werden, z. B. durch Einbeziehung der Konfigurationswechselwirkung<sup>[76]</sup>.

Neben dieser „klassischen“ CD-Messung im Bereich von etwa 180 bis 800 nm hat man in letzter Zeit weitere Methoden entwickelt, deren allgemeine Anwendbarkeit sich aber noch nicht voraussagen läßt. So wurde der Meßbereich sowohl bis unter 140 nm<sup>[63, 71]</sup> als auch ins IR<sup>[3]</sup> erweitert und der CD in der Emissionsstrahlung<sup>[72]</sup> oder das CID in der Raman-Streustrahlung<sup>[73]</sup> erfaßt. Chirale Gastmoleküle können ferner in geeigneten nematischen Mesophasen eine Umwandlung zu cholesterischen Phasen ausgezeichneter Helicität bewirken<sup>[74]</sup>, und die chiroptischen Daten der Wirtsphase im IR ermöglichen Schlüsse auf die absolute Konfiguration der Gastmoleküle. Dabei wird also nicht die chirale Umgebung eines Chromophors untersucht, sondern die Konformation des gesamten Moleküls. Diese Methode sowie CID („Circular Intensity Differential“) mögen in Zukunft vielleicht wertvolle Ergänzungen der klassischen chiroptischen Methoden für die Bestimmung der absoluten Konformation werden.

*Meinen vielen begeisterten Mitarbeitern in Bonn und Bochum sowie zahlreichen Kollegen im In- und Ausland danke ich für die Synthese von Modellverbindungen, Überlassung wertvoller Proben und viele fruchtbare Diskussionen, Herrn E. Kirmayr und Herrn Ing. U. Wagner für gewissenhafte Messungen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung.*

Eingegangen am 12. Juni 1978 [A 270]

- [1] 72. Mitteilung über Circular dichroismus. – 71. Mitteilung: G. Tóth, O. Clauder, S. S. Yemul, G. Snatzke, J. Chem. Soc., im Druck.
- [2] a) Definitionen und Grundlagen sind z. B. zusammengefaßt in F. Ciardelli, P. Salvadori: *Fundamental Aspects and Recent Developments in ORD and CD*. Heyden, London 1973; b) ausführlichste neue Übersicht über die Anwendung der chiroptischen Methoden: M. Legrand, M. J. Rougier in H. B. Kagan: *Stereochemistry, Fundamentals and Methods*. Vol. 2. Thieme, Stuttgart 1977, S. 33.
- [3] Siehe z. B. G. Holzwarth, E. C. Hsu, H. S. Mosher, T. R. Faulkner, A. Moscovitz, J. Am. Chem. Soc. 96, 251 (1974); L. A. Nafie, T. A. Keiderling, P. J. Stephens, *ibid.* 98, 2715 (1976).
- [4] Siehe z. B. H. H. Jaffé, M. Orchin: *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. Wiley, New York 1962; J. N. Murrell: *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*. Methuen, London 1963.
- [5] Zur Anwendung der Gruppentheorie auf die Spektroskopie vgl. z. B. J. M. Hollas: *Die Symmetrie von Molekülen*. deGruyter, Berlin 1975. Als reine Formelsammlung ist sehr geeignet: J. A. Salthouse, M. J. Ware: *Point Group Character Tables and Related Data*. Cambridge University Press, Cambridge 1972.
- [6] Die Theorie des CD ist ausführlich dargestellt bei D. J. Caldwell, H. Eyring: *The Theory of Optical Activity*. Wiley, New York 1971; vgl. auch A. D. Buckingham, P. J. Stiles, *Acc. Chem. Res.* 7, 258 (1974); J. A. Schellman, *Chem. Rev.* 75, 323 (1975).
- [7] Einfache Rechnungen findet man z. B. in E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*. Verlag Chemie, Weinheim 1968. Die formale MO-Multiplikation erwähnt H. Labhart: *Einführung in die Physikalische Chemie. Teil V, Molekülspektroskopie*. Springer, Berlin 1975.
- [8] Vgl. dazu auch z. B. F. S. Mason, *Quart. Rev.* 17, 20 (1963).
- [9] Vgl. dazu z. B. die Beschreibung der optischen Aktivität: W. Kauzmann: *Quantum Chemistry*. Academic Press, New York 1957.

