

Notizen

Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, XL¹⁾

Theoretische Deutung der Charge-Transfer-Absorptionen von *syn*- und *anti*-Donor-Acceptor-Metacyclophanen

Helmut Vogler*, Lothar Schanne und Heinz A. Staab

Abteilung Organische Chemie, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 16. April 1984

Electron Donor-Acceptor Compounds, XL¹⁾

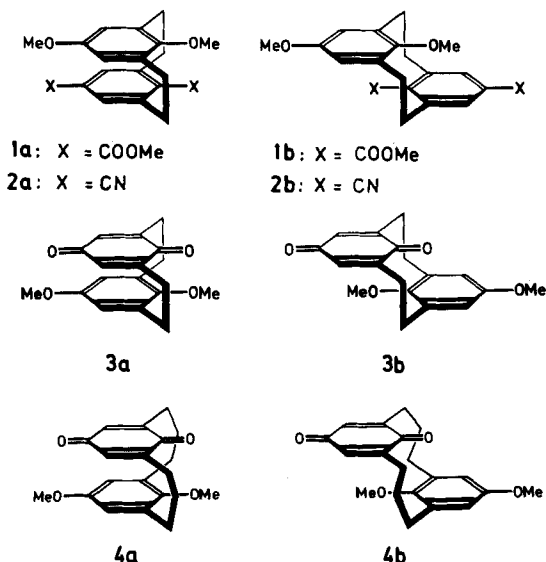
Theoretical Explanation of Charge-Transfer Absorptions of *syn*- and *anti*-Donor-Acceptor Metacyclophanes

The similarity of charge-transfer absorptions which in spite of the very different donor-acceptor arrangement has been observed for *syn-anti* isomeric donor-acceptor metacyclophanes (**1**–**4**) is explained by the aid of simple theoretical considerations.

Bei Elektron-Donor-Acceptor-Paracyclophanen, z.B. bei den Diastereomeren-Paaren der Chinhydrone der [2.2]- und [3.3]Paracyclophan-Reihe²⁾, wurden große Unterschiede in Lage und Intensität der längstwelligen Absorptionen im Elektronenanregungsspektrum, der Charge-Transfer(CT)-Banden, durch Vergleich der Isomeren mit pseudogeminaler und pseudoortho-Anordnung von Donor D und Acceptor A beobachtet. Diese Orientierungsabhängigkeit der CT-Banden ließ sich durch einfache Hückel-Theorie³⁾ und π -elektronische Verfahren mit expliziter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung⁴⁾ befriedigend erklären. Die Unterschiede in Wellenlängen und Extinktionskoeffizienten der CT-Banden ergeben sich aus der beim pseudoortho-Isomeren im Vergleich zur entsprechenden pseudogeminalen Verbindung geringeren transanularen Wechselwirkung zwischen den für die CT-Bande maßgeblichen Grenzorbitalen von Donor und Acceptor.

Bei den kürzlich dargestellten *syn-anti*-Isomerenpaaren **1a/1b**⁵⁾, **2a/2b**⁵⁾, **3a/3b**¹⁾ und **4a/4b**⁶⁾ der [2.2]- und [3.3]Metacyclophane unterscheidet sich die gegenseitige Anordnung von Donor und Acceptor beträchtlich. Aufgrund der größeren räumlichen Trennung von Donor und Acceptor in den *anti*-Isomeren erwartet man bei diesen zunächst eine kleinere transanuläre Wechselwirkung und somit – etwa aufgrund des auf die „no-bond“- und die „dative“ Funktion $\Psi(\text{DA})$ und $\Psi(\text{D}^+\text{A}^-)$ beschränkten einfachsten Mulliken-Modells⁷⁾ – auch die kleinere Wellenlänge und Intensität der CT-Bande. Tatsächlich absorbieren jedoch die *syn-anti*-Isomerenpaare bei nahezu gleichen Wellenlängen, und der Extinktionskoeffizient ist bei den *anti*-Isomeren bedeutend größer (**1**, **2**, **4**)^{5,6)} oder zumindest sehr ähnlich wie bei dem *syn*-Isomeren (**3**)¹⁾.

