

Original Investigations

HMO-Elektronen-Struktur von Annulenen mit Bindungsalternanz

Oskar E. Polansky

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Stiftstrasse 34–36, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr, Federal Republic of Germany

Filip Fratev und Wenelin Entschew

Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Institut für Organische Chemie, Sofia 1113, Bulgarien

Für $4n$ - und $(4n + 2)$ -Annulene mit Bindungsalternanz werden analytische Ausdrücke für die LCAO-Koeffizienten und die Elemente der Ladungs-/ Bindungsordnungsmatrix hergeleitet. Die auf die Umordnung des Orbital-schemas zurückgehende sprunghafte Änderung der Bindungsordnungen in $4n$ -Annulenen beim Symmetrieübergang $D_{(2n)h} \rightarrow D_{(4n)h}$ wird diskutiert.

HMO-Electron Structure of Annulenes with Bond Alternation

Analytical expressions for the LCAO-coefficients and the elements of the charge-bond order-matrix are derived for $4n$ and for $(4n + 2)$ annulenes with alternant bond lengths. Due to the reorganization of the orbital scheme there is a discontinuity in the bond orders of $4n$ -annulenes at the symmetry change from $D_{(2n)h}$ to $D_{(4n)h}$.

Key words: HMO – Annulene – Bond alternation.

1. Einleitung

Im Zusammenhang mit bestimmten Arbeiten benötigten wir die analytischen Ausdrücke für die charakteristischen Grössen der HMO-Elektronenstrukturen von Annulenen. In der Literatur finden sich zwar diese Ausdrücke für Annulene

mit Bindungslängenausgleich von verschiedenen Autoren unabhängig voneinander übereinstimmend angegeben [1]; für Annulene mit alternierenden Bindungslängen jedoch fehlen derartige Angaben, wenn man von dem auf Lennard-Jones zurückgehenden Ausdruck für die Eigenwerte [2] absieht, obgleich bekannt ist, dass $4n$ -Annulene im allgemeinen, $(4n + 2)$ -Annulene von einer gewissen Gröss an alternierende Bindungslängen besitzen. Um diese Lücke zu schliessen, berichten wir hier kurz über die Herleitung der benötigten Formeln. Die Durchsicht der Resultate deckt eine Eigentümlichkeit der $4n$ -Annulene auf, welche bisher nur für den kleinsten Vertreter dieser Reihe, Cyclobutadien, diskutiert wurde.

2. Rechenverfahren und Bezeichnungen

Das hier angewandte Rechenverfahren ist durch die optimale Ausnutzung der Symmetrie des zu behandelnden Problems charakterisiert. Die chemische Bruttoformel der Annulene ist $(\text{CH})_N$, worin $N = 2M$ gerade ist. Bei alternierenden Bindungslängen zeigt die Darstellung \mathbf{H} des Hamiltonoperators \hat{H} in der Basis der p_π -AO infolge der für die Hückelmethode charakteristischen Näherungen die Symmetrie $D_{Mh} = D_M \times \{E, \sigma_h\}$. Da alle π -MO bezüglich der σ_h den Charakter -1 besitzen, genügt es die Eigenschaften von D_M zu berücksichtigen.

Die Symmetriegruppe D_M kann als das Direktprodukt

$$D_M = C_M \times \{E, C_2^\perp\} \quad (1)$$

verstanden werden, worin C_2^\perp eine auf der Hauptdrehachse C_M senkrecht stehende zweizählige Drehachse (Nebenachse) darstellt; D_M enthält M solche Nebenachsen, $|\{C_2^\perp\}| = M$, die eine ($M = 2n + 1$) bzw. zwei gleichmächtige ($M = 2n$) Klassen bilden. Neben zwei ($M = 2n + 1$) bzw. vier ($M = 2n$) eindimensionalen irreduzierbaren Darstellungen enthält die Gruppe D_M nur zweidimensionale irreduzible Darstellungen; ihre Anzahl beträgt $(n - 1)$, falls $M = 2n + 1$ bzw. n , falls $M = 2n$. In den zweidimensionalen Darstellungen haben die Nebenachsen $\{C_2^\perp\}$ den Charakter Null, d.h. sie haben keinen Effekt bei der Konstruktion von symmetrieadaptierten Funktionen in den zweidimensionalen Darstellungen von D_M . Es ist daher zweckmässig die Symmetrieentwicklungen nach der Symmetriegruppe C_M durchzuführen, in der ausserdem die zweidimen-