- [10] W. Moffitt, A. Moscovitz, *J. Chem. Phys.* 30, 648 (1959).
- [11] A. Moscovitz, *Tetrahedron* 13, 48 (1961); A. Moscovitz, K. Mislow, M. A. W. Glass, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1945 (1962).
- [12] W. Kuhn, *Trans. Faraday Soc.* 46, 293 (1930).
- [13] G. Snatzke, *Tetrahedron* 21, 413, 421, 439 (1965); G. Snatzke, F. Snatzke in [2a], S. 173.
- [14] Siehe z.B. R. K. Hill, J. W. Morgan, *J. Org. Chem.* 33, 927 (1968).
- [15] Ketone: a) A. Moscovitz, *Adv. Chem. Phys.* 4, 67 (1962); b) Y.-H. Pao, D. P. Santry, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4157 (1966); c) E. G. Höhn, O. E. Weigang, Jr., *J. Chem. Phys.* 48, 1127 (1968); d) T. D. Bouman, A. Moscovitz, *ibid.* 48, 3115 (1968); e) T. D. Bouman, D. A. Lightner, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3145 (1976).
- [16] Disulfide: J. Linderberg, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2619 (1970); J. Webb, R. W. Strickland, F. S. Richardson, *ibid.* 95, 4775 (1973); D. B. Boyd, *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Biol. Symp.* No. 1, 13 (1974).
- [17] Benzol: a) H. Dickerson, F. S. Richardson, *J. Phys. Chem.* 80, 2686 (1976); b) O. Červinka, M. Král, P. Malon, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 41, 2406 (1976).
- [18] Konjugierte Diene: E. Charney, *Tetrahedron* 21, 3127 (1965); J. S. Rosenfield, E. Charney, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3209 (1977).
- [19] Allene: D. Haase, E. Ruch, *Theor. Chim. Acta* 29, 247 (1973); H. Dickerson, S. Ferber, F. S. Richardson, *ibid.* 42, 333 (1976).
- [20] Lactone: F. S. Richardson, N. Cox, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1975, 1240; F. S. Richardson, W. Pitts, *ibid.* 1975, 1276.
- [21] Azide: C. Djerassi, A. Moscovitz, K. Ponsold, G. Steiner, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 347 (1967).
- [22] Thioether: J. S. Rosenfield, A. Moscovitz in [2a], S. 41; S. Hagishita, K. Kuriyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1974, 686.
- [23] Biopolymere: I. Tinoco, Jr., *Adv. Chem. Phys.* 4, 113 (1962); P. M. Bayley, E. B. Nielsen, J. A. Schellman, *J. Phys. Chem.* 73, 228 (1969); R. W. Woody, *J. Chem. Phys.* 49, 4797 (1968); I. Tinoco, Jr., R. W. Woody, D. F. Bradley, *ibid.* 38, 1317 (1963).
- [24] Pyridin: C.-Y. Yeh, F. S. Richardson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 72, 331 (1976).
- [25] Ethylen: A. F. Drake, S. F. Mason, *Tetrahedron* 33, 937 (1977).
- [26] Anorganische Komplexe: z.B. S. F. Mason, R. H. Seal, *Mol. Phys.* 31, 755 (1976); C.-Y. Yeh, F. S. Richardson, *Inorg. Chem.* 15, 682 (1976).
- [27] H. Bock, *Angew. Chem.* 89, 631 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 613 (1977); J. W. Rabalais: *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*. Wiley, New York 1977; C. R. Brundle, A. D. Baker: *Electron Spectroscopy*. Vol. I. Academic Press, London 1977.
- [28] J. A. Schellman, *Acc. Chem. Res.* 1, 144 (1968).
- [29] A. S. Dawydow, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 18, 210 (1948).
- [30] N. Harada, S.-M. Lai Chen, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5345 (1975).
- [31] Vgl. U. Nagai, *Kagaku no Ryoiki* 31, 28 (1977).
- [32] G. Wagnière, W. Hug, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4765; *Tetrahedron* 28, 1241 (1972).
- [33] E. Thom, A. T. Christensen, *Acta Crystallogr. B* 27, 794 (1971).
- [34] V. Rogić, Ž. Ružić-Toroš, B. Kojić-Prodić, N. Pravić, *Acta Crystallogr. B* 33, 3737 (1977).
- [35] Siehe z.B. I. Fleming: *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Wiley, London 1976, S. 44.
- [36] T. Sticzay, V. Bilik, Š. Kučař, *Chem. Zvesti* 24, 203 (1970) und eigene Messungen.
- [37] Siehe z.B. P. H. Laur in A. Senning: *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*. Vol. III. Marcel Dekker, New York 1972, S. 91.
- [38] M. Carmack, L. A. Neubert, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 7134 (1967); R. M. Dodson, V. C. Nelson, *J. Org. Chem.* 33, 3966 (1968); G. Claeson, *Acta Chem. Scand.* 22, 2429 (1968).
- [39] U. Ludescher, R. Schwyzler, *Helv. Chim. Acta* 54, 1637 (1971).
- [40] M. Koreeda, N. Harada, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 266 (1974).
- [41] J. Tanaka, *Nippon Kagaku Zasshi* 79, 1114, 1379 (1958).
