

Über ungesättigte Monocyclen mit durchlaufender Konjugation, 2. Mitt.:¹

Berechnung der Elektronenstruktur mit Hilfe der einfachen
LCAO-MO-Methode und allgemeine gruppentheoretische
Betrachtungen*

Von

O. E. Polansky

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Juli 1960)

Auf Grund geometrischer Überlegungen² sind zwei Reihen ebener, durchlaufend konjugierter Monocyclen der Bruttoformel C_aH_a möglich, in denen $a = 18 + 4n$ (Reihe A) bzw. $a = 24 + 4n$ (Reihe B) ist. Mit Hilfe der einfachen LCAO-MO-Methode (Hückel-Methode³) werden die elektronischen Eigenschaften dieser Ringe berechnet. Die erhaltenen allgemeinen Ausdrücke der berechneten Größen sind in Tab. 2, die Zahlenergebnisse in den Tab. 3 und 4 zusammengefaßt. Nach der Hückel-Methode sollten die Ringe der Reihe A im Grundzustand diamagnetisch, die der Reihe B im Grundzustand paramagnetisch sein und sich auch bezüglich anderer Eigenschaften charakteristisch unterscheiden. Bei zunehmender Vergrößerung der Ringe nehmen diese Unterschiede ab und der unendlich große Ring $C_\infty H_\infty$ stellt für beide Reihen einen gemeinsamen Grenzwert dar; seine elektronischen Eigenschaften wurden durch Grenzwertbetrachtungen errechnet.

Die ebenen, durchlaufend konjugierten Monocyclen können den 6 Symmetriegruppen C_{1h} , C_{2v} , C_{2h} , D_{2h} , D_{3h} und D_{6h} mit insgesamt 8 verschiedenen Typen angehören (Abb. 2). Ohne die durch a ausgedrückte Ringgröße festzulegen, werden diese 8 Typen gruppentheoretisch untersucht. Die dabei erhaltenen

* Auszugsweise bei der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Stuttgart (24. bis 30. April 1960) vorgetragen.

¹ 1. Mitt.: Mh. Chem. **90**, 929 (1959); **91**, 203 (1960).

² O. Polansky, Mh. Chem. **91**, 898 (1960).

³ E. Hückel, Z. Phys. **70**, 204 (1931); **76**, 638 (1932).

Energiediagramme werden mit den nach der *Hückel*-Methode erhaltenen verglichen und unter Ausnützung der Symmetrieeigenschaften der MO Φ_k und der Anzahl ihrer Knotenflächen werden die den MO Φ_k entsprechenden Energieniveaus E_k in den beiden Schemata gegenseitig zugeordnet (Tab. 7). Während nach der *Hückel*-Methode stets $a - 2$ Energieniveaus essentiell zweifach entartet sind, können vom gruppentheoretischen Standpunkt aus essentiell entartete Energieniveaus nur in den Gruppen D_{3h} und D_{6h} , u. zw. nur in der Anzahl von $2a/3$ auftreten.

Die Unterschiede in den Ergebnissen der beiden Methoden werden auf den Umstand zurückgeführt, daß die *Hückel*-Methode im Gegensatz zur gruppentheoretischen den *Hamilton*-Operator und daher auch das Potential über das ganze Molekül hin mittelt. Die Auswirkung dieser Mittelung wird diskutiert und die Meinung vertreten, daß den Ergebnissen der *Hückel*-Methode ein orientierender, qualitativ richtiger Charakter im Sinne von Durchschnittswerten zukommt; insbesondere erscheinen auf Grund der gruppentheoretischen Ergebnisse diamagnetische Grundzustände bei Ringen der Reihe B und durch zufällige Entartungen verursachte paramagnetische Grundzustände bei Ringen der Reihe A durchaus möglich.

Da die numerischen Ergebnisse der *Hückel*-Methode als Durchschnittswerte angesehen werden müssen, wird ihre organisch-chemische Interpretation erschwert, doch lassen sich einige Anhalte für ionische Ersts substitutionen und eine ungefähre Charakteristik des chemischen Verhaltens der Ringe C_aH_a geben. Abschließend wird die Empfindlichkeit der *Hückel*-Methode gegenüber verschiedenen geometrischen Isomeren diskutiert.

Inhalt

	Seite
I. Allgemeine LCAO-MO-theoretische Behandlung der Ringe C_aH_a	919
1. Energie-Eigenwerte E_k	919
2. Besetzung der Energieniveaus mit π -Elektronen	922
3. Gesamt- und durchschnittliche π -Elektronenenergien	923
4. Gesamt- und durchschnittliche Delokalisierungsenergien	924
5. UV-Anregungsenergien δE	925
6. Koeffizienten c_{ik} der Linearkombination	925
7. Knotenflächen der MO Φ_k	930
8. Netto- π -Elektronenladung q_j am j -ten C-Atom	932
9. π -Bindungsordnung πp_{ij}	933
10. Freie Valenz F_j des j -ten C-Atoms	934
11. Atom-Lokalisierungsenergien E_L	935
12. Zusammenfassung der Ergebnisse (Formelübersicht)	936
II. Grenzwertbetrachtungen für $C_\infty H_\infty$ nach der LCAO-MO-Methode	937
III. Numerische Werte für die je ersten 25 Ringe beider Reihen	939
IV. Allgemeine gruppentheoretische Betrachtung der Ringe C_aH_a	941
1. Symmetrieelemente und Symmetriegruppen	941
2. Konzept und Ergebnisse der allgem. gruppentheoret. Betrachtung	943
3. Basisfunktionen ψ_j	945
V. Vergleich der Ergebnisse der beiden Methoden	949
1. Zur Entartung der Eigenwerte	949

	Seite
2. Gegenseitige Zuordnung der nach den beiden Methoden erhaltenen Energieniveaus.....	951
3. Zum Grundzustand der Ringe C_aH_a	956
VI. Diskussion.....	958
1. Allgemeine und numerische Ergebnisse der <i>Hückel</i> -Methode und ihre organisch-chemische Interpretation.....	958
2. <i>Hückel</i> -Methode und räumliche Struktur.....	960
Anhang I.....	960

In einer vorhergehenden Arbeit über die Koplanaritätsbedingungen konjugierter Kohlenwasserstoffe² wurde bereits auf die mögliche Existenz größerer, ungespannter, ebener Ringe mit durchlaufender Konjugation hingewiesen. Die bei der Durchrechnung dieser Systeme nach der einfachen *Hückelschen* LCAO-MO-Methode erhaltenen Resultate wurden in einer kurzen, vorläufigen Mitt.¹ berichtet. In der vorliegenden Arbeit sollen diese Ergebnisse detailliert dargelegt und durch eine allgemeine gruppentheoretische Betrachtung diskutiert werden.

Obgleich sich die größeren ungespannten, ebenen Monocyclen mit durchlaufender Konjugation bereits seit längerer Zeit des theoretischen Interesses erfreuen^{4, 5, 6}, wurden einzelne Vertreter dieser Verbindungsklasse erst kürzlich isoliert^{7, 8}. Ebenfalls in letzter Zeit haben *D. W. Davies*^{9a} und *C. A. Coulson* und *A. Golebiewski*^{9b} dem Cyclo-oktadekanon eine theoretische Studie gewidmet.

Da die größeren ungesättigten Ringe mit durchlaufender Konjugation ein in sich geschlossenes konjugiertes System darstellen, können sie nur aus einer geradzahigen Anzahl von CH-Gruppen aufgebaut werden. Ihre Bruttoformel lautet daher C_aH_a , worin a stets geradzahlig ist. Je nachdem, ob $a/2$ gerad- oder ungeradzahlig ist, lassen sie sich in zwei Reihen einordnen, die für ungeradzahliges $a/2$ mit A, für geradzahliges $a/2$ mit B bezeichnet werden sollen.

Da die Ringe ungespannt und eben sein sollen, darf angenommen werden, daß sich die C-Atome der Ringe im sp^2 -Hybridzustand befinden und mit je 1 π -Elektron zum Gesamt- π -Elektronensystem beitragen. Ein Ring der Bruttoformel C_aH_a enthält daher a π -Elektronen.

Damit die betrachteten Ringe eben und ungespannt sein können, müssen sie eine Mindestgröße besitzen²; wie einfache planimetrische Betrachtungen zeigen, muß in der Reihe A mindestens $a = 18$, in der Reihe B aber mindestens $a = 24$ betragen. Aus diesen Mindestgrößen folgt daher für a in der

$$\begin{array}{ll} \text{Reihe A} & \dots \dots a = 18 + 4n \\ \text{Reihe B} & \dots \dots a = 24 + 4n \end{array} \quad (1)$$

worin n eine ganze, positive Zahl ($n = 0, 1, 2 \dots$) darstellt.

⁴ *W. G. Penny*, Proc. Roy. Soc. [London] **A 146**, 223 (1934).

⁵ *C. R. Noller*, Chem. of Org. Compounds, 1. Aufl., Philadelphia und London, **1951**, S. 769.

⁶ *K. Mislow*, J. Chem. Phys. **20**, 1489 (1952).

⁷ *F. Sondheimer* und *R. Wolovsky*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1771, 4755 (1959); Tetrahedron Letters. **1959**/3/3.

⁸ *F. Sondheimer*, *R. Wolovsky* und *Y. Gaoni*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 755 (1960).

⁹ a) *D. W. Davies*, Tetrahedron Lett. **1959**/8/4 b) *C. A. Coulson* und *A. Golebiewski*, Tetrahedron **11**, 125 (1960).

Die Mindestgröße der Ringe von 18 bzw. 24 C-Atomen folgt aus dem Kumulierungsverbot² für *cis*-gestellte Bindungen. Da Benzol als einzige ebene Struktur von dem Kumulierungsverbot ausgenommen ist², gehört es — gewissermaßen singulär — der Reihe A mit an.

I. Behandlung der Ringe C_aH_a nach der einfachen LCAO-MO-Methode

1. Energiewerte

Numeriert man die einzelnen C-Atome der Ringe fortlaufend mit den Nummern $i, j, \dots = 1, 2, 3, \dots a$ und kürzt man die Atomeigenfunktion (= Atomorbital = AO) der π -Elektronen dieser C-Atome mit φ_i ab, lassen sich in bekannter Weise¹⁰ die Moleküleigenfunktionen (= Molekülorbitale = MO) Φ_k der π -Elektronen der Ringe als eine Linearkombination der AO aufbauen

$$\Phi_k = \sum_i c_{ik} \varphi_i \quad (2)$$

worin k die Laufnummer des MO und des ihm entsprechenden Energieniveaus (= Eigenwert) E_k darstellt und aus Gründen, die erst später (Abschn. I, 6 und I, 7, s. S. 930, 931) ersichtlich werden, die Werte

$$k = -\left(\frac{a}{2} - 1\right), -\left(\frac{a}{2} - 2\right) \cdots -1, 0, 1 \cdots \frac{a}{2}$$

durchlaufen soll.

Der Energieeigenwert E_k ist dann durch

$$E_k = \int \Phi_k H \Phi_k d\tau / \int \Phi_k^2 d\tau \quad (3)$$

gegeben, worin H den (über das ganze Molekül gemittelten) *Hamilton-Operator* und $d\tau$ das Volumenelement $d\tau = \Pi dx_i dy_i dz_i$ bedeuten, und worin ferner bereits berücksichtigt ist, daß Φ_k reell ist. Trägt man Gl. (2) in die Gl. (3) ein und kürzt man die dabei auftretenden Integrale wie folgt ab

$$\begin{aligned} \int \varphi_i H \varphi_i d\tau &= \alpha \\ \int \varphi_i H \varphi_j d\tau &= \begin{cases} = \beta, & \text{sofern } i \text{ und } j \text{ Nachbarn} \\ = 0, & \text{andernfalls} \end{cases} \\ \int \varphi_i^2 d\tau &= 1 \\ \int \varphi_i \varphi_j d\tau &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

¹⁰ C. A. Coulson, Valence, Oxford 1952, S. 238. H. Preuss, Meth. d. Molekülphysik und ihre Anwendungsbereiche, 1. Sonderband der Fortschr. d. Physik 1959, S. 112; u. a. m.

erhält man

$$E_k = \frac{\sum_i c_{ik}^2 \alpha + 2 \sum_{i < j} c_{ik} c_{jk} \beta}{\sum_i c_{ik}^2}. \quad (5)$$

In Gl. (5) stellen α und β feste Werte, die c_{ik} hingegen variierbare Parameter dar. Um die Energie zu minimisieren, hat man den mit Gl. (5) gegebenen Ausdruck für E_k partiell nach den einzelnen c_{ik} zu differenzieren; ein Minimum kann nur dann vorliegen, wenn alle ersten partiellen Ableitungen von E_k nach den c_{ik} gleichzeitig Null werden. Man erhält somit a partielle Differentialgleichungen der Form

$$\frac{\partial E_k}{\partial c_{ik}} = 2\beta \cdot c_{i-1,k} + 2(\alpha - E_k) \cdot c_{ik} + 2\beta \cdot c_{i+1,k} = 0. \quad (6)$$

Für den Fall, daß $i = a$ ist, wird darin $i + 1$ gleich 1 gesetzt. Diese a partiellen Differentialgleichungen bilden in bezug auf die c_{ik} ein homogenes lineares Gleichungssystem, deren Koeffizienten zu der sog. Säkulardeterminante zusammengefaßt werden können. Zweckmäßigerweise dividiert man vorher die Koeffizienten durch β und kürzt den dabei gebildeten Quotienten durch

$$x_k = \frac{\alpha - E_k}{\beta} \quad (7)$$

ab. Die Säkulardeterminante hat dann die Form der Circulante a -ten Grades

$$D(x) = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (8)$$

Da eine Circulante n -ten Grades als Produkt über die n Einheitswurzeln

$$\rho_\lambda = \cos \frac{2\lambda\pi}{n} + i \sin \frac{2\lambda\pi}{n} \quad (9)$$

entwickelt werden kann¹¹

$$C(n) = \prod_{\lambda=1}^n \left(\sum_{\nu=0}^{n-1} a_\nu \cdot \rho_\lambda^\nu \right) \quad (10)$$

¹¹ W. L. Ferrar, Algebra, Oxford University Press 1941, S. 23.

worin a , die Elemente der ersten Zeile der Circulante bedeuten, gilt im Falle der Determinante (8)

$$D(x) = \prod_{k=1}^a (x_k + \rho_k + \rho_k^{a-1}) = 0 \quad (11)$$

woraus für $x_k = -\rho_k - \rho_k^{a-1}$ und bei Berücksichtigung von $\rho_k^a = 1$ schließlich

$$x_k = -\frac{\rho_k^2 + 1}{\rho_k} \quad (12)$$

folgt. Trägt man Gl. (9) in (12) ein, ergibt sich endlich für x_k der Eigenwert

$$x_k = -2 \cos \frac{2k\pi}{a}, \quad (13)$$

aus dem durch Umkehrung der Gl. (7) für den Energieeigenwert der π -MO der Ausdruck resultiert

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{2k\pi}{a}. \quad (14)$$

Da $\cos(-\omega) = \cos \omega$ ist, ergeben sich für alle k , die der Bedingung

$$k = \pm |k| \quad (15)$$

genügen, zwei einander gleiche, also zweifach degenerierte Eigenwerte

$$E_{-k} = E_{+k}. \quad (16)$$

Da für $k=0$ bzw. $k=a/2$ Bedingung (15) nicht erfüllt werden kann, entsprechen sie einfach vorkommenden Energieniveaus E_k .

Das Argument $2k\pi/a$ des Cosinus in Gl. (14) stellt Winkel dar, die sich bezüglich zweier aufeinander senkrechter Durchmesser des Einheitskreises symmetrisch verteilen. Daher sind auch die Energieniveaus E_k in bezug auf α symmetrisch verteilt. Ist $a/2$ geradzahlig (Reihe B), so kann k unter anderem auch den Wert $k = \pm a/4$ annehmen, für den wegen $\cos(\pi/2) = 0$ die Eigenwerte $E_{\pm(a/4)} = \alpha$ folgen; für ungeradzahlige $a/2$ (Reihe A) muß k stets verschieden von $\pm a/4$ sein. Die Energiediagramme der Ringe der Reihe B beinhalten daher stets ein zweifach degeneriertes Term paar vom Werte $E_k = \alpha$ und unterscheiden sich durch dieses, wie Abb. 1 zeigt, von den Energiediagrammen der Ringe der Reihe B in typischer Weise.

Die beiden nicht entarteten Energieniveaus E_0 und $E_{a/2}$ geben wegen $\cos 0 = 1$ bzw. $\cos \pi = -1$ die Grenzen an, zwischen denen alle anderen (zweifach entarteten) Energieniveaus liegen müssen. Da das Resonanzintegral β eine negative Größe ist, liegt gemäß Gl. (14) E_0 tiefer als $E_{a/2}$. Somit ist E_0 das tiefste und $E_{a/2}$ das höchste Energieniveau.

Mit zunehmender Größe des Ringes, das ist mit steigendem a , rücken die Energietermine entsprechend Gl. (14) näher aneinander und bilden schließlich für $a \rightarrow \infty$ zweifach degenerierte Energiebänder. Die beiden nicht entarteten Energieniveaus E_0 und $E_{a/2}$ werden bei der Vergrößerung des Ringes in ihrer Lage nicht verändert und fallen bei unendlich großen Ringen mit der Begrenzung der beiden Bänder zusammen (Abb. 1).

