

ANGEWANDTE CHEMIE

85. Jahrgang 1973

Heft 18

Seite 773–836

Photoelektronen-Spektren von Nichtmetall-Verbindungen und ihre Interpretation durch MO-Modelle^[1]

Von Hans Bock und Brian G. Ramsey^[*]

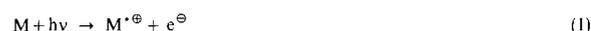
Herrn Professor Karl Winnacker zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Ergebnisse der (Niederenergie-)Photoelektronen-Spektroskopie ermöglichen ein besseres Verständnis der „Natur der chemischen Bindung“. Die Anwendbarkeit der neuen Meßmethode wird in diesem Beitrag an repräsentativen Verbindungen der Nichtmetalle vorgeführt, und es wird die enge Symbiose mit Orbital-Modellen aufgezeigt. Diskutiert werden insbesondere allgemeine Folgerungen betreffend Elektronenmangel, π - und σ -Wechselwirkungen, Elektronenpaardelokalisation und Substituenteneffekte oder geometrische Störungen. Photoelektronen-spektroskopische Ionisierungsenergien erlauben, Energie-Parameter für bestimmte Molekülgruppierungen abzuschätzen, lassen sich mit zahlreichen weiteren Meßdaten korrelieren und sind auch für den Unterricht in „Allgemeiner Chemie“ didaktisch wertvoll.

Wäre Sisyphus nicht König von Korinth, sondern Naturwissenschaftler gewesen, er wäre vermutlich zu dem Versuch verpflichtet worden, einen zusammenfassenden Fortschrittsbericht über ein sich rasch entwickelndes Gebiet anzufertigen.

1. Zur Interpretation von Photoelektronen(PE)-Spektren

Die altbekannte Photoionisation eines Moleküls M zu seinem Radikalkation M^{\oplus} ,



[*] Prof. Dr. H. Bock
Chemische Institute der Universität
6 Frankfurt am Main 70, Theodor-Stern-Kai 7

Prof. Dr. B. G. Ramsey [**]
Department of Chemistry, California State University
San Francisco, Calif. 94132 (USA)

[**] Senior Research Fulbright Fellow an der Universität Frankfurt, 1972/1973.

bei der die Photonenenergie $h\nu$ in die Ionisierungsenergie $IE_n(M)$ und in kinetische Energie des abgelösten Elektrons $E_{kin}(e^{\ominus})$ umgesetzt wird,

$$h\nu \rightarrow IE_n(M) + E_{kin}(e^{\ominus}) \quad (2)$$

ist Grundlage der Photoelektronen(PE)-Spektroskopie: Verwendet man – wie von Turner et al.^[2a] vorgeschlagen wurde – als monochromatische Photonenquelle beispielsweise eine normale Helium-Entladungslampe mit $h\nu = 21.21$ eV, und zählt die freiwerdenden Elektronen (in „counts per second“ = cps) bestimmter kinetischer Energie, so lassen sich alle vertikalen^[*] Ionisierungsenergien von Molekülen

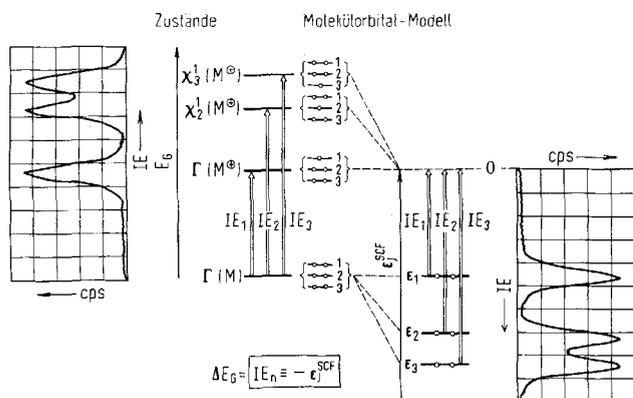
$$IE_n(M) = 21.21 \text{ eV} - E_{kin}(e^{\ominus}) \quad (3)$$

[*] Eine allgemeine Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise von Photoelektronen-Spektrometern sowie eine Übersicht über die gebräuchlichen Strahlenquellen findet man in den Reviews [2]. Die beobachteten Ionisierungsenergien sind von der Energie der Photonenquelle unabhängig. Mit „vertikaler“ Ionisierung wird ein Elektronenausstoß-Prozess bezeichnet, der so rasch erfolgt, daß die Kernkoordinaten des Molekülgerüsts unverändert bleiben.

bis 21.21 eV messen. Diese Ionisierungsenergien entsprechen Energiedifferenzen ΔE_G zwischen dem Grundzustand eines Moleküls und den verschiedenen Zuständen seines Radikalkations und können bei unveränderter Molekülgeometrie sowie unter weiteren Annahmen über das Theorem von Koopmans^[2b, 3]

$$(\Delta E_G =) IE_n(M) \equiv -\epsilon_j^{\text{SCF}} \quad (4)$$

mit berechneten Orbitalenergien ϵ_j^{SCF} aus SCF-Verfahren^[*] verglichen werden (Abb. 1).



A 967.1

Abb. 1. Koopmans-Theorem: Vergleich der meßbaren Energiedifferenzen $\Delta E_G = IE_n(M)$ zwischen dem Molekül-Grundzustand $\Gamma(M)$ und dem Grundzustand $\Gamma(M^0)$ oder angeregten Zuständen $\chi_n^m(M^0)$ seines Radikalkations mit berechenbaren Orbitalenergien $-\epsilon_j^{\text{SCF}}$ (bezogen auf das „Nullenergie“-Niveau des entfernten Elektrons) [*].

Meist endet die vertikale Anregung in einem zusätzlich schwingungsangeregten Zustand des Radikalkations M^+ . Die verschiedenen Möglichkeiten^[2b] sind am einfachsten Beispiel eines zweiatomigen Moleküls AB in Abbildung 2 dargestellt.

Das Minimum der Potentialenergie-Kurven (Abb. 2) entspricht dem Gleichgewichts-Bindungsabstand R_0 . Dieser ändert sich nicht wesentlich ($R_0 \approx R_0'$), wenn ein nichtbindendes Elektron bei der Ionisierung freigesetzt wird, und auch die Schwingungsfrequenzen bleiben näherungsweise vergleichbar ($\nu \approx \nu'$). Des weiteren ist – wie man der „Überlappung“ der eingezeichneten Schwingungszustände ν und ν' entnimmt – der Übergang vom überwiegend bevölkerten $\nu=0$ nach $\nu'=0$ der intensivste, und die PE-Bande besteht aus einer steil ansteigenden Spitze, gefolgt von Zacken stark abnehmender Intensität (Abb. 2). Wird hingegen ein

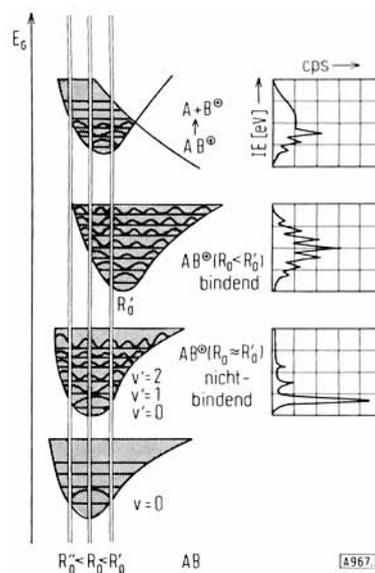
[*] Im Gegensatz zu einfachen MO-Verfahren, z.B. der vermutlich weithin geläufigen Hückel-Näherung, schließen SCF-Rechnungen einen Iterationsprozeß ein, durch den ein Teil der Elektronen-Elektronen-Abstoßung berücksichtigt werden kann. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß beim Übergang vom Zustandsdiagramm zum Molekülorbital-Modell in Abbildung 1 die Zustände vereinfacht durch einzelne Konfigurationen dargestellt sind. Die Zustände des Radikalkations M^+ lassen sich aber nur unter Berücksichtigung der Konfigurations-Wechselwirkung vollständig beschreiben.

In diesem Zusammenhang soll auch darauf hingewiesen werden, daß sich aus besetzten SCF-Orbitalen unendlich viele gleichwertige Sätze von Wellenfunktionen konstruieren lassen. Alle erlauben, die Gesamtenergie des Moleküls zu berechnen. Koopmans-Theorem wählt unter ihnen den Satz der kanonischen SCF-Orbitale aus [3a].

bindendes Elektron ausgestoßen, so vergrößert sich der Gleichgewichtsabstand ($R_0 < R_0'$), und die Schwingungsfrequenz nimmt stark ab ($\nu > \nu'$); zugleich ist ein Übergang von $\nu=0$ nach $\nu' > 0$ wahrscheinlicher, und es resultiert eine breite PE-Bande, welche z.B. die in Abbildung 2 gezeigte Schwingungsfinestruktur aufweisen kann. Unter weiteren möglichen Fällen^[2b] sei hier noch die Prädissoziation $AB^0 \rightarrow A + B^0$ erwähnt, die zum Verlust der Bandenfeinstruktur bei zunehmender Ionisierungsenergie führt (Abb. 2).

Wie aus der Schwingungsfinestruktur von PE-Banden lassen sich auch aus weiteren PE-spektroskopischen Befunden Informationen über den betreffenden Radikalkation-Zustand ablesen. So erlaubt die Aufspaltung bestimmter PE-Banden durch Spin-Bahn-Kopplung bei schweren Atomen (Abschnitt 4.3) oder durch eine Jahn-Teller-Verzerrung des Radikalkations von Molekülen mit entarteten Orbitalen (z.B. Allen (8)) Rückschlüsse auf die Art des durch Ionisation entfernten Elektrons^[2]. Demgegenüber sind die Intensitätsverhältnisse von PE-Banden nicht immer eindeutig mit dem Elektronenzahl-Verhältnis zu interpretieren^[2b] und daher als Argument bei der Spektrenzuordnung nur mit gewisser Vorsicht zu gebrauchen.

Die Zuordnung von PE-Spektren ausschließlich anhand spektroskopischer Befunde soll hier am Beispiel Bromwasserstoff vorgeführt werden: HBr enthält im Grundzustand acht Valenzelektronen, von denen nach einer nützlichen Faustregel denjenigen mit überwiegendem $4s_B$ -Charakter eine Ionisierungsenergie außerhalb des He(I)-Photonenmeßbereiches bis 21.21 eV zukommen sollte. Die restlichen Elektronen sind den beiden Elektronenpaaren n_{Br} und der Bindung σ_{H-Br} zuzuweisen.



A 967.2

Abb. 2. Vertikale [*] Elektronen-Übergänge zwischen dem Schwingungs-Grundzustand $\nu=0$ eines zweiatomigen Moleküls AB und Schwingungsniveaus in verschiedenartigen Radikalkation-Zuständen AB^+ .

[*] Eine allgemeine Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise von Photoelektronen-Spektrometern sowie eine Übersicht über die gebräuchlichen Strahlenquellen findet man in den Reviews [2]. Die beobachteten Ionisierungsenergien sind von der Energie der Photonenquelle unabhängig. Mit „vertikaler“ Ionisierung wird ein Elektronenstoß-Prozeß bezeichnet, der so rasch erfolgt, daß die Kernkoordinaten des Molekülgerüsts unverändert bleiben.

Das He(I)-PE-Spektrum von Bromwasserstoff^[2a, 4] zeigt drei Banden im angenäherten Intensitätsverhältnis 1:1:1 (Abb. 3); die eindeutige spektroskopische Zuordnung gelingt aufgrund der Schwingungsfineinstrukturen (HBr: 2560 cm⁻¹; HBr[⊖]: 2420 cm⁻¹ ⇒ nichtbindend und 1290 cm⁻¹ ⇒ bindend), der Spin-Bahn-Kopplung der Brom-Elektronenpaare (ΔE = 0.33 eV), der mit zunehmender Bindungsbeteiligung breiteren Bandenform sowie der Prädissoziations-Destrukturierung der 15.6eV-Bande auf der Seite höherer Ionisierungsenergie^[2a] (vgl. Abb. 2). Im Falle von Molekülen wie HBr, deren PE-Spektren sich spektroskopisch zuordnen lassen, und die überschaubar

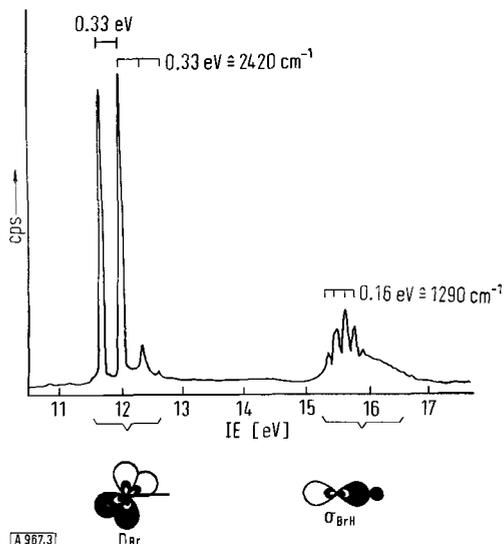


Abb. 3. He(I)-PE-Spektrum von Bromwasserstoff [2 a, 4] mit spektroskopischer Bandenzuordnung.

bare Bindungsverhältnisse aufweisen, kann man mit Koopmans-Theorem so tun, als ob sich aus den PE-Spektren Orbitalenergien ablesen ließen. Zur Interpretation der PE-

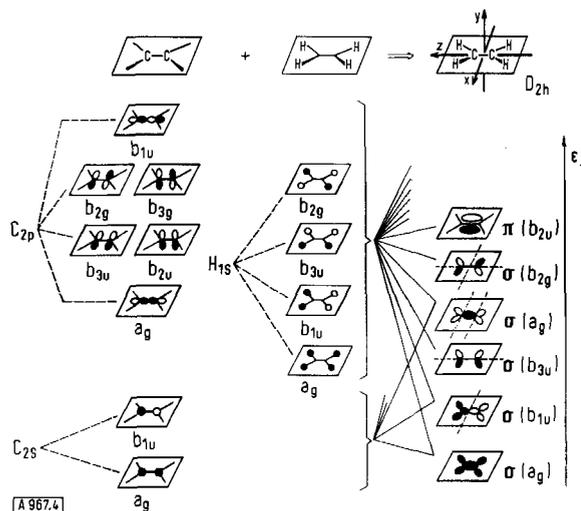


Abb. 4. Konstruktion qualitativer symmetriegerechter Linearkombinationen für Äthylen.

