

Chimia 45 (1991) 288–296  
© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

# Der ideale Polymethinzustand\*\*

Siegfried Dähne\*

**Abstract.** The theory of the ideal polymethine state equally existing between the aromatic state and the polyene state (triad theory) provides a comprehensive understanding of the chemistry and physics of conjugated organic compounds. This is shown by modelling new colorants, by investigating of the light-induced charge transfer (CT) and charge resonance (CR), by examination colour and constitution relationships, by the interpretation of reactivity, by elucidating the origin and limitations of linear free energy relationships, and by designing organic metals and organic materials with nonlinear optical properties.

The present state of the art challenges writers of textbooks in organic chemistry to adapt the theory of the ideal polymethine state as an intrinsic part of the chemistry of conjugated organic compounds.

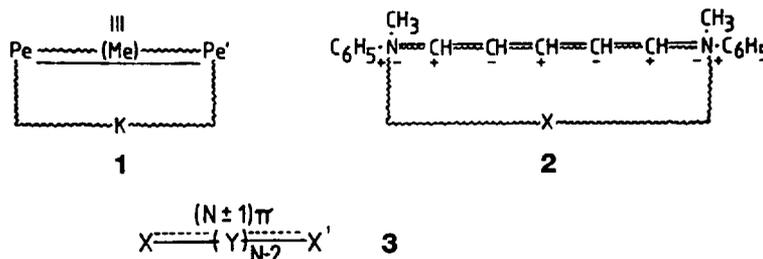
## Einleitung

Obwohl organische Farbstoffe integraler Bestandteil aller organischen Verbindungen sind, werden sie in der Schul- und Lehrbuchliteratur nach wie vor in speziellen Kapiteln oder sogar in untergeordneten Abschnitten abgehandelt [1–5]. Damit gehen wesentliche Systemzusammenhänge verloren, und viele Erscheinungen in der organischen Chemie werden von einem einseitigen Standpunkt aus betrachtet. Der vorliegende Aufsatz ist daher ein erneutes Plädoyer für eine Gesamtschau der konjugierten organischen Verbindungen im Sinne der Triadentheorie, bei der die Farbstoffe als gleichberechtigte Partner der Aromaten und Polyene betrachtet und die Wechselwirkungen zwischen diesen drei Hauptgruppen konjugierter organischer Verbindungen untersucht werden (vgl. für frühere Arbeiten) [6–14].

## Historischer Rückblick

Vom Chromozustand zum idealen Polymethinzustand. Bereits Ismailski formulierte 1913 das Konzept eines besonderen Zustandes farbiger organischer Verbindungen, den er als «Chromozustand» bezeichnete [15][16]. Diese Idee wurde in den Folgejahren von König ausgebaut [16] und 1926 in der Arbeit «Über den Begriff der Polymethinfarbstoffe und eine davon ableitbare allgemeine Farbstoff-Formel als Grundlage einer neuen Systematik der Farbenchemie» verallgemeinert [17]. Danach «kann man einen beliebigen organischen Farbstoff letz-

ten Endes auf die sehr einfache Formel 1 bringen», bei der «an den Gliedern der konjugierten chromophoren Kette .... abwechselnd positive und negative Restvalenzen .... induziert werden» [18]. König hat dies z.B. für 2 wie folgt veranschaulicht:



Polymethinfarbstoffe:  $n=1,3,5\dots$

Polymethinradikale :  $n=0,2,4\dots$

X, X', Y = Atome der III., IV., V. oder VI. Hauptgruppe

Diese aus rein chemischer Intuition abgeleitete Elektronenstruktur eines «wahren Farbstoffes» [18] fand 1948/49 tatsächlich ihre theoretische Bestätigung durch das Elektronengasmodell (FE-Methode [19]) und kurz darauf durch die HMO-Methode [20]. Experimentell wurde die für Polymethine charakteristische Ladungsalternierung erstmals 1963 mittels <sup>1</sup>H-resonanzspektroskopischen Messungen bewiesen [21][22]. Damit war der Weg frei, Farbstoffe auf moderner, quantenchemischer Grundlage neu systematisieren und in ihrer Definition erweitern zu können [23][24]. Zahlreiche experimentelle und HMO-theoretische Hinweise rechtfertigten schliesslich im Jahre 1966, den energetisch stabilisierten und durch unikale Eigenschaften gekennzeichneten Zustand farbiger organischer Verbindungen als «idealen Polymethinzustand» zu bezeichnen [25], ein Begriff der sich heute weitgehend eingebürgert hat [6–14]. Dieser Zustand ist in einer aus N-Atomen der IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems bestehenden Kette 3 realisiert,

wenn diese symmetrisch mit  $(N \pm 1)$   $\pi$ -Elektronen besetzt ist. Im Falle, dass die zentrale Kette aus Methingruppen besteht (Y = CH), erhält man bei ungeradzahligem N die Polymethinfarbstoffe im engeren Sinn. Bei geradzahligem N handelt es sich dagegen um sogenannte Polymethinradikale [23][26].

**Die Triadentheorie.** Da der ideale Polymethinzustand gleichberechtigt neben den bis dahin in der Schul- und Lehrbuchliteratur favorisierten Aromaten und Polyenen existiert, wurde für das neue Ordnungsprinzip konjugierter organischer Verbindungen 1971 der Begriff «Triadensystem» [27], bzw. «Triadentheorie» [12], vorgeschlagen. Diese Entwicklung fand 1975 mit der quantenchemischen Begründung des idealen Polymethinzustandes durch Fabian und Hartmann ihren vorläufigen Abschluss [28][29]. Die Autoren konnten auf HMO-theoretischer Basis zeigen, dass man bei einer Faktorisierung der Hückel-Determinanten von pericyclischen Kohlenwasserstoffen mit aromatischer  $((4N+2)$  Atome) oder antiaromatischer  $(4N)$  Atome) Struktur die Determinanten der idealen Polymethinfarbstoffe  $((2N+1)$  Atome) beziehungsweise der idealen Polymethinradikale  $(2N)$  Atome) erhält, wenn die Pericyclenmodelle symmetrisch

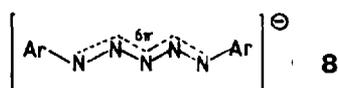
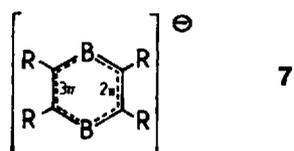
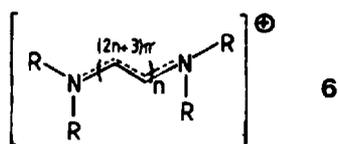
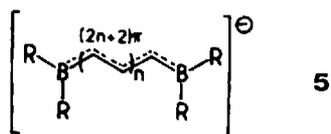
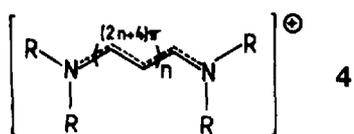
an zwei gegenüberliegenden C,C-Bindungen zerschnitten werden. Das Vorgehen entspricht im Prinzip der schon länger bekannten Zerschneidungsprozedur der Pericyclen in polyenische Strukturelemente, wobei hier die Schnitte jeweils durch zwei Atomzentren geführt werden [30].

Die Polymethinketten sind bei der entsprechenden Faktorisierungsprozedur der Hückel-Determinanten der Pericyclen notwendigerweise mit Endatomen begrenzt, deren Elektronegativität in Bezug auf die Kettenatome um die Energie des Resonanzintegrals (Bindungsintegrals) erhöht oder erniedrigt ist. Im Falle von reinen Polymethinketten bedeutet dies N- oder B-Atome als Endatome, die bei ungerader Kettengliederzahl zu den bekannten Cyaninfarbstoffen 4, oder den bisher nicht synthetisierten Borpolymethinen 5 führen. Bei geradzahligem Ketten werden z.B. die bekannten Wurster'schen Radikale (Formelbild s. Schema 15, unten) und die Violinradikale 6 [31] erhalten, zu denen auch das ringverzweigte Borpolymethinradikal 7 hinzuge-

\*Korrespondenz: Prof. Dr. S. Dähne  
Analytisches Zentrum Berlin  
Rudower Chaussee 5  
DO-1199 Berlin-Adlershof

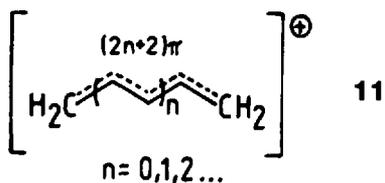
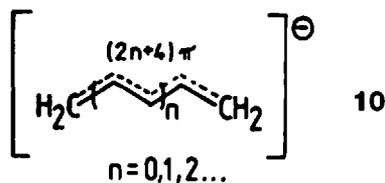
\*\*Plenarvortrag auf dem 11. Internationalen Farbensymposium, Montreux, 23.–26. September 1991.

rechnet werden muss [32]. Aber auch andere Atomkombinationen in den Ketten 3 sind möglich, z.B. die nur aus N-Atomen bestehenden Azatrimethinketten 8 [33], oder das mit Si-Atomen begrenzte Disilyldimethinradikal 9 [34] bzw. das vinyloge Tetrasilylbutadienradikalanion [35]. Viele anorganische Moleküle und Komplexe mit delokalisiertem  $\pi$ -Elektronensystem, wie Ozon oder das Nitrition, sind mit den Monomethinen isoelektronisch [36]. Selbst Polysulfanketten mit endständigen Cyano- oder Aminogruppen zeigen partiell polymethinisches Verhalten [37], um nur einige, etwas ausgefallener Beispiele zu nennen.



Die wichtigsten molekularen Eigenschaften der drei Hauptgruppen konjugierter organischer Verbindungen, so wie sie bereits aus dem HMO-Formalismus folgen, sind in der *Tabelle* zusammengestellt.

Aus der HMO-Theorie folgt nun, dass nur im idealen Polymethinzustand, also nur in N- oder B-begrenzten Polymethinketten die  $\pi$ -Bindungsordnungen innerhalb der Ketten identisch sind [28]. Das heisst aber, dass ein vollständiger Bindungsausgleich, und damit eine maximale Delokalisation des  $\pi$ -Elektronensystems in anderen polymethinähnlichen Ketten, wie den nur aus C-Atomen bestehenden, vinylogen Allylanionen 10 und Allylkationen 11, grundsätzlich nicht möglich ist [38]. Dies erklärt, warum bisherige Versuche, die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen organischer Farbstoffe auf der Grundlage konjugierter Kohlenwasserstoffketten zu verstehen, wenig zufriedenstellende Ergebnisse geliefert hat [39].