2. Besetzung der Energieniveaus mit π -Elektronen

Da die Laufzahl k im Bereich $-\left(\frac{a}{2} - 1\right) \leq k \leq \frac{a}{2}$ insgesamt a verschiedene Werte annehmen kann, enthält das Energiediagramm eines Ringes C_aH_a entsprechend Gl. (14) a π -Elektronenniveaus. Von diesen

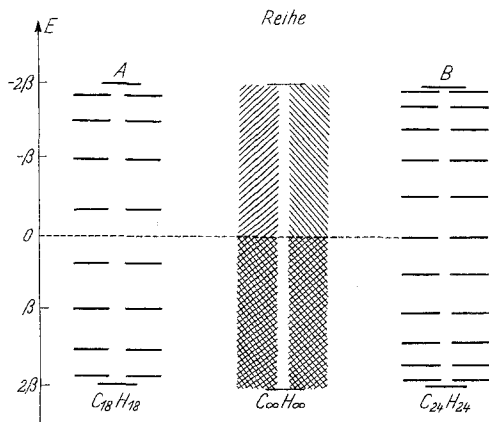


Abb. 1. Energiediagramme des $C_{18}H_{18}$ als typischen Vertreters der Ringe der Reihe A, des $C_{24}H_{24}$ als typischen Vertreters der Ringe der Reihe B und des $C_{\infty}H_{\infty}$

sind bei Ringen der Reihe A $a/2$ bindend (d. h. tiefer als $E = \alpha$ liegend) und $a/2$ gegenbindend (d. h. höher als $E = \alpha$ liegend). Da nach dem Pauli-Prinzip jedes Energieniveau mit maximal zwei Elektronen besetzbar ist und nach dem Prinzip der geringsten potentiellen Energie die tiefer liegenden Niveaus bevorzugt besetzt werden, lassen sich die a π -Elektronen des Ringes in den $a/2$ bindenden Niveaus unterbringen. Der Grundzustand der Ringe der Reihe A ist daher ein (diamagnetischer)

Singulettzustand, in dem alle π -Elektronen spinkompensiert sind.

Bei den Ringen der Reihe B sind $(a - 2)/2$ Elektronenniveaus bindend und $(a - 2)/2$ Niveaus gegenbindend, während 2 Niveaus mit der Energie $E_k = \alpha$ weder bindend noch gegenbindend sind. Es können daher nur $(a - 2)$ π -Elektronen die bindenden Niveaus besetzen. Die beiden verbleibenden π -Elektronen besetzen entsprechend dem Hund'schen Multiplizitätsprinzip die beiden Energieniveaus $E_{\pm a/4} = \alpha$ je einfach. Der Grundzustand der Ringe der Reihe B ist daher ein (paramagnetischer) Triplettzustand (= Biradikal), in dem die beiden energiereichsten π -Elektronen spin-unkompensiert sind.

Aus den in Gl. (1) gegebenen Ausdrücken für a in den Ringen der Reihe A bzw. B und der Abb. 1 lassen sich auf Grund der obigen Darlegungen die in der folgenden Tabelle 1 angeführten Besetzungszahlen n_k der π -Elektronen-Energieniveaus E_k mit π -Elektronen abzählen:

Tabelle 1. Besetzung der π -Elektronen-Energieniveaus E_k mit n_k π -Elektronen im Grundzustand der Ringe C_aH_a

n_k	Reihe A	Reihe B
2	$-(4+n) \leq k \leq +(4+n)$	$-(5+n) \leq k \leq +(5+n)$
1	—	$k = \pm (6+n)$
0	$ k \geq (5+n)$	$ k \geq (7+n)$

3. Gesamt- π -Elektronenenergien E_π und durchschnittliche π -Elektronenenergien ε_π

Die Gesamt- π -Elektronenenergie eines Systems ist die Summe der Energien der π -Elektronen dieses Systems

$$E_\pi = \sum_k n_k E_k \quad (17)$$

worin n_k die in Tab. 1 angegebenen Besetzungszahlen sind. Da diese für die beiden Reihen A und B verschieden sind (vgl. Tab. 1), ist die Rechnung für jede Reihe gesondert auszuführen. Es folgt aus Gl. (17), daß Summanden mit $n_k = 0$ ausgeschieden werden können, da sie keinen Beitrag zu E_π zu leisten vermögen.

Reihe A:

Entsprechend den in Tab. 1 angegebenen Werten von n_k ergibt sich aus Gl. (17), wenn man in diese Gl. (14) einträgt

$$\begin{aligned} (E_\pi)_A &= \sum_{4-n}^{4+n} 2 \cdot \left(\alpha + 2\beta \cos \frac{2k\pi}{a} \right) = \\ &= a\alpha + 4\beta \sum_{4-n}^{4+n} \cos \left(2k \frac{\pi}{a} \right). \end{aligned}$$

Unter Verwendung des im Anhang I gegebenen Ausdruckes (I, 1) für die zuletzt aufgetretene Summierung erhält man schließlich

$$(E_\pi)_A = a\alpha + 4\beta \operatorname{cosec}(\pi/a). \quad (18 A)$$

Reihe B:

Da $\cos(2k\pi/a)$ für $k = \pm(6+n)$ gleich Null ist, erhält man in entsprechender Weise

$$(E_\pi)_B = a\alpha + 4\beta \operatorname{ctg}(\pi/a). \quad (18 B)$$

Der Vergleich der Gesamt- π -Elektronenenergien verschieden großer Ringe ist nur unter Berücksichtigung der Ringgröße möglich, während sich die durchschnittlichen π -Elektronenenergien direkt vergleichen

lassen. Die durchschnittliche Energie eines π -Elektrons in einem der Ringe ist durch

$$\varepsilon_{\pi} = \frac{1}{a} E_{\pi} \quad (19)$$

gegeben. Bei Berücksichtigung der Ausdrücke (18 A) und (18 B) folgen daher

$$(\varepsilon_{\pi})_A = \alpha + \frac{4}{a} \beta \operatorname{cosec}(\pi/a). \quad (20 A)$$

$$(\varepsilon_{\pi})_B = \alpha + \frac{4}{a} \beta \operatorname{ctg}(\pi/a). \quad (20 B)$$

4. Gesamt-Delokalisierungsenergien E_D und durchschnittliche Delokalisierungsenergien je CH-Gruppe ε_D

Die von *Dewar* und *Schmeising*¹² einerseits und *Mulliken*¹³ andererseits abgeführte Diskussion der Resonanzenergie zeigte deutlich, daß die quantenchemisch errechenbare Energiedifferenz zwischen der Gesamt- π -Elektronenenergie eines π Elektronensystems in seinem mesomeren Zustand und der Gesamt- π -Elektronenenergie desselben Systems bei (einer *Kekulé*formel entsprechenden) streng lokalisierten Doppelbindungen besser als Delokalisierungsenergie bezeichnet wird. Da sich für eine C=C-Doppelbindung, wie sie z. B. im Äthylen enthalten ist, eine Gesamt- π -Elektronenenergie von $2 \cdot (\alpha + \beta)$ ergibt, ein Ring der Bruttoformel C_6H_6 aber $a/2$ Doppelbindungen enthält, folgt für

$$E_D = E_{\pi} - a \cdot (\alpha + \beta) \quad (21)$$

und daher unter Beachtung der Gln. (18 A und B) in der

$$\text{Reihe A:} \quad (E_D)_A = (-a + 4 \operatorname{cosec}[\pi/a]) \beta \quad (22A)$$

$$\text{Reihe B:} \quad (E_D)_B = (-a + 4 \operatorname{ctg}[\pi/a]) \beta \quad (22B)$$

Um diese Energiebeträge liegt das sich im mesomeren Zustand befindende π -Elektronensystem der Ringe tiefer als der *Kekulé*formel entspricht.

Für die durchschnittliche Delokalisierungsenergie je CH-Gruppe ergibt sich daraus nach Division durch a

$$(\varepsilon_D)_A = \left(-1 + \frac{4}{a} \operatorname{cosec} \frac{\pi}{a} \right) \beta. \quad (23 A)$$

$$(\varepsilon_D)_B = \left(-1 + \frac{4}{a} \operatorname{ctg} \frac{\pi}{a} \right) \beta. \quad (23 B)$$

¹² M. J. S. Dewar und H. N. Schmeising, *Tetrahedron* **5**, 166 (1959).

¹³ R. S. Mulliken, *Tetrahedron* **6**, 68 (1959).

5. UV-Anregungsenergien δE

Unter der Annahme, daß die zur Erzeugung eines UV-Spektrums notwendigen Energien identisch mit denjenigen sind, die aufgewendet werden müssen, um ein π -Elektron aus dem Niveau k , in dem es sich im Grundzustand befindet, auf ein höheres, im Grundzustand unbesetztes oder nur einfach besetztes Niveau r zu heben, ergibt sich für die UV-Anregungsenergie $\delta E_{k \rightarrow r}$

$$\delta E_{k \rightarrow r} = E_r - E_k \quad (24)$$

wobei angenommen ist, daß $|r| > |k|$ ist. Trägt man Gl. (14) in (24) ein, erhält man für $\delta E_{k \rightarrow r}$

$$\delta E_{k \rightarrow r} = -4\beta \sin \frac{(|r| + |k|)\pi}{a} \cdot \sin \frac{(|r| - |k|)\pi}{a}. \quad (25)$$

Wie an Hand der Energiediagramme der Abb. 1 zu ersehen ist, hat man die niedrigsten UV-Anregungsenergien δE_1 für einen Übergang eines π -Elektrons vom höchsten besetzten zum niedrigsten unbesetzten Niveau zu erwarten. Da die Laufnummern k und r dieser beiden Niveaus in den Reihen A und B verschieden sind, ergeben sich für die beiden Reihen die gesonderten Ausdrücke

$$(\delta E_1)_A = -4\beta \sin \frac{\pi}{a}. \quad (26 A)$$

$$(\delta E_1)_B = -2\beta \sin \frac{2\pi}{a}. \quad (26 B)$$

6. Die Koeffizienten c_{ik} der Linearkombination

Die a partiellen Differentialgleichungen der Form (6) bilden ein linearhomogenes Gleichungssystem in den c_{ik} und enthalten daher nur $(a - 1)$ voneinander unabhängige Gleichungen. Die zur Berechnung der c_{ik} -notwendige a -te Gleichung erhält man aus der Normalisierungsbedingung für Φ_k

$$\int \Phi_k^2 d\tau = 1, \quad (27)$$

die dafür sorgt, daß Φ_k genau die Ladung eines Elektrons repräsentiert. Unter Benützung der Gln. (2) und (4) folgt daraus unmittelbar als a -te Gleichung für die Berechnung der c_{ik}

$$\sum_{i=1}^a c_{ik}^2 = 1. \quad (28)$$

Die Berechnung der c_{ik} läßt sich vereinfachen,

1. wenn wir definieren

$$\gamma_i = \frac{c_{ik}}{c_{rk}} \quad (29)$$

weil dann wegen $\gamma_r = 1$ die Zahl der zu bestimmenden Parameter vorerst um 1 erniedrigt wird, so daß die $(a-1)$ unabhängigen Gleichungen der Beziehung (6) ausreichen, und

2. wenn wir die Symmetrieeigenschaften der MO Φ_k zur Gewinnung einfacher Relationen zwischen Gruppen von c_{ik} ausnutzen.

Da durch Einführung der fundamentalen Integralkürzungen (4) in der einfachen LCAO-MO-Methode alle C-Atome der Ringe C_aH_a gleichwertig werden, kann durch die Atome mit den Nummern i und $(a/2 + i)$ eine Symmetrieebene gelegt werden*, bezüglich welcher die MO Φ_k symmetrisch bzw. asymmetrisch sein müssen¹⁴. Als Bezugsebene für die Symmetrie der MO Φ_k wählen wir die durch die Atome 1 und $1 + a/2$ gehende Ebene.

a) Sind die MO Φ_k in bezug auf diese Ebene symmetrisch, folgen die Beziehungen

$$\begin{aligned} c_{1k} &\neq 0 \neq c_{(1+a/2),k} \\ c_{ik} &= c_{(a+2-i),k} \end{aligned} \quad (30)$$

b) Sind die MO Φ_k jedoch asymmetrisch zu dieser Ebene, gilt

$$\begin{aligned} c_{1k} &= c_{(1+a/2),k} = 0 \\ c_{ik} &= -c_{(a+2-i),k} \end{aligned} \quad (31)$$

Im Falle symmetrischer Φ_k definieren wir die γ_i durch

$$s\gamma_i = c_{ik}/c_{1k} \quad (32)$$

und erhalten

$$s\gamma_1 = 1 \quad (32 \text{ a})$$

im Falle asymmetrischer Φ_k jedoch durch

$$a\gamma_i = c_{ik}/c_{2k} \quad (33)$$

und erhalten wegen Gl. (31)

$$\begin{aligned} a\gamma_1 &= 0 \\ a\gamma_2 &= 1. \end{aligned} \quad (33 \text{ a})$$

Dividieren wir die a homogenen Gleichungen (6), deren Koeffizienten in der Determinante (8) zusammengefaßt sind, durch c_{1k} bzw. c_{2k} ab,

* Der gruppentheoretische Grund hierfür ist, daß die *Hückel*-Methode dem Ring C_aH_a die Symmetrie D_{ah} unterlegt (vgl. Abschn. V, 1; S. 950 und Abschn. VI, 2; S. 960).

¹⁴ G. W. Wheland, Resonance in Org. Chem., New York 1955, 666.

erhalten wir a homogene Gleichungen in ${}_s\gamma_i$ bzw. ${}_a\gamma_i$ mit denselben Koeffizienten.

Ohne uns vorläufig auf den symmetrischen bzw. den asymmetrischen Fall festzulegen, erhalten wir aus der $(j+1)$ -ten Zeile der Determinante (8) die Beziehung

$$\gamma_{j+2} + x_k \gamma_{j+1} + \gamma_j = 0 \quad (34)$$

worin $j = 1, 2, \dots (a-2)$ ist, bzw. nach Eintragen von Gl. (13) in (34) wenn wir $2k\pi/a = \omega$ abkürzen

$$\gamma_{j+2} - 2 \cos \omega \cdot \gamma_{j+1} + \gamma_j = 0. \quad (35)$$

Diese Gleichung stellt wegen $j = 1, 2, \dots (a-2)$ eine Rekursionsformel dar. Sie hat die Form einer homogenen linearen Differenzengleichung 2. Ordnung mit konstanten Koeffizienten und kann als solche nach der Standardmethode¹⁵ behandelt werden. Mit dem Versuchsansatz

$$\gamma_j = m^j \quad (36)$$

erhält man aus Gl. (34) nach Abkürzen von m^j die charakteristische Hilfsgleichung

$$m^2 - 2 \cos \omega m + 1 = 0 \quad (37)$$

deren Wurzeln

$${}_1m_2 = \cos \omega \pm i \sin \omega \quad (38)$$

sind. Als allgemeine Lösung folgt daher der Ausdruck

$$\gamma_j = C_1 m_1^j + C_2 m_2^j \quad (39)$$

in dem C_1 und C_2 Konstante darstellen. Da m_1 und m_2 konjugiert komplex sind und wir für die γ_j reelle Werte erwarten, setzen wir für C_1 und C_2 die konjugiert komplexen allgemeinen Ausdrücke

$${}_1C_2 = \lambda (\cos \mu \pm i \sin \mu) \quad (40)$$

an. Aus den Gln. (38), (39) und (40) ergeben sich bei Benutzung des *de Moivre*-schen Theorems die Beziehung

$$\gamma_j = 2\lambda \cdot \cos (j\omega + \mu) \quad (41)$$

in der λ und μ Konstante sind, deren Wert sich aus γ_j und γ_{j+1} bestimmen lassen. Da aber, wie in den Gln. (32) und (33) festgehalten, keine Gleichheit zwischen ${}_s\gamma_j$ und ${}_a\gamma_j$ besteht, muß die Berechnung von λ und μ für den Fall symmetrischer und den asymmetrischer MO Φ_k getrennt erfolgen; sie wird weiter unten durchgeführt.

Sind nach Errechnung von λ und μ die γ_j durch Gl. (41) bestimmt, kann durch Kombination der Gln. (28) und (29) c_{rk}^2 nach

$$c_{rk}^2 = \frac{1}{\sum_i \gamma_i^2} \quad (42)$$

berechnet werden, woraus entsprechend Gl. (29) für die c_{ik} dann folgt

$$c_{ik} = \gamma_i \cdot c_{rk}. \quad (43)$$

¹⁵ S. Goldberg, *Introduct. to Differ. Equat.*, New York 1958, Kapitel 3,3.

