

# Die elektronischen Eigenschaften von Diradikalen

Von Lionel Salem und Colin Rowland<sup>[\*]</sup>

Eine Übersicht über die Definitionen von Diradikalen führt die Autoren dazu, diese als Systeme mit zwei einsamen Elektronen in entarteten oder nahezu entarteten Molekülorbitalen zu beschreiben. Die Form der Wellenfunktion für die beiden einsamen Elektronen hängt davon ab, ob das Diradikal homo- oder heterosymmetrisch ist. Sowohl für diese beiden Fälle als auch für den dazwischenliegenden „nicht-symmetrischen“ Fall werden Energieschemata angegeben. Das Ausmaß an zwitterionischem Charakter in Diradikalzuständen wird ebenfalls untersucht. Nach einer Diskussion der Spinumkehr (intersystem crossing) zwischen Singulett- und Triplett-diradikalzuständen durch Spin-Bahn-Kopplung und andere Mechanismen werden die Elektronenmatrixelemente für die Spin-Bahn-Kopplung berechnet und numerisch für Modellfälle ausgewertet. Das ermöglicht die Aufstellung allgemeiner Regeln für günstige (elektronische) Spinumkehr. Bei 1,3- oder 1,4-Diradikalen dürfte sie so wirksam wie bei Aromaten sein. Die Rolle der Elektron-Kern-Hyperfeinwechselwirkung beim Mischen von Singulett- und Triplettzuständen, besonders im CIDNP, wird ebenso wie die Frage besprochen, ob Diradikale tatsächlich als Nebenminima auf Potentialenergiehyperflächen auftreten. Neuere quantenmechanische Berechnungen führen zu flachen Singuletthyperflächen ohne signifikante Minima.

## 1. Einleitung: Was ist ein Diradikal?

In diesem Bericht sollen die qualitativen und quantitativen Eigenschaften solcher Molekülspezies untersucht werden, die Organiker als Diradikale bezeichnen. Mit dem in jüngster Zeit erreichten Fortschritt im Verstehen konzentrierter Reaktionen<sup>[1]</sup> nahm auch das Interesse an der Chemie von Spezies mit nicht-konzertiertem Verhalten<sup>[2]</sup> zu. Es ist zwar, wie wir noch sehen werden, schwierig, die Abgrenzung der „Diradikal“-Familie streng zu definieren, doch lassen sich grundlegende elektronische Eigenschaften anführen, die typisch für diese Familie sind (Abschnitt 1). Anschließend untersuchen wir nacheinander die Wellenfunktionen von Diradikalen und das Verhältnis von kovalentem zu ionischem Charakter (Abschnitt 2), allgemeine Regeln für die durch Spin-Bahn-Kopplung induzierte Spinumkehr (intersystem crossing) zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand (als Funktion der Geometrie) und andere Mischungsmechanismen (Abschnitt 3), und schließlich werden die kinetischen und thermochemischen Befunde den quantenmechanischen Befunden für die Existenz von Diradikalen als „Zwischenstufen“, d. h. metastabile Spezies in Nebenminima auf der Potentialenergiehyperfläche, gegenübergestellt (Abschnitt 4).

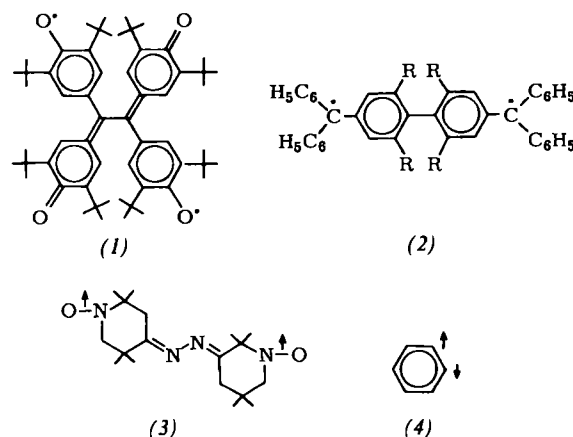
Die Bezeichnung Diradikal wurde im allgemeinen ziemlich frei zur Beschreibung von Systemen verwendet, die formal mit zwei ungepaarten Elektronen dargestellt werden können. Genauer gesehen enthält dieses Konzept eine große Vielfalt von Spezies und hängt das Ausmaß des „Nicht-paarens“ von der Art des gerade ausgeführten Experimentes ab.

[\*] Prof. Dr. L. Salem und Dr. C. Rowland  
Laboratoire de Chimie Théorique, Centre Scientifique d'Orsay  
Université de Paris-Sud  
F-91 Orsay (Frankreich)

Das Laboratoire de Chimie Théorique ist auch Teil des dem CNRS angeschlossenen Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements.

### 1.1. „Zwei einsame, weit voneinander entfernte Elektronen“

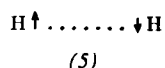
Der ESR-Analytiker könnte mit „Diradikal“ streng jede Spezies bezeichnen, die ein eher für zwei Dublettzustände als für einen Triplettzustand charakteristisches ESR-Spektrum liefert. Das trifft zu, wenn die Wechselwirkung zwischen den einsamen Elektronen kleiner ist als die Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Spin des einsamen Elektrons und den Kernspins. Auf diese Weise entgeht sie der Messung durch die ESR-Methode (siehe Abschnitt 3.5). Die Elektronenwechselwirkung läßt sich am einfachsten dadurch bis zu diesem Ausmaß schwächen, daß die beiden Elektronen sehr weit auseinandergerückt werden. Beispielsweise zeigt Bisgalvinoxyl (1) ein ESR-Spektrum, das für zwei Dublettzustände charakteristisch ist<sup>[3]</sup>.



Tschischibabins Kohlenwasserstoff<sup>[4]</sup> (2) (R = H) hielt man lange Zeit für die Grenze zwischen dem einen Fall, bei dem das System durch zwei Dublettzustände beschrieben werden kann, und dem anderen, bei dem die Wechselwirkung für wohldefinierte Triplett- und Singulettzustände

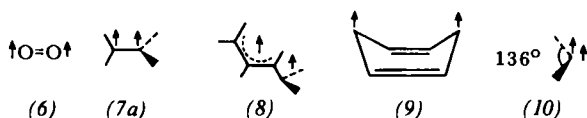
ausreicht. Die beiden Elektronen beeinflussen sich gegenseitig schwach über eine kleine restliche Konjugation. Dagegen ist im Nitroxid (3) die Wechselwirkung der einsamen Elektronen bereits größer als die Hyperfeinwechselwirkung, und das ESR-Spektrum entspricht einem ausgeprägten Triplettzustand<sup>[5]</sup>. Im *o*-Dehydrobenzol (4) schließlich treten die einsamen Elektronen so stark in Wechselwirkung, daß der Grundzustand wahrscheinlich am besten als Singulett mit abgeschlossener Schale beschrieben wird<sup>[6]</sup>.

In diesem Gedankengang wäre das einfachste aller Diradikale ein stark gedehntes H<sub>2</sub>-Molekül (5).



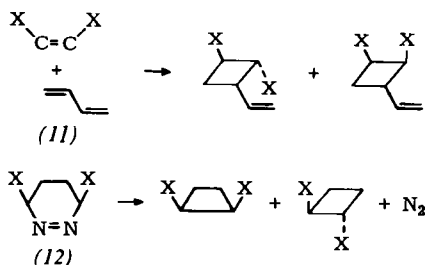
## 1.2. „Zwei einsame Elektronen mit parallelen Spins“

In einer anderen üblichen Vorstellung über ungepaarte Elektronen werden ihnen parallele Spins zugeordnet. Es wurde vor langer Zeit vorgeschlagen<sup>[7]</sup>, daß die für die Phosphoreszenz verantwortlichen <sup>1</sup>Triplettzustände mit den diradikalischen Spezies identisch sein sollten, die den Organikern vertraut sind. Triplett-diradikale wurden für unzählige photochemische Reaktionen herangezogen<sup>[2c]</sup>. Hervorragende Triplett-diradikale sind Sauerstoff (6), der Grundzustand des verdrehten Äthylens<sup>[8]</sup> („Dimethylen“) (7a), die niedrigsten  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Triplettzustände der Diene (8) und des Benzols (9) sowie der Grundzustand des Methylens<sup>[9]</sup> (10).

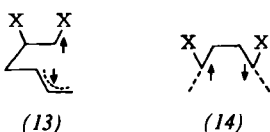


## 1.3. „Unpolare bifunktionelle Spezies, bei denen die Konfiguration durch interne Rotation verlorengeht“

Der Organiker erkennt im allgemeinen ein Diradikal<sup>[2b]</sup> am Verlust der Konfiguration, wie er in den angegebenen Reaktionen der Moleküle (11) und (12) eintritt.

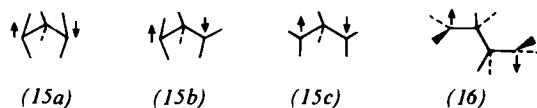


Ein vollkommener Konfigurationsverlust wie der oben angedeutete würde die Bildung von Zwischenstufen wie (13) oder (14) bedingen, in denen die Rotation um die endständigen Einfachbindungen



schneller ist als die Knüpfung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Tatsächlich wird das Ausmaß, in dem sich das Verhältnis der entstandenen Isomeren dem Verhältnis 1:1 nähert, oft dazu benutzt, den Anteil des diradikalischen Weges an der Reaktion zu ermitteln – obwohl bekannt ist<sup>[2b]</sup>, daß ein Diradikal auch unter Erhaltung der Konfiguration gebildet werden kann, wenn eine hohe sterische Barriere der internen Rotation entgegensteht. Triplett-diradikale, bei denen sich ein Spin vor dem Schließen der Bindung umkehren muß, werden oft als Bezugssysteme für den Konfigurationsverlust gewählt. Von Singulett-diradikalen erwartet man, daß sie zumindest einige Facetten des Verhaltens von Triplett-diradikalen aufweisen.

Typische Diradikale, die aus dieser Familie herangezogen wurden, sind Trimethylen (15) – in mehreren möglichen Geometrien<sup>[10–14][\*]</sup> – Tetramethylen<sup>[15]</sup> (16), 1-Hexenyl (13), usw.



## 1.4. Einschränkungen der bisherigen Betrachtungsweise

Die angegebenen Definitionen enthalten alle ein gewisses Maß an Willkür. Was den ersten Gesichtspunkt betrifft, sind natürlich die beiden Elektronen in vielen Fällen nicht völlig ungekoppelt; sie bewahren eine schwache restliche Wechselwirkung. Die angemessenen Zustände sind dann das Singulett-Triplett-Paar. Ferner ist es zur Erlangung einer derart schwachen Wechselwirkung nicht notwendig, daß die Elektronen weit voneinander entfernt sind. Um 90° verdrehtes Singulett-Äthylen (7b) ist dafür ein treffendes Beispiel. Die Entfernung scheint deshalb kein nützliches Kriterium zu sein.

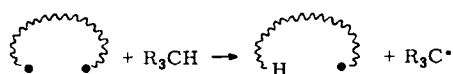


Diradikale auf einen einzigen Spinzustand zu beschränken – der zweite Gesichtspunkt – ist ebenfalls eine schwerwiegende Einschränkung. Singulett-diradikale verhalten sich ebenso gut bifunktionell wie Triplett-diradikale, obwohl die erstgenannte Spezies im allgemeinen eine viel kürzere Lebensdauer hat. Schließlich ist auch der dritte Gesichtspunkt willkürlich, insofern als er das Verhalten der Zwischenstufe aufgrund einer Beobachtung an den Reaktionsprodukten beschreibt. Grenzfälle, in denen die Verteilung der Isomeren zwischen der für einen konzertierten Ablauf und der für einen diradikalischen Prozeß erwarteten liegt, werden oft im Sinne zweier konkurrierender Reaktionswege erklärt, während sie möglicherweise das Verhalten einer einzelnen Spezies widerspiegeln, bei der zwei Elektronen nur teilweise ungepaart sind.

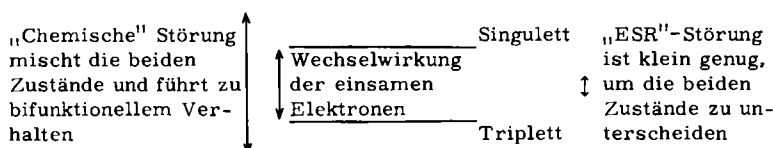
Versuchen wir deshalb einmal, die gemeinsamen Merkmale der bis jetzt beschriebenen Diradikalspezies zusammen-

[\*] Die Rolle dieser verschiedenen diradikalischen Konfigurationen in den geometrischen und optischen Isomerisierungsreaktionen des Cyclopropan ist bewiesen und der Übergangszustand für geometrische Isomerisierung ist beschrieben in [14].

zustellen. In nur einem extremen Fall – dem Molekül (1) – bleibt zwischen den einsamen Elektronen wirklich keine Wechselwirkung. Eine solche Spezies ist ein echtes „Doppelradikal“<sup>[\*]</sup> in dem Sinne, daß die ESR-spektroskopisch gefundenen Spinzustände eher den getrennten Elektronen (Dubletts) als dem Paar (Singulett und Triplett) zugehören. Bei den allermeisten Systemen jedoch – (3)–(16) – reicht die Wechselwirkung der einsamen Elektronen zumindest dafür, daß deutlich zwei Zustände mit der Elektron-Kern-Hyperfeinsonde der ESR-Spektroskopie erkannt werden. Gleichzeitig erwartet man von der Wechselwirkung, nicht so groß zu sein, daß grobe chemische Störungen (z.B. die Annäherung eines Reaktanten) die beiden Zustände völlig unterscheiden werden. Vielmehr wird die chemische Störung aus den beiden Zuständen eine „Mischung“ mit typisch bifunktionellem Verhalten erzeugen. Beispielsweise führt die Störung durch  $R_3CH$  in der Abstraktionsreaktion



zu zwei gänzlich ungekoppelten einsamen Elektronen. Dieses Nichtkoppeln kommt durch Mischen des Singulett- und des Triplettzustandes des ursprünglichen Diradikals zustande, das zu zwei Dublettzuständen führt. Schema 1 faßt die relativen Größen der verschiedenen Wechselwirkungen zusammen.



Schema 1. Relative Größen der Wechselwirkungen.

Somit haben die Systeme (3) bis (16) als gemeinsames Merkmal zwei Elektronen mit schwacher Wechselwirkung (fast unabhängig voneinander). Ferner sind sie dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Elektronen ähnliche Energie haben. Diese Eigenschaften scheinen beide für ein System erforderlich zu sein, damit sich in ihm zwei Radikalzentren tatsächlich so verhalten können, als wären sie unabhängig und gleich reaktiv gegenüber einem äußeren Reagens. Wir werden nun versuchen, ein besseres theoretisches Verständnis für diese Eigenschaften zu vermitteln.

### 1.5. Ein Bild mit lokalisierten Orbitalen

Am einfachsten läßt sich das Paar der einsamen Elektronen dadurch beschreiben, daß man jedes der beiden Elektronen einem *lokalisierten* (z.B. Atom-)Orbital zuteilt.  $\phi_A$  bzw.  $\phi_B$  seien die von den beiden Elektronen besetzten lokalisierten Orbitale. Diese Orbitale können, wie Abbildung 1 zeigt, auf verschiedene Arten miteinander in Wechselwirkung treten: durch ein schwaches Einelektron-Überlappungsintegral  $S_{AB}$  oder durch ein Zweielektronen-Austauschintegral<sup>[\*\*]</sup>  $K_{AB}$ . Fall 1 tritt beim Fläche-gegen-

[\*] Das Molekül (2) mit  $R = Cl$  ist ebenfalls ein Doppelradikal [16].

[\*\*] Es gibt eine Zweielektronen-Coulomb-Wechselwirkung, aber sie unterscheidet nicht zwischen Triplett und Singulett. Die Integrale betragen  $S_{AB} = \int \phi_A \phi_B d\tau$  und  $K_{AB} = \int \phi_A(1) \phi_B(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_A(2) \phi_B(2) d\tau_1 d\tau_2$ .

Fläche-Trimethylen (15a) und beim Fläche-gegen-Fläche-Tetramethylen (16a)<sup>[15]</sup> auf. Entsprechend kommt Fall 2

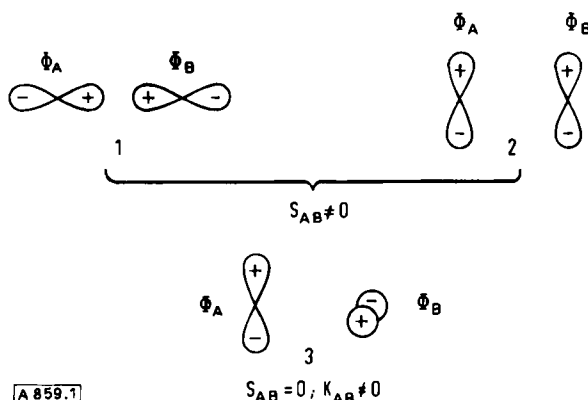


Abb. 1. Ein- und Zweielektronen-Wechselwirkungen zwischen einsamen Elektronen in  $\phi_A$  und  $\phi_B$ . Fälle 1 bis 3 siehe Text.

beim Kante-gegen-Kante-Trimethylen (15c) und beim Kante-gegen-Kante-Tetramethylen (16c)<sup>[17]</sup> vor. Fall 3, bei dem die Wechselwirkung bielektronischer Natur ist, tritt bei (7) oder (15b) auf.



In allen Fällen bleibt deshalb eine schwache Wechselwirkung zwischen den beiden einsamen Elektronen erhalten. Die Art der Wechselwirkung (Einelektron- oder Zweielektronen-) ist irrelevant, soweit es sich um den diradikalischen Charakter handelt – obwohl sich das chemische Verhalten von Fall zu Fall ändern wird.

Dieses einfache Bild von schwach aufeinander wirkenden einsamen Elektronen vergleichbarer Energie geht verloren:

1. wenn das Überlappungsintegral  $S_{AB}$  zu groß wird (wenn eine Bindung entsteht)
2. wenn die Energiedifferenz zwischen  $\phi_A$  und  $\phi_B$  zu groß ist (wenn sich ein lokalisiertes Elektronenpaar im niedrigeren Orbital bildet).

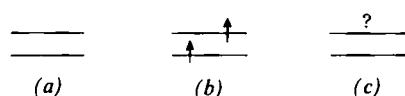
Diese Punkte werden in Abschnitt 1.6 (siehe Abb. 2) weiter entwickelt.