Spektren komplizierterer mehratomiger Moleküle wird im allgemeinen umgekehrt vorgegangen und die Zuordnung anhand qualitativer oder im Bedarfsfall möglichst genau be-

rechner Molekülorbital(MO)-Modelle getroffen. Eine wichtige Zuordnungshilfe bietet der Vergleich chemisch verwandter Verbindungen anhand von Störungsargumenten. Dieses kombinierte Vorgehen sei am Beispiel von Diboran^[5] näher erläutert.

Diboran B₂H₆ enthält zwölf Valenzelektronen, die im Grundzustand paarweise sechs bindende Molekülorbitale besetzen, und ist isoster mit diprotoniertem Äthylen C₂H₆[⊖]. Als Ausgangspunkt wählen wir daher das isoelektronische Äthylen, dessen sechs bindende Molekülorbitale sich – wie Abbildung 4 illustriert – qualitativ nach folgenden Faustregeln konstruieren lassen: 1. die energetische Reihenfolge der Ausgangs-Atomorbitale ist C_{2p} > H_{1s} > C_{2s}; 2. die symmetriegerechten Linearkombinationen sind jeweils nach steigender Knotenzahl anzuordnen; 3. Orbitale gleichen Symmetrietyps mischen und spalten auf; 4. der Betrag der Aufspaltung ist der Überlappung der Orbitale direkt und ihrem energetischen Abstand umgekehrt proportional.

Es resultieren ein ungemischtes π-MO und fünf σ-MOs mit unterschiedlichen CH- und CC-Anteilen. Ihre aus der Lage der Ausgangsorbitale sowie steigender Zahl und Anordnung der Knoten abgeschätzte energetische Reihenfolge wird durch SCF-Berechnungen nach dem ab-initio-Verfahren^[5] bestätigt (vgl. Abb. 5) und ist auch mit den

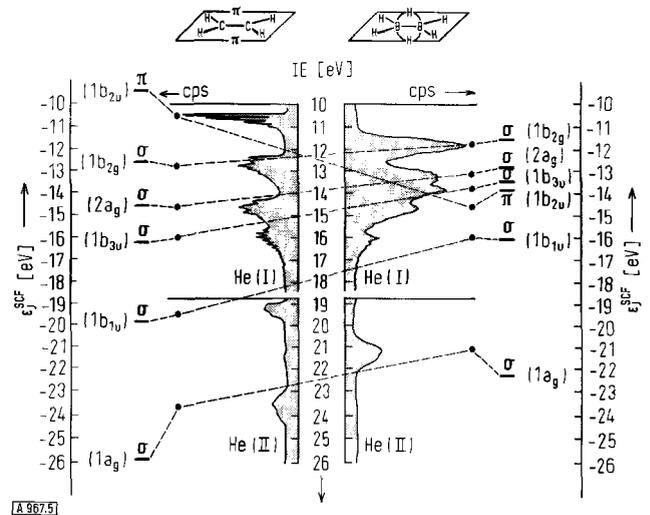
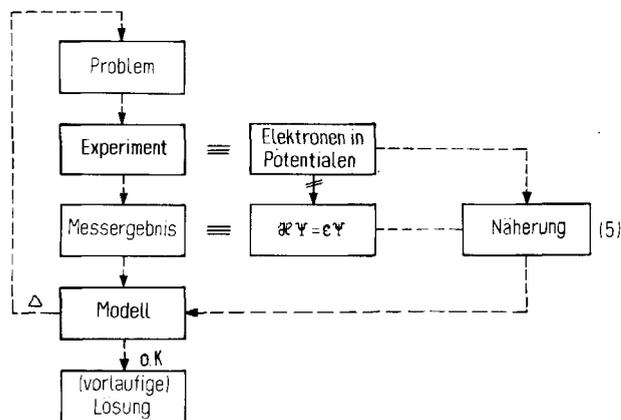


Abb. 5. Vergleich der ab-initio-Orbitalenergien ϵ_j^{SCF} [eV] (—) und der vertikalen Ionisierungsenergien IE_i [eV] (●) in den He(I), He(II)-PE-Spektren von Äthylen und Diboran [5].

im PE-Spektrum sichtbaren Schwingungsfineinstrukturen der Äthylen-Radikalkation-Zustände^[5] in Einklang. Den Übergang zu Diboran vollziehen wir zweckmäßig mit zwei Störungsargumenten: 1. C₂H₄ → hypothetisches B₂H₄[⊖], wobei entsprechend der gegenüber Kohlenstoff geringeren effektiven Kernladung von Bor eine Anhebung aller MOs zu erwarten ist; 2. Diprotonierung B₂H₄[⊖] → B₂H₆, die infolge der beiden positiven Wasserstoffkern-Zusatzpotentiale senkrecht zur σ-Molekülebene vor allem das π-MO 1b_{2u} absenken sollte. Diese Plausibilitätsbetrachtungen werden sowohl durch die Ergebnisse der ab-initio-Berech-

nungen^[5] als auch durch den Vergleich der schwingungsfeinstrukturierten PE-Spektren von Äthylen und Diboran^[5] gerechtfertigt (Abb. 5).

Wie ersichtlich, lassen sich die PE-spektroskopischen vertikalen Ionisierungsenergien – die Energiedifferenzen zwischen Molekül-Grundzustand und dem betreffenden Radikalkation-Zustand – mit berechneten Orbitalenergien befriedigend korrelieren (vgl. Abb. 1). Die enge Symbiose mit der neuen Meßmethode PE-Spektroskopie belegt daher weiterhin die Nützlichkeit von MO-Modellen und erhöht



ihre Kreditwürdigkeit. Die im vorangegangenen durchlaufene Schleife – ausgehend vom Bindungsproblem Diboran wurden die PE-Spektren gemessen und über MO-Modelle vergleichbarer Elektronensysteme eine plausible

Zuordnung erreicht – ist zugleich ein Beispiel dafür, wie MO-Modelle heutzutage zunehmend zur Interpretation und Rationalisierung von – alleinstehend meist wenig informativen – Meßdaten herangezogen werden können (5)^[6].

Moleküle drucken als ihre eigenen Computer in Form von Meßdaten vollständige Lösungen der Schrödinger-Gleichung aus, die für Vielteilchen-Systeme nicht geschlossen lösbar ist. Näherungsrechnungen und die aus ihnen ableitbaren Modelle sind um so nützlicher, je unmittelbarer sie mit Meßdaten korreliert werden können. Photoelektronen-Spektren, aus denen sich über Koopmans-Theorem Orbitalenergien quasi ablesen lassen, sind daher ein besonders geeigneter Ausgangspunkt für MO-Betrachtungen. Diese führen – wie im folgenden gezeigt werden soll – vielfach zu einem besseren Verständnis der Bindung in Molekülen und damit auch anderer Moleküleigenschaften.

2. Elektronendelokalisation in Bor-Verbindungen

Das PE-Spektrum von Diboran wurde mit einem qualitativen MO-Modell diskutiert, welches – ausgehend von Äthylen – senkrecht zur Molekülebene eine diprotonierte oder Vierzentren- π -Bindung annahm (Abb. 4 und 5). Die hierdurch beschriebene Elektronendelokalisation, welche den Elektronenmangel am Bor-Zentrum verringert, läßt sich zugleich als Erklärung für die Dimerisation des Monoborans BH_3 heranziehen. Allgemein akzeptiert der Chemiker das unbesetzte (virtuelle) Bor- $2p_z$ -Orbital, dessen Energie

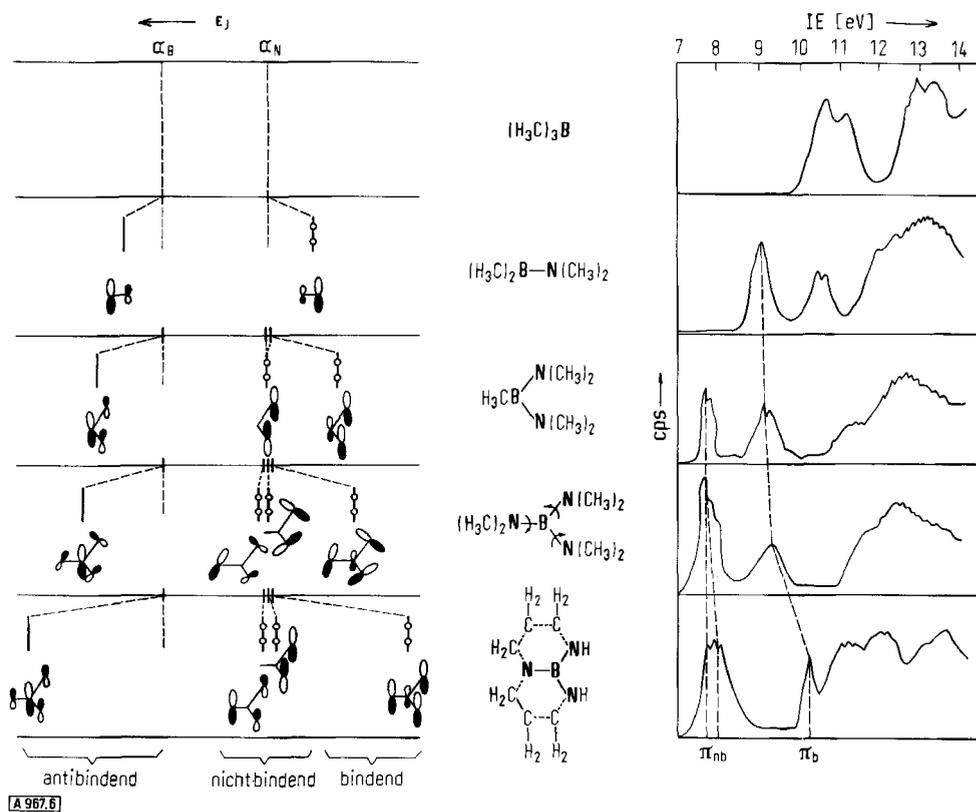


Abb. 6. Qualitative MO-Modelle für die π -Delokalisation in Bor-Verbindungen $R_{3-n}BX_n$ und PE-Spektren im Bereich 7–14 eV von Trimethylboran, Dimethylamino-methylboranen sowie von Triazaboradecalin (2,6,10-Triaza-1-bora-bicyclo-[4.4.0]decan) [9].

in Rechnungen einige Elektronenvolt über der des Kohlenstoff- π_z -Orbitals angesetzt wird^[7], als Leitlinie für Eigenschaften und Reaktionen von Bor-Verbindungen der Koordinationszahl 3^[8]. Außer der Stabilisierung unter Erhöhung der Koordinationszahl – durch Ausbildung von Mehrzentren-Bindungen wie in Borwasserstoffen oder durch formale Absättigung wie in Lewis-Säure-Base-Komplexen – wird zum Auffüllen der Bor-Elektronenlücke ein π -artiger Elektronenausgleich $>\text{B}-\text{X}$ senkrecht zur Molekülebene diskutiert. Viele Befunde an Bor-Verbindungen wie eingeebnete Molekülgerüste, unerwartet geringe Dipolmomente oder hohe Rotationsbarrieren $>\text{B}-\text{C}-\text{X}$ finden so eine zwanglose Erklärung^[8]. Welche Informationen über den Ladungsausgleich und die Bindung im Grundzustand trigonal-planarer Bor-Verbindungen liefert die PE-Spektroskopie?

