

27. Die Elektronenzustände von Perimeter- π -Systemen: III. Das Elektronenspektrum des 1,6-Methano-[11]annulanium-Kations

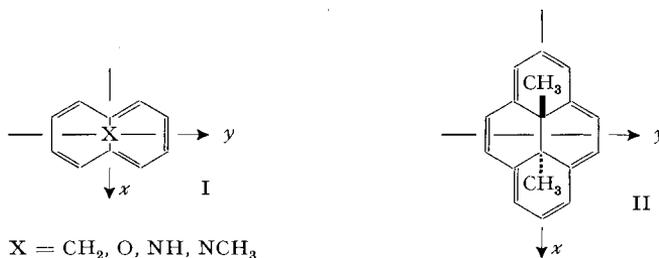
von W. Grimme¹⁾, E. Heilbronner²⁾, G. Hohlneicher³⁾, E. Vogel¹⁾
und J. P. Weber²⁾

Institut für Organische Chemie, Universität Köln
Laboratorium für Organische Chemie, Eidg. Technische Hochschule Zürich
Institut für Physikalische Chemie, Technische Hochschule München

(24. XI. 67)

Summary. The electronic spectra and the polarisation of the transitions have been determined for the 1,6-methano-[11]annulanium cation III and the 4,6-dimethyl-1,2-benzotropylium cation IV. The observed sequence of polarisation of the prominent bands corresponding to the lowest electronically excited states is in agreement with the predictions derived from molecular orbital models of the PARISER-PARR-POPLE type. The influence of partial conjugation between the bridged centre and of the inductive effect of the methylene group in III has been investigated.

In den beiden vorangehenden Arbeiten dieser Reihe wurde über die Elektronenspektren 1,6-überbrückter [10] Annulene (I) [1] und des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens (II) [2] berichtet, d. h. von Verbindungen, in denen Perimeter- π -Systeme vorliegen, die sich über 10 bzw. 14 $2p_z$ -Zentren erstrecken. Diese beiden π -Systeme gehorchen der HÜCKEL-Regel, indem die Zahl ihrer π -Elektronen in der Form $Z_E = 2 + 4r$ (mit $r = 2$ bzw. $r = 3$) geschrieben werden kann. Da diese Zahl gleich derjenigen der Kohlenstoffzentren ist ($Z_E = n$), sind die Systeme ungeladen.



Die experimentelle Bestimmung der Polarisationsrichtungen der den einzelnen Absorptionsbanden in den Elektronenspektren von I und II entsprechenden Übergänge ergab in Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen die nachstehenden Sequenzen angeregter Elektronen-Zustände (Nomenklatur nach PLATT [3]), bezogen auf den Grundzustand 1A .

		steigende Energie →				
I	X = CH ₂ ; NCH ₃	(¹ A)	¹ L _b	¹ L _a	¹ B _b	¹ B _a
I	X = O; NH	(¹ A)	¹ L _b	¹ L _a	¹ B _a	¹ B _b
II		(¹ A)	¹ L _b	¹ L _a	¹ B _b	¹ B _a

¹⁾ Institut für Organische Chemie, Universität Köln.

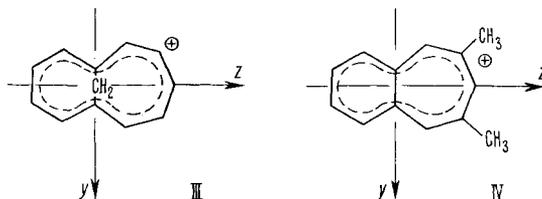
²⁾ Laboratorium für Organische Chemie, Eidg. Technische Hochschule Zürich.

³⁾ Institut für Physikalische Chemie, Technische Hochschule München.

Die Übergänge ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$, ${}^1A \rightarrow {}^1B_b$ sind senkrecht zu den Übergängen ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$, ${}^1A \rightarrow {}^1B_a$ polarisiert. Überdies fordert die theoretische Berechnung, dass die erstgenannten Übergänge (unterer Index b) parallel zur y -Achse, die letztgenannten (unterer Index a) parallel zur x -Achse polarisiert sind.

Sowohl die Spektren von I als auch die von II zeigen in ihrem Habitus eine grosse Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Benzols, insbesondere was die relativen Intensitäten und die Reihenfolge der Banden betrifft, die – ebenfalls nach steigender Energie geordnet – im Benzol bekanntlich durch $({}^1A) {}^1L_b {}^1L_a {}^1B_{a,b}$ festgelegt ist. Die Sequenz der ersten beiden Banden niedriger Intensität bleibt erhalten, während der im Benzol entartete Zustand ${}^1B_{a,b}$ je nach der Störung durch die überbrückende Gruppierung X in I oder durch die zentrale Alkyleinheit in II zur Sequenz B_a, B_b bzw. B_b, B_a aufgespalten wird.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Deutung des Elektronenspektrums des 1,6-Methano-[11]annulenium-Kations (III) [4], das sich zum Tropylium-Kation $C_7H_7^+$ analog verhält wie I (X = CH_2) zum Benzol. Aus Gründen, die weiter unten angegeben werden, war es notwendig, das 4,6-Dimethyl-1,2-benzotropylium-Kation (IV) [5] mit in die Untersuchung einzubeziehen.



In III liegt wiederum ein Perimeter- π -System vor, welches der HÜCKEL-Regel gehorcht ($Z_E = 10$), das aber $n = Z_E + 1 = 11$ Zentren aufweist und demnach positiv geladen ist.

Elektronenspektren und Polarisationsgradspektren. – In den Fig. 1 und 2 sind die Elektronenspektren (A) und die Polarisationsgradspektren AP(F) von III und IV dargestellt. Die entsprechenden charakteristischen Daten wurden in der Tab. 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Charakteristische Daten der Elektronenspektren des 1,6-Methano-[11]annulenium-Kations (III) und des 4,6-Dimethyl-1,2-benzotropylium-Kations (IV)

Lösungsmittel: III, Kurve A der Figur 1: Äthanol mit 10% 1N Salzsäure; IV, Kurve A der Figur 2: Äthanol mit 10% 1N Salzsäure

Verbindung	Bande	a	b	c	d	e
III	$\tilde{\nu}_{max}$ (in cm^{-1})	23600	25800	31000	32900	36600
	λ_{max} (in nm)	424	388	323	304	273
	ΔE (in eV)	2,92	3,19	3,84	4,08	4,54
	$\log \epsilon$	3,6	3,3	4,0	4,6	4,4
IV	ν_{max} (in cm^{-1})	23000	29200	(~ 33000)	34900	42000
	λ_{max} (in nm)	435	343	(~ 300)	287	238
	ΔE (in eV)	2,85	3,62		4,33	5,21
	$\log \epsilon$	3,4	3,6		4,7	4,3

Die Messung des Polarisationsgrades $P(\tilde{\nu})$ (Kurve AP(F)) erfolgte nach dem von DÖRR & HELD angegebenen Verfahren durch die Bestimmung der Fluoreszenzpolarisation [6]. Die Fluoroborate der Kationen III und IV wurden in einer Matrix von glasig erstarrtem Äthanol, welches 4% 1N wässrige Salzsäure enthielt, bei ca. 100° K eingefroren. Die Polarisation des bei $\tilde{\nu}_F$ emittierten Fluoreszenzlichtes relativ zur Polarisation des Erregerlichtes der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ist definiert als

$$P(\tilde{\nu}) = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}). \quad (1)$$

Darin bedeutet I_{\parallel} (bzw. I_{\perp}) den Intensitätsanteil des Fluoreszenzlichtes, gemessen bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_F$, der parallel (bzw. senkrecht) zum Erregerlicht (Wellenzahl $\tilde{\nu}$) polarisiert ist. Der Polarisationsgrad $P(\tilde{\nu})$ hängt vom Winkel θ ab, den die Richtungen der Übergangsmomente des Absorptionsvorganges und des Emissionsvorganges in der Molekel untereinander einschliessen. Da das π -Elektronensystem von IV die Symmetrie C_{2v} besitzt und jenes von III dieser Symmetrie sehr nahekommt, können die Übergangsmoment-Richtungen der Absorption (für III innerhalb unwesentlicher Abweichungen) nur parallel ($\theta = 0$) oder senkrecht ($\theta = \pi/2$) zu denen der Emission ausgerichtet sein. Im ersten Fall ($\theta = 0$) wird $P(\tilde{\nu}) = 1/2$, im zweiten Fall ($\theta = \pi/2$) hingegen $P(\tilde{\nu}) = -1/3$. (Betreffend experimentelle Einzelheiten sei auf die Original-Literatur verwiesen [6].)