- [42] Vgl. z.B. die Röntgen-Strukturanalyse eines Zuckertribenzoats: F. W. Lichtenhaler, T. Sakakibara, E. Oeser, *Carbohydr. Res.* 59, 47 (1977).
- [43] G. Haas, P. B. Hulbert, W. Klyne, V. Prelog, G. Snatzke, *Helv. Chim. Acta* 54, 491 (1971).
- [44] G. P. Powell, J. Hudec, *Chem. Commun.* 1971, 806; M. T. Hughes, J. Hudec, *ibid.* 1971, 805; M. R. Giddings, E. E. Ernstbrunner, J. Hudec, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 956.
- [45] E. Ruch, A. Schönhofer, *Theor. Chim. Acta* 10, 91 (1968); 19, 225 (1970); E. Ruch, *Acc. Chem. Res.* 5, 49 (1972); *Angew. Chem.* 89, 67 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 65 (1977).
- [46] J. A. Schellman, *J. Chem. Phys.* 44, 55 (1966).
- [47] D. C. Moule, A. D. Walsh, *Chem. Rev.* 75, 67 (1975).
- [48] G. Wagnière, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3937 (1966).
- [49] W. Moffitt, R. B. Woodward, A. Moscovitz, W. Klyne, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4013 (1961).
- [50] M. V. Vol'kenshtein, M. P. Kruchek, *Opt. Spektrosk. (russ.)* 9, 243 (1960).
- [51] N. D. Epitotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. L. Yates, F. Bernardi, *Top. Curr. Chem.* 70, 1 (1977).
- [52] M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty: *The PMO Theory of Organic Chemistry*. Plenum Press, New York 1975.
- [53] C. Djerassi, W. Klyne, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 48, 1093 (1962).
- [54] E. E. Ernstbrunner, M. R. Giddings, J. Hudec, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 953.
- [55] G. Snatzke, B. Ehrig, H. Klein, *Tetrahedron* 25, 5601 (1969); H. J. C. Jacobs, E. Havinga, *ibid.* 28, 135 (1972).
- [56] P. Welzel, I. Muther, K. Hober, F.-J. Witteler, T. Hartwig, G. Snatzke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1978, 1333.
- [57] G. Snatzke, Gy. Hajós, *Heterocycles* 5, 299 (1976); in B. Pullman, N. Goldblum: *Excited States in Organic Chemistry and Biochemistry*. Reidel, Dordrecht 1977, S. 295.
- [58] W. Klyne, D. N. Kirk, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1483.
- [59] W. Nagata, Y. Hayase, *J. Chem. Soc. C* 1969, 460.
- [60] K. Kuriyama, Fußnote in [59], S. 461.
- [61] K. Schaffner, G. Snatzke, *Helv. Chim. Acta* 48, 347 (1965); C. Djerassi, W. Klyne, T. Norin, G. Ohloff, E. Klein, *Tetrahedron* 27, 163 (1965); M. Legrand, R. Viennet, J. Caumartin, *C. R. Acad. Sci.* 252, 2378 (1966).
- [62] Vgl. z.B. P. B. Visscher, L. M. Falicov, *J. Chem. Phys.* 52, 4217 (1970).
- [63] S. D. Allen, O. Schnepf, *J. Chem. Phys.* 59, 4547 (1973).
- [64] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* 17, 484 (1949); 19, 263 (1951).
- [65] J. Petruska, *J. Chem. Phys.* 34, 1120 (1961); P. E. Stevenson, *J. Mol. Spectrosc.* 15, 220 (1965).
- [66] G. Snatzke, P. C. Ho, *Tetrahedron* 27, 3645 (1971); G. Snatzke, M. Kajtar, F. Werner-Zamojska, *ibid.* 28, 281 (1972); G. Snatzke, M. Kajtar, F. Snatzke in [2a], S. 148.
- [67] H. Dorcal-Matheliev, Badrudin, J. Hollweg, A. Steinmetz, U. Rudolph, *Dissertationen, Universität Bochum* 1975, 1976, 1975, 1976 bzw. 1979.
- [68] J. Cymerman Craig, S.-Y. C. Lee, R. K. P. Chan, I. Y.-F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7996 (1977).
- [69] J. Sagiv, *Tetrahedron* 33, 2315 (1977).
- [70] A. Bossi, J. F. Blount, J. O'Brien, S. Teitel, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6248 (1971).
- [71] O. Schnepf, S. Allen, E. F. Pearson, *Rev. Sci. Instrum.* 41, 1136 (1970); W. C. Johnson, Jr., *ibid.* 42, 1283 (1971); E. S. Pysh in B. Pullman, N. Goldblum: *Excited States in Organic Chemistry and Biochemistry*. Reidel, Dordrecht 1977, S. 409.
- [72] Siehe z.B. D. H. Turner, I. Tinoco, Jr., M. Maestre, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4340 (1974); H. G. Brittain, F. S. Richardson, *ibid.* 98, 5858 (1976).
- [73] Vgl. z.B. L. D. Barron, A. D. Buckingham, *Mol. Phys.* 20, 1111 (1971); L. D. Barron, M. P. Bogaard, A. D. Buckingham, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 603 (1973); W. Hug, S. Kint, G. F. Bailey, J. R. Scherer, *ibid.* 97, 5589 (1975); L. D. Barron, *Tetrahedron* 34, 607 (1978).
- [74] Siehe z.B. E. H. Korte, S. Bualek, B. Schrader, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78, 876 (1974); H. Stegemeyer, K.-J. Mainusch, *Naturwissenschaften* 58, 599 (1971).
- [75] G. Snatzke, G. Eckhardt, *Tetrahedron* 24, 4543 (1968).
- [76] G. Snatzke, *Pure Appl. Chem.*, im Druck.