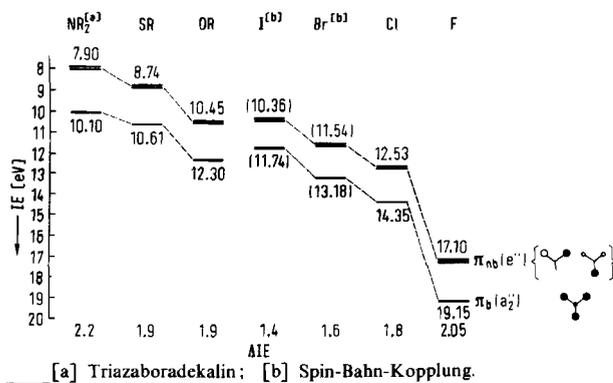


Abb. 7. PE-Ionisierungsenergien von BX_3 -Verbindungen [9–11].

Für Reihen von Bor-Verbindungen $\text{R}_2\text{B}\ddot{\text{X}}$, $\text{RB}\ddot{\text{X}}_2$, $\text{B}\ddot{\text{X}}_3$, in denen das Nachbaratom $\ddot{\text{X}}$ ein Elektronenpaar n_X aufweist, werden nach qualitativen MO-Modellen (Abb. 6) je ein besetztes bindendes π_b -Orbital abnehmender Orbitalenergie sowie (kein,) ein oder zwei besetzte nichtbindende π_{nb} -Orbitale jeweils gleicher Orbitalenergie erwartet und – wie die PE-Spektren der Dimethylamino-methylborane $(\text{H}_3\text{C})_{3-n}\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_n$ ^[9] (Abb. 6) belegen – auch gefunden.

Dem zum Vergleich abgebildeten PE-Spektrum von Trimethylboran^[9] entnimmt man, daß Ionisierungen aus dem BCH-Gerüst erst oberhalb 10.5 eV eintreten. Die PE-Banden bei niedrigen Ionisierungsenergien sind daher den bindenden und den nichtbindenden π -Elektronen zuzuweisen: Erwartungsgemäß erhöht sich die π_b -Ionisierungsenergie mit wachsender Zahl n der Substituenten X , und die angenäherten Intensitätsverhältnisse der Banden $\pi_{nb} : \pi_b$ betragen 1:1 für $n=2$ und 2:1 für $n=3$. Instruktiv ist vor allem die Gegenüberstellung von Tris(dimethylamino)boran, dessen BN- π -Bindungen wegen der Raumbeanspruchung der Methylgruppen um etwa 30° propellerartig verdrillt sind, mit dem durch Ringschluß fast eingeebneten π -System des Triazaboradecalins: Infolge besserer Überlappung wird die π -Delokalisation verstärkt, die π_b -Ionisierungsenergie nimmt um 0.9 eV zu; die π_{nb} -Bande bleibt dagegen – wie zu erwarten – angenähert lagekonstant und verbreitert sich, da die unterschiedliche Alkyl-Substitution $-\text{N}(\text{CH}_2-)_2/-\text{NH}(\text{CH}_2-)$ die π_{nb} -Entartung aufhebt^[9].

Im allgemeinen Fall planarer BX_3 -Verbindungen mit zumindest lokaler D_{3h} -Symmetrie gehört das entartete π_{nb} -Orbital zum Symmetriotyp e'' und das π_b -Orbital zum Symmetriotyp a_2'' . Die Differenz der so zugeordneten^[9–11] PE-Ionisierungsenergien spiegelt die π -Stabilisierung durch die Substituenten X wider (Abb. 7).

Aus Abbildung 7, wo die BX_3 -Verbindungen nach ihrer π_{nb} -Ionisierungsenergie angeordnet sind, lassen sich zunehmende π -Aufspaltungen ΔIE für $\text{S} \approx \text{O} < \text{N}$ und $\text{J} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ entnehmen. Erwartet wird in grober Näherung, daß die π -Wechselwirkung dann zunimmt, wenn bei vergleichbarer Überlappung der energetische Abstand zwischen dem Elektronenpaar n_X und dem unbesetzten Bor-Orbital p_B abnimmt (z. B. $\Delta\pi_N > \Delta\pi_O$), oder, wenn bei vergleichbarem energetischem Abstand die Orbitale n_X und p_B besser überlappen (z. B. $\Delta\pi_O > \Delta\pi_J$). Spätestens beim Vergleich von BCl_3 mit BF_3 – $\Delta\pi_{\text{Cl}}$ ist kleiner als $\Delta\pi_{\text{F}}$, obwohl n_{Cl} um mehr als 4 eV über n_{F} liegt – zeigen sich jedoch die Grenzen ausschließlicher π -Argumente! Bekannt ist, daß F-Substituenten wegen ihrer starken σ -Acceptorwirkung σ -Orbitale um mehrere eV absenken^[2b], hingegen π -Orbitale wegen der entgegen gerichteten π -Donorwirkung kaum beeinflussen^[2b]. Bortrifluorid kann daher als spezielles Beispiel für diesen „Perfluor-Effekt“^[2b] betrachtet werden: Der induktive Elektronenabzug $\text{B} \rightarrow \text{F}$ verkleinert den Orbitalabstand zwischen n_{F} und p_{B} derart, daß eine starke Rückbindung $\text{B} \leftarrow \text{F}$ möglich wird.

Aufgrund der π -Aufspaltungen aus den PE-Spektren der Bortrihalogenide (Abb. 7) sind noch weitere Moleküleigenschaften zu diskutieren: So läßt sich die abnehmende Lewis-Acidität $\text{BJ}_3 \approx \text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$ ^[7, 11, 12] u. a. darauf zurückführen, daß die Komplexbildungs-Gleichgewichte $\text{X}_3\text{B} + :D \rightleftharpoons \text{X}_3\text{B}-D$ wesentlich vom Verlust an π -Stabilisierungsenergie $\text{BJ}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BF}_3$ mitbestimmt werden^[7, 11].

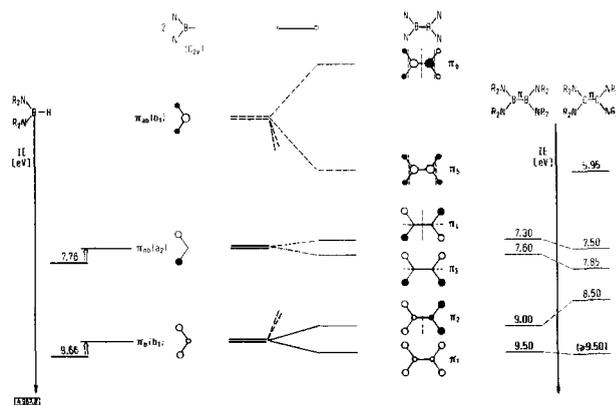


Abb. 8. Molekülorbitale des $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BH}-\pi$ -Systems, ihre symmetriegerechte Kombination zu den MOS π_1 bis π_6 von $(\text{R}_2\text{N})_2\text{E} \rightleftharpoons \text{E}(\text{NR}_2)_2$ und Vergleich der PE-Ionisierungsenergien von Tetrakis(dimethylamino)-diboran (4) und -äthylen [13]. (Alle Orbitaldiagramme aus der Vogelperspektive.)

Als weiterführendes Beispiel sollen hier die Verbindungen $(\text{R}_2\text{N})_2\text{E} \rightleftharpoons \text{E}(\text{NR}_2)_2$ mit $\text{E} = \text{B}, \text{C}$ dienen, an denen sich sowohl der PE-spektroskopisch so nützliche Vergleich ähnlicher Moleküle als auch die Konstruktion von MO-Modellen durch symmetriegerechte Kombination PE-spek-

troskopisch charakterisierter Teilsysteme illustrieren läßt. Ausgangspunkt ist das in Abbildung 6 vorgestellte π -System von Bis(dimethylamino)boranen $(R_2N)_2BR$; für $R=H$ entnimmt man dem PE-Spektrum^[9] eine Aufspaltung $IE_{\pi_b} - IE_{\pi_{nb}} = 9.66 - 7.76 = 1.9 \text{ eV}$. Verknüpfung der $(R_2N)_2E$ -Bausteine über $E-E$ ergibt in durchsichtiger Weise die gesuchten Molekülorbitale π_1 bis π_6 von $(R_2N)_2E^{\pi}E(NR_2)_2$ (Abb. 8).

Die Ausgangsorbitale π_b und π_{nb} von $(R_2N)_2BH$ werden in Abbildung 8 unter den Annahmen kombiniert, daß sie beim Austausch von H gegen die zweite $B(NR_2)_2$ -Gruppe induktiv angehoben werden, und daß bei der $\pi_b(b_1)$ -Wechselwirkung die symmetriegleichen unbesetzten $\pi_{ab}(b_1)$ -Orbitale wegen des großen Orbitalabstandes $E_{\pi_{ab}} - E_{\pi_b}$ nicht nennenswert mitmischen. Es resultieren Orbitale steigender Knotenzahl mit überwiegendem oder ausschließlichem N-Charakter, der $B^{\pi}B$ -Anteil ist gering, und die Paare π_1/π_2 sowie π_3/π_4 spalten daher nur wenig auf. Gegenüber Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) enthält das Äthylen-Derivat zwei Elektronen mehr, die π_5 besetzen. Dieses Orbital sollte wegen der beträchtlichen π_{nb} -Aufspaltung – entsprechend dem dominierenden $C^{\pi}C$ -Anteil – stark abgesenkt sein. Die feineren Unterschiede in den vertikalen Ionisierungsenergien^[13] (Abb. 8) lassen sich in unserem MO-Bild dadurch beschreiben, daß die Wechselwirkung $C^{\pi}N < B^{\pi}N$ ist und damit die Aufspaltung der Ausgangsorbitale π_b/π_{nb} abnimmt, während wegen $C^{\pi}C > B^{\pi}B$ die Aufspaltung π_1/π_2 zunimmt.

Das qualitative MO-Modell für die π -Systeme $N_2E^{\pi}EN_2$ – entwickelt anhand der PE-Spektren (Abb. 8) – läßt weitere Eigenschaften der Moleküle $(R_2N)_2E^{\pi}E(NR_2)_2$ verstehen: So können Tetraaminoäthylene unter $C-C$ -Spaltung zu Metall-Diaminocarbon-Komplexen reagieren und wegen der leichten Elektronenabgabe unter Bildung von Radikalkationen und Dikationen stark reduzierend wirken. Für das Dibor-Derivat wird ein Dianion mit verkürzter $B-B$ -Bindung vorhergesagt^[13], da das dann besetzte π_5 stark $B^{\pi}B$ -bindend ist.

Ist Borazin $B_3N_3H_6$ ein „anorganisches Benzol“? Dieses vieldiskutierte Scheinproblem^[8c] beruht auf der Isosterie der beiden Verbindungen, welche durch den Vergleich der

PE-Spektren weiterhin illustriert werden kann und daher den Abschnitt über die π -Elektronendelokalisation in Bor-Verbindungen beschließen soll. Wir gehen vom PE-Spektrum von Benzol (Abb. 9) aus, dessen Banden niedrigster Ionisierungsenergie wie angegeben den fünf obersten besetzten Molekülorbitalen zugeordnet werden^[14a]. Bei Übergang zu Borazin wird die Symmetrie D_{6h} auf D_{3h} erniedrigt, wobei nach Symmetrie-Korrelationstabellen^[15] folgende Symmetrietypen ineinander übergehen:

D_{6h}	\rightarrow	D_{3h}	
$\pi: e_{1g}$ und e_{2u}	\rightarrow	e''	(6)
b_{2g} und a_{2u}	\rightarrow	a_2''	
$\sigma: e_{2g}$ und e_{1u}	\rightarrow	e'	

Übertragen auf ein qualitatives MO-Modell bedeutet dies – vgl. z.B. die Argumente zu den Abbildungen 4 oder 8 –, daß zusätzliche Aufspaltungen für alle jene Molekülorbitale zu erwarten sind, die infolge der Symmetrierniedrigung $D_{6h} \rightarrow D_{3h}$ dann zum gleichen Symmetriotyp gehören: So sollten die bindenden π -Orbitale $1e''$ und $1a_2''$ (vorher $1e_{1g}$ bzw. $1a_{2u}$) durch Wechselwirkung mit den antbindenden π -Orbitalen $2e''$ und $2a_2''$ (vorher $1e_{2u}$ bzw. $1b_{2g}$) abgesenkt werden, hingegen müßte das besetzte σ -Orbital $4e'$ infolge der resultierenden Flankierung durch drei bindende σ - und vier antbindende σ -Orbitale des gleichen Symmetrietyps e' etwa lagekonstant bleiben^[16a]. Wie Abbildung 9 zeigt, wird diese Erwartung voll erfüllt.