Mit diesen Arbeiten war das Triadenbild auf die HMO-Theorie zurückgeführt, so dass sich heute ohne Übertreibung sagen lässt, wenn *Hückel* die Zusammenhänge zwischen Aromaten, Polyenen und Polymethinen bereits Anfang der 30er Jahre erkannt hätte, wäre die theoretische organische Chemie notwendigerweise zugunsten einer dem Triadenkonzept ähnelnden Theorie verlaufen. Stattdessen beruhen auch heute noch die meisten experimentellen und theoretischen Arbeiten über konjugierte organische Verbindungen auf den klassischen, auf *Witt* und *Wizinger* [16] zurückgehenden, und von vielen Autoren modifizierten Baukastenprinzip, wonach Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und damit auch die Farbigkeit konjugierter organischer Verbindungen mit Hilfe von Substituenteneffekten an polyenischen und aromatischen Chromophorbausteinen erklärt werden [1-5][40-43], und dies, obwohl spätestens seit 1965, dem hundersten Jahrestag der Entdeckung der

Benzolformel durch *Kekulé*, in zahlreichen Arbeiten immer wieder auf die Grenzen und Fragwürdigkeit der klassischen Baukastenmodelle hingewiesen worden ist, z.B. in Bezug auf die Aromatizität [44], die Mesomerielehre [45], die linearen freien Enthalpie-Beziehungen [38], und vieles mehr [46].

Zum besseren Verständnis der beiden unterschiedlichen Betrachtungsweisen ist in *Schema 1* die Korrespondenz zwischen substituierten Aromaten, Polymethinen und Polyenen erläutert. Wenn ein Benzolring (links) oder das Butadien (rechts) anstelle des Y-Donors z.B. mit einer Aminogruppe (oder dem Hydroxylatanion), und anstelle des CH=X Akzeptors mit einer Carbimmoniumgruppe (oder einer Aldehydgruppe) substituiert ist, dann sind Donor- und Akzeptorwirkung ununterscheidbar und das System geht in das dem idealen Polymethinzustand weitgehend angenäherte Pentamethincyanin (oder Pentamethinoxonol) über, wobei sich das substituierte Benzol lediglich durch eine ringverknüpfende Ethylengruppe von dem kettenförmigen Pentamethin unterscheidet. Mit Substituenten unterschiedlicher Donor- und Akzeptorwirkung können nach diesem Schema alle denkbaren Übergänge zwischen Aromaten, Polyenen und Polymethinen im Sinne der Triadentheorie realisiert werden. Eine beginnende Konjugation in einem substituierten Aromaten oder in einem substituierten Polyene ist danach bereits ein Schritt in Richtung auf den idealen Polymethinzustand. Es ist ein didaktisch unverzeihlicher Fehler, wenn diese Zusammenhänge in der Lehrbuchliteratur nach wie vor ignoriert werden [1-5].

Tabelle. Typische Eigenschaften der drei Hauptgruppen konjugierter organischer Verbindungen

Grundzustandseigenschaften	Aromaten	Polyene	Polymethine
$\pi$ -Bindungsordnungen	identisch	alternierend	identisch
$\pi$ -Elektronendichten	identisch	identisch	alternierend
Mesomerieenergie	gross	gering	mittel
Polarisierbarkeit	gering	mittel	gross
Chemische Reaktivität	gering	Addition	Substitution
Lichtabsorption	kurzwellig	mittel	langwellig
<i>Eigenschaften im <math>S_1</math>-Zustand</i>			
$\pi$ -Bindungsordnungen	alternierend	ausgeglichen	identisch
$\pi$ -Elektronendichten	identisch	identisch	alternierend
Polarisierbarkeit	mittel	gross	gross
<i>Änderungen bei <math>S_0 \rightarrow S_1</math>-Lichtanregung</i>			
$\pi$ -Bindungsordnungsänderung	stark (Verminderung)	stark (Ausgleich)	gering (Verminderung)
$\pi$ -Elektronendichteänderung	keine	keine	stark (Inversion)
Polarisierbarkeitsänderung	mittel	stark	gering
Übergangsenergie	gross	mittel	klein

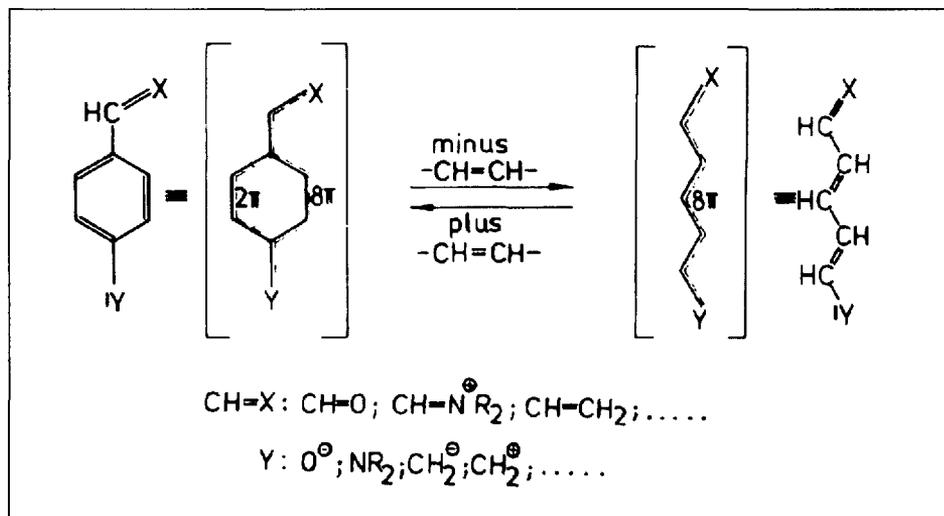
Für die quantitative Beschreibung der substituentenbedingten  $\pi$ -Elektronenverschiebungen in kettenförmig konjugierten Molekülen hat sich ein neuer Parameter, die Symmetriedeviation  $\Sigma$ , bewährt [7][10][38]. Dieser gibt die Abweichung von der maximal delokalisierten, symmetrischen  $\pi$ -Elektronenverteilung eines idealen Polymethins (*Schema 2*, Mitte) in  $\pi$ -Elektronenladungen an. Sie errechnet sich aus der Summe der  $\pi$ -Elektronen auf der einen Molekülhälfte minus der Summe der  $\pi$ -Elektronen auf der anderen Hälfte. Die Symmetriedeviation beträgt demzufolge +1,0 in einer unpolaren Struktur, in der ein  $\pi$ -Elektronenpaar am Donorsubstituenten lokalisiert ist (*Schema 2*, links), und -1,0 in der polaren Struktur mit vollständig verschobenen, ebenfalls lokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem im Sinne einer zweiten Grenzstruktur (*Schema 2*, rechts). Im symmetrischen Zustand ist  $\Sigma$  gleich null. Zwischenwerte können aus den quantenchemisch zugänglichen  $\pi$ -Elektronendichten berechnet werden. Eine experimentelle Abschätzung der  $\Sigma$ -Werte ist mit Hilfe der bekannten empirischen Korrelationen zwischen  $\pi$ -Elektronendichten und chemischen Verschiebungen der NMR-Spektren möglich.

**Neuere Arbeiten zur Theorie des idealen Polymethinzustandes**

*Bedeutung der  $\pi$ -Elektronendelokalisierung.* Eines der wichtigsten, noch offenen Probleme der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen konjugierter Verbindungen ist die Frage nach den Ursachen und den Randbedingungen für eine maximale  $\pi$ -Elektronendelokalisierung in linear konjugierten Kettenmolekülen, die offensichtlich in idealen Polymethinen wesentlich grösser ist als in allen anderen ungesättigten organischen Verbindungen. Z.B. besitzen Polymethine im Vergleich zu Aromaten und Polyenen mit gleicher  $\pi$ -Elektronenzahl die mit Abstand grösste elektronische Polarisierbarkeit [47][48]. Wie es scheint, ist die  $\pi$ -Elektronendelokalisierung in linearen Ketten ursächlich mit einer starken  $\pi$ -Elektronendichte-, bzw. Ladungsalternierung entlang der Ketten verknüpft, so dass in jüngerer Zeit für derartige Verbindungen in Übereinstimmung mit der Theorie des idealen Polymethinzustandes eine Kettenstabilisierung infolge der Ladungsalternierung postuliert wurde («topological charge stabilization rule» [49–53]).

Erste theoretische Ansätze, die Resonanz- (bzw. Mesomerie-) Stabilisierung cyclischer im Vergleich zu linear konjugierten Verbindungen auf der Basis von *ab initio* Berechnungen auf zu verstehen, stammt von Aihara [54]. Danach beruht die Resonanzstabilisierung aromatischer Systeme auf einer Absenkung der kinetischen Energie der  $\pi$ -Elektronen als Folge ihrer Delokalisierung [55]. Demgegenüber wird in Polymethinketten die potentielle Energie der  $\pi$ -

Schema 1



Elektronen abgesenkt, wenn diese entlang der Kette delokalisiert sind [56]. Erstaunlicherweise, und für die Unterbewertung der Bedeutung des idealen Polymethinzustandes bezeichnend, wird in anderen modernen Arbeiten über die Theorie der  $\pi$ -Elektronendelokalisierung wiederum nur die Delokalisierung in Aromaten und in linear konjugierten, ungeradzahigen Kohlenwasserstoffradikalen behandelt [57].