Es war interessant zu untersuchen, ob sich mit Hilfe einfacher MO-Theorie diese erstaunlichen experimentellen Beobachtungen erklären lassen. Hierzu haben wir Hückel-Rechnungen⁸⁾ durchgeführt, deren Resultate in Tab. 1 wiedergegeben sind. Diesen Rechnungen wurden idealisierte



Tab. 1. Berechnete Orbitalenergieänderungen $\Delta\epsilon_h$ und $\Delta\epsilon_l$, Orbitalenergie differenzen $\epsilon_l - \epsilon_h$ (in eV), entsprechende Wellenlängen λ (nm), Dipolstärken d und deren kartesische Komponenten (in Debye²) sowie experimentelle Absorptionsmaxima λ_{\max} (in nm) und Extinktionskoeffizienten $\log \epsilon$ der längstwelligen Bande im Elektronenanregungsspektrum der *syn/anti*-Isomeren von **1–4**. Ferner sind die Wechselwirkungsterme W_{hl}^{DA} und W_{hl}^{DA} (in eV) gegeben

Cyclophan	Berechnete Werte										Experimentelle Werte		
	$\Delta\epsilon_h$	$\Delta\epsilon_l$	$\epsilon_l - \epsilon_h$	λ	d_x	d_y	d_z	d	W_{hl}^{DA}	W_{hl}^{DA}	λ_{\max}	$\log \epsilon$	Lit.
1a	0.166	-0.069	3.503	354	2.4	0.2	0.0	2.6	0.27	0.01	335	3.3	5)
1b	0.199	-0.003	3.536	350	9.7	0.2	0.2	10.1	0.32	0.15	327	3.8	
2a	0.179	-0.058	3.118	397	4.1	0.	0.0	4.2	0.29	0.02	375	2.9	
2b	0.217	0.021	3.158	392	11.7	0.	0.4	12.1	0.35	0.21	325	3.8	
3a	0.012	0.028	2.980	416	0.2	0.	1.6	1.8	0.03	0.24	390	3.3	1)
3b	0.004	0.006	2.966	418	0.7	0.	1.2	1.9	0.02	0.24	395	3.2	
4a	-0.004	0.019	2.979	416	0.0	0.	1.4	1.5	0.01	0.20	402	3.4	6)
4b	-0.001	0.005	2.963	418	1.1	0.	0.7	1.8	0.03	0.17	402	3.5	

geometrische Modelle⁹⁾ zugrunde gelegt. Anders als das pseudogeminale und das pseudoortho-Isomere von Paracyclophanen unterscheiden sich das *syn*- und *anti*-Metacyclophan nicht nur in der gegenseitigen Orientierung von Donor und Acceptor, sondern auch in anderen geometrischen Parametern, z. B. in Art und Ausmaß der Deformation der konjugierten Untersysteme, so daß unseren berechneten Größen höchstens semiquantitative Bedeutung zugemessen werden kann. Wir stellen jedoch fest, daß die numerischen Ergebnisse sowohl hinsichtlich der Lage der Absorptionen (vgl. λ mit λ_{\max}) als auch der Absorptionsintensitäten (vgl. Dipolstärken d mit Extinktionskoeffizienten $\log \epsilon$) gut mit den experimentellen Daten in Einklang stehen. Lediglich bei **2** ergibt unsere einfache Rechnung eine gegenüber dem *syn*-Isomeren zu langwellige Absorption bei der *anti*-Verbindung. Allerdings ist zu beachten, daß das für **2a** in Tab. 1 angegebene experimentelle λ_{\max} ungenau ist, da **2a** nicht vollständig frei von **2b** erhalten werden konnte⁵⁾.

Im Rahmen des Hückel-Modells wird die längstwellige Elektronenanregungsbande durch den Übergang $\Phi_h \rightarrow \Phi_l$ vom höchsten besetzten Orbital (HOMO) Φ_h ins tiefste virtuelle Orbital (LUMO) Φ_l hervorgerufen. Auch bei expliziter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung ist die längstwellige Bande von Donor-Acceptor-Systemen meist durch die HOMO \rightarrow LUMO-Anregung dominiert, so lange diese nicht mit lokalen Anregungen gleicher Symmetrie im Donor oder Acceptor nahezu entartet ist. Dies wird bei ausreichend guten Donoren und Acceptoren jedoch kaum der Fall sein (vgl. Lit.⁴⁾), was auch durch entsprechende Rechnungen bestätigt wird¹⁰⁾. Wir haben früher gezeigt^{3,4)}, daß beim pseudogeminalen Paracyclophan-Chinhydron auch der energetisch zweitniedrigste Übergang $\Phi_{h-1} \rightarrow \Phi_l$ in geringem Maße zur Intensität der CT-Bande beiträgt; deren Lage und Extinktionskoeffizient wird jedoch im wesentlichen durch die $\Phi_h \rightarrow \Phi_l$ -Anregung bestimmt. Aufgrund unserer Rechnungen nehmen wir an, daß dies auch bei den *syn*-Phanen **1a**, **2a**, **3a** und **4a** und erst recht bei den *anti*-Verbindungen **1b**, **2b**, **3b** und **4b** der Fall sein wird.