### 1.6. Ein Bild mit delokalisierten Orbitalen: „Zwei einsame Elektronen in entarteten oder nahezu entarteten Molekülorbitalen“

Im voranstehenden Abschnitt entwarfen wir ein klassisches Bild zweier einsamer Elektronen mit schwacher Wechselwirkung, die in zwei Atomorbitalen lokalisiert waren. Die Größe der Wechselwirkung wurde mit  $K$  oder  $S$  gemessen. Diese Werte hängen sehr empfindlich von der Geometrie

ab, und es gibt keine einfache Möglichkeit, Grenzwerte für S und schließlich K zu definieren, bei deren Überschreitung der diradikalische Charakter verlorengeht. Ein brauchbares Maß für solche Wechselwirkungen, das jede Beziehung zur Geometrie vermeidet, beruht auf energetischen Betrachtungen. Dieses Maß ergibt sich aus dem Energieunterschied zwischen den von den beiden Elektronen besetzten Molekülorbitalen oder zwischen dem niedrigsten Triplett- und dem niedrigsten Singulettzustand.

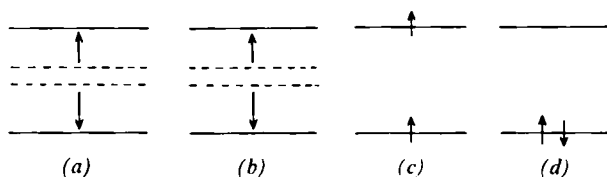
In den Abschnitten 2.1 und 2.2 werden wir sehen, daß die Fälle 1 bis 3 bequem mit einem Bild beschrieben werden können, in dem die einsamen Elektronen auf ein Paar von Molekülorbitalen verteilt sind, die im allgemeinen über  $\phi_A$  und  $\phi_B$  delokalisiert (Abschnitt 2.1), manchmal aber auch nahezu lokalisiert sind (Abschnitt 2.2). Wenn die Überlappung zwischen  $\phi_A$  und  $\phi_B$  sehr gering ist und wenn die lokalen Energien  $E_A$  und  $E_B$  von  $\phi_A$  und  $\phi_B$  fast gleich sind, dann sind die beiden Orbitale entartet oder fast entartet (Schema 2)<sup>[18][19]</sup>.



Schema 2. (a) Nichtbindende Molekülorbitale; (b) Triplett; (c) Singulett [ $\uparrow\uparrow$ ].

Die niedrigsten Zustände des Systems sind ein Triplett-Singulett-Paar mit nahezu gleichen Energien<sup>[\*\*]</sup>. Beide Zustände beschreiben das Diradikal; sie unterscheiden sich nur in der Art der Elektronenspin Kopplung. Wenn die Trennung der Molekülorbitale hinreichend klein ist, dann verlangt die Hundsche Regel, daß das Triplett der Grundzustand ist.

Wenn nun die Überlappung zwischen  $\phi_A$  und  $\phi_B$  zunimmt, verlieren die beiden Molekülorbitale ihren nichtbindenden Charakter: Eines wandelt sich in ein bindendes Orbital um und wird gesenkt, während das andere in ein antibindendes übergeht und angehoben wird. Eine Senkung der lokalen Energie  $E_A$  unter gleichzeitiger Anhebung von  $E_B$  würde ähnliche Folgen haben: Ein Molekülorbital nimmt im wesentlichen  $\phi_A$ -Charakter an und wird stabilisiert, während das andere angehoben wird (Schema 3).



Schema 3. (a) Zunehmende Überlappung; (b) zunehmender Unterschied der lokalen Energien; (c) Triplett; (d) Singulett.

[\*] Das niedrigere der beiden Molekülorbitale braucht nicht dasjenige zu sein, bei dem  $\phi_A$  und  $\phi_B$  positiv überlappen. Die negative Kombination kann infolge von Wechselwirkungen durch Bindungen hindurch stabilisiert sein [18].

[\*\*] Im Triplettzustand ist jedes Orbital natürlich von einem Elektron besetzt. Der Singulettzustand ist jedoch im allgemeinen eine Mischung von zwei (Abschnitt 2.1) oder drei (Abschnitt 2.3) Konfigurationen. Nur in seltenen Fällen läßt sich das niedrigste Singulett durch eine einzige Konfiguration beschreiben (Abschnitt 2.2).

In beiden Fällen verursacht die herbeigeführte Aufspaltung eine Umkehrung in der Reihenfolge der Zustände. Der Triplettzustand wird angehoben, während das System danach strebt, als Grundzustand die Singulettkonfiguration mit abgeschlossener Schale anzunehmen, in der die beiden Elektronen im niedrigeren Orbital gepaart sind. Die Natur der Singulettwellenfunktion ändert sich somit fortschreitend von „offener Schale“ zu „abgeschlossener Schale“. Abbildung 2 zeigt die Veränderung der Zustandsenergien für beide Fälle. Im Fall (a) – Zunahme der Überlappung – erlangt der Singulettzustand kovalenten Bin-

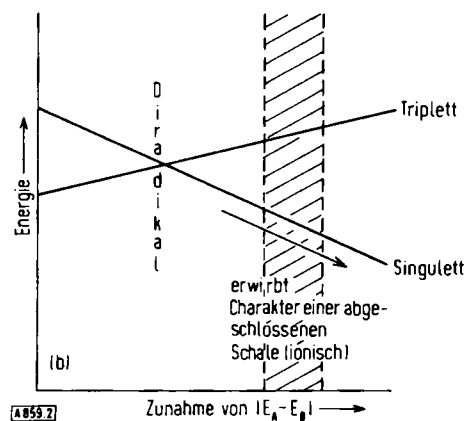
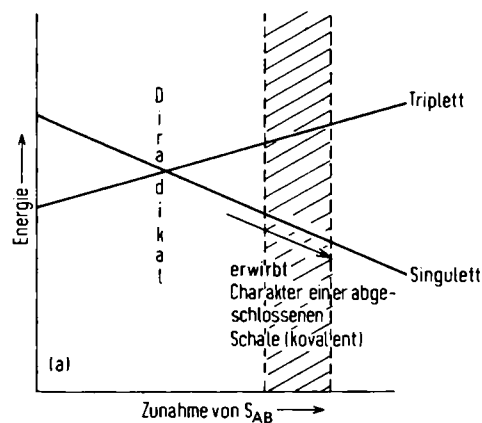


Abb. 2. Energien des Triplett-Singulett-Paares mit zunehmender Molekülorbitalaufspaltung. Fälle (a) und (b) siehe Text.

dungscharakter; im Fall (b) – Zunahme des Unterschiedes der lokalen Energie – erhält der Singulettzustand ionischen Charakter.

Mit dem Fortschreiten auf der x-Achse beider Diagramme geht der diradikalische Charakter verloren. Der Bereich, in dem das Triplett stark destabilisiert und das Singulett zu einer abgeschlossenen Schale wird, ist natürlich schlecht definiert (schraffierter Bereich). Es ist vernünftig, den eigentlichen diradikalischen Bereich auf den Teil des Diagramms zu beschränken, in dem der Abstand zwischen Triplett und Singulett klein ist und a fortiori, in dem die Molekülorbitale nahe genug beieinander liegen<sup>[19][\*\*]</sup> (siehe auch Abschnitt 1.4).

[\*\*] G. R. Freeman [19] hat einen Maximalwert von  $kT$  für den Energieunterschied zwischen Singulett und Triplett vorgeschlagen.

Wir möchten betonen, daß starke Überlappung zwischen  $\phi_A$  und  $\phi_B$ , wobei das Singulett deutlich unter dem Triplett liegt, einen Diradikalcharakter sogar im Triplettzustand ausschließt. Man denke z. B. an planares Triplett-Äthylen (7c). Wegen der großen Überlappung zwischen den p- $\pi$ -Atomorbitalen ist das bindende Molekülorbital ( $\phi_A + \phi_B$ )



viel stabiler als das antibindende Orbital ( $\phi_A - \phi_B$ ). Im Triplettzustand ist jedes Orbital mit einem Elektron besetzt, so daß das antibindende Elektron viel labiler sein sollte als das bindende. Ein solches System ist bestenfalls eine Vorstufe zu einem Diradikal, da ja das stabilere Elektron erst nach einem einleitenden Schritt unter Beteiligung des angeregten Elektrons reagieren dürfte. Es mag schwierig sein, sich das Triplett-Äthylen in einigen Phasen seiner Torsionsschwingung [(7a)], nicht aber in anderen [(7c)] als Diradikal vorzustellen<sup>[\*]</sup>. Offensichtlich kann sich jedoch (7a) bifunktionell verhalten, (7c) dagegen nur monofunktionell. Entsprechend sind H<sub>2</sub> und Li<sub>2</sub> in einigen Phasen gewisser Streckschwingungen Systeme mit abgeschlossenen Schalen und in anderen offenschaligen Diradikale. Es ist auch zweifelhaft, ob Cyclobuten im Triplettzustand bifunktionelles Verhalten der in Abschnitt 1.3 beschriebenen Art zeigen wird. Sogar die beiden einsamen Elektronen in einem stark gewinkelten ( $\approx 90^\circ$ ) Triplett-Methylen [vgl. (10)] würden nicht mehr in gleichem Maße zur Verfügung stehen, und man könnte lange erörtern, ob es angebracht ist, ein solches System als Diradikal zu bezeichnen. Die charakteristischen elektronischen Eigenschaften von Diradikalen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

#### 1. Beschreibung mit lokalisierten Orbitalen

a) Schwache, aber von Null verschiedene Wechselwirkung zwischen den einsamen Atomorbitalen (*fast voneinander unabhängige* Elektronen).

b) Ähnliche Energie der einsamen Atomorbitale (*in gleichem Maße verfügbare* Elektronen).

#### 2. Beschreibung mit delokalisierten Orbitalen

a) Entartete oder fast entartete Molekülorbitale für die einsamen Elektronen

b) Ein Paar niedrigster Triplett- und Singulettzustände („diradikalische“ Zustände) mit geringer Trennung. Diradikalische Zustände treten entweder in Paaren oder überhaupt nicht auf.

Im folgenden sollte sich der Organiker ständig daran erinnern, daß *Diradikale über Zustände und Zweielektroneneigenschaften beschrieben werden und nicht über Orbitale und Einelektroneneigenschaften*. Das Einelektronmodell reicht nicht mehr aus (Abschnitt 2). Ferner können diese Zustände stark verzerrte Molekülgeometrien, d. h. nicht unbedingt stabile Minima sein (Abschnitt 4).

[\*] Dieser Umstand wurde von G. S. Hammond humorvoll als „häßliche Tatsache“ bezeichnet; persönliche Mitteilung an die Autoren, 1970.

## 2. Wellenfunktionen für Diradikale. Gegenüberstellung von kovalentem und zwitterionischem Charakter

Wir wenden uns jetzt der genauen quantenmechanischen Beschreibung von Diradikalen zu. Diese Beschreibung ist relativ einfach in der „Valenzstruktur“-Näherung: Für zwei in  $\phi_A$  und  $\phi_B$  lokalisierte einsame Elektronen sind die Wellenfunktionen:

$$\begin{aligned} \text{Singulett: } & (2 + 2S_{AB}^2)^{-\frac{1}{2}} [\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2)] \\ \text{Triplett: } & (2 - 2S_{AB}^2)^{-\frac{1}{2}} [\phi_A(1)\phi_B(2) - \phi_B(1)\phi_A(2)] \end{aligned} \quad (1)$$

Entsprechend existieren zwei ionische Zustände, die zur Beschreibung von Zwitterionen dienen können:

$$\begin{aligned} & (2 + 2S_{AB}^2)^{-\frac{1}{2}} [\phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2)] \\ & (2 - 2S_{AB}^2)^{-\frac{1}{2}} [\phi_A(1)\phi_A(2) - \phi_B(1)\phi_B(2)] \end{aligned} \quad (2)$$

Weitaus die meisten quantitativen Berechnungen von Molekülsystemen beruhen jedoch auf Molekülorbitalen. Es ist deshalb nützlich, die geeigneten Diradikalwellenfunktionen im Rahmen der Molekülorbitaltheorie zu gewinnen. Die Hauptschwierigkeit ergibt sich aus der Notwendigkeit, mehrere Molekülorbitalkonfigurationen zu überlagern<sup>[20]</sup>, um Funktionen wie (1) oder (2) zu erhalten. Wir werden nacheinander drei Grenzfälle untersuchen.

### 2.1. Homosymmetrische Diradikale

Wir bezeichnen ein Diradikal als „homosymmetrisch“, wenn die Orbitale  $\phi_A$  und  $\phi_B$  durch ein Symmetrieelement (Achse oder Ebene) verknüpft sind. Die beiden Orbitale können sich überlappen [(4), (5), (15a), (15c), (16a), (16c)] oder zueinander orthogonal sein [(7a), (7b)]. In beiden Fällen sind die normierten Molekülorbitale

$$\begin{aligned} \psi_+ &= (\phi_A + \phi_B)/\sqrt{2 + 2S_{AB}} \\ \psi_- &= (\phi_A - \phi_B)/\sqrt{2 - 2S_{AB}} \end{aligned} \quad (3)$$

in einer ersten Näherung, in der nur die durch den Raum hindurch ausgeübte Wechselwirkung von  $\phi_A$  und  $\phi_B$  betrachtet wird (<sup>18</sup>, vgl. Fußnote<sup>[\*]</sup> auf S. 89). Gl. (3) ermöglicht die Konstruktion der drei Konfigurationen<sup>[\*\*]</sup>

$$\psi_+^2, \psi_+ \psi_- \text{ und } \psi_-^2$$

Die erste und die dritte Konfiguration entsprechen Spinzuständen eines Singulets. Für die Konfiguration  $\psi_+ \psi_-$  wollen wir im einzelnen angeben, ob der Spinzustand ein Singulett (<sup>1</sup> $\psi_+ \psi_-$ ) oder ein Triplett (<sup>3</sup> $\psi_+ \psi_-$ ) ist. Die räumliche Symmetrie dieser drei Konfigurationen bezüglich des Symmetrieelementes, das  $\phi_A$  mit  $\phi_B$  verknüpft, ist in der angegebenen Reihenfolge +, – und +. Das Triplett besitzt die räumliche Symmetrie –.

[\*\*] Im folgenden wird die Bezeichnung  $\psi_+^2$  sowohl für die konventionelle Konfiguration als auch für die Singulettwellenfunktion  $|\psi_+ \psi_+|$  verwendet. Im Fall der offenschaligen Konfiguration  $\psi_+ \psi_-$  verwenden wir die Bezeichnungen <sup>1</sup> $\psi_+ \psi_- \equiv (|\psi_+ \psi_-| + |\psi_- \psi_+|)/\sqrt{2}$  und <sup>3</sup> $\psi_+ \psi_- \equiv (|\psi_+ \psi_-| - |\psi_- \psi_+|)/\sqrt{2}$ .

Die Konfiguration  $\psi_+^2$  ist eine gute Beschreibung der Funktion für den unteren Singulettzustand, wenn  $\phi_A$  und  $\phi_B$  fest gebunden sind. (Im folgenden nehmen wir  $S_{AB} > 0$  an.) Wenn  $\phi_A$  und  $\phi_B$  jedoch nur schwach oder überhaupt nicht überlappen, dann gibt  $\psi_+^2$  den Grundzustand nicht mehr richtig wieder.

Tatsächlich ist, ausgedrückt durch die zugrundeliegenden Atomorbitale,

$$(2 + 2S_{AB})\psi_+^2 \equiv [\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2)] + [\phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2)] \quad (4)$$

Wegen der ionischen Terme in Gl. (4) wächst die Energie der einzelnen Konfiguration  $\psi_+^2$  viel schneller als die wahre Energie des Grundzustandes, wenn die Überlappung  $S_{AB}$  abnimmt. Die richtige Art, das Gewicht der ionischen Terme zu verkleinern – und schließlich zu eliminieren – besteht darin, mit  $\psi_-^2$  die zweite Konfiguration gleicher Symmetrie

$$(2 - 2S_{AB})\psi_-^2 \equiv -[\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2)] + [\phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2)] \quad (5)$$

so zu mischen, daß sich die ionischen Terme subtrahieren. Das erreicht man mit der negativen Kombination

$$\lambda\psi_+^2 - \sqrt{1-\lambda^2}\psi_-^2 \quad (1 \geq \lambda \geq 1/\sqrt{2}).$$

Diese Mischung enthält noch einen kleinen Anteil des ionischen Charakters. Im Grenzfall, in dem die beiden Konfigurationen die gleiche Energie haben, ist  $\lambda = 1/\sqrt{2}$ . Dies kann in zwei Fällen eintreten:

a)  $S_{AB} = 0$ . Dann erhalten wir wieder das rein kovalente Singulett (1).

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_+^2 - \psi_-^2) \equiv 2^{-\frac{1}{2}}[\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2)] \quad (S_{AB} \equiv 0) \quad (6)$$

überzeugen, daß der restliche ionische Charakter ungefähr proportional  $S_{AB}$  ist, welches nicht notwendigerweise Null sein muß.

$\psi_-^2$ , eine geeignete Darstellung des zweifach angeregten Zustandes in einem System mit geschlossener Schale, wird in ähnlicher Weise bei kleinen  $S_{AB}$  ungeeignet; die richtige Beschreibung ist

$$\sqrt{1-\lambda^2}\psi_+^2 + \lambda\psi_-^2$$

das noch einiges an kovalentem Charakter bewahrt. Im Grenzfall  $S_{AB} = 0$  erhalten wir:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_+^2 + \psi_-^2) \equiv 2^{-\frac{1}{2}}[\phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2)] \quad (S_{AB} \equiv 0) \quad (7)$$

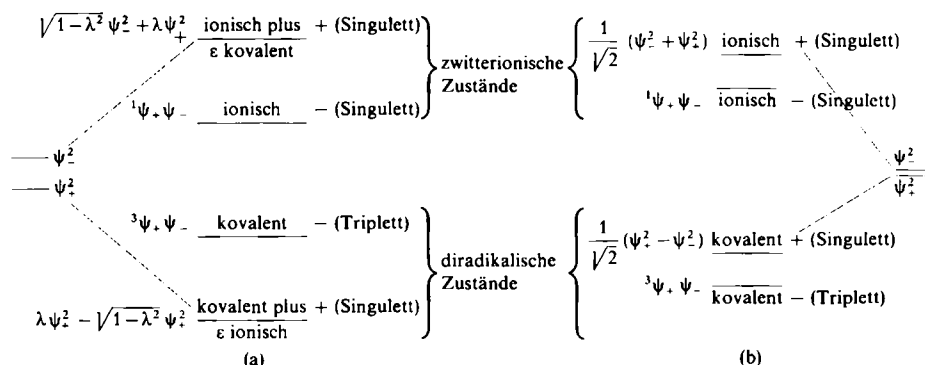
Die beiden übrigen Konfigurationen  $^1\psi_+\psi_-$  und  $^3\psi_+\psi_-$  schließlich bleiben für jeden beliebigen Wert von  $S_{AB}$  geeignete Beschreibungen des einfach angeregten Singulett- und des niedrigsten Triplettzustandes. Das liegt daran, daß sich ihre räumliche Symmetrie und ihre Spinsymmetrie von denjenigen der beiden anderen Konfigurationen unterscheiden. Die Konfiguration  $^1\psi_+\psi_-$  ist für jeden beliebigen Wert von  $S_{AB}$  rein ionisch:

$$^1\psi_+\psi_- \equiv (2 - 2S_{AB}^2)^{-\frac{1}{2}}[\phi_A(1)\phi_A(2) - \phi_B(1)\phi_B(2)] \quad (8)$$

während die Triplettkonfiguration  $^3\psi_+\psi_-$  den Triplettzustand (1) richtig beschreibt:

$$^3\psi_+\psi_- \equiv (2 - 2S_{AB}^2)^{-\frac{1}{2}}[\phi_A(1)\phi_B(2) - \phi_B(1)\phi_A(2)] \quad (9)$$

Orbitalenergien, Energieniveaus der Zustände, geeignete Wellenfunktionen und räumliche Symmetrien (+ oder -) sind in Schema 4 für ein homosymmetrisches Diradikal a) mit  $S_{AB} > 0$ ; b) mit  $S_{AB} \approx 0$  (entartete Molekülorbitale) zusammengefaßt. Der kovalente und/oder ionische Charakter ist ebenfalls angegeben.



