

im Gegensatz zu Arnolds  $\sigma_a^*$ -Skala, die dem *para*-Methoxybenzylradikal eine erniedrigte  $\alpha$ -Spindichte zuweist<sup>[11]</sup>. Die außergewöhnlichen Eigenschaften dieses Benzylradikals sind nicht nur anhand der  $\sigma^*$ -Werte erkennbar, sondern werden auch durch frühere theoretische Argumente<sup>[12]</sup> und neuere Ergebnisse zu Reaktionsgeschwindigkeiten von Benzylradikalen mit Sauerstoff verdeutlicht<sup>[13]</sup>. Der größere *D*-Wert von **2f** gegenüber **2e** ist auf einen kleinen, aber signifikanten Spin-Bahn-Kopplungseffekt des Bromsubstituenten zurückzuführen. Für die verwandte Serie der substituierten Diradikale **1** konnte gezeigt werden<sup>[6]</sup>, daß zwei *para*-Bromatome eine Erhöhung von *D* um 0.0006 cm<sup>-1</sup> bewirken. Mit dieser Spin-Bahn-Korrektur resultiert ein kleinerer *D*-Wert für **2f** ( $D^* = 0.0493$  cm<sup>-1</sup>,  $10^2 \Delta D^* = 0.11$  cm<sup>-1</sup>), wie es Fishers  $\sigma^*$ -Skala erwarten läßt.

Die bessere Korrelation der  $\Delta D$ -Parameter mit Fishers kinetischen  $\sigma^*$ -Werten als mit Arnolds  $\sigma_a^*$ -Werten ist verwunderlich, wenn man berücksichtigt, daß sowohl die *D*- als auch  $\sigma_a^*$ -Werte aus ESR-Spektren abgeleitet wurden. Es muß jedoch betont werden, daß der *D*-Parameter ein Maß für die Spindichten aller Positionen der spintragenden benzyllischen Fragmente darstellt („mittlerer Spinabstand“), während der  $\sigma_a^*$ -Parameter lediglich ein Maß für die Spindichte in der  $\alpha$ -Position ist. Man könnte argumentieren, daß der *D*-Parameter die gesamte elektronische Struktur des Benzylradikals besser widerspiegelt. Letztere dürfte ein entscheidendes Kriterium für die chemische Reaktivität des Radikals sein.

Der Einfluß der *para*-Nitrosubstitution in **2g** ist erstaunlich groß. Der  $\Delta D$ -Wert für *para*-Nitrophenyl ist in der Tat größer als die relative Verminderung von *D*, die sich bei Ersatz einer Phenyl- durch eine Vinylgruppe ergibt<sup>[7]</sup>. Die berechneten *r*-Werte<sup>[5]</sup> sind  $3.71 \pm 0.04$  Å für **2a–2f** und 3.97 Å für **2g**<sup>[14]</sup>. Diese Daten weisen auf eine drastische Veränderung der chemischen Umgebung der ungepaarten Elektronen hin. Die Elektronenacceptoreigenschaft der Nitrogruppe allein (vgl.  $\sigma^*$ ) genügt nicht, um den sehr kleinen *D*-Wert zu erklären. Vielmehr erscheint wichtig, daß der Schwerpunkt der Spindichte stärker in Richtung des *para*-Nitrosubstituenten verschoben ist, weil die Spindichte teilweise auch auf die Sauerstoffatome der Nitrogruppe delokalisiert ist. Für alle anderen Substituenten kann die Spindichte nur auf die direkt am Phenylring gebundenen Atome übertragen werden.

Während die Untersuchung weiterer Substituenten und die Bestätigung der experimentellen Befunde mit besser geeigneten<sup>[14]</sup> MO-Rechnungen Herausforderungen sind, werden anhand des vorhandenen Datensatzes bereits neuartige Effekte deutlich, deren detaillierte Auswertung erstrebenswert ist<sup>[6]</sup>. Auch wenn wir zur Zeit noch keine überzeugende Erklärung für die Veränderungen der *D*-Parameter in Abhängigkeit von den Substituenten anbieten können, scheint es eine nützliche Schlußfolgerung zu sein, daß die *D*-Parameter von Diradikalen eine Möglichkeit eröffnen, elektronische Effekte auf die Reaktivität einfacher Radikale abzuschätzen. Da solche Effekte normalerweise sehr klein und experimentell schwer zugänglich sind<sup>[15–17]</sup>, könnte die Ermittlung von *D*-Parametern substituierter Triplett-Diradikale **2** durchaus eine vernünftige Alternative zu kinetischen Messungen bieten<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 30. März 1993 [Z 5962]