Die transanulare Wechselwirkung¹¹⁾ zwischen Donor und Acceptor führt zu einem kovalenten Mischen zwischen Donor- und Acceptororbitalen Φ_l^D und Φ_k^A mit Orbitalenergien ϵ_l^D und ϵ_k^A aufgrund eines nicht verschwindenden Wechselwirkungsintegrals $W_{ik}^{DA} = |\langle \Phi_l^D | W | \Phi_k^A \rangle|$, wobei W den Operator der transanularen Wechselwirkung darstellt. In 2. störungstheoretischer Ordnung ist die kovalente Mischung von Φ_l^D und Φ_k^A um so bedeutender, je größer $(W_{ik}^{DA})^2 |\epsilon_k^A - \epsilon_l^D|^{-1}$ ist. In sehr guter Näherung kann man für die Grenzorbitale des Phans schreiben

$$\Phi_h \cong (1 + \delta^2)^{-1/2} (\Phi_h^D + \delta \Phi^A), \quad \Phi_l \cong (1 + v^2)^{-1/2} (\Phi_l^A + v \Phi^D) \quad (1)$$

wobei Φ^A und Φ^D Linearkombinationen von Acceptor- und Donororbitalen darstellen¹²⁾ und $\delta^2, v^2 \ll 1$. Für die zugehörigen Orbitalenergien gilt

$$\epsilon_h = \epsilon_h^D + \Delta\epsilon_h, \quad \epsilon_l = \epsilon_l^A + \Delta\epsilon_l \quad (2)$$

wobei $\Delta\epsilon_h > 0$ ($\Delta\epsilon_h < 0$), falls Φ^A vorwiegend aus besetzten (virtuellen) Acceptororbitalen, und $\Delta\epsilon_l > 0$ ($\Delta\epsilon_l < 0$), falls Φ^D vorwiegend aus besetzten (virtuellen) Donororbitalen besteht.

Je nach dem Vorzeichen von $\Delta\epsilon_h$ und $\Delta\epsilon_l$ kann man die in Abb. 1 gezeigten vier Fälle für das Grenzorbitalenergieauschema des Phans ohne und mit transanularer Wechselwirkung unterscheiden. Die Anregungsenergie der längstwelligen Bande ist wegen (2) durch $\epsilon_l - \epsilon_h = (\epsilon_l^A - \epsilon_h^D) + (\Delta\epsilon_l - \Delta\epsilon_h)$ gegeben. Im Falle 1 wird die CT-Bande hypsochrom, im Falle 2 bathochrom verschoben. Bei Fall 3 und 4 kann die transanulare Wechselwirkung sowohl hypso- als auch bathochrome Verschiebung bewirken.

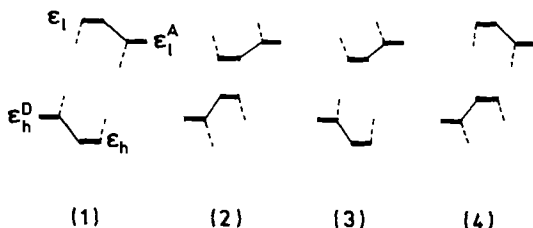


Abb. 1. HOMO/LUMO-Orbitalenergieschemata

Die Phane **2**, **3** und **4** gehören im Rahmen einer π -elektronischen Betrachtung zur Punktgruppe C_s , bei **1** ist die C_s -Symmetrie durch die CO_2Me -Substituenten leicht gestört. Unter C_s -Symmetrie gehören Φ_h^D , Φ_h^A und Φ_l^A zur gleichen irreduziblen Darstellung und können deshalb miteinander

wechselwirken. Die Wechselwirkung $\Phi_h^D \leftrightarrow \Phi_h^A$ führt zu einem $\Delta\epsilon_h > 0$, während die von $\Phi_h^D \leftrightarrow \Phi_l^A$ zu einem negativen $\Delta\epsilon_h$ und einem positiven $\Delta\epsilon_l$ führt. Wie die Tab. 1 zeigt, findet sich ein $\Delta\epsilon_l > 0$ nur bei **2b**, **3a/b** und **4a/b**, d. h. bei den anderen Verbindungen sind Wechselwirkungen von Φ_h^A mit virtuellen Donororbitalen von größerer Bedeutung als die von $\Phi_h^D \leftrightarrow \Phi_l^A$. Allerdings sehen wir, daß $\Delta\epsilon_l$ um so größer ist, je größer W_{hl}^{DA} ist. Die HOMO's Φ_h^D und Φ_h^A des Donors und der Acceptoren in **1–4** sind energetisch sehr ähnlich, und deren Orbitalenergiedifferenz ist wesentlich kleiner (Größenordnung von 0.5 eV) als die von Φ_h^D und Φ_l^A (Größenordnung 3 eV). Die großen W_{hh}^{DA} -Integrale bei **1** und **2** führen somit zu einer beträchtlichen Destabilisierung ($\Delta\epsilon_h > 0$) des HOMO's des Phans. Bei **1a/b**, **2a** ist Fall 2, bei **2b**, **3a/b** Fall 4 und nur bei **4a/b** ist Fall 1 realisiert, der sich bei dominierender $\Phi_h^D \leftrightarrow \Phi_l^A$ -Wechselwirkung ergibt.