Schema 4. Homosymmetrisches Diradikal: Elektronenkonfigurationen und -energien (zu den zwitterionischen Zuständen siehe Fußnote [\*\*\*] auf S. 92). (a)  $S_{AB} > 0$  ( $1 \geq \lambda \geq 1/\sqrt{2}$ ), (b)  $S_{AB} \approx 0$  ( $\lambda = 1/\sqrt{2}$ ).

b) Die Entartung ist zufällig. Dies kann bei Systemen wie (4), (15a), (15c) oder (16a), (16c) vorkommen, für welche die Orbitalbeschreibung (3) nur annähernd gilt, während sich dem  $\psi_+$  oder dem  $\psi_-$  andere Komponenten über durch Bindungen hindurch ausgeübte Wechselwirkungen beimischen<sup>[18]</sup>. Man kann sich dann leicht davon

Bei negativer Überlappung (<sup>[18]</sup>, vgl. Fußnote<sup>[1]</sup> auf S. 89) ist der Charakter der Zustände genauso, die Rolle der Konfigurationen  $\psi_+^2$  und  $\psi_-^2$  aber vertauscht. Die Fälle (a) und (b) werden in Abbildung 3 am Beispiel a) eines gedehnten  $H_2$ -Moleküls bzw. b) der Verdrehung des Äthylens um  $90^\circ$  erläutert.

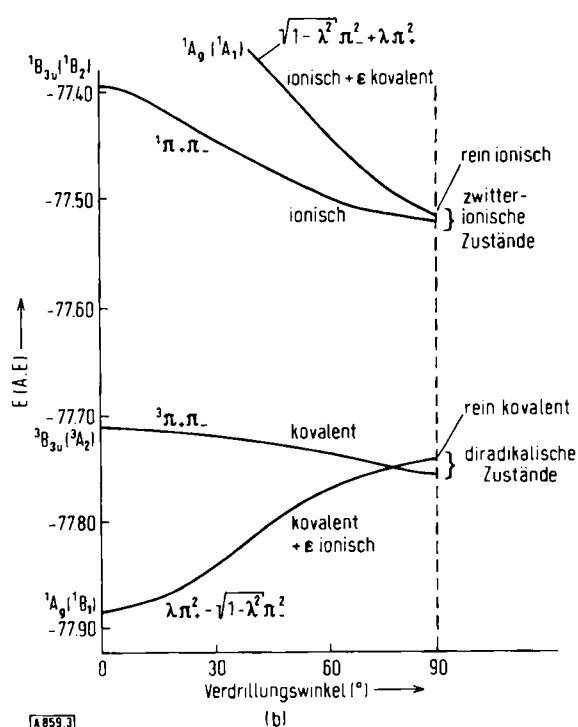
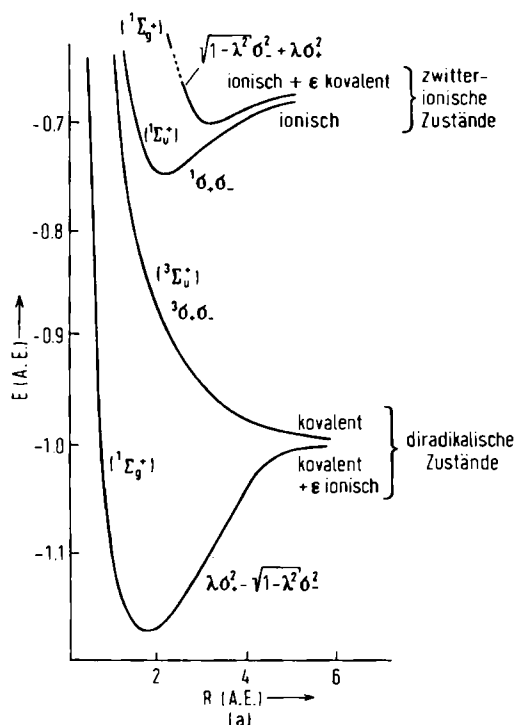


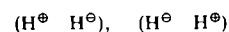
Abb. 3. Niedrigste Elektronenkonfigurationen und -zustände von  $H_2$  und Äthylen. a) Dehnung von  $H_2$  [21] [\*] ( $S_{AB} > 0$ ), b) Verdrillung von Äthylen [\*\*] ( $S_{AB} = 0$  bei  $90^\circ$ ).

[\*] Der höhere  $1\Sigma_g^+$ -Zustand hat in Wirklichkeit ein zweites Minimum bei kleinem  $R$ , bedingt durch das Mischen der  $\sigma_z^2$ - mit der  $\sigma_x$  2s-Konfiguration [21].

[\*\*] Die Energiekurven sind U. Kaldor u. I. Shavitt, J. Chem. Phys. 48, 191 (1968), entnommen. Die Bezeichnung der eingeklammerten Zustände entspricht der Situation bei  $90^\circ$  ( $D_{2d}$ -Symmetrie). Zur Gegenüberstellung von ionischem und kovalentem Charakter der angeregten Zustände des Äthylens siehe auch [22].

Im ersten Fall bleibt die Überlappung zwar sehr schwach, wird aber nicht Null; im zweiten Fall ist  $S_{AB}$  gleich 0 bei einer Verdrillung um  $90^\circ$ .

Beiden Fällen gemeinsam ist die Existenz eines niedrigliegenden Singulett-Triplett-Paares entarteter *diradikalischer* Zustände kovalenter Natur, zusammen mit einem zweiten *Singulett-Singulett*-Paar von Zuständen ionischer Natur. Das letztere Paar von Zuständen, d. h. die beiden mit hoher Energie, sind die „zwitterionischen“ [\*\*\*] Zustände des Systems. Bei  $H_2$  entsprechen sie der Wechselwirkung der klassischen Strukturen



Die zwitterionischen Zustände in verdrilltem Äthylen entsprechen dem Mischen der Strukturen [22] [\*\*\*].



Die Abfolge von Triplett und Singulett der Diradikalzustände ist ein interessantes Merkmal, in dem sich gedehntes  $H_2$  (Abb. 3a) von verdrilltem Äthylen (Abb. 3b) unterscheidet. Beim  $H_2$  liegt der Singulettzustand selbst bei unendlichem Abstand unterhalb des Triplettzustandes [23, 24]. Naiv läßt sich das damit erklären, daß die Ein-elektron-Energierterme die Zweielektronen-Austauschterme für alle Abstände übertreffen. So kann die Hundsche Regel nie erfüllt werden. In um  $90^\circ$  verdrilltem Äthylen dagegen ist der Triplettzustand der Grundzustand. Die Überlappung  $S_{AB}$  verschwindet, so daß das Zweielektronen-Austauschintegral automatisch den Triplettzustand (Zweielektronenenergie:  $J_{AB} - K_{AB}$ ) unter den Singulettzustand (Zweielektronenenergie:  $J_{AB} + K_{AB}$ ) bringt. Die relativen Energien der Diradikalzustände und der zwitterionischen Zustände sind in Schema 5 für den Fall  $S_{AB} = 0$  angegeben.

Dieses Muster gilt auch für  $S_{AB} \neq 0$  in den Fällen, in denen die Molekülorbitale  $\psi_+$  und  $\psi_-$  zufällig entartet sind [siehe die Diskussion der Gl. (6)].

Wir haben uns noch nicht mit der Größe oder dem Vorzeichen des Unterschiedes zwischen Singulett und Triplett befaßt. Er hängt von der relativen Größe des Ein-elektron-Energieunterschiedes zwischen  $\psi_+$  und  $\psi_-$  (annähernd gegeben durch  $S_{AB}$ ) – ein großer Unterschied begünstigt das Singulett – und der Zweielektronen-Austauschenergie  $K_{AB}$  ab, die das Triplett begünstigt (Schema 5). Wenn  $\phi_A$  und  $\phi_B$  an verschiedenen Zentren streng lokalisiert sind, ist  $K_{AB}$  im allgemeinen sehr klein, und das Triplett sinkt nie mehr als  $\approx 5$  kcal/mol unter das Singulett. Der für Äthylen berechnete Unterschied – 8.5 kcal/mol – ist anscheinend eine obere Grenze. Bei anderen Diradikaltypen kann je-

[\*\*\*] In den „zwitterionischen“ Zuständen hat die homsymmetrische Spezies ( $H_2$  oder Äthylen) kein Netto-Dipolmoment. Die Bezeichnung „zwitterionisch“ wird verwendet, weil einer dieser Zustände die richtige Beschreibung des Grundzustandes echter Zwitterionen ist (Abschnitt 2.4). Eine ähnlich freie Ausdrucksweise wird bei der Beschreibung von „1,3-Dipolen“ verwendet, bei denen es ebenfalls Resonanz zwischen zwei polaren Strukturen gibt, das Netto-Dipolmoment aber klein ist und die charakteristisch polaren Eigenschaften nur beim Reaktionsgeschehen zum Vorschein kommen. – Die Autoren sind den Professoren E. Heilbronner und R. Huisgen für Diskussionen zu diesem Punkt dankbar.

$\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow \downarrow) \text{ minus } \frac{1}{\sqrt{2}} (\downarrow \uparrow);$	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow \downarrow) \text{ plus } \frac{1}{\sqrt{2}} (\downarrow \uparrow)$
$J_{AB} + K_{AB}$	$J_{AB} - K_{AB}$	$\frac{1}{2} (J_{AA} + J_{BB}) - K_{AB}$	$\frac{1}{2} (J_{AA} + J_{BB}) + K_{AB}$
Diradikalisches Singulett	Diradikalisches Triplett	Zwitterionisches Singulett [*]	Zwitterionisches Singulett [*]

Schema 5. Energien für das homosymmetrische Diradikal ( $S_{AB}=0$ ); die beiden Orbitale sind  $\psi_+$  und  $\psi_-$ .

$J_{AB}$  = Coulomb-Abstoßungsintegral zwischen  $\phi_A$  und  $\phi_B$

$J_{AA}$  = Selbstabstoßungsintegral für  $\phi_A$

$K_{AB}$  = Austauschintegral zwischen  $\phi_A$  und  $\phi_B$

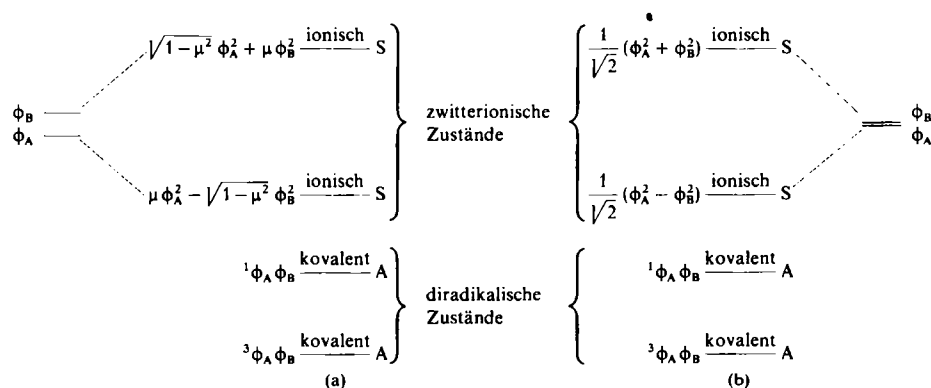
doch (Abschnitt 2.2) der Energieunterschied zwischen Singulett und Triplett größer werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der niedrigste Singulettzustand eines homosymmetrischen Diradikals eine Mischung zweier Konfigurationen ist. Der Triplettzustand sinkt im allgemeinen nicht mehr als einige kcal/mol unter diesen Singulettzustand.

## 2.2. Heterosymmetrische Diradikale

In „heterosymmetrischen“ Diradikalen gehören die Orbitale  $\phi_A$  und  $\phi_B$ , obwohl sie nicht notwendigerweise lokalisiert sind, verschiedenen Symmetriedarstellungen der Molekülpunktgruppe an. Typische Beispiele sind (8), (10) und (15b), die alle eine Symmetrieebene besitzen und bei denen das eine einsame Elektron ein  $\sigma$ -Orbital, das andere dagegen ein  $\pi$ -Orbital besetzt. Daraus folgt unmittelbar, daß  $\phi_A$  und  $\phi_B$  als solche in gleicher Weise wie vorher  $\psi_+$

richtigen Wellenfunktionen zu bilden. Die negative Kombination von  $\phi_A^2$  und  $\phi_B^2$  führt unmittelbar zum gleichen ionischen Zustand, der vorher mit der einzelnen Konfiguration  $^1\psi_+ \psi_-$  erhalten wurde. Entsprechend beschreibt die Konfiguration  $^1\phi_A \phi_B$  den kovalenten Diradikalzustand, für den vorher die Kombination von  $\psi_+^2$  mit  $\psi_-^2$  erforderlich war. Deshalb ähnelt das Energiemuster in Schema 6 dem in Schema 4 bezüglich der Art der Zustände, nicht aber bezüglich der Zahl der Konfigurationen, die an der Beschreibung der einzelnen Zustände beteiligt sind. Ferner sind die Gewichte von  $\phi_A^2$  und  $\phi_B^2$  in den beiden ionischen Wellenfunktionen nicht notwendigerweise gleich: Obwohl  $S_{AB}=0$  ist, sind die lokalen Energien von  $\phi_A$  und  $\phi_B$  im allgemeinen verschieden und die Orbitale nicht vollkommen entartet (Abschnitt 1.6). Die richtigen Kombinationen werden durch einen Mischungsparameter  $\mu$  ( $1 \geq \mu \geq 1/\sqrt{2}$ ) ähnlich  $\lambda$  bestimmt. Für  $\mu = 1/\sqrt{2}$  (Schema 6b) – dies kann nur zufällig eintreten, da sich die lokalen Felder um  $\phi_A$  und  $\phi_B$  in einer heterosymmetrischen Spezies im allgemeinen unterscheiden – stimmen die Zweielektronenenergien



Schema 6. Heterosymmetrisches Diradikal: Elektronenkonfigurationen und -energien. (a)  $E_A - E_B < 0$  ( $1 \geq \mu > 1/\sqrt{2}$ ); (b)  $E_A = E_B$  (zufällige Entartung) ( $\mu = 1/\sqrt{2}$ ).

und  $\psi_-$  zur Bildung der diradikalischen und zwitterionischen Zustände herangezogen werden können. Die Ausgangskonfigurationen sind somit:

$\phi_A^2$ ,  $\phi_A \phi_B$  und  $\phi_B^2$

wobei  $\phi_A^2$  und  $\phi_B^2$  gepaarte Elektronen an A bzw. B und  $\phi_A \phi_B$  (Singulett oder Triplett) in jedem Orbital je ein Elektron darstellen.

Der Unterschied zum homosymmetrischen Fall besteht darin, wie die Konfigurationen verwendet werden, um die

aller vier Zustände mit den am Ende des Abschnitts 2.1 genannten überein (Schema 5). In der Tat sind die Wellenfunktionen von Schema 4b und 6b gleich, wenn sie durch die lokalen Orbitale  $\phi_A$  und  $\phi_B$  ausgedrückt werden. Sogar wenn  $\mu > 1/\sqrt{2}$ , ist der Grundzustand ein Triplett, da die Konfiguration  $^3\phi_A \phi_B$  immer unterhalb  $^1\phi_A \phi_B$  liegt. Es ist anzumerken, daß die Symmetrien in Schema 6 unter der Annahme eingetragen wurden, daß ein Orbital S und das andere A ist.

Es gibt ein ungewöhnliches heterosymmetrisches Diradikal – Methylen – bei dem der große Betrag der interorbitalen Abstoßungsenergie  $J_{AB}$  (zwischen zwei Atomorbitalen am gleichen Zentrum) zusammen mit der bedeutenden Aus-

[\*] Vgl. Fußnote [\*\*\*] auf S. 92.



tauschenenergie  $K_{AB}$  die Ursache ist, daß der kovalente Singulettzustand oberhalb des niedrigeren der ionischen Singulettzustände zu liegen kommt. Bei einem HCH-Winkel von  $140^\circ$  ist die Reihenfolge der Zustände im Methylen ungefähr<sup>[25, 26]</sup> wie im Schema 7 angegeben.

Das Triplett liegt deutlich unterhalb des niedrigsten Singulett. Die Energiedifferenz zwischen den Minima der beiden Zustände beträgt 24 kcal/mol und für lineares Methylen 31 kcal/mol<sup>[25, 26]</sup>. Ähnlich liegt der unterste  $^3\Sigma_g^-$ -Zustand von  $O_2$  22 kcal/mol unter dem ersten Singulett  $^1\Delta_g$  wegen des großen Einzentrum-Austauschterms zwischen den  $\pi_k^*$ - und  $\pi_k^*$ -Orbitalen.

$(^1A_1) \sqrt{1-\mu^2} \sigma^2 + \mu \pi^2$	ionisch	} zwitterionische Zustände
$(^1B_1) ^1\sigma\pi$	kovalent	
$(^1A_1) \mu \sigma^2 - \sqrt{1-\mu^2} \pi^2$	ionisch	} diradikalische Zustände
$(^3B_1) ^3\sigma\pi$	kovalent	

Schema 7. Reihenfolge der Zustände im Methylen [25, 26]. (Es ist zu beachten, daß  $\sigma$  und  $\pi$  am gleichen Zentrum lokalisiert sind.)

Schließlich vermerken wir: Während beim homosymmetrischen Diradikal die Abweichung des Wertes  $\lambda$  von  $1/\sqrt{2}$  ein grobes Maß für die Überlappung  $S_{AB}$  ist<sup>[\*]</sup>, mißt beim heterosymmetrischen Diradikal die Abweichung des Wertes  $\mu$  von  $1/\sqrt{2}$  die Differenz der lokalen Energien  $E_A$  von  $\phi_A$  und  $E_B$  von  $\phi_B$ .