Wegen der Unterschiede zwischen ${}_s\gamma_j$ und ${}_a\gamma_j$ werden auch die Gln. (42) und (43) zu verschiedenen Ausdrücken für symmetrische und asymmetrische MO führen.

a) λ , μ und c_{ik} für symmetrische MO Φ_k :

Gemäß der Definition (32) ist hier ${}_s\gamma_1 = 1$. Aus der ersten Zeile der Säkulardeterminante (8) folgt bei Berücksichtigung der Gln. (13), (30) und (32)

$$x_k \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_a = 0 = -2 \cos \omega + 2 {}_s\gamma_2 \quad (44)$$

und daraus

$${}_s\gamma_2 = \cos \omega. \quad (45)$$

Entsprechend Gl. (41) sind hier

$$\begin{aligned} {}_s\gamma_1 = 1 &= 2 \lambda \cos (\omega + \mu) \\ {}_s\gamma_2 = \cos \omega &= 2 \lambda \cos (2 \omega + \mu) \end{aligned} \quad (46)$$

woraus sich λ und μ zu

$$\begin{aligned} \lambda &= 1/2 \\ \mu &= -\omega \end{aligned} \quad (47)$$

ergeben und ${}_s\gamma_j$ die Form

$${}_s\gamma_j = \cos (j - 1) \omega \quad (48)$$

annimmt. Für c_{1k}^2 erhält man daher nach Gl. (42)

$$c_{1k}^2 = \frac{1}{\sum_{j=1}^a \cos^2 (j - 1) \omega}. \quad (49)$$

Unter Benutzung des im Anhang I abgeleiteten Ausdruckes (I, 4) für die im Nenner von Gl. (49) stehende Summe folgt

$$c_{1k}^2 = 2 / [a - \cos (a - 1) \omega \cdot \sin a \omega / \sin \omega]$$

Da wegen $\omega = 2k\pi/a$ für $\sin a \omega = 0$ folgt, ergeben sich für alle k , die von 0 und $a/2$ verschieden sind und symmetrische MO Φ_k charakterisieren,

$$c_{1k}^2 = \frac{2}{a}.$$

Aus den Gln. (43) und (48) folgt daher

$$c_{ik} = \sqrt{2/a} \cdot \cos \frac{2(i-1)k\pi}{a}. \quad (50)$$

Für $k = 0$ bzw. $k = a/2$ nimmt der Bruch $\cos(a-1)\omega \cdot \sin a\omega / \sin \omega$ wegen $\omega = 0$ bzw. $\omega = \pi$ die unbestimmte Form $0/0$ an. Sowohl durch Grenzwertbetrachtungen als auch durch die Überlegung, daß in diesen beiden Fällen nach Gl. (48) $\gamma_j^2 = 1$ ist, kann gezeigt werden, daß für $k = 0, a/2$

$$c_1 k^2 = \frac{1}{a}$$

resultiert und daher entsprechend den Gln. (43) und (48) bei Berücksichtigung des entsprechenden Wertes von ω die c_{ik} den Ausdrücken gehorchen

$$k = 0 \dots c_{i0} = \sqrt{1/a}. \quad (50 \text{ a})$$

$$k = a/2 \dots c_{i, a/2} = (-1)^{i-1} \sqrt{1/a} \quad (50 \text{ b})$$

b) λ, μ und c_{ik} für asymmetrische MO Φ_k :

In Gl. (33) wurden bereits die Werte für ${}_a\gamma_1$ und ${}_a\gamma_2$ gegeben. Ihre Verknüpfung mit Gl. (41) führt zu

$${}_a\gamma_1 = 0 = 2\lambda \cos(\omega + \mu) \quad (51)$$

$${}_a\gamma_2 = 1 = 2\lambda \cos(2\omega + \mu)$$

woraus für λ und μ folgen

$$\lambda = -\frac{1}{2} \sin \omega \quad (52)$$

$$\mu = \frac{\pi}{2} - \omega.$$

Da unter diesen Umständen

$$\cos(j\omega + \mu) = \cos\left[(j-1)\omega + \frac{\pi}{2}\right] = -\sin(j-1)\omega$$

wird, erhält man für die ${}_a\gamma_j$ den allgemeinen Ausdruck

$${}_a\gamma_j = \frac{\sin(j-1)\omega}{\sin \omega}. \quad (53)$$

Aus Gl. (42) folgt dann für

$$c_2 k^2 = \frac{\sin^2 \omega}{\sum_1^a \sin^2(j-1)\omega} \quad (54)$$

woraus sich bei Anwendung der Formel (I, 3) des Anhanges I ergibt

$$c_2 k^2 = \frac{2 \sin^2 \omega}{a + \frac{\cos(a-1)\omega \sin a\omega}{\sin \omega}}.$$

Wegen $\sin a \omega = \sin 2 k \pi = 0$ vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$c_{2k}^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \omega.$$

Durch Berücksichtigung der Gln. (43) und (53) erhält man schließlich

$$c_{ik} = \sqrt{2/a} \sin \frac{2(i-1)k\pi}{a}. \quad (55)$$

Für $k = 0$ bzw. $k = a/2$ folgen aus Gl. (55) für alle $c_{ki} = 0$. Dies ist so zu interpretieren, daß für diese beiden Werte von k keine asymmetrischen MO Φ_k gebildet werden können. Wie wir weiter oben gesehen haben, liefern die Werte $k = 0$ bzw. $a/2$ bei symmetrischen MO Φ_k realisierbare Lösungen. Die MO Φ_0 und $\Phi_{a/2}$ sind daher symmetrisch und — da sie nur einmal vorkommen — nicht degeneriert, was mit dem bei der Besprechung der Energiediagramme Gesagten übereinstimmt.

Verallgemeinernd können wir daher als symmetrische MO Φ_k alle jene betrachten, die mit positiven k -Werten, als asymmetrische aber alle jene, die mit negativen k -Werten indiziert sind.

7. Knotenflächen der MO Φ_k

Alle π -MO Φ_k haben die Molekülebene zur Knotenebene, da diese ja die Knotenebene der linear kombinierten p_x -AO ist. Darüber hinaus treten bei fast allen MO Φ_k weitere, die Molekülebene senkrecht durchschneidende Knotenflächen auf. Ihre Zahl und Lage kann dadurch gefunden werden, daß man die Stellen aufsucht, an denen $c_{ik} = 0$ wird. Etwa auftretende Bruchzahlen für i sind als entsprechende Zwischenlagen zwischen i und $i+1$ zu interpretieren.

Nach den Gln. (50) und (55) kann $c_{ik} = 0$ nur bei Erfüllung der folgenden Bedingungen erreicht werden:

$$\text{symmetrisches MO } \Phi_k \quad \dots \quad \frac{2(i-1)|k|\pi}{a} = \lambda \pi \quad (56)$$

$$\text{asymmetrisches MO } \Phi_k \quad \dots \quad \frac{2(i-1)|k|\pi}{a} = (2\lambda + 1) \frac{\pi}{2} \quad (57)$$

$$(\lambda = 0, 1, 2, \dots).$$

Weil i in den Grenzen $0 < i \leq a$ liegt, durchläuft der Winkel $2(i-1)|k|\pi/a$ bei kontinuierlich ansteigendem i den durch die Gln. (56) und (57) geforderten Wert $2|k|$ -mal. Da eine auf die Molekülebene senkrecht stehende Knotenfläche den Ring zweimal schneidet, folgen für die MO Φ_k

neben der Molekülebene noch $|k|$ weitere Knotenflächen. Dies trifft, wie man sich an Hand von Gl. (50 a und b) überzeugen kann, auch für $k = 0$ und $k = a/2$ zu.

Wir haben also bei der Indizierung der MO Φ_k und ihrer Energieeigenwerte E_k die Laufzahl k so gewählt, daß ihr absoluter Betrag die Anzahl der außer der Molekülebene auftretenden Knotenflächen angibt und ihr Vorzeichen die MO als symmetrisch (+) bzw. asymmetrisch (—) in bezug auf eine durch die C-Atome 1 und $a/2+1$ gehende Symmetrieebene klassifiziert.

Die Gl. (56) und (57) gestatten, Aussagen über die Lage der Knotenflächen zu machen. Im Falle asymmetrischer MO Φ_k folgt aus (57)

$$i_\lambda = \lambda \frac{a}{2|k|} + 1. \quad (58)$$

Für $\lambda = 0$ ergibt sich somit die Nummer des C-Atoms, durch das die erste Knotenfläche geht,

$$i_0 = 1.$$

Dieser Wert von i_0 ist für asymmetrische MO Φ_k typisch. Die ihr benachbarte Knotenfläche folgt im Abstand $\delta_i = i_{\lambda+1} - i_\lambda$, für den sich durch Eintragen der Gl. (58) ergibt

$$\delta_i = \frac{a}{2|k|}. \quad (59)$$

Da dem kontinuierlichen Durchlauf von i durch den Bereich $0 < i \leq a$ ein Winkel von 2π entspricht, korrespondiert mit δ_i der Winkel $a\pi/|k|$. Diesen Winkel schließen zwei benachbarte Knotenflächen miteinander ein.

Im Falle symmetrischer MO Φ_k folgt aus Gl. (56) analog

$$i_\lambda = (2\lambda + 1) \frac{a}{4|k|} + 1 \quad (60)$$

woraus für $\lambda = 0$

$$i_0 = \frac{a}{2|k|} + 1$$

folgt. Für δ_i erhält man wieder den in Gl. (59) gegebenen Ausdruck. Es ist für symmetrische MO Φ_k typisch, daß $i_0 \neq 1$ ist. Da δ_i bei symmetrischen und asymmetrischen MO den gleichen, von k abhängigen Wert (59) haben, folgt, daß die Knotenflächen der zweifach entarteten MO Φ_k ($k = \pm |k|$) der Form nach gleich, jedoch um den Winkel $\frac{a\pi}{2|k|}$ gegeneinander verdreht sind.

Wir werden im Abschnitt V beim Vergleich der Ergebnisse der LCAO-MO-Methode mit denen der allgemeinen gruppentheoretischen Behandlung von der Zahl und Lage der Knotenflächen der MO Gebrauch machen, um herauszufinden, welche Energiet Terme in den nach diesen beiden Methoden gewonnenen Energiediagrammen einander entsprechen.

8. Netto- π -Elektronenladung q_j am C-Atom j

Die Netto- π -Elektronenladung q_j des j -ten C-Atoms ist definiert durch

$$q_j = \sum_k n_k c_{jk}^2. \quad (61)$$

Da die in Tab. 1 gegebenen Besetzungszahlen n_k für die beiden Reihen verschieden sind, muß q_j für jede Reihe gesondert berechnet werden.

Reihe A:

$$(q_j)_A = \sum_{k=-1}^{-(4+n)} 2 \cdot \frac{2}{a} \sin^2 \frac{2(j-1)k\pi}{a} + 2 \cdot \frac{1}{a} + \sum_{k=1}^{4+n} 2 \cdot \frac{2}{a} \cos^2 \frac{2(j-1)k\pi}{a}.$$

Der zweite Summand entspricht darin $k=0$. Da $\sin^2(-\omega) = \sin^2 \omega$, können die Vorzeichen der Summierungsgrenzen der ersten Summe auf + geändert werden. Der erste und dritte Summand kann dann zu

$$\sin^2(j-1)\omega + \cos^2(j-1)\omega = 1$$

zusammengefaßt werden, wodurch man auf kurzem Wege erhält

$$(q_j)_A = 2 \frac{9+2n}{a} = 1. \quad (62 A)$$

Reihe B:

Auf analogem Wege erhält man aus

$$\begin{aligned} (q_j)_B = & 1 \frac{2}{a} \sin^2 \frac{2(j-1)(-6-n)\pi}{a} + \sum_{k=-1}^{-5-n} 2 \frac{2}{a} \sin^2 \frac{2(j-1)k\pi}{a} + \\ & + 2 \frac{1}{a} + \sum_{k=1}^{5+n} 2 \frac{2}{a} \cos^2 \frac{2(j-1)k\pi}{a} + 1 \frac{2}{a} \cos^2 \frac{2(j-1)(6+n)\pi}{a} \end{aligned}$$

die Netto-Elektronenladung

$$(q_j)_B = 2 \frac{12+2n}{a} = 1. \quad (62 B)$$

Die Netto- π -Elektronenladung beträgt daher für die C-Atome der Ringe der Reihe A und B gleichermaßen

$$q_j = 1. \quad (62)$$

Da sie keine Funktion von j ist, besitzen alle C-Atome eines Ringes C_aH_a die gleiche Nettoladung. Dieses Ergebnis steht mit der *Coulson-Regel*¹⁶ für

¹⁶ C. A. Coulson und G. S. Rushbrooke, Proc. Cambridge Phil. Soc. **36**, 193 (1940).

die Elektronendichteverteilung im Grundzustand alternierender, unsubstituierter Kohlenwasserstoffe im Einklang.

9. π -Bindungsordnung ${}_{\pi}p_{ij}$ zwischen benachbarten C-Atomen i und j

Die π -Bindungsordnung ${}_{\pi}p_{ij}$ ist definiert durch

$${}_{\pi}p_{ij} = \sum_k n_k c_{ik} c_{jk}. \quad (63)$$

Wegen der unterschiedlichen Besetzungszahlen muß sie für die Reihe A und B gesondert berechnet werden. Da definitionsgemäß i und j Nummern benachbarter Atome sind, besteht die Beziehung $j = i + 1$. Für den Fall, daß $i = a$ ist, ist $j = 1$.

Reihe A:

In Anwendung der Besetzungszahlen der Tab. 1 und der Ausdrücke (50) und (55) erhält man aus (63) den Ansatz

$$\begin{aligned} ({}_{\pi}p_{ij})_A &= \sum_{-1}^{4-n} 2 \frac{2}{a} \sin \frac{2(i-1)k\pi}{a} \sin \frac{2ik\pi}{a} + 2 \frac{1}{a} \\ &+ \sum_1^{4+n} 2 \frac{2}{a} \cos \frac{2(i-1)k\pi}{a} \cos \frac{2ik\pi}{a}. \end{aligned} \quad (64 A)$$

Da $\sin(-\lambda) \cdot \sin(-\mu) = \sin \lambda \cdot \sin \mu$ ist, kann das Vorzeichen der Summierungsgrenzen der ersten Summe in (64 A) zu + geändert werden, worauf sich die beiden Summen in (64 A) zusammenfassen lassen zu

$$\dots = \frac{2}{a} + \frac{4}{a} \cdot \sum_1^{4+n} \cos 2k \frac{\pi}{a}.$$

Bei Anwendung der Formel (I, 1) des Anhanges I und entsprechende Umformungen erhält man schließlich

$$({}_{\pi}p_{ij})_A = \frac{2}{a} \cdot \operatorname{cosec} \frac{\pi}{a}. \quad (65 A)$$

Reihe B:

In analoger Weise erhält man für die Reihe B aus dem Ansatz

$$\begin{aligned} ({}_{\pi}p_{ij})_B &= 1 \cdot \frac{2}{a} \sin \frac{2(i-1)(-6-n)\pi}{a} \sin \frac{2i(-6-n)\pi}{a} + \\ &+ \sum_{-1}^{-5-n} 2 \cdot \frac{2}{a} \sin \frac{2(i-1)k\pi}{a} \sin \frac{2ik\pi}{a} + 2 \cdot \frac{1}{a} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{k=1}^{5+n} 2 \cdot \frac{2}{a} \cos \frac{2(i-1)k\pi}{a} \cos \frac{2ik\pi}{a} + \\
& + 1 \cdot \frac{2}{a} \cos \frac{2(i-1)(6+n)\pi}{a} \cos \frac{2i(6+n)\pi}{a}
\end{aligned} \quad (64 \text{ B})$$

nach ähnlichen Umformungen und Zusammenfassungen wie oben als Ergebnis

$$(\pi p_{ij})_{\text{B}} = \frac{2}{a} \operatorname{ctg} \frac{\pi}{a}. \quad (65 \text{ B})$$

Wie die Gln. (65 A und B) zeigen, ist die π -Bindungsordnung keine Funktion der Atomnummer. Das bedeutet, daß innerhalb eines Ringes alle C—C-Bindungen die gleiche π -Bindungsordnung haben.

Die Gesamt-Bindungsordnung p_{ij} setzt sich aus den von den σ -Elektronen und den π -Elektronen gelieferten Beiträgen zusammen. Üblicherweise¹⁰ rechnet man für den Beitrag der σ -Elektronen $_{\sigma}p_{ij} = 1$, wodurch für die Gesamtbindungsordnung p_{ij} folgt

$$p_{ij} = 1 + \pi p_{ij}. \quad (66)$$

10. Freie Valenz F_j des j -ten C-Atoms

Die freie Valenz F_j des j -ten C-Atoms ist durch

$$F_j = 3 + \sqrt{3} - \sum_i p_{ij} \quad (67)$$

definiert¹⁰. Da jedes C-Atom in den Ringen der Reihe A und B drei σ -Bindungen, zwei zu den benachbarten C-Atomen und eine zu dem H-Atom, mit dem es eine CH-Gruppe bildet, eingeht, folgt in Anbetracht von Gl. (66).

$$F_j = \sqrt{3} - \sum_i \pi p_{ij}. \quad (68)$$

Bei Berücksichtigung der Gln. (65 A und B) ergeben sich daraus für die freie Valenz

Reihe A:

$$(F_j)_{\text{A}} = \sqrt{3} - \frac{4}{a} \operatorname{cosec} \frac{\pi}{a}. \quad (69 \text{ A})$$

Reihe B:

$$(F_j)_{\text{B}} = \sqrt{3} - \frac{4}{a} \operatorname{ctg} \frac{\pi}{a}. \quad (69 \text{ B})$$

Da die Bindungsordnungen keine Funktionen der Lage der Bindung innerhalb des Ringes sind, folgt auch für die freien Valenzen der C-Atome eines Ringes, daß sie untereinander gleich sind.

11. Atom-Lokalisierungs-Energien E_L

Die Atomlokalisierungsenergie E_L ist die Energiedifferenz zwischen dem mesomeren Grundzustand des Moleküls und einem fiktiven anderen Zustand desselben Moleküls, der dadurch gekennzeichnet ist, daß in ihm ein π -Elektron an einem bestimmten Atom lokalisiert ist, während sich die übrigen π -Elektronen mesomer über den Rest des Moleküls verteilen. Da der Rest des Moleküls, unabhängig davon, an welchem C-Atom das π -Elektron lokalisiert wird, stets eine radikalische, durchlaufend konjugierte Kette $C_{a-1}H_{a-1}$ etwa vom Typ des Allylradikals ist, wird auch die Lokalisierungsenergie E_L von der Wahl des Atoms, an dem das π -Elektron lokalisiert wird, unabhängig sein.

Die Gesamt- π -Elektronenenergie des fiktiven Zustandes setzt sich aus der Energie des lokalisierten π -Elektrons $(E_k)_{\text{Atom}} = \alpha$ und der Gesamt- π -Elektronenenergie der Restkette $(E_k)_{\text{Kette}}$ zusammen. Die von *C. A. Coulson*¹⁷ und *W. E. Moffitt* und *C. A. Coulson*¹⁸ für lineare Polyenradikale $C_{2n+1}H_{2n+3}$ gegebenen Daten lassen sich hier verwenden und man erhält für

$$(E_k)_{\text{Kette}} = (a-1)\alpha + 2\beta \left(-1 + \operatorname{ctg} \frac{\pi}{2a} \right).$$

Für die Lokalisierungsenergie E_L ergibt sich somit

$$\begin{aligned} E_L &= (E_\pi)_{\text{Ring}} - (E_\pi)_{\text{Atom}} - (E_k)_{\text{Kette}} = \\ &= (E_\pi)_{\text{Ring}} - a\alpha + 2\beta \left(1 - \operatorname{ctg} \frac{\pi}{2a} \right). \end{aligned} \quad (70)$$

Trägt man die Gl. (18 A bzw. B) als allgemeine Ausdrücke für $(E_k)_{\text{Ring}}$ in Gl. (70) ein, so erhält man nach einigen goniometrischen Umformungen für die Lokalisierungsenergien E_L .