Betrachten wir nun die Unterschiede zwischen *syn*- und *anti*-Metacyclophanen. Während bei den *syn*-Verbindungen **1a** und **2a** das Wechselwirkungsintegral W_{hl}^{DA} unbedeutend ist, trifft dies nicht bei den entsprechenden *anti*-Isomeren **1b** und **2b** zu. Dadurch erklärt sich das größere $\Delta\epsilon_l$ bei letzteren. Auch W_{hh}^{DA} ist bei diesen *anti*-Verbindungen etwas größer als bei den zugehörigen *syn*-Phanen, so daß auch $\Delta\epsilon_h$ bei **1b** und **2b** größer ist als bei **1a** und **2a**. Da bei **1** und **2** beim Übergang vom *syn*- zum *anti*-Phan HOMO und LUMO destabilisiert werden, hängt das Verhältnis der Lagen der CT-Banden davon ab, was stärker destabilisiert wird, HOMO oder LUMO. Bei den Chinhydronen **3** und **4** sind W_{hh}^{DA} und W_{hl}^{DA} von *syn*- und *anti*-Isomeren nicht sehr verschieden, und so resultiert die nahezu übereinstimmende Lage der CT-Bande bei den Isomeren.

Bei **3** und **4** ist die transanulare Wechselwirkung zwischen Φ_h^D und Φ_h^A bzw. Φ_h^D und Φ_l^A bei der *syn*- und *anti*-Verbindung etwa gleich groß, bei **1** und **2** ist sie beim *anti*-Phan sogar noch größer als beim *syn*-Isomeren. Wie läßt sich dieses unerwartete Ergebnis erklären? Bei den *syn*-Metacyclophanen liegen wie bei den Paracyclophanen die Kohlenstoffatome der Sechsringe von Donor und Akzeptor angenähert auf Deckung übereinander. Wegen ihrer numerischen Eigenschaften¹³⁾ sind für die transanulare Wechselwirkung nur die Resonanzintegrale zwischen direkt übereinanderstehenden Sechsringatomen von Bedeutung. Diese Resonanzintegrale werden alle etwa gleich groß angenommen, und demzufolge wird die Größe von W_{hh}^{DA} oder W_{hl}^{DA} durch die Summe der Produkte der Koeffizienten der Orbitale Φ_h^D und Φ_h^A oder Φ_l^A an den direkt übereinander stehenden Sechsring-Kohlenstoffatomen bestimmt^{14,15)}. Bei den *anti*-Metacyclophanen tritt nur noch ein transanulares Resonanzintegral zwischen den Sechsringatomen von Donor und Akzeptor auf, da hier nur je ein Atom (näherungsweise) übereinanderstehen. Die Größe von W_{hh}^{DA} und W_{hl}^{DA} wird somit durch das Produkt der Orbitalkoeffizienten an diesen beiden Atomen bestimmt. Tatsächlich ist die transanulare Wechselwirkung bei den *anti*-Phanen **1b** und **2b** noch etwas größer, als man aufgrund dieses Koeffizientenproduktes erwarten würde, da zwischen einigen Donorsechsringatomen und der über dem Donorsechsring liegenden CN- oder CO₂Me-Gruppe ebenfalls signifikante Resonanzintegrale auftreten.