Die Orbital-Reihenfolge $\pi/\sigma/\pi$ im Borazin, wie sie ausgehend vom PE-Spektrum des isokonjugierten Benzol-Sechsrings anhand symmetrieadaptierter Störungsargumente vorgeschlagen wurde^[16a], läßt sich vielfach bestätigen; so PE-spektroskopisch durch die Ringschwingungs-Feinstrukturen der ersten Bande^[16a,b,18], durch die Jahn-Teller-Aufspaltung^[16b,18] der den zweifach entarteten Orbitalen π_2 ($1e''$) und σ_8 ($4e'$) entsprechenden Zustände oder durch das angenäherte Intensitätsverhältnis 2:2:1 der ersten drei Banden. Die π -Aufspaltung beträgt 2.74 eV (2.99 eV in Benzol). Eine ab-initio-Rechnung ergibt die

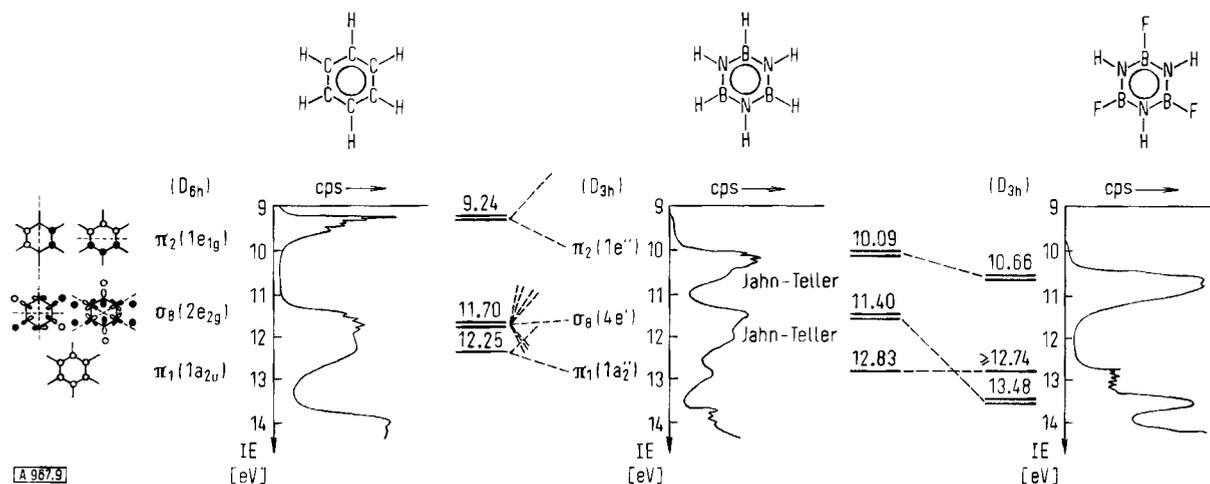


Abb. 9. PE-Spektren im Bereich 9–14 eV von Benzol [14], Borazin [16a] und *B*-Trifluorborazin [18] mit Bandenzuordnung.

gleiche Orbitalsequenz^[17]. Weitere Argumente liefert der Vergleich mit dem PE-Spektrum von *B*-Trifluorborazin^[16b, 18]: Wie bereits bei BF₃ diskutiert, erhöht Fluor-Substitution die σ -Ionisierungsenergien, während die π -Ionisierungsenergien näherungsweise konstant bleiben. Ein Vergleich der PE-Spektren von Borazin und seinem *B*-Trifluor-Derivat zeigt, daß die σ -Ionisierungsenergie um 2.08 eV zunimmt und sich zugleich die Intensitätsverhältnisse der ersten drei Banden von 2:2:1 nach 2:1:2 umkehren^[18] (Abb. 9). Der Perfluor-Effekt sichert somit für Borazin die Orbital-Reihenfolge $\pi/\sigma/\pi$ und zeigt so weiterhin die Ähnlichkeit mit Benzol.

Rückblickend enthält Abschnitt 2 also weitere Beispiele dafür, wie Zusammenhänge zwischen ähnlichen Molekülen in ihren PE-Spektren evident werden und zugleich deren Zuordnung erleichtern. Verbindungen mit trigonal-planarem Bor sind hierfür didaktisch gut geeignet: Der Ausgleich des Bor-Elektronendefizits vollzieht sich über π -Systeme. Diese lassen sich mit MO-Modellen zufriedenstellend beschreiben, d. h. die Orbitalenergien können via Koopmans-Theorem (4) offenbar mit vertikalen Ionisierungsenergien korreliert werden, die wir als Zustandsdifferenzen messen. Obwohl die Diskussion von Bortrifluorid zeigt, wie willkürlich eine modellmäßige Unterteilung von Molekülen sein kann, lassen sich bei vielen planaren Verbindungen π - und σ -Elektronen in offensichtlich guter Näherung getrennt betrachten. Daher sollen zunächst an geeigneten Kohlenstoff- und Silicium-Verbindungen π - und σ -Systeme einzeln studiert werden.

3. π - und σ -Wechselwirkungen in Kohlenstoff- und Silicium-Verbindungen

Die Elemente der vierten Hauptgruppe unterscheiden sich vom Elektronenmangel-Element Bor unter anderem dadurch, daß die Anzahl der Valenzelektronen der Anzahl der Valenzschalen-Orbitale entspricht. Bei der Diskussion ihrer Verbindungen hat man daher verschiedentlich Bindungsmodelle überbetont, in denen die Bindungsstriche – zunächst nur Symbole für die Verknüpfung von Atomen – mit zwei Elektronen identifiziert und die Moleküle mit derart lokalisierten Bindungen beschrieben werden. Andererseits sind z. B. die aus Bildungswärmen ableitbaren Bindungsenthalpie-Parameter nicht einmal für isomere Kohlenwasserstoffe streng additiv^[19a] und mit massenspektroskopischen Dissoziationsenergien erwartungsgemäß nicht korrelierbar.

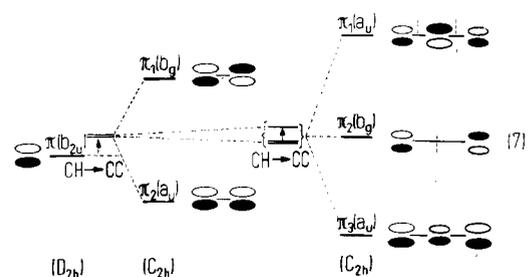
3.1. PE-Aufspaltungsmuster für Äthylen- π -Einheiten in verschiedenen Molekülgerüsten

Das PE-Spektrum von Äthylen (Abb. 5) wurde mit einem MO-Modell (Abb. 4) zugeordnet, das mit der für dieses planare π -System angenommenen σ - π -Separation ein besetztes π -Molekülorbital ausweist. Inwieweit lassen sich mit dieser Annahme die PE-Aufspaltungsmuster von Molekülgerüsten mit mehreren Doppelbindungen (Abb. 10)

durch Wechselwirkungen zwischen solchen π -Einheiten interpretieren?

Für die ausführliche PE-Spektren-Diskussion der Kohlenwasserstoffe in Abbildung 10 sei auf die – überwiegend von Heilbronner et al. stammenden – Originalarbeiten verwiesen. Hier soll unter Vernachlässigung der σ -Anteile (vgl. Abschnitt 3.3) lediglich versucht werden, ihre π -Ionisierungsenergien mit den verschiedenen räumlichen Anordnungen und den Symmetrietypen der π -Molekülorbitale zu erläutern. Der Übersichtlichkeit wegen wollen wir dabei drei Gruppen unterscheiden: planare konjugierte, lineare kumulierte und nicht benachbarte, durch den Raum wechselwirkende Äthylen- π -Einheiten.

Die planaren Alkene H(HC=CH)_nH zeigen PE-Aufspaltungsmuster^[20] (Abb. 10), welche durch Linearkombinationen besetzter Äthylen- π -Orbitale in durchsichtiger Weise beschreibbar sind:



Im MO-Modell (7) ist bei der Verknüpfung zweier Äthylen-Moleküle zu Butadien zunächst wegen des Ersatzes je einer CH- durch die gemeinsame CC-Bindung der π -

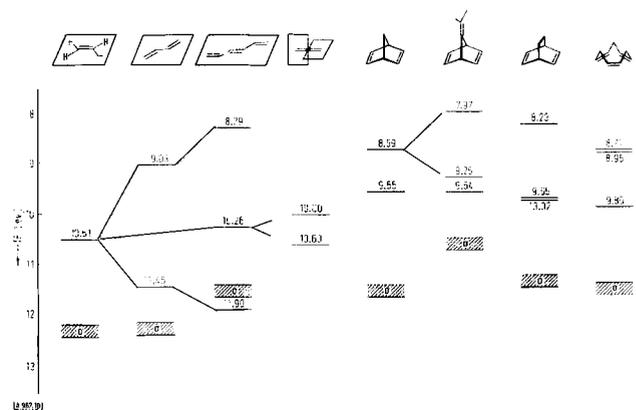
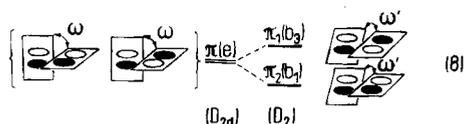


Abb. 10. Vertikale π -Ionisierungsenergien von Äthylen [2a, 5], *s-trans*-Butadien [2b, 20], *all-trans*-Hexatrien [20], Allen [2a, 21], Norbornadien [22–24], 7-Isopropyliden-norbornadien [23, 24], Barrelen [25] und Tris-homobenzol [22, 26].

Schwerpunkt anzuheben^[20]. Von diesem aus wird in eine bindende ($C_{2h} : a_u$) und eine antibindende (b_g) Linearkombination aufgespalten; aus der Differenz der PE-Ionisierungsenergien $\Delta I E_{\pi} = 2.43 \text{ eV} = 2|\beta_{\pi}|$ folgt als Wechselwirkungs-Parameter $\beta_{\pi} = -1.22 \text{ eV}$. Bei Hexatrien hat man formal von zwei verschiedenen Äthylen- π -Einheiten auszugehen, von denen die beidseitig CC-gebundene erneut ange-

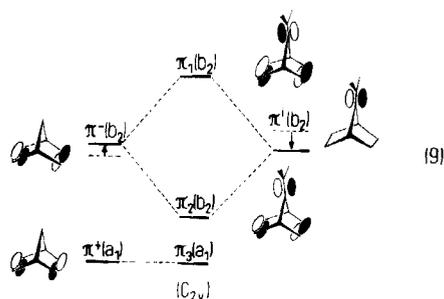
hoben sein sollte. Bei Einschalten der π -Wechselwirkung bleibt das nichtbindende MO $\pi_2(b_g)$ mit einer Knotenebene durch die zentrale Bindung unverändert, während die beiden a_u -MOs um $IE_{\pi_3} - IE_{\pi_1} = 3.61$ eV aufspalten ($\beta_\pi = -1.2$ eV^[20]). Hingewiesen sei darauf, daß sich im PE-Spektrum des Hexatriens zwischen π_2 und π_3 ein σ -Orbital eingeschoben findet (Abb. 10).

Das lineare Allen mit zwei gekreuzten Äthylen- π -Einheiten zeigt zwei PE- π -Banden bei 10.0 und 10.6 eV^[2a], deren π -Schwerpunkt 10.3 eV etwa dem des Butadiens entspricht. Die Aufspaltung $\Delta IE_\pi = 0.6$ eV ist durch eine Jahn-Teller-Verdrillung ($D_{2d} \rightarrow D_2$)^[21] im Radikalkation bedingt, welche die Entartung der MOs aus zueinander senkrechten, untereinander nichtbindenden π -Einheiten aufhebt:



Im MO-Modell (8) führt die Verringerung des Diederwinkels (ber.^[21] $\omega' \approx 38^\circ$) zu einer bindenden ($D_2: b_1$) und einer antibindenden (b_3) π -Kombination. Von den zugehörigen Radikalkation-Zuständen ist derjenige mit doppelt besetztem bindendem π -Orbital (π_2)² (π_1)¹ stabiler als derjenige mit der Besetzung (π_2)¹ (π_1)².

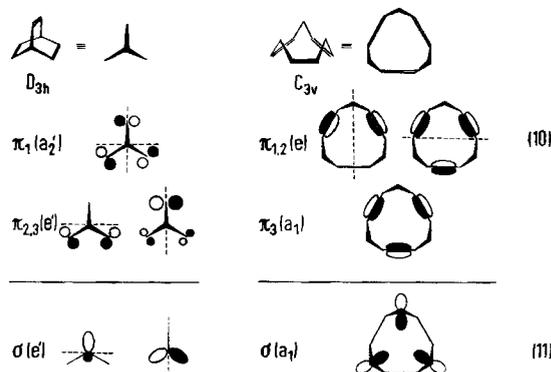
Die Wechselwirkung nicht benachbarter Äthylen- π -Einheiten durch den Raum („through space interaction“^[22, 27]) zeigt ein Vergleich der PE-Spektren von Norbornadien^[22-24] und 7-Isopropyliden-norbornadien^[23, 24] besonders klar und einprägsam. Ausgangspunkt sind die beiden niedrigsten vertikalen Ionisierungsenergien von Norbornadien (Abb. 10), die unter Vernachlässigung von σ -Beimischungen^[26] im π -MO-Modell (9) näherungsweise Elektronen aus den Linearkombinationen π^- und π^+ ($C_{2v}: b_2$ und a_1) zugeordnet werden:



Beleg für die Reihenfolge $IE_{\pi^-} < IE_{\pi^+}$ und zugleich weiteres Beispiel für eine π -Aufspaltung zwischen nicht benachbarten Orbitalen gleichen Symmetrietyps liefern die π -Ionisierungsenergien von 7-Isopropyliden-norbornadien (Abb. 10), die sich im π -MO-Schema (9) wie folgt diskutieren lassen: Die Pfeile kennzeichnen Veränderungen der Ausgangsorbitale; so wird durch die Vergrößerung des C-Mo-

lekülgerüsts von Norbornadien außer dem obersten besetzten σ -Orbital (vgl. Abb. 10) auch der π -Schwerpunkt angehoben^[24, 28], während die Einführung zusätzlicher Doppelbindungen in das C-Molekülgerüst von 7-Isopropyliden-norbornan das Orbital $\pi^i(b_2)$ absenkt^[24, 29]. Wechselwirkung ist nur zwischen Orbitalen gleichen Symmetrietyps möglich; so bleibt das MO $\pi_3(a_1)$ gegenüber dem Ausgangsorbital $\pi^+(a_1)$ unverändert, während $\pi^-(b_2)$ und $\pi^i(b_2)$ zu den MOs $\pi_1(b_2)$ und $\pi_2(b_2)$ mischen. Der „through space“-Wechselwirkungs-Parameter $\beta_\pi = -\Delta IE_\pi / \sqrt{2} = -0.45$ eV ist dem für Norbornadien ähnlich^[24] und erwartungsgemäß geringer als bei direkter Konjugation, z. B. in Butadien ($\beta_\pi = -1.22$ eV).