Reihe A:

$$(E_L)_A = 2\beta \cdot \left(1 + \operatorname{tg} \frac{\pi}{2a} \right). \quad (71 A)$$

Reihe B:

$$(E_L)_B = 2\beta \cdot \left(1 - \operatorname{tg} \frac{\pi}{2a} \right). \quad (71 B)$$

¹⁷ *C. A. Coulson*, Proc. Roy. Soc. [London] A **164**, 383 (1938).

¹⁸ *W. E. Moffitt* und *C. A. Coulson*, Trans. Faraday Soc. **44**, 81 (1948).

12. Zusammenfassung der Ergebnisse der allgemeinen Behandlung der Ringe C_aH_a nach der *Hückelschen* LCAO-MO-Theorie

In der Tab. 2 sind die allgemeinen Ausdrücke der oben berechneten Größen übersichtlich zusammengestellt. Wie die Durchsicht der Tabelle zeigt, sind alle Größen mit Ausnahme der c_{ik} keine Funktionen der Atom-

Tabelle 2. Allgemeine Ausdrücke der nach der LCAO-MO-Theorie berechneten Größen

Größe	Reihe A	Reihe B	Formel
α	$18 + 4n$	$24 + 4n$	1
x_k	$-2 \cos \frac{2k\pi}{a}$		13
E_k	$\alpha + 2\beta \cos \frac{2k\pi}{a}$		14
E_π	$\alpha\alpha + 4\beta \operatorname{cosec}(\pi/a)$	$\alpha\alpha + 4\beta \operatorname{ctg}(\pi/a)$	18
ε_π	$\alpha + \frac{4}{a}\beta \operatorname{cosec} \frac{\pi}{a}$	$\alpha + \frac{4}{a}\beta \operatorname{ctg} \frac{\pi}{a}$	20
E_D	$\left(-a + 4 \operatorname{cosec} \frac{\pi}{a}\right)\beta$	$\left(-a + 4 \operatorname{ctg} \frac{\pi}{a}\right)\beta$	22
ε_D	$\left(-1 + \frac{4}{a} \operatorname{cosec} \frac{\pi}{a}\right)\beta$	$\left(-1 + \frac{4}{a} \operatorname{ctg} \frac{\pi}{a}\right)\beta$	23
$\delta E_{k \rightarrow l}$	$-4\beta \sin \frac{(l + k)\pi}{a} \sin \frac{(l - k)\pi}{a}$		25
δE_1	$-4\beta \sin(\pi/a)$	$-2\beta \sin(2\pi/a)$	26
c_{ik}	$-\frac{a}{2} < k < 0:$	$\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2(i-1)k\pi}{a}$	55
	$0 < k < \frac{a}{2}:$	$\sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{2(i-1)k\pi}{a}$	50
	$k = 0:$	$\sqrt{\frac{1}{a}}$	50 a
	$k = \frac{a}{2}:$	$(-1)^{i-1} \sqrt{\frac{1}{a}}$	50 b
q_j	1		62
πp_{ij}	$\frac{2}{a} \operatorname{cosec} \frac{\pi}{a}$	$\frac{2}{a} \operatorname{ctg} \frac{\pi}{a}$	65
F_j	$\sqrt{3} - \frac{4}{a} \operatorname{cosec} \frac{\pi}{a}$	$\sqrt{3} - \frac{4}{a} \operatorname{ctg} \frac{\pi}{a}$	69
E_L	$2\beta \left(1 + \operatorname{tg} \frac{\pi}{2a}\right)$	$2\beta \left(1 - \operatorname{tg} \frac{\pi}{2a}\right)$	71

nummern. Das bedeutet, daß alle CH-Gruppen eines Ringes gleichwertig sind, die räumliche Anordnung der CH-Gruppen, die bei Isomeren verschieden ist, also nicht berücksichtigt wird. Auch in den Ausdrücken für c_{ik} tritt die Atomnummer i nur mit formaler Bedeutung auf; sie gibt nur eine relative Entfernung zur Symmetrieebene der MO an, die aber ihrerseits frei gewählt werden kann. Läßt man die Symmetrieebene der MO nacheinander durch die einzelnen C-Atome des Ringes gehen und beginnt man die Bezifferung der C-Atome stets bei dem C-Atom, das in der Symmetrieebene liegt, so erhalten im Laufe dieser Prozedur alle C-Atome alle zwischen 1 und a liegenden Nummern. Damit zeigt sich, daß auch in den Ausdrücken für die c_{ik} alle CH-Gruppen eines Ringes als gleichwertig angesehen werden.

II. Grenzwertbetrachtungen für den unendlich großen Ring $C_\infty H_\infty$ nach der LCAO-MO-Theorie

Für einen unendlich großen, aus unendlich vielen CH-Gruppen aufgebauten Ring $C_\infty H_\infty$ wird n in Gl. (1) $n \rightarrow \infty$. Da gegenüber $n = \infty$ die Grundzahlen 18 bzw. 24 in Gl. (1) zu vernachlässigen sind, ist zu erwarten, daß die für die beiden Reihen errechneten Größen in einem gemeinsamen Grenzwert für $a \rightarrow \infty$ einmünden. Das heißt, die Eigenschaften der Ringe der Reihe A und B nähern sich mit steigendem a asymptotisch den Eigenschaften von $C_\infty H_\infty$.

Die Säkulardeterminante (8) wird für $a \rightarrow \infty$ unendlich groß, behält aber ihren Charakter als Circulante. Wegen der Beziehung ihres Eigenwertes x_k zur Einheitswurzel, realisiert x_k in diesem Grenzfall alle Werte zwischen -2 und $+2$ je zweimal, nimmt aber den Wert -2 und $+2$ nur je einmal an. Dementsprechend bilden die Energieeigenwerte E_k zweifach degenerierte Energiebänder zwischen den beiden (nicht degenerierten) Energieniveaus $\alpha + 2\beta$ und $\alpha - 2\beta$. Diese Energiebänder sind im Grundzustand zur Hälfte mit π -Elektronen besetzt. Sie sind echte *Briouillinsche Zonen*. Der damit zum Ausdruck kommende Anschluß an die Festkörperphysik folgt aus der Betrachtung des Ringes $C_\infty H_\infty$ als unendliches, in sich geschlossenes, lineares Kristallgitter unmittelbar.

Die Gesamt- π -Elektronenenergie E_π und die Gesamt-Delokalisierungsenergie E_D zeigen für den unendlich großen Ring keine endlichen Grenzwerte; sie werden unendlich groß. Für die durchschnittliche π -Elektronenenergie ε_π und für die durchschnittliche Delokalisierungsenergie je CH-Gruppe ε_D lassen sich jedoch die Grenzwerte

$$(\varepsilon_\pi)_{a \rightarrow \infty} = \alpha + \frac{4}{\pi} \beta = \alpha + 1,273\,240 \beta \quad (72)$$

$$(\varepsilon_D)_{a \rightarrow \infty} = \frac{4 - \pi}{\pi} \beta = 0,273\,240\,\beta \quad (73)$$

aus den Gln. (20) und (23) errechnen. Dabei versteht sich, daß die Grenzwerte sowohl aus den für die Reihe A als auch aus den für die Reihe B aufgestellten Formeln folgen, worauf nicht mehr hingewiesen werden wird.

Für die UV-Anregungsenergien $\delta E_{k \rightarrow l}$ läßt sich kein fester Grenzwert errechnen. Rein formal hat dies darin seinen Grund, daß die über den unendlich vielen, zweifach besetzten π -Elektronenniveaus befindlichen unbesetzten Niveaus der Bänder nicht mehr abzählbar sind; d. h. wir können l in Gl. (25) keinen bestimmten Wert geben, denn in allen Fällen muß $l = \infty$ sein. Die maximale UV-Anregungsenergie δE_{\max} ergibt sich aus der Betrachtung des Extremfalles, daß $k = 0$ und $l = a/2$ sei. Unter diesen Umständen folgt nämlich aus Abb. 1

$$\delta E_{\max} = -4\beta. \quad (74)$$

Die minimale UV-Anregungsenergie ergibt sich als Grenzwert von δE_1 aus Gl. (26) zu

$$\delta E_{\min} = (\delta E_1)_{a \rightarrow \infty} = 0. \quad (75)$$

Für jede zwischen diesen Grenzen liegende Energiedifferenz müßten entsprechende Elektronenübergänge mit der ihnen zugehörigen Wahrscheinlichkeit realisierbar sein. Das UV-Spektrum von $C_\infty H_\infty$ müßte daher ein Kontinuum von der Bandbreite 4β zeigen, dem vom ersten Ionisierungspotential an ein zweites Kontinuum folgt.

Aus den Gln. (50) und (55) folgen als Grenzwerte der Koeffizienten der Linearkombination

$$c_{ik} = 0. \quad (76)$$

Dieser Grenzwert ist auch aus der Normalisierungsbedingung (28) ableitbar; diese ist nur bei Bestehen der Beziehung (76) erfüllt. Da c_{ik}^2 ein Maß für die Lokalisierung des k -ten π -Elektrons am i -ten C-Atom darstellt, drückt Gl. (76) die *vollständige Delokalisierung* der π -Elektronen im $C_\infty H_\infty$ aus.

Bei der Diskussion der Gl. (55) hatten wir ein für $k = 0$ aus Gl. (55) folgendes $c_{ik} = 0$ dahingehend interpretiert, daß unter diesen Umständen kein MO Φ_k gebildet werden kann, während wir oben aus (76) die vollständige Delokalisierung der π -Elektronen folgern. Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich wie folgt: Im Falle eines Ringes endlicher Größe, das ist der Fall der Gl. (55), wird bei der Normalisierung nach Gl. (28) eben nur über eine endliche Anzahl von i summiert. Sind alle zu summierenden c_{ik} gleich Null, dann ist auch das Ergebnis ihrer endlichen Summierung $a \cdot 0 = 0$. Bei Ringen unendlicher Größe ist im Gegensatz hierzu die Summierung über unendlich viele i auszuführen. Die Summe kann nur dann endlich sein, wenn entweder

a) alle Summanden gleich Null sind, dies trifft im Falle von Gl. (76) zu, oder
 b) nur eine endliche Anzahl von Summanden von Null verschieden, die anderen aber alle Null sind. Wie diese Überlegungen zeigen, bestehen die unterschiedlichen Interpretationen der Gln. (76) und (55) zu Recht.

Da die Netto- π -Elektronenladung q_j — wie Gl. (62) zeigt — von der Ringgröße a unabhängig ist, läßt sich für sie kein Grenzwert bestimmen, d. h. sie beträgt im $C_\infty H_\infty$ wie in allen anderen Ringen 1 Elementarladung.

Die π -Bindungsordnung ${}_\pi p_{ij}$ zwischen den benachbarten C-Atomen i und j erreicht im unendlich großen Ring den Grenzwert von

$${}_\pi p_{ij} = \frac{2}{\pi} = 0,636\ 620 \quad (77)$$

und dementsprechend die freie Valenz F_j den von

$$F_j = \sqrt{3} - \frac{4}{\pi} = 0,458\ 811 \quad (78)$$

Aus Gl. (17) folgt schließlich der Grenzwert der Atomlokalisierungsenergie E_L zu

$$E_L = 2\ \beta. \quad (79)$$

Im allgemeinen streben die Zahlenwerte der berechneten Größen der Reihe A von der einen Seite her, die der anderen Reihe B von der anderen Seite her den oben angegebenen Grenzwerten zu. Lediglich die ersten UV-Anregungsenergien δE_1 beider Reihen nähern sich dem Grenzwert 0 von der gleichen Seite her. Die Unterschiede zwischen dem Charakter der Ringe der Reihe A und dem der Ringe der Reihe B werden sich daher bei den Anfangsgliedern der beiden Reihen stark ausprägen, mit steigendem a aber immer mehr und mehr ausgleichen.

III. Zahlenwerte der berechneten Größen der je ersten 25 Ringe der Reihe A und der Reihe B

Aus den in der Tab. 2 zusammengestellten allgemeinen Formeln wurden für die je ersten 25 Ringe der beiden Reihen die entsprechenden Größen numerisch berechnet. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe einer 8stelligen logarithmischen Tafel der trigonometrischen Funktionen¹⁹, die die Argumente in Sekundenschritten variierte. Bruchteile einer Winkelsekunde wurden durch lineare Interpolation berücksichtigt. Wie eine Fehlerbetrachtung gezeigt hat, ist die lineare Interpolation in dem vorliegenden Bereich gerade noch tragbar, dürfte für höhere Glieder aber bereits zu ungenau sein. Die lineare Interpolation zwischen Funktionswerten, deren Argumente in 10"-Intervallen fortschreiten, liefert bereits ab etwa $C_{30}H_{30}$ stark streuendes Zahlenmaterial.

¹⁹ Rauschinger-Peters, Logarithm.-trigonom. Tafeln, Leipzig 1911.

In der Tab. 3 sind die Daten der Ringe der Reihe A und in Tab. 4 die der Ringe der Reihe B gesammelt. Beide Tabellen enthalten in der letzten Zeile die oben errechneten Grenzwerte. Von den in der Tab. 2 angeführten Größen werden nur die durchschnittlichen Delokalisierungsenergien ε_D , die ersten UV-Anregungsenergien δE_1 , die π -Bindungsordnungen πp_{ij} , die freien Valenzen F_j und die Atomlokalisierungsenergien E_L tabelliert. Die durchschnittliche Energie je π -Elektron ε_π kann nach

$$\varepsilon_\pi = \alpha + (1 + \varepsilon_D) \beta \quad (80 a)$$

die Gesamt- π -Elektronen- und -Delokalisierungsenergien E_k bzw. E_D können bei Bedarf nach

$$E_\pi = a \cdot \varepsilon_\pi \quad (80 b)$$

$$E_D = a \cdot \varepsilon_D \quad (80 c)$$

leicht selbst errechnet werden.

Das in den Tab. 3 und 4 vorgelegte Zahlenmaterial wird im letzten Abschnitt dieser Arbeit diskutiert werden.

Tabelle 3. Berechnete Daten der Ringe der Reihe A ($a = 18 + 4n$)

a	$\varepsilon_D [\beta]$	$\delta E_1 [\beta]$	πp_{ij}	F_j	$E_L [\beta]$
6	0,333 33	2,000 00	0,666 66	0,398 72	3,154 70
18	0,279 74	0,694 60	0,639 87	0,452 31	2,352 66
22	0,277 60	0,569 28	0,638 80	0,454 45	2,287 56
26	0,276 34	0,482 16	0,638 17	0,455 71	2,242 84
30	0,275 60	0,418 12	0,637 80	0,456 45	2,210 20
34	0,275 06	0,369 08	0,637 53	0,456 99	2,185 32
38	0,274 72	0,330 32	0,637 36	0,457 33	2,165 73
42	0,274 40	0,298 92	0,637 20	0,457 65	2,149 89
46	0,274 22	0,292 48	0,637 11	0,457 83	2,136 91
50	0,274 08	0,251 16	0,637 04	0,457 97	2,125 82
54	0,273 98	0,232 56	0,636 99	0,458 07	2,116 48
58	0,273 86	0,216 56	0,636 93	0,458 19	2,108 44
62	0,273 80	0,202 60	0,636 90	0,458 25	2,101 44
66	0,273 74	0,190 32	0,636 87	0,458 31	2,095 28
70	0,273 66	0,179 44	0,636 84	0,458 39	2,089 83
74	0,273 62	0,169 76	0,636 81	0,458 43	2,084 96
78	0,273 58	0,161 08	0,636 79	0,458 47	2,080 60
82	0,273 54	0,153 20	0,636 77	0,458 51	2,076 66
86	0,273 52	0,146 08	0,636 76	0,458 53	2,073 11
90	0,273 50	0,139 60	0,636 75	0,458 55	2,069 84
94	0,273 48	0,133 68	0,636 74	0,458 57	2,066 88
98	0,273 46	0,128 20	0,636 73	0,458 59	2,064 14
102	0,273 45	0,123 16	0,636 73	0,458 60	2,061 63
106	0,273 44	0,115 84	0,636 72	0,458 61	2,059 31
110	0,273 44	0,114 24	0,636 72	0,458 62	2,057 12
∞	0,273 24	0,000 00	0,636 62	0,458 81	2,000 00

Tabelle 4. Berechnete Daten der Ringe der Reihe B ($\alpha = 24 + 4n$)

a	$\epsilon_D [\beta]$	$\delta E_1 [\beta]$	πp_{ij}	F_j	$E_L [\beta]$
24	0,265 96	0,517 64	0,632 98	0,466 09	1,736 70
28	0,267 90	0,445 04	0,633 95	0,464 15	1,774 65
32	0,269 14	0,390 18	0,634 57	0,462 91	1,803 02
36	0,270 00	0,347 30	0,635 00	0,462 05	1,825 02
40	0,270 62	0,312 87	0,635 31	0,461 43	1,842 60
44	0,271 08	0,283 98	0,635 54	0,460 97	1,856 95
48	0,271 42	0,261 05	0,635 71	0,460 63	1,868 90
52	0,271 68	0,241 07	0,635 84	0,460 37	1,879 00
56	0,271 90	0,223 93	0,635 95	0,460 15	1,887 67
60	0,272 08	0,209 06	0,636 04	0,459 97	1,895 18
64	0,272 22	0,196 03	0,636 11	0,459 83	1,901 73
68	0,272 34	0,184 54	0,636 17	0,459 71	1,907 53
72	0,272 44	0,174 31	0,636 22	0,459 61	1,912 68
76	0,272 53	0,165 16	0,636 26	0,459 53	1,917 28
80	0,272 60	0,156 92	0,636 29	0,459 47	1,921 42
84	0,272 66	0,149 46	0,636 33	0,459 40	1,925 16
88	0,272 70	0,142 68	0,636 35	0,459 35	1,928 56
92	0,272 74	0,136 48	0,636 37	0,459 31	1,931 67
96	0,272 78	0,130 81	0,636 39	0,459 27	1,934 53
100	0,272 82	0,125 58	0,636 41	0,459 23	1,937 14
104	0,272 86	0,118 01	0,636 43	0,459 19	1,939 55
108	0,272 88	0,116 29	0,636 44	0,459 17	1,941 80
112	0,272 90	0,112 14	0,636 45	0,459 15	1,943 88
116	0,272 92	0,108 28	0,636 46	0,459 13	1,945 82
120	0,272 94	0,104 67	0,636 47	0,459 11	1,947 62
∞	0,273 24	0,000 00	0,636 62	0,458 81	2,000 00

IV. Allgemeine gruppentheoretische Betrachtung der Ringe C_nH_n

1. Symmetrieelemente und Symmetriegruppen

Beschränken wir wieder unsere Betrachtungen nur auf jene durchlaufend konjugierten Monocyclen, die eben gebaut sein können*, so ist leicht einzusehen, daß sie alle die Molekülebene als Symmetrieebene zu eigen haben. In ihr liegen alle C- und H-Atome des Ringes, die σ -Elektronen sind symmetrisch zu ihr angeordnet und sie fällt mit der Hauptknotenfläche der π -Elektronen zusammen. Treten zu dieser Symmetrieebene die in den meisten unten angeführten Symmetriegruppen als σ_h , in einigen aber als σ_v zu bezeichnen ist, weitere Symmetrieelemente hinzu, bauen sich die verschiedenen, weiter unten angeführten Symmetriegruppen auf. Bevor aber auf diese eingegangen werden kann, muß untersucht werden, welche weitere Symmetrieelemente überhaupt in Frage kommen. Es läßt sich

* Strukturen mit kleinen Abweichungen von der Ebene, die wegen der vorhandenen *cis*-gestellten Bindung zu erwarten sind², werden hiermit zu streng ebenen Strukturen idealisiert.

leicht übersehen, daß sich die möglichen, zusätzlichen Symmetrieelemente in zwei Gruppen zusammenfassen lassen, u. zw. in solche, die in der Molekülebene liegen, und solche, die auf diese senkrecht stehen. Anders gelagerte Symmetrieelemente verbietet die flache, fladenartige Gestalt der Ringe.

a) *Zusätzliche, in der Molekülebene liegende Symmetrieelemente:* Als solche kommen nur ein Symmetriezentrum (I) und 2-zählige Drehachsen (C_2) in Betracht. Höherzählige Dreh- und Schraubenachsen verbietet wieder die fladenartige Gestalt der Ringe.