### 2.3. Der „nicht-symmetrische“ Fall

Es stellt sich jetzt die Frage nach dem Verhalten der Wellenfunktion und der Energien bei einer geometrischen Umwandlung, die ein homosymmetrisches in ein heterosymmetrisches Diradikal überführt. Betrachten wir z. B. die



interne Rotation einer Methylengruppe, die Kante-gegen-Kante-Trimethylen (15c) in Kante-gegen-Fläche-Trimethylen (15b) überführt.

Offensichtlich besitzt das System entlang der „Reaktionskoordinate“ – außer zu Beginn und am Ende – nirgends

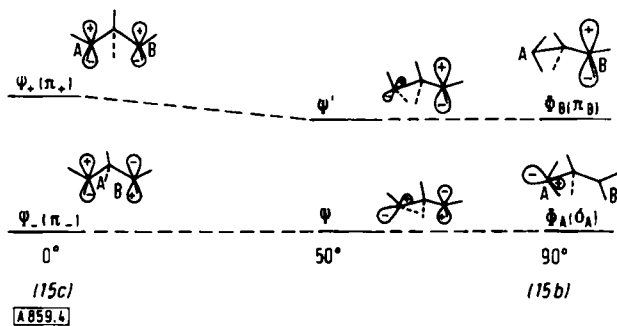


Abb. 4. Umwandlung von (15c) in (15b) durch Rotation einer Methylengruppe.

[\*] Man kann sogar  $2(1-\lambda^2)$  als „Maß“ des Diradikalcharakters in Erwägung ziehen, siehe [27].

eine Symmetrie. Somit überlappen sich an jedem dazwischenliegenden Punkt die Orbitale  $\phi_A$  und  $\phi_B$ , aber es bestehen keine symmetriebedingten Einschränkungen für die Art, wie sie miteinander kombinieren. Die beiden nichtbindenden Molekülorbitale, die wir mit  $\psi$  und  $\psi'$  bezeichnen, haben in A und B verschiedene Gewichte. Mit fortschreitender Reaktion lokalisiert sich das Orbital  $\psi$  immer mehr in A,  $\psi'$  indessen in B. Überdies entwickeln beide Molekülorbitale während der Rotation eine Komponente in der Ebene (formal mit  $\sigma$  bezeichnet) und behalten eine Komponente außerhalb der Ebene (formale Bezeichnung  $\pi$ )<sup>[\*\*]</sup>. Die Anfangs-, Zwischen- und Endformen von  $\psi$  und  $\psi'$  sind in Abbildung 4 zu sehen.

Im dargestellten Zwischenstadium (Rotation um  $50^\circ$ ) sind  $\psi$  und  $\psi'$  angenähert gegeben durch

$$\begin{cases} \psi \approx (0.72 \sigma_A + 0.55 \pi_A) - 0.45 \pi_B \\ \psi' \approx (0.34 \sigma_A + 0.26 \pi_A) + 0.87 \pi_B \end{cases} \quad (10)$$

wobei sich die Bezeichnungen  $\sigma$  und  $\pi$  auf Teilkomponenten innerhalb bzw. außerhalb der Ebene beziehen.

Das Interessanteste daran ist, wie das Energieschema vom Typ 4a in ein Energieschema vom Typ 6a übergeht. Wir beschränken uns auf die drei Singulett, deren Konfigurationsbeschreibung sich entlang des Weges ändert. Hier das Wesentliche:

1. Die Energiekurven der Konfigurationen  $\psi^2$  und  $\psi'^2$  kreuzen diejenige der Konfiguration  $^1\psi\psi'$  (Abb. 5). Tat-

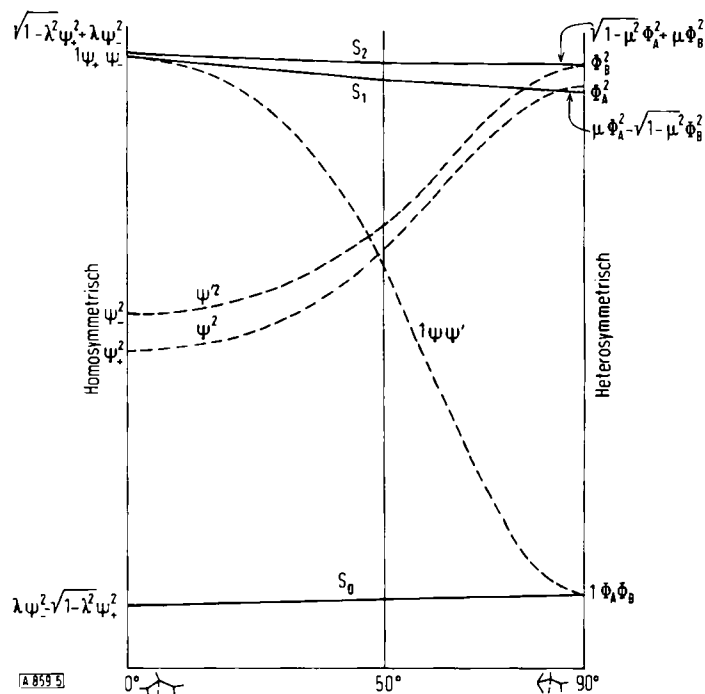


Abb. 5. Singulettkonfigurationen und Singulettzustände für interne Rotation beim Trimethylen-Diradikal [28].

sächlich beschreibt diese Konfiguration mit offener Schale einen hochangeregten ionischen Zustand des Ausgangs-Diradikals (15c) (Schema 4a), korreliert aber mit  $^1\phi_A\phi_B$ ,

[\*\*] Daher würden zur Beschreibung der Entstehung der beiden Molekülorbitale mit der Störungstheorie andere Orbitale als die beiden ursprünglichen erforderlich sein.

das den niedrig liegenden kovalenten Diradikalzustand im Endsystem (15b) (Schema 6a) beschreibt. Somit nimmt seine Energie stetig ab. Entsprechend korreliert das Paar der nahezu entarteten, verhältnismäßig niedrig liegenden Konfigurationen  $\psi_+^2$  und  $\psi_-^2$ , die ursprünglich dazu dienen, das untere und das obere Singulett durch Konfigurationswechselwirkung zu bilden, mit den ionischen Konfigurationen  $\phi_A^2$  und  $\phi_B^2$ , die unter schwacher Wechselwirkung die beiden ionischen Zustände von (15c) ergeben.

2. Die Energieniveaus der Zustände bleiben nahezu konstant.

3. Der Koeffizient  $\lambda$  beträgt zu Beginn  $\approx 0.74$  (d. h.  $\psi_+^2$  und  $\psi_-^2$  mischen zu fast gleichen Teilen).  $\phi_A^2$  und  $\phi_B^2$  unterscheiden sich jedoch so wenig in ihrer Energie und mischen so schwach über  $K_{AB}$ , daß  $\mu$  fast gleich 1 ist.

Schreiben wir einmal die Wellenfunktionen der drei Zustände bei 50° nahe dem Kreuzungspunkt der drei Konfigurationen auf. Die drei Zustände sind:

$$\begin{cases} S_0 = -0.60 ({}^1\psi\psi') + 0.58 (\psi^2) - 0.55 (\psi'^2) \\ S_1 = -0.69 ({}^1\psi\psi') - 0.72 (\psi^2) - 0.01 (\psi'^2) \\ S_2 = -0.40 ({}^1\psi\psi') + 0.37 (\psi^2) + 0.84 (\psi'^2) \end{cases} \quad (11)$$

Obwohl das Grundsingulett  $S_0$  in dieser Zwischenstufe als Mischung nahezu gleicher Anteile aller drei Konfigurationen erscheint, kann man zeigen, daß es in Wirklichkeit fast *rein kovalenten* Charakter behält. In der Tat erhält man durch Einsetzen von (10) in (11):

$$S_0 = 0.55 [\sigma_A(1)\pi_B(2) + \pi_B(1)\sigma_A(2)] + 0.42 [\pi_A(1)\pi_B(2) + \pi_B(1)\pi_A(2)] + \text{Terme mit Koeffizienten} \leq 0.03$$

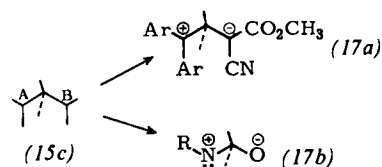
Gleichzeitig bleiben  $S_1$  und  $S_2$  fast rein ionisch. Somit behalten die drei Zustände durchweg ihren kovalenten oder ionischen Charakter, und Schema 4 geht stetig in Schema 6 über.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß im „nicht-symmetrischen“ Fall der diradikalische Singulettzustand im allgemeinen eine Mischung von *drei* Konfigurationen ist.

## 2.4. Einführung von zwitterionischem Charakter in ein Diradikal

Als wichtige Folgerung ergibt sich aus unserer Untersuchung in den Abschnitten 2.2 und 2.3, daß zu jedem Paar von Diradikalzuständen ein Paar von zwitterionischen Zu-

ständen gehört. Nun, Organikern ist wohl bekannt, daß ein Diradikal, z. B. (15b) oder (15c), durch geeignete Substitution an den endständigen Kohlenstoffatomen (17a)<sup>[29]</sup> oder formal durch Austausch der C-Atome gegen geeignete Heteroatome (17b) in ein Zwitterion übergeführt werden kann.



Was bedeuten solche Änderungen für das Verhalten der Paare diradikalischer und zwitterionischer Zustände in Schema 4 oder 6? Die Substitution eines an  $C_A$  gebundenen Wasserstoffatoms durch einen elektropositiven Substituenten und zugleich die Einführung eines elektronenziehenden Substituenten an  $C_B$  oder formaler Ersatz von  $C_A$  durch N und  $C_B$  durch O erniedrigen die lokale Energie  $E_B$  relativ zur lokalen Energie  $E_A$ .

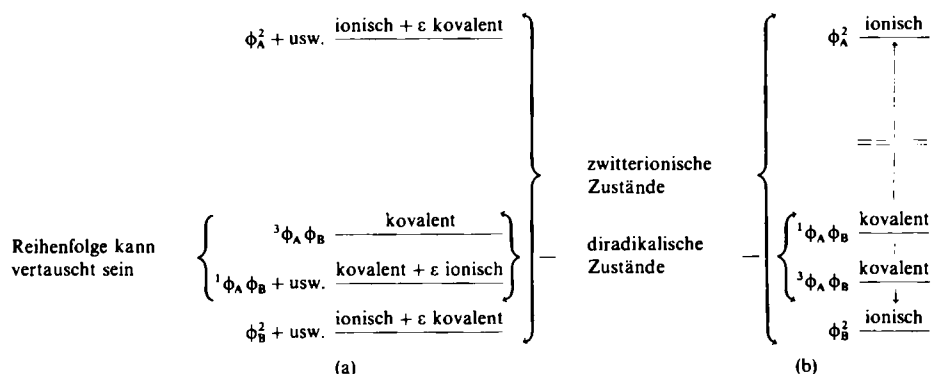
Im homossymmetrischen Fall wird die ionische Komponente

$$\phi_B(1)\phi_B(2)$$

stabilisiert, während die andere Komponente

$$\phi_A(1)\phi_A(2)$$

destabilisiert wird. Die ionischen Wellenfunktionen werden durch (2) nicht mehr richtig wiedergegeben. Eine der ionischen Wellenfunktionen hat im wesentlichen  $\phi_B^2$ -Charakter und wenig  $\phi_A^2$ -Charakter ( $A^+ B^-$ ) sowie eine sehr geringe Energie<sup>[30]</sup>. Die andere Wellenfunktion, die nahezu den ganzen  $\phi_A^2$ -Charakter in sich vereinigt ( $A^- B^+$ ), hat eine hohe Energie. Schließlich ergibt sich das in Schema 8 gezeigte Energiemuster. Der Grundzustand, der fast rein kovalent war, hat immer mehr Ionencharakter angenommen und ist fast ionisch geworden. Der zweite Singulettzustand, der ionisch war, ist jetzt der Diradikalzustand. Nicht nur das Energiemuster, sondern auch die Charakteristika der Wellenfunktion des Singulett haben sich geändert. In der Tat zerstört Substitution an der Spezies (15c) das Symmetrieelement, durch das  $\phi_A$  und  $\phi_B$  verknüpft waren. Die Situation wird derjenigen beim „nicht-symmetrischen“ Fall (Abschnitt 2.3) ähnlich, in welchem allen drei Singulettkonfigurationen erlaubt ist, sich zu



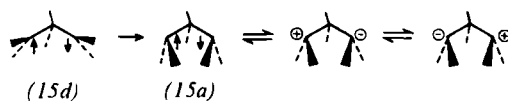
Schema 8. Einführung von zwitterionischem Charakter in eine diradikalische Spezies; (a) nicht-symmetrisch, (b) hetero-symmetrisch [26].

mischen. In Wirklichkeit ist die niedrigere Konfiguration stark an  $\phi_B$  und die höchste an  $\phi_A$  lokalisiert, so daß das Mischen verhältnismäßig gering ist. Deshalb bleibt vom Mischen zwischen der niedrigsten Konfiguration  $\psi^2 (\approx \phi_B^2)$ , der mittleren  ${}^1\psi\psi' (\approx \phi_A\phi_B)$  und der obersten  ${}^1\psi'^2 (\approx \phi_A^2)$  nur ein Rest.

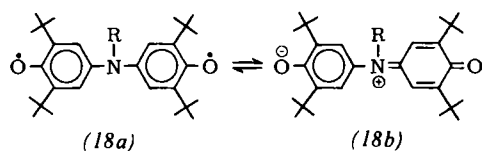
Im heterosymmetrischen Fall werden die Komponenten  $\phi_A^2$  und  $\phi_B^2$  natürlich auf die gleiche Weise beeinflußt wie im homosymmetrischen Fall. Der einzige Unterschied liegt in der Art der Singulettzustände: die Substitution zerstört nicht notwendigerweise das Symmetrieelement, welches die Ursache dafür war, daß  $\phi_A$  und  $\phi_B$  verschiedenen Darstellungen angehörten. Deshalb können alle Zustände „rein“ ionisch oder „rein“ kovalent bleiben.

Im Schema 8 haben wir den zwitterionischen Zustand als Grundzustand beider Systeme eingezeichnet. Die Art des Grundzustandes hängt von mehreren Faktoren ab: von der Differenz  $E_A - E_B$  natürlich, aber auch von der Größe der Überlappung zwischen  $\phi_A$  und  $\phi_B$ . Stark asymmetrische Substitution an A und B kann diese Überlappung durch Herbeiführen eines Unterschiedes in der Größe der Lappen von  $\phi_A$  und  $\phi_B$  vermindern und dadurch das Anheben des kovalenten Singulettzustandes unterstützen.

Dem Leser wird nicht entgehen, daß im allgemeinen nicht-symmetrischen Fall der *niedrigste zwitterionische Zustand etwas kovalenten Charakter enthält, genauso wie am niedrigsten diradikalischen Zustand etwas ionischer Charakter beteiligt ist*. Somit sind die geläufigen Bezeichnungen „Diradikal“ oder „Zwitterion“ nur Vereinfachungen des wahren Sachverhaltes. Manchmal kann durch eine einfache geometrische Änderung der „unerwähnte“ Charakter wichtig oder gar vorherrschend werden. So kann der zwitterionische Charakter des untersten diradikalischen Zustandes im Fläche-gegen-Fläche-Trimethylen (15a)<sup>[10]</sup> durch einfache, nach innen gerichtete Pyramidalisierung der endständigen Methylengruppen bedeutend zunehmen.



Ein interessanter Fall ist die gegenseitige Umwandlung einer homosymmetrischen Spezies mit diradikalischem Grundzustand in eine Spezies mit zwitterionischem Grundzustand durch Änderung der Hybridisierung an einem einzigen Atom, die wiederum über einen einfachen Pyramidalisierungs- oder Depyramidalisierungsprozeß zustande kommt<sup>[31]</sup>.



Das Diradikal (18a) hat einen Triplettgrundzustand und ist paramagnetisch, während die Spezies mit abgeschlossener Schale (18b) diamagnetisch ist. Die Kinetik der gegenseitigen Umwandlung läßt sich untersuchen, indem man verfolgt, wie sich die Linienbreite der NMR-Signale der Zwitterionen ändert.

### 3. Geometrische Auswahlregeln für die Spinumkehr zwischen Singulett- und Triplett-Diradikal durch Spin-Bahn-Kopplung

#### 3.1. Einführung: Bedingungen für vollkommene vibronische Entartung zwischen Triplett- und Singulettzuständen

Bekanntlich sind Singulett- und Triplettzustände nicht die eigentlichen stationären Zustände eines Systems, wenn gewisse intramolekulare magnetische Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Sind diese Wechselwirkungen vorhanden, so sind die eigentlichen Zustände Mischungen der „spinreinen“ Triplett- und Singulettzustände. Die zeitabhängige Störungstheorie zeigt, daß ein System, das in einem der reinen Zustände hergestellt wurde – wie z. B. ein Singulett-diradikal durch Brechen von Bindungen – sich durch geeignete Wechselwirkung zu einer oszillierenden *Mischung* der beiden (Singulett- und Triplett-)Zustände entwickeln kann. Wenn die Triplettkomponente die Möglichkeit hat, sich energetisch weiter zu stabilisieren, kann das gesamte System im Triplettzustand enden<sup>[1]</sup>. Dieser Vorgang ist als Spinumkehr (intersystem crossing) bekannt und in Abbildung 6 dargestellt.

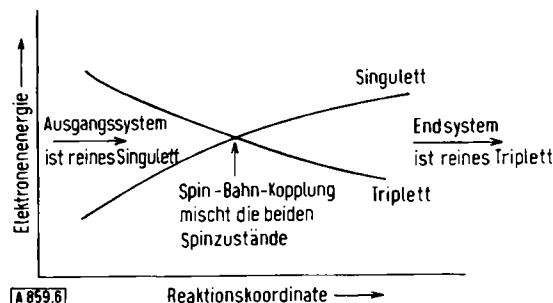


Abb. 6. Spinumkehr (intersystem crossing).