*Quantenchemische Modellrechnungen.* Der bisherige Nutzen und Erfolg des Polymethinkonzepts beruht allerdings mehr darauf, dass die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen organischer Farbstoffe bereits mit einfachen quantenchemischen Modellen auf  $\pi$ -Elektronenebene, ja selbst mit heuristisch-empirischen Regeln gut beschrieben werden können. So liefern HMO-Rechnungen überraschend gute Korrelationen zwischen den berechneten Molekülparametern, wie  $\pi$ -Bindungsordnungen,  $\pi$ -Elektronendichten,  $\pi$ -Elektronenpolarisierbarkeit, Delokalisierungsenergien, Orbitalenergien und Übergangsenergien einerseits, und den experimentell zugänglichen Strukturdaten, wie Bindungslängen,  $^1H$  und  $^{13}C$  chemischen Verschiebungen, Molrefraktionen, Mesomerieenergien, anodischen und kathodischen Halbstufenpotentialen und Lichtabsorption andererseits [38], wobei für die quantenchemischen Molekülparameter sogar einfache analytische Funktionen existieren [28].

Anhand der Koeffizienten der HMO-Wellenfunktionen der idealen Polymethine können mit Hilfe störungstheoretischer Überlegungen leicht Abschätzungen über die zu erwartenden energetischen Änderungen der Molekülorbitale bei struktureller Modifizierung der polymethinischen Bausteine vorgenommen werden [58], vorausgesetzt, dass von idealen Polymethinbausteinen 4 und nicht, wie bisher in der PMO-Theorie (perturbational MO-Theorie, vgl. Dewar und Mitarbeiter[39]) üblich, von konjugierten Kohlenwasserstoffketten 10 ausgegangen wird. Bei einer Verknüpfung von Polymethineinheiten untereinander, oder mit Substituenten, oder mit anderen Baugruppen, wie Ethylen, Butadien oder Benzol, oder durch Ringschlüsse innerhalb der

Polymethinketten, lassen sich im Sinne eines «molecular engineering» eine Vielzahl neuer Farbstoffmoleküle konzipieren, deren Lichtabsorption und sonstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften aus den Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen der miteinander zu verknüpfenden Baugruppen vorhersagbar sind [58–60]. Das Vorgehen entspricht im Prinzip den Woodward-Hoffmann'schen Regeln zur Abschätzung der Stereospezifität chemischer Reaktionen aus der Symmetrie der Wellenfunktionen der reagierenden Moleküle [61] unter Einschluss des Fukui'schen Grenzorbitalkonzepts [62]. Selbstverständlich ist es sinnvoll, nach den störungstheoretischen Abschätzungen über das prinzipielle Verhalten von modifizierten Farbstoffstrukturen detailliertere Berechnungen mit Hilfe perfektionierterer quantenchemischer Methoden durchzuführen, wobei sich bei Farbstoffen nach wie vor die PPP-SCF-Methode als optimal im Sinne eines Kompromisses zwischen rechentechnischem Aufwand und befriedigender Molekülbeschreibung erweist [8][13][42][63][64].

*Eigenschaften im ersten Singulettanregungszustand.* In zunehmenden Masse werden neuerdings die Eigenschaften angeregter Zustände organischer Farbstoffe untersucht, wobei sich auch hier unikale Verhaltensweisen polymethinischer Verbindungen herauskristallisieren [65][66]. So bestätigten in vielen Fällen Konfigurationsanalysen (CA) der Wellenfunktionen konjugierter Verbindungen [67–71], dass sich in besonders tiefenfarbigen Verbindungen polymethinische Strukturelemente ausbilden.

Noch überzeugender ist die Einteilung der lichtinduzierten Elektronenverschiebungen in konjugierten Ketten nach ihrem Charge Resonanz (CR)- und Charge Transfer (CT)-Charakter in Analogie zu der von Mullican eingeführten Betrachtungsweise von zwischenmolekularen CR- und CT-Vorgängen bei Molekülkomplexen [72]. In idealen Polymethinen ist CR maximal und CT gleich null [66], das heisst, die polymethinische Ladungsalternierung, bzw.  $\pi$ -Elektronendichtelalternierung, kehrt sich bei Lichtanregung vom Grundzustand  $S_0$  in den

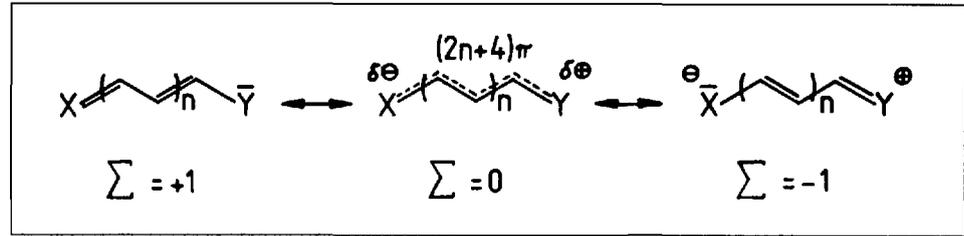
$S_1$ -Zustand um, wie dies in *Schema 3*, links, angegeben ist (die schraffierten Kreise zeigen die Zunahme der  $\pi$ -Elektronendichte an), ohne dass Ladungen, bzw.  $\pi$ -Elektronen, von einem Molekülteil zum anderen transferiert werden. Moleküle mit reinem, lichtinduzierten CT-Charakter sind dagegen viel seltener. Ein Beispiel sind die negativ solvatochromen, *Reichardt'schen* Pyridiniumbetaine, die als Indikatoren für die Lösungsmittelpolarität weite Verbreitung gefunden haben [6]. Ihr Chromophor mit dem angedeuteten CT ist in *Schema 3*, rechts, dargestellt. In ihnen wird die Ladung bei Lichtabsorption ausschliesslich vom Chinonring zum Pyridinring transportiert, ohne dass entlang der Moleküllängsachse eine Umverteilung der polymethinischen Ladungsalternierung stattfindet [66].

In den meisten linear konjugierten Molekülen mit endständigen Heteroatomen wird dagegen eine Überlagerung von CT- und CR-Verhalten beobachtet, indem bei Lichtabsorption teilweise Ladungen von einer Molekülhälfte zur anderen transportiert und gleichzeitig die  $\pi$ -Elektronendichtelalternierung zwischen den einzelnen Atomzentren invertiert wird. Trotz dieses seit langem bekannten Tatbestandes wird die Lichtabsorption konjugierter Verbindungen in der chemischen Literatur bis heute praktisch ausschliesslich auf der Basis von lichtinduzierten CT-Vorgängen interpretiert (z.B. [42][72]).

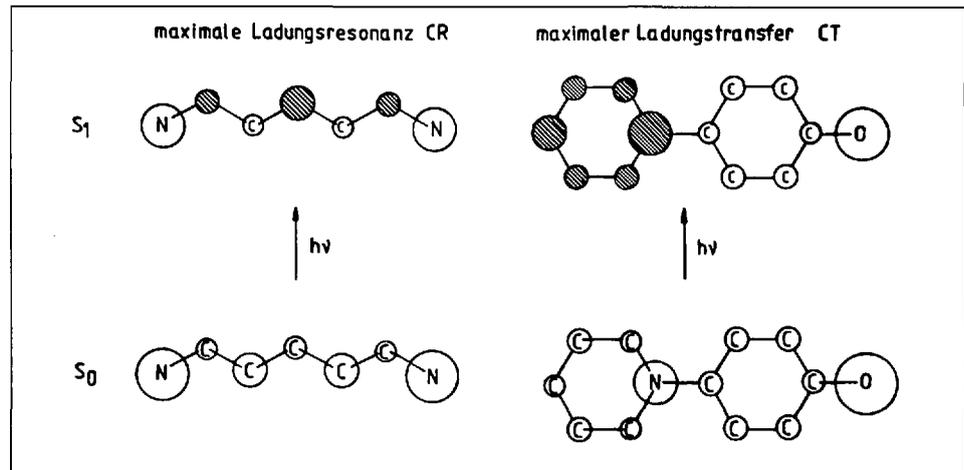
An dieser Stelle wird der Unterschied zwischen der bisherigen Betrachtungsweise von Substituenteneffekten an Aromaten und Polyenen im Sinne des klassischen Baukastenprinzips und dem Polymethinkonzept besonders deutlich. Erstere gibt den lokalisierten Grenzstrukturen das Primat und betrachtet davon ausgehend, sowohl die als «Charge Transfer» bezeichnete Ladungsverschiebung im Grundzustand als auch den «Charge Transfer Übergang» bei Lichtanregung [72]. Dabei wird in der Literatur häufig nicht sauber zwischen diesen beiden Möglichkeiten der Elektronenverschiebung unterschieden, so dass Verwechslungen nicht ausgeschlossen sind. Ausserdem wird bei der numerischen Berechnung des CT lediglich die Abgabe oder Aufnahme von  $\pi$ -Elektronen an den Substituenten berücksichtigt [72–74]. Dies ist im Falle schwach konjugierter Substituenten durchaus gerechtfertigt, bei stark konjugierten Substituenten führt dies jedoch zu Fehlinterpretationen, weil die  $\pi$ -Elektronenverschiebungen innerhalb der die Konjugation vermittelnden Molekülbausteine (also innerhalb eines aromatischen Ringes oder einer Polyenkette) nicht mehr vernachlässigbar ist [65][66].

Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten geht das Polymethinkonzept von einer energetisch stabilisierten, idealen Polymethinstruktur mit symmetrischer  $\pi$ -Elektronenverteilung im Grundzustand (und entsprechend in angeregten Zuständen) aus. Die Ladungsverschiebung im Grundzustand wird als Symmetriedeviation bezeichnet, so dass die CT- und CR-Begriffe ausschliesslich für

Schema 2



Schema 3



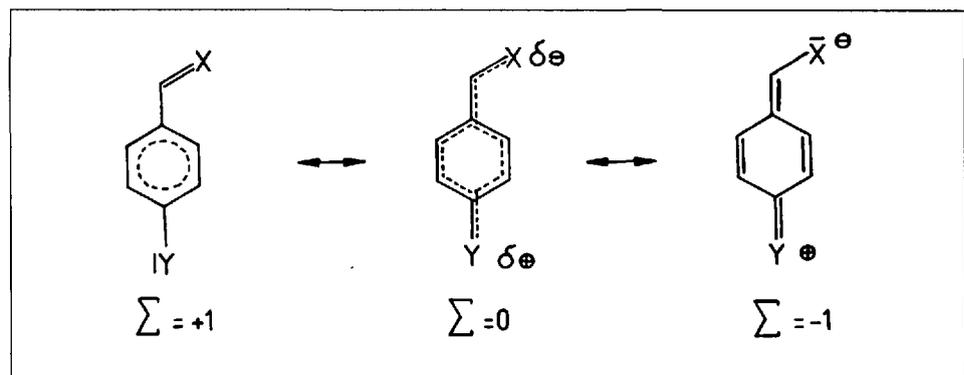
die Ladungsänderungen bei der Lichtabsorption vorbehalten bleiben. Ausserdem wird die jeweilig  $\pi$ -Elektronenverschiebung auf das ganze Molekül und nicht nur auf einzelne, isolierte Substituenten bezogen, was der Realität bei stark konjugierten Verbindungen wesentlich näherkommt [65][66].