Tabelle 1. Charakterentafel von C_M

C_M	$E \dots$	$C_M^k \dots$
$\Gamma(0)$	$1 \dots$	$1 \dots$
\vdots	\vdots	\vdots
$\Gamma(\theta_j)$	$1 \dots$	$\omega_j^k \dots$
\vdots	\vdots	\vdots
$\theta_j = 2j\pi/M, \quad 1 \leq j \leq (M-1);$		
$\omega_j = \exp \{i\theta_j\}; \quad 1 \leq k \leq (M-1).$		

sionalen Darstellungen von D_M in die eindimensionalen Komponenten zerfallen. Der damit verbundene Vorteil wiegt den Nachteil auf, dass je ein Paar der eindimensionalen Darstellungen von D_M mit nur einer Darstellung von C_M korreliert.

Die Charakterentafel [3] von C_M ist in Tabelle 1 angegeben.

Die darin als $\Gamma(0)$ angeführte Darstellung wird gewöhnlich als A -Darstellung, $\Gamma(\pi)$ als B -Darstellung bezeichnet; die Darstellungen $\Gamma(\theta_j)$ und $\Gamma(2\pi - \theta_j)$ sind die Komponenten von $E_j \in D_M$, wobei $\theta_j \notin \{0, \pi\}$.

Das Argument θ_j kann nur für gerades $M = 2n$ den Wert $\theta_n = \pi$ realisieren. Dieser durch die Parität von M bewirkte Unterschied führt zu unterschiedlichen Endformeln für die $(4n + 2)$ - und die $4n$ -Annulene.

Da die Charaktere der totalsymmetrischen Darstellung $\Gamma(0)$ aus der allgemeinen Darstellung $\Gamma(\theta_j)$ mit $\theta_j = 0$ erhalten werden, genügt es, die Rechnungen für ein allgemeines Argument θ_j , $0 < \theta_j < \pi$, durchzuführen.

Die Zentren des Annulens seien fortlaufend mit den Zahlen $1, 2, \dots, r, s, t, \dots, N$ bezeichnet. Das p_π -AO am Zentrum r sei ϕ_r . Für die Bindungslängen $R_{12} = R_{(2\kappa+1), (2\kappa+2)}$ und $R_{23} = R_{(2\kappa+2), (2\kappa+3)}$, $0 \leq \kappa \leq (M-1)$, und die Resonanzintegrale $\beta(R_{rs})$ gelten die Relationen:

$$\begin{aligned} R_{12} &\leq R_{23}; \\ [\beta(R_{12})/\beta] &= a \geq b = [\beta(R_{23})/\beta]. \end{aligned} \quad (2)$$

Die HMO-Eigenwerte seien mit ε_μ bezeichnet; es sei definiert

$$\begin{aligned} x_\mu &= (\alpha - \varepsilon_\mu)/\beta \\ \varepsilon_\mu &= \alpha - x_\mu\beta \end{aligned} \quad (3)$$

worin $\alpha = H_{rr}$ und β eine geeignet gewählte Energieeinheit darstellen.