Die Spinumkehr wird am häufigsten durch Spin-Bahn-Kopplung verursacht. Die beiden grundsätzlichen Voraussetzungen für das Zustandekommen der Spinumkehr sind:

1. Es muß ein von Null verschiedenes Mischen der *Elektronenwellenfunktionen* durch den zuständigen Operator erfolgen. Im wesentlichen muß der Orbitalübergang zwischen der Elektronenwellenfunktion für das Singulett und der Elektronenwellenfunktion für das Triplett ein Drehmoment erzeugen, das den Elektronenspin umklappen kann. Wir werden auf diesen elektronischen Faktor in den weiteren Abschnitten sehr ausführlich zurückkommen.
2. Der Unterschied zwischen dem Singulett- und dem Triplett-niveau darf nicht größer sein als die Wechselwirkung. Beim Kohlenstoffatom z. B. beträgt die durch Spin-Bahn-Kopplung induzierte Aufspaltung zwischen dem  ${}^3P_1$ - und dem  ${}^3P_0$ -Zustand  $16.4 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[32]</sup>. Da dies bedeutend weniger ist als die Unterschiede zwischen den Schwingungsniveaus von Molekülen, erfordert die Spinumkehr

[\*] Eine interessante Erörterung der Spinumkehr bei Diradikalen findet man in [32]. Die detaillierte zeitliche Entwicklung eines solchen Vorgangs wird gegenwärtig in unserem Laboratorium untersucht.

fast vollkommene Entartung zwischen den vibronischen (d. h. Elektronen- plus Schwingungs-)Niveaus des Singulett- und des Triplettzustandes.

Besprechen wir einmal die Bedingungen, unter denen eine solche vibronische Entartung vorkommen kann. Abbildung 7 zeigt die berechneten Unterschiede zwischen den Schwingungsniveaus des niedrigsten Singulett-Triplett-Zustandspaares von verdrehtem Äthylen. Die Unterschiede zwischen den Schwingungsniveaus des Singulett haben wir durch Lösen der Gleichung von Mathieu für eine Energiebarriere von  $16000\text{ cm}^{-1}$  berechnet (d. h. für den

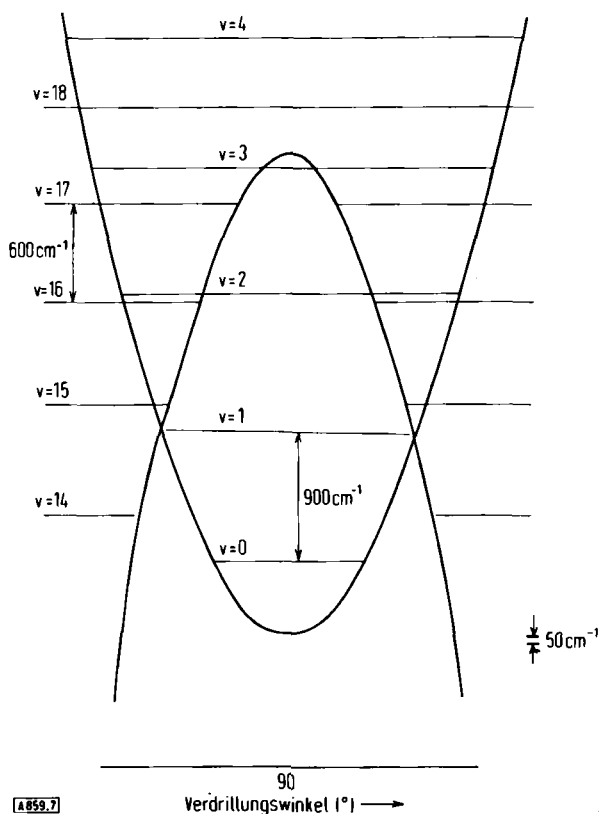


Abb. 7. Geschätzte Schwingungsniveaunterschiede von verdrehtem Äthylen. (Der Elektronenenergieunterschied von  $3000\text{ cm}^{-1}$  bei  $90^\circ$  wurde der auf Seite 92 unter [\*\*] zitierten Arbeit entnommen.)

Wert von  $45\text{ kcal/mol}$ , der erforderlich ist, um zum experimentell gefundenen Unterschied von  $1023\text{ cm}^{-1}$  [8] zwischen den beiden niedrigsten Niveaus der Torsionsschwingung von planarem Äthylen zu kommen). Für das Triplett erhält man die Niveaunterschiede mit Hilfe der Potentialenergiekurve aus der auf Seite 92 unter [\*\*] zitierten Arbeit.

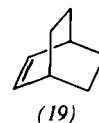
Ganz offensichtlich reicht die Übereinstimmung von Schwingungsniveaus nicht aus, um die Möglichkeit der Spinumkehr von Singulett- zu Triplett-Äthylen sicherzustellen. Obwohl es Paare von Schwingungsniveaus gibt, die verhältnismäßig nahe beieinander liegen und die tatsächlich fast vollkommen entartet sein können, sind die Aussichten äußerst gering, Singulett-Äthylen genau im geeigneten hohen Schwingungsniveau (z. B.  $v = 16$ , das mit dem ( $v = 2$ )-Niveau des Triplets übereinstimmt) zu erzeugen. Um eine signifikante Wahrscheinlichkeit für die Spinumkehr zu er-

geben, müßten die Schwingungsniveaus sehr viel dichter beieinander liegen.

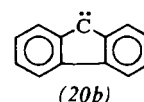
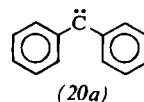
Eine wirksame Spinumkehr erfordert, daß die Niveaus des Anfangszustandes nicht mit einer spärlichen Mannigfaltigkeit (wie in Abb. 7) diskreter Schwingungsniveaus, sondern mit einem dichten Kontinuum von Schwingungsniveaus in Wechselwirkung treten<sup>[34]</sup>. Bekanntlich existiert in den Gleichgewichtsbereichen gebundener Zustände (Triplett in Abb. 7) ein so dichtes Kontinuum nur für genügend große Moleküle, sagen wir von der Größe des Benzols<sup>[35]</sup>.

Deshalb sollte bei kleinen, isolierten Diradikalen – z. B. (7), (8), (10), (15), (16) in einer starren Matrix – die Spinumkehr gering sein. Jedoch kann das notwendige Kontinuum von Energiezuständen dem nicht-isolierten System auf mehrere Arten vermittelt werden:

1. durch Zusammenstoß mit einem Edelgas. Eder und Carr haben gezeigt<sup>[36]</sup>, daß die Spinumkehr beim Singulett-Methylen in Gegenwart inerte Gase mit Leichtigkeit abläuft. Der Stoßpartner koppelt das Singulett-Methylen wirksam mit dem erforderlichen Kontinuum von Zuständen. Entsprechend folgt die Umwandlung von Triplett-Äthylen zu *cis*- und *trans*-Singulettprodukten bimolekularer Kinetik<sup>[37a]</sup>.
2. durch Verknüpfen des kleinen Diradikals, bei dem eine Spinumkehr erwünscht ist, mit einer langen Kette, die die Rolle eines stoßenden „Lösungsmittels“ mit einer Unzahl von vibronischen Niveaus spielt. Die leichte Spinumkehr von zum Triplett sensibilisierten Alkenen, z. B. Bicyclo[2.2.2]oct-2-en (19)<sup>[37b]</sup>, zum untersten Singulett-



zustand läßt sich wahrscheinlich auf dieselbe Weise erklären. In gewissen Fällen kann das vermittelte Kontinuum Niveaus interner Rotationen enthalten. So zerfällt z. B. Diphenylcarben (20a) sehr leicht vom Singulett zum Triplett, während 9-Fluorenylid (20b), bei dem die Rotation der Phenylgruppen blockiert ist, seiner Reaktivität nach zu urteilen viel schwieriger in den Triplettzustand gelangt<sup>[38]</sup>.



3. Sogar in „unimolekularen“ Gasreaktionen sind Zusammenstöße notwendig, um die reagierenden Moleküle zu

[\*] Es wurde vorgeschlagen, daß der Stoß auch dazu dient, die eigentliche Elektronenkopplung durch Wechselwirkungen zwischen dem Spin des Methylen und dem Bahndrehimpuls des Gases zu fördern (M. Y. Chu u. J. S. Dahler, Chem. Phys. Lett. 8, 369 (1971)). Jedoch (Abschnitt 3.4) ist der elektronische Faktor schon im isolierten Methylen sehr groß, und wenn es auch schwierig abzuschätzen ist, wieviel die starken, stoßinduzierten Orbitalverzerrungen ausmachen, so ist es doch zweifelhaft, ob der Stoß etwas anderes bewirkt als den elektronischen Term in Wirklichkeit zu vermindern.

aktivieren und zu deaktivieren; diese Stöße können genügen, um eine Spinumkehr bei kleinen Diradikalen wie (15) oder (16) sicherzustellen.

In den folgenden Abschnitten nehmen wir an, daß das Problem der Niveauentartung auf irgendeine Weise berücksichtigt worden ist. Man muß deshalb im Auge behalten, daß die elektronischen Faktoren, die wir berechnen werden, für sinnvolle Vorhersagen nur verwendet werden können, wenn diese Entartung *wirklich* sichergestellt ist.

### 3.2. Der elektronische Faktor in homosymmetrischen Diradikalen

Betrachten wir zunächst das durch den Spin-Bahn-Kopplungsoperator  $H_{\text{sp.B.}}$  bewirkte Mischen zwischen der Singulett-diradikal-Wellenfunktion

$$S_0 \equiv \lambda \psi_+^2 - \sqrt{1-\lambda^2} \psi_-^2 \quad (12)$$

(siehe Schema 4a) und der Triplett-diradikal-Wellenfunktion

$$T_0 \equiv {}^3\psi_+ \psi_-$$

Die Orbitale  $\psi_+$  und  $\psi_-$  sind durch Gl. (3) gegeben. Das Matrixelement ist somit

$$\langle \lambda \psi_+^2 - \sqrt{1-\lambda^2} \psi_-^2 | H_{\text{sp.B.}} | {}^3\psi_+ \psi_- \rangle \quad (13)$$

Beim Triplettzustand müssen *alle drei Spinkomponenten* berücksichtigt werden; es gibt drei Matrixelemente.

In einer ersten Näherung, in der Zweielektronenterme vernachlässigt werden, kann der Spin-Bahn-Operator  $H_{\text{sp.B.}}$  auf eine Summe von Eielektronentermen reduziert werden, von denen jeder ein Produkt aus dem Bahndrehimpuls  $l$  und dem Spindrehimpuls  $s$  enthält<sup>[39][\*]</sup>.

$$H_{\text{sp.B.}} = \frac{c^2}{2mc^2} \sum_{\text{Kerne}} \sum_{\text{Elektronen}} \frac{Z_i}{r_{ik}} l_i \cdot s_k = H_x + H_y + H_z \quad (14)$$

Darin sind  $H_x$  die x-Komponente des Operators,  $H_y$  seine y- und  $H_z$  seine z-Komponente. Die Matrixelemente von  $H_{\text{sp.B.}}$  zwischen zwei Determinantenfunktionen wie  $\psi_+^2$  und  $\psi_+ \psi_-$  können ohne weiteres direkt berechnet werden<sup>[39][\*]</sup>; so erhält man Tabelle 1 für die Matrixelemente zwischen  $S_0$  und  $T_0$ . Im vorliegenden Fall ist

$$H_{ix} = \frac{\hbar e^2}{4m^2 c^2} \left( \frac{Z_A l_A^x}{r_A^3} + \frac{Z_B l_B^x}{r_B^3} \right) \quad (15)$$

mit  $Z_A = Z_B = Z$ .

[\*] Die Zahlenwerte in der Tabelle 5.4 von McGlynn et al. [39], die sich auf eine Singulettkonfiguration mit offener Schale beziehen, müssen mit  $\sqrt{2}$  multipliziert werden, damit man die richtigen Ergebnisse für eine Konfiguration mit abgeschlossener Schale wie  $\psi_+^2$  erhält. Für die zweifach angeregte Konfiguration  $\psi_+^2$  muß ein Minuszeichen eingesetzt werden. – Anzumerken ist, daß Gl. (5.42) von McGlynn et al. falsch ist: Der numerische Faktor sollte 1 statt  $1/\sqrt{2}$  sein (der letztere wäre nur richtig, wenn  $(ac)$  durch  $[ac]$  ersetzt würde). Die darauf folgenden Gleichungen sind jedoch richtig.

Wir nehmen nun an, das  $\phi_A$  mit  $\phi_B$  verknüpfende Symmetrieelement sei wie in Abbildung 8 dargestellt entweder eine  $C_2(x)$ -Achse oder eine  $\sigma(xz)$ -Ebene.

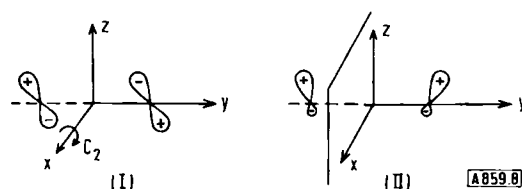


Abb. 8. Symmetrieelemente, die  $\phi_A$  mit  $\phi_B$  verknüpfen: (I)  $C_2(x)$ -Achse, (II)  $\sigma(xz)$ -Ebene.

Schließlich beschränken wir uns bei den Matrixelementen der Tabelle 1 auf die in  $\phi_A$  und  $\phi_B$  eingehenden Komponenten  $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$ . (Der Erwartungswert der Einwirkung von  $l_x$ ,  $l_y$  und  $l_z$  auf ein s-Orbital ist Null.) Wir können dann für (I) und (II) schreiben:

$$\text{I} \begin{cases} \phi_A = ax_A + by_A + cz_A \\ \phi_B = ax_B - by_B - cz_B \end{cases} \quad \text{II} \begin{cases} \phi_A = ax_A + by_A + cz_A \\ \phi_B = ax_B - by_B + cz_B \end{cases} \quad (16)$$

wobei  $x \equiv p_x$  ist, usw. Die einzigen nicht verschwindenden Matrixelemente von z. B.  $(1/r_A^3) l_A^x$  enthalten Koordinatenkomponenten vom gleichen Atom oder von sowohl A als auch B:

$$\begin{cases} \langle z_A | \frac{1}{r_A^3} l_A^x | y_A \rangle \equiv - \langle y_A | \frac{1}{r_A^3} l_A^x | z_A \rangle; & \langle z_B | \frac{1}{r_B^3} l_B^x | y_B \rangle \equiv - \langle y_B | \frac{1}{r_B^3} l_B^x | z_B \rangle \\ \langle z_B | \frac{1}{r_A^3} l_A^x | y_A \rangle \equiv - \langle y_A | \frac{1}{r_A^3} l_A^x | z_B \rangle \equiv i\hbar \xi_{AB}^x & \\ \langle y_B | \frac{1}{r_A^3} l_A^x | z_A \rangle \equiv - \langle z_A | \frac{1}{r_A^3} l_A^x | y_B \rangle \equiv -i\hbar \xi_{AB}^x & \end{cases} \quad (17)$$

wobei  $\xi_{AB}^x$  und  $\xi_{AB}^y$  Parameter sind, die wir später besprechen werden. Entsprechende Ergebnisse gelten für  $(1/r_A^3) l_A^y$  und für  $(1/r_A^3) l_A^z$ , abgesehen davon, daß in diesen letzten Operator nur  $\xi_{AB}^y$  eingeht.

Durch einfache Rechnungen ergibt sich nach Einsetzen von  $\phi_A$  und  $\phi_B$ , daß nur die nicht-diagonalen Elemente zwischen  $\phi_A$  und  $\phi_B$  von Null verschieden sind. Die Ergebnisse sind:

$$\begin{aligned} \langle \phi_A | \frac{1}{r_A^3} l_A^x | \phi_B \rangle &= \langle \phi_B | \frac{1}{r_A^3} l_A^x | \phi_A \rangle^* = \\ &= -i\hbar bc(\xi_{AB}^x - \xi_{AB}^y) = \langle \phi_B | \frac{1}{r_B^3} l_B^x | \phi_A \rangle \quad (\text{Fall I}) \\ &= -i\hbar bc(\xi_{AB}^x - \xi_{AB}^y) = - \langle \phi_B | \frac{1}{r_B^3} l_B^x | \phi_A \rangle \quad (\text{Fall II}) \\ \langle \phi_A | \frac{1}{r_A^3} l_A^y | \phi_B \rangle &= \langle \phi_B | \frac{1}{r_A^3} l_A^y | \phi_A \rangle^* = \\ &= i\hbar ab(\xi_{AB}^x + \xi_{AB}^y) = - \langle \phi_B | \frac{1}{r_B^3} l_B^y | \phi_A \rangle \quad (\text{Fälle I, II}) \\ \langle \phi_A | \frac{1}{r_A^3} l_A^z | \phi_B \rangle &= \langle \phi_B | \frac{1}{r_A^3} l_A^z | \phi_A \rangle^* = \\ &= -i\hbar ac(2\xi_{AB}^z) = - \langle \phi_B | \frac{1}{r_B^3} l_B^z | \phi_A \rangle \quad (\text{Fall I}) \\ &= 0 = \langle \phi_B | \frac{1}{r_B^3} l_B^z | \phi_A \rangle \quad (\text{Fall II}) \end{aligned}$$

Tabelle 1. Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente zwischen  $S_0$  und  $T_0$ .

Komponente von $H_{\text{sp. B.}}$	$\langle S_0   H_{\text{sp. B.}}   T_0^{(1)} \rangle$	$\langle S_0   H_{\text{sp. B.}}   T_0^{(0)} \rangle$	$\langle S_0   H_{\text{sp. B.}}   T_0^{(-1)} \rangle$
$H_x$	$\lambda \langle \psi_+   H_{1z}   \psi_- \rangle + \sqrt{1-\lambda^2} \langle \psi_-   H_{1z}   \psi_+ \rangle$	0	$-\lambda \langle \psi_+   H_{1z}   \psi_- \rangle - \sqrt{1-\lambda^2} \langle \psi_-   H_{1z}   \psi_+ \rangle$
$H_y$	$i[\lambda \langle \psi_+   H_{1y}   \psi_- \rangle + \sqrt{1-\lambda^2} \langle \psi_-   H_{1y}   \psi_+ \rangle]$	0	$i[\lambda \langle \psi_+   H_{1y}   \psi_- \rangle + \sqrt{1-\lambda^2} \langle \psi_-   H_{1y}   \psi_+ \rangle]$
$H_z$	0	$-\sqrt{2}[\lambda \langle \psi_+   H_{1z}   \psi_- \rangle + \sqrt{1-\lambda^2} \langle \psi_-   H_{1z}   \psi_+ \rangle]$	0

Tabelle 2. Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente zwischen Singulett und Triplett bei einem homsymmetrischen Diradikal. Diese Matrixelemente müssen mit der Proportionalitätskonstanten  $\hbar e^2/(4m^2c^2)$  [siehe (19)] multipliziert werden.  $N = (4 - 4S_{AB}^2)^{-1/2}$ .

Die Koeffizienten a, b, c geben die Orientierung der einsamen Orbitale  $\phi_A$  und  $\phi_B$  an [Gl. (16)];  $\lambda$  ist ein Maß für den Ionencharakter [Gl. (12)]; die Integrale  $\xi_{AB}^a$  und  $\xi_{AB}^b$  sind in Gl. (17) definiert und in Tabelle 3 zahlenmäßig aufgeführt. Die Gesamt-Singulett-Triplett-Aufspaltung erhält man durch Lösen der  $4 \times 4$ -Säkulardeterminante, in der die Gesamtmatrixelemente von  $H_{\text{sp. B.}}$  zwischen  $S_0$ ,  $T_0^{(1)}$ ,  $T_0^{(0)}$  und  $T_0^{(-1)}$  [siehe (20)] enthalten sind.