- [4] D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 88.
- [5] S. S. Eaton, K. M. More, B. M. Sawant, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6560.
- [6] Prof. D. A. Dougherty überließ uns nicht publizierte Ergebnisse aus einer sehr ähnlichen Arbeit über die Triplett-Diradikale **1** (X = Me, MeO, Br, PhSO<sub>2</sub>); vgl. E. G. Stewart, Dissertation, California Institute of Technology, **1992**. Die Ergebnisse der Dissertation stimmen gut mit unseren überein. Wir danken Prof. Dougherty für diese wichtige Information.
- [7] R. Jain, M. B. Sponsler, F. D. Coms, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1356; F. D. Coms, D. A. Dougherty, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3753.
- [8] W. Adam, G. Reinhard, H. Platsch, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4570.
- [9] K. Beck, S. Hünig, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 47.
- [10] M. Rule, A. R. Matlin, D. E. Seeger, E. F. Hilinski, D. A. Dougherty, J. A. Berson, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 787.
- [11]  $\sigma^*$ : T. H. Fisher, A. W. Meierhoefer, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 224;  $\sigma_a^*$ : D. R. Arnold in *Substituent Effects in Radical Chemistry* (Hrsg.: H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi), Reidel, Dordrecht, **1986**, S. 171;  $\sigma_i^*$ : H. Ağırbaş, R. A. Jackson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 739.  $\sigma_a^*$ : X. Creary, M. E. Mehrsheikh-Mohammadi, S. McDonald, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3254.  $\sigma_i^*$ : X. K. Jiang, X. Y. Li, C. X. Zhao, G. Z. Ji, *Rev. Chem. Intermed.* **1986**, *7*, 195.
- [12] J. W. Timberlake, M. L. Hodges, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4147.
- [13] K. Tokumura, T. Ozaki, H. Nosaka, Y. Saigusa, M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4974.
- [14] Die mit Hilfe der  $1/r^3$ -Formel erhaltenen *r*-Werte sind deutlich kleiner als MO-Berechnungen (AM1) erwarten lassen. Diese Unstimmigkeit ist auf die Näherungen der  $1/r^3$ -Formel zurückzuführen, die genaugenommen nur für lokalisierte Radikalzentren anwendbar ist.
- [15] R. Sustmann, H.-G. Korth, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 131.
- [16] T. H. Fisher, S. M. Dershem, M. L. Prewitt, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1040.
- [17] *Substituent Effects in Radical Chemistry* (Hrsg.: H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi), Reidel, Dordrecht, **1986**.

## Dynamischer Jahn-Teller-Effekt im Benzol-Kation: Rotationsaufgelöste ZEKE-Photoelektronenspektren der $v_6(e_{2g})$ -Mode\*\*

Von Reiner Lindner, Hiroshi Sekiya und Klaus Müller-Dethlefs\*

Die Betrachtung der vibronischen Wechselwirkung ist eine der Grundvoraussetzungen für das Verständnis der Dynamik von Molekülen und der Mechanismen chemischer Reaktionen, wie etwa der chemischen Aktivierung und der Katalyse von Reaktionen<sup>[1]</sup>. Eine der wichtigsten Auswirkungen der vibronischen Wechselwirkung auf entartete elektronische Zustände nichtlinearer Moleküle ist der Jahn-Teller-Effekt<sup>[2]</sup>, d. h. die Instabilität eines Moleküls gegenüber Verzerrungen aus seiner symmetrischsten Konfiguration. Die Absenkung der adiabatischen Potentialfläche entlang der Jahn-Teller-aktiven Koordinate kann eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie bewirken und damit den Verlauf von chemischen Reaktionen, die in Richtung dieser Koordinate verlaufen, bevorzugen<sup>[1]</sup>. Als klassisches Lehrbuchbeispiel für den Jahn-Teller-Effekt gilt das Benzol-Kation, dessen Eigenschaften theoretisch und experimentell vielfältig untersucht wurden<sup>[3]</sup>. Allerdings war es bis vor kurzem nicht

[\*] Dr. K. Müller-Dethlefs, Dipl.-Phys. R. Lindner, Dr. H. Sekiya <sup>[+]</sup> Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching Telefax: Int. + 89/3209-2727

[+] Ständige Adresse: Institute of Advanced Material Study Kyushu University, Fukuoka (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften gefördert (Contract No. SC1-CT90-0462-(MD)). H. S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein einjähriges Forschungsstipendium (1991–1992).

[1] In „lokalisierten“ Diradikalen sind die Radikalzentren nicht über ein  $\pi$ -Elektronensystem verbunden; es ist allerdings zu beachten, daß die Radikalzentren trotzdem Bestandteil eines delokalisierten Systems sein können.

[2] D. A. Dougherty in *Kinetics and Spectroscopy of Carbenes and Biradicals* (Hrsg.: M. S. Platz), Plenum Press, New York, **1990**, S. 117.