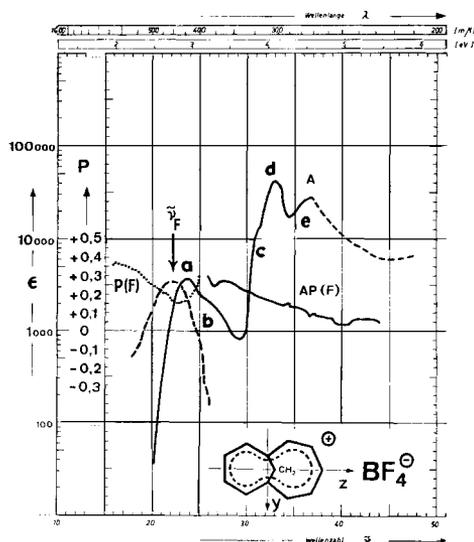


Fig. 1. Elektronenspektrum (A) und Polarisationsgrad-Spektrum (A P(F)) des 1,6-Methano-[11]annulenium-Kations (III). (F = Fluoreszenzspektrum; P(F) = Polarisationsgrad der Fluoreszenzemission)

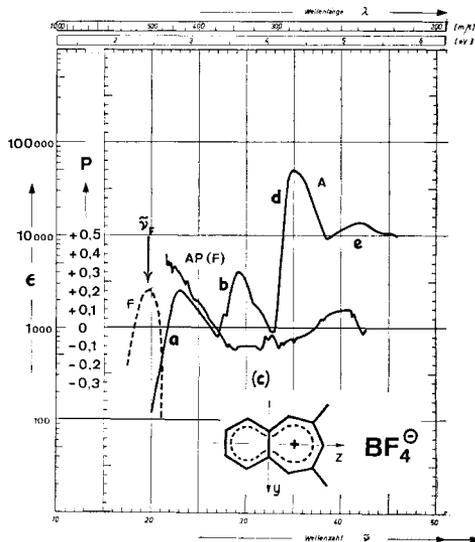


Fig. 2. Elektronenspektrum (A) und Polarisationsgrad-Spektrum (A P(F)) des 4,6-Dimethyl-1,2-benzotropylium-Kations (IV). (F = Fluoreszenzspektrum)

Lösungsmittel für die Polarisationsgrad-Messungen: glasig erstarrtes Äthanol mit 4% 1N wässriger Salzsäure. Der vertikale Pfeil zeigt jene Stelle der Emission an, bei der die Kurve AP(F) gemessen wurde.

1,6-Methano-[11]annulenium-Kation (III). Das Elektronenspektrum von III (Kurve A der Fig. 1) weist unterhalb von 45000 cm^{-1} vier deutlich erkennbare Banden auf, von denen die längstwellige **a** bei 23000 cm^{-1} die zweite **b** überdeckt, so dass diese nur noch als Schulter bei 26000 cm^{-1} erkennbar ist. Die beiden intensivsten Banden **d** und **e** sind hingegen deutlich getrennt, mit Maxima bei 33000 cm^{-1} und

37000 cm^{-1} . Ob der Schulter **c** bei 31000 cm^{-1} ein gesonderter Übergang zugeordnet werden muss, lässt sich natürlich anhand des Elektronenspektrums allein nicht entscheiden.

Das Polarisationspektrum von III (Kurve AP(F) der Fig. 1) weist keinerlei interpretierbare Struktur auf und fällt im Bereich von 25000 cm^{-1} bis 45000 cm^{-1} mit steigenden Wellenzahlen von $P(\tilde{\nu}) = 0,3$ mehr oder weniger monoton bis $P(\tilde{\nu}) = 0,1$ ab. Einen Hinweis auf die Ursache dieses Verhaltens liefert die Messung des Polarisationsgrades $P(\tilde{\nu}_F)$ der Fluoreszenzemission im Bereich um $\tilde{\nu}_F = 20000 \text{ cm}^{-1}$. Aus dieser Kurve ist ersichtlich, dass $P(\tilde{\nu}_F)$ an der Stelle, an welcher die Kurve AP(F) gemessen wurde (vertikaler Pfeil bei 22000 cm^{-1}), den Wert $P(\tilde{\nu}_F) \approx 0,2$ annimmt. Dieser Wert liegt sehr nahe an $P(\tilde{\nu}) = 0,14$, d. h. demjenigen theoretischen Wert, für den man im AP(F)-Spektrum nicht mehr zwischen den parallel und senkrecht polarisierten Übergängen unterscheiden könnte.

4,6-Dimethyl-1,2-benzotropylium-Kation (IV). Die Struktur des Elektronenspektrums von IV (Kurve A der Fig. 2) entspricht weitgehend derjenigen des Spektrums von III. Auf diese Tatsache wurde bereits hingewiesen [4]. Die beiden sich in Fig. 1 überlappenden Banden **a** und **b** sind hier deutlich gespalten, so dass sie als getrennte Maxima bei 23000 cm^{-1} und 29000 cm^{-1} auftreten. Die Aufspaltung der intensiven Banden **d** und **e** bei 35000 cm^{-1} und 42000 cm^{-1} ist im Spektrum von IV ebenfalls grösser geworden. Sie beträgt hier 7000 cm^{-1} , verglichen mit 4000 cm^{-1} im Spektrum von III. Die vorher mit **c** bezeichnete Schulter kann im Elektronenspektrum der Fig. 2 nicht mehr erkannt werden, doch deutet die AP(F)-Kurve darauf hin, dass im gleichen Gebiet, d. h. im Intervall 30000 bis 35000 cm^{-1} , eventuell eine zusätzliche Bande auftritt, die durch die starken Nachbarbanden überdeckt wird (siehe weiter unten).

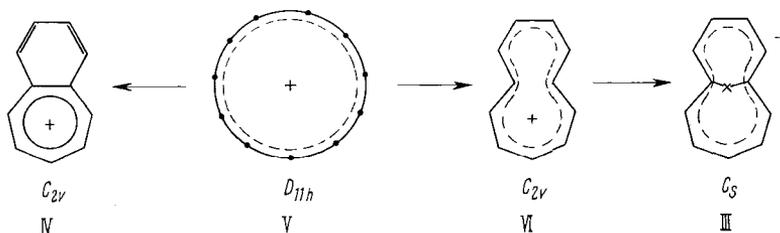
Das Polarisationsgradspektrum (Kurve AP(F) der Fig. 2) erlaubt hier, im Gegensatz zu demjenigen der Fig. 1, eine Zuordnung der Übergangsrichtungen, relativ zur Polarisationsrichtung der längstwelligen Bande **a**:



Hier wurde das kleine relative Maximum **c** in der AP(F)-Kurve bei 33000 cm^{-1} versuchsweise einem Übergang zugeordnet, der parallel zu demjenigen der ersten Bande **a** polarisiert ist. Es sei aber festgehalten, dass es sich dabei nur um eine Arbeitshypothese handelt.

Sieht man von der nicht gesicherten Bande **c** ab, so findet man im Bereich 20000 bis 45000 cm^{-1} vier Übergänge im Elektronenspektrum von III und IV, von denen die ersten beiden um etwa eine Zehnerpotenz kleinere ϵ -Werte aufweisen als die beiden folgenden. Dies entspricht, wie die nachstehenden MO-Berechnungen und die anschliessende Diskussion zeigen, genau der theoretischen Erwartung.