In Abb. 2 sind die Grenzorbitale des Donors und der Acceptoren der Phane **1–3** sowie die Koeffizientenprodukte für die $\Phi_h^D \leftrightarrow \Phi_h^A$ - und $\Phi_h^D \leftrightarrow \Phi_l^A$ -Wechselwirkung schematisch darstellt. Bei den *syn*-Phanen **1a** und **2a** folgt sofort aus der unterschiedlichen Knotenstruktur von Φ_h^A und Φ_l^A , daß W_{hh}^{DA} groß sein wird, während W_{hl}^{DA} nahezu verschwindet (ohne Störung durch die Methylenbrücken wäre $W_{hl}^{DA} = 0$ so wie auch bei den entsprechenden Paracyclophanen¹⁶⁾). Gerade umgekehrt ist es bei den *syn*-Phanen **3a** und **4a**; hier ist W_{hh}^{DA} klein (ohne Methylenbrücken wäre $W_{hh}^{DA} = 0$). Bei den *anti*-Phanen **1b** und **2b** ergeben sich für beide Orbitalwechselwirkungen, bei **3b** und **4b** aber nur für $\Phi_h^D \leftrightarrow \Phi_l^A$ große Koeffizientenprodukte. Obwohl natürlich die Summen der Koeffizientenprodukte für $\Phi_h^D \leftrightarrow \Phi_h^A$ (**1a**, **2a**) bzw. $\Phi_h^D \leftrightarrow \Phi_l^A$ (**3a**, **4a**) größer sind als das Koeffizientenprodukt bei den *anti*-Phanen, führt letzteres zusammen mit den in Abb. 2 nicht berücksichtigten Resonanzintegralen zu einem größeren W_{hh}^{DA} (**1**, **2**) bzw. ähnlichem W_{hl}^{DA} (**3**, **4**), da wegen des sehr viel kleineren Abstandes zwischen den beiden im *anti*-Phan übereinanderstehenden Atomen das Resonanzintegral numerisch sehr viel größer ist als in den *syn*-Metacyclophanen.

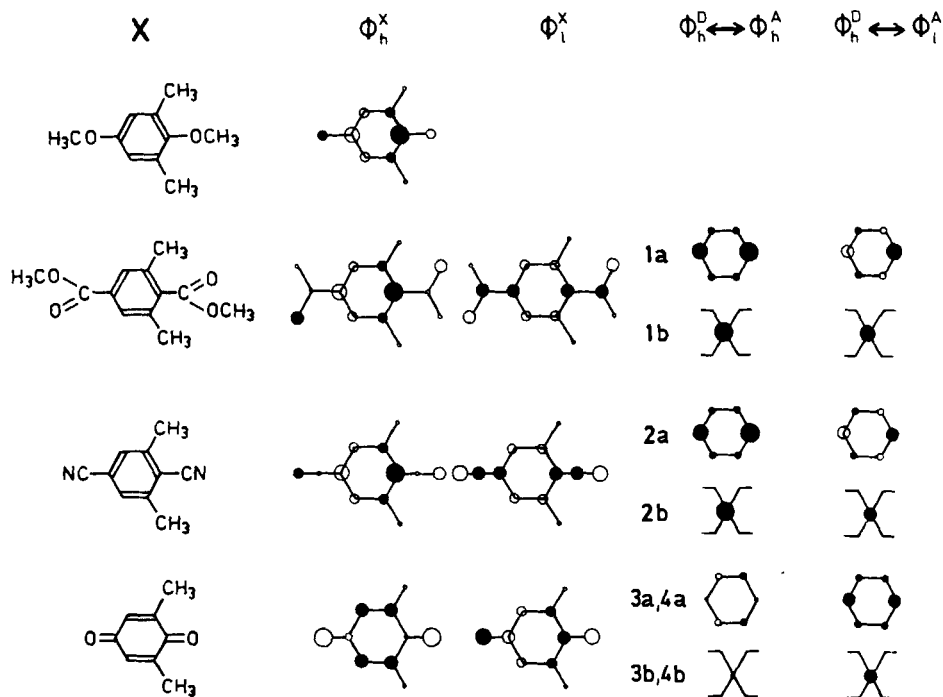


Abb. 2. Grenzorbitale Φ_h^X und Φ_l^X des Donors ($X = D$) und der Acceptoren ($X = A$) der Phane 1–4 und schematische Darstellung der Produkte der Koeffizienten an übereinanderstehenden Kohlenstoffatomen von Donor und Acceptor der Orbitale Φ_h^D und Φ_h^A bzw. Φ_h^D und Φ_l^A

Die Extinktionskoeffizienten sind proportional zur Dipolstärke d , die sich für die $\Phi_h \rightarrow \Phi_l$ -Anregung gemäß $d = e^2 \sum_{u=x,y,z} \langle \Phi_h | u | \Phi_l \rangle^2$ berechnet. Die kartesischen Koordinaten x , y und z wurden so gewählt, daß xz die Spiegelebene der C_s -Punktgruppe definiert und die z -Achse senkrecht auf den Sechsringen steht.