[3] M. S. Platz in *CRC Handbook of Organic Photochemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: J. C. Scaiano), CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1989**, S. 3.

möglich, das Benzol-Kation mit genügend hoher Auflösung zu spektroskopieren, um eine Aussage über seine Struktur und Symmetrie treffen zu können. Durch die rotationsaufgelöste ZEKE-Spektroskopie (ZEKE = Zero Kinetic Energy) des Schwingungsgrundzustands  $D_0^2E_{1g}$  des Benzol-Kations in der Gasphase konnte kürzlich nachgewiesen werden, daß dieser Zustand planar ist und die Symmetrie  $D_{6h}$  hat<sup>[4]</sup>. Vor allem die hohe Symmetrie des freien Ions ist nicht selbstverständlich, da aufgrund des mit seiner elektronischen Entartung verbundenen Jahn-Teller-Effektes eine Symmetriereduktion nach  $D_{2h}$  vorhergesagt<sup>[3a]</sup> und in ESR-Spektren in der Matrix<sup>[5]</sup> auch beobachtet wurde.

Sehr interessant ist nun die Frage, welchen Effekt die Anregung einer Jahn-Teller-aktiven Schwingungsmode auf die Struktur des Ions hat und wie sich die vibronische Wechselwirkung auf die Schwingungsstruktur des Ionengrundzustandes auswirkt. Aus theoretischen Überlegungen wird bei Anregung einer entarteten Schwingung in einem entarteten elektronischen Zustand die Aufhebung der Entartung und eine Aufspaltung in energetisch unterschiedliche vibronische Zustände erwartet<sup>[6]</sup>. Durch die vibronische Kopplung ist die elektronische Wellenfunktion nicht mehr unabhängig von der Schwingungskordinate. Der Jahn-Teller-Effekt ist so eines der bedeutendsten Beispiele für die Nichtigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung, die gerade auf der Separierbarkeit von Elektronen- und Kernbewegung beruht.

Eine gute Quantenzahl für die Charakterisierung der vibronischen Wellenfunktion in einem zweifach entarteten elektronischen Zustand ist im Falle linearer vibronischer Kopplung nur die Summe  $j = \varrho \pm \lambda$  des Schwingungsdrehimpulses  $\varrho = \pm \nu$  und des halben elektronischen Drehimpulses  $\lambda = 1/2A$  ( $A = \pm 1$ ), nicht mehr die einzelnen Drehimpulse allein<sup>[6,7]</sup>. Für das Benzol-Kation bedeutet dies bei Anregung eines Quantums der entarteten  $\nu_6$ -Schwingungsmode ( $6^1$ ) eine Aufspaltung in zwei Zustände mit unterschiedlichem vibronischen Drehimpuls  $j = \pm 1/2$  und  $j = \pm 3/2$ . Der Zustand mit Drehimpuls  $j = \pm 3/2$  sollte durch den quadratischen Anteil der Kopplung weiter in zwei Zustände mit  $j = +3/2$  und  $j = -3/2$  aufspalten<sup>[6,7]</sup>. Dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Komponenten mit  $j = \pm 1/2$  und  $j = \pm 3/2$  wird auch aus gruppentheoretischen Überlegungen verständlich. Bildet man das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen des elektronischen Zustands,  $E_{1g}$ , und der  $\nu_6$ -Schwingungsmode,  $e_{2g}$ , dann erhält man einen zweifach entarteten Zustand der Symmetriespezies  $E_{1g}$  und zwei Zustände der Symmetriespezies  $B(\Gamma_e \otimes \Gamma_v = E_{1g} \otimes e_{2g} = E_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g})$ . Durch Kopplungen höherer Ordnung kann nur der Zustand  $\Gamma_{ev} = B_{1g} \oplus B_{2g}$  ( $j = \pm 3/2$ ) aufgespalten werden, der Zustand  $\Gamma_{ev} = E_{1g}$  ( $j = \pm 1/2$ ) bleibt entartet. Für eine präzise Bestimmung der Kopplungsstärken der vibronischen Wechselwirkung ist eine unzweideutige Zuordnung der einzelnen, aufgespaltenen vibronischen Zustände sowie eine genaue Bestimmung ihrer energetischen Lage notwendig. Durch die rotationsaufgelöste ZEKE-Spektroskopie ist es möglich, die Symmetriespezies der vibronischen Zustände und damit die Schwingungsmoden des Benzol-Kations eindeutig zuzuordnen und so sehr zuverlässige Werte für die vibronischen Kopplungsstärken anzugeben.