MO-Berechnungen. – In völliger Analogie zu den beiden die Verbindungen I und II betreffenden Arbeiten [1] [2] betrachten wir auch hier wieder zuerst das hochsymmetrische Perimetermodell V des π -Elektronensystems eines hypothetischen [11]-Annuleniium-Kations (vgl. dazu [7]).



Dieser elfgliedrige Ring von $2p_z$ -AOs ϕ_μ besitzt die Symmetrie D_{11h} , so dass die den irreduziblen Darstellungen $\Gamma^{(J)}$ zugeordneten orthonormalen Linearkombinationen ψ_J wie folgt lauten:

$$\psi_J = \frac{1}{\sqrt{11}} \sum_{\mu=0}^{10} \omega^{J\mu} \phi_\mu; \quad J = 0, 1, 2, \dots, n-1. \quad (2)$$

In (2) bedeutet

$$\omega = \exp(2\pi i/11). \quad (3)$$

Bezüglich eines HÜCKEL-Operators \mathcal{H} erhält man durch Integration aus (2) direkt die zu ψ_J gehörende Orbitalenergie ε_J :

$$\varepsilon_J = \langle \psi_J | \mathcal{H} | \psi_J \rangle = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{11} J. \quad (4)$$

Mit Ausnahme von ε_0 sind, wie aus (4) hervorgeht, alle anderen Niveaus entartet, da $\varepsilon_J = \varepsilon_{11-J}$ ist.

Das π -Elektronensystem von IV besitzt, wie IV selbst, die Symmetrie C_{2v} , während dasjenige des Kations III bestenfalls C_s -Symmetrie aufweisen kann. Nimmt man aber an, dass die Abweichungen von einer koplanaren Lage der Zentren in der bevorzugten Konformation von III weitgehend denjenigen entsprechen, die man im Falle des Kohlenwasserstoffs I ($X = \text{CH}_2$) findet [8], so wird man erwarten, dass keine der pheren C=C-Bindungen des elfgliedrigen π -Perimeters um mehr als etwa 20 bis 30° verdreht ist. Dies bedeutet, dass die Delokalisation der π -Elektronen nur wenig einge-

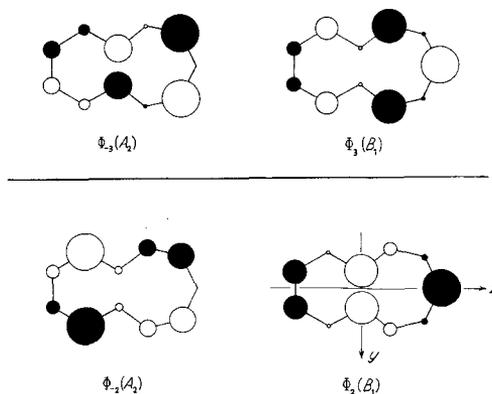


Fig. 3. Schemata der HMOs eines elfgliedrigen Perimeters, reduziert auf die Symmetrie C_{2v}

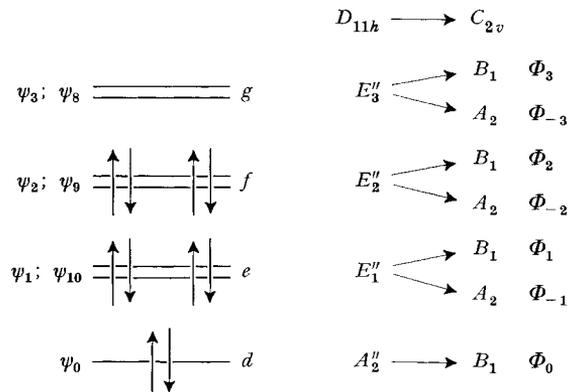
Offene und ausgefüllte Kreise bedeuten entgegengesetzte Vorzeichen der Koeffizienten der Linearkombination. Die Kreisflächen sind der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am betreffenden Zentrum proportional. (Vgl. Formeln (5).)

schränkt wird, was durch die Eigenschaften von III, speziell die NMR.-Daten, bestätigt wird [4]. Demzufolge darf man ohne grossen Fehler in erster Näherung auch dem π -Elektronensystem des Kations III eine C_{2v} -Symmetrie VI zugrunde legen, so wie es in Fig. 3 geschehen ist. In Anbetracht der Erniedrigung der Symmetrie des Perimeters von D_{11h} auf C_{2v} ist es allerdings angebracht, die komplexen Linearkombinationen (2) durch die symmetriegerichten reellen Funktionen (5) zu ersetzen:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_J(B_1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_J + \psi_{n-J}) = \sqrt{\frac{2}{11}} \sum_{\mu=0}^{10} \left(\cos \frac{2\pi}{11} J \mu \right) \phi_{\mu}, \\ \Phi_{-J}(A_2) &= \frac{1}{i\sqrt{2}} (\psi_J - \psi_{n-J}) = \sqrt{\frac{2}{11}} \sum_{\mu=0}^{10} \left(\sin \frac{2\pi}{11} J \mu \right) \phi_{\mu}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Für $J = 2$ und $J = 3$ sind diese Linearkombinationen in der Fig. 3 graphisch dargestellt. Die Bezeichnung der irreduziblen Darstellungen (B_1 , A_2) bezieht sich auf ein Koordinatensystem, dessen z -Achse mit der zweizähligen Achse zusammenfällt und in welchem die Spiegelebene $\sigma(xz)$ senkrecht auf der Molekelebene steht.

Das Niveauschema des mit zehn Elektronen besetzten, elfgliedrigen D_{11h} - π -Perimeters präsentiert sich in der elektronischen Grundkonfiguration $\Gamma = (d)^2 (e)^4 (f)^4$ (Nomenklatur nach PLATT [3] [7]) demnach wie folgt:



Durch die Promotion eines Elektrons aus dem obersten besetzten Niveau f (irreduzible Darstellung E_2'') in das unterste antibindende Niveau g (irreduzible Darstellung E_3'') lassen sich vier einfach angeregte Singulettkonfigurationen $(d)^2 (e)^4 (f)^3 (g)^1$ erzeugen, die im Rahmen unseres Einelektronenmodells vierfach entartet sind. Unter dem Einfluss der Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen, spaltet sich für das D_{11h} -Modell der vierfach entartete Zustand entsprechend

$$E_2'' \times E_3'' \doteq E_1' \dot{+} E_3' \quad (6)$$

in zwei zweifach entartete Zustände auf, die verschiedene Energie besitzen. Diesen entsprechen die nachstehenden Linearkombinationen von Konfigurationen, wobei wir uns in Anbetracht der in der Folge zu vollziehenden Symmetriereduktion bereits hier auf die in den Formeln (5) gegebenen reellen MOs stützen:

$$\left. \begin{array}{l} E'_1 \left\{ \begin{array}{l} \Psi(^1B_a) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_2^{-1} \Phi_3 - \Phi_{-2}^{-1} \Phi_{-3}) \\ \Psi(^1B_b) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_2^{-1} \Phi_{-3} + \Phi_{-2}^{-1} \Phi_3), \end{array} \right. \\ \\ E'_5 \left\{ \begin{array}{l} \Psi(^1L_a) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_2^{-1} \Phi_3 + \Phi_{-2}^{-1} \Phi_{-3}) \\ \Psi(^1L_b) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_2^{-1} \Phi_{-3} - \Phi_{-2}^{-1} \Phi_3). \end{array} \right. \end{array} \right\} \quad (7)$$

Bezüglich der Grundkonfiguration

$$\Gamma = \| 0 \mathbf{0} 1 \bar{1} - 1 - \bar{1} 2 \bar{2} - 2 - \bar{2} \| \quad (8)$$

bedeuten die in (7) verwendeten Abkürzungen $\Phi_J^{-1} \Phi_K$ die einfach angeregten Konfigurationen

$$\Phi_J^{-1} \Phi_K = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \| 0 \mathbf{0} \dots J \bar{K} \dots \| + \| 0 \bar{0} \dots K J \dots \| \}. \quad (9)$$

Wie man leicht zeigen kann [9], liegen die zu E'_5 gehörenden Zustände $\Psi(^1L_a)$, $\Psi(^1L_b)$ bei niedrigerer Energie als die zu E'_1 gehörenden Zustände $\Psi(^1B_a)$, $\Psi(^1B_b)$. Ausserdem sind die elektronischen Übergänge von Γ nach $\Psi(^1L_a)$ und $\Psi(^1L_b)$ verboten, ($A'_1 \rightarrow E'_5$), während die Übergänge von Γ nach $\Psi(^1B_a)$ und $\Psi(^1B_b)$ erlaubt sind ($A'_1 \rightarrow E'_1$).