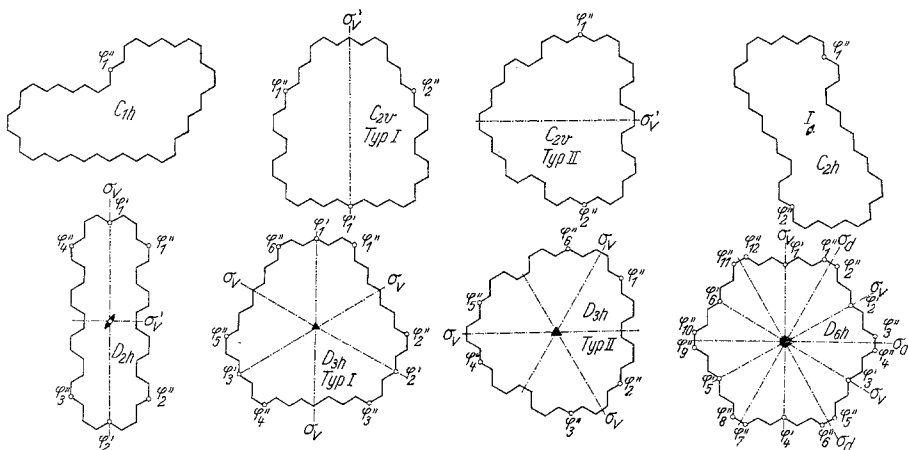


Abb. 2. Isomere des $C_{42}H_{42}$ in den möglichen Symmetriegruppen und Typen

b) *Zusätzliche, zur Molekülebene senkrecht stehende Symmetrieelemente:* In dieser Gruppe kommen vor allem 2-, 3- oder 6-zählige Dreh- oder/und Schraubenachsen in Frage, die bei Vorhandensein eines Symmetriezentrums die Molekülebene in diesem durchsetzen. 4-, 5-, 7- und höherzählige Dreh- und Schraubenachsen sind wegen der (idealisierten) Valenzwinkel von 120° nicht möglich*. Die genannten Symmetrieachsen können einzeln als Hauptachse oder in den entsprechenden Kombinationen vorkommen, wobei sie im letzteren Falle räumlich ineinander fallen müssen. Außer

* Die C-Atome der durchlaufenden konjugierten Ringe besetzen die Eckpunkte eines Bienenwabenmusters, in dem keine Figur mit 4-, 5-, 7- oder höherzähliger Symmetrie konstruiert werden kann und in dem auch 12-zählige Schraubenachsen grundsätzlich unmöglich sind.

Die Fixierung der C-Atome in den Eckpunkten eines Bienenwabenmusters enthält neben der Idealisierung des Valenzwinkels zu streng 120° auch die Idealisierung der C—C-Bindungslängen, indem diese dadurch als untereinander gleich lang angenommen werden. Wie Y. Ooskoshima (J. Phys. Soc. Japan **12**, 1238 und 1246 [1957]) und H. C. Longuet-Higgins und L. Salem (Proc. Roy. Soc. [London] **A 251**, 172 [1959] und **A 255**, 435 [1960]) gezeigt haben, wechseln jedoch auch in längeren konjugierten Systemen kürzere und längere C—C-Abstände miteinander ab.

diesen Symmetrieachsen können ferner noch zur Molekülebene senkrecht stehende Symmetrieebenen, die je nach Symmetriegruppe als σ_v , σ_v' bzw. σ_d zu bezeichnen sind, auftreten.

Durch entsprechende Kombiration lassen sich aus diesen Symmetrieelementen die für durchlaufend konjugierte, eben gebaute Monocyclen möglichen Symmetriegruppen C_{1h} , C_{2v} , C_{2h} , D_{2h} , D_{3h} und D_{6h} aufbauen. In Abb. 2 sind einige geometrische Isomere von $C_{42}H_{42}$ schematisch dargestellt, die die für diese 6 Symmetriegruppen typischen Formen zeigen. Bei den Symmetriegruppen C_{2v} und D_{3h} sind je zwei Typen zu unterscheiden, je nachdem, ob die in der Molekülebene liegende C_2 und die in ihr die Molekülebene schneidende Symmetrieebene je zwei Atome oder zwei Bindungen kreuzen. In den Gruppen C_{1h} und C_{2h} ist eine derartige Typenbildung mangels geeigneter Symmetrieelemente unmöglich, während sie in den Gruppen D_{2h} und D_{6h} durch den Umstand ausgeschlossen wird, daß in diesen die eine Hälfte der in Frage kommenden Symmetrieelemente je zwei Atome, die andere Hälfte je zwei Bindungen kreuzt.

2. Konzept und Ergebnisse einer allgemeinen gruppentheoretischen Betrachtung der Ringe C_aH_a

Die allgemeine, auf keine speziellen Werte von a abzielende gruppentheoretische Betrachtung der durchlaufend konjugierten, eben gebauten Monocyclen C_aH_a erfordert, vorerst den Charakter der $MO\Phi_k$ in bezug auf die Symmetrieelemente der Gruppe zu ermitteln und hierauf festzustellen, wieviele $MO\Phi_k$ welchen irreduzierbaren Repräsentationen angehören. Dies ist an Hand von Charaktertafeln der Gruppen^{20, 21} rasch und einfach durchzuführen, wenn man berücksichtigt, daß der Charakter von Φ_k in bezug auf die möglichen Symmetrieelemente wie folgt ist:

Symmetrieelement	Charakter von Φ_k in bezug auf diese
1. Identitätsoperation	a
2. Spiegelung an der Molekülebene	$-a$
3. Spiegelung an einer zur Molekülebene senkrecht stehenden, 2 Atome des Ringes kreuzenden Symmetrieebene	2
4. Drehung um eine 2 Atome des Ringes kreuzende 2-zählige Drehachse	-2
5. Alle anderen Symmetrieelemente	0

²⁰ H. Margenau und G. M. Murphy, *Mathemat. of Phys. and Chem.* 14. Aufl. New York 1953, Kapitel 15; H. Eyring, J. Walter und G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, 5. Aufl., New York 1949, Anhang VII; u. a. m.

²¹ J. C. D. Brand und J. C. Speakman, *Molecular Structure*, London 1960, Anhang I.

Da der Charakter von Φ_k der Summe der Charaktere der irreduziblen Repräsentationen gleich ist, denen die einzelnen $\text{MO } \Phi_k$ angehören, läßt sich in bekannter Weise²⁰ aus dem Charakter von Φ_k auf diese und auf die Zahl z_i zurückschließen, die angibt, wie oft Φ_k der i -ten irreduziblen Repräsentation angehört. Die Ergebnisse dieser Betrachtungsweise sind in Tab. 5 zusammengestellt, in der nur jene Repräsentationen angeführt sind, denen auch MO angehören. Da jedem $\text{MO } \Phi_k$ ein Energiewert E_k entspricht, zählt z_i gleichzeitig die der i -ten Repräsentation angehörenden Energieeigenwerte. Da ferner für den Ring C_aH_a insgesamt a Energiewerte zu erwarten sind, ergibt sich daraus die Kontrollbeziehung

$$\sum_i z_i = a \quad (81)$$

in der die z_E wegen der zweifachen Entartung zweifach anzusetzen sind.

Tabelle 5. Irreduziblere Repräsentationen der MO Φ_k der Ringe C_aH_a

Symmetriegruppe	Typ	Irreduzb. Repräsent.	allgem.	z_i Reihe A	Reihe B
C_{1h}	—	A''	a	$18 + 4n$	$24 + 4n$
C_{2v}	I	A_2	$a/2 - 1$	$8 + 2n$	$11 + 2n$
		B_2	$a/2 + 1$	$10 + 2n$	$13 + 2n$
	II	A_2	$a/2$	$9 + 2n$	} *
		B_2	$a/2$	$9 + 2n$	
C_{2h}	—	A_u	$a/2$	$9 + 2n$	$12 + 2n$
		B_g	$a/2$	$9 + 2n$	$12 + 2n$
D_{2h}	—	A_{1u}	$a/4 - 1/2$	$4 + n$	} *
		B_{1u}	$a/4 + 1/2$	$5 + n$	
		B_{2g}	$a/4 - 1/2$	$4 + n$	
		B_{3g}	$a/4 + 1/2$	$5 + n$	
D_{3h}^{**}	I	A_1''	$a/6 - 1$	$2 + 2m$	$3 + 2m$
		A_2''	$a/6 + 1$	$4 + 2m$	$5 + 2m$
		E''	$a/3$	$6 + 4m$	$8 + 4m$
	II	A_1''	$a/6$	$3 + 2m$	} *
		A_2''	$a/6$	$3 + 2m$	
		E''	$a/3$	$6 + 4m$	
D_{6h}^{**}	—	A_{1u}	$a/12 - 1/2$	$1 + m$	} *
		A_{2u}	$a/12 + 1/2$	$2 + m$	
		B_{1g}	$a/12 - 1/2$	$1 + m$	
		B_{2g}	$a/12 + 1/2$	$2 + m$	
		E_{1g}	$a/6$	$3 + 2m$	
		E_{2u}	$a/6$	$3 + 2m$	

* Ringe der Reihe B können nicht diesen Gruppen angehören (s. Text).

** In diesen Gruppen muß $n = 3m$ sein $m = 0, 1, \dots$ usw.). s. Text.

Wie die Tab. 5 zeigt, können allen jenen Symmetriegruppen, welche Symmetrieebenen enthalten, die Bindungen kreuzen — das sind die Gruppen bzw. Typen: C_{2v} (Typ II), D_{2h} , D_{3h} (Typ II) und D_{6h} —, nur Ringe der Reihe A angehören. Der Grund hierfür ist dieser: Symmetrieebenen, die Bindungen kreuzen, müssen auf diese senkrecht stehen. In einem ebenen Monocyclen kann aber eine auf die Molekülebene senkrecht stehende Symmetrieebene nur zwei zueinander parallele Bindungen kreuzen. Die Verbindungslinie zwischen den Endpunkten dieser beiden Bindungen muß ein gebrochener, gerader Linienzug sein, der im Falle durchlaufend konjugierter Monocyclen stets nur zu unmittelbar benachbarten Punkten in einem Bienenwabemuster fortschreitet. Im Bienenwabemuster kann aber ein derartiger Linienzug nur dann geschlossen sein, wenn er (auf der einen Seite der Symmetrieebene) eine ungerade Anzahl von Eckpunkten enthält. Das bedeutet aber, daß auf der einen Seite der Symmetrieebene eine ungerade Anzahl von C-Atomen liegt. Da $a/2$ nur in der Reihe A ungerade, nämlich $a/2 = 9 + 2n$ ist, können nur Ringe der Reihe A den o. a. Symmetriegruppen bzw. Typen angehören.

Von den anderen Symmetriegruppen stellt C_{1h} überhaupt keine Bedingungen an a , während C_{2v} und C_{2h} die Geradzahligkeit von a fordern, was gemäß Gl. (1) stets erfüllt ist. Den Symmetriegruppen D_{3h} und D_{6h} können wegen der 3- bzw. 6-zähligen Hauptachse schließlich nur solche Ringe angehören, deren a durch 3 teilbar ist, d. h. für die $n = 3m$ ($m = 0, 1, 2, \dots$ usw.) und daher $a = 18 + 12m$ (Reihe A) bzw. $a = 24 + 12m$ (Reihe B) ist.

3. Die Basen ψ_j der $MO \Phi_k$, die bestimmten irreduziblen Repräsentationen angehören

Betrachtet man in einem einer höheren Symmetrie als C_{1h} entsprechenden $MO \Phi_k$ die Koeffizienten c_{ik} der Linearkombination Gl. (2), findet man alle c_{ik} jener $AO \varphi_i$, die durch Symmetrieeoperationen ineinander übergeführt werden können, dem absoluten Betrage nach gleich oder im Verhältnis 1:2 stehend. Faßt man die durch Symmetrieeoperationen ineinander überführbaren $AO \varphi_i$ zu den LCAO-Funktionen

$$\psi_j = \sum_i a_{ji} \varphi_i \quad (82)$$

zusammen, in denen a_{ji} die Koeffizienten der Linearkombination (82) sind, erhält man Basisfunktionen für die $MO \Phi_k$, die für die einzelnen irreduziblen Repräsentationen charakteristische Gestalt haben.

Der Unterschied zwischen den LCAO- $MO \Phi_k$ nach Gl. (2) und den LCAO-Basisfunktionen ψ_j nach Gl. (82) wird durch die Koeffizienten der Linearkombination (c_{ik} dort, a_{ji} hier) und durch die verschiedene Summierung

Tabelle 6. LCAO-Basisfunktionen ψ_j der einzelnen irreduziblen Repräsentationen

Symmetrie- gruppe	Typ	Irre- duzierbare Repr.	ψ_j	v_i	ψ_j''	v_i''
C_{1h}	—	A''	—	0	ψ_1''	a
C_{2v}	I	A_2	—	0	$\psi_1'' - \psi_2''$	$a/2 - 1$
		B_2	ψ_1'	2	$\psi_1'' + \psi_2''$	$a/2 - 1$
C_{2h}	II	A_2	—	0	$\psi_1'' - \psi_2''$	$a/2$
		B_2	—	0	$\psi_2'' + \psi_3''$	$a/2$
C_{2h}	—	A_u	—	0	$\psi_1'' + \psi_2''$	$a/2$
		B_g	—	0	$\psi_1'' - \psi_2''$	$a/2$
D_{2h}	—	A_{1u}	—	0	$\psi_1'' - \psi_2'' + \psi_3'' - \psi_4''$	$a/4 - 1/2$
		B_{1u}	$\psi_1' + \psi_2'$	1	$\psi_1'' + \psi_2'' + \psi_3'' + \psi_4''$	$a/4 - 1/2$
		B_{2g}	—	0	$\psi_1'' - \psi_2'' - \psi_3'' + \psi_4''$	$a/4 - 1/2$
		B_{3g}	$\psi_1' - \psi_2'$	1	$\psi_1'' + \psi_2'' - \psi_3'' - \psi_4''$	$a/4 - 1/2$
D_{3h}	I	A_1''	—	0	$\psi_1'' - \psi_2'' + \psi_3'' - \psi_4'' + \psi_5'' - \psi_6''$	$a/6 - 1$
		A_2''	$\psi_1' + \psi_2' + \psi_3'$	2	$\psi_1'' + \psi_2'' + \psi_3'' + \psi_4'' + \psi_5'' + \psi_6''$	$a/6 - 1$
		E''	$\left\{ \begin{array}{l} 2\psi_1' - \psi_2' - \psi_3' \\ \psi_2' - 2\psi_2' + \psi_3' \end{array} \right\}$	4	$\left\{ \begin{array}{l} 2\psi_1'' - \psi_3'' - \psi_5'' \\ \psi_1'' - 2\psi_3'' + \psi_5'' \end{array} \right\}$	$a/3 - 2$
					$\left\{ \begin{array}{l} 2\psi_2'' - \psi_4'' - \psi_6'' \\ \psi_2'' - 2\psi_4'' + \psi_6'' \end{array} \right\}$	$a/3 - 2$