Abschließend sollen die π -Systeme von Barrelen und Trishomobenzol verglichen werden, die in verschiedenen Molekülgerüsten (D_{3h} bzw. C_{3v}) jeweils drei durch ein tetraedrisches Kohlenstoff-Zentrum voneinander getrennte Doppelbindungen enthalten. Ihre PE-Spektren^[25, 26] zeigen verschiedenartige π -Aufspaltungsmuster (Abb. 10), in denen die Jahn-Teller-aufgespaltene Doppelbande einmal als zweite und einmal als erste PE-Bande erscheint. Unter der Annahme, daß auch in diesen Molekülen die π -Wechselwirkung durch den Raum überwiegt, ermöglichen es die nach steigenden Knotenzahlen angeordneten qualitativen π -Molekülorbitale (10), die PE-spektroskopisch sichergestellten Reihenfolgen $\pi_1(a'_2)/\pi_{2,3}(e')$ und $\pi_{1,2}(e)/\pi_3(a_1)$ zu verstehen:



Die zusätzlich in (11) skizzierten σ -Molekülorbitale sollen bereits hier darauf hinweisen (vgl. Abschnitt 3.3), daß in dreidimensionalen Molekülgerüsten im allgemeinen π - wie σ -Orbitale gleichen Symmetrietyps vorhanden sind (Ausnahme z. B. $\pi(a'_2)$ von Barrelen^[25]) und mehr oder weniger stark mischen. Abgesehen davon ist die π -Aufspaltung im PE-Spektrum des Trishomobenzols in Einklang mit dem von *Winstein*^[30] vorgeschlagenen Konzept der Homoaromatizität für Ringe mit $2n + 1$ symmetrieäquivalenten und in etwa energiegleichen^[26] π -Einheiten, d. h. gemäß der Hückel-Regel $4n + 2$ π -Elektronen. Eine spezielle Homoaromatizität läßt sich jedoch erwartungsgemäß nicht messen^[19, 26], und die homokonjugativen Aufspaltungen sind z. B. in Cyclooctatetraen^[29] mit $2n$ π -Einheiten gleich groß oder größer.

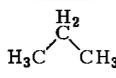
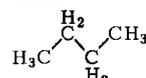
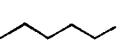
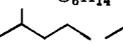
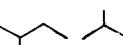
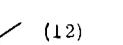
π -Konjugation ist also – wie die soeben diskutierten PE-Spektren ungesättigter Kohlenwasserstoffe zeigen – nicht auf benachbarte Doppelbindungen beschränkt. Auch π -

Einheiten, die durch tetraedrische Kohlenstoff-Zentren^[30a] getrennt sind, konjugieren bei geeigneter Molekülgeometrie. Hierbei wird das in qualitativen MO-Modellen benutzte Konzept besonders durchsichtig, daß nur Orbitale gleichen Symmetrietyps wechselwirken können. Mit zunehmendem Abstand zwischen den wechselwirkenden Zentren d_{C-C} nimmt die Aufspaltung $\Delta\pi$ ab. Beispiele sind Benzol und Trishomobenzol (d_{C-C} : 1.4 bzw. 2.2 Å; $\Delta\pi$: 3.0 bzw. ≈ 0.9 eV^[26]), für die sich jedoch unabhängig vom Betrag der π -Aufspaltung aus den Orbitalsymmetrien gleiche PE-Aufspaltungsmuster voraussagen lassen (Abb. 9 und 10). In dreidimensionalen Molekülgerüsten wie dem des Trishomobenzols können auch Gerüst-Orbitale den gleichen Symmetrietyp wie π -Orbitale aufweisen und daher mit diesen mischen. Vor einer Diskussion dieser σ - π -Wechselwirkungen soll zunächst untersucht werden, inwieweit sich die an π -Systemen entwickelten qualitativen MO-Modelle auf σ -Systeme anwenden lassen.

3.2. Bindungs-Bindungs-Wechselwirkungen in Alkanen und Silanen

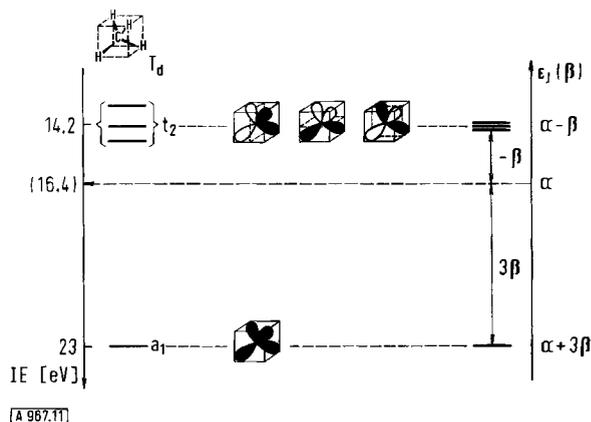
Seit langem ist bekannt, daß die massenspektroskopisch bestimmten Ionisationspotentiale von Alkanen mit steigender Kettenlänge und zunehmendem Verzweigungsgrad sinken^[31].

Diese experimentellen Befunde legen nahe, daß in den entstehenden Alkyl-Radikalkationen die positive Ladung über das Molekülgerüst weitgehend delokalisiert ist. Wie zu erwarten, lassen sich die Meßdaten daher mit verschiedenartigen MO-Modellen^[31] zufriedenstellend erfassen. Hier sei in enger Anlehnung an die schon diskutierten PE-Aufspaltungsmuster von π -Einheiten eine Näherung bevorzugt, die ausschließlich Wechselwirkungen zwischen besetzten Bindungsorbitalen berücksichtigt^[20, 27, 31]. Dieses sogenannte LCBO („linear combination of bond orbitals“-) MO-Modell^[31] erweist sich trotz der darin enthaltenen Vereinfachungen^[27] zur Interpretation von PE-Spektren als besonders brauchbar^[20], da es sich mit PE-Ionisationsenergien in einfacher Weise parametrisieren läßt:

Alkan	CH ₄	H ₃ C-CH ₃							(12)
IE ₁ [eV]	13.0	11.6	11.1	10.6	10.2	10.1	10.1	10.0	

Im He(II)-PE-Spektrum von Methan^[2b] erscheinen zwei Banden: eine zwischen 12.6–16 eV mit Schwerpunkt bei 14.2 eV, die infolge der veränderten Molekülgeometrie des Radikalkations ($T_d \rightarrow D_{2d}^{[32]} \rightarrow \dots$) Jahn-Teller-aufgespalten ist, sowie eine zweite bei 23 eV (Abb. 11). Die Molekülorbitale des LCBO-MO-Modells folgen aus der Regel, daß ihre Knotenzahl mit steigender Orbitalenergie zunimmt,

und die relativen Orbitalenergien können mit einer einfachen Näherungsformel^[*]^[19b, 33] abgeschätzt werden. Wie aus Abbildung 11 ersichtlich, resultieren ein MO ohne Knoten bei $\epsilon_1^0 = \alpha + 3\beta$ ^[*] sowie drei entartete MOs mit je einem Knoten bei $\epsilon_{2,3,4} = \alpha - \beta$ ^[*]. Ein Vergleich via Koopmans-Theorem (4) mit den PE-Ionisationsenergien führt zu einem Bindungsorbital-Schwerpunkt $\alpha_{CH} = -16.4$ eV und einem Wechselwirkungs-Parameter $\beta_{CH/CH} = -2.2$ eV.



[A 967.11]

Abb. 11. PE-Ionisationsenergien von Methan und Parametrisierung eines CH-Bindungsorbital-Modells [*].

Das Beispiel Methan soll nicht nur illustrieren, wie einfach LCBO-MO-Modelle oft parametrisierbar sind. Es zeigt auch, daß mit der bereits erwähnten Annahme, die vier C-H-Bindungen enthielten vier gleiche und voneinander unabhängige Bindungselektronenpaare, wesentliche Moleküleigenschaften unverständlich bleiben. Schließlich weist das beobachtete Bandenintensitätsverhältnis $t_2 : a_1 = 7 : 1$ ^[2b] (statt 3 : 1), das durch einen überwiegenden C(2p)-Anteil mit größerem Wirkungsquerschnitt im t_2 -Orbital und einen überwiegenden C(2s)-Anteil im a_1 -Orbital zu erklären wäre^[2b, 34], ebenfalls auf die Grenzen von Modellen mit isolierten gleichartigen Bindungen hin^[**].

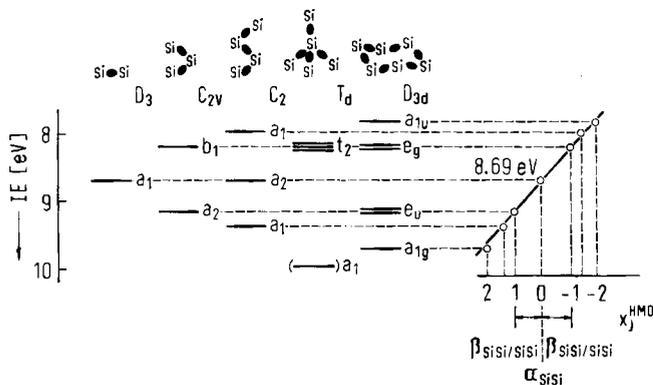
[*] Für Systeme aus gleichen Ausgangsorbitalen lassen sich Näherungseigenwerte $\epsilon_j^0 = \alpha + x_j^0\beta$, d. h. die Aufspaltungen x_j^0 in Einheiten vom Wechselwirkungs-Parameter β und relativ zum Orbital-Schwerpunkt α wie folgt abschätzen [19b, 33]: Der Eigenwert-Koeffizient $x_j^0 =$

$2 \frac{Z_{n,j} - Z_{ab,j}}{Z_{n,j}}$ ergibt sich aus der Zahl der Ausgangsorbitalen n_j im Molekülorbital J sowie der Anzahl bindender $Z_{n,j}$ und antibindender $Z_{ab,j}$ Wechselwirkungen zwischen ihnen. Für die LCBO-Molekülorbitale des Methans erhält man $x_1^0 = 2 \frac{1}{4} (6 - 0) = +3$ und $x_{2,3,4} = 2 \frac{1}{4} (2 - 4) = -1$ (vgl. Abb. 11).

[**] Im LCBO-MO-Modell für Methan sind die drei obersten besetzten Molekülorbitale vom Symmetrietyp t_2 und können daher nur die p_C -Atomorbitale enthalten, das tiefstliegende a_1 -Molekülorbital nur das s_C -Atomorbital.

Die Elektronendelokalisation^[*] auch in σ -Molekülgerüsten wird beim Vergleich der PE-Spektren methylierter Polysilane und ihrer Interpretation durch einfache LCBO-MO-Modelle besonders plausibel^[35]. Hexamethyldisilan R_3SiSiR_3 zeigt bei 8.69 eV eine vom Restspektrum gut abgesetzte PE-Bande, die der Ionisierung aus einem Molekülorbital mit überwiegendem SiSi-Anteil zuzuweisen ist. Offenkettige, verzweigte und cyclische Polysilane

($-\text{Si}-\text{Si}-$) besitzen im Bereich 7.5–10 eV charakteristische PE-Aufspaltungsmuster (Abb. 12), wie sie nach der Topologie der SiSi-Bindungsgerüste erwartet werden.



A 967.12

Abb. 12. PE-Aufspaltungsmuster methylierter Polysilane und Korrelation mit Eigenwertkoeffizienten x_j^{HMO} .

Der Schwerpunkt der SiSi-MOs (8.69 eV) bleibt bei den verschiedenartigen Aufspaltungen in etwa erhalten, so daß SiC- und CH-Orbitalanteile – soweit sie nicht im Hexamethyldisilan-Standard absorbiert sind – vernachlässigt werden können. Zur Korrelation werden hier HMO-Eigenwerte $e_j^{\text{HMO}} = \alpha + x_j^{\text{HMO}} \beta$ (vgl. [*]) verwendet. Die PE-Parametrisierung der LCBO-MO-Modelle (vgl. Abb. 11) kann in diesem Fall direkt mit der ersten Ionisierungsenergie von Hexamethyldisilan $8.69 \text{ eV} = -\alpha_{\text{SiSi}}$ erfolgen (hier ist $x_j^{\text{HMO}} = 0$), und der Wechselwirkungs-Parameter $\beta_{\text{SiSi/SiSi}} = -0.5 \text{ eV}$ ergibt sich aus der Steigung der in Abbildung 12 eingezeichneten Regressionsgeraden. Schließlich sei angemerkt, daß andere Moleküleigenschaften von Polysilanen wie die leichtere elektronische Anregerbarkeit der offenkettigen Verbindungen $R-(\text{SiR}_2)_k-R$ mit steigender Kettenlänge k ebenfalls durch σ -Elektronendelokalisation erklärt werden^[35].

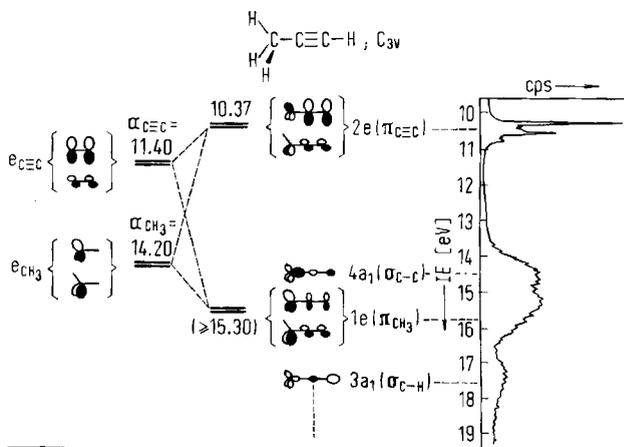
Die PE-Spektren der Polysilane (Abb. 12) sind infolge der niedrigen Ionisierungsenergie der „SiSi-Bindung“ lediglich ein besonders illustratives Beispiel für den Nutzen von σ -MO-Modellen. Diese lassen sich vor allem bei Molekülgerüsten hoher Symmetrie auch auf den allgemeineren

[*] Allgemein führt jede Linearkombination eines Satzes besetzter Orbitale zu exakt gleichen Rechenergebnissen [3 b]; lediglich der Rechenaufwand vermindert sich bei geschickter Wahl der Ausgangsorbitale. Ein Satz besetzter Molekülorbitale läßt sich daher beliebig in einen anderen transformieren, ohne daß sich die Gesamtenergie ändert (vgl. z. B. die Diskussion von Methan in [19a]): So können Bindungen lokalisiert und delokalisiert werden. Solche gleichwertigen MO-Modelle unterscheiden sich nur in ihrer Anwendbarkeit bei der Erklärung bestimmter Moleküleigenschaften.

Fall erweitern, daß die Mischung zwischen verschiedenen Bindungstypen nicht mehr zu vernachlässigen ist. So kann das PE-Spektrum von Neopentan anhand eines LCBO-Modells nach Art der Abbildung 11 mit symmetriegerecht kombinierten CC- und CH-Bindungsorbitalen zugeordnet werden^[36]. Zurückkehrend zum Ausgangspunkt wird verständlich, daß die ersten Ionisierungsenergien linearer oder verzweigter Alkane C_nH_{2n+2} mit steigendem n , d. h. größerer Zahl von Ausgangsorbitalen^[19d, 31] sinken müssen^[37]. Zur Beschreibung von σ -Molekülgerüsten sind LCBO-Modelle, obwohl sie eventuelle Zumischungen unbesetzter Orbitale vernachlässigen, wegen ihrer Parametrisierbarkeit mittels PE-Ionisierungsenergien oft vorteilhaft. Dabei wird zugleich ein wesentlicher Beitrag der Photoelektronen-Spektroskopie zu unserer Kenntnis von Molekülen deutlich: σ -Molekülgerüste sind nunmehr meßtechnisch besser zugänglich geworden.

3.3. π - σ -Konjugation

In den beiden vorangegangenen Abschnitten wurden anhand von PE-Ionisierungsenergien ausgewählter Kohlenwasserstoffe und Alkylsilane π - π - und σ - σ -Wechselwirkungsmodelle vorgestellt. Dabei hat sich gezeigt, daß eine Konjugation zwischen π -Bindungen nicht auf planare Systeme mit benachbarten π -Zentren beschränkt ist, sondern je nach Molekülgeometrie und nach Symmetriertyp der π -Ausgangsorbitale auch „through space“ erfolgen kann



A 967.13

Abb. 13. Hyperkonjugations-Modell $e_{C\equiv C}/e_{CH_3}$ und PE-Spektrum von Methylacetylen [2a].

(Abschnitt 3.1). Die Elektronendelokalisation in σ -Molekülgerüsten läßt sich entsprechend mit symmetriegerechten Kombinationen von σ -Bindungsorbitalen beschreiben (Abschnitt 3.2). Auch wurde bei der Diskussion von MO-Modellen für dreidimensionale ungesättigte Kohlenwasserstoffe bereits darauf hingewiesen, daß der π -Orbital-Schwerpunkt nicht nur von der Zusammensetzung der miteinander verglichenen Moleküle abhängt (vgl. z. B. (9): unterschiedliche Größe der Alkylreste oder zunehmende Zahl von π -Bindungen), sondern wesentlich durch die

vorhandenen σ -Orbitale von π -Symmetrie mitbestimmt wird (vgl. z. B. (10) und (11)). Diese Erweiterung des π -Konjugationskonzeptes um symmetrieerlaubte π - σ -Wechselwirkungen – von Mulliken^[38] Hyperkonjugation genannt und von Hoffmann^[27] unter „through bond coupling“-Effekte eingeordnet – soll im folgenden anhand weiterer PE-spektroskopischer Befunde näher erläutert werden.

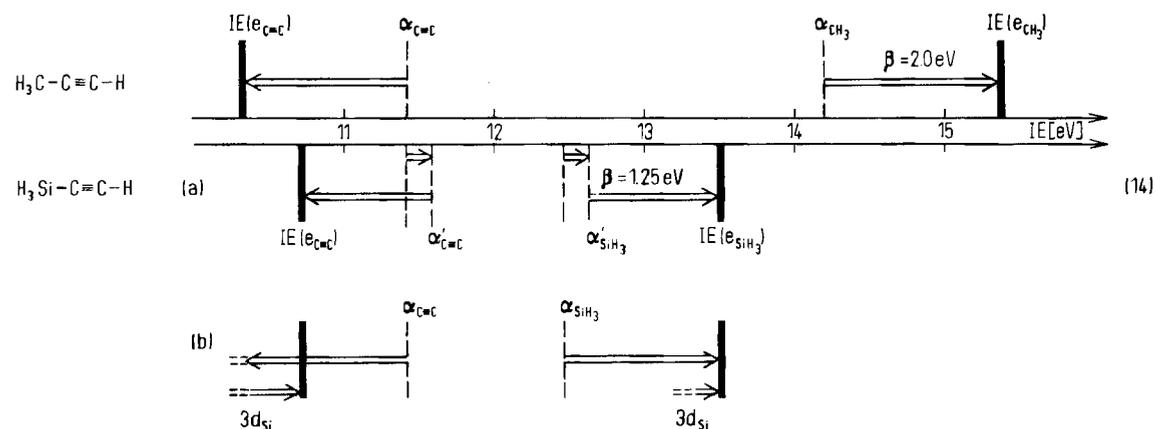
Als einfaches Anwendungsbeispiel für ein Hyperkonjugations-Modell läßt sich das PE-Spektrum von Methylacetylen^[24] heranziehen, das mit der Annahme einer Aufspaltung zwischen den entarteten π -Orbitalen des rotations-symmetrischen Acetylen- π -Systems und den entarteten π -Orbitalen der Methylgruppe zugeordnet werden kann^[39].

Für die Ausgangsorbitale verwenden wir die ersten Ionisierungsenergien von Acetylen $IE_1(\text{HC}\equiv\text{CH}) = 11.4 \text{ eV} \equiv -\alpha_{\text{C}\equiv\text{C}}$ sowie von Methan $IE_1(\text{CH}_4) = 14.2 \text{ eV} \equiv -\alpha_{\text{CH}_3}$, da nach Abbildung 11 drei CH-Bindungsorbitale bei $\alpha_{\text{CH}} = -16.4 \text{ eV}$ mit $\beta_{\text{CH/CH}} = -2.2 \text{ eV}$ und bei lokaler C_{3v} -Symmetrie analog in die H_3C -Gruppenorbitale e und a_1 bei -14.2 bzw. -20.8 eV aufspalten sollten^[37]. Der Hyperkonjugations-Parameter $\beta_{\text{C}\equiv\text{C/CH}_3}$ läßt sich aus den PE-Ionisierungsenergien wie folgt berechnen^[39]:

$$\begin{vmatrix} \alpha_{\text{C}\equiv\text{C}} - \epsilon & \beta_{\text{C}\equiv\text{C/CH}_3} \\ \beta_{\text{C}\equiv\text{C/CH}_3} & \alpha_{\text{CH}_3} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (13)$$

$$\beta_{\text{C}\equiv\text{C/CH}_3} = -\sqrt{(IE_1^{\text{HC}\equiv\text{CH}} - IE_1^{\text{H}_3\text{C}\equiv\text{CH}})(IE_1^{\text{CH}_4} - IE_1^{\text{H}_3\text{C}\equiv\text{CH}})} = -2.0 \text{ eV}$$

Interessant ist ein Vergleich mit Silylacetylen $\text{H}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ^[39], dessen erste Ionisierungsenergie $IE_\pi = 10.73 \text{ eV}$ um 0.4 eV größer (!) ist als die des Methyl-Derivates. Die Parametrisierung kann mit $\alpha_{\text{SiH}_3} = -12.45 \text{ eV}$, der mittleren Ionisierungsenergie der e_{1g} - und e_{1u} -Orbitale von Disilan^[39], erfolgen und liefert nach der notwendigen π -Schwerpunktskorrektur um $+0.16 \text{ eV}$ den relativ zur Methyl-Hyperkonjugation kleineren Parameter $\beta_{\text{C}\equiv\text{C/SiH}_3} = -1.25 \text{ eV}$ ^[39]. Im Diagramm (14) werden die π -Ionisierungsenergien (!) und die Hyperkonjugations-Parameter (!) für Methyl- und Silyl-acetylen einander gegenübergestellt:



Allgemein kann die Parametrisierung von LCBO-Hyperkonjugations-Modellen nur die Gesamtwirkung der Substituenten XH_3 erfassen. Eine weitergehende Aufteilung in

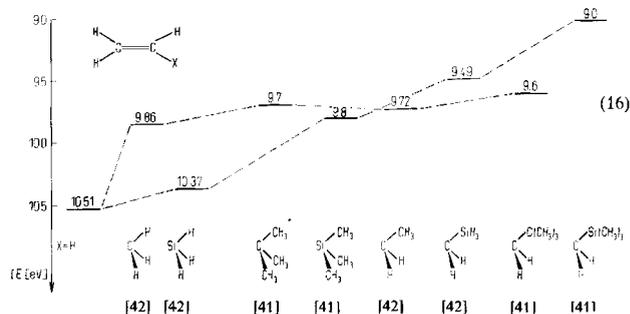
induktive Anteile oder bei Silylacetylen zusätzlich in entgegengerichtete Rückbindung in unbesetzte Si-Atomorbitale wie $3d_{\text{Si}}$ oder $4p_{\text{Si}}$ von π -Symmetrie (14b) läßt sich nur in entsprechenden LCAO-MO-Rechnungen definieren (vgl. z. B. ^[39] und insbesondere ^[40]). Die PE-spektroskopischen Parameter (14) zeigen jedoch, daß in der Silicium-Verbindung trotz des geringeren Orbitalabstandes $\alpha_{\text{XH}_3} - \alpha_{\text{C}\equiv\text{C}}$ die Gesamtwechselwirkung β über die längere Bindung entsprechend abnehmender Überlappung geringer ist. Darüber hinaus läßt sich die Nützlichkeit der PE-spektroskopischen Parameter (14) beispielsweise durch die Voraussage der drei π -Ionisierungsenergien der disubstituierten Acetylene bestätigen^[39]:

$$IE_{1,3} = \frac{\alpha_{\text{C}\equiv\text{C}} + \alpha_{\text{XH}_3}}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\alpha_{\text{C}\equiv\text{C}} - \alpha_{\text{XH}_3}}{2}\right)^2 + 2\beta_{\text{C}\equiv\text{C/XH}_3}^2}$$

$$IE_2 = \alpha_{\text{XH}_3}$$

z. B. $IE_1(\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)$ ber. 9.62 eV gef. 9.61 eV (15)
 $IE_1(\text{H}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiH}_3)$ 10.40 10.46 eV

Hyperkonjugations-Modelle sind im allgemeinen nicht so unmittelbar zu parametrisieren^[39, 40] wie für die beiden einzigen e -Orbitale von Methylacetylen (Abb. 13). So kann in planaren π -Systemen mit Substituenten $\text{XR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ jede der XR -Bindungen formal in eine π - und eine σ -Komponente zerlegt werden und daher die Mischung von π - und σ -Orbitalen vermitteln^[40]. Andererseits sind auch qualitative Hyperkonjugations-Argumente oft von Nutzen, wie hier die Diskussion der ersten Ionisierungsenergien von Alkyl- und Silyläthylenen^[41, 42] belegen soll:



Ein π -Orbital wird hyperkonjugativ umso stärker angehoben, je geringer die Energiedifferenz zwischen den Ausgangsorbitalen π und π_{XR_3} ist, je besser diese überlappen,

und vor allem, je größer die Elektronendichte in demjenigen p-Atomorbital des Substituentenatoms X wird, das den Bindungen π_{CX} und σ_{XR} gemeinsam ist. So sind in (16) wegen der vergleichbaren C-Anteile in den Bindungen σ_{C-H} und σ_{C-C} die Effekte aller Alkyl-Substituenten ähnlich groß, während in der Reihe $\sigma_{Si-H} < \sigma_{Si-C} < \sigma_{C-SiH} < \sigma_{C-SiC}$ die π -Ionisierungsenergie stark erniedrigt wird. Experimentell belegte^[41] Voraussetzung für Hyperkonjugation ist die Koplanarität der Bindungen π_{CX} und σ_{XR} ; solche Konformationen sollten nach SCF-MO-Rechnungen^[41, 42] auch bevorzugt sein. Diese Näherungsrechnungen geben die Reihenfolge der π -Ionisierungsenergien (16) jedoch nur dann richtig wieder, wenn 3d_{Si}-Orbitale mitberücksichtigt werden^[41, 42].

Abschließend soll die Hyperkonjugation zwischen zwei π -Einheiten und CH₂-Brücken in Abhängigkeit vom Winkel zwischen den π -Ebenen vorgestellt werden. Ausgangspunkt sind die beiden ersten PE-Ionisierungsenergien von Norbornadien (Abschnitt 3.1: Abb. 10), die durch Vergleich (9) mit dem 7-Isopropyliden-Derivat der anti-bindenden $\pi(b_2)$ - und der bindenden $\pi(a_1)$ -Linearkombination zugeordnet wurden^[22-24]. Die hier dominierende „through space“-Wechselwirkung führt zur natürlichen Orbitalsequenz nach steigenden Knotenzahlen. Wird der Diederwinkel ω zwischen den Doppelbindungen, der in Norbornadien $\omega = 112^\circ$ beträgt, mit steigender Methylengruppen-Zahl n in der (CH₂)_n-Brücke aufgeweitet, so nimmt die π -Überlappung und damit die π - π -Aufspaltung ab: Das antibindende $\pi_1(b_2)$ wird zunehmend stabilisiert, das bindende $\pi_2(a_1)$ zunehmend destabilisiert (Abb. 14).

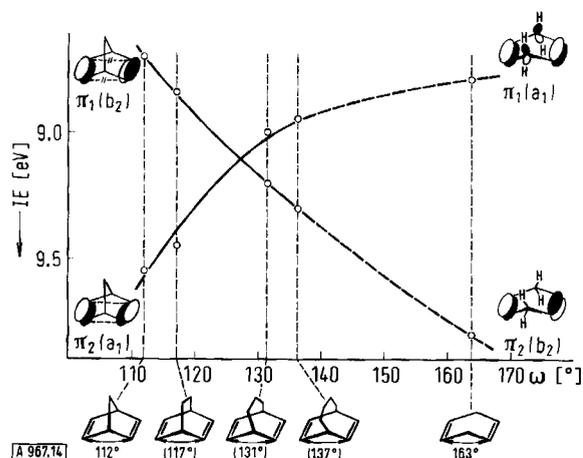
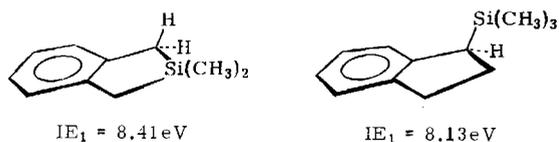


Abb. 14. Korrelationsdiagramm für „through space“-„through bond“-Aufspaltung in 3,6-überbrückten 1,4-Cyclohexadienen und 1,4-Cyclohexadien als Funktion des Diederwinkels ω [28].

[*] Ein durchsichtiges Beispiel sind die von C. G. Pitt [J. Organometal. Chem. 23, C 35 (1970)] untersuchten Indan-Derivate, in denen sich das Silicium jeweils in β -Stellung zum Benzol- π -System befindet, ringfixiert jedoch keine hyperkonjugative Wechselwirkung der SiC-Bindung möglich ist:



Für die (CH₂)₃- und (CH₂)₄-überbrückten Cyclohexadiene läßt sich analog (9) durch Vergleich mit den PE-Spektren von Bicyclo[3.2.2]nonatrien^[43] und von Bicyclo[4.2.2]decatetraen^[23] (17) eine π -Orbitalsequenz $\pi_1(a_1) < \pi_2(b_2)$ sicherstellen. In 1,4-Cyclohexadien, $\omega = 163^\circ$, erreicht die π -Aufspaltung 1 eV^[22-24]. Der weitere Anstieg des π -bindenden a_1 -MOs und somit die Umkehrung der „through space“-Sequenz $\pi_1(b_2)/\pi_2(a_1) \Rightarrow \pi_1(a_1)/\pi_2(b_2)$ ist auf eine zunehmende hyperkonjugative Destabilisierung zurückzuführen: die Aufweitung des Diederwinkels ω ermöglicht eine immer stärkere antibindende Zumischung von σ -Orbitalanteilen mit π -Symmetrie (Abb. 14).

Hiermit soll die Diskussion enden, die uns beginnend mit π - π -Aufspaltungen über σ - σ - und π - σ -Wechselwirkungen bis zur π - σ - π -Konjugation geführt hat. Die vorgestellten einfachen Modelle^[44] erlauben, auch dreidimensionale Moleküle mit π - σ -Mischung näherungsweise zu be-



schreiben, und werden durch SCF-MO-Rechnungen gestützt. Die He(I)/He(II)-PE-Spektroskopie, die simultan alle Valenzelektronen-Ionisierungsenergien liefert, hat zur Entwicklung und Bestätigung der Modell-Vorstellungen wesentlich beigetragen.

4. Moleküle mit „einsamen“ Elektronenpaaren

Im Periodensystem der Elemente nimmt jeweils von links nach rechts das Verhältnis der Zahl von Valenzelektronen zur Zahl der verfügbaren Valenzschalen-Orbitale zu: Bei den Nichtmetallen folgen auf das Elektronenmangel-Element Bor und die IVA-Elemente C, Si... mit halbbesetzten (s,p)-Orbitalen in den Gruppen V-VIII die elektronenreichen Elemente, welche in ihren Verbindungen niedriger Koordinationszahlen daher Elektronenpaare n_X an den Atomen X aufweisen. Die optimale Anordnung dieser Orte hoher Elektronendichte in einem Molekül geht als strukturbestimmender Faktor z.B. in das Elektronenpaarabstoßungs(VSEPR)-Modell von Gillespie^[45] ein. Weitere Möglichkeiten einer günstigeren Ladungsverteilung in Radikalkationen durch Elektronenpaar-Delokalisation sollen nachfolgend anhand ausgewählter PE-Spektren erörtert werden.

Die PE-Spektroskopie ist für Moleküle mit Elektronenpaaren n_X in der Regel gut geeignet, da meistens im Bereich niedriger Ionisierungsenergien charakteristische Banden auftreten. Im MO-Bild handelt es sich um nichtbindende, im Idealfall an einem Zentrum lokalisierte, doppelt besetzte Orbitale. Die Elektronen sind daher, sofern dem nicht wie bei Fluor hohe effektive Kernladungen entgegenwirken, leicht abzulösen und rufen umso schärfere, nadelartige PE-Banden hervor (Abb. 2 und 3), je ausgeprägter ihr nichtbindender Charakter ist. Die Elektronenpaar-Deloka-

lisation zeigt sich daher sowohl in einer Verschiebung als auch zumeist in einer Verbreiterung der betreffenden PE-Banden.

Die zur Interpretation der PE-spektroskopischen Befunde nötigen MO-Modelle haben wir größtenteils bereits in den vorangehenden Abschnitten kennengelernt: Elektronenpaare n_x können meistens durch p_x -Atom- oder $(sp^n)_x$ -Hybridorbitale beschrieben werden und weisen oft π -Symmetrie auf. In diesen Fällen sind die symmetriebestimmten π - π - oder π - σ -MO-Modelle auch auf Wechselwirkungen n_x/π , n_x/n_x oder n_x/σ anwendbar. Hingewiesen wurde ferner schon auf die bei entarteten Elektronenpaaren schwererer Elemente oft gut zu beobachtende Spin-Bahn-Kopplung. Im folgenden sollen PE-Spektren von Molekülen mit Elektronenpaaren n_x nicht elementweise, sondern geordnet nach allgemeineren Gesichtspunkten, insbesondere der Anwendung bestimmter MO-Modelle, besprochen werden.

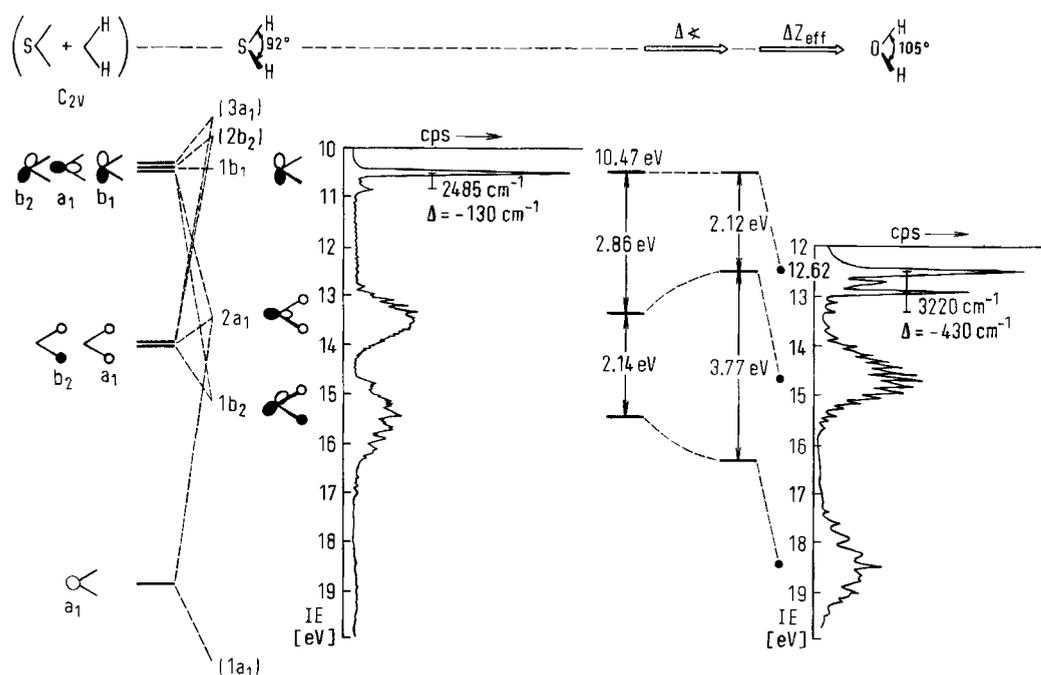
4.1. PE-Spektren-Korrelation der AH_2 -Moleküle Schwefelwasserstoff und Wasser

Zu Beginn sei hier der Frage nachgegangen, wie sich in MO-Modellen „freie Elektronenpaare“ definieren lassen, und inwieweit die zugehörigen PE-Spektren damit übereinstimmen. Ein – auch für Vorlesungen „Allgemeine Chemie“ didaktisch geeignetes – Beispiel bietet das PE-Spektrum von Schwefelwasserstoff^[2a, 46] (Abb. 15).

Die sechs Schwefelwasserstoff-Molekülorbitale der Symmetrietypen $3 \times a_1 + 1 \times b_1 + 2 \times b_2$ lassen sich durch symmetriegerechte Kombination der Ausgangsorbitale $3p_s$, $1s_H$ und $3s_s$ ohne Schwierigkeit ableiten^[19c, 47] (Abb. 15). Von

den vier besetzten Niveaus liegt nur $1a_1$ mit überwiegendem $3s_s$ -Anteil außerhalb des He(I)-Meßbereiches; die angegebene Zuordnung des PE-Spektrums wird durch die ausgeprägten Schwingungsfinestrukturen^[46] gestützt. Von besonderem Interesse ist die nadelartige PE-Bande bei 10.47 eV, deren dem Ion H_2S^{\oplus} entstammende Schwingungsfrequenz gegenüber der symmetrischen Valenzschwingung im H_2S -Molekül nur um 130 cm^{-1} erniedrigt ist. Aus diesen PE-spektroskopischen Befunden geht hervor, daß ein nichtbindendes Elektron entfernt wurde. Dem MO-Modell von Abbildung 15 ist zu entnehmen, daß nur ein einziges Orbital des Symmetrietyps b_1 existiert, und deshalb eine bindende oder antibindende Mischung mit anderen Orbitalen nicht eintreten kann. In der MO-Näherung läßt sich ein nichtbindendes „einsames“ oder „freies“ Elektronenpaar daher so definieren, daß es durch ein einzelnes Atomorbital eines bestimmten Symmetrietyps beschreibbar sein muß.

Ein weiteres AH_2 -Molekül mit acht Valenzelektronen ist Wasser. Von H_2S unterscheidet es sich unter anderem durch eine Aufweitung des HAH-Bindungswinkels auf 105° , was im MO-Korrelationsdiagramm (Abb. 15) zu einer Destabilisierung des Molekülorbitals $2a_1$ (Abnahme der bindenden Wechselwirkung infolge schlechterer Überlappung) und zu einer Stabilisierung des Molekülorbitals $1b_2$ führen sollte (Zunahme der bindenden Wechselwirkung infolge besserer Überlappung)^[47]. Diese Erwartung wird durch den Vergleich der PE-Spektren von H_2S und H_2O bestätigt: Die Differenz $IE_2 - IE_1$ nimmt ab, die Differenz $IE_3 - IE_2$ zu (Abb. 15). Das Ansteigen der ersten Ionisierungsenergie von 10.47 eV (n_s) auf 12.62 eV (n_o) ist durch die höhere effektive Kernladung des Sauerstoffs bedingt^[48], welche zugleich die Bindung $O \leftarrow H$ polarisiert und die



A 967.75

Abb. 15. PE-Spektren von Schwefelwasserstoff und Wasser [2a] und ihre Interpretation durch ein AH_2 -Korrelationsdiagramm.

Ladungsdichte am Sauerstoff erhöht ($\mu(\text{H}_2\text{O})=1.85$, $\mu(\text{H}_2\text{S})=1.10\text{D}$). Im Elektronenpaarabstoßungs-Modell^[45] läßt sich hierdurch auch die Winkelaufweitung $\text{H}_2\text{S}\rightarrow\text{H}_2\text{O}$ verstehen. Schließlich sei noch auf die stärkere Abnahme der Valenzschwingungsfrequenz um -430cm^{-1} in der ersten PE-Bande sowie auf die dort zusätzlich auftretende Deformationsschwingung^[46] hingewiesen (Abb. 15), welche vor allem auf die veränderte Geometrie des $\text{H}_2\text{O}^\ominus$ -Ions zurückzuführen sind^[46].

Wie ersichtlich, liefern PE-Spektren vielfache Informationen über Elektronenpaare in Molekülen. Ziel des folgenden Abschnittes soll sein, die Anwendbarkeit der in den Abschnitten 2 und 3 vorgestellten MO-Modelle bei der Zuordnung von PE-Spektren zu demonstrieren.

4.2. n- π -, n- σ - und n-n-Wechselwirkungen

Bei der Interpretation von PE-Spektren zeigt sich, daß häufig „der Begriff des ‚einsamen‘ Elektronenpaares weitgehend seinen Sinn verliert“ und „Elektronenpaare, in Anlehnung an modernere Formen des Zusammenlebens, die Kommune der Zweisamkeit vorziehen“^[49]. Im MO-Bild bedeutet dies, daß meistens wechselwirkungsfähige Orbitale gleichen Symmetrietyps vorhanden sind. Trotz des damit vorgegebenen allgemeinen Falles ist es zur Ordnung der Vielfalt nützlich, n- π -, n- σ - und n-n-Wechselwirkungen zu unterscheiden.

n- π -Wechselwirkungen:

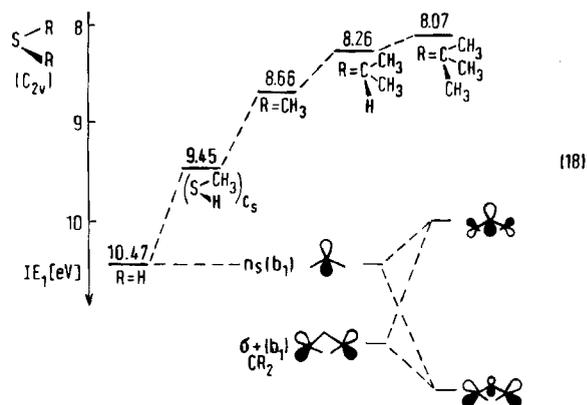
Das PE-Spektrum ①^[50] in Abbildung 16 zeigt eine klar erkennbare n- π -Aufspaltung: Die beiden Schwefel-Elektronenpaare des 1,4-Bis(methylthio)benzols lassen sich formal in die „through space“-Kombinationen $n_s^+(C_{2h}:a_g)$ und $n_s^-(b_g)$ aufteilen, von denen nur die letzte mit dem Orbital $\psi_s(b_g)$ des 1,4-disubstituierten Benzols symmetriegerecht aufspaltet. Hingegen kann $\psi_s(b_g)$ trotz gleichen Symmetrietyps wegen der Knotenebene durch die Substitutionszentren nicht mitmischen. Die symmetriegerlaubte Wechselwirkung zwischen $n_s^+(a_g)$ und dem knotenlosen dritten Benzol- π -Orbital (Abb. 9: π_1) ist deshalb vernachlässigbar, weil bei der relativ geringen Überlappung zwischen n_s und π der Orbitalabstand von ca. 3.5 eV zu groß ist, um die gleichmäßige π -Aufspaltung $\pi_2 - \pi_1 \approx \pi_4 - \pi_3$ zu beeinflussen.

Eine Aufzählung aller PE-Untersuchungen zur n- π -Delokalisation würde den Rahmen dieses Berichts sprengen; hingewiesen sei im Zusammenhang auf die PE-Spektren weiterer Benzol-Derivate mit n_N -^[2a, 2c, 51-53], n_P -^[52, 53], n_O -^[2a, 50, 51] oder n_{Hal} -^[2a, 2b, 50, 54] Substituenten. Andere interessante Verbindungstypen mit n- π - (sowie n- σ - und n-n-) Wechselwirkungen sind Carbonylhalogenide $\text{X}_2\text{C}=\text{O}$ ^[55-57], Thiocarbonylhalogenide $\text{X}_2\text{C}=\text{S}$ ^[57, 58] oder die bereits diskutierten Bor-Verbindungen der Koordinationszahl 3. Auch der zur Unterscheidung von σ - und π -Ionisierungen so nützliche Perfluor-Effekt^[2b, 54, 55] (vgl. Abb. 9) ist unter die Rubrik „n/ π “ einzuordnen.

n- σ -Wechselwirkungen:

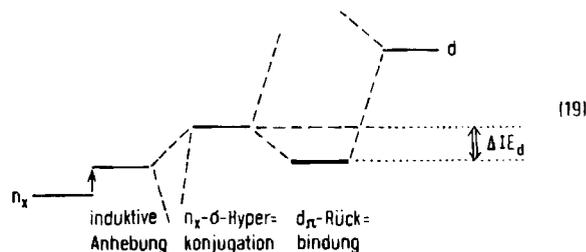
In 1,4-Bis(methylthio)benzol ist die Ionisationsenergie der Schwefel-Elektronenpaare relativ zu H_2S um rund 1.7 eV

erniedrigt (Abb. 16/①: n_s^+ bei 8.8 eV, Abb. 15: n_s bei 10.47 eV). Eine entsprechende Abnahme findet sich auch in allen anderen Alkylsulfiden^[59-61], z. B.

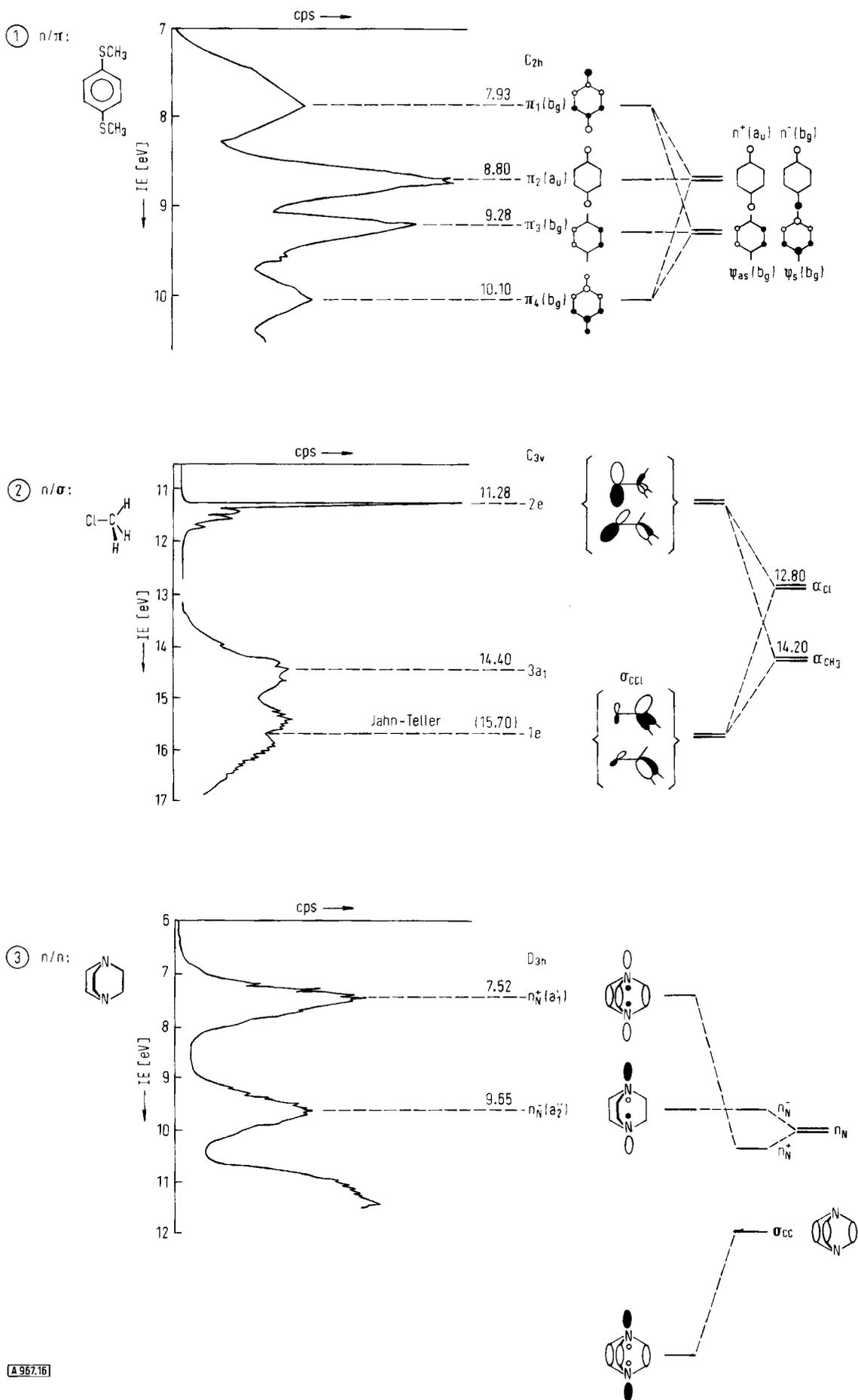


und kann wie bei den Alkyläthylenen (16) qualitativ mit einem Hyperkonjugationsmodell erklärt werden.

Die n- σ -Wechselwirkung läßt sich in einfachen Fällen mit Hilfe von PE-Ionisationsenergien parametrisieren: Für das PE-Spektrum des Methylchlorids^[2a, 62] (Abb. 16/②) gelingt dies analog zur π - σ -Aufspaltung in Methylacetylen (Abb. 13) mit den ersten Ionisationsenergien von Chlorwasserstoff $IE_1(\text{HCl})=12.80\text{eV}$ ^[2a, 41] $\equiv -\alpha_{\text{Cl}}$ und Methan $IE_1(\text{CH}_4)=14.2\text{eV} \equiv -\alpha_{\text{CH}_3}$ (vgl. Abb. 13). Einsetzen in (13) ergibt als Hyperkonjugations-Parameter $\beta_{\text{Cl-CH}_3} = -\sqrt{(12.80-11.28)(14.2-11.28)} = -2.1\text{eV}$. Eine derartige Parametrisierung wäre für das PE-Spektrum von Chlorsilan $\text{H}_3\text{Si}-\text{Cl}$ ^[63, 64], dessen erste Bande bei 11.61 eV ebenfalls der n_{Cl} -Ionisierung zuzuordnen ist, nur nach induktiver Korrektur der Orbitalenergien $\alpha_{\text{Cl}} \equiv -12.80\text{eV}$ und $\alpha_{\text{SiH}_3} \equiv -12.45\text{eV}$ (14) möglich. Ein solches Vorgehen würde ferner die π -Rückbindung in unbesetzte $3d_{\text{Si}}$ -Orbitale nicht gesondert berücksichtigen, obwohl diese analog zu den Bor($p_B-\tilde{n}_X$) π -Systemen hier die beiden n_{Cl} -Orbitale stabilisieