

1,6-Methano[10]annulen hat eine delokalisierte Struktur in S_0 und S_1 : hochauflöste Spektroskopie im Überschall-Düsenstrahl**

Reinhold Seiler und Bernhard Dick*

Aromatische Moleküle unterscheiden sich in ihrer Reaktivität und ihren spektroskopischen Eigenschaften erheblich von olefinischen Molekülen. Als gemeinsames charakteristisches und notwendiges Strukturelement aromatischer Moleküle gilt ein möglichst planares, cyclisch konjugiertes π -Elektronensystem mit $4n + 2$ Elektronen. Die Bindungslängen im Ring weisen keine Alternanz auf. Die berühmte Regel von Hückel sagt voraus, dass solche Systeme gegenüber den hypothetischen Systemen mit alternierenden Doppelbindungen stabilisiert sind.^[1] Diese Regel lässt sich aus einer MO-Beschreibung der Wellenfunktion der π -Elektronen herleiten. Dies wurde mit Ab-initio-Rechnungen für Benzol sowie für viele polycyclische Arene bestätigt. Für einige Systeme finden manche Rechnungen jedoch bei der delokalisierten Geometrie einen Übergangszustand zwischen zwei lokalisierten Strukturen. Ein bekanntes Beispiel dafür ist 1,6-Methano[10]annulen (MA): Mit den semiempirischen Methoden MNDO, AM1 und PM3 erhält man eine lokalisierte Struktur. Ab-initio-Rechnungen auf SCF-Niveau sagen mit einer einfachen STO-3G-Basis eine delokalisierte Struktur voraus, doch findet man mit umfangreicher Basissätzen wieder einen energetischen Vorteil für die lokalisierte Struktur.^[2] Rechnungen unter Einschluss von Korrelationseffekten (CI oder DFT) lassen die delokalisierte Struktur wieder stabiler erscheinen, doch ist der Energiegewinn ziemlich klein.^[2] Offensichtlich hängt es vom subtilen Wechselspiel verschiedener Faktoren ab, welcher Zustand wirklich der niedrigste ist.

Dieses Verhalten kann mit der Valence-Bond(VB)-Theorie erklären, wenn man die Wellenfunktion Ψ eines Annulens als Superposition zweier Basiszustände ψ_1 und ψ_2 mit lokalisierten Elektronenpaaren und alternierenden Bindungen setzt.

$$\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \quad (1)$$

Dabei sind in ψ_1 gegenüber ψ_2 alle formalen Einfachbindungen und Doppelbindungen im Perimeter vertauscht. Im Fall des Benzols entsprechen diese Basiszustände den beiden Kekulé-Strukturen. Aber auch für andere aromatische Annulene existiert ein entsprechendes Paar mesomerer Grenzstrukturen. Abbildung 1 zeigt diese Strukturen für Benzol und MA. Die Koeffizienten der Wellenfunktion und ihre Energie E erhält man als Lösung der Schrödinger-Gleichung [Gl. (2)].

$$\begin{pmatrix} H_1 & V \\ V & H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (2)$$

[*] Prof. Dr. B. Dick, Dipl.-Chem. R. Seiler
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Regensburg, 93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4488
E-mail: Bernhard.Dick@chemie.uni-regensburg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

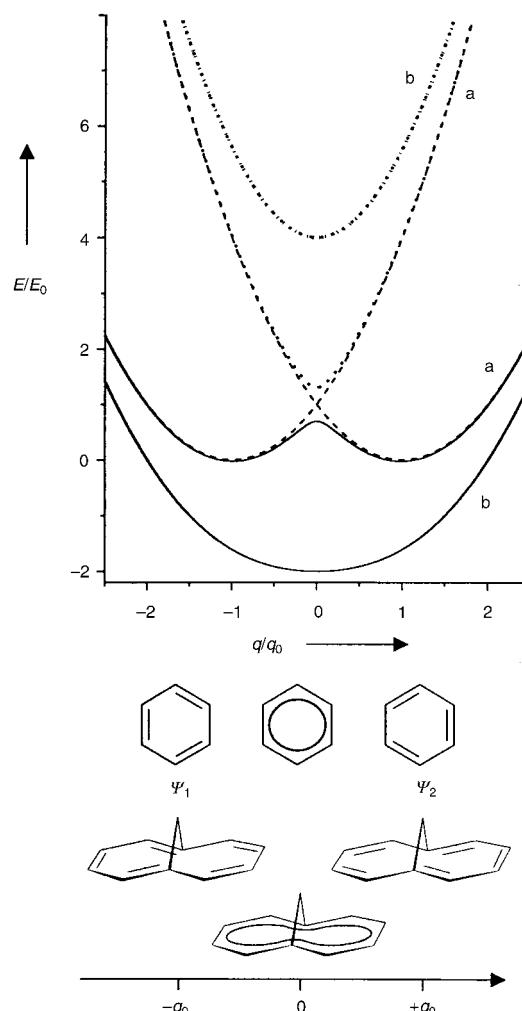


Abbildung 1. Potentialfunktion entlang der Kekulé-Koordinate für ein Annulen mit kleinem Resonanzintegral (a) und mit großem Resonanzintegral (b). Die Kurven der ungekoppelten VB-Strukturen sind gestrichelt, die der elektronisch angeregten Zustände gepunktet dargestellt.

Dabei sind H_1 und H_2 die Erwartungswerte der Energie für die beiden Basiszustände, V ist das Resonanzintegral. Die Erwartungswerte hängen natürlich von der Geometrie des Moleküls ab. H_1 hat sein Minimum bei der einen Kekulé-Struktur, H_2 bei der anderen. Entlang der Koordinate q , welche die beiden bindungsalternierenden Geometrien ineinander überführt, steigen innerhalb der harmonischen Näherung beide Erwartungswerte quadratisch an [Gl. (3) und (4)].

$$H_1 = E_0(q/q_0 + 1)^2 \quad (3)$$

$$H_2 = E_0(q/q_0 - 1)^2 \quad (4)$$

Hierbei beschreiben q_0 und $-q_0$ die lokalisierten Kekulé-Strukturen. Die beiden Parabeln schneiden sich bei der delokalisierten Geometrie, d.h. bei $q=0$ (siehe die gestrichelten Kurven in Abbildung 1). Durch ein nicht verschwindendes Resonanzintegral wird die Entartung bei $q=0$ aufgehoben. Zwei neue Potentialfunktionen entstehen, die dem elektronischen Grundzustand und einem angeregten Zustand zugeordnet werden können. Die Form der Potentialfunktion für den Grundzustand des Moleküls hängt von der Größe des

Resonanzintegrals ab. Für $V < E_0$ hat das Potential zwei Minima bei den lokalisierten Strukturen, im Falle $V > E_0$ existiert nur noch ein Minimum bei der delokalisierten Struktur. Die beiden Fälle sind in Abbildung 1 als die Kurven (a) und (b) gezeigt (jeweils eine durchgezogene Linie für den Grundzustand und eine gepunktete Linie für den angeregten Zustand). Es ist also durchaus denkbar, dass formal der Hückel-Regel gehorchende Moleküle in Wirklichkeit einen lokalisierten Grundzustand haben. Ein Doppelminimumpotential wird etwa für einige homoaromatische Systeme wie Semibullvalen gefunden.^[3]

In Arenen gilt $V > 0$, da beide VB-Wellenfunktionen eine ungerade Zahl von Elektronenpaaren haben.^[4] Die Wellenfunktion Ψ_u des angeregten Zustandes entspricht dann der antisymmetrischen Linearkombination, die im Fall des MA (Punktgruppe C_{2v}) zur irreduziblen Darstellung B_1 gehört. Dieser Zustand entspricht dem L_b -Zustand der MO-Theorie. Der elektronische Übergang vom Grundzustand aus ist entlang der langen Molekülachse polarisiert. Bemerkenswert ist die Voraussage des VB-Modells, dass der elektronisch angeregte Zustand immer delokalisiert sein sollte. In der Tat findet man selbst mit einfachen Basissätzen oder semiempirischen Verfahren für den ersten elektronisch angeregten Zustand von MA immer einen B_1 -Zustand mit delokalizierter Struktur. Ist der Grundzustand ebenfalls delokalisiert, dann sagt das VB-Modell voraus, dass die zur Normalkoordinate q (der so genannten Kekulé-Mode) gehörende Schwingungsfrequenz im Grundzustand niedrig, im angeregten Zustand dagegen sehr hoch sein sollte.

Der elektronische Grundzustand von MA wurde erst kürzlich durch Messung der IR- und Raman-Spektren auf seine Symmetrie hin untersucht.^[5] Auf Grund der guten Übereinstimmung der Frequenzen und Intensitäten mit aufwendigen Ab-initio-Rechnungen (DF/B3LYP, 6-31G**) wurde dem Grundzustand die delokalisierte Struktur mit C_{2v} -Symmetrie zugeordnet. In dieser Punktgruppe sind alle Schwingungen Raman-aktiv, die der Darstellung a_2 sind IR-inaktiv. Allerdings wurde keinerlei Polarisationsinformation gewonnen, die eine Zuordnung der Schwingungen zu einzelnen irreduziblen Darstellungen gestattet hätte.

Hier präsentieren wir Messungen zur Schwingungsstruktur des elektronisch angeregten Zustandes, welche die These einer delokalisierten Geometrie des Grundzustandes bestätigen. Hätte MA im Grundzustand die Doppelminimumstruktur, dann wäre die elektronische Anregung mit einer starken Geometrieveränderung verbunden. Entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip sollte der vertikale Übergang die höchste Intensität haben und der elektronische Ursprung der Absorptionsbande nur schwach sein. Haben dagegen beide Zustände eine delokalisierte Struktur, erwartet man einen intensiven elektronischen Ursprung. Eine eindeutige Aussage erfordert daher ein Spektrum des elektronisch angeregten Zustandes, in dem die einzelnen Vibrationsübergänge aufgelöst sind, sodass Intensität und Symmetrie bestimmt werden können. Der erste elektronische Übergang des MA ist allerdings insgesamt sehr schwach, eine Folge der Pseudo-paritäts-Auswahlregel, die auch für die niedrige Intensität der ersten Bande von Naphthalin verantwortlich ist.^[6] Daher können im Spektrum auch Linien auftreten, die durch Herz-

berg-Teller-Kopplung an höhere elektronische Zustände Intensität gewinnen. Dass solche schwingungsinduzierten Übergänge zum Spektrum beitragen, wurde bereits aus dem Polarisationsgrad geschlossen, der über die Bande hin variiert.^[7] Die Spektren in Lösung und organischen Gläsern bei tiefen Temperaturen sind aber nicht gut genug aufgelöst, um die Vibrationsübergänge voneinander zu trennen. Selbst Messungen in Shpol'skii-Matrizen bei 15 K zeigen noch breite Nullphononenlinien, zu denen noch deutlich breitere Phonenseitenbanden hinzukommen.^[2]

Eindeutig interpretierbare hochauflöste Spektren erhält man an isoliertem ultrakaltem MA in Überschall-Düsenträhen. Ein solches Fluoreszenzanregungsspektrum des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs ist in Abbildung 2 gezeigt. Unter diesen

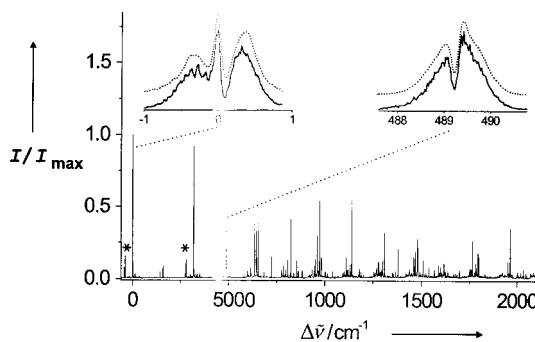


Abbildung 2. Fluoreszenzanregungsspektrum des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von MA in einem Überschall-Düsenträht. Die Rotationseinhüllenden des elektronischen Ursprungs bei $25\,154\text{ cm}^{-1}$ und der vibronischen Bande 489 cm^{-1} oberhalb des Ursprungs sind vergrößert dargestellt. Ein Vergleich mit den simulierten Bandenkonturen, die als gepunktete Kurven oberhalb der experimentellen Banden dargestellt sind, belegt eindeutig die Orientierung der Übergangsmomente. Dieses liegt im Fall des elektronischen Ursprungs entlang der langen Achse, im Fall der vibronischen Bande entlang der kurzen Achse des Perimeters.

Bedingungen zeigen die einzelnen Schwingungsbanden eine Linienbreite von ca. 1 cm^{-1} , entsprechend einer Rotations temperatur von 2 K. Die intensivste Linie ist der langwelligste Übergang, der dem elektronischen Ursprung zugeordnet wird. Doppelresonanzmessungen zeigen, dass einige schwache Linien, die in Abbildung 2 mit Sternchen markiert sind, von einer anderen Spezies herrühren. Dabei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um das Van-der-Waals-Dimer des MA, das sich unter den Bedingungen der Düsenexpansion bildet. Das Spektrum des MA zeigt eine große Zahl von Linien, die sich als Progressionen und Kombinationen von wenigen Fundamentalschwingungen darstellen lassen, welche in Tabelle 1 angegeben sind. Die Schwingungsfrequenzen sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der besten Ab-initio-Rechnung, die zurzeit verfügbar ist.^[2] Durch hochauflöste Messung lässt sich für jede einzelne Bande die Rotationsstruktur bestimmen. Zwei Beispiele sind in Abbildung 2 gezeigt. Aus der charakteristischen Struktur dieser Banden lässt sich zeigen, dass der elektronische Ursprung bei $25\,154\text{ cm}^{-1}$ entlang der langen Achse des Perimeters polarisiert ist. Die elektronische Wellenfunktion des angeregten Zustandes gehört daher zur irreduziblen Darstellung B_1 der Punktgruppe C_{2v} . Zu dieser Darstellung gehört auch die angeregte Wellenfunktion im oben diskutierten VB-Modell. Der erste Übergang des Naphthalins

Tabelle 1. Wellenzahlen der Schwingungen (in cm^{-1}) in den irreduziblen Darstellungen a_1 und a_2 für den elektronisch angeregten Zustand.

Theorie	a_1	a_2	
	Experiment	Theorie ^[a]	Experiment ^[b]
186	159	161	143
354	318	387	350
506	477	539	489
700	643	782	725
720	655	940	856
869	824	967	947
929	884	1133	1142
998	975	1299	1301
1315	1310 ^[c]	1405	1379
1479	1479	1593	1590
1577	1568	1714	1698
1631	1617		
1680	1669		

[a] CAS-Ab-initio-Rechnung mit 6-31G Basis.^[2] [b] Diese Arbeit. [c] Diese Linie fällt zusammen mit dem $\Delta n = 2$ Übergang der Mode bei $\nu = 655 \text{ cm}^{-1}$.

ist ebenfalls entlang der langen Molekülachse polarisiert. Vibronische Banden mit derselben Polarisation entsprechen totalsymmetrischen Schwingungen (irreduzible Darstellung a_1). Die vibronische Bande bei 489 cm^{-1} ist entlang der kurzen Achse polarisiert und muss daher einer Schwingung mit a_2 -Symmetrie zugeordnet werden.

Eine quantitative Analyse der Bandenformen liefert Rotationskonstanten für S_0 und S_1 . Die sehr gute Übereinstimmung mit den Rotationskonstanten für die Ab-initio-optimierte (MP2/6-31G) Geometrie von S_0 ist ein weiterer Hinweis auf die delokalisierte Struktur. Aus den Rotationskonstanten lässt sich die Bandenform für vibronische Übergänge berechnen, die senkrecht zum Perimeter polarisiert sind. Banden mit dieser Form, die zu Schwingungen von b_1 -Symmetrie gehören würden, werden nicht beobachtet. Auch dies stützt die These von der delokalisierten Geometrie, denn hätte MA im Grundzustand alternierende Bindungen, dann müsste eine Progression in der Kekulé-Mode auftreten, die b_1 -Symmetrie hat. Es werden aber nur Progressionen in zwei Moden mit den Wellenzahlen 318 cm^{-1} und 655 cm^{-1} beobachtet. Die Rotationsstruktur der Linien zeigt, dass beide Moden totalsymmetrisch sind. Die Geometrieveränderung lässt sich also im Wesentlichen in diesen beiden Koordinaten beschreiben, wobei die Symmetrie des Moleküls erhalten bleibt. In allen Progressionen nehmen die Intensitäten mit steigender Energie monoton ab. Der elektronische Ursprung ist die intensivste Bande im gesamten Spektrum. Die Geometrieveränderung ist daher kleiner als die Auslenkung eines klassischen harmonischen Oszillators bei der Nullpunktsenergie, andernfalls würden die Intensitäten mit steigender Quantenzahl zunächst ansteigen. Der elektronische Grundzustand hat also dieselbe Symmetrie und fast dieselbe Geometrie wie der elektronisch angeregte Zustand. Da für letzteren nur die delokalisierte Struktur in Frage kommt, muss diese Struktur auch dem Grundzustand zugeschrieben werden.

Experimentelles

MA wurde nach der Methode von Vogel und Roth^[8] synthetisiert und durch Destillation gereinigt. Ultrakalte Düsenstrahlen wurden durch Expansion eines Gemisches von MA (1.3 mbar) mit dem Trägergas Helium

(2 bar) durch eine gepulste Düse von 0.5 mm Durchmesser erzeugt. Zur Fluoreszenzanregung diente ein Farbstofflaser, der von einem Excimerlaser gepumpt wurde. Für die Doppelresonanzmessungen wurde ein zweites Farbstofflaser/Excimerlaser-Paar verwendet. Die Laserbandbreite (FWHM) betrug 0.2 cm^{-1} für die Übersichtsspektren. Für die Vermessung der Rotationsstrukturen wurde die Bandbreite mit einem Etalon im Laserresonator auf 0.1 cm^{-1} reduziert.

Eingegangen am 8. Juni 2001 [Z17252]

- [1] E. Hückel *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204–286; P. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**.
- [2] L. Catani, C. Gellini, P. R. Salvi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1945–1953.
- [3] R. V. Williams, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 227–235.
- [4] S. Zilberg, Y. Haas, *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *71*, 133; S. Zilberg, Y. Haas, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10843–10850.
- [5] C. Gellini, P. R. Salvi, E. Vogel, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3110–3116.
- [6] R. Pariser, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 250–268.
- [7] H. J. Dewey, H. Deger, W. Fröhlich, B. Dick, K. A. Klingensmith, G. Hohneicher, E. Vogel, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6412–6417.
- [8] E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 228–229; E. Vogel, W. Klug, A. Breuer, *Org. Synth. Coll.* **1987**, *6*, 731–736.

Silynes ($\text{RC}\equiv\text{SiR}'$) and Disilynes ($\text{RSi}\equiv\text{SiR}'$): Why Are Less Bonds Worth Energetically More?**

David Danovich, François Ogliaro, Miriam Karni, Yitzhak Apeloig,* David L. Cooper,* and Sason Shaik*

Dedicated to Professor Zvi Rappoport
on the occasion of his 65th birthday

Since the first isolation in 1981 of stable silaethylene^[1] and disilene^[2] a variety of new compounds containing doubly bonded silicon have been synthesized and their chemistry

[*] Prof. Y. Apeloig, Dr. M. Karni
Department of Chemistry and
The Lise Meitner-Minerva Center for Computational Quantum
Chemistry
Technion-Israel Institute of Technology, 32000 Haifa (Israel)
Fax: (+972) 4-8294601
E-mail: chrapel@techunix.technion.ac.il

Dr. D. L. Cooper
The Department of Chemistry
University of Liverpool
P.O. Box 147, Liverpool L69 7ZD (UK)
Fax: (+44) 151-794-3588
E-mail: dlc@liv.ac.uk

Prof. S. Shaik, Dr. D. Danovich, Dr. F. Ogliaro
The Department of Organic Chemistry and
The Lise Meitner-Minerva Center for
Computational Quantum Chemistry
The Hebrew University, 91904 Jerusalem (Israel)
Fax: (+972) 2-6584680
E-mail: sason@yfaat.ch.huji.ac.il

[**] The research is supported by an Israel Science Foundation (ISF) and a Niedersachsen grant (to S.S.), by a U.S.–Israel Binational Science Foundation (BSF) grant (to Y.A.) and by the Minerva Foundation. S.S. and F.O. thank the European Union for a Marie Curie Fellowship (Contract number: MCIF-1999-00145). S.S. and D.D. thank P.C. Hiberty for the helpful advice.