Vergleicht man dieses Ergebnis mit den in [1] hergeleiteten Resultaten, so sieht man, dass sich die Elektronenspektren eines *all-cis*-[10] Annulens der Symmetrie D_{10h} und eines *all-cis*-[11] Annulanium-Kations (V) der Symmetrie D_{11h} in ihrem Aufbau prinzipiell unterscheiden, obschon in beiden Fällen zehn π -Elektronen über einen hochsymmetrischen Ring delokalisiert werden. Im ersten Fall geben die Übergänge, welche ausgehend von der Grundkonfiguration $\Gamma(A_g)$ zu den vier Singulettzuständen niedrigster Energie führen (nämlich zu $^1L_b(B_{2u})$; $^1L_a(B_{1u})$; 1B_b , $^1B_a(E_{1u})$), wegen der Entartung von 1B_b und 1B_a zu drei Absorptionsbanden Anlass. Von diesen weisen die ersten beiden längerwelligen Banden eine niedrige Intensität auf, da die betreffenden Übergänge für ein starres, schwingungsfreies D_{10h} -Modell verboten wären: 1L_b -Bande: $A_g \rightarrow B_{2u}$; 1L_a -Bande: $A_g \rightarrow B_{1u}$. Hingegen entspricht die dritte Bande einem erlaubten Übergang und besitzt somit eine hohe Extinktion: $^1B_{a,b}$ -Bande: $A_g \rightarrow E_{1u}$. Im Gegensatz dazu findet man für das D_{11h} -System V im gleichen Spektralgebiet nur *zwei* Absorptionsbanden, weil die vorher im D_{10h} -Modell aufgespaltenen Zustände $^1L_b(B_{2u})$, $^1L_a(B_{1u})$ im [11] Annulanium-Kation zum entarteten Zustand $^1L_{a,b}(E'_5)$ zusammenfallen. Die erste Bande entspricht aber auch hier, d. h. im starren, schwingungsfreien D_{11h} -Modell, einem verbotenen Übergang, $^1L_{a,b}$ -Bande: $A'_1 \rightarrow E'_5$, und wird demzufolge im Spektrum des Kations mit einer Intensität auftreten, die etwa der Summe der Intensitäten der 1L_b - und der 1L_a -Bande des [10] Annulens gleichkommt. Der Übergang $A_g \rightarrow E'_1$ ist erlaubt, so dass auch im [11] Annulanium-Kation die $^1B_{a,b}$ -Bande eine hohe Extinktion besitzt.

Es sei bemerkt, dass dieser grundlegende Unterschied zwischen den Elektronenspektren des D_{10h} -[10] Annulens und des D_{11h} -[11] Annulanium-Kations nicht mit dem verschiedenen Ladungstypus zusammenhängt, sondern im ersten Fall auf das Vorliegen eines Symmetriezentrums, und im zweiten Fall auf das Fehlen eines solchen Zen-

trums zurückgeführt werden kann [9]. Das hier für D_{10h} und D_{11h} hervorgehobene Verhalten gilt ganz allgemein für Perimeter- π -Systeme der Symmetrie D_{nh} , deren π -Elektronenzahl der HÜCKEL-Regel gehorcht und die entweder neutral oder einfach positiv bzw. einfach negativ geladen sind [10].

Reduziert man die Symmetrie des elfgliedrigen Perimeters von D_{11h} auf C_{2v} (siehe Fig. 3), so spalten sich die beiden entarteten Niveaus E_1' und E_5' in je zwei nicht entartete Zustände auf:

D_{11h}	C_{2v}		Polarisationsrichtung für den Übergang aus I'
E_1'	A_1	$\Psi(^1B_a)$	z
	B_2	$\Psi(^1B_b)$	y
E_5'	A_1	$\Psi(^1L_a)$	z
	B_2	$\Psi(^1L_b)$	y

Über die Sequenz und die Intensität der vier Absorptionsbanden, die im Elektronenspektrum den Übergängen zu den oben genannten Zuständen entsprechen, kann anhand der qualitativen Betrachtung nur soviel vorausgesagt werden, dass die schwachen L -Banden bei längeren Wellenlängen liegen sollten als die starken B -Banden. Um einen genaueren Einblick zu erhalten, müssen die den Konfigurationen (8) und (9) zukommenden Energien und Wechselwirkungsterme unter expliziter Berücksichtigung der Abstossung zwischen den π -Elektronen berechnet werden. Dies kann z. B. nach einem vereinfachten Konfigurationswechselwirkungsverfahren [11] [12] vom Typus PARISER-PARR-POPLE [13] durchgeführt werden. In diesem vereinfachten Modell werden nur die Wechselwirkungen zwischen gebundenen Zentren berücksichtigt, und zwar:

1) das Resonanzintegral β für aneinander gebundene AOs ϕ_μ und ϕ_ν :

$$\beta = \langle \phi_\mu | \mathcal{H} | \phi_\nu \rangle; \quad (10)$$

2) die Wechselwirkungsenergie γ_{11} zweier Elektronen im gleichen AO ϕ_μ :

$$\gamma_{11} \equiv \gamma_{\mu\mu} = \langle \phi_\mu(1) \phi_\mu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_\mu(1) \phi_\mu(2) \rangle; \quad (11)$$

3) die Wechselwirkungsenergie γ_{12} zweier Elektronen, von denen das eine das AO ϕ_μ und das andere das benachbarte, an ϕ_μ gebundene AO ϕ_ν besetzt:

$$\gamma_{12} \equiv \gamma_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(1) \phi_\nu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_\mu(1) \phi_\nu(2) \rangle. \quad (12)$$

Für die folgenden Berechnungen wurde für die Geometrie der π -Systeme von III und IV die vereinfachende Annahme getroffen, dass alle interatomaren Abstände $R_{\mu\nu}$ zwischen gebundenen Zentren 1,40 Å betragen, die Systeme eben sind (C_{2v}) und die Innenwinkel des Sechs- und Siebenrings 120° bzw. 128 $\frac{1}{2}$ ° betragen. Dadurch wird zwar der Abstand R_{16} zwischen den nicht gebundenen Zentren 1 und 6 im Modell des Kations III auf 1,4 Å reduziert, was aber im hier gewählten Modell nur die berechneten Übergangsmomente beeinflusst, da es – was die Energien betrifft – gegen topologische Verformungen in der Ebene unempfindlich ist.

Die Werte, die in der Folge für die Parameter (10), (11) und (12) eingesetzt wurden, entsprechen denen, die bereits in den vorhergehenden Arbeiten verwendet worden sind [1] [2].

Modell A: Dieses stützt sich auf Parameter-Werte, die anhand des Benzolspektrums geeicht wurden. Die Anregungsenergien für die Übergänge zu den angeregten Zuständen B_{2u} (38000 cm^{-1}), B_{1u} (48000 cm^{-1}) und E_{1u} (54000 cm^{-1}) liefern [14]:

$$\beta = -18042\text{ cm}^{-1}; \quad \gamma_{11} = 64500\text{ cm}^{-1}; \quad \gamma_{12} = 11500\text{ cm}^{-1}. \quad (13)$$

Mittels des Parametersatzes (13) kann man nun die zu den Zuständen E_1' und E_5' (7) des Kations V gehörenden Energien (relativ zur Energie der durch (8) definierten Grundkonfiguration I') berechnen. Da das hochsymmetrische [11] Annulanium-Kation (V) nicht bekannt ist, werden die so erhaltenen theoretischen Werte mit den experimentellen Daten für III verglichen.