Fall I ( $C_2^{(y)}$ -Achse)			
Komponente von $H_{\text{sp. B.}}$	$\langle S_0   H_{\text{sp. B.}}   T_0^{(1)} \rangle$	$\langle S_0   H_{\text{sp. B.}}   T_0^{(0)} \rangle$	$\langle S_0   H_{\text{sp. B.}}   T_0^{(-1)} \rangle$
$H_x$	0	0	0
$H_y$	$-4NZ\hbar ac(\lambda - \sqrt{1-\lambda^2})(2\xi_{AB}^a)$	0	$-4NZ\hbar ac(\lambda - \sqrt{1-\lambda^2})(2\xi_{AB}^a)$
$H_z$	0	$4\sqrt{2}NZ\hbar abi(\lambda - \sqrt{1-\lambda^2})(\xi_{AB}^a + \xi_{AB}^b)$	0
Fall II ( $C_s$ -Ebene)			
$H_x$	$4NZ\hbar bci(\lambda - \sqrt{1-\lambda^2})(\xi_{AB}^a + \xi_{AB}^b)$	0	$-4NZ\hbar bci(\lambda - \sqrt{1-\lambda^2})(\xi_{AB}^a + \xi_{AB}^b)$
$H_y$	0	0	0
$H_z$	0	$4\sqrt{2}NZ\hbar abi(\lambda - \sqrt{1-\lambda^2})(\xi_{AB}^a + \xi_{AB}^b)$	0

Die Endresultate für die Singulett-Triplett-Matrixelemente der Fälle (I) und (II) sind in Tabelle 2 aufgeführt. Alle diese Ergebnisse müssen mit der Proportionalitätskonstanten aus Gl. (15) multipliziert werden, nämlich  $\hbar e^2/(4m^2c^2)$ . Das Produkt aus dieser Konstanten mit  $\hbar$  ist der Umrechnungsfaktor:

$$\frac{\hbar e^2}{4m^2c^2} \rightarrow 2.9 \text{ cm}^{-1} \quad (19)$$

wenn  $\xi$  in atomaren Einheiten berechnet wird.

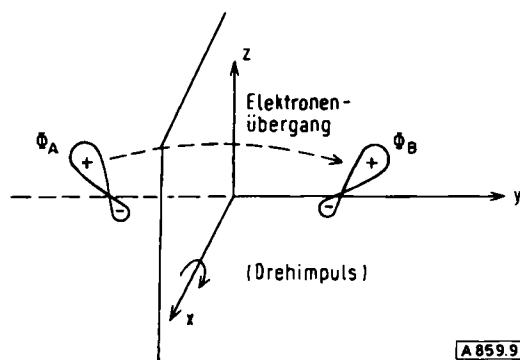
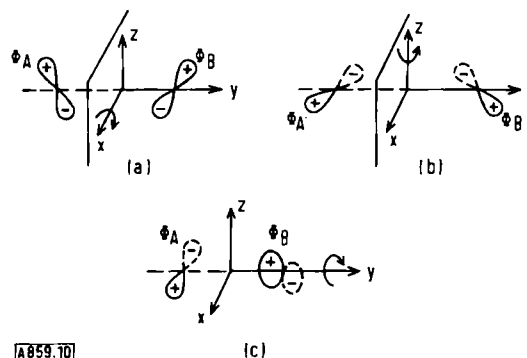
### 3.3. Allgemeine Regeln für günstige Spinumkehr

Aus Tabelle 2 ergeben sich die günstigen Bedingungen für die Spinumkehr. Betrachten wir z. B. ein System des Typs (II), bei dem  $\phi_A$  und  $\phi_B$  durch eine Symmetrieebene verknüpft sind. Das Ausmaß der von der  $x$ -Komponente

des Hamilton-Operators bewirkten Spin-Bahn-Kopplung ist proportional

1. bc, d. h. dem Produkt der y- und der z-Komponente von  $\phi_A$  (oder  $\phi_B$ ). Der Maximalwert von bc tritt auf, wenn  $\phi_A$  parallel zur Diagonale des yz-Achsensystems weist (Abb. 9). Es ist klar, daß der Übergang eines Elektrons von  $\phi_A$  nach  $\phi_B$  eine Rotation um  $90^\circ$  (der p-Komponente) des von dem Elektron besetzten Orbitals mit sich bringt. Genau das ist erforderlich, um einen Bahndrehimpuls um die x-Achse zu erzeugen, welcher den Elektronenspin „umklappen“ kann. Diese Situation kann jedoch nicht eintreten, wenn  $\phi_A$  und  $\phi_B$  durch die x-Achse als  $C_2$ -Achse verknüpft würden – daher die Matrixelemente 0 für  $H_x$  im Fall (I). Entsprechend ergibt  $H_y$  0 im Fall (II).

Allgemein müssen deshalb die *Orbitalachsen zueinander und zur Achse, um die ein Bahndrehimpuls erzeugt wird, ortho-*

Abb. 9. Erzeugung eines Bahndrehimpulses durch Elektronenübergang von  $\phi_A$  nach  $\phi_B$  (Fall II).Abb. 10. Günstige Orientierungen für die Spinumkehr bei Diradikalen. Der Pfeil zeigt den erzeugten Drehimpuls. – Die günstige Orientierung genügt nicht, um eine Spinumkehr zu gewährleisten. (a) Fall II,  $C_s$ -Symmetrie, Orbitale in der yz-Ebene; (b) Fälle I, II,  $C_2^{(x)}$ - oder  $C_s$ -Symmetrie, Orbitalrichtungen sind parallel zur xz-Ebene; (c) Fall I,  $C_2^{(y)}$ -Symmetrie, Orbitalrichtungen sind parallel zur xz-Ebene.

gonal sein. Abbildung 10 zeigt die drei Möglichkeiten für günstige Fälle am Beispiel reiner p-Orbitale. Bei einem Drehimpuls um z entspricht der Optimalwert des Matrixelements in Tabelle 2 einer Situation, die der  $C_2$ -Symmetrie und der  $C_s$ -Symmetrie gemeinsam ist. Die *Orbitalorientierung* ist also ein wesentlicher Faktor für die Spinumkehr bei Diradikalen. Für ein Triplett-diradikal, bei dem die einsamen Orbitale geradewegs aufeinander zeigen, ist die Situation für das Wiederknüpfen einer Bindung ungünstig.

2.  $\lambda = \sqrt{1 - \lambda^2}$ , d. h. dem Beitrag des ionischen Charakters zur Singulettwellenfunktion (16). Tatsächlich ist es bei einem rein kovalenten Singulett mit jederzeit nur einem Elektron in jedem der Atomorbitale dem Triplett-Singulett-Übergang unmöglich, ein Elektron von  $\phi_A$  nach  $\phi_B$  zu überführen, da das Triplett immer rein kovalent ist. Es kann kein Drehmoment erzeugt werden, um den Spin umzuklappen, da jedes Elektron im selben Atomorbital verbleibt. Eine Spinumkehr kommt nur zustande, wenn eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür besteht, im Singulett beide Elektronen im gleichen Orbital zu finden. In homosymmetrischen Diradikalen nimmt der Anteil an ionischem Charakter mit der Überlappung zu; daher ist dieser zweite Faktor  $S_{AB}$  ungefähr proportional (siehe weiter unten). Angesichts der Absätze 1 und 2 ist kaum anzunehmen, daß das Molekül (15c) – der Übergangszustand für die optische Isomerisierung des Cyclopropans<sup>[12, 14]</sup> – zur Spinumkehr neigt; (15c) sollte vielmehr in der Singulettmannigfaltigkeit verbleiben. Einerseits sind die Orbitale  $\phi_A$  und  $\phi_B$  parallel und andererseits ist der Singulettzustand nahezu kovalent.

3. der Summe  $\xi_{AB}^o + \xi_{AB}^r$  von Zweizentrenintegralen. Aus (17) folgt, daß diese Integrale mit steigendem Abstand AB oder abnehmender Überlappung rasch abnehmen.

Gute Überlappung  $S_{AB}$  könnte deshalb aus zwei Gründen [siehe (2) und (3)] als günstiger Faktor angesehen werden. Eine zu starke Überlappung zerstört jedoch automatisch die Entartung zwischen dem Singulett- und dem Triplett-diradikalzustand (siehe z. B. Abb. 3a) und bringt oft eine

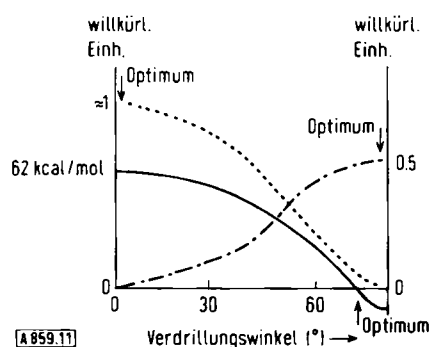


Abb. 11. Terme, die beim verdrehten Äthylen an der von  $H_\gamma$  induzierten Spin-Bahn-Kopplung beteiligt sind (y-Achse = CC-Achse; x-Achse =  $C_2$ -Achse, welche die Orbitale verknüpft. Die Komponente ac verhält sich wie  $\frac{1}{2} \sin \theta$ . —:  $E_T - E_S$ ; .....:  $\lambda = \sqrt{1 - \lambda^2}$ ; — · —: ac.

geringere Orthogonalität der Orbitalachsen mit sich. Das ist in Abbildung 11 für Äthylen dargestellt, bei dem wir Triplett-Singulett-Energieunterschied, Ionencharakter und Orthogonalität der Orbitalachsen (ac) gegen den Verdril-

lungswinkel aufgetragen haben<sup>[1]</sup>. Der Maximalwert des Matrixelements von  $H_\gamma$  liegt in der Nähe von  $60^\circ$ . Eine numerische Abschätzung für das Matrixelement der Spinumkehr bei diesem Winkel erhält man durch Einsetzen der Werte:

$$(Z = 3.25, \text{ effektiver Wert}) \begin{cases} Z \xi_{AB}^o = 0.7186 \text{ cm}^{-1} [40] [**] \\ S_{AB} = 0.1321 \\ \lambda = 0.93 \\ ac = \frac{1}{2} \sin 60^\circ \end{cases}$$

in Tabelle 2 (Fall I,  $H_\gamma$ ).

Für die Matrixelemente von  $H_\gamma$  zwischen  $S_0$  und  $T_0^{(1)}$  oder  $T_0^{(1)}$  finden wir  $A = 0.70 \text{ cm}^{-1}$ . Daraus ergibt sich durch Lösen der  $3 \times 3$ -Säkulardeterminante

$$\begin{vmatrix} -E & A & A \\ A & -E & 0 \\ A & 0 & -E \end{vmatrix} = 0 \quad (20)$$

die Aufspaltung zwischen Singulett und Triplett zu:

$$\text{Singulett-Triplett-Aufspaltung} = \sqrt{2} A = 1 \text{ cm}^{-1} \quad (21)$$

Dieser Wert ist eine obere Grenze für den tatsächlichen elektronischen Faktor bei der Spinumkehr, da in unserer Berechnung angenommen wird, daß die Schwingungsentartung noch aufrechterhalten oder induziert werden kann, wenn die Elektronenenergieunterschiede bereits 1.1 eV beträgt. Wenn das nicht zutrifft, wird das tatsächliche optimale Mischen bei größeren Winkeln und damit kleineren Werten des Gesamtmatrixelements eintreten. Natürlich muß (20) mit einem Franck-Condon-Faktor multipliziert werden, damit man die Gesamtwahrscheinlichkeit der Spinumkehr erhält.

Tabelle 3.  $Z \xi_{AB}^o$ - und  $Z \xi_{AB}^r$ -Werte für verschiedene Abstände  $R_{AB}$  ( $Z = 3.25$ ) [40] [\*\*]. Werte in  $\text{cm}^{-1}$  [der Umrechnungsfaktor (19) ist einbezogen].

$R_{AB}$	$Z \xi_{AB}^o$	$Z \xi_{AB}^r$
0	13.5	13.5
1 Å	1.99	1.98
1.5 Å	1.37	0.528
2 Å	0.498	0.133
2.5 Å	0.152	0.032
3.0 Å	0.042	0.0076

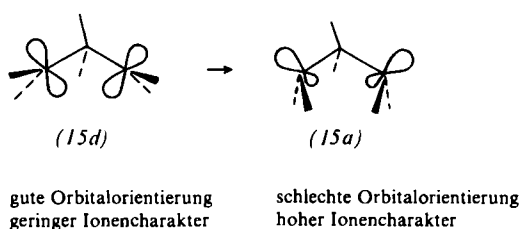
Tabelle 3 zeigt, daß das Matrixelement der Spinumkehr bei 1,3- oder 1,4-Diradikalen auf  $0.5 - 0.1 \text{ cm}^{-1}$  absinkt. Zum Vergleich: Die Matrixelemente der Spinumkehr zwischen den niedrig liegenden angeregten Zuständen des Benzols betragen  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[41]</sup>. Für einen Versuch, die Gesamtgeschwindigkeit der Spinumkehr bei Aromaten und bei kleinen Diradikalen zu vergleichen, muß man die vibratorischen Überlappungsfaktoren kennen. Bei Aro-

[\*] Beim Äthylen, bei dem die Spin-Bahn-Kopplung durch  $H_\gamma$  induziert wird (Fall I), ist das Integral  $\xi_{AB}^o$  unempfindlich gegen Verdrillung des Moleküls. Die Überlappung wirkt sich somit über  $\lambda$  und über das Produkt ac aus.

[\*\*] Dieser Wert wurde nach dem Verfahren von Coulson [40] berechnet (siehe auch Tabelle 3). Die Konstante (19) ist in diesem Wert für  $Z \xi_{AB}^o$  enthalten.

ten ist die Schwingungswechselwirkung charakterisiert durch die Überlappung zwischen dem niedrigsten Niveau des höheren Elektronenzustandes und einer dichten, aber *stark oszillierenden* Mannigfaltigkeit von Niveaus aus einem niedrigeren Zustand mit ähnlicher Geometrie. Bei Diradikalen ist die Situation insofern ähnlich, als die flache oder sogar konvexe Beschaffenheit der Singuletthyperfläche ebenfalls eine Mannigfaltigkeit von *oszillierenden* Schwingungswellenfunktionen zur Folge hat, die mit denjenigen des Triplets mischen müssen. Bei Aromaten erfordert die Spinumkehr  $10^{-8}$  bis  $10^{-6}$  Sekunden; die Geschwindigkeit der Spinumkehr bei Diradikalen sollte von derselben Größenordnung sein. Nur bei einem Singulett-diradikal in einem Nebenminimum, bei dem die Franck-Condon-Überlappung mit Triplett-niveaus (diejenige zweier verschobener Oszillatoren) bedeutend sein könnte, wäre eine häufigere Spinumkehr möglich.

So erfolgt die Einführung einer signifikanten Überlappung auf Kosten der Wahrscheinlichkeit der Spinumkehr, weil dabei die Entartung des Diradikalzustandspaares und die Orthogonalität der Orbitalachsen beseitigt werden. Es gibt jedoch Fälle, in denen der Ionencharakter sogar dann bedeutend sein kann, wenn die Überlappung gering oder Null ist und das Triplett nahe beim Singulett liegt. Diese Fälle entsprechen zwitterionischen Zuständen (Abschnitt 2.4), die nicht zu weit vom kovalenten Triplett entfernt sind. Eines der Beispiele dieser Art ist pyramidalisiertes Fläche-gegen-Fläche-Trimethylen (15a). Die Pyramidalisierung beseitigt die Singulett-Triplett-Entartung nicht<sup>[10]</sup> und führt Ionencharakter in das Grundzustandssingulett ein. Leider zeigen jetzt jedoch die Achsen der einsamen Orbitale nahezu aufeinander, d. h. die Orientierung ist weniger günstig als im Trimethylen vom Typ (15d) (vgl. mit Abb. 10b).



Ein zweites offensichtliches Beispiel ist das heterosymmetrische Einzentrendiradikal Methylen, bei dem im niedrigsten Singulett der Ionencharakter vorherrscht, die einsamen Orbitale zueinander orthogonal sind und das Matrixelement  $\xi_{AB}^*$  ein großer Einzentrumsterm ist (siehe Abschnitt 3.4).

### 3.4. Der elektronische Faktor im heterosymmetrischen Fall

Im heterosymmetrischen Fall (Abschnitt 2.2) verschwinden die Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente zwischen dem kovalenten Diradikalsingulett und dem kovalenten Diradikaltriplett. Das hat seinen Grund einfach darin (Abschnitt 3.2), daß es keinen Elektronenübergang von  $\phi_A$  nach  $\phi_B$  gibt, der einen Drehimpuls induzieren kann. Zum

Beispiel verbietet im Fläche-gegen-Kante-Trimethylen (15b) das Fehlen von Ionencharakter im Singulett ungeachtet der günstigen Orbitalorientierung eine Spinumkehr. Von Null verschiedene Matrixelemente treten nur zwischen dem Diradikaltriplett und einem zwitterionischen Singulett auf. Daher sollte die Spinumkehr bei Spezies wie (17a) und (17b) in einer Kante-gegen-Fläche-Konfiguration [ähnlich (15b), siehe Schema 8b] verhältnismäßig leicht sein.