Auf der Grundlage der substituentenbedingten Symmetriedeviation im Grundzustand sowie der CR- und CT-Effekte bei Lichtabsorption ergibt sich ein neues Einteilungsschema konjugierter Verbindungen [66]. In weitgehend ideal polymethinischen Molekülen (*Schema 2*) lassen sich die  $\pi$ -Elektronen im Grundzustand durch Variation der Elektronegativität der Kettenendatome X, Y, bzw. der Substituenten C=X, C=Y, von dem polyenartig, unpolaren Zustand (*Schema 2*, links) über den symmetrischen Polymethinzustand (*Schema 2*, Mitte) hinweg bis hin zum dipolar-betainischen Polyen (*Schema 2*, rechts) beliebig hin und her schieben. Bei Lichtanregung werden sich die  $\pi$ -Elektronen stets symmetrisieren, unabhängig davon, wie unpolare oder polare das

Molekül im Grundzustand ist. Die Folge davon ist, dass sich das Dipolmoment der unpolaren Moleküle bei Lichtanregung vergrössern wird, d.h., derartige Moleküle weisen eine positive Solvatochromie auf. Bei stark polaren Molekülen wird dagegen das Dipolmoment im Anregungszustand infolge der Symmetrisierungstendenz der  $\pi$ -Elektronen verkleinert und die Moleküle sind in Übereinstimmung mit dem Experiment [75] negativ solvatochrom.

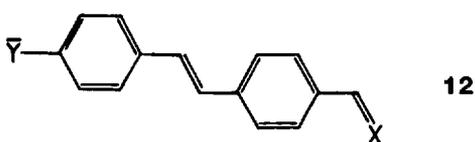
In einer zweiten Gruppe von Verbindungen mit stärker aromatischem Charakter, wie in den in *Schema 4* angegebenen *para*-donor-akzeptor-substituierten Benzolen, lässt sich zwar das  $\pi$ -Elektronensystem im Grundzustand durch Variation der Substituentenstärke auch noch beliebig von einer unpolare aromatischen Struktur (*Schema 4*, links) über eine symmetrische Struktur (*Schema 4*, Mitte) in Richtung auf eine dipolare-chinoide Struktur (*Schema 4*, rechts) verschieben. Bei Lichtanregung wird dagegen das Dipolmoment unabhängig von der Polarität der Grundzustandsstruktur vergrössert; die Verbindungen zeigen nur noch po-

Schema 4

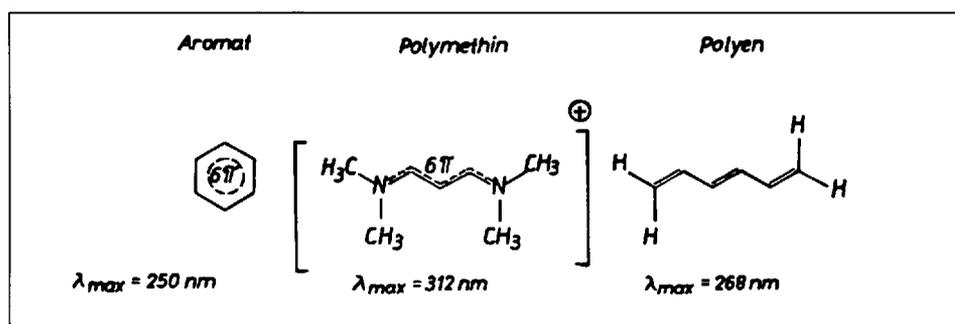


sitive Solvatochromie. Trotzdem ist auch hier die Überlagerung von CR- und CT-Charakter bei Lichtabsorption noch deutlich zu erkennen [66].

In einer dritten Gruppe ist es schliesslich nicht mehr möglich, die  $\pi$ -Elektronen im Grundzustand durch Substituenteneffekte beliebig zu verschieben. Die 4,4'-donor-akzeptor-substituierten Stilben- und Azofarbstoffe **12** gehören hierzu. Offensichtlich behindert die Aromatisierungstendenz von zwei aromatischen Ringen in diesen Molekülen die Polymethinbildung, was das teilweise Versagen der polymethinischen Farbregeln in solchen Verbindungen [76] erklärt. Auch hier tritt nur noch positive Solvatochromie auf und der CT-Anteil bei Lichtabsorption ist besonders hoch.



Schema 5



**Ausgewählte experimentelle Anwendungen der Theorie des idealen Polymethinzustandes**

*Farbe und Konstitution.* Die Struktur-Farbe-Beziehungen auf der Grundlage des Polymethinkonzepts wurden vielfach erläutert [7][10][12] und sollen hier nur kurz zusammengefasst werden. Mittels fünf Farbregeln werden die grundlegenden Zusammenhänge bei Strukturmodifikationen polymethinischer Baugruppen erfasst.

Nach der 1. Regel besitzen Polymethine im Vergleich zu Aromaten und Polymethinen gleicher  $\pi$ -Elektronenzahl die tiefste Farbe. Demzufolge absorbiert Benzol kürzerwellig als Hexatrien und dieses wiederum kürzerwellig als das Bisdimethylaminotrimethiniumkation (Schema 5).

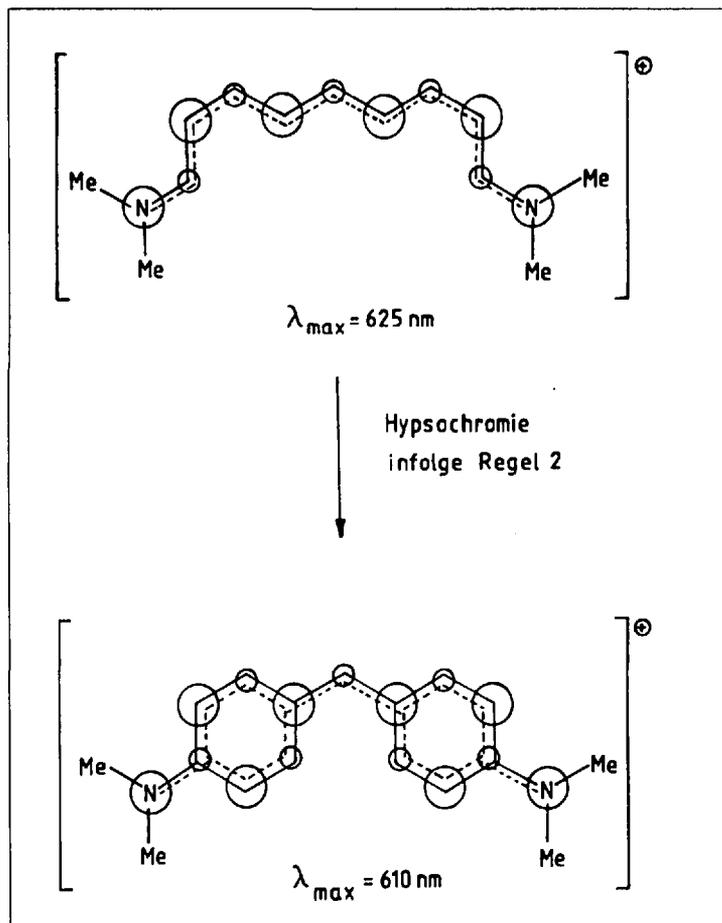
Die 2. und 3. Regel besagen, dass bei einer Modifikation polymethinischer Strukturen die Lichtabsorption geringfügig nach Blau verschoben wird, wenn die für Poly-

methine typische  $\pi$ -Elektronendichteleiterung erhalten bleibt (2. Regel, alternierende Polymethine [77]), und stark nach Rot geht, wenn die Alternierung gestört ist (3. Regel, nichtalternierende Polymethine [77]). So absorbiert beispielsweise Michlers Hydroblau, ein über zwei Ethylengruppen alternierend verzweigtes Nonamethin (Schema 6, unten) etwas kürzerwellig als das unverzweigte Nonamethin (Schema 6, oben). Andererseits liegt der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des 2,5-Diaminobenzochinons-1,4-diimmoniumdikations, in dem zwei Trimethinstrukturelemente nichtalternierend miteinander gekoppelt sind (Schema 7, unten [24]), bei wesentlich längeren Wellen als der des einfachen Trimethincyanins (Schema 7, oben).