Ohne transannuläre Wechselwirkung ist in (1) $\delta = \nu = 0$ und somit $d = e^2 \sum_u \langle \Phi_h^D | u | \Phi_l^A \rangle^2 = 0$ im Rahmen der ZDO-Näherung¹⁷⁾, d. h. die reine CT-Anregung $\Phi_h^D \rightarrow \Phi_l^A$ ist verboten. Erst das (u. U. geringe) kovalente Mischen der Orbitale Φ_h^D und Φ_l^A mit Φ_h^A und Φ_l^D führt zu einem erlaubten $\Phi_h \rightarrow \Phi_l$ -Übergang. Da HOMO und LUMO bei 1–4 zur gleichen irreduziblen Darstellung gehören, ist der $\Phi_h \rightarrow \Phi_l$ -Übergang xz -polarisiert.

Bei 1 tritt wegen der durch die CO_2Me -Substituenten gestörten Symmetrie noch eine y -Komponente auf, die jedoch einerseits klein und andererseits für *syn*- und *anti*-Verbindung nicht signifikant verschieden ist, so daß wir auf ihre Diskussion verzichten wollen. Mit (1) folgt für die Dipolstärke d bis zur 2. Ordnung in δ und ν $d = d_x + d_z$ mit $d_u = e^2 (\delta \langle \Phi_h^D | u | \Phi_l^D \rangle + \nu \langle \Phi_l^A | u | \Phi_h^A \rangle)^2$ bzw. für *syn*- und *anti*-Phan

$$d_{\text{syn}} = e^2 (\nu_{\text{syn}} \langle \Phi_h^D | \Phi_{\text{syn}}^D \rangle - \delta_{\text{syn}} \langle \Phi_h^A | \Phi_{\text{syn}}^A \rangle)^2 Z_{\text{syn}}^2 / 4 + e^2 (\nu_{\text{syn}} \langle \Phi_h^D | x - x_D | \Phi_{\text{syn}}^D \rangle + \delta_{\text{syn}} \langle \Phi_l^A | x - x_A | \Phi_{\text{syn}}^A \rangle)^2 \quad (3a)$$

$$d_{\text{anti}} = e^2 (\nu_{\text{anti}} \langle \Phi_h^D | \Phi_{\text{anti}}^D \rangle - \delta_{\text{anti}} \langle \Phi_l^A | \Phi_{\text{anti}}^A \rangle)^2 (X^2 + Z_{\text{anti}}^2) / 4 + e^2 (\nu_{\text{anti}} \langle \Phi_h^D | x - x_D | \Phi_{\text{anti}}^D \rangle + \delta_{\text{anti}} \langle \Phi_l^A | x - x_A | \Phi_{\text{anti}}^A \rangle)^2 \quad (3b)$$

Hier ist X die gegenseitige Verschiebung der Sechsringmittelpunkte im *anti*-Phan, und x_D bzw. x_A sind die x -Koordinaten der Sechsringmittelpunkte von Donor und Acceptor, d. h. $X = |x_D - x_A|$.

Der zweite Term in (3a, b) trägt zur x -Komponente, der erste Term in (3a) nur zur z -Komponente der Dipolstärke bei. Ein nichtverschwindender Term bei (3a) ist demnach verantwortlich für eine auftretende x -Polarisierung des Überganges bei *syn*-Phanen. Da sich alle Terme in (3a) von denen in (3b) unterscheiden können, ist es im allgemeinen ohne numerische Rechnungen nicht möglich, Aussagen über das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten von *syn*- und *anti*-Phan zu machen. Wir haben gesehen, daß bei den *syn*-Phanen **1a** und **2a** die $\Phi_h^D \leftrightarrow \Phi_l^A$ -Wechselwirkung keine Rolle gegenüber der von $\Phi_h^D \leftrightarrow \Phi_h^A$ spielt, d. h. Φ_l^A (Φ_h^D) trägt nicht signifikant zu Φ^A (Φ^D) bei. Dann sind aber auch $\langle \Phi_h^D | \Phi_{syn}^D \rangle$ und $\langle \Phi_l^A | \Phi_{syn}^A \rangle$ numerisch sehr klein, und wegen (3a) resultiert nur eine x -Komponente der Dipolstärke aufgrund des zweiten Terms, vgl. Tab. 1. Bei den entsprechenden *anti*-Phanen **1b** und **2b** führt die signifikante $\Phi_h^D \leftrightarrow \Phi_l^A$ -Wechselwirkung dazu, daß Φ_l^A (Φ_h^D) zu Φ^A (Φ^D) beitragen und ein (kleiner) x - und z -Beitrag zur Dipolstärke aufgrund des ersten Terms in (3b) auftritt. Der zweite Term in (3b) ist größer als der in (3a), da sowohl δ_{anti}^2 , $v_{anti}^2 > \delta_{syn}^2$, v_{syn}^2 als auch die Integrale $\langle \Phi_h^D | x - x_D | \Phi_{anti}^D \rangle$ und $\langle \Phi_l^A | x - x_A | \Phi_{anti}^A \rangle$ numerisch größer sind als die entsprechenden beim *syn*-Isomeren. So kommt im wesentlichen die sehr viel größere x -Komponente und damit der größere Extinktionskoeffizient bei den *anti*-Isomeren **1b** und **2b** zustande.