Experiment (Fig. 1)

$$\left. \begin{array}{ll} E(E_5') = 24000\text{ cm}^{-1} & 23000\text{--}27000\text{ cm}^{-1} \quad (\text{Banden } \mathbf{a}, \mathbf{b}), \\ E(E_1') = 31500\text{ cm}^{-1} & 32000\text{--}37000\text{ cm}^{-1} \quad (\text{Banden } \mathbf{d}, \mathbf{e}). \end{array} \right\} \quad (14)$$

In Anbetracht der Tatsache, dass es sich hier um eine recht grobe Näherung handelt, dass Benzol sicherlich nicht die ideale Eich-Verbindung für die Parameter (10), (11) und (12) darstellt und dass schliesslich in III ein deutlich gestörtes [11] Annulanium- π -System vorliegt, ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung verblüffend. Da eine analoge Übereinstimmung bereits in den beiden vorhergehenden Arbeiten beobachtet wurde, darf wohl der Schluss gezogen werden, dass die Perimeter- π -Systeme, wie sie in den Verbindungen I, II und III vorliegen, nur sehr wenig auf topologische Verformungen reagieren, solange die cyclische Delokalisation der Elektronen nicht merklich beeinflusst wird. Demzufolge sind die Spektren von I, II und III als durchaus repräsentativ für Annulene bzw. Annulanium-Kationen im allgemeinen zu betrachten und nicht etwa als Sonderfälle. Es darf sogar behauptet werden, dass diese Spektren infolge der starren Geometrie der Verbindungen I, II, III eine gesichere Information über die Elektronenzustände solcher Systeme liefern als die der höheren Annulene, bei denen möglicherweise mehrere Konformationen miteinander im Gleichgewicht stehen.

Modell B: In diesem Modell wurde die Basis der einfach angeregten Konfigurationen (9) auf $4 \times 4 = 16$ erhöht, indem neben den bisher verwendeten Funktionen Φ_J mit $|J| = 2$ und 3 auch noch jene mit $|J| = 1$ und 4 einbezogen wurden. Die gesamte Basis umfasst unter Einschluss der Grundkonfiguration I' somit 17 Konfigurationen. Wie früher beschrieben worden ist [14], wurden die Parameter β , γ_{11} und γ_{12} so gewählt, dass eine optimale Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell gefundenen Bandenlagen für eine Reihe von Elektronenspektren einfacher aromatischer und ungesättigter Kohlenwasserstoffe erzielt wird. Man erhält auf diese Weise:

$$\left. \begin{array}{ll} \beta & = -2,50\text{ eV} = -20150\text{ cm}^{-1}, \\ \gamma_{11} & = 7,00\text{ eV} = 56400\text{ cm}^{-1}, \\ \gamma_{12} & = 1,70\text{ eV} = 13700\text{ cm}^{-1}. \end{array} \right\} \quad (15)$$

In der ersten Arbeit dieser Reihe [1] wurden u. a. auch diejenigen Einflüsse diskutiert, die durch die Überbrückung der Zentren 1 und 6 in den Elektronenspektren der Verbindungen I hervorgerufen werden. Eine analoge Untersuchung drängt sich auch hier für das Kation III auf. Da eine Strukturbestimmung noch aussteht, postulieren wir – ohne uns dadurch auf eine bestimmte Geometrie von III festzulegen –, dass zwischen den beiden AOs ϕ_1 und ϕ_6 die folgenden Wechselwirkungen bestehen:

a) Ein konjugativer Beitrag β_{16} , der von der partiellen Überlappung der beiden schräg zueinander stehenden AOs ϕ_1 und ϕ_6 auf der von der Methylengruppe abgewandten Seite des Systems III herrührt (vgl. Fig. 8 der Arbeit [1]).

b) Ein Wechselwirkungsterm γ_{16} , der die Abstossung der beiden Ladungsverteilungen ϕ_1^2 und ϕ_2^2 entsprechend (12) auch für diese beiden nicht direkt gebundenen AOs berücksichtigt.

In Anbetracht der Näherungen (10), (11) und (12) sind die MOs (2) und (5) aus Symmetriegründen auch dann selbstkonsistent, wenn die Topologie des Perimeters von D_{11h} nach C_{2v} , d. h. von V nach VI, verformt wird. Hingegen sind sie es nicht mehr, wenn man sie den oben erwähnten Störungen a), b) oder anderen Störungen unterwirft. In diesen Fällen wird dem Konfigurationswechselwirkungsverfahren eine SCF-Routine vorgeschaltet, welche die unter den betreffenden Störungen selbstkonsistenten MOs liefert.

In der Tab. 2 sind die Ergebnisse für das Modell B angegeben, wobei die Wechselwirkung zwischen den nicht gebundenen Zentren 1 und 6 kontinuierlich von Null bis zum vollen Wert einer echten π -Bindung, wie sie im Kation IV vorliegt, geändert wurde. Dabei wurde die folgende Annahme getroffen:

$$\beta_{16} = k \beta \quad \text{und} \quad \gamma_{16} = k \gamma_{12}. \quad (16)$$

Dies bedeutet, dass das Verhältnis β_{16}/γ_{16} konstant bleibt. Mit $k = 0$ erhält man somit die Voraussagen des Modells B für III bzw. VI, mit $k = 1$ jene für IV.

Tabelle 2. Modell B: Energien E_j der elektronisch angeregten Zustände Ψ_j bezüglich der Energie $E_0 = 0$ des Grundzustandes Ψ_0 , in Funktion der Wechselwirkung zwischen den Zentren 1 und 6

Energien E_j in eV. f_j = Oszillatorstärke für den Übergang $\Psi_0 \rightarrow \Psi_j$. Es sind nur die ersten sechs der sechzehn berechneten, elektronisch angeregten Zustände Ψ_j tabelliert.

β_{16}	$\beta \cdot 0,00$		$\beta \cdot 0,25$		$\beta \cdot 0,50$		$\beta \cdot 0,75$		β		Symm. Polarisations- zügl. richtung C_{2v}
	γ_{16}	$\beta \cdot 0,00$	$\gamma_{12} \cdot 0,25$	$\gamma_{12} \cdot 0,50$	$\gamma_{12} \cdot 0,75$	γ_{12}	γ_{12}	γ_{12}			
Zu- stand	E_j	f_j	E_j	f_j	E_j	f_j	E_j	f_j	E_j	f_j	
Ψ_1	3,10	0	3,19	0,046	3,19	0,0085	3,12	0,10	2,99	0,10	B_2 y
Ψ_2	3,10	0	3,30	0,0005	3,50	0,0013	3,68	0,0031	3,84	0,0058	A_1 z
Ψ_3	4,24	} 3,20	4,32	2,33	4,39	2,16	4,43	1,92	4,44	1,63	A_1 z
Ψ_4	4,24		4,49	0,76	4,73	0,59	4,88	0,21	4,89	0,0024	B_2 y
Ψ_5	5,91	0	5,77	0,090	5,60	0,30	5,53	0,70	5,60	0,89	B_2 y
Ψ_6	5,91	0	5,86	0,0064	5,81	0,017	5,76	0,019	5,72	0,010	A_1 z

Modell C. Schliesslich wurde unter den gleichen Voraussetzungen wie für das Modell B untersucht, welchen Einfluss eine induktive Störung hat, die an den Stellen 1 und 6 des Systems III durch die überbrückende Methylengruppe hervorgerufen wird.

Zu diesem Zweck sind die COULOMB-Potentiale U_1 und U_2 des Modells B (mit $\beta_{16} = 0,50 \beta$ und $\gamma_{16} = 0,50 \gamma_{12}$) um einen Betrag $\Delta U = 2$ eV angehoben bzw. gesenkt worden. Die Ergebnisse sind in der Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3. Modell C: Energien E_j der elektronisch angeregten Zustände Ψ_j bezüglich der Energie $E_0 = 0$ des Grundzustandes Ψ_0 , in Funktion der induktiven Störungen $\Delta U_{11} = \Delta U_{22}$ an den Zentren 1 und 6 Energien E_j in eV, $f_j =$ Oszillatorstärke für den Übergang $\Psi_0 \rightarrow \Psi_j$. Es sind nur die ersten sechs der sechzehn berechneten, elektronisch angeregten Zustände Ψ_j tabelliert.