Der Rotationszustand eines flachen (oblaten) symmetrischen Rotors wird durch zwei Quantenzahlen charakterisiert. Für das neutrale Benzolmolekül im Grund- und Zwischenzustand ( $S_0$  bzw.  $S_1$ ) verwendet man dazu die Quantenzahl  $J$  des Gesamtdrehimpulses und die Quantenzahl  $K$  für dessen Projektion auf die molekülfeste Achse höchster Zähligkeit. Für das Benzol-Kation mit dem elektronischen Spin  $S = 1/2$  werden die Rotationszustände (unter der Voraussetzung einer nur schwachen Spin-Bahn-

Wechselwirkung) durch die Quantenzahl  $N^+$ , die den Gesamtdrehimpuls ohne elektronischen Spin beschreibt, und die Projektionsquantenzahl  $K^+$  charakterisiert. In entarteten vibronischen Zuständen müssen die durch Coriolis-Wechselwirkung aufgespaltenen Rotationszustände durch eine zusätzliche Quantenzahl  $l$  unterschieden werden<sup>[8]</sup>.

Die Bestimmung der Rotationsstruktur des Benzol-Kations und die Zuordnung der in den ZEKE-Spektren auftretenden Rotationsübergänge ermöglicht die Bestimmung der vibronischen Symmetriespezies des entsprechenden Schwingungszustandes. Wir folgen dabei einer Prozedur, die bereits für Ammoniak<sup>[9,10]</sup> und für den schwingungslosen Grundzustand des Benzol-Kations<sup>[4]</sup> mit Erfolg angewandt wurde. Ausgehend von der bekannten Symmetrie des Zwischenzustands, in dem nur ein einzelner rovibronischer Zustand besetzt ist, werden auf der Basis von gruppentheoretischen Überlegungen die möglichen Endzustände ermittelt. Die Beibehaltung der Symmetrie der Kernspinwellenfunktion sowie elektronische Symmetrieauswahl- und Drehimpulskopplungsregeln schränken die möglichen Übergänge stark ein, so daß je nach der vibronischen Symmetrie des Endzustands nur wenige, allerdings charakteristische Rotationsprogressionen beobachtet werden können<sup>[4,9-11]</sup>.

Die  $\nu_6(e_{2g})$ -Mode ist im Benzol-Kation die Jahn-Teller-aktive Mode mit der niedrigsten Frequenz<sup>[3]</sup>. Photoelektronenspektren von Benzol<sup>[12]</sup> deuten auf eine Aufspaltung der  $j = 3/2$ - und  $j = 1/2$ -Komponenten der  $6^1$ -Bande von etwa  $300 \text{ cm}^{-1}$  hin. Messungen mit einer Variante der ZEKE-Methode, bei der das nach der gepulsten Feldionisation verbleibende Ion detektiert wird (Mass Analyzed Threshold Ionisation, MATI<sup>[13,14]</sup>), zeigen im Bereich bis  $800 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb des ersten Ionisationspotentials eine Schwingungsstruktur, in der die Aufspaltung der beiden Komponenten mit  $j = 3/2$  und  $j = 1/2$ , sowie teilweise die Trennung der Komponenten  $j = +3/2$  und  $j = -3/2$  zu sehen ist<sup>[15]</sup>. Allerdings wurde in diesen Messungen keine Rotationsauflösung erreicht, die erst eine unzweideutige Zuordnung der Banden gewährleistet. Dies ist vor allem für die  $j = \pm 1/2$ -Bande notwendig, da in deren Nähe intensitätsstarke Kombinationsmoden anderer Schwingungen liegen.

Abbildung 1 zeigt das vollständig rotationsaufgelöste ZEKE-Spektrum im Bereich der  $6^1(j = \pm 1/2)$ -Bande des Benzol-Kations. Der erste Laser wurde dazu auf den  $S_1 6^1 \leftarrow S_0 R_0(0)$ -Übergang eingestellt und so ein einzelnes rovibronisches Niveau ( $J' = 1, K' = 1, +1$ ) im Zwischenzustand besetzt<sup>[16]</sup>. Der zweite Laser wurde über den Bereich  $\nu_2 = 36598\text{--}36638 \text{ cm}^{-1}$  abgestimmt und das ZEKE-Signal in Abhängigkeit von  $\nu_2$  aufgenommen. Abbildung 1 zeigt für diesen Bereich zwei unterschiedliche Schwingungsbanden mit nahezu gleicher Intensität, beide mit aufgelöster Rotationsstruktur. Ohne Rotationsauflösung kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, welcher der beiden Zustände der  $6^1(j = \pm 1/2)$   $E_{1g}$ -Bande zugeordnet werden muß. Ausgehend von den für eine bestimmte vibronische Symmetrie charakteristischen Rotationsübergängen können für den energetisch höherliegenden Zustand (rechts in Abb. 1) zwei Rotationsprogressionen mit  $K^+ = 1$  und  $K^+ = 5$  zugeordnet werden. Aus der Rotationsstruktur ergibt sich  $E_{1g}$  für die vibronische Symmetriespezies dieser Bande, die damit eindeutig dem  $6^1(j = \pm 1/2)$   $E_{1g}$ -Zustand zugeordnet werden kann. Diese Zuordnung wird untermauert durch den Vergleich mit dem Spektrum des schwingungslosen Grundzustands<sup>[4]</sup>, der die gleiche Symmetrie  $E_{1g}$  wie der  $6^1(j = \pm 1/2)$ -Zustand hat. Bis auf die Coriolis-Aufspaltungen, die sich aus den in Größe und Vorzeichen unterschiedlichen Coriolis-Kopplungskonstanten ergeben, sind die beiden Spektren sehr ähnlich. Die Rotationsstruktur des energetisch tieferliegenden Zustands (links in Abb. 1) ist da-

gegen nicht verträglich mit einer  $E_{1g}$ -Symmetriespezies. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine Komponente der Kombinationsmode  $16^1 6^1$  ( $j = \pm 3/2$ )<sup>[17]</sup>.

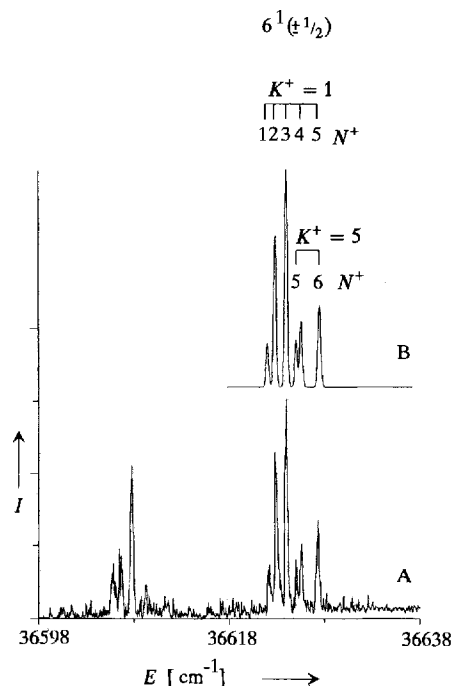


Abb. 1. Gemessenes (A) und simuliertes (B) ZEKE-Spektrum der  $6^1(j = \pm 1/2)$ -Bande des elektronischen Grundzustands des Benzol-Kations ausgehend vom Zwischenzustand  $S_1 6^1(J' = 1, K' = 1, +I)$ . Für die Simulation wurden Gauß-förmige Banden mit einer Breite von  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  (FWHM) angenommen. Die Intensitäten sind der Messung entnommen.  $I$ : ZEKE-Signal,  $E$ : Energie des ionisierenden Lasers.

Die zweite Komponente der aufgespaltenen  $\nu_6$ -Bande, der Zustand mit vibronischem Drehimpuls  $j = \pm 3/2$ , ist durch den quadratischen, dynamischen Jahn-Teller-Effekt zusätzlich in zwei Zustände mit der Symmetrie  $B_{1g}$  und  $B_{2g}$  aufgespalten<sup>[6, 7]</sup>. Da beide vibronischen Zustände dieselbe Symmetriespezies  $B$  aufweisen und auch die jeweiligen Rotationskonstanten annähernd gleich sein sollten, wird für beide Zustände eine sehr ähnliche Rotationsstruktur erwartet. Abbildung 2 zeigt das ZEKE-Spektrum, bei dem, ausgehend vom gleichen Zwischenzustand  $S_1 6^1(J' = 1, K' = 1, +I)$ , der zweite Laser über den Bereich  $\nu_2 = 36288\text{--}36328 \text{ cm}^{-1}$  abgestimmt wurde. Deutlich zu erkennen sind zwei klar getrennte vibronische Zustände mit nahezu gleicher Rotationsstruktur. Diese kann in beiden Fällen einer Progression mit  $K^+ = 3$  zugeordnet werden. Daraus ergibt sich in Übereinstimmung mit den Symmetrienauswahlregeln für die ZEKE-Spektroskopie die vibronische Symmetriespezies  $B_{1g}$  oder  $B_{2g}$  und diese beiden Komponenten müssen den Zuständen  $6^1(j = -3/2)$  und  $6^1(j = +3/2)$  zugeordnet werden. Welcher der beiden Zustände die vibronische Symmetriespezies  $B_{1g}$  und welcher  $B_{2g}$  hat, kann hier noch nicht entschieden werden. Die Abstände zweier Übergänge mit denselben Quantenzahlen  $N^+$  und  $K^+$  stimmen bis auf  $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$  überein. Die mittlere Aufspaltung zwischen dem  $j = -3/2$ - und  $j = +3/2$ -Zustand beträgt  $20 \text{ cm}^{-1}$ .