3. Ergebnisse

Mit diesen Bezeichnungen ergeben sich aus Tabelle 1 die symmetrieadaptierten Funktionen der Darstellung $\Gamma(\theta_j)$ wie folgt:

$$\begin{aligned} \Phi_{\lambda,j} &= M^{-1/2} \sum_{\kappa=0}^{M-1} \omega_j^\kappa \phi_{2\kappa+\lambda}, \\ \lambda &\in \{1, 2\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Der Hamiltonoperator stellt sich in diesen Funktionen wie folgt dar:

$$\begin{aligned} H_{11}^{(j)} &= H_{22}^{(j)} = \alpha \\ H_{12}^{(j)} &= H_{21}^{(j)*} = (a + b\omega_j)\beta. \end{aligned} \quad (5)$$

Das daraus resultierende Säkularproblem liefert für die Eigenwerte in der Darstellung $\Gamma(\theta_j)$ den Ausdruck

$$x_{1,2}^{(j)} = \pm \sqrt{(a + b\omega_j)(a + b\omega_j^*)} \quad (6a)$$

$$= \pm \sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos j\theta} \quad (6b)$$

worin $\theta = 2\pi/M$. Die zweite Version (6b) dieses Ausdrucks ist mit dem von Lennard-Jones angegebenen [2] identisch. Von den beiden Eigenwerten entspricht $x_1^{(j)} < 0$ dem bindenden HMO $\psi_1^{(j)}$, für das angesetzt sei:

$$\psi_1^{(j)} = C_{1,j}\Phi_1^{(j)} + C_{2,j}\Phi_2^{(j)}, \quad (7)$$

worin

$$C_{1,j} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{a + b\omega_j^*}{a + b\omega_j}}; \quad C_{2,j} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{a + b\omega_j}{a + b\omega_j^*}}. \quad (8)$$

Aus den Gln. (4), (7) und (8) folgt

$$\begin{aligned} \psi_1^{(j)} &= \sum_{r=1}^{2M} c_r^{(j)} \phi_r \\ &= \frac{1}{\sqrt{2M}} \sum_{\kappa=0}^{M-1} \omega_j^\kappa \left\{ \sqrt{\frac{a + b\omega_j^*}{a + b\omega_j}} \phi_{2\kappa+1} + \sqrt{\frac{a + b\omega_j}{a + b\omega_j^*}} \phi_{2\kappa+2} \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

Die LCAO-MO-Koeffizienten sind somit wie folgt gegeben:

$$\begin{aligned} c_{2\kappa+1}^{(j)} &= \frac{1}{\sqrt{2M}} \sqrt{\frac{a + b\omega_j^*}{a + b\omega_j}} \cdot \omega_j^\kappa \\ c_{2\kappa+2}^{(j)} &= \frac{1}{\sqrt{2M}} \sqrt{\frac{a + b\omega_j}{a + b\omega_j^*}} \cdot \omega_j^\kappa. \end{aligned} \quad (10)$$

Mit dem durch die Gln. (7) bis (10) beschriebenen bindenden HMO $\psi_1^{(j)} \in \Gamma(\theta_j)$, $\theta_j \notin \{0, \pi\}$, ist das bindende HMO $\psi_1^{(M-j)} \in \Gamma(\theta_{M-j}) = \Gamma(2\pi - \theta_j)$ entartet:

$$\begin{aligned} x_{1,2}^{(M-j)} &= x_{1,2}^{(j)} \\ \psi_{1,2}^{(M-j)} &= \psi_{1,2}^{(j)*}. \end{aligned} \quad (11)$$

Jede der Darstellungen $\{\Gamma(\theta_j) | \theta_j = 2j\pi/M, 0 \leq j \leq (M-1)\}$ enthält je ein bindendes und ein antibindendes HMO zum Eigenwert x bzw. $-x$, Gl. (6). Das bindende HMO ist durch Gl. (9) bzw. (10) beschrieben.