Eine besonders günstige Situation liegt im Methylen vor, dessen niedrigeres Singulett starken Ionencharakter hat (Schema 7) und bei dem die Orthogonalität der einsamen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitale die Erzeugung eines Drehimpulses gewährleistet, und zwar um die Achse, die zu beiden Orbital-

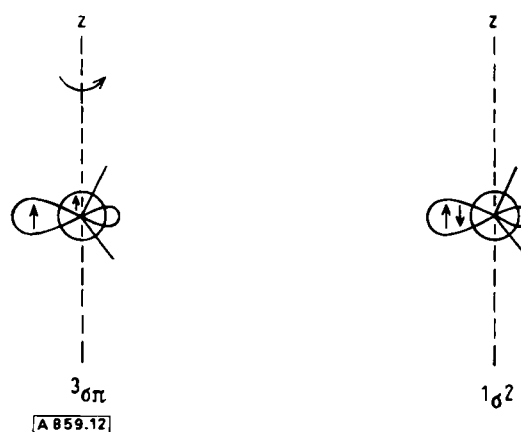


Abb. 12. Spin-Bahn-Kopplung beim Methylen.

richtungen senkrecht steht. Wir wählen diese Achse als z-Achse (Abb. 12). Eine ähnliche Berechnung wie in Abschnitt 3.2 liefert dann (siehe Tabelle 2,  $H_z$ ) ein Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelement

$$A = 2\sqrt{2}Z\hbar(\mu - \sqrt{1-\mu^2})\xi_{AA} \quad (22)$$

wobei  $100\mu^2$  den Prozentsatz des  $\sigma^2$ -Charakters im niedrigsten Singulett angibt und das Einelektronintegral

$$\xi_{AA} \equiv \left\langle x_A \left| \frac{1}{r_A^3} \right| y_A \right\rangle$$

für ein Slater-2p-Orbital mit dem Exponenten  $\zeta$  gleich  $\zeta^3/3$  ist. Für  $\mu \approx 1$  und mit dem für  $Z$  gewählten effektiven Wert  $2\zeta = 3.25$  erhalten wir mit (19) für das Singulett-Triplett-Mischen

$$A = 37.9 \text{ cm}^{-1} \quad (23)$$

in guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen<sup>[42]</sup>. Dieses im Verhältnis zum Zweizentrenfall [Gl. (21)] starke Mischen – man vergleiche die relativen Größen von  $\xi_{AA}$  und  $\xi_{AB}^*$  – veranlaßte *Basch* und *Chang* zur Vorhersage<sup>[43]</sup>, daß Triplett- und Singulett-Methylen in  $10^{-12}$  Sekunden miteinander ins Gleichgewicht kommen könnten. Ihre Berechnung hängt jedoch von einem zweifelhaften Zu-



sammenfallen von vibronischen Zuständen ab<sup>[36]</sup>; außerdem erscheint ein so schnelles Mischen unvereinbar mit der Tatsache, daß sich Singulett- und Triplett-Methylen chemisch verschieden verhalten<sup>[44]</sup>.

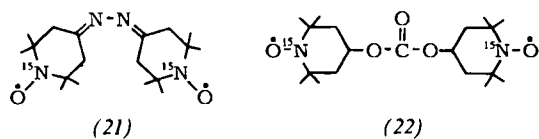
### 3.5. Andere Mechanismen für die Spinumkehr

Wenn keine Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente vorkommen, die größer als  $\approx 0.001 \text{ cm}^{-1}$  (30 MHz) sind – bei äußerst schwach gekoppelten Elektronen der im Abschnitt 1.1 untersuchten Art – dann können andere Mechanismen die Spinumkehr induzieren. Am verbreitetsten ist die Hyperfeinwechselwirkung zwischen den Elektronenspins und den Kernspins, die sich aus dem Hamilton-Operator [Gl. (24)] ergibt. Dieser Hamilton-Operator beschreibt das skalare Produkt des Spins  $I_i$  des Kerns  $i$  mit den Spins  $S_1$  und  $S_2$  der beiden Elektronen. Der Faktor  $a_i$

$$H_{\text{hyp}} = \sum_{\text{Kerne } i} a_i I_i (S_1 + S_2) \quad (24)$$

ist die isotrope Elektron-Kern-Hyperfeinkopplungskonstante für den Kern  $i$ . Ihre Größenordnung beträgt 30 MHz für Kohlenstoff oder Stickstoff. Gleichung (24) gibt den Fermi-Kontaktterm wieder, der für die Spin-Spin-Kopplung zwischen Kernen, wie sie mit NMR-Kopplungskonstanten gemessen wird, und für die Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren von Radikalen verantwortlich ist. Er kann auch unmittelbar das Singulett-Triplett-Mischen herbeiführen. Diese Wirkung kann am einfachsten in der Elektronenspinresonanz beobachtet werden, kommt aber auch im weitverbreiteten Phänomen der chemisch induzierten dynamischen Kernpolarisation oder CIDNP vor.

Die Form des ESR-Spektrums eines Diradikals wie (21) oder (22) ist abhängig von der relativen Größe von  $a_N$ , der Kopplungskonstanten für den  $^{15}\text{N}$ -Kern und vom



**Singulett-Triplett-Energieunterschied  $J$ .** Dieser Energieunterschied  $J$  erscheint in einem anderen Term des Hamilton-Operators<sup>[45]</sup>.

$$H_{\text{Austausch}} = -JS_1 \cdot S_2 \quad (25)$$

Dieser Term, der den Austausch zwischen den beiden Elektronen (*Diracs* „Vektorkopplungsmodell“) in Rechnung setzt, gilt nur für schwach gekoppelte Elektronenspins. In der Näherung schwacher Überlappung ist der Energieunterschied  $J$  zwischen Singulett und Triplett gleich dem Valenzstruktur-Austauschintegral<sup>[46]</sup>. Dieses Integral schließt sowohl die Coulomb-Abstoßung der Elektronen als auch ihre Anziehung durch den jeweils anderen Kern ein. Wenn nun  $J$  viel größer ist als  $a$ , dann

zeigt das ESR-Spektrum zweier einsamer Elektronen, die zu einem Triplett gekoppelt sind und sich an zwei  $^{15}\text{N}$ -Kernen befinden, drei Linien (Abb. 13). Das Spektrum von (21) ist von dieser Art.

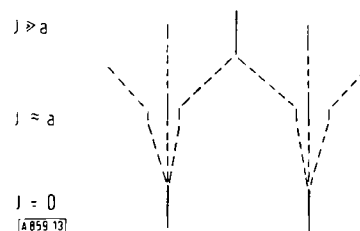


Abb. 13. ESR-Spektrum zweier einsamer Elektronen an zwei  $^{15}\text{N}$ -Kernen [47].  $J \gg a$ : Triplettzustand;  $J \approx a$ : Triplett-Singulett-Mischung;  $J=0$ : zwei Dublettzustände.

Wenn der Unterschied zwischen Singulett und Triplett nicht größer als  $a$  ist, dann teilt sich das Spektrum in sechs Linien (Abbildung 13, Fall  $J \approx a$ ). Ein solches Spektrum gibt das Diradikal (22), in dem die einsamen Elektronen im Durchschnitt weiter voneinander entfernt sind als in (21). Die zusätzlichen Linien lassen sich dadurch deuten, daß man sie auf das Beimischen von Singulettcharakter zum ursprünglich reinen Triplett über den Operator der Hyperfeinwechselwirkung zurückführt. Wenn die einsamen Elektronen schließlich noch weiter voneinander entfernt sind, hat man zwei vollständig unabhängige einsame Elektronen (ein echtes „Doppelradikal“); jedes Elektron trägt gleichviel zu den beiden ESR-Linien bei.

Das gleiche hyperfeininduzierte Mischen von Singulett mit Triplett ist für die *dynamische Kernspinpolarisation* (CIDNP) verantwortlich, die man bei chemischen Reaktionen beobachtet, die über Radikalpaare verlaufen<sup>[48]</sup>. Die Hauptmerkmale von CIDNP sind:

1. die Bildung eines Radikalpaares durch thermische Zersetzung oder Photolyse. Dieses Radikalpaar kann entweder von einer Triplett- oder von einer Singulettvorstufe her stammen.



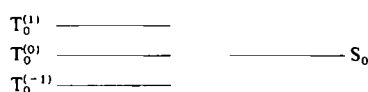
2. die Alternative für die Radikalpaare, entweder a) zu diffundieren, um schließlich bei einer sekundären Rekombination Produkte zu liefern; oder b) bei einer primären Rekombination im Käfig zusammenzufallen und Produkte zu liefern.

Während der Diffusionsprozeß von den Kernspinzuständen unabhängig ist<sup>[49][\*]</sup>, trifft dies auf den Primärvorgang des Zusammenfallens nicht zu: *Die Spinumkehr zu einer Singulettelektronenkonfiguration, die für die Bildung eines Produktes mit geknüpfter Bindung notwendig ist, tritt bei gewissen Kernzuständen leichter ein als bei anderen.* Die

[\*] Das wahre Bild wird allerdings dadurch kompliziert, daß die sekundären Zusammenstöße von Radikalen ( $A^*$ ,  $B^*$ ) mit unkorrelierten Elektronenspins ebenfalls kernpolarisierte Produkte liefern können: [49a]. Zur experimentellen Unterscheidung zwischen der primären Kombination eines T-Paares und derjenigen der aus sekundären Zusammenstößen freier Radikale hervorgehenden Kombination, die das gleiche Vorzeichen hat, in Wirklichkeit aber von einer S-Vorstufe stammen könnte, siehe [49b].

Intensität von NMR-Übergängen, an denen diese Zustände beteiligt sind, wird deshalb erhöht. Man kann zeigen<sup>[50][51]</sup>, daß die Nettopolarisation, die beim Zusammenfallen eines von einer S-Vorstufe stammenden Paares beobachtet wird, entgegengesetztes Vorzeichen, aber ähnliche Größe hat wie diejenige eines Paares, das von einer T-Vorstufe stammt. Hier wollen wir den einfachsten möglichen Fall behandeln, nämlich ein Radikalpaar im Käfig, das aus einem Triplettzustand als Vorstufe erzeugt wurde, und bei dem beide einsame Elektronen mit zwei benachbarten Protonen koppeln.

In Gegenwart des äußeren Magnetfeldes des NMR-Spektrometers sind die drei Unterniveaus des Triplets weitgehend aufgespalten (Schema 9), und man braucht nur das Mischen (erster Ordnung) von  $S_0$ , dem Singulettzustand, mit  $T_0^{(0)}$ , der  $(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)$ -Komponente des Triplettzustandes, zu betrachten. Die Wirkung der Kernspin-Elektronen-Spin-Kopplung besteht darin, Übergänge zwischen den Gesamt-(Elektron + Kern)-Spinkomponenten zu induzieren. Ist der Gesamtspin  $R = S + I$ ,



Schema 9. Zustände eines sehr lockeren Diradikalpaares in einem äußeren Magnetfeld.

dann lautet die Auswahlregel

$$\Delta R_z = 0 \quad (26)$$

für ein Magnetfeld längs der z-Achse. Daraus ergibt sich

$$\Delta \left( S_z + \sum_{\text{Kerne}} I_z \right) = 0 \quad (27)$$

Da  $S_z$  in beiden der Zustände  $S_0$  und  $T_0^{(0)}$  den Wert Null hat, ist  $\Delta S_z = 0$ , und Gl. (27) ergibt

$$\Delta \left( \sum_i I_z \right) = 0 \quad (28)$$

Bei zwei Kernen mit den Spins 1/2 ist nur

$$\begin{pmatrix} I_z^1 \\ I_z^2 \end{pmatrix} \begin{cases} 1/2 \rightarrow -1/2 \\ -1/2 \rightarrow 1/2 \end{cases} \quad \text{oder} \quad \begin{cases} -1/2 \rightarrow 1/2 \\ 1/2 \rightarrow -1/2 \end{cases} \quad \text{möglich.}$$

Ein Übergang kann nicht erfolgen, wenn  $I_z^1$  und  $I_z^2$  beide gleich 1/2 oder beide gleich -1/2 sind. Das Nettoergebnis besteht in einer höheren Bildungsgeschwindigkeit von Kernzuständen mit

$$I_z^1 + I_z^2 = 0$$

im Endprodukt.

Dieses Ergebnis allein würde eine Kernpolarisation nicht ausreichend gewährleisten. Es ist ein Konkurrenzprozeß erforderlich, der nicht von den Kernzuständen abhängt.

[\*] Der Zustand des Diradikalpaares ist eine zeitabhängige Mischung aus Singulett und Triplett; man nimmt an, daß die Produktbildung zur Zeit  $t$  dem Anteil an Singulettcharakter zur Zeit  $t$  proportional ist – der seinerseits eine Funktion davon ist, was zur Zeit  $t=0$  vorlag.

Wenn sich die Radikalpaare auch durch Diffusion trennen können, dann zeigt das folgende Kinetik-Schema – in dem  $k_j$  die Bildungsgeschwindigkeit der Produkte im Kernzustand  $j$  ist –, daß die stationäre Konzentration des Produktes im Kernzustand  $j$  gegeben ist durch:

$$[P]_j = \frac{T k_j k [\text{Vorstufe}]}{k_j + k_d} \quad (29)$$



Wenn  $k_d$  gleich Null wäre, dann würde diese Konzentration offensichtlich von  $k_j$  unabhängig sein, und es gäbe keine Kernpolarisation.

Kann CIDNP demnach bei einer einzelnen molekularen Diradikalspezies nicht vorkommen, bei der Diffusion ausgeschlossen ist? Die Antwort ist anscheinend<sup>[51]</sup>, daß bei jenen Diradikalen, bei denen  $S_0$  geringfügig unter  $T_0^{(0)}$  liegt und zufällig mit  $T_0^{(-1)}$  entartet ist, die Auswahlregel (27) ein direktes Umkappen der Gesamtkernspins unter der Bedingung

$$\Delta S_z = 1, \quad \Delta \left( \sum_i I_z \right) = -1 \quad (30)$$

erlaubt.

Die Bedingung (30) kann erfüllt werden, wenn das Mischen von Triplett mit Singulett beim Diradikal von einem Umkappen des Kernspins nur eines Protons von  $+1/2$  nach  $-1/2$  begleitet ist. So wird das Produkt mit überschüssigen  $-1/2$  Kernspins gebildet, und man beobachtet NMR-Emission<sup>[51]</sup>, obwohl es keinen kinetischen Konkurrenzprozeß gibt.

#### 4. Befunde für und gegen Singulett- oder Triplett-diradikale als Nebenminima („Reaktionszwischenstufen“) auf Potentialenergiehyperflächen

Allgemein herrscht in der organischen Chemie die Vorstellung, daß die Bildung eines Diradikals durch Brechen einer Bindung von einer Elektronenumordnung in der neuen Spezies unter gleichzeitiger Energiestabilisierung begleitet ist. Man hat geglaubt, daß Diradikale kleine Energieminima auf der Potentialenergiehyperfläche zwischen der Ausgangsspezies und dem Endprodukt darstellen. Thermochemische Schätzwerte der Bildungswärmen von Diradikalen, die durch Pyrolyse kleiner Kohlenwasserstoffringe erzeugt wurden, sind durchweg kleiner als die experimentell bestimmten Aktivierungsenergien dieser Reaktionen<sup>[52]</sup>. Das Diradikal könnte deshalb ein „Ruhepunkt“ sein, der unmittelbar auf den Übergangszustand folgen würde. Daß es nicht gelungen ist, irgendeines dieser Diradikale mit Radikalfängern abzufangen, könnte mit ihrer kurzen Lebensdauer ( $10^{-10}$  s) und hoher lokaler Monoradikalkonzentration (10 mol/l) erklärt werden<sup>[19]</sup>.

Kinetik-Schemata, in denen intermediäre Diradikale vorkommen, wie

Ring  $\rightleftharpoons$  Diradikal  $\rightarrow$  Zersetzungsprodukte  
(Strukturelle Isomerisierung)

oder

cis-substituierter Ring  $\rightleftharpoons$  Diradikal  $\rightleftharpoons$  trans-substituierter Ring  
(Geometrische Isomerisierung)

stimmen befriedigend mit dem Experiment überein<sup>[52, 53]</sup>. (Solche Schemata wären sinnlos, wenn es im Prozeß keine stationäre Konzentration an Diradikalen gäbe.) Ganz ähnlich gibt es bei bimolekularen Reaktionen aus Bestimmungen der Reaktionsordnung eindrucksvolle Befunde für Zwischenstufen mit „Mulden im Energieprofil“<sup>[54][\*]</sup>. Man ist deshalb versucht zu glauben, daß Diradikale tatsächlich in Nebenminima der Potentialenergiehyperflächen liegen, die zu ihren Rekombinationsprodukten führen, und von diesen Produkten durch eine „Barriere gegen Wiederverknüpfung“ getrennt sind.

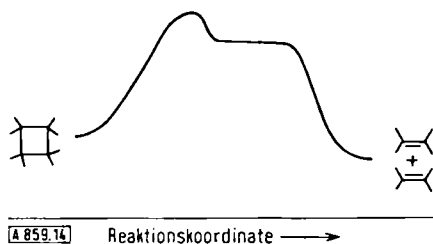


Abb. 14. Energieprofil entlang der Reaktionskoordinate des Cyclobutan-Zerfalls [55].

Der erste Schlag gegen diese bereitwillig hingennommene Folgerung kam von den Berechnungen Hoffmanns et al. über das Tetramethylen-Diradikal<sup>[55]</sup>. Diese Berechnungen nach dem erweiterten Hückel-Verfahren ergeben eine glatte Potentialhyperfläche mit nur einem Maximum zwischen Cyclobutan und Äthylen als Zerfallsprodukt (Abb. 14).

Man findet kein Nebenminimum auf der vieldimensionalen Potentialenergiehyperfläche. Jedoch zeigen die Berechnungen einen sehr flachen Bereich im vieldimensionalen Raum. Diese flache Beschaffenheit würde das System in diesem „twistyl“ genannten Bereich veranlassen, relativ lange Zeit den weiteren Weg zu „erforschen“. Solch ein großer, energetisch flacher Bereich im Koordinatenraum könnte „operativ von einem wahren Minimum hinsichtlich seiner Auswirkungen auf die Geschwindigkeitskonstante und der von ihm gebotenen Möglichkeiten zu Abfang- und Nebenreaktionen nicht zu unterscheiden sein“<sup>[55]</sup>. Diese Ergebnisse erregen natürlich ziemliches Aufsehen. Angesichts der Tatsache jedoch, daß die Berechnungen nur Näherungen waren und nicht zwischen Singulett und Trip-

[\*] Man beachte, daß keine der in [54a] aufgeführten Zwischenstufen ein Diradikal ist; aber es gibt zahlreiche Fälle von Zwitterionen. Siehe auch [54b].

[\*\*] R. Hoffmann, Yale Symposium über Theoretical Analysis of Reaction Pathways (Dezember 1970), war trotz seiner eigenen Ergebnisse beim Tetramethylen [55] zuversichtlich, daß für das Trimethylen ein Nebenminimum gefunden würde.

lett unterscheiden konnten und daß der thermochemisch abgeschätzte Wert ( $< 4$  kcal/mol<sup>[52]</sup>) der „Barriere“ gegen den Zerfall so niedrig war, bedurften diese neuartigen Merkmale der Bestätigung an anderen Fällen<sup>[\*\*]</sup>.

Eine solche Bestätigung scheint sich nun abzuzeichnen<sup>[14][\*\*\*]</sup>. Es wurden „a priori“-SCF-Berechnungen mit einer Minimalbasis von Slater-Orbitalen auf der Potentialenergiehyperfläche für die geometrische Isomerisierung des Cyclopropan ausgeführt. Sowohl die Singulett- als auch die Tripletthyperfläche wurden im Bereich der Trimethylen-Diradikale (15a) bis (15d) untersucht. Der Reaktionsweg vom Ring zu seinem geometrischen Isomeren durch den Bereich des aufgelösten Übergangszustandes hindurch steigt monoton an und fällt dann wieder ab. Auf der Singuletthyperfläche wurde keine Energiemulde von Bedeutung ( $> 0.5$  kcal/mol) gefunden<sup>[14]</sup>. Da kaum anzunehmen ist, daß eine Spinumkehr bei (15a) (Abschnitt 3.3) oder (15b) (Abschnitt 3.4) eintritt, bei denen es sich um typische Konfigurationen handelt, die das Molekül entlang dieses Weges annimmt, muß man schließen, daß die geometrische Isomerisierung des Cyclopropan eine einstufige Reaktion ist.

Zwar findet man Struktur (15c) in Übereinstimmung mit Hoffmanns früheren Berechnungen<sup>[12]</sup> in einem flachen ( $\approx 1$  kcal/mol) Minimum auf dem Weg zur optischen Isomerisierung, doch scheint der von (15c) zu (15b) führende Weg, der für die geometrische Isomerisierung eingeschlagen werden muß, bestenfalls gerade noch mit dem direkten Weg von Cyclopropan zu (15b) konkurrieren zu können, wie in Abbildung 15 gezeigt wird.

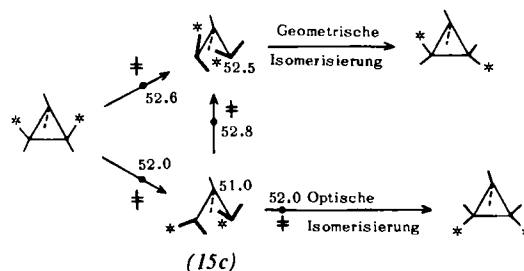


Abb. 15. Reaktionswege und Energien der geometrischen und optischen Isomerisierung des Cyclopropan [14]. Die Zahlen beziehen sich auf „a priori“ berechnete Energien: † zeigt einen Übergangszustand an. Von (15b) und (15c) wurden die Konformationen mit der niedrigsten Energie gezeichnet.

Somit braucht das System anscheinend nicht in einer Energiemulde „anzuhalten und auszuruhen“. Bei der Auswertung dieser Ergebnisse darf man jedoch auf keinen Fall außer acht lassen, daß die Energien mit einer minimalen Basis berechnet wurden. Verbesserte „a priori“-Berechnungen könnten von unseren beträchtlich abweichen und bedeutende Änderungen in der Lage und in der Geometrie der Extrema ergeben.

Auf der Hyperfläche des Triplettzustands liegen die Dinge anscheinend vollkommen anders. Das Trimethylen-Diradikal entspricht in seinen verschiedenen Konformationen

[\*\*\*] W. A. Goddard III, P. J. Hay und W. J. Hunt, J. Amer. Chem. Soc., im Druck, erhielten unabhängig von uns Ergebnisse, die gegen ein Nebenminimum bei der geometrischen Isomerisierung von Cyclopropan sprechen.

dem Bereich, in dem die Energie des Triplettzustandes am niedrigsten ist (zum Vergleich mit Äthylen siehe Abb. 3b und 7). Man findet<sup>[14]</sup>, daß dieser Minimumbereich sowohl für die Strukturen (15b) und (15c) als auch für dazwischenliegende Konformationen durchweg um 3.5 bis 4.5 kcal/mol unter der Singuletthyperfläche liegt. Das ist nicht überraschend (Abschnitt 2.1, Ende), da die Molekülorbitale von (15c) nahezu entartet sind<sup>[12]</sup>, während (15b) ein heterosymmetrisches Diradikal ist, das Schema 6 gehorcht. Das Gesamtenergieprofil entlang der Reaktionskoordinate für die geometrische Isomerisierung kann dann wie in Abbildung 16 beschrieben werden.

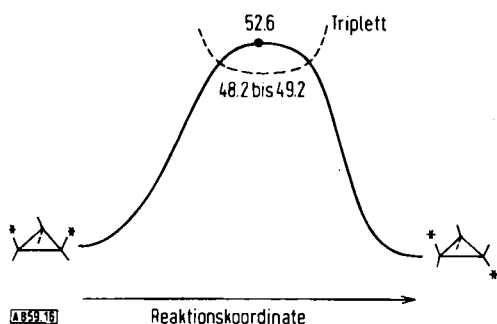


Abb. 16. Energieprofil entlang der Reaktionskoordinate für die geometrische Isomerisierung des Cyclopropanes [14].

Wenn der Reaktant nach Erreichen des Übergangszustandes auf die Tripletthyperfläche fallen sollte, würde er sicherlich zu einer „Reaktionszwischenstufe“ im üblichen Sinne werden. Gibt es aber keine günstige Spinumkehr, dann wird er einfach diesen niedrigeren Weg unbeachtet lassen<sup>[7]</sup>.

Was bleibt also unter Berücksichtigung der Ergebnisse beim Tetramethylen und beim Trimethylen von der früheren Interpretation der Diradikale als Reaktionszwischenstufen übrig? Nach unserer Ansicht scheinen die thermochemischen Abschätzungen der Diradikalenergien und die Abschätzungen der kinetischen Eigenschaften ihre Gültigkeit nur bei Anwendung auf Triplettzustände zu behalten. Beim Trimethylen stimmt die Energiedifferenz von 4.4 kcal/mol zwischen der niedrigsten Triplettkonformation (48.2 kcal/mol) und dem Übergangszustand (52.6 kcal/mol) nicht schlecht mit dem von Benson für die „Barriere gegen Wiederverknüpfung“ der Trimethylen-Zwischenstufe geschätzten Wert von 8.2 kcal/mol überein, der etwas zu reichlich sein mag<sup>[19]</sup>. Somit sind diese thermochemi-

[\*] Für die Hyperfläche des Cyclopropanes gibt es einige Anhaltspunkte, daß die Geometrie, die der Gleichgewichtsstruktur des Triplettzustandes entspricht, derjenigen des Übergangszustandes auf der Singulett-Oberfläche sehr ähnlich ist. Wir vermuten, daß dies allgemein für Diradikale zutreffen könnte. Das läßt sich einigermaßen so rechtfertigen: Der Übergangszustand und das Triplett gehören beide einer Familie von Strukturen an, bei denen eine Bindung vollständig gelöst ist. Definitionsgemäß ist der Übergangszustand das Mitglied dieser Familie mit der niedrigsten Energie (d. h. jene Struktur, für die alle anderen Energiebeiträge, wie sterische Effekte, die nicht in die Reaktionskoordinate eingehen, optimiert sind) – offensichtlich innerhalb der Singulettmannigfaltigkeit; das Gleichgewichtstriplett dagegen ist das Mitglied der Familie mit der niedrigsten Energie in der Triplettmannigfaltigkeit. Da diese anderen Faktoren vom Spin weitgehend unabhängig sein dürften, sollten die beiden Geometrien – Übergangszustand und Gleichgewichtstriplett – einander sehr ähnlich sein. Die Autoren danken Dr. Warren Hehre für eine Diskussion zu diesem Punkt.

schen Berechnungen weiterhin brauchbar, wenn man sich davor hütet, diese Spinbeschränkung außer acht zu lassen. Triplettzwischenstufen kommen vielleicht tatsächlich bei nicht-konzertierten Reaktionen des „anti-Woodward-Hoffmann“-Typs ziemlich häufig vor. Nach Pople führt der energetisch niedrigste Weg durch einen Kreuzungsbereich von Orbitalenergien über den Triplettzustand<sup>[56]</sup>.

Wie groß sind schließlich die Aussichten, ein diradikalisches Singulett in einem Nebenminimum zu finden? Unseres Erachtens sind sie gering. Ein Absenken der Energie beim Singulettzustand eines Diradikals verlangt, daß das System in der Lage ist, seine Elektronen zu paaren, ohne die radikalischen Endstellen wieder zu verknüpfen. Bei geeigneten Systemen kann das durch Ausbilden von zwitterionischem Charakter<sup>[54]</sup> unter Elektronenpaarung an einer der Endstellen geschehen. Das Energieminimum ist dann jedoch eher ein zwitterionischer Zustand (Schema 8) oder eine Mischung als ein echter Diradikalzustand. Bei unsubstituierten neutralen Kohlenwasserstoffen, denen ein solches Paaren zum Zwitterion teuer zu stehen kommt, sollten die besten potentiellen Kandidaten für Zwischenstufen (15c) gleichen, bei dem die einsamen Orbitale  $\phi_A$  und  $\phi_B$  für das direkte Knüpfen einer Bindung ungünstig orientiert sind und die im Grundzustand etwas Ionencharakter besitzen (Schema 4a). Die Energiestabilisierung von (15c) ist jedoch wahrscheinlich durch die Tatsache<sup>[12]</sup> eingeschränkt, daß das niedrigere der beiden Molekülorbitale, in dem die Elektronen zum Paaren neigen würden, in Wirklichkeit zwischen  $\phi_A$  und  $\phi_B$  antibindend ist. In den meisten Fällen, und wenn nicht geeignete Substituenten zwitterionischen Charakter induzieren, kann man deshalb ziemlich flache Singuletthyperflächen ohne signifikante Minima erwarten.

Die Autoren sind zahlreichen Kollegen und Freunden, die ihnen bereitwillig Rat und Wissen zukommen ließen, äußerst dankbar: Paul Bartlett, Mustafa El-Sayed, Bill Gelbart, George Hammond, Roald Hoffmann, Martin Karplus, Luitzen Oosterhoff, John Pople und Stuart Rice. Sie sind außerdem Dr. H. H. Westen für die kritische Durchsicht des englischen und die Bearbeitung des deutschen Manuskriptes sehr zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 15. Juni 1971 [A 859]

[1] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969).

[2] a) Allgemeine Eigenschaften organischer Radikale siehe A. R. Forrester, J. M. Hay u. R. H. Thomson: *Organic Chemistry of stable Free Radicals*. Academic Press, New York 1968; b) Untersuchung thermisch erzeugter Diradikale siehe P. D. Bartlett, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 24, 473 (1970); P. D. Bartlett, *Science* 159, 833 (1968); c) Studie über photochemisch erzeugte Diradikale siehe P. J. Wagner u. G. S. Hammond, *Advan. Photochem.* 5, 21 (1968).

[3] E. A. Chandross, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 1263 (1964).

[4] A. E. Tschischibabin, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 40, 1810 (1907); H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 33, 115 (1960); H. D. Brauer, H. Stieger, J. S. Hyde, L. D. Kispert u. G. R. Luckhurst, *Mol. Phys.* 17, 4571 (1969); W. J. van der Hart u. L. J. Oosterhoff, *ibid.* 18, 281 (1970); H. D. Brauer, H. Stieger u. H. Hartmann, *Z. Phys. Chem.* 63, 50 (1969).

[5] R. M. Dupeyre, H. Lemaire u. A. Rassat, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 3771 (1965).

[6] R. Hoffmann, A. Imamura u. W. J. Hehre, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1499 (1968); D. L. Wilhite u. J. L. Whitten, *ibid.* 93, 2858 (1971). Zur Stabilisierung von Singulett-diradikalen durch geeignete Substitution siehe z. B. R. Hoffmann, *Chem. Commun.* 1969, 240.

[7] G. N. Lewis u. M. Kasha, *J. Amer. Chem. Soc.* 66, 2100 (1944).

[8] A. J. Merer u. R. S. Mulliken, *Chem. Rev.* 69, 639 (1969).

- [9] E. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 7491 (1970); E. Wasserman, V. J. Kuck, R. S. Hutton, E. D. Anderson u. W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* **54**, 4120 (1971).
- [10] Über (15a) siehe Y. Jean u. L. Salem, *Chem. Commun.* 1971, 382.
- [11] Über (15b) siehe L. Salem, *Bull. Soc. Chim. France* 1970, 3161.
- [12] Über (15c) siehe R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1475 (1968).
- [13] Über experimentelle Beweise aus neuerer Zeit siehe die Übersicht von R. G. Bergmann u. W. L. Carter, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 7411 (1969).
- [14] Y. Jean, L. Salem, J. S. Wright, J. A. Horsley, C. Moser u. R. M. Stevens, *Pure Appl. Chem., Suppl.* (23. Kongreß) **1**, 197 (1971); J. A. Horsley, Y. Jean, C. Moser, L. Salem, R. M. Stevens u. J. S. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 279 (1972).
- [15] R. Hoffmann, S. Swaminathan, G. Odell u. R. Gleiter, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 7091 (1970). Über experimentelle Beweise aus jüngster Zeit siehe a) J. A. Berson, D. C. Tompkins u. G. Jones jr., *ibid.* **92**, 5799 (1970); b) F. D. Lewis u. T. A. Hilliard, *ibid.* **92**, 6672 (1970); c) L. M. Stephenson u. J. I. Brauman, *ibid.* **93**, 1988 (1971).
- [16] E. Müller u. H. Neuhoß, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **72**, 2063 (1939).
- [17] D. Cazes, Thèse de 3e Cycle, Faculté des Sciences d'Orsay 1971.
- [18] R. Hoffmann, *Accounts Chem. Res.* **4**, 1 (1971).
- [19] G. R. Freeman, *Can. J. Chem.* **44**, 245 (1966).
- [20] P. O. Löwdin, *Advan. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
- [21] W. Kotos u. L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **43**, 2429 (1965); **45**, 5091 (1966); **50**, 3228 (1969).
- [22] T. H. Dunning, W. J. Hunt u. W. A. Goddard, *Chem. Phys. Lett.* **4**, 147 (1969).
- [23] C. Herring in G. Rado u. H. Suhl: *Magnetism*. Academic Press, New York 1966, Bd. IIB, S. 1.
- [24] M. H. Alexander u. L. Salem, *J. Chem. Phys.* **46**, 430 (1967).
- [25] J. F. Harrison u. L. C. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 807 (1969).
- [26] Über Energiediagramme ähnlich den Schemata 7 und 8b siehe J. F. Harrison, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4112 (1971).
- [27] E. F. Hayes u. A. K. Q. Siu, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 2090 (1971).
- [28] Die Autoren danken Y. Jean für die Berechnung dieser Kurven.
- [29] E. W. Yankee u. D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6331 (1970).
- [30] Siehe C. E. Wulfsberg u. S. Kumei, *Science* **172**, 1061 (1971).
- [31] W. G. Espersen u. R. Kreilick, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3894 (1970).
- [32] F. A. Matsen u. D. J. Klein, *Advan. Photochem.* **7**, 1 (1969).
- [33] W. Kauzmann: *Quantum Chemistry*. Academic Press, New York 1957, S. 36.
- [34] Zu diesem wesentlichen Faktor bei strahlungslosen Übergängen siehe J. Jortner, S. A. Rice u. R. M. Hochstrasser, *Advan. Photochem.* **7**, 149 (1969).
- [35] G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.* **47**, 1967 (1967); L. G. Anderson u. C. S. Parmenter, *J. Chem. Phys.* **52**, 466 (1970).
- [36] T. W. Eder u. R. W. Carr, *J. Chem. Phys.* **53**, 2258 (1970).
- [37] a) H. E. Hunziker, *J. Chem. Phys.* **50**, 1288 (1969); D. W. Setser, B. S. Rabinovitch u. J. W. Placzek, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 862 (1963); b) P. J. Kropp, *ibid.* **91**, 5783 (1970).
- [38] M. Jones, persönliche Mitteilung an die Autoren (1970).
- [39] S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita: *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1969, Kapitel 5 und Anhang 1.
- [40] C. A. Coulson, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **38**, 210 (1942).
- [41] H. F. Hameka u. L. J. Oosterhoff, *Mol. Phys.* **1**, 358 (1958).
- [42] R. F. W. Bader u. J. I. Generosa, *Can. J. Chem.* **43**, 1631 (1965). Ihr  $\zeta$  ist hier gleich  $Z\zeta_{AB}$ .
- [43] T. Y. Chang u. H. Basch, *Chem. Phys. Lett.* **5**, 147 (1970).
- [44] J. A. Bell, *Progr. Phys. Org. Chem.* **2**, 1 (1964).
- [45] P. A. M. Dirac: *The Principles of Quantum Mechanics*. Clarendon Press, Oxford 1958. 4. Aufl., S. 222ff.
- [46] C. A. Coulson: *Valence*. Oxford University Press, 1961. 2. Aufl., S. 120.
- [47] J. R. Briere, R. M. Dupeyre, H. Lemaire, C. Morat u. A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. France* 1965, 3290.
- [48] Eine wenn auch bei weitem nicht erschöpfende Liste von Literaturzitate sollte enthalten J. Bargon u. H. Fischer, *Z. Naturforsch.* **22a**, 1551, 1556 (1967); H. R. Ward u. R. G. Lawler, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5518 (1967); G. L. Closs u. L. E. Closs, *ibid.* **91**, 4549, 4550 (1969); G. L. Closs, *ibid.* **91**, 4552 (1969); G. L. Closs u. A. D. Trifunac, *ibid.* **92**, 2183, 2186, 7227 (1970); G. L. Closs, *ibid.* **93**, 1546 (1971); R. Kaptein u. L. J. Oosterhoff, *Chem. Phys. Lett.* **4**, 195 (1969); R. Kaptein, J. A. den Hollander, D. Antheunis u. L. J. Oosterhoff, *Chem. Commun.* 1970, 1687; M. Tomkiewicz u. M. Cocivera, *Chem. Phys. Lett.* **8**, 595 (1971); E. Lipmaa, T. Pekk, A. L. Buchachenko u. S. V. Rykov, *Chem. Phys. Lett.* **5**, 521 (1970); J. L. Charlton u. J. Bargon, *Chem. Phys. Lett.* **8**, 442 (1971); F. J. Adrian, *J. Chem. Phys.* **54**, 3912 (1971).
- [49] a) G. L. Closs u. A. D. Trifunac, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2186 (1970); b) R. Kaptein, J. A. den Hollander, D. Antheunis u. L. J. Oosterhoff, *Chem. Commun.* 1970, 1687.
- [50] G. L. Closs u. A. D. Trifunac, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4554 (1969); **92**, 2183 (1970).
- [51] J. F. Garst, R. H. Cox, J. T. Barbas, R. D. Roberts, J. I. Morris u. R. C. Morrison, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5761 (1970).
- [52] S. W. Benson, *J. Chem. Phys.* **34**, 521 (1961); S. W. Benson u. H. E. O'Neal, *J. Phys. Chem.* **72**, 1866 (1968); S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*. Wiley, New York 1968, Abschnitt 3.10.
- [53] J. A. Berson u. J. M. Balquist, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 7343 (1968); R. G. Bergman u. W. L. Carter, *ibid.* **91**, 7411 (1969).
- [54] a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **82**, 783 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 751 (1970); b) H. Hermann, R. Huisgen u. H. Mäder, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1779 (1971).
- [55] R. Hoffman, S. Swaminathan, B. Odell u. R. Gleiter, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 7091 (1970).
- [56] J. A. Pople, noch unveröffentlicht.