$\Delta U_{11} = \Delta U_{66}$	- 2 eV		0		+ 2 eV		Symm. bezügl. C_{2v}	Polarisationsrichtung
	E_j	f_j	E_j	f_j	E_j	f_j		
Ψ_1	3,10	0,13	3,19	0,085	3,27	0,057	B_2	y
Ψ_2	3,60	0,30	3,50	0,0013	3,43	0,21	A_1	z
Ψ_3	4,56	1,56	4,39	2,16	4,46	1,84	A_1	z
Ψ_4	5,11	0,25	4,73	0,59	4,60	0,62	A_2	y
Ψ_5	5,62	0,60	5,60	0,30	5,49	0,30	B_2	y
Ψ_6	5,75	0,0050	5,81	0,017	5,88	0,067	A_1	z

Diskussion der Resultate. – In dem Korrelationsdiagramm der Fig. 4 sind die Energien E_j der sechs niedrigsten angeregten Zustände Ψ_j des Modells B in Funktion des Parameters k aufgetragen (siehe Formel (16)). Sein Anwachsen von $k = 0$ bis $k = 1$ entspricht einem kontinuierlichen Übergang, ausgehend vom [11]Annulanium-Kation der Symmetrie D_{11h} (V) zum Benztropylium-Kation (IV). Durch einen Vergleich der berechneten Energien $E_j(k)$ mit den experimentell bestimmten Bandenlagen im Spektrum von III kann dann jener Parameterwert k geschätzt werden, der eine optimale Angleichung gewährleistet.

Da es nicht möglich war, die Polarisationsrichtungen der Absorptionsbanden in III anhand der AP(F)-Kurve der Fig. 1 festzulegen, beruht die hier vorzunehmende

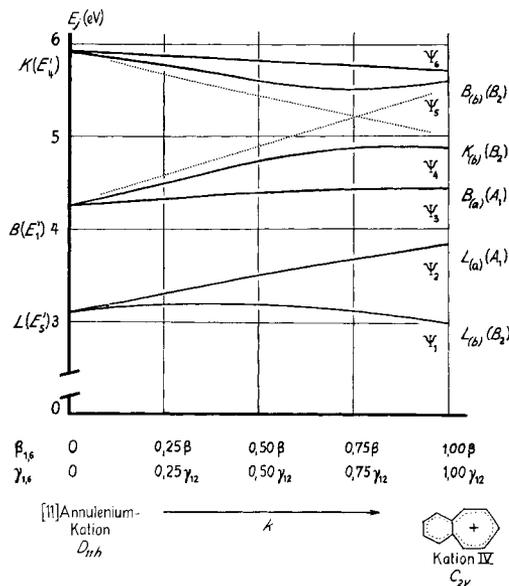


Fig. 4. Korrelationsdiagramm für die sechs tiefstliegenden elektronisch angeregten Zustände des Modells B mit variabler Wechselwirkung zwischen den Zentren 1 und 6 (vgl. Formel (16), sowie Tabelle 2).

Die gestrichelt eingezeichneten Geraden sollen auf den Austausch der Intensitäten von Ψ_4 und Ψ_5 in der Gegend von $k = 0,75$ hinweisen.

Zuordnung auf der experimentell bestimmten relativen Symmetrie der Übergänge in IV und auf dem Korrelationsdiagramm der Fig. 4. Wir glauben aber, dass die widerspruchsfreie Deutung der Elektronenspektren, die man auf diesem Wege erhält, kaum einen Zweifel aufkommen lässt, dass die so getroffene Zuordnung im wesentlichen richtig ist.

Die Sequenz der gemessenen relativen Polarisationsrichtungen der ersten vier prominenten Banden im Elektronenspektrum von IV (Fig. 2 und Tab. 1) entspricht genau der berechneten Folge (Tab. 2; $k = 1$), ganz abgesehen davon, dass die absoluten Werte der Bandenlagen erstaunlich gut reproduziert werden:

Bande		steigende Energie \rightarrow			
		a	b	d	e
Polarisationsrichtung	exp.	(\parallel)	\perp	\perp	(\parallel)
	theor.	y	z	z	y y
Anregungsenergie (in eV)	exp.	2,9	3,5	4,4	5,2
	theor.	3,0	3,8	4,4	4,9 5,6
Intensität	ϵ (exp.)	3000	4000	50 000	15 000
	f (theor.)	0,1	0,006	1,6	0,002 0,9

Auch die berechneten Intensitäten – gegeben durch Oszillatorstärken f – stimmen weitgehend mit den gemessenen ϵ -Werten überein. Der relativ zu hohe ϵ -Wert der Bande **b** kann darauf zurückgeführt werden, dass diese Bande auf dem intensiven Untergrund der beiden stärkeren Banden **a** und **d** steht, und vor allem, dass sie durch Schwingungskopplung mit der gleich polarisierten, intensiven Bande **d** des Spektrums aktiviert wird. Die AP(F)-Kurve (Fig. 2) scheint schliesslich darauf hinzudeuten, dass in der Gegend oberhalb 42000 cm^{-1} eine z -polarisierte Bande folgt, welche möglicherweise dem berechneten Übergang $\Psi_0 \rightarrow \Psi_6$ entspricht. (Auf die nicht gesicherte, in Fig. 2 mit **c** bezeichnete Bande wird am Schluss dieser Arbeit eingegangen.)

Für den anderen Extremfall, $k = 0$, kann man die Voraussage der Theorie nicht mit entsprechenden experimentellen Werten vergleichen. Ein solcher Vergleich würde eine Eichung der Leitlinien des Korrelationsdiagramms der Fig. 4 an den beiden Enden des Parameterintervalls erlauben. Wenn man demzufolge den Absolutwerten $E_j(k)$ auch kein allzugrosses Gewicht geben darf, so ist doch zu erwarten, dass die Änderungen $\Delta E_j(1) = E_j(k) - E_j(1)$ bzw. $\Delta E_j(0) = E_j(k) - E_j(0)$ von der Theorie im wesentlichen korrekt wiedergegeben werden. Für den uns hier vor allem interessierenden Vergleich sind in der folgenden Zusammenstellung die $\Delta E_j(1)$ -Werte in Funktion von k angegeben (Werte in eV; vgl. Tab. 2):

k	$\Delta E_1(1)$	$\Delta E_2(1)$	$\Delta E_3(1)$	$\Delta E_4(1)$	$\Delta E_5(1)$
0,75	+0,13	-0,16	-0,01	-0,10	-0,07
0,50	+0,20	-0,34	-0,05	-0,16	0,00
0,25	+0,20	-0,54	-0,12	-0,40	+0,17
0,00	+0,11	-0,74	-0,20	-0,65	+0,31
Zuordnung	a	b	d	e	

Wie aus der Tab. 2 hervorgeht, findet im Intervall $k = 0,75$ und $k = 0,50$ ein Wechsel in der relativen Intensität der Übergänge $\Psi_0 \rightarrow \Psi_4$ und $\Psi_0 \rightarrow \Psi_5$ statt (beide Zustände Ψ_4 und Ψ_5 gehören zur Symmetrie B_2), was in der obigen Zusammenstellung durch Kursivschrift des zur intensiveren Bande gehörenden $\Delta E_j(1)$ -Wertes hervorgehoben wurde.