Bei den Chinhydronen **3** und **4** können wir uns (als grobe Näherung) auf die $\Phi_h^D \leftrightarrow \Phi_l^A$ -Wechselwirkung beschränken (obwohl natürlich bei **3** Φ_h^D noch mit besetzten Acceptororbitalen Φ_i^A wechselwirkt, ansonsten wäre ein positives $\Delta\epsilon_h$ nicht möglich). Es ist dann $\Phi^A = \Phi_l^A$ und $\Phi^D = \Phi_h^D$ und $v = -\delta$, so daß sich (3a, b) reduzieren auf

$$d_{syn} = e^2 \delta_{syn}^2 Z_{syn}^2 \quad (4a)$$

$$d_{anti} = e^2 \delta_{anti}^2 (Z_{anti}^2 + X^2) \quad (4b)$$

wobei wir auf den zweiten Term in (3a, b) verzichtet haben, da dieser wegen $\delta_{syn} \approx \delta_{anti}$ bei **3** und **4** bei beiden Isomeren etwa von gleicher Größenordnung ist und zudem vernachlässigbar klein sein muß, da bei **3a** und **4a** keine signifikante x -Komponente der Dipolstärke erhalten wird. Der ähnliche Extinktionskoeffizient bei **3a** und **3b** bzw. **4a** und **4b** folgt sofort aus (4a) und (4b); denn die wegen $Z_{anti} < Z_{syn}$ ⁹⁾ kleiner werdende z -Komponente der Dipolstärke wird durch die aufgrund der gegenseitigen Verschiebung von Donor und Acceptor neu auftretende x -Komponente kompensiert.

Falls die $\Phi_h^D \leftrightarrow \Phi_l^A$ -Wechselwirkung die dominante im Hinblick auf HOMO und LUMO des Phans ist wie bei den Phanen **3** und **4** (es ist zu erwarten, daß dies allgemein der Fall sein wird bei genügend guten Donoren und Acceptoren), führt das schon erwähnte einfache Mulliken-Modell⁷⁾ zu einem im wesentlichen gleichen Ergebnis wie unsere Hückelrechnung; denn der Unterschied zwischen beiden Ansätzen liegt darin begründet, daß im Mulliken-Modell die Überlappung zwischen Donor und Acceptor explizit, in unserem HMO-Modell jedoch bei der Berechnung der transanularen Resonanzintegrale implizit berücksichtigt wird¹³⁾. Bei den Phanen **1** und **2** ist ein auf die Betrachtung von $\Psi(DA)$ und $\Psi(D^+A^-)$ bzw. $\Phi_h^D \leftrightarrow \Phi_l^A$ beschränkter Ansatz nicht in der Lage, die relative Lage und Intensität der CT-Bande befriedigend zu deuten.

H. V. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, für finanzielle Unterstützung. Die Rechnungen wurden im Universitätsrechenzentrum Heidelberg auf der IBM 370/168 und IBM 3081 D durchgeführt.