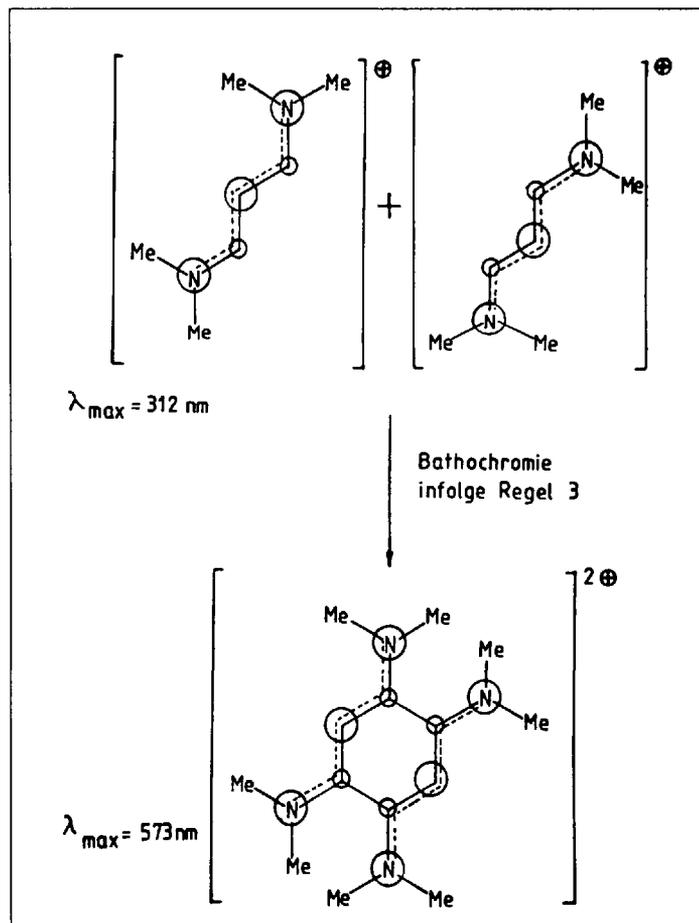
Die 4. und 5. Regel beschreiben die Ausnahmen von der 2. und 3. Regel, nämlich, dass in Übereinstimmung mit der 1. Regel grundsätzlich eine starke Blauverschiebung der Lichtabsorption auftritt, wenn sich in einem Molekül aromatische Strukturelemente ausbilden können (4. Regel), und dass eine mehr oder weniger starke Blauverschiebung auftritt, wenn sich infolge der unsymmetrischen Lokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems polyenische Strukturen ausbilden können.

Als Beispiel für Regel 4 und 5 mögen das im Vergleich zum indigoide H-Chromophor (Schema 8, links) stark blauverschobene 1,5-Naphthyridin-4,8-dion (Schema 8, unten rechts) und der rotverschobene Pyrrolindigo (Schema 8, oben Mitte) dienen [78][79]. In beiden Verbindungen sind die

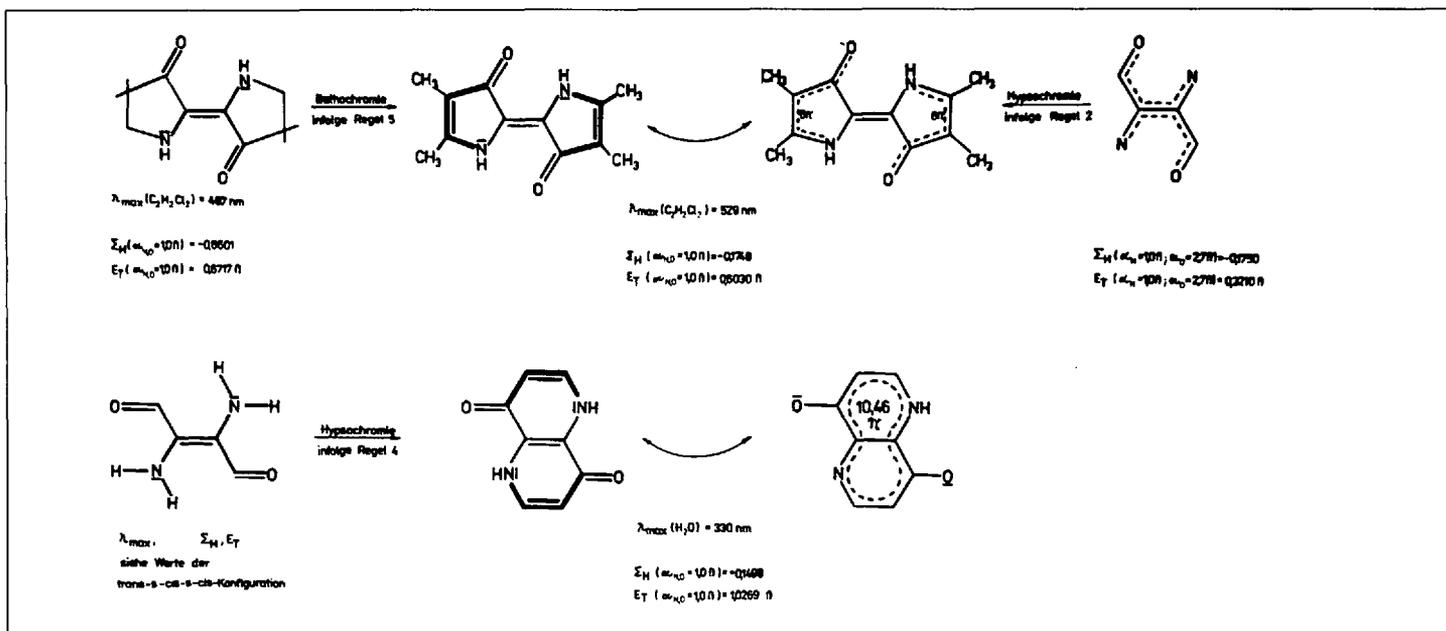
Schema 6



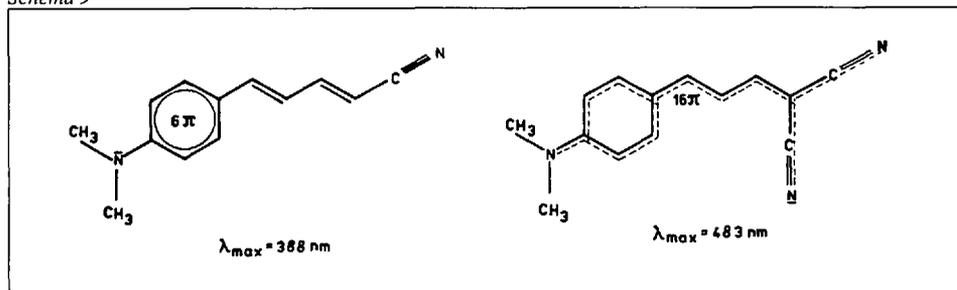
Schema 7



Schema 8



Schema 9



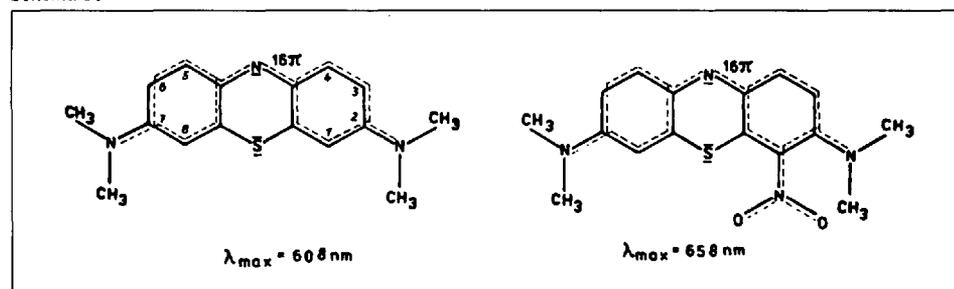
zwei Ethenbrücken alternierend eingefügt und müssten demzufolge nach Farbrege 2 eine geringe Blauverschiebung der Lichtabsorption bewirken. Tatsächlich ist aber die Lichtabsorption des Naphthyridindions infolge von Farbrege 4 stark nach Blau verschoben, weil sich hier ein aromatisches 10  $\pi$ -Elektronensystem ausbilden kann. Im Gegensatz dazu weist der Pyrrolindigo Bathochromie auf, weil die  $\pi$ -Elektronenverteilung in den zwei, im H-Chromophor gekreuzten Trimethinstrukturelementen infolge der Ethenüberbrückung symmetrischer wird und damit Farbrege 5 dominiert. Die Symmetrisierung der  $\pi$ -Elektronenverteilung ist anhand der im Vergleich zum H-Chromophor geringeren Symmetriedeviation  $\Sigma$  deutlich zu erkennen. Falls man mittels quantenchemischer Modellierung (berechnet nach der HMO- $\beta_{SC}$ -Methode [79]) zwei Modellstrukturen mit identischer Symmetriedeviation realisiert ( $\Sigma_H = 0,1750$ ; Schema 8 oben rechts und oben Mitte), dann hat der H-Chromophor gemäss Farbrege 2 tatsächlich eine geringere Übergangsenergie  $E_T$  als der alternierend verzweigte Pyrrolindigo.

In gleicher Weise erklärt sich die Rotverschiebung der Lichtabsorption des *para*-Dimethylaminomandelsäurenitrils bei alternierender Substitution mit einer zweiten Cyanogruppe (Schema 9 [80]). Letztere bewirkt eine stärkere Symmetrisierung des  $\pi$ -Elektronensystems und damit Bathochromie gemäss Farbrege 5. Es handelt sich

demzufolge nicht um eine Ausnahme vom Polymethinkonzept, wie von anderer Seite behauptet wurde [8].

Soweit sich Veränderungen in der Lichtabsorption mit dem Wechselspiel von Aromatisierung, Polyenbildung und Polymethinbildung nicht erklären lassen, beruhen sie auf Effekten zweiter Ordnung, wie *cis-trans*-Isomerisierungen, Verdrillungen, Lösungsmittelleffekten usw., so dass umgekehrt aus den Abweichungen von den fünf grundlegenden Farbrege der Triadentheorie auf derartige Ursachen rückgeschlossen werden kann. Z.B. zeigen quantenchemische Rechnungen [80], dass die im Vergleich zum Methylblau beobachtete Rotverschiebung des alternierend verzweigten 4-Nitromethylblaus (Methylgrün, Schema 10) durch eine gegenseitige sterische Behinderung der *ortho*-ständigen Amino- und Nitrogruppe verursacht wird. Die Rotverschiebung war als Argument gegen die Allgemeingültig-

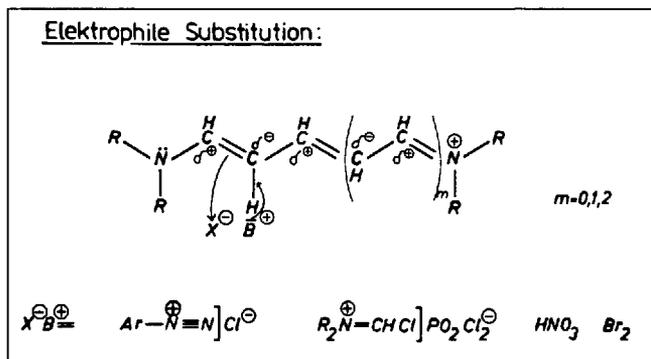
Schema 10



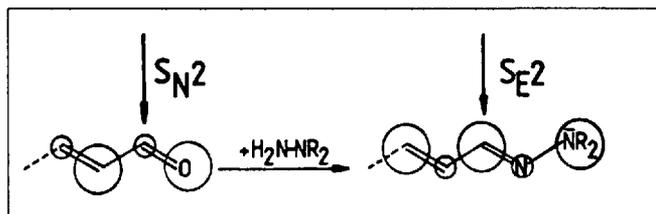
keit der Triadentheorie verwendet worden [9].