Ausgehend von zwölf Zwischenzuständen im (neutralen)  $S_1 6^1$ -Zustand konnten insgesamt jeweils 50 bis 55 Linien im ZEKE-Spektrum der einzelnen Banden zugeordnet werden. Eine erste, vorläufige Anpassung der Rotationskonstanten anhand dieser Linien nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab die in Tabelle 1 aufgelisteten Werte. Sowohl die Fehlergrenzen der Konstanten wie auch die Stan-

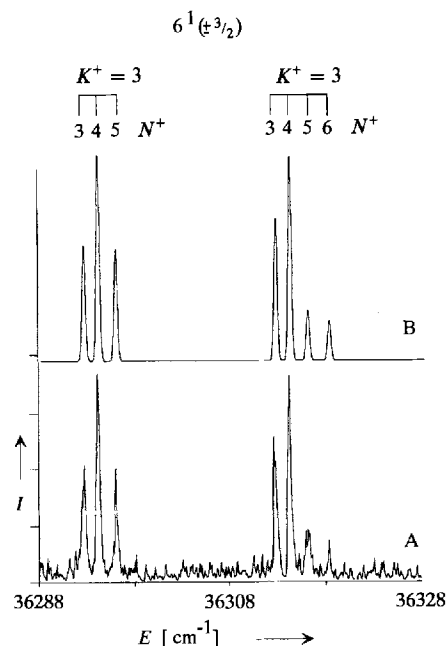


Abb. 2. Gemessenes (A) und simuliertes (B) ZEKE-Spektrum der  $6^1(j = \pm 3/2)$ -Bande des elektronischen Grundzustands des Benzol-Kations ausgehend vom Zwischenzustand  $S_1 6^1(J' = 1, K' = 1, +I)$ . Für die Simulation wurden Gauß-förmige Banden mit einer Breite von  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  (FWHM) angenommen. Die Intensitäten sind der Messung entnommen.  $I$ : ZEKE-Signal,  $E$ : Energie des ionisierenden Lasers.

dardabweichung von  $0.1$  bis  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  sind nicht so gut, wie es aufgrund der Qualität der Spektren und durch den Vergleich mit der für den schwingungslosen Grundzustand erhaltenen guten Standardabweichung von knapp  $0.04 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[4]</sup> erwartet werden kann. Die große Differenz der Rotationskonstanten  $C$  für die beiden durch die quadratische Jahn-Teller-Kopplung aufgespaltenen, nahezu entarteten vibronischen Zustände der  $6^1(j = \pm 3/2)$ -Bande ist wenig plausibel, und die resultierenden großen Rotationsdefekte von  $+7$  und  $-5 \text{ amu } \text{\AA}^2$  widersprechen der kürzlich nachgewiesenen planaren Struktur des Benzol-Kations<sup>[4]</sup>. Offensichtlich reicht das einfache Modell des symmetrischen Rotors, welches erfolgreich auf den schwingungslosen Grundzustand des Kations angewandt werden konnte, nicht mehr aus, um die Rotationsenergie des Moleküls bei linearer und quadratischer dynamischer Jahn-Teller-Kopplung korrekt zu beschreiben. Eine Theorie, die die Lage der Rotationszustände für diese Fälle richtig angibt, muß für das Benzol-Kation erst noch ausgearbeitet werden. Für die beiden nahezu entarteten Komponenten des  $6^1(j = \pm 3/2)$ -Zustands ist eine außerdiagonale Coriolis-Kopplung denkbar, wie sie auch zwischen den durch asymmetrische Isotopensubstitution aufgespaltenen Komponenten eines entarteten elektronischen Zustands<sup>[18]</sup> oder einer entarteten Schwingung beobachtet wird<sup>[19]</sup>. Die in Tabelle 1 aufgelisteten Rotationskonstanten lassen allerdings bereits in der angegebenen Genauigkeit eine

Tabelle 1. Spektroskopische Konstanten des Benzols-Kations für die Schwingungszustände  $6^1(j = +3/2)$ ,  $6^1(j = -3/2)$  und  $6^1(j = \pm 1/2)$  des elektronischen Grundzustands  $D_0^2 E_{1g}$ .

	$6^1(j = -3/2)$	$6^1(j = +3/2)$	$6^1(j = \pm 1/2)$
Bandenursprung [ $\text{cm}^{-1}$ ]	345.4	365.4	676.4
$B$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$0.1867 \pm 0.0008$	$0.1868 \pm 0.0008$	$0.184 \pm 0.002$
$C$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$0.0895 \pm 0.0004$	$0.0966 \pm 0.0004$	$0.094 \pm 0.001$
$\zeta_{\text{eff}}$			$-0.19 \pm 0.03$

deutliche Aufweitungstendenz des Benzolringes erkennen, wobei die Details jedoch noch einer weiteren Klärung bedürfen.