- 1) XXXIX. Mitteil.: H. A. Staab, W. R. K. Reibel und C. Krieger, Chem. Ber. **118**, 1230 (1985), voranstehend.
- 2) H. A. Staab und W. Rebafka, Chem. Ber. **110**, 3333 (1977); H. A. Staab, C. P. Herz, C. Krieger und M. Rentzea, Chem. Ber. **116**, 3813 (1983); dort weitere Literaturhinweise.
- 3) H. Vogler, G. Ege und H. A. Staab, Tetrahedron **31**, 2441 (1975).
- 4) H. Vogler, Tetrahedron Lett. **24**, 2159 (1983); Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1130 (1983).
- 5) H. A. Staab, L. Schanne, C. Krieger und V. Taglieber, Chem. Ber. **118**, 1204 (1985); s. auch L. Schanne, Dissertation, Univ. Heidelberg 1978.
- 6) H. A. Staab, C. P. Herz, A. Döhling und C. Krieger, Chem. Ber. **113**, 241 (1980).
- 7) R. S. Mulliken und W. B. Person, Molecular Complexes, A Lecture and Reprint Volume, Wiley-Interscience, New York 1969.
- 8) Wir verwandten das selbstkonsistente HMO-Verfahren nach T. Kakitani und H. Kakitani, Theoret. Chim. Acta **46**, 259 (1977), mit den Parametern für die CN-Gruppe nach Lit.¹⁶⁾ Die Methylengruppen wurden nach dem Heteroatommodell berücksichtigt mit den Parametern $\alpha_{\text{Me}} = -16.5$ (-13.75) eV und $\beta_{\text{Me-C}} = -2.51$ (-2.12) eV für [2]({3})Phane. Die Wechselwirkung durch die Methylenbrücken ('through-bond') wurde durch ein Resonanzintegral $\tau = -2.5$ und $+0.25$ eV bei [2]- und [3]Phanen erfaßt. Diese Parameter führen zu Brückenorbitalen, die gleiche Energie und Knotenstruktur wie $\Phi_{\text{Me}}^{(2)}$ und $\Phi_{\text{Me}}^{(5)}$ bei den [2]Phanen (B. Kovač, M. Mohraz, E. Heilbronner, V. Boekelheide und H. Hopf, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4314 (1980)) und η_7 und η_8 bei [3]Phanen (B. Kovač, M. Allan und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **64**, 430 (1981)) besitzen. Die transanularen Resonanzintegrale wurden nach der Methode von Lit.¹³⁾ berechnet mit $K_{\text{st}} = 0.3$.
- 9) Bei einer π -elektronischen Behandlung von Cyclophanen der Art 1–4 können Donor und Acceptor als koplanar betrachtet werden, vgl. J. Spanget-Larsen, Theoret. Chim. Acta **64**, 187 (1983), wenn ein gemittelter interplanarer Abstand Z verwendet wird. In Anlehnung an experimentell bestimmte Strukturen von *syn*- und *anti*-Metacyclophanen (vgl. Lit.^{1,5,6)}; C. J. Brown, J. Chem. Soc. **1953**, 3278; A. W. Hanson, Acta Crystallogr. **15**, 956 (1962)) wählen wir $Z = 310$ (1a, 2a, 3a), 320 (4a), 270 (1b, 2b, 3b) und 300 pm (4b). Bei den *anti*-Metacyclophanen sind die Sechsringmittelpunkte um 280 pm gegeneinander verschoben; bei 1b und 2b wurden die unter dem Donor-Sechsring liegende CO_2Me - und CN-Gruppe um 10° aus der Acceptorebene vom Donor weggedreht. Die Röntgenstrukturen^{1,5,6)} zeigen, daß die von den Methylenbrücken eingeschlossene Methoxygruppe nicht in voller Konjugation mit dem Benzolring steht. Berücksichtigt man dies, so werden alle Übergänge hypsochrom verschoben, am Verhältnis von *syn*- zu *anti*-Isomeren ändert sich dadurch jedoch nichts. Ferner wurden Standardbindungslängen nach J. A. Pople und D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, S. 111, McGraw-Hill, New York 1970, verwendet.
- 10) H. Vogler, unveröffentlicht.
- 11) Der Effekt der Wechselwirkung der π -Systeme von Donor und Acceptor durch die Methylenbrücken auf die Grenzorbitale ist klein⁴⁾ und soll hier deshalb nicht eigens diskutiert werden.
- 12) $\Phi^A \equiv (\Phi_k^A + \sum_{l \neq k} a_l \Phi_l^A)$, wobei Φ_k^A die dominante Komponente von Φ^A ist, d. h. $\sum_{l \neq k} a_l^2 < 1$ (Φ^D analog).
- 13) H. Vogler, Theoret. Chim. Acta **60**, 65 (1981).
- 14) T. Geiger, H. Vogler und H. A. Staab, in Vorbereitung.
- 15) Bei den *syn*-[2.2]Metacyclophanen schließen Donor- und Acceptorebene einen Winkel von über 30° ein (vgl. Lit.¹¹⁾), so daß die transanularen Resonanzintegrale zwischen den Sechsring-Atomen von Donor und Acceptor in Wirklichkeit stark in ihrer Größe variieren. Obwohl wir eine idealisierte Geometrie mit koplanaren Sechsringen unserer Rechnung zugrunde legen, ist dies implizit im theoretischen Modell berücksichtigt, da wir einen gemittelten interplanaren Abstand Z verwenden, vgl. Lit.⁹⁾
- 16) H. Vogler, Croat. Chem. Acta **56**, 297 (1983).
- 17) R. G. Parr, Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, W. A. Benjamin, New York 1963.