**Chemische Reaktivität.** Die chemische Reaktivität polymethinischer Verbindungen wird dominierend durch die  $\pi$ -Elektronendichtealternierung bestimmt. Elektrophile Substitutionsreaktionen an Methinatomen grosser  $\pi$ -Elektronendichte gemäss Schema 11 sind seit langem bekannt und extrem leicht durchführbar [81][82]. So finden z.B. H/D-Austauschreaktionen in Farbstoffen unter Umständen schon in neutralem Medium statt [83]. Das von Seebach eingeführte Prinzip der Reaktivitätsumpolung [84][85], z.B. die Umwandlung eines nucleophil substituierbaren, konjugierten  $\alpha$ -Carbonylkohlenstoffatoms in ein elektrophil angreifbares Reaktionszentrum durch Hydrazonbildung [86] nach Schema 12 bedeutet nichts anderes als die Überführung einer O-begrenzten Polymethinkette in eine N-begrenzte Kette, die um ein Aza-N-Atom verlängert ist. Dadurch wird die polymethinische Ladungsalternierung im Grundzustand, und damit die elektronische Natur der Substitutionsreaktionen zwangsläufig invertiert. Die Reaktivitätsumpolung wird demzufolge umso leichter möglich sein, je polymethinischer die realisierte Struktur ist. Auch hier muss auf den Mangel neuerer Lehrbücher hingewiesen werden, die weder bei der Reaktivitätsumpolung [85] noch bei der Behandlung der elektrophilen Reaktivität der

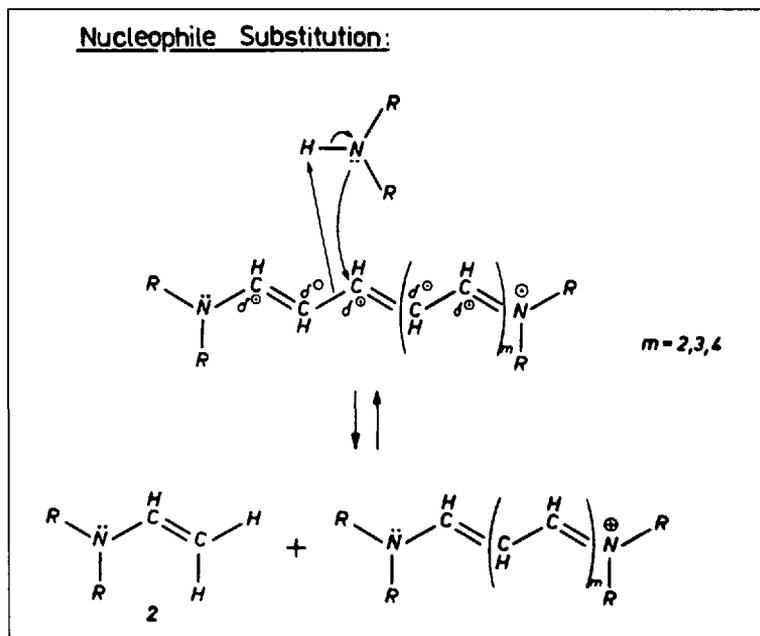
Schema 11



Schema 12



Schema 13



Aromaten [87] auf die gleitenden Übergänge in Richtung auf ideal polymethinische Strukturen gemäss *Schema 1* eingehen.

Entsprechend leicht werden Polymethine auch nucleophil angegriffen. Die nucleophile Addition von Anionen an die zentrale Methingruppe von Triphenylmethanfarbstoffen ist eine altbekannte Farbstoffreaktion, die im Falle der Addition von OH-Ionen die Carbinolbasen liefert. Bei einer Addition von primären oder sekundären Aminen an polymethinische Zentren kleiner  $\pi$ -Elektronendichte innerhalb unverzweigter Polymethinketten kommt es zu einer aminolytischen Kettenspaltung unter Bildung eines vinylog verkürzten Polymethins und unter Eliminierung von Enamin infolge des hohen ionischen Bindungsanteils von polymethinischen C,C-Bindungen (*Schema 13*, [88]).

In vielen Fällen ist die Triebkraft einer chemischen Reaktion besonders hoch, wenn sich bei einer Umsetzung energetisch stabilisierte Polymethinstrukturen ausbilden können. Dies trifft z.B. für die von *Viehe* postulierte [89] capto-dative Radikalstabilisierung zu, bei der durch Addition von Radikalen an donor-akzeptor-substituierte Ethy-

lene gemäss *Schema 14* konjugierte Radikale mit polymethinischer Struktur entstehen. Erwartungsgemäss wird die maximale Stabilisierung bei einer idealen symmetrischen Struktur mit Stickstoffendatomen beobachtet, wie sie durch eine Aminogruppe als d-Substituent und eine Carbimmoniumgruppe als c-Substituent realisiert ist [89].

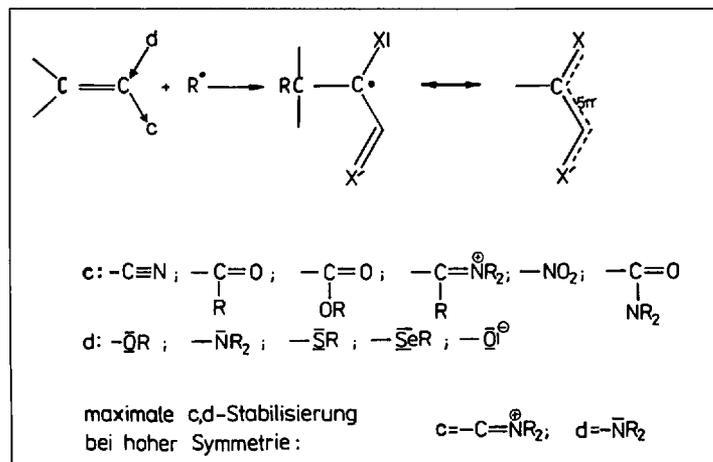
Auch die auffallende Stabilität von Semichinonradikalen bei den von *Hünig et al.* [31] untersuchten, mehrstufigen Redoxsystemen (vgl. *Schema 15*) kann auf die Ausbildung von energetisch stabilisierten, polymethinischen Strukturelementen zurückgeführt werden [82]. Die gleiche Ursache hat offensichtlich die hohe elektrische Leitfähigkeit organischer Metalle [90] und organischer Supraleiter [91], bei denen der Ladungstransport durch Polymethinradikale vermittelt wird, die aus den im Kristall nahe beieinanderliegenden Elektronendonatoren und Elektronenakzeptoren in CT-Komplexen infolge der starken Polymethinbildungstendenz entstehen, und nicht, wie früher angenommen wurde [90], infolge einer Aromatisierungstendenz der Komplexpartner.

Selbst die von *Huisgen* als eine 1,5-dipolare Electrocyclisierung interpretierten

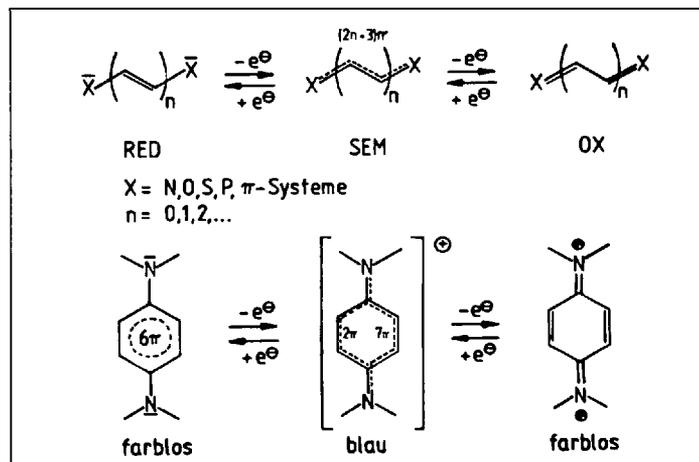
pericyclischen Reaktionen von heteroatom-substituierten Pentadienylanionen [92] lassen sich mit der Bildung von Polymethinstrukturen erklären [82]. So ist entsprechend *Schema 16* eine Ringschlussreaktion nur dann bevorzugt, wenn sich innerhalb des Ringes eine mit 4  $\pi$ -Elektronen besetzte Monomethinstruktur ausbilden kann. Bei der Möglichkeit zur Ausbildung einer mit 6  $\pi$ -Elektronen besetzten Trimethinstruktur ist dagegen die Ringöffnung bevorzugt, weil sich andernfalls die Trimethinstruktur über die Ringschlussbindung verzweigen müsste, was energetisch ungünstiger wäre [7][93].

Besonders illustrativ ist die Bildung von Polymethinstrukturen bei einer Vielzahl von analytischen Farbreaktionen, deren Aufzählung den Rahmen des vorliegenden Aufsatzes sprengen würde. Erinnert sei an die Farbindikatoren für Säure-Base- und Redox-Reaktionen, in denen stets Polymethinstrukturen die farbgebenden molekularen Bausteine sind [16][23][94], z.B. schlägt die Farbe des Kristallvioletts bei Protonierung von Violett ( $\lambda_{max} = 590 \text{ nm}$ ) nach Grün ( $\lambda_{max} = 623 \text{ nm}$ ) um, weil die alternierende Verzweigung des zentralen Methinatoms ge-

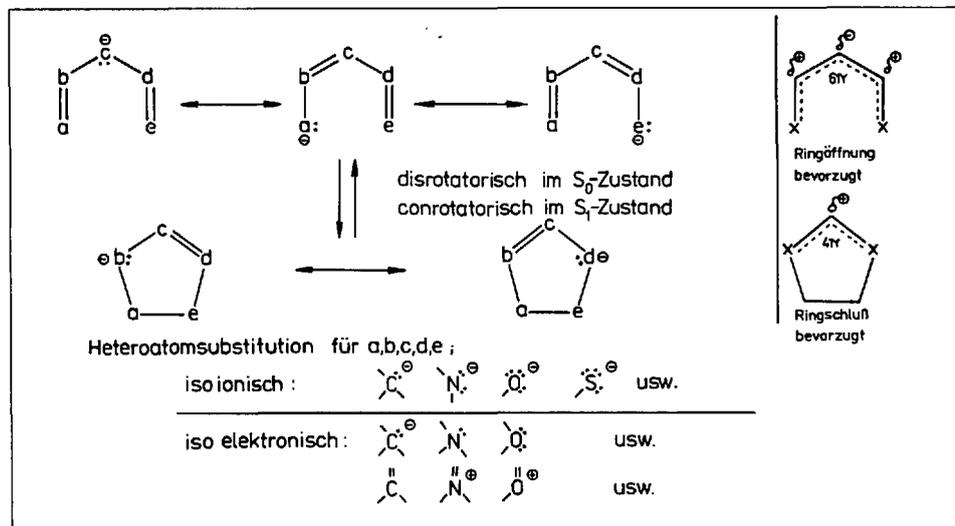
Schema 14



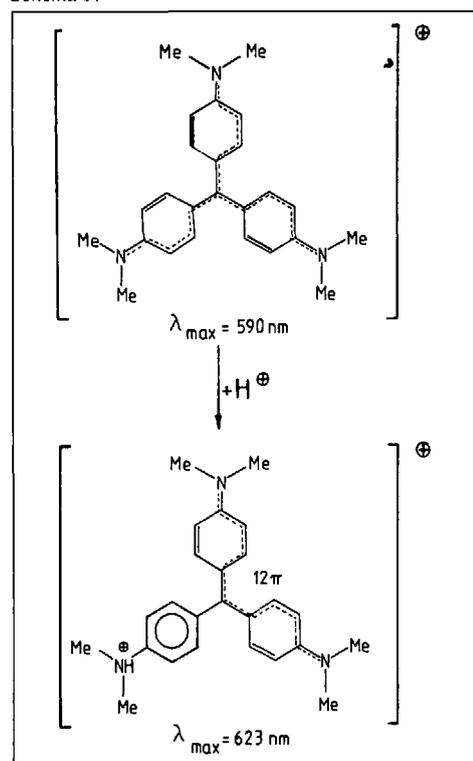
Schema 15



Schema 16

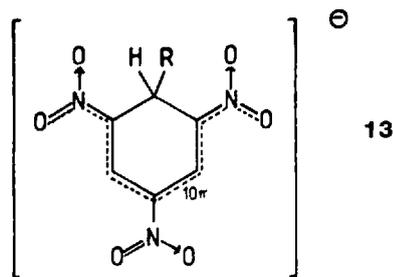


Schema 17



mäss Schema 17 aufgehoben wird und damit Regel 2 anzuwenden ist.

Auch in der klinischen Chemie und Pharmazie gibt es beliebig viele Farbreaktionen, die hier zu nennen wären [94]. Z.B. werden bei der Gehaltsbestimmung von *g-Strophantin DAB 7*, *Digitoxin* und *Digoxin Ph. Eur.* I mit alkalischer Pikratlösung farbige *Meisenheimer Komplexe 13* gebildet, in denen als längste Polymethineinheit eine Heptamethinkette zwischen den beiden äusseren Nitrogruppen existiert [93][94].



**Lineare freie Enthalpie-Beziehungen.**

Mit Hilfe des Polymethinkonzeptes konnten erstmalig die seit Jahrzehnten umstrittenen Linearitätsabweichungen bei der *Hammett-Gleichung*, bzw. den linearen freien Enthalpie-Beziehungen im Falle von stark konjugierten Substituenten plausibel gedeutet werden [38]. Die bisher als «Exaltationen» der *Hammett-Substituentenkonstanten* bezeichneten und mit Hilfe von Vielparametertgleichungen erklärten Abweichungen [95][96] beruhen offensichtlich darauf, dass die stärkste Konjugation, und damit eine maximale Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen im Sinne von *Schema 1* in den idealen Polymethincyaninen realisiert ist, bei denen die Donorwirkung einer Aminogruppe und die Akzeptorwirkung einer Carbimmoniumgruppe entartet und damit identisch sind.

Damit erklärt sich automatisch die «Inversion der Substituenteneffekte» [38]. Wenn im Falle geeigneter Substituenten in einem Molekül die linke, unpolare Grenzstruktur in den *Schemata 2* oder *4* angenähert ist, wird bei sukzessiver Erhöhung der Donor- oder Akzeptorstärke eines Kettenendsubstituenten zunächst die mittlere, polymethinische Struktur realisiert. Bei weiterer Zunahme der Substituentenwirkung wird erneut eine polyenische, rechts gezeigte Grenzstruktur gewichtiger, d.h. von einer bestimmten Substituentenstärke an müssen sich zwangsläufig die molekularen Parameter umkehren. Dies trifft z.B. für die  $\pi$ -Elektronendichtealternierung zu, die im symmetrischen Polymethinzustand maximal ist. Die Folge davon ist, dass bei einer konjugativen Verschiebung von  $\pi$ -Elektronen vom Donor in Richtung zum Akzeptor entgegen der Erwartung die  $\pi$ -Elektronendichte am  $\alpha$ -C-Atom des Akzeptors abnimmt, bzw. zunimmt, wenn die  $\pi$ -Elektronen weggezogen werden. Diese als  $\pi$ -Polarisation bezeichnete Anomalität der linearen freien Enthalpie-Beziehungen ist nichts anderes als die notwendige Konsequenz bei der Ausbildung einer polymethinischen Struktur mit maximaler  $\pi$ -Elektronendichtealternierung infolge der Symmetrisierung der  $\pi$ -Elektro-

nenverteilung entlang einer konjugierten Kette [38].

Auch andere, bisher noch offene Fragen der linearen freien Enthalpie-Beziehungen, wie die « $\pi$ -Sättigung» bei der Kombination von zwei Donorsubstituenten, die «Konvertierung» eines schwachen Akzeptorsubstituenten in einen Donor bei Kombination mit einem stärkeren Akzeptor, das Fehlen von «Through Space Effekten» bei stark konjugierten Verbindungen und die Abhängigkeit der «Transmission von Substituenteneffekten» durch aromatische und polyenische Strukturen hindurch von der Art der Substituenten werden verständlich, wenn sie unter dem Polymethinaspekt betrachtet werden [38]. Insbesondere gibt es eine einfache Erklärung für die scheinbare «Exaltation» der linearen freien Enthalpie-Beziehungen im Falle von stark konjugierten Substituenten. Da die unterschiedlichen Molekülparameter, wie Gleichgewichtskonstanten, Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Dipolmomente,  $\pi$ -Elektronendichten,  $\pi$ -Bindungsordnungen, Lichtabsorption usw. bei dem substituentenbedingten Übergang von polyenischen oder aromatischen Strukturen in Richtung auf eine polymethinische Struktur gemäss der *Schemata 1, 2* und *4* nicht durch lineare Funktionen miteinander verknüpft sind [38], können sie auch nicht alle gleichzeitig zu ein und demselben Substituentenparametersatz linear korreliert sein. Der bis in die jüngste Vergangenheit geführte Literaturstreit, ob die linearen freien Enthalpie-Beziehungen auf «grundlegenden physikalischen Gesetzmässigkeiten» beruhen (*Taft et al.* [97][98]), oder ob sie «willkürliche Linearisierungen von komplexeren Zusammenhängen darstellen» (*Sjöström* und *Wold* [99]), dürfte mit dem Aufzeigen der physikalischen Gründe für die Linearitätsabweichungen einen gewissen Abschluss gefunden haben.

**Organische Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften.** Abschliessend soll noch auf eine hochaktuelle Anwendungsmöglichkeit des Polymethinkonzeptes hingewiesen werden. Eine der wichtigsten Voraussetzungen für organische Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, d.h., mit hoher nichtlinearer Suszeptibilität, ist das Vorhandensein eines stark delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems mit hoher linearer Polarisierbarkeit. Diese Voraussetzung wurde bisher durch die Einführung von stark konjugierten Substituenten in aromatische oder polyenische Strukturen erreicht [100–102]. Da, wie bereits erwähnt, Verbindungen mit polymethinischer Struktur im Grundzustand eine wesentlich höhere Polarisierbarkeit ihres  $\pi$ -Elektronensystems besitzen als Aromaten und Polyene vergleichbarer Molekülgrösse [47][48][103], dürfte es viel erfolgversprechender sein, bei der Konzipierung neuer organischer NLO-Materialien von Polymethinstrukturen auszugehen, und die zusätzlich erforderlichen Voraussetzungen, wie das Fehlen eines Symmetriezentrums bei nicht-

linearen Effekten zweiter Ordnung [101] [102], oder die Erhöhung der Anharmonizität des effektiven Oszillators bei nichtlinearen Effekten dritter Ordnung [103][104], durch geeignete Strukturvariationen zu schaffen.

### Schlussfolgerungen

Die Anwendungen des Polymethinkonzeptes haben zu einer Fülle neuer Erkenntnisse über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei konjugierten organischen Verbindungen geführt. Die aus dem Polymethinkonzept folgende Triadentheorie ist ein alternatives Denkmodell zu den üblichen Baukastenmodellen von substituierten Aromaten und Polyenen, das der experimentellen und theoretischen organischen Chemie neue Horizonte erschliesst.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* gebührt Dank für die gewährte finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

- [1] H.R. Christen, F. Vögtle, 'Organische Chemie', Otto Salle Verlag, Frankfurt/M. Verlag Sauerländer, Aarau-Frankfurt/M.-Salzburg, 1990, Bd. II.
- [2] K.P.C. Vollhardt, 'Organische Chemie', VCH, Weinheim-Basel-Cambridge-New York, 1989.
- [3] S. Hauptmann, 'Organische Chemie', 2. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988.
- [4] R.T. Morrison, R.N. Boyd, 'Lehrbuch der Organischen Chemie', VCH, Weinheim-New York, 1986.
- [5] A. Streitwieser, Jr., C.H. Heathcock, 'Organische Chemie', VCH, Weinheim-Deerfield Beach, Florida-Basel, 1980.
- [6] C. Reichardt, 'Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry', 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1988.
- [7] S. Dähne, F. Moldenhauer, *Progr. Phys. Org. Chem.* **1985**, *15*, 1.
- [8] J. Griffiths, *Rev. Progr. Color. Relat. Top.* **1981**, *11*, 37; *ibid.* **1984**, *14*, 21.
- [9] S. Tokita, *Senryo Yakuhin* **1982**, *27*, 164; *Chem. Abstr.* **1983**, *98*, 88399u.
- [10] S. Dähne, *Z. Chem.* **1981**, *21*, 58.
- [11] W. Kratzert, R. Peichert, 'Farbstoffe, Chemische Arbeitsbücher', Quelle und Meyer, Heidelberg, 1981, Bd. I.
- [12] S. Dähne, *Science (Washington)* **1978**, *199*, 1163.
- [13] J. Fabian, H. Hartmann, 'Light Absorption of Organic Colorants, Reactivity and Structure Concepts of Organic Chemistry', Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1980, Vol. 12.
- [14] J. Fabian, *J. Signalaufz. Mater.* **1981**, *9*, 165.
- [15] W. A. Ismailsky, Dissertation, Technische Hochschule Dresden, 1913.
- [16] Vgl. S. Dähne, *Z. Chem.* **1970**, *10*, 133, 168.
- [17] W. König, *J. Prakt. Chem.* **1926**, *112*, 1.
- [18] W. König, O. Treichel, *J. Prakt. Chem.* **1921**, *102*, 63.
- [19] H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 840; *ibid.* **1949**, *17*, 1198.
- [20] M.J.S. Dewar, *J. Chem. Soc. (London)* **1950**, 2329.
- [21] G. Scheibe, W. Seiffert, H. Wengenmayr, C. Jutz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 560.
- [22] S. Dähne, J. Ranft, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **1963**, *224*, 65.
- [23] S. Dähne, *Z. Chem.* **1965**, *5*, 441.
- [24] S. Dähne, D. Leupold, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 1029.
- [25] S. Dähne, D. Leupold, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 618.
- [26] J. Fabian, S. Dähne, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1983**, *92*, 217.
- [27] S. Dähne, *Wiss. Z. TU Dresden* **1971**, *20*, 671.
- [28] J. Fabian, H. Hartmann, *Theor. Chim. Acta (Berlin)* **1975**, *36*, 351.
- [29] J. Fabian, H. Hartmann, *J. Mol. Struct.* **1975**, *27*, 67.
- [30] E. Heilbronner, H. Bock, 'Das HMO-Modell und seine Anwendungen', Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- [31] S. Hünig, H. Berneth, *Topics Curr. Chem.* **1980**, *92*, 1.
- [32] W. Kaim, H. Bock, P. Hawker, P.L. Timms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 577.
- [33] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 419.
- [34] N. Wiberg, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 745.
- [35] F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt, F. Seidl, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 707.
- [36] R. Peichert, Privatmitteilung, Bonn, 1990.
- [37] F. Fehér, H. Münzer, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1131.
- [38] S. Dähne, K. Hoffmann, *Progr. Phys. Org. Chem.* **1990**, *18*, 1.
- [39] Vgl. R.C. Dougherty, M.J.S. Dewar, 'PMO Theory of Organic Chemistry', Plenum Press, New York, 1975.
- [40] H. Zollinger, 'Color Chemistry', VCH, Weinheim, 1987.
- [41] P.F. Gordon, P. Gregory, 'Organic Chemistry in Colour', Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1983.
- [42] J. Griffiths, 'Colour and Constitution of Organic Molecules', Academic Press, London-New York-San Francisco, 1976.
- [43] L. Libit, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1370.
- [44] J. Binsch, *Naturwissenschaften* **1973**, *60*, 369.
- [45] R. Grinter, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 2496.
- [46] H. Primas, in 'Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism', Eds. M.J.S. Dewar, H. Fischer, K. Fukui, G.G. Hall, H. Hartmann, H.-H. Jaffé, J. Jortner, W. Kutzelnigg, K. Ruedenberg und E. Scroto, Lecture Notes in Chemistry, Vol. 24, Chapt. 1, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1981.
- [47] S. Dähne, K.-D. Nolte, *Chem. Commun. (London)* **1972**, 1056.
- [48] K.-D. Nolte, S. Dähne, *J. Prakt. Chem.* **1976**, *318*, 643.
- [49] B.M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1979.
- [50] B.M. Gimarc, J.J. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4298.
- [51] J.J. Ott, B.M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4303.
- [52] J. Klein, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2733; *ibid.* **1988**, *44*, 503.
- [53] J. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4634.
- [54] J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 2268.
- [55] H. Ichikawa, Y. Ebisawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1161.
- [56] H. Ichikawa, J. Aihara, S. Dähne, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2798.
- [57] S.S. Shaik, P.C. Hiberty, J.M. Lefour, G. Ohanessian, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 363.
- [58] H. Hartmann, *J. Signalaufz. Mater.* **1979**, *7*, 101, 181.
- [59] S. Dähne, H. Hartmann, *Zh. Nauchn. Prikl. Fotogr. Kinematogr.* **1986**, *31*, 312.
- [60] S. Dähne, Proc. Int. Symp. and Workshop, Mol. Mechanisms of Electron Transfer, Basis of Solar Energy Storage, Cairo, 1991, im Druck.
- [61] B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797.
- [62] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57.
- [63] J. Fabian, *Chimia* **1978**, *32*, 323.
- [64] J. Fabian, R. Zahradnik, *Wiss. Z. TU Dresden* **1977**, *26*, 315.
- [65] S. Dähne, in 'Progr. and Trends in Applied Optical Spectroscopy', Eds. D. Fassler, K.-H. Feller und B. Wilhelmi, Teubner Texte zur Physik, Leipzig, 1987, Vol. 13, S. 178-195.
- [66] S. Dähne, F. Ritschl, in 'Recent Developments in Molecular Spectroscopy', Eds. B. Jordanov, N. Kirov und P. Simova, World Scientific, Singapore-New Jersey-London-Hong Kong, 1989, S. 549-576.
- [67] J. Fabian, *Int. J. Quantum Chem.* **1977**, *11*, 259.
- [68] J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, N. Tyutyulkov, *Mh. Chem.* **1984**, *115*, 21.
- [69] J. Fabian, *J. Prakt. Chem.* **1981**, *323*, 551, 561.
- [70] J. Fabian, *J. Prakt. Chem.* **1978**, *320*, 361.
- [71] J. Fabian, R. Zahradnik, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 693.
- [72] Vgl. H. Suzuki, 'Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules', Academic Press, New York-London, 1967.
- [73] T.P. Carsey, G.L. Findley, S.P. Mc Glynn, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4502.
- [74] W.F. Reynolds, P. Dais, D.G. MacIntyre, R.D. Topsom, S. Marriott, E. von Nagy-Felsobuki, R.W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 378.
- [75] M. Wähnert, S. Dähne, *J. Prakt. Chem.* **1976**, *318*, 321.
- [76] F. Walkow, J. Epperlein, H. Mustroph, *J. Prakt. Chem.* **1985**, *327*, 799.
- [77] S. Dähne, S. Kulpe, *J. Prakt. Chem.* **1978**, *320*, 395.
- [78] S. Dähne, *J. Signalaufz. Mater.* **1984**, *12*, 75.
- [79] S. Dähne, *J. Inf. Record. Mater.* **1991**, *19*, 73.
- [80] S. Dähne, K. Hoffmann, *J. Mol. Struct.* **1990**, *21*, 403.
- [81] J. Kučera, Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1967**, *32*, 1704.
- [82] S. Dähne, *Wiss. Z. TH Leuna-Merseburg* **1982**, *24*, 455.
- [83] R. Radeaglia, M. Wähnert, S. Dähne, H. Bögel, *J. Prakt. Chem.* **1978**, *320*, 539.
- [84] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 259.
- [85] 'Umpeoled Synthons', Ed. T.H. Hase, J. Wiley, Interscience, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, 1987.
- [86] R. Brehme, H.E. Nikolajewski, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 731.
- [87] R. Taylor, 'Electrophilic Aromatic Substitution', J. Wiley, Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore, 1990.
- [88] H.E. Nikolajewski, S. Dähne, B. Hirsch, E.-A. Jauer, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 1063.
- [89] H.G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 982.
- [90] J.H. Perlstein, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 534.
- [91] K. Menke, S. Roth, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, *20*, 1, 33.
- [92] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 979.
- [93] S. Dähne, S. Kulpe, *Abh. Akad. Wiss. DDR, Abt. Math. Naturw. Techn.* **1977**, *N8*, 1-128.
- [94] K. Görlitzer, *Pharm. Unserer Zeit* **1976**, *5*, 145.
- [95] M. Charton, *Progr. Phys. Org. Chem.* **1987**, *16*, 287.
- [96] R.W. Taft, R.D. Topsom, *Progr. Phys. Org. Chem.* **1987**, *16*, 1.
- [97] M.J. Kamlet, R.W. Taft, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1985**, *39*, 611.
- [98] M.J. Kamlet, R.M. Doherty, G.R. Famini, R.W. Taft, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1987**, *41*, 589.
- [99] M. Sjöström, S. Wold, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1981**, *35*, 537.
- [100] 'Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals', Eds. D.S. Chemla und J. Zyss, Academic Press, Orlando, 1987, Vol. 1 und 2.
- [101] 'Nonlinear Optical Properties of Organic Materials', Proc. Conf. San Diego 1988, Ed. G. Khanarian, SPIE, Washington, 1988, Vol. 971.
- [102] 'Organic Materials for Nonlinear Optics', Proc. Conf. Oxford 1988, Eds. R.A. Hann und D. Bloor, Roy. Soc. Chem., London, 1989.
- [103] S.C. Mehendale, K.C. Rustagi, *Opt. Commun.* **1979**, *28*, 359.
- [104] S.H. Stevenson, D.S. Donald, G.R. Meredith, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 109, 1988, Materials Res. Soc.