Aus den Bandenursprüngen der einzelnen Schwingungsmoden ergibt sich eine Energiedifferenz zwischen der  $6^1(j = \pm 1/2)$ -Bande und den beiden  $6^1(j = -3/2)$ - und  $6^1(j = +3/2)$ -Banden von  $331\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $311\text{ cm}^{-1}$ . Dies entspricht in etwa der halben Schwingungsenergie der  $\nu_6$ -Mode. Das Benzol-Kation ist damit ein gutes Beispiel für intermediäre Kopplung, bei der die Schwingungsfrequenz der Jahn-Teller-aktiven Mode und die zugehörige Kopplungsstärke in etwa die gleiche Größe haben<sup>[3b]</sup>. Die angegebenen präzisen Werte für die energetischen Lagen der durch vibronische Wechselwirkung beeinflussten Komponenten der  $\nu_6$ -Bande ermöglichen auch eine sehr genaue Prüfung der Ergebnisse quantenchemischer ab-initio-Rechnungen. Ein Vergleich mit kürzlich veröffentlichten Werten zeigt, wie gut solche Rechnungen für den dynamischen Jahn-Teller-Effekt unter Einbeziehung mehrerer aktiver Moden mittlerweile durchgeführt werden können<sup>[20]</sup>. Die Differenz zwischen dem für die  $6^1(j = \pm 1/2)$ -Bande berechneten Wert von  $694\text{ cm}^{-1}$  und dem gemessenen Wert von  $676.4\text{ cm}^{-1}$  beträgt nur etwa 3 Prozent.

Die in dieser Arbeit am Beispiel der  $\nu_6$ -Mode gezeigte Symmetriestimmung eines vibronischen Zustands durch die Rotationsauflösung mit der ZEKE-Spektroskopie würde es ermöglichen, die durch Mehr-Moden-Jahn-Teller-Kopplung vorhergesagte sehr unregelmäßige Schwingungsstruktur des Benzol-Kations aufzuklären. Damit könnte ein wichtiger Beitrag zum weiteren Verständnis des Jahn-Teller-Effektes und der vibronischen Wechselwirkung geleistet werden. Gerade das Kation des Benzolmoleküls, welches wegen seiner großen Bedeutung als Prototyp aromatischer Moleküle ein auch theoretisch vielbearbeitetes Studienobjekt ist, war bisher einer hochauflösenden experimentellen Analyse nicht zugänglich<sup>[21]</sup>.

### Experimentelles

Das Prinzip der ZEKE-Spektroskopie sowie der genaue experimentelle Aufbau wurden bereits in Lit. [4] beschrieben. In einem abgeschalteten, gepulsten Überschallstrahl mit Argon als Trägergas ( $p_0 = 4\text{ bar}$ ) wird Benzol über die resonante Zweiphotonen-Zweifarb-Ionisation ( $1 + 1'$ -REMPI) ionisiert. Das Lasersystem besteht aus einem Nd:YAG-Laser (Continuum NY-82/20), der zwei (frequenzverdoppelte) Farbstofflaser (Lumonics HD-500) pumpt. Der erste Laser popult einen spezifischen rovibronischen Zustand im ersten elektronisch angeregten Zustand  $S_1$ ,  $6^1$  des Moleküls. Der zweite Laser befördert die Moleküle in extrem langlebige Rydberg-Zustände (mit sehr hohen Hauptquantenzahlen  $n > 150$ ), die zu rovibronischen Zuständen des Kations konvergieren. Nach einer Verzögerungszeit von etwa  $3\text{ }\mu\text{s}$  wird ein gepulstes elektrisches Abzugsfeld angelegt und die entstandenen feldionisierten Elektronen werden zeitlich aufgelöst nachgewiesen [4, 22, 23].

Eingegangen am 12. März 1993 [Z 5914]

- [1] I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry*, Plenum Press, New York, 1984.
- [2] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London A* **1937**, 161, 220–235.
- [3] Zahlreiche Veröffentlichungen befassen sich mit dem Jahn-Teller-Effekt im Benzol-Kation. Siehe z. B. a) K. Raghavachari, R. C. Haddon, T. A. Miller, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1387–1395; b) J. Eiding, R. Schneider, W. Domcke, H. Köppel, W. von Niessen, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 177, 345, zit. Lit.
- [4] R. Lindner, H. Sekiya, B. Beyl, K. Müller-Dethlefs, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 631–634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 603–606.
- [5] M. Iwasaki, K. Toriyama, K. Nunome, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 320–322.
- [6] a) H. C. Longuet-Higgins, U. Öpik, M. H. L. Pryce, F. R. S. Sack, R. A. Sack, *Proc. R. Soc. London A* **1958**, 244, 1–16; b) T. A. Miller, V. E. Bondybey, *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry*, North-Holland, Amsterdam, 1983, zit. Lit.
- [7] R. L. Whetten, K. S. Haber, E. R. Grant, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 1270–1284.
- [8] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 3, Van Nostrand, Princeton, USA, 1966.