Die experimentell beobachteten Verschiebungen $\Delta E_{\text{exp.}}$ der vier längstwelligsten Hauptbanden **a**, **b**, **d** und **e** betragen (in eV; vgl. Tab. 1):

	a	b	d	e
E_x^{IV}	2,9	3,6	4,4	5,2
E_x^{III}	3,0	3,2	4,1	4,6
$\Delta E_{\text{exp.}}$	+0,1	-0,4	-0,3	-0,6

Wie ein Vergleich der so ermittelten $\Delta E_{\text{exp.}}$ -Werte mit den berechneten $\Delta E_j(1)$ -Werten zeigt, findet man für $k \approx 0,50$ bis $0,25$ eine durchaus befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung, insbesondere wenn man berücksichtigt, dass in unserem Modell die Auswirkung der nicht ebenen Konformation des π -Systems und der induktive Effekt der überbrückenden Methylengruppe bisher vernachlässigt wurden. Bemerkt sei noch, dass, entsprechend den Berechnungen, der Bande **e** in IV der Übergang $\Psi_0 \rightarrow \Psi_5$, in III hingegen der Übergang $\Psi_0 \rightarrow \Psi_4$ zugeordnet wurde, da – wie erwähnt – im Intervall $k = 0,75$ bis $0,50$ ein Intensitätsaustausch zwischen diesen beiden Übergängen stattfindet.

Im Korrelationsdiagramm der Fig. 5 ist – gestützt auf die Ergebnisse der Tab. 3 – der Einfluss eines induktiven Effekts der Methylengruppe des Kations III auf die Lage der sechs Zustände Ψ_j niedrigster Energie dargestellt. Als Parameter (16) wurden jene mit $k = 0,50$ gewählt. Wie ersichtlich, wird dadurch die Sequenz der Zustände nicht geändert und für Beträge ΔU der induktiven Störung, die kleiner als 1 eV sind, auch die Energie der Zustände nur minim beeinflusst. Gestützt auf die Ergebnisse, die bei der Untersuchung der ESR.-Spektren der Radikal-Anionen der Verbindungen I erhalten wurden [15], darf angenommen werden, dass auch für die überbrückende CH_2 -Gruppe die Störungen ΔU_1 und ΔU_2 positiv sind. Ausserdem sollten

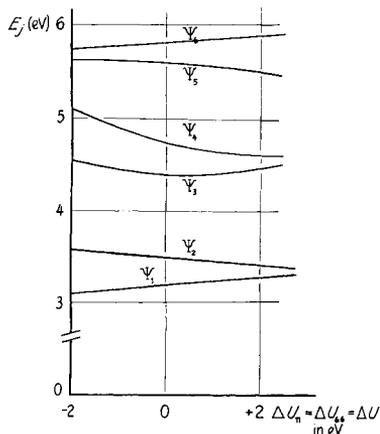


Fig. 5. Korrelationsdiagramm für die Abhängigkeit der Lage der sechs tiefstliegenden elektronisch angeregten Zustände entsprechend Modell C (vgl. Text sowie Tab. 3).

sie nicht grösser sein als etwa 0,5 bis 1 eV. Dies würde, wie Fig. 5 zeigt, folgende zusätzliche, induktiv bedingte Verschiebungen nach sich ziehen: Bande **a** $\sim +0,04$ eV; Bande **b** $\sim -0,04$ eV; Bande **d** \sim Null eV; Bande **e** $\sim -0,5$ eV. Die einzige nennenswerte Verschiebung betrifft somit die Bande **e**, wodurch die Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert deutlich verbessert würde. Da aber über den hyperkonjugativen Effekt der Methylengruppe nichts bekannt ist, darf dieser Verbesserung kein zu grosses Gewicht beigelegt werden. Immerhin darf aus der so gewonnenen Korrelation zwischen den Banden der Elektronenspektren von III und IV der Schluss gezogen werden, dass die hier vorgeschlagenen theoretischen Modelle trotz der in ihnen enthaltenen Vereinfachungen die wesentlichen Züge der π -Elektronenstrukturen der Kationen III und IV korrekt wiedergeben. Dies ist im PLATT-Diagramm der Fig. 6 zusammengefasst.

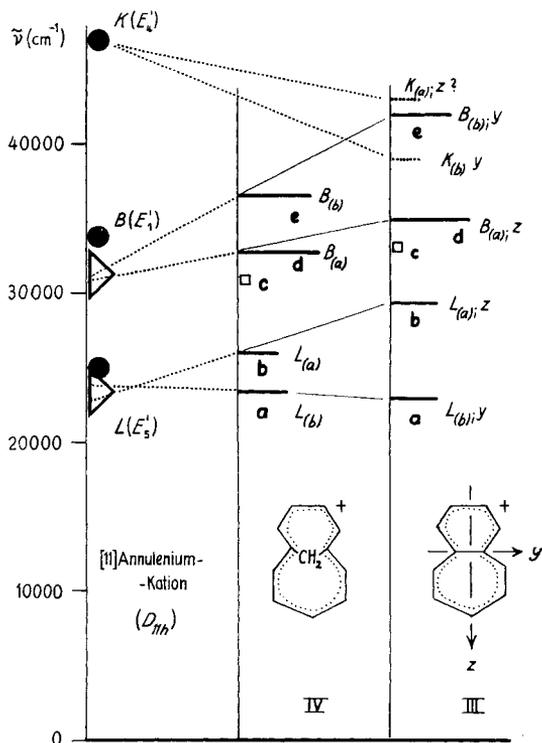


Fig. 6. PLATT-Diagramm für die Korrelation der beobachteten Banden des 4,6-Dimethyl-1,2-benzotropylium-Kations (IV) und des 1,6-Methano-[11]annulenium-Kations (III) mit denen des hypothetischen [11]Annulenium-Kations der Symmetrie D_{11h} .

Die vollen Kreise (●) sind die für das [11]Annulenium-Kation berechneten Bandenlagen, die offenen Dreiecke diejenigen, die aus den beobachteten Lagen der entsprechenden Banden in III und IV grobqualitativ extrapoliert wurden. Die Quadrate (□) bezeichnen die Stellen, an denen in den Elektronenspektren bzw. Polarisationsgradspektren von III und IV zusätzliche Banden beobachtet wurden.

Im Zusammenhang mit diesem Diagramm werfen sich zwei Fragen auf:

1. Wie sind die Zustände Ψ_1 bis Ψ_6 innerhalb der PLATT'schen Nomenklatur [3] zu bezeichnen und in den verschiedenen Verbindungen einander zuzuordnen?
2. Was kann man aus den Spektren von III und IV bezüglich des Spektrums des hypothetischen [11]Annulenium-Kations (V) voraussagen?

Die Zuordnung der Funktionen Ψ_1 bis Ψ_6 , die nach einem der oben diskutierten Modelle für das Kation V (Symmetrie D_{11h}) berechnet wurden, ist durch die Symmetrieeigenschaften eindeutig festgelegt: Ψ_1, Ψ_2 gehören zur irreduziblen Darstellung

E_5' , Ψ_3 , Ψ_4 zu E_1' und Ψ_5 , Ψ_6 zu E_4' . Damit sind auch die PLATT-Symbole definiert: E_5' entspricht dem Paar 1L_a , 1L_b ; E_1' dem Paar 1B_a , 1B_b und E_4' dem Paar 1K_a , 1K_b . Der Übergang aus dem Grundzustand 1A ist nur nach 1B_a , 1B_b erlaubt, wenn das System die höchstmögliche Symmetrie D_{11h} besitzt. Reduktion der Symmetrie nach C_{2v} spaltet jede der entarteten irreduziblen Darstellungen in je eine Darstellung A_2 und eine Darstellung B_1 auf, wie dies aus Fig. 4 hervorgeht. Die Zuordnung der Banden im Spektrum des Kations IV, die in Fig. 6 zusammengefasst wurde, stützt sich auf die experimentellen Ergebnisse. Die Sequenz der berechneten Polarisationsrichtungen (vgl. Tab. 2 für das Modell B) entspricht in allen Einzelheiten der beobachteten Reihenfolge. Allerdings lassen sich die beiden von der Theorie geforderten, y -polarisierten Übergänge im Bereich der Bande **e** nicht auflösen, doch dürfte der beobachtete Wert $\tilde{\nu}_{max} \approx 42000 \text{ cm}^{-1}$ der intensiveren der beiden Komponenten entsprechen. Die bei 43000 cm^{-1} in der AP(F)-Kurve der Fig. 2 beobachtbare z -polarisierte Bande wurde, in Anbetracht der Tatsache, dass sie an der entsprechenden Stelle von der Theorie gefordert wird, in das Diagramm der Fig. 6 aufgenommen.