D _{6h}	II	A ₁ ^{''}	—	0	$\varphi_1'' - \varphi_2'' + \varphi_3'' - \varphi_4'' + \varphi_5'' - \varphi_6''$	a/6
		A ₂ ^{''}	—	0	$\varphi_1'' + \varphi_2'' + \varphi_3'' + \varphi_4'' + \varphi_5'' + \varphi_6''$	a/6
		E ^{''}	—	0	$\begin{cases} 2\varphi_1'' - \varphi_3'' - \varphi_5'' \\ \varphi_1'' - 2\varphi_3'' + \varphi_5'' \end{cases}$ $\begin{cases} 2\varphi_2'' - \varphi_4'' - \varphi_6'' \\ \varphi_2'' - 2\varphi_4'' + \varphi_6'' \end{cases}$	a/3 a/3
	—	A _{1u}	—	0	$\varphi_1'' - \varphi_2'' + \varphi_3'' - \varphi_4'' + \varphi_5'' - \varphi_6'' + \varphi_7'' - \varphi_8'' + \varphi_9'' - \varphi_{10}'' + \varphi_{11}'' - \varphi_{12}''$	a/12 — 1/2
		A _{2u}	$\varphi_1' + \varphi_2' + \varphi_3' + \varphi_4' + \varphi_5' + \varphi_6'$	1	$\varphi_1'' + \varphi_2'' + \varphi_3'' + \varphi_4'' + \varphi_5'' + \varphi_6'' + \varphi_7'' + \varphi_8'' + \varphi_9'' + \varphi_{10}'' + \varphi_{11}'' + \varphi_{12}''$	a/12 — 1/2
		B _{1g}	—	0	$\varphi_1'' + \varphi_2'' - \varphi_3'' - \varphi_4'' + \varphi_5'' + \varphi_6'' - \varphi_7'' - \varphi_8'' + \varphi_9'' + \varphi_{10}'' - \varphi_{11}'' - \varphi_{12}''$	a/12 — 1/2
		B _{2g}	$\varphi_1' - \varphi_2' + \varphi_3' - \varphi_4' + \varphi_5' - \varphi_6'$	1	$\varphi_1'' - \varphi_2'' - \varphi_3'' + \varphi_4'' + \varphi_5'' - \varphi_6'' - \varphi_7'' + \varphi_8'' + \varphi_9'' - \varphi_{10}'' - \varphi_{11}'' + \varphi_{12}''$	a/12 — 1/2
		E _{1g}	$\begin{cases} 2\varphi_1' + \varphi_2' - \varphi_3' - \varphi_4' - 2\varphi_5' - \varphi_6' \\ \varphi_1' + 2\varphi_2' + \varphi_3' - \varphi_4' - 2\varphi_5' - \varphi_6' \end{cases}$	2	$\begin{cases} 2\varphi_1'' + \varphi_3'' - \varphi_5'' - 2\varphi_7'' - \varphi_9'' + \varphi_{11}'' \\ \varphi_1'' + 2\varphi_3'' + \varphi_5'' - \varphi_7'' - 2\varphi_9'' - \varphi_{11}'' \end{cases}$ $\begin{cases} 2\varphi_2'' + \varphi_4'' - \varphi_6'' - 2\varphi_8'' - \varphi_{10}'' + \varphi_{12}'' \\ \varphi_2'' + 2\varphi_4'' + \varphi_6'' - \varphi_8'' - 2\varphi_{10}'' - \varphi_{12}'' \end{cases}$	a/6 — 1 a/6 — 1
		E _{2u}	$\begin{cases} 2\varphi_1' - \varphi_2' - \varphi_3' + 2\varphi_4' - \varphi_5' - \varphi_6' \\ \varphi_1' - 2\varphi_2' + \varphi_3' + \varphi_4' - 2\varphi_5' + \varphi_6' \end{cases}$	2	$\begin{cases} 2\varphi_1'' - \varphi_3'' - \varphi_5'' + 2\varphi_7'' - \varphi_9'' - \varphi_{11}'' \\ \varphi_1'' - 2\varphi_3'' + \varphi_5'' + \varphi_7'' - 2\varphi_9'' + \varphi_{11}'' \end{cases}$ $\begin{cases} 2\varphi_2'' - \varphi_4'' - \varphi_6'' + 2\varphi_8'' - \varphi_{10}'' - \varphi_{12}'' \\ \varphi_2'' - 2\varphi_4'' + \varphi_6'' + \varphi_8'' - 2\varphi_{10}'' + \varphi_{12}'' \end{cases}$	a/6 — 1 a/6 — 1

gegeben: In Gl. (2) ist über alle i , in Gl. (82) nur über diejenigen i zu summieren, die einen Satz durch Symmetrioperationen ineinander überführbarer AO φ_i numerieren.

Bei den o. a. sechs Symmetriegruppen angehörenden Ringen können zwei Typen von Basisfunktionen erwartet werden:

1. ψ_j' : Das sind solche, die Linearkombinationen von AO φ_i' sind, deren Zentren auf einem weiteren Symmetrieelement (C_2 bzw. σ_v) als der Molekülebene liegen;
2. ψ_j'' : Das sind solche, die Linearkombinationen von AO φ_i'' sind, deren Zentren auf keinem weiteren Symmetrieelement als der Molekülebene liegen.

Ihre Gesamtheit soll wie in Gl. (82) mit ψ_j bzw. φ_i bezeichnet werden.

In Abb. 2 sind in jedem Teilbild je ein Satz von φ_i' und φ_i'' eingezeichnet, wobei i nicht als Nummer des betreffenden C-Atoms sondern als laufende Nummer innerhalb des Satzes verwendet wurde. Die aus ihnen kombinierten Basisfunktionen ψ_j' bzw. ψ_j'' sind in Tab. 6 aufgeführt. Die in der Tab. 6 verzeichneten Zahlen ν_i' bzw. ν_i'' geben an, wieviele derartige Basisfunktionen der betreffenden irreduzierbaren Repräsentation angehören. Da aus ν Basisfunktionen ν MO Φ_k kombiniert werden können, folgt die Kontrollbeziehung zwischen den z_i der Tab. 5 und den ν_i der Tab. 6, daß für eine bestimmte irreduzierbare Repräsentation i erfüllt sein muß

$$z_i = \nu_i' + \nu_i'' \quad (83)$$

wobei z_E wegen der zweifachen Entartung der E-Repräsentationen zweifach anzusetzen ist.

Wie Abb. 2 zeigt, können bei den Ringen C_aH_a maximal nur zwei Gruppen von φ_i' auftreten, während die Anzahl der Gruppen von φ_i'' von der Gliederzahl des Ringes und seinen Symmetrieeigenschaften abhängt.

Auf Grund der ausgezeichneten Lage der φ_i' besitzen die Basisfunktionen ψ_j' höher-symmetrische Eigenschaften als die ψ_j'' der gleichen Symmetriegruppe. Dies erklärt, daß zwar jede irreduzierbare Repräsentation Basisfunktionen ψ_j'' enthält, die ψ_j' aber nur auf einige Repräsentationen verteilt sind.

Den zweifach entarteten E-Repräsentationen gehören je zwei voneinander unabhängige Basisfunktionen ψ_j an, die durch cyclische Permutation ineinander übergeführt werden können. So sind z. B. in der Tab. 6 in der Gruppe D_{3h} für Typ I angeführt:

$$\begin{aligned} \psi_1'(E'') &= 2\varphi_1' - \varphi_2' - \varphi_3' \\ \psi_2'(E'') &= \varphi_1' - 2\varphi_2' + \varphi_3'. \end{aligned}$$

Die dritte mögliche Linearkombination ψ_3' läßt sich auf diese beiden zurückführen; sie ist daher nicht unabhängig:

$$\psi_3' = \varphi_1' + \varphi_2' - 2\varphi_3' = \psi_1' - \psi_2'.$$

Da die verschiedenen irreduziblen Repräsentationen angehörenden LCAO-Basisfunktionen ψ_j orthogonal zueinander sind, können nur die ψ_j einer Repräsentation zu MO Φ_k kombiniert werden:

$$\Phi_k = \sum_j b_{kj} \psi_j \quad (84)$$

worin b_{kj} die Koeffizienten der Linearkombination (84) sind. Trägt man Gl. (82) in Gl. (84) ein, erhält man hieraus

$$\Phi_k = \sum_j \sum_i b_{kj} \cdot a_{ji} \varphi_i \quad (85)$$

und durch Koeffizientenvergleich mit Gl. (2)

$$c_{ki} = \sum_j b_{kj} \cdot a_{ji}. \quad (86)$$

Beim Vergleich der Ergebnisse, die einmal mit Hilfe der Gruppentheorie, das andere Mal mit Hilfe der LCAO-MO-Theorie gewonnen wurden, wird von diesen Beziehungen Gebrauch gemacht werden müssen.

Es sei ferner an dieser Stelle noch angemerkt, daß die durch Symmetrioperationen ineinander überführbaren AO φ_i ihre Zentren an Punkten gleichen Potentials haben und daß das im Molekül herrschende Potentialfeld auf sie in gleicher Weise einwirkt, eine Tatsache, die für die Diskussion der Unterschiede zwischen den Ergebnissen der *Hückelschen* LCAO-MO-Methode und denen der Gruppentheorie von Bedeutung ist.

V. Vergleich der mittels der LCAO-MO-Theorie und der Gruppentheorie gewonnenen Ergebnisse

1. Zur Entartung der Eigenwerte

Den auffälligsten Unterschied zwischen den nach den beiden verschiedenen Methoden gewonnenen Ergebnissen zeigt die Zahl der zweifach entarteten Energiewerte E_k bzw. MO Φ_k . Während nach der LCAO-MO-Methode stets $a-2$ entartete Energieniveaus erhalten werden, liefert die gruppentheoretische Betrachtung für Ringe, die den Symmetriegruppen D_{3h} und D_{6h} angehören, nur $2a/3$ essentiell (zweifach) entartete Energieniveaus und für Ringe, die den Symmetriegruppen C_{1h} , C_{2v} , C_{2h} und D_{2h} angehören, überhaupt keine. Dieser Unterschied ist um so beachtenswerter, als ja auch die Gruppentheorie MO benutzt, die aus linear-kombinierten AO aufgebaut sind.

Die geschilderten Unterschiede finden ihre Erklärung in der unterschiedlichen Behandlung des *Hamilton-Operators*

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V \quad (87)$$

in den beiden Methoden. Die *Hückelsche* einfache LCAO-MO-Methode mittelt ihn über das ganze Molekül und gelangt so zu den Abkürzungen der Gl. (4). Da der der kinetischen Energie entsprechende Teil des Operators, nämlich $-\frac{1}{2} \nabla^2$, innerhalb des ganzen Moleküls

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (88)$$

ist, wird durch die Mittelung des Operators (87) im Grunde die Potentialfunktion V zu dem uniformen Potential

$$\bar{V} = \text{const.} \quad (89)$$

gemittelt. Die Gl. (89) ist in einigen wenigen ringförmigen π -Elektronensystemen wie Cyclopropenyl-, Cyclopentadienyl- und Cycloheptatrienylion, sowie Cyclobutadien und Benzol faktisch mindestens soweit streng erfüllt, als die Zentren der π -AO dieser Ringe auf Punkten gleichen Potentialwertes liegen. Allen diesen Systemen ist die Anordnung der C-Atome an den Eckpunkten eines regelmäßigen Polygons als strukturelles Charakteristikum gemeinsam.

Umgekehrt kann man daraus aber auch schließen, daß die einfache LCAO-MO-Methode die Ringe C_aH_a in gleicher Weise, nämlich so betrachtet, als wären die C-Atome in den Eckpunkten eines regelmäßigen a -Eckes festgelegt. In gruppentheoretischer Hinsicht bedeutet dies, daß dem Ring C_aH_a die Symmetrieeigenschaften der Gruppe D_{ah} unterlegt werden. Tatsächlich erhält man auch für einen dieser Symmetriegruppe angehörenden (hypothetischen) Ring C_aH_a dieselben Ergebnisse wie mit der *Hückelschen* einfachen LCAO-MO-Methode, nämlich zwei nicht entartete Energieniveaus (das höchste und das tiefste) und dazwischen liegend $a-2$ zweifach entartete Energieniveaus.

Im Gegensatz zur *Hückel*-Methode unterlegt die gruppentheoretische Methode der Potentialfunktion V die für die betreffende Symmetriegruppe typischen Symmetrieeigenschaften. Sie kombiniert nämlich zu den LCAO-Basisfunktionen ψ_j nur jene AO ϕ_i , die durch die Operationen der Symmetriegruppe ineinander überführbar sind und deren Zentren — wie weiter oben angemerkt — auf Punkten gleichen Potentials liegen müssen.

In einem isolierten Molekül, auf das kein äußeres Feld einwirkt, wird das im Molekül herrschende Potential nur aus der Feldwirkung der zu dem Molekül aggregierten Teilchen aufgebaut werden und daher — wenn man das durch einen isolierten Atomkern erzeugte Feld als kugelsymmetrisch ansieht — tatsächlich dieselben Symmetrieeigenschaften wie das Molekül haben. In den Zentren der zu verschiedenen LCAO-Basisfunktionen kombinierbaren AO wird dann wegen der verschiedenen relativen Lage dieser Zentren zum Molekülrest das Potential tatsächlich verschieden sein.

Da das gruppentheoretische Konzept realistischer als das der *Hückel*-Methode ist, muß den Ergebnissen der Gruppentheorie ein größeres Gewicht beigelegt werden als denen der *Hückel*-Methode.

Dieser eben gezogene Schluß wird nicht durch die Aufhebung der in den Fußnoten der S. 941 und 942 angemerkten Idealisierung der Strukturen geändert. Die dabei etwa eintretenden Symmetrieverluste ändern das Resultat in den Symmetriegruppen C_{1h} , C_{2v} , C_{2h} und D_{2h} überhaupt nicht, in den Symmetriegruppen D_{3h} und D_{6h} nur dann, wenn die Dreizähligkeit der Hauptachse verloren geht. Dies ist aber bei Berücksichtigung alternierender Bindungslängen überhaupt nicht der Fall und für kleine Abweichungen der Valenzwinkel von 120° sowie Abweichungen von der streng koplanaren Lage aller Atomzentren (vgl.^{9 b)} höchst unwahrscheinlich.

2. Gegenseitige Zuordnung der nach den beiden verschiedenen Methoden erhaltenen Energieniveaus

Das uniforme Potential der Gl. (89) kann nicht nur in der oben angegebenen Weise erreicht werden, daß man die C-Atome eines Ringes C_aH_a in den Eckpunkten eines regelmäßigen a -Eckes festlegt, man kann es auch erreichen, wenn man den Ring C_aH_a in ein Potentialfeld bringt, das so beschaffen ist, daß aus der Überlagerung des inneren (d. i. des in einem im feldfreien Raum isolierten Moleküls herrschenden) und des äußeren Potentials und eventueller Wechselwirkungen beider das uniforme Potential der Gl. (89) resultiert. Obwohl ein derartiges Potentialfeld kaum aufgebaut werden kann, erleichtert diese Überlegung doch die gegenseitige Zuordnung der nach der *Hückel*-Methode einerseits und nach der Gruppentheorie andererseits erhaltenen Energieniveaus. Werden nämlich die Unterschiede im inneren Potential durch das äußere Feld aufgehoben, müssen die gruppentheoretisch gewonnenen Energieniveaus in die durch die *Hückel*-Methode gewonnenen übergehen, d. h. alle gruppentheoretisch gewonnenen Energieniveaus mit Ausnahme des untersten und des obersten, müssen paarweise gleiche Energiewerte annehmen und dadurch zufällig entarten.

Die beiden Wege, in denen man die Ergebnisse der *Hückel*-Methode gruppentheoretisch interpretieren kann, unterscheiden sich grundsätzlich in Hinsicht auf die geometrische Anordnung der Atome im Molekül und das im Molekül herrschende Potential: der erste ändert die Anordnung der Atome zum unrealistischen Standardtyp des regelmäßigen a -Eckes und betrachtet das Molekül bei dem dieser Anordnung entsprechenden inneren Potential, wodurch die nach der *Hückel*-Methode gefundenen entarteten Energieniveaus gruppentheoretisch als essentiell entartet bestätigt werden; der zweite läßt die Struktur ungeändert, variiert aber das Potential unrealistisch zu $\bar{V} = \text{const.}$ wodurch die nach der *Hückel*-Methode gefundenen entarteten Energieniveaus gruppentheoretisch als zufällig (in den Symmetriegruppen D_{3h} und D_{6h} als auch teilweise essentiell) entartet bestätigt werden.