Das allgemeine Element der Ladungsdichte-Bindungsordnungsmatrix ist gegeben durch

$$p_{rs} = \sum_{j=0}^{M-1} \{c_r^{(j)*} c_s^{(j)} + c_r^{(j)} c_s^{(j)*}\}.$$

Setzt man Gl. (10) ein, so erhält man allgemein

$$P_{(2\kappa+1)(2\kappa'+2)} = \frac{1}{M} \sum_{j=0}^{M-1} \frac{a \cos j(\kappa' - \kappa)\theta + b \cos j(\kappa' - \kappa + 1)\theta}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos j\theta}} \quad (12)$$

darin sind: $\{\kappa, \kappa'\} \subset \{0, 1, 2, \dots, (M-1)\}$; $\lambda \in \{1, 2\}$; $\theta = 2\pi/M$. Aus Gl. (12) ergeben sich im besonderen die Ladungsdichten und die Coulson'schen Bindungsordnungen wie folgt:

$$\begin{aligned} p_{rr} &= 1, \\ p_{C=C} = p_{12} &= \frac{1}{M} \sum_{j=0}^{M-1} \frac{a + b \cos j\theta}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos j\theta}}, \\ p_{C-C} = p_{23} &= \frac{1}{M} \sum_{j=0}^{M-1} \frac{a \cos j\theta + b}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos j\theta}}; \end{aligned} \quad (13)$$

während man für die Bindungsordnungen zwischen nicht benachbarten Zentren erhält:

$$\begin{aligned} p_{1,(2\nu+1)} = p_{2,(2\nu+2)} &= 0 \\ p_{1,2\nu} &= \frac{1}{M} \sum_{j=0}^{M-1} \frac{a \cos (\nu-1)j\theta + b \cos \nu j\theta}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos j\theta}} \\ p_{2,(2\nu+1)} &= \frac{1}{M} \sum_{j=0}^{M-1} \frac{a \cos \nu j\theta + b \cos (\nu-1)j\theta}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos j\theta}}. \end{aligned} \quad (14)$$

Die Sequenzen zwischen den Zentren 1 und 2ν bzw. 2 und $(2\nu+1)$ bestehen aus $(2\nu-1)$ Bindungen; im ersten Fall sind sie durch kurze (Doppel-) im zweiten Fall durch lange (Einfach-) Bindungen begrenzt.

Die bisher angegebenen Ausdrücke gelten sowohl für die $(4n+2)$ - als auch für die $4n$ -Annulene. Bei der Ausführung der Summierungsvorschrift, und vor allem dann, wenn man von der zwischen $\Gamma(\theta_j)$ und $\Gamma(2\pi - \theta_j)$ bestehenden paarweisen Entartung Gebrauch macht, kommen die eingangs erwähnten Unterschiede zwischen den Symmetriegruppen $D_{(2n+1)h}$ und $D_{(2n)h}$ zum Tragen, und man erhält für die beiden Reihen besondere Ausdrücke, von denen die für die Gesamt- π -Energie E_π und die Coulson'schen Bindungsordnungen nachfolgend angegeben sind.

3.1. $(4n+2)$ -Annulene

$$\begin{aligned} E_\pi &= 2 \left\{ (a+b) + 2 \sum_{k=1}^n \sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos k\theta} \right\}, \\ p_{C=C} &= \frac{1}{2n+1} \left\{ 1 + 2 \sum_{k=1}^n \frac{a + b \cos k\theta}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos k\theta}} \right\}, \\ p_{C-C} &= \frac{1}{2n+1} \left\{ 1 + 2 \sum_{k=1}^n \frac{a \cos k\theta + b}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos k\theta}} \right\}; \end{aligned} \quad (15)$$

darin: $\theta = 2\pi/(2n+1)$.

3.2. $4n$ -Annulene

$$E_\pi = 4 \left\{ a + \sum_{k=1}^{n-1} \sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos k\theta} \right\},$$

$$p_{C=C} = \frac{1}{n} \left\{ 1 + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{a + b \cos k\theta}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos k\theta}} \right\}, \quad (16)$$

$$p_{C-C} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n-1} \frac{a \cos k\theta + b}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos k\theta}};$$

darin: $\theta = 2\pi/2n$.

4. Diskussion

Von den Ausdrücken der Gln. (15) und (16) ist nur $E_\pi(4n+2)$ invariant bezüglich einer Vertauschung von a und b . Bei einer derartigen Vertauschung gehen die Ausdrücke für $p_{C=C}(4n+2)$ und $p_{C-C}(4n+2)$ ineinander über. Der Ausdruck für $E_\pi(4n)$ ist unsymmetrisch bezüglich a und b ; in der $4n$ -Reihe besteht zwischen den Bindungsordnungen keine zur $(4n+2)$ -Reihe analoge Beziehung.

Der Ursprung dieses Unterschiedes wird bei der Analyse der Beiträge zu E_π in Gl. (15) und (16) klar: In beiden Ausdrücken fasst die Summe

$$\Sigma \sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos k\theta} = \Sigma$$

die Energie der bindenden HMO von $\{\Gamma(\theta_i) | 0 < \theta_i < \pi\}$ zusammen. Diese HMO sind mit den bindenden HMO von $\{\Gamma(2\pi - \theta_i) | 0 < \theta_i < \pi\}$ entartet. Sie alle sind doppelt besetzt, daher ist die Summe mit $2 \cdot 2 = 4$ zu multiplizieren. In der Reihe der $(4n+2)$ -Annulene entspricht die Differenz $(E_\pi - 4\Sigma)$ dem Beitrag des doppelbesetzten HMO von $\Gamma(0)$, also $2\varepsilon^{(0)} = 2(a+b)$; in der Reihe der $4n$ -Annulene aber der Summe der Beiträge der doppelbesetzten HMO von $\Gamma(0)$ und $\Gamma(\pi)$, also $2(a+b) + 2(a-b) = 4a$. Hierdurch ist die Asymmetrie von $E_\pi(4n)$ bezüglich a und b zu erklären. Bildet man die Bindungsordnungen über die partiellen Differentialquotienten $(\partial E_\pi / \partial a)$ bzw. $(\partial E_\pi / \partial b)$ so erkennt man die Notwendigkeit des oben erwähnten Verhaltens: in der Reihe der $4n$ -Annulene ergibt nur $\partial(E_\pi - 4\Sigma) / \partial a$ einen nicht verschwindenden Beitrag und zwar zu $p_{C=C}(4n)$, während $\partial(E_\pi - 4\Sigma) / \partial b = 0$. Mit der Festlegung $a \geq b$ der Gl. (2) folgt aus Gl. (16)

$$[p_{C=C} - p_{C-C}] \geq \frac{1}{n}.$$

Diesen Unterschied bewirken die Beiträge der HMO von $\Gamma(0)$ und $\Gamma(\pi)$ genau im Ausmass von $1/n$. Beide HMO liefern dem absoluten Werte nach gleiche Beiträge (und zwar je $1/2n$ je doppel besetzten HMO) zu $p_{C=C}$ und p_{C-C} ; in $p_{C=C}$ addieren sich die beiden Beiträge zu $(1/n)$, in p_{C-C} heben sie sich gegenseitig auf.

Lässt man b gegen $a = 1$ gehen, so erhält man aus Gl. (15) die für $(4n+2)$ -Annulene mit Bindungslängenausgleich bekannten Werte [1]. Bei den $4n$ -Annulenen verhält sich nur E_π in dieser Weise:

$$\lim_{\substack{b \rightarrow a \\ a=1}} \left\{ 4 \left[a + \sum_{k=1}^{n-1} \sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos(k\pi/n)} \right] \right\} = 4 \operatorname{ctg} \frac{\pi}{4n}.$$

Im Gegensatz dazu steht das Grenzverhalten der Bindungsordnungen, beschrieben durch:

$$\lim_{b \rightarrow a} p_{C=C} = \frac{1}{2n} \left[\operatorname{ctg} \frac{\pi}{4n} + 1 \right]$$

$$\lim_{b \rightarrow a} p_{C-C} = \frac{1}{2n} \left[\operatorname{ctg} \frac{\pi}{4n} - 1 \right]$$

$$\lim_{b \rightarrow a} p_{1,2\nu} = -\frac{(-1)^\nu}{2n} \left[\operatorname{ctg} \frac{(2\nu-1)\pi}{4n} + 1 \right]$$

$$\lim_{b \rightarrow a} p_{2,2\nu+1} = -\frac{(-1)^\nu}{2n} \left[\operatorname{ctg} \frac{(2\nu-1)\pi}{4n} - 1 \right].$$

Für $4n$ -Annulene mit $D_{(4n)h}$ -Symmetrie erhält man als Bindungsordnung bekanntlich [1]

$$p_{12} = p_{23} = \frac{1}{2n} \operatorname{ctg} \frac{\pi}{4n}$$

$$p_{1,2\nu} = p_{2,2\nu+1} = -\frac{(-1)^\nu}{2n} \operatorname{ctg} \frac{(2\nu-1)\pi}{4n}.$$

Die Abweichungen der oben angeführten Grenzwerte der Bindungsordnungen $p_{C=C}$, p_{C-C} , $p_{1,2\nu}$ und $p_{2,2\nu+1}$ von diesen Werten ist genau der Beitrag des zu $\Gamma(\pi)$ gehörenden HMO.

Es ist schon lange bekannt, dass rechteckiges Cyclobutadien (D_{2h}) unabhängig von der Grösse der Parameter $a \neq b$ die Bindungsordnungen 1 und 0, quadratisches Cyclobutadien (D_{4h}) aber die Bindungsordnung 0.5 zeigen. Wie oben hergeleitet wurde, ist diese Diskontinuität der Bindungsordnungen von $4n$ -Annulenen beim Symmetrieübergang von $D_{(2n)h}$ zu $D_{(4n)h}$ eine Eigenschaft aller Vertreter dieser Reihe.

Der tiefere Grund für die sprunghafte Änderung der Bindungsordnungen beim Symmetrieübergang $D_{(2n)h} \rightarrow D_{(4n)h}$ liegt im folgenden: Beim Übergang $b \rightarrow a = 1$, welcher dem Symmetrieübergang analog ist, entarten die beiden zu $\Gamma(\pi)$ gehörenden MO, deren Beiträge zu den Bindungsordnungen sich gegenseitig wegheben. In $D_{(4n)h}$ werden die beiden Orbitale als entartet, d.h. als je einfach besetzt, behandelt, in $D_{(2n)h}$ werden sie aber auch im Falle $a = b$ getrennt, d.h., das eine unbesetzt, das andere doppelt besetzt, gehalten.

Die Zusammenarbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bonn, und die Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Sofia, ermöglicht; wir danken beiden Institutionen.

Literatur

1. (a) Polansky, O. E.: *Mh. Chemie* **91**, 916 (1960), (b) Dewar, M. J. S.: *The molecular orbital theory of organic chemistry*. New York: McGraw Hill 1969, (c) Hess, Jr., B. A., Schaad, L. J.: *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 305, 2413 (1971), (d) Krygowski, T. M., Kruszewski, J.: *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. chim.* **21**, 509 (1973), (e) Gutman, I., Milun, M., Trinajstić, N.: *Croat. Chem. Acta* **49**, 441 (1977), (f) Cocordano, M.: *C.R. Acad. Sci.* **284**, Ser. C, 441 (1977), (g) Haddon, R. C.: *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 1722 (1979), (h) Aihara, J.-I.: *Bull. Chem. Soc. Jap.* **53**, 1163 (1980)
2. Lennard-Jones, J. E.: *Proc. Roy. Soc.* **A158**, 280 (1937)
3. Littlewood, D. E.: *Group characters*, p. 273. Oxford: Clarendon Press 1940
4. Coulson, C. A., Rushbrooke, G. S.: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **36**, 193 (1940)

Eingegangen am 9. Dezember 1980