In einer früheren Arbeit [14] wurde anhand eines stark vereinfachten Konfigurationswechselwirkungs-Modells die folgende Zuordnung der vier prominenten Banden im Elektronenspektrum von IV vorgenommen:

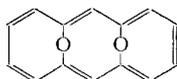
Bande	a	b	d	e
Zuordnung	1L_b	1L_a	1B_a	1B_b

Während für die beiden längstwelligsten Übergänge die Zuordnung im wesentlichen auch dann erhalten bleibt, wenn man eine erweiterte Basis von Konfigurationen in die Berechnung einbezieht, wird die Situation für die Übergänge im Bereich der Bande **e** etwas unübersichtlicher. Dies rührt daher, dass für $k \approx 0,75$ eine Überschneidung der Konfigurationen, die zu E_1' und E_4' begetragen haben, stattfindet, was auch deutlich aus dem Korrelationsdiagramm der Fig. 4 hervorgeht. Auf diese Überschneidung ist auch der Tausch der Intensität entlang den beiden Leitlinien für die Übergänge aus I' nach Ψ_4 und Ψ_5 (Darstellung B_1) zurückzuführen, den wir bereits erwähnt haben. Wegen des Kreuzungsverbotens zweier Leitlinien, die zur gleichen irreduziblen Darstellung gehören, verläuft diejenige für Ψ_5 ausgehend von 1K für $k = 0$ zu ${}^1B_{(b)}$ für $k = 1$, jene für Ψ_4 ausgehend von 1B für $k = 0$ zu ${}^1K_{(b)}$ für $k = 1$. Dabei haben wir hier die PLATT'schen Symbole so gewählt, dass sie der dominierenden Konfiguration entsprechen, und nicht so, dass sie entlang einer der Leitlinien der Fig. 4 beibehalten werden. Wir werden auf diesen Punkt im Zusammenhang mit einer allgemeinen Betrachtung der Perimeter- π -Systeme zurückkommen. Desgleichen glauben wir, dass die von uns früher getroffene Abmachung betreffend die Zuordnung der unteren Indices a und b zu den Symbolen L , B und K im Spektrum von IV korrekturbedürftig ist, aus welchem Grunde wir diese Indices in der Fig. 6 in Klammern gesetzt haben.

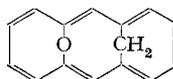
Die sich aus dem PLATT-Diagramm der Fig. 6 ergebende Zuordnung der Banden in III zu den einzelnen berechneten Übergängen scheint uns eindeutig zu sein, da der Perimeter in diesem Kation, trotz der reduzierten Symmetrie und trotz der Überlappung der AOs ϕ_1 und ϕ_6 , sich spektroskopisch bereits weitgehend wie derjenige verhält, den man für ein hochsymmetrisches System V erwartet. Extrapoliert man nun die solchermassen einander zugeordneten Banden bis auf jenen Punkt, wo die von der Theorie geforderte Entartung der L - und B -Zustände auftritt, so findet man, dass dies in einem Bereich geschieht, der recht nahe an den nach Modell B oder nach anderen äquivalenten Modellen berechneten Werten liegt. Man kann deshalb aus den hier gewonnenen experimentellen Daten mit einiger Sicherheit voraussagen, dass ein der Struktur V entsprechendes Kation eine erste schwache Bande (1L) im Intervall 21000

bis 25000 cm^{-1} und eine zweite intensive Bande (1B) im Intervall 30000 bis 35000 cm^{-1} aufweisen würde (vgl. theoretische Werte nach Modell A und Modell B).

Bemerkenswert ist, dass sowohl für die Verbindungen I als auch für III eine homo-konjugative Wechselwirkung zwischen den Zentren 1 und 6 im ungefähren Betrag von $\beta/2$ angenommen werden musste, um eine gute Übereinstimmung mit den beobachteten Bandenlagen und Bandenintensitäten zu erzielen. Wir werden auf diesen Punkt im Rahmen der nächsten Arbeit dieser Reihe [16], welche die Diskussion der Elektrenspektren der Verbindungen VII und VIII zum Thema hat, näher eingehen, da hier zwei Wechselwirkungen dieser Art zwischen den Zentren 1 und 6 bzw. 8 und 13 angenommen werden müssen.



VII



VIII

Abschliessend sei darauf hingewiesen, dass in allen bis jetzt untersuchten Systemen I, II, III, IV in der Gegend zwischen den 1L - und 1B -Übergängen (meist in der Nähe des 1L_a -Übergangs) eine zusätzliche schwache Bande auftritt, die in den vorliegenden Kationen III und IV mit ϵ bezeichnet wurde. Wie sich erweisen wird, tritt diese zusätzliche Bande bei VII und VIII sehr deutlich in Erscheinung. In einer der vorhergehenden Arbeiten wurde vermutet, dass es sich dabei um eine Ladungstransfer-Bande handeln könnte, bei der Elektronen aus den einsamen Paaren der Sauerstoffbrücke auf das π -System übertragen werden.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projektes Nr. 3745 des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS. Ausserdem wurde sie durch die Firma J. R. GEIGY AG, Basel, unterstützt. Herrn Dr. H. FURRER danken wir für die Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Probe des 4,6-Dimethyl-1,2-benzotropylium-Kations.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. R. BLATTMANN, W. A. BÖLL, E. HEILBRONNER, G. HOHLNEICHER, E. VOGEL & J. P. WEBER, *Helv.* **49**, 2017 (1966).
- [2] H. R. BLATTMANN, V. BOEKELHEIDE, E. HEILBRONNER & J. P. WEBER, *Helv.* **50**, 68 (1967).
- [3] J. R. PLATT, *J. chem. Physics* **17**, 484 (1949); **78**, 1168 (1950).
- [4] W. GRIMME, H. HOFFMANN & E. VOGEL, *Angew. Chem.* **77**, 348 (1965).
- [5] H. H. RENNARD, E. HEILBRONNER & A. ESCHENMOSER, *Chemistry & Ind.* **1955**, 415; H. H. RENNARD, G. DI MODICA, W. SIMON, E. HEILBRONNER & A. ESCHENMOSER, *Helv.* **40**, 957 (1957); D. MEUCHE, W. SIMON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **42**, 452 (1959).
- [6] F. DÖRR & M. HELD, *Angew. Chem.* **72**, 287 (1960); F. DÖRR, *Z. analyt. Chem.* **197**, 241 (1963), *Angew. Chem.* **78**, 457 (1966).
- [7] J. R. PLATT, «Systematics of the Electronic Spectra of Conjugated Molecules», John Wiley & Sons, Chicago 1964).
- [8] M. DOBLER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **48**, 1429 (1965).
- [9] H. C. LONGUET-HIGGINS & K. LENORE McEWEN, *J. chem. Physics* **26**, 719 (1957); vgl. auch [14].
- [10] E. HEILBRONNER, *Chimia* **15**, 35 (1961).
- [11] L. SALEM & H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc. [A]* **257**, 445 (1960).
- [12] E. WELTIN, J. P. WEBER & E. HEILBRONNER, *Theoret. chim. Acta* **2**, 114 (1964).
- [13] R. PARISER & R. G. PARR, *J. chem. Physics* **21**, 466, 767 (1953); R. PARISER, *ibid.* **24**, 250 (1956); J. A. POPLE, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953); *Proc. phys. Soc. [A]* **68**, 81 (1955).
- [14] E. HEILBRONNER & J. N. MURRELL, *Molecular Physics* **6**, 1 (1963).
- [15] F. GERSON, E. HEILBRONNER, W. A. BÖLL & E. VOGEL, *Helv.* **48**, 1494 (1965).
- [16] *Helv.*, in Vorbereitung.