Hat man auf dem letzteren Wege formale Gleichheit zwischen den nach den beiden verschiedenen Methoden erhaltenen Energieschemata erreicht, kann man auf Grund der Anzahl der Knotenflächen der den einzelnen Energieeigenwerten E_k entsprechenden MO Φ_k und deren Symmetrieeigenschaften in bezug auf eine durch die Atome $i = 1$ und $i = a/2 + 1$ gelegt gedachte Symmetrieebene die Zuordnung durchführen. Die Anzahl der Knotenflächen ergibt sich aus der Zahl der den einzelnen irreduzierbaren Repräsentationen angehörenden LCAO-Basisfunktionen ψ_j und der Anzahl ihrer Knotenflächen in gesetzmäßiger Weise. Entsprechend den verschiedenen irreduzierbaren Repräsentationen und den verschiedenen z_i in den einzelnen Symmetriegruppen und Typen muß die Zuordnung für jede Symmetriegruppe bzw. jeden Typus gesondert durchgeführt werden. Die Anwendung ihrer Ergebnisse auf das Beispiel des $C_{42}H_{42}$ ist in Tab. 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7. Gegenseitige Zuordnung der nach den beiden Methoden gewonnenen Energieniveaus für die in Abb. 2 dargestellten Isomeren von $C_{42}H_{42}$

Hückel-Methode k	Symmetriegruppe und Typ*							
	C_{1h}	C_{2v}		C_{2h}	D_{2h}	D_{3h}		D_{6h}
		I	II			I	II	
21	a''	b_2	a_2	b_g	b_{3g}	a_2''	a_1''	b_{2g}
20			$b_2 a_2$	$a_u b_g$	$b_{1u} a_{1u}$	e''	e''	e_{2u}
19			$a_2 b_2$	$b_g a_u$	$b_{3g} b_{2g}$	e''	e''	e_{1g}
18			$b_2 a_2$	$a_u b_g$	$b_{1u} a_{1u}$	$a_2'' a_1''$	$a_2'' a_1''$	$a_{2u} a_{1u}$
17			$a_2 b_2$	$b_g a_u$	$b_{3g} b_{2g}$	e''	e''	e_{1g}
16			$b_2 a_2$	$a_u b_g$	$b_{1u} a_{1u}$	e''	e''	e_{2u}
15			$a_2 b_2$	$b_g a_u$	$b_{3g} b_{2g}$	$a_2'' a_1''$	$a_1'' a_2''$	$b_{2g} b_{1g}$
14			$b_2 a_2$	$a_u b_g$	$b_{1u} a_{1u}$	e''	e''	e_{2u}
13			$a_2 b_2$	$b_g a_u$	$b_{3g} b_{2g}$	e''	e''	e_{1g}
12			$b_2 a_2$	$a_u b_g$	$b_{1u} a_{1u}$	$a_2'' a_1''$	$a_2'' a_1''$	$a_{2u} a_{1u}$
11		$b_2 a_2$	$a_2 b_2$	$b_g a_u$	$b_{3g} b_{2g}$	e''	e''	e_{1g}
10			$b_2 a_2$	$a_u b_g$	$b_{1u} a_{1u}$	e''	e''	e_{2u}
9			$a_2 b_2$	$b_g a_u$	$b_{3g} b_{2g}$	$a_2'' a_1''$	$a_1'' a_2''$	$b_{2g} b_{1g}$
8			$b_2 a_2$	$a_u b_g$	$b_{1u} a_{1u}$	e''	e''	e_{2u}
7			$a_2 b_2$	$b_g a_u$	$b_{3g} b_{2g}$	e''	e''	e_{1g}
6			$b_2 a_2$	$a_u b_g$	$b_{1u} a_{1u}$	$a_2'' a_1''$	$a_2'' a_1''$	$a_{2u} a_{1u}$
5			$a_2 b_2$	$b_g a_u$	$b_{3g} b_{2g}$	e''	e''	e_{1g}
4			$b_2 a_2$	$a_u b_g$	$b_{1u} a_{1u}$	e''	e''	e_{2u}
3			$a_2 b_2$	$b_g a_u$	$b_{3g} b_{2g}$	$a_2'' a_1''$	$a_1'' a_2''$	$b_{2g} b_{1g}$
2			$b_2 a_2$	$a_u b_g$	$b_{1u} a_{1u}$	e''	e''	e_{2u}
1			$a_2 b_2$	$b_g a_u$	$b_{3g} b_{2g}$	e''	e''	e_{1g}
0	a''	b_2	b_2	a_u	b_{1u}	a_2''	a_2''	a_{2u}

* In den Kolonnen der einzelnen Symmetriegruppen und Typen stehen links die positiven, rechts die negativen k -Werten entsprechenden gruppentheoretischen Zuordnungen; essentiell zweifach entartete Niveaus sind nur einmal angeschrieben (e'' , a_1g bzw. a_2u).

1. *Symmetriegruppe C_{1h}* : Da alle gruppentheoretisch erhaltenen Niveaus der Repräsentation A'' angehören, sind sie alle als a'' zu bezeichnen^{21, 22, 23} und damit vollständig zugeordnet.

2. *Symmetriegruppe C_{2v} , Typ I*: Symmetrie bzw. Asymmetrie von Φ_k wird hier auf die Symmetrieebene σ_v' bezogen. Der Repräsentation A_2 gehören $a/2 - 1$ MO Φ_k an (vgl. Tab. 5). Die dieser Repräsentation angehörenden Basisfunktionen ψ_j'' sind in bezug auf σ_v' asymmetrisch. Daher sind auch die aus ihnen nach Gl. (84) aufgebauten MO Φ_k asymmetrisch in bezug auf σ_v' . Sie entsprechen daher den mit negativen k -Werten indizierten MO.

Die der Repräsentation B_2 angehörenden $a + 1$ MO Φ_k werden aus LCAO-Basisfunktionen ψ_j aufgebaut, die bezüglich σ_v' symmetrisch sind und sind daher auch selbst bezüglich σ_v' symmetrisch. Sie sind daher jenen MO Φ_k des Hückel-Schemas zuzuordnen, die durch positive k -Werte indiziert sind.

Regel: Die nach der Hückel-Methode erhaltenen Energieniveaus sind mit b_2 zu bezeichnen, soweit k positiv ist, bzw. mit a_2 , soweit k negativ ist.

3. *Symmetriegruppe C_{2v} , Typ II*: Die Symmetrieebene σ_v' kreuzt in diesem Typ Bindungen und ist daher nicht mit der Ebene identifizierbar, auf die wir die Symmetrieeigenschaften der MO Φ_k bei der Anwendung der Hückel-Methode bezogen haben. Sie entspricht vielmehr einer Normalebene auf diese Bezugsebene. Berücksichtigt man diesen Umstand, so erhält man auf einem ähnlichen Wege wie oben die

Regel: Die im Hückel-Schema mit positiv-geradzahligen oder negativ-ungeradzahligen k -Werten indizierten Niveaus sind b_2 -Niveaus; die mit positiv-ungeradzahligen oder negativ-geradzahligen k -Werten indizierten Niveaus sind a_2 -Niveaus.

4. *Symmetriegruppe C_{2h}* : Diese Symmetriegruppe enthält außer der Molekülebene keine weitere Symmetrieebene; die Symmetrieeigenschaften der MO Φ_k müssen daher auf das Symmetriezentrum I bezogen werden. Da bei der Inversion eines außerhalb der Molekülebene (σ_h) liegenden Punktes dieser von der einen zu der anderen Seite der Molekülebene transformiert wird, können MO Φ_k , die in bezug auf das Zentrum I symmetrisch sind, nur dann mit einem positiven k -Wert im Hückel-Schema korrespondieren, wenn sie eine ungerade Anzahl von Knotenflächen besitzen, d. h. wenn k ungerade ist; besitzen sie eine gerade Anzahl von Knotenflächen, korrespondieren sie im Hückel-Schema mit negativen k -Werten. In entsprechender Weise korrespondieren die MO Φ_k , die in bezug auf das Symmetriezentrum I asymmetrisch sind, im Hückel-Schema mit geradzahlig-positiven bzw. ungeradzahlig-negativen k -Werten. Da in dieser Symmetriegruppe je $a/2$ MO Φ_k der irreduzierbaren Repräsentationen A_u (asymmetrisch bezüglich des Zentrums I) bzw. B_g (symmetrisch bezüglich des Zentrums I) angehören, ist damit die Zuordnung bereits durchgeführt.

²² W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 2. Aufl., Darmstadt 1957, S. 39.

²³ F. M. Garforth, C. K. Ingold und H. G. Poole, J. Chem. Soc. [London] 1948, 406.

Regel: Die im *Hückel*-Schema geradzahlig-positiv und ungeradzahlig-negativ indizierten Energieniveaus sind \mathbf{a}_u -, die anderen \mathbf{b}_g -Niveaus.

5. *Symmetriegruppe D_{2h}* : Als Bezugsebene für die Symmetrieeigenschaften der MO dient hier die zwei Atome des Ringes kreuzende Symmetrieebene σ_v . Wie man aus Abb. 2 und Tab. 6 ersehen kann, sind die den Repräsentationen \mathbf{B}_{1u} und \mathbf{B}_{3g} angehörenden LCAO-Basisfunktionen ψ_j symmetrisch bezüglich σ_v , die der Repräsentationen \mathbf{A}_{1u} und \mathbf{B}_{2g} aber asymmetrisch. Da die aus den ψ_j nach Gl. (84) aufgebauten MO Φ_k denselben Repräsentationen angehören müssen wie die kombinierten ψ_j , lassen sich vorerst einmal die im *Hückel*-Schema mit positiven k -Werten indizierten MO Φ_k und Eigenwerte E_k der Gesamtheit der \mathbf{b}_{1u} - und \mathbf{b}_{3g} -Niveaus, die mit negativen k -Werten indizierten Φ_k und E_k den \mathbf{a}_{1u} - und \mathbf{b}_{2g} -Niveaus zuordnen.

Da die $(\psi_j)_{\mathbf{B}_{1u}}$ auch in bezug auf die zweite Symmetrieebene σ_v' symmetrisch sind, können die $(\Phi_k)_{\mathbf{B}_{1u}}$ nur eine gerade Anzahl von Knotenflächen enthalten; die \mathbf{b}_{1u} -Niveaus korrespondieren daher im *Hückel*-Schema mit den mit positiven, geradzahigen k -Werten indizierten Energieniveaus. Aus der Asymmetrie der $(\psi_j)_{\mathbf{B}_{3g}}$ bezüglich der Symmetrieebene σ_v' folgt, daß die \mathbf{b}_{3g} -Niveaus mit den im *Hückel*-Schema mit positiven, ungeradzahigen k -Werten indizierten Energieniveaus korrespondieren.

Aus der Asymmetrie der \mathbf{a}_{1u} -MO bezüglich beider Symmetrieebenen σ_v und σ_v' folgt, daß sie mit negativen, geradzahigen k -Werten im *Hückel*-Schema korrespondieren und auf analogen Wege folgt die Korrespondenz der \mathbf{b}_{2g} -MO mit negativen, ungeradzahigen k -Werten. Es ergibt sich somit als

Regel: Die im *Hückel*-Schema mit

positiv-geradzahigen k -Werten indizierter Niveaus sind	\mathbf{b}_{1u} -Niveaus
positiv-ungeradzahigen „ „ „ „	\mathbf{b}_{3g} -Niveaus
negativ-geradzahigen „ „ „ „	\mathbf{a}_{1u} -Niveaus
negativ-ungeradzahigen „ „ „ „	\mathbf{b}_{2g} -Niveaus

6. *Symmetriegruppe D_{3h} , Typ I*: Als Bezugsebene für die Symmetrieeigenschaften der MO Φ_k dient eine der 3 σ_v . Die MO Φ_k gehören den irreduzierbaren Repräsentationen \mathbf{A}_1'' , bzw. \mathbf{A}_2'' bzw. \mathbf{E}'' an. Da die beiden \mathbf{A} -Repräsentationen symmetrisch zur 3-zähligen Drehachse C_3 sind²², können die MO $(\Phi_k)_{\mathbf{A}_1''}$ nur 3 λ Knotenflächen besitzen, worin $\lambda = 0, 1, 2, \dots a/6$ sein kann. Das dem Wert $\lambda = 0$ entsprechende MO Φ_0 läßt sich, wie man aus Tab. 6 leicht ersieht, nur aus $(\psi_j)_{\mathbf{A}_1''}$ aufbauen; gleiches gilt auch für das dem Maximalwert von $\lambda = a/6$ entsprechende MO $\Phi_{a/2}$. Es folgt daher, daß bei diesem Typ das unterste und das oberste Niveau des *Hückel*-Schemas je ein \mathbf{a}_2'' -Niveau ist.

Von den zweifach entarteten *Hückel*-Niveaus gehört jedes, das mit einem durch 3 teilbaren k -Wert indiziert ist, den Repräsentationen \mathbf{A}_1'' und \mathbf{A}_2'' an. Da die \mathbf{a}_1'' -MO in bezug auf σ_v asymmetrisch sind, korrespondieren sie mit negativen k -Werten. Wegen der Symmetrie der \mathbf{a}_2'' -MO bezüglich σ_v korrespondieren diese mit positiven k -Werten. Der Rest der zweifach entarteten Niveaus des *Hückel*-Schemas sind essentiell entartete \mathbf{e}'' -Niveaus.

Regel: Die im *Hückel*-Schema mit einem durch 3 teilbaren k -Wert indizierten Energieniveaus sind, soweit k positiv ist, \mathbf{a}_2'' -, soweit k negativ

ist, a_1'' -Niveaus; die anderen Niveaus des *Hückel*-Schemas sind essentiell entartete e'' -Niveaus.

7. *Symmetriegruppe D_{3h} , Typ II:* Wegen der bei dem Typ II der Symmetriegruppe C_{2v} angegebenen Gründe ändert sich die vorstehende Regel für den Typ II in D_{3h} zu

Regel: Die im *Hückel*-Schema mit einem durch 3 teilbaren k -Wert indizierten Energieniveaus sind a_2'' -Niveaus, soweit dieses k positiv-geradzahlig oder negativ-ungeradzahlig ist, bzw. a_1'' -Niveaus, soweit dieses k positiv-ungeradzahlig bzw. negativ-geradzahlig ist; die anderen Niveaus des *Hückel*-Schemas sind essentiell entartete e'' -Niveaus.

8. *Symmetriegruppe D_{6h} :* Als Bezugsebene für die Symmetrieeigenschaften der MO Φ_k dient eine der 3 σ_v . Die MO Φ_k gehören den Repräsentationen A_{1u} , A_{2u} , B_{1g} , B_{2g} , E_{1g} bzw. E_{2u} an. Da die a_{1u} -MO symmetrisch bezüglich der 6-zähligen Drehachse C_6 sind²², besitzen sie 6 λ Knotenflächen ($\lambda = 0, 1, 2, \dots, m+1$). Da ferner die LCAO-Basisfunktionen $(\psi_j)_{A_{1u}}$ 6 Knotenflächen haben, die $(\psi_j)_{A_{2u}}$ aber keine, läßt sich das dem Wert $\lambda = 0$ entsprechende MO Φ_0 nur aus $(\psi_j)_{A_{2u}}$ -Funktionen aufbauen; E_0 ist daher ein a_{2u} -Niveau. Da a_{2u} in bezug auf σ_v symmetrisch, a_{1u} aber asymmetrisch ist, entsprechen die mit durch 6 teilbaren k -Werten indizierten Niveaus des *Hückel*-Schemas a_{2u} -Niveaus, soweit k positiv ist, bzw. a_{1u} -Niveaus, soweit k negativ ist.

Die b_{1g} -MO sind asymmetrisch bezüglich der C_6 und der 3 σ_v , jedoch symmetrisch bezüglich der 3 σ_d ²². Da sie asymmetrisch bezüglich σ_v sind, korrespondieren sie mit negativen k -Werten. Das MO Φ_{-3} läßt sich aus den 3 Knotenflächen enthaltenden LCAO-Basisfunktionen $(\psi_j)_{B_{1g}}$ nach Gl. (84) aufbauen, wenn alle b_{kj} positiv sind. Da eine neu hinzutretende Knotenfläche wegen der Symmetrie bezüglich der 3 σ_d versechsfacht wird, treten insgesamt stets 3 ($2\lambda + 1$) Knotenflächen auf ($\lambda = 0, 1, 2, \dots, m$). Die b_{1g} -Niveau entsprechen daher den im *Hückel*-Schema mit $k = -3(2\lambda + 1)$ indizierten Niveaus.

Die b_{2g} -MO sind asymmetrisch bezüglich der C_6 und der 3 σ_d , jedoch symmetrisch bezüglich der 3 σ_v . Sie korrespondieren daher aus analogen Gründen mit den im *Hückel*-Schema mit $k = +3(2\lambda + 1)$ indizierten Energieniveaus.

Da alle mit einem durch 3 teilbaren k indizierten *Hückel*-Niveaus essentiell nicht entarteten Niveaus zugeordnet werden, bleibt noch zu prüfen, welchen Repräsentationen E_{1g} und E_{2u} die verbleibenden, essentiell entarteten Niveaus, die im *Hückel*-Schema mit $|k| = 1 + 3\mu$ bzw. $|k| = 2 + 3\mu$ bezeichnet sind, zugeordnet werden müssen. Da die LCAO-Basisfunktionen $(\psi_j)_{E_{2u}}$ zwei Knotenflächen besitzen, lassen sich aus ihnen die geradzahlig indizierten, essentiell entarteten Niveaus des *Hückel*-Schemas aufbauen, für die $|k| = 1 + 3(2\lambda + 1) = 4 + 6\lambda$ bzw. $|k| = 2 + 3(2\lambda) = 2 + 6\lambda$ ist. Die verbleibenden, mit einem nicht durch 3 teilbaren, ungeraden k indizierten *Hückel*-Niveaus sind e_{1g} -Niveaus; der ihnen korrespondierende k -Wert im *Hückel*-Schema beträgt $|k| = 1 + 3(2\lambda) = 1 + 6\lambda$ bzw. $|k| = 2 + 3(2\lambda + 1) = 5 + 6\lambda$.

Es ergibt sich somit für die Zuordnung in der Symmetriegruppe D_{6h} als

Regel: Die im *Hückel*-Schema mit den folgenden k -Werten indizierten Niveaus entsprechen:

$k = -6\lambda$	a_{1u} -Niveaus
$k = +6\lambda$	a_{2u} -Niveaus
$k = -3(2\lambda + 1)$	b_{1g} -Niveaus
$k = +3(2\lambda + 1)$	b_{2g} -Niveaus
$ k = 1 + 6\lambda$ bzw. $ k = 5 + 6\lambda$...	e_{1g} -Niveaus
$ k = 2 + 6\lambda$ bzw. $ k = 4 + 6\lambda$...	e_{2u} -Niveaus
(darin: $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ usw.)		

Wendet man die vorstehenden 8 Regeln für die in Abb. 2 dargestellten Isomeren des $C_{42}H_{42}$ an, erhält man die in der Tab. 7 wiedergegebenen Zuordnungen. Das Beispiel des $C_{42}H_{42}$ wurde in Abb. 2 und Tab. 7 deshalb gewählt, weil $C_{42}H_{42}$ der kleinste Monocyclus ist, für den in jeder Symmetriegruppe bzw. jedem Typ geometrische Isomere möglich sind. Da die gegenseitige Zuordnung der Energieniveaus im gesetzmäßigen Rhythmus von $k = 0$ bis zu beliebig großen k -Werten geht, können aus Tab. 7 alle Zuordnungen aller Energieniveaus kleinerer Ringe als $C_{42}H_{42}$ und die Zuordnung der im Grundzustand besetzten Niveaus größerer Ringe bis zum $C_{82}H_{82}$ direkt abgelesen werden.

3. Zum Grundzustand der Ringe C_aH_a

Die im vorhergegangenen Abschnitt getroffenen Zuordnungen gestatten, die Aussagen der *Hückel*-Methode bezüglich des Grundzustandes der Ringe C_aH_a zu kontrollieren.

Nach der *Hückel*-Methode sind alle Ringe der Reihe B Biradikale. Wenn wir von zufälligen Entartungen vorerst absehen, können Ringe der Reihe B nur dann echte Biradikale sein, wenn sie der Symmetriegruppe D_{3h} angehören, denn nur in dieser Symmetriegruppe — Ringe der Reihe B können aus weiter oben (vgl. Abschn. IV, 2, S. 945) dargelegten Gründen nicht der Symmetriegruppe D_{6h} angehören! — sind essentiell entartete Energieniveaus e'' vorhanden. Von allen Ringen der Reihe B können aber nur jene Isomere in D_{3h} haben, deren a durch 3 teilbar, für die also $a = 24 + 12m$ ist. Nach der *Hückel*-Methode kommt die biradikalische Natur der Ringe der Reihe B dadurch zustande, daß die entarteten *Hückel*-Niveaus $|k| = a/4 = 6 + 3m$ mit je einem spinunkompensierten π -Elektron besetzt sind. In D_{3h} sind aber gerade diese nicht essentiell entartet; ihnen sind zwei nicht degenerierte Niveaus a_1'' und a_2'' zugeordnet. Sieht man also von zufälligen Entartungen ab,

sind nach den gruppentheoretischen Ergebnissen überhaupt keine echten Biradikale möglich.

Die zufällige Entartung des $(a/2)$ -ten und $(a/2 + 1)$ -ten Energieniveaus* verursacht in beiden Reihen und in allen Symmetriegruppen einen echten biradikalischen Grundzustand, auf den aber nicht allgemein, sondern nur für einen bestimmten Ring speziell unter Benützung einer gegenüber der räumlichen Struktur des Moleküls genügend empfindlichen Methode geprüft werden kann. Während es sich bei den in Frage kommenden Gruppen niedrigster Symmetrie und bei den der Gruppe D_{3h} angehörenden Ringen der Reihe B um die zufällige Entartung zweier essentiell nicht degenerierten Niveaus handelt, sind die Verhältnisse bei den den Gruppen D_{3h} bzw. D_{6h} angehörenden Ringen der Reihe A weit- aus komplizierter. Hier sind nämlich einerseits das $(a/1 - 1)$ -te und das $(a/2)$ -te Niveau essentiell entartet und ebenso das $(a/2 + 1)$ -te und das $(a/2 + 2)$ -te. Bei diesen Verhältnissen kann ein polyradikalischer Grundzustand verursacht werden, wenn

- a) die beiden 2fach entarteten E -Niveaus zufällig entarten; in diesem Falle würde der Grundzustand ein einem Tetraradikal entsprechender Quintett-Zustand sein.
- b) das $(a/2 + 3)$ -te Niveau zufällig mit den essentiell entarteten $(a/2 - 1)$ -ten und $(a/2)$ -ten Niveaus entartet oder tiefer als diese liegt oder umgekehrt
- c) das $(a/2 - 2)$ -te Niveau zufällig mit den essentiell entarteten $(a + 1)$ -ten und $(a/2 + 2)$ -ten Niveaus entartet oder höher als diese liegt.

In den beiden letzteren Fällen b) und c) würde ein einem Biradikal entsprechender Triplett-Zustand als Grundzustand resultieren. Da in allen drei Fällen bestimmte Energieniveaus gegenüber ihrer Lage im *Hückel*-Schema um relativ große Energiebeträge verschoben sein müßten, kommt der Realisierung dieser drei Möglichkeiten nur eine geringe Wahrscheinlichkeit zu, u. zw. der unter a) genannten eine größere als den unter b) und c) genannten. Zufällige Entartungen werden somit bei Ringen geringerer Symmetrie relativ leicht und daher öfters, bei denen der Symmetriegruppen D_{3h} und D_{6h} relativ schwer und daher seltener eintreten.

Diese Überlegungen betreffen nur den Grundzustand der Ringe, berühren aber nicht ein etwa vorhandenes (temperaturabhängiges) Gleichgewicht zwischen dem Grund- (Singulett-) Zustand und einem angeregten (Triplett-) Zustand, mit dem stets gerechnet werden muß,

* Wir zählen hier, beim tiefsten Niveau mit 1 beginnend, jedes Energieniveau einzeln, gleichgültig ob es entartet oder nicht entartet ist, u. zw. in der Reihenfolge der zunehmenden Energiebeträge.

wenn die zur Erreichung des angeregten Zustandes notwendige Energie δE in der Größenordnung von kT ist²⁴.

Es sei an dieser Stelle ferner angemerkt, daß von den drei bisher isolierten Vertretern dieser neuen Gruppe durchlaufend konjugierter Monocyclen, $C_{18}H_{18}$ ⁷, $C_{24}H_{24}$ ⁷ und $C_{30}H_{30}$ ⁸, die beiden letzteren hohe Reaktivität und Lichtempfindlichkeit zeigen. Die möglichen Ursachen dieses Verhaltens können jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert werden.

VI. Diskussion

1. Allgemeine und numerische Ergebnisse der *Hückel*-Methode und ihre organisch-chemische Interpretation

Die gruppentheoretische Kritik der mittels der *Hückel*-Methode gewonnenen Energiediagramme erstreckt sich auch auf die in der Tab. 2 zusammengefaßten Größen, da diese ja aus den *Hückelschen* Eigenwerten abgeleitet wurden. Wenn auch die gruppentheoretische Betrachtungsweise der gegebenen Realität weit besser Rechnung trägt als die *Hückel*-Methode, darf doch nicht übersehen werden, daß es sich zahlenmäßig nur um kleine Unterschiede handeln kann, deren Bedeutung für einige Aussagen groß, für andere klein ist. Dem in den Tab. 3 und 4 gegebenen Zahlenmaterial kommt daher zumindest orientierender Charakter zu; sie sind als „qualitativ richtige“ Durchschnittswerte innerhalb des betrachteten Ringes anzusehen.

Auf Grund der gruppentheoretischen Betrachtung wissen wir, daß z. B. in einem gegebenen Ring C_nH_n keineswegs alle Bindungen untereinander gleichwertig sein können. Wenn die *Hückel*-Methode z. B. für diesen Ring eine bestimmte Bindungsordnung liefert, so kann dies nicht die Bindungsordnung aller Bindungen dieses Ringes sein, wie aus Gl. (65) folgen würde, sondern kann nur den Mittelwert aller Bindungsordnungen in diesem Ring darstellen. In ähnlicher Weise sind auch die anderen berechneten Größen zu betrachten.

Für die organisch-chemische Interpretation der Ergebnisse ergibt sich daraus eine gewisse Beschränkung: Da die in den Tab. 3 und 4 gesammelten Zahlen Durchschnittswerte darstellen, geben sie nur Hinweise über die Reaktivität eines Ringes im Vergleich mit den anderen, gestatten aber nicht, die Zentren vorherzusagen, an denen bestimmte Reaktionstypen in einem bestimmten Ring vorzugsweise ablaufen werden. Lediglich für icnische Erstsstitutionen läßt sich ein grober Anhalt geben, wenn man berücksichtigt, daß an den Stellen, an denen die Kerne relativ nahe beieinander stehen, ein tieferes Potential im Molekül herrscht als im Molekülrest; im $C_{18}H_{18}$ z. B. an den inneren C-Atomen. Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der π -Elektronen an C-Atomen, die an

²⁴ H. Hartmann, Theorie d. chem. Bindung auf quantentheoret. Grundlage, Berlin 1954, S. 295.

Stellen eines tiefen Potentials liegen, größer als an den übrigen sein wird, werden diese C-Atome eine negative Überschußladung ($-\delta$), die anderen eine Unterschlußladung ($+\delta$) erhalten. Die ersteren werden dadurch für elektrophile, die letzteren für nucleophile Substitutionen prädestiniert. Je nachdem, ob das zu substituierende H-Atom mit anderen Atomen relativ eng beisammen oder frei steht, wird die Substitution mit größerer oder geringerer sterischer Hinderung erfolgen. Ferner sollte die für die Ringe der Reihe B charakteristische geringere Atomlokalisierungsenergie E_L elektrophile Substitutionen in der Reihe B gegenüber der Reihe A erleichtern.

Die Delokalisierungsenergien je CH-Gruppe ϵ_D liegen in einem relativ schmalen Bereich zwischen 0,26 bis 0,28 β , das sind etwa 80 bis 85% der Delokalisierungsenergie je CH-Gruppe des Benzols. Die durchlaufend konjugierten Monocyclen stehen damit etwa zwischen den aromatischen Kohlenwasserstoffen ($\epsilon_D \geq 0,333 \beta$) und den Polyenen ($\epsilon_D = 0,10$ bis $0,20 \beta$) u. zw. näher den Aromaten. Mit ihnen etwa vergleichbare Delokalisierungsenergien je CH-Gruppe besitzen z. B. Vinylfulven ($\epsilon_D = 0,2565 \beta$)²⁵, Fulvadien ($\epsilon_D = 0,2890 \beta$)²⁵ und Styrol ($\epsilon_D = 0,303 \beta$)²⁵. Nach der *Hückel*-Theorie müßten die Delokalisierungsenergien je CH-Gruppe der Ringe der Reihe A stets größer sein als die der Ringe der Reihe B. Es ist aber nicht sicher, daß diese Regel bei Benützung einer die räumliche Anordnung der Atome im Molekül besser berücksichtigenden Methode bestätigt werden würde. Wahrscheinlich behält sie aber ihre Gültigkeit für Vergleiche von Ringen, die ein und derselben Symmetriegruppe bzw. Typ angehören.

Die π -Bindungsordnungen π_{ij} liegen im Bereich zwischen 0,63 und 0,64. Sie liegen damit zwischen den Durchschnittswerten der π -Bindungsordnungen des Benzols (0,666)²⁵ und des Naphthalins (0,622)²⁵. Auf Grund dieses Umstandes sollte man erwarten, daß die ebenen, durchlaufend konjugierten Monocyclen keine große Tendenz zu Additionsreaktionen zeigen werden.

Die freie Valenz F_j , die ein Maß für die Reaktivität gegenüber radikalischen Reaktanten darstellt, sind als Durchschnittswerte nicht sinnvoll interpretierbar. Es soll aber an dieser Stelle angemerkt werden, daß die energetisch höchst-liegenden π -Elektronen der Ringe der Reihe B im Grundzustand nach dem *Hückel*-Schema nicht durch Bindungen verbraucht und daher nach außen hin voll wirksam sind. Bei besserer Berücksichtigung der räumlichen Struktur würden zwar auch diese π -Elektronen einen endlichen, aller Voraussicht nach aber sehr geringen Beitrag zur Bindungsordnung liefern; sie werden daher, wenn auch nicht zur Gänze, so doch zum größten Teil nach außen wirksam sein.

²⁵ Dictionary of Values of Molecular Constants, Herausgegeben von C. A. Coulson und R. Daudel, Bd. II, S. 5 und 8; Bd. III, 1. Teil, S. 33 und 50.

Auf Grund dieser Betrachtungen müßte für die Ringe der Reihe A ein den Aromaten naheliegendes chemisches Verhalten erwartet werden, während die Ringe der Reihe B demgegenüber größere Reaktivität zeigen sollten. Diese allgemeine Regel ist keineswegs starr und wird — wie in Abschnitt V, 3 angedeutet — sicher öfters durchbrochen werden.

2. *Hückel-Methode* und räumliche Struktur

Der Einfluß, den die Mittelung des *Hamilton-Operators* und damit der potentiellen Energie über das ganze Molekül auf die Ergebnisse der *Hückel-Methode* nimmt, wurde oben an verschiedenen Stellen besprochen und die Unempfindlichkeit der *Hückel-Methode* gegenüber verschiedenen geometrischen Isomeren einer bestimmten Verbindung darauf zurückgeführt. In Ergänzung hierzu ist noch zu bemerken, daß die Säkulardeterminante die Verknüpfung der C-Atome wiedergibt, weil für jede Bindung zwischen den C-Atomen i und j im Zähler des Energieausdruckes (5) ein Summand $2\beta c_{ki}c_{kj}$ erscheint, der nach Differentiation die Elemente $d_{ij} = d_{ji} \neq 0$ in der Säkulardeterminante erzeugt. Während bei Polyacenen, Polyphenylen und anderen analogen kondensierten und nicht-kondensierten cyclischen Kohlenwasserstoffen mit einer bestimmten Verknüpfung der C-Atome in der Regel nur eine einzige ebene Struktur vereinbar ist, trifft dies bei Polyenen und den hier behandelten ebenen, durchlaufend konjugierten Monocyclen nicht zu. Hier entsprechen fast stets mehrere ebene, geometrische Isomere einer bestimmten Verknüpfung.

Die Unzulänglichkeit des der *Hückel-Methode* zugrunde gelegten Modells kann grundsätzlich auf verschiedenen Wegen beseitigt werden: entweder man führt von Anfang an ein nicht-uniformes Potential ein oder man berücksichtigt nachträglich, z. B. mit Hilfe der Polarisierbarkeiten²⁶, die Ungleichförmigkeit des Potentials. Eine vergleichende Untersuchung dieser beiden Möglichkeiten ist im Gange und über ihr Ergebnis wird zu gegebener Zeit berichtet werden.

Den Vorständen des Organisch-Chemischen und des Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität, Herrn Prof. Dr. F. Wessely und Herrn Prof. Dr. H. Nowotny danke ich, daß sie mir ermöglicht haben, diese Arbeit auszuführen, Herrn Prof. C. A. Coulson (F. R. S.), Oxford, danke ich die hilfreiche Diskussion und dem Theodor-Körner-Stiftungsfond die finanzielle Förderung derselben.

²⁶ C. A. Coulson und H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. [London] A 191, 39 (1947); A 192, 16 (1947).

Anhang I: Ableitung von Ausdrücken für einige Summen goniometrischer Funktionen

Da in der zur Verfügung stehenden mathematischen Literatur keine Ausdrücke für die unten angeschriebenen endlichen Summen gefunden werden konnten, wurden diese wie folgt berechnet:

$$1. \quad \sum_a^b \cos 2 \nu \beta :$$

Trägt man den *Eulerschen* Ausdruck für $\cos 2 \nu \beta$

$$\cos 2 \nu \beta = \frac{e^{2i\nu\beta} + e^{-2i\nu\beta}}{2}$$

in die Summe ein, erhält man

$$\sum_a^b \cos 2 \nu \beta = \frac{1}{2} \cdot \sum_a^b (e^{2i\nu\beta} + e^{-2i\nu\beta}).$$

Der rechte Teil dieser Gleichung stellt die Summen zweier je $b + 1 - a$ Glieder umfassenden geometrischen Reihen dar, von denen die eine mit $e^{2ia\beta}$, die andere mit $e^{-2ia\beta}$ beginnt und deren Quotienten $e^{2i\beta}$ bzw. $e^{-2i\beta}$ sind. Wendet man nun die bekannte Summenformel für geometrische Reihen an und ersetzt die dabei entstehenden *Eulerschen* Ausdrücke durch die ihnen entsprechenden goniometrischen Funktionen, so erhält man

$$\sum_a^b \cos 2 \nu \beta = \frac{1}{2} \cdot \frac{-\cos 2(b+1)\beta + \cos 2b\beta + \cos 2a\beta - \cos 2(a-1)\beta}{1 - \cos 2\beta}$$

was sich umformen läßt in

$$\begin{aligned} \dots &= \frac{1}{2} \cdot \frac{\sin(2b+1)\beta - \sin(2a-1)\beta}{\sin \beta} = \\ &= \frac{\cos(b+a)\beta \cdot \sin(b+1-a)\beta}{\sin \beta} \end{aligned}$$

so daß schließlich als Ausdruck für die oben angeschriebene Summe resultiert

$$\sum_a^b \cos 2 \nu \beta = \frac{\cos(b+a)\beta \cdot \sin(b+1-a)\beta}{\sin \beta} \quad (\text{I, 1})$$

$$2. \quad \sum_v^b \sin 2 \nu \beta :$$

Auf analogem Wege erhält man durch Eintragen des *Eulerschen* Ausdruckes für $\sin 2 \nu \beta$ in die Summe, Summierung der dabei entstehenden geometrischen Reihen, Rücksubstitutionen der goniometrischen Funktionen und entsprechende Umformungen die Beziehung

$$\sum_a^b \sin 2 \nu \beta = \frac{\sin (b + a) \beta \cdot \sin (b + 1 - a) \beta}{\sin \beta} \quad (\text{I, 2})$$

$$3. \quad \sum_a^b \sin^2 \nu \beta :$$

Unter Verwendung der Beziehung

$$\sin^2 \nu \beta = \frac{1}{2} \cdot (1 - \cos 2 \nu \beta)$$

und der Gl. (I, 1) erhält man

$$\sum_a^b \sin^2 \nu \beta = \frac{1}{2} \cdot \left\{ (b + 1 - a) + \frac{\cos (b + a) \beta \cdot \sin (b + 1 - a) \beta}{\sin \beta} \right\} \quad (\text{I, 3})$$

$$4. \quad \sum_a^b \cos^2 \nu \beta :$$

Aus der Beziehung $\cos^2 \nu \beta = 1 - \sin^2 \nu \beta$ und der Gl. (I, 4) resultiert

$$\sum_a^b \cos^2 \nu \beta = \frac{1}{2} \cdot \left\{ (b + 1 - a) - \frac{\cos (b + a) \beta \cdot \sin (b + 1 - a) \beta}{\sin \beta} \right\} \quad (\text{I, 4})$$