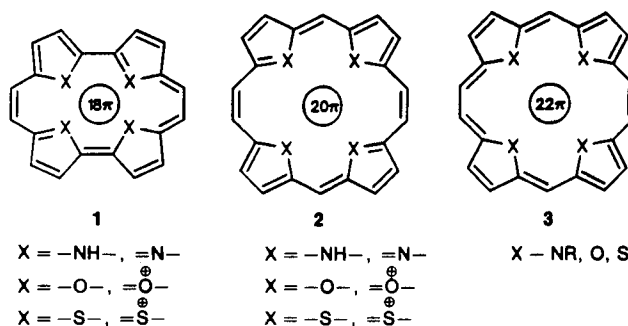
- [9] W. Habenicht, G. Reiser, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 4809–4820.
- [10] K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 4821–4839.
- [11] H. Rudolph, V. McKoy, S. N. Dixit, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 2570–2574.
- [12] S. R. Long, J. T. Meek, J. P. Reilly, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 3206–3219.
- [13] L. Zhu, P. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 5769–5771.
- [14] C. Juvet, C. Dedonder-Lardeux, S. Martenichard-Barra, D. Solgadi, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 198, 419–423.
- [15] H. Krause, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 5923–5926.
- [16] E. Riedle, T. Knittel, Th. Weber, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 4555–4563.
- [17] R. Lindner, H. Sekiya, K. Müller-Dethlefs, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] L. Yu, D. W. Cullin, J. M. Williamson, T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 2682–2698.
- [19] E. Riedle, A. Beil, D. Luckhaus, M. Quack, *Mol. Phys.* **1993**, im Druck.
- [20] J. Eiding, W. Domcke, *Chem. Phys.* **1992**, 163, 133–147.
- [21] K. Müller-Dethlefs, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 41, 200–202.
- [22] a) K. Müller-Dethlefs, M. Sander, E. W. Schlag, *Z. Naturforsch. A* **1984**, 39, 1089–1091; b) G. Reiser, W. Habenicht, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 152, 119–123.
- [23] K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1991**, 42, 109–136.

## Porphyrinoide [22]Annulenchinone\*\*

Von Gottfried Märkl\* und Ulrich Striebl

Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

Die in den letzten Jahren synthetisierten Porphyrin-Homologen [22]Porphyrin(2.2.2.2)<sup>[1]</sup>, [26]Porphyrin(3.3.3.3)<sup>[2]</sup> und [34]Porphyrin(5.5.5.5)<sup>[3]</sup> faszinieren als makrocyclische „Super“-Heteroarene ebenso wie die dikationischen Porphyrinoide<sup>[4]</sup>, die sich vom Furan, Thiophen und Selenophen ableiten. Das einfachste Porphyrin-Analogon, Porphycen 1 ([18]Porphyrin(2.0.2.0),  $X = -NH-$ ,  $=N-$ ) wurde bereits 1986 von Vogel et al.<sup>[5]</sup> beschrieben. Das nächsthöhere Porphyrin-Analogon, das [20]Porphyrin(1.2.1.2) 2 ( $X = -NH-$ ,  $=N-$ ) und die entsprechenden Porphyrinoide 2 ( $X = -O-$ ,  $=\overset{\oplus}{O}-$ ,  $-S-$ ,  $=\overset{\oplus}{S}-$ ) sind bislang ebenso wenig bekannt wie die zugehörigen Dihydroderivate 3, die als überbrückte [22]Annulene aufzufassen sind. Das zu



2 nächsthöhere Analogon, das [22]Porphyrin(1.3.1.3), haben Franck et al.<sup>[6]</sup> als Octaethylderivat 1990 erstmals dargestellt. Wir berichten hier über die von den Tetraoxa- und Dioxadithia-verbrückten Annulenen 3,  $X = O, S$ , sich ablei-

[\*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. U. Striebl  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg  
Telefax: Int. + 941/943-4505

[\*\*] Wir danken Prof. Dr. H. Nöth, München, für die Röntgenstrukturanalyse von **4b**, Prof. Dr. T. Troll für die Cyclovoltammetrie-Studien sowie Priv.-Doz. Dr. J. Salbeck und M. Porsch für die spektroelektrochemischen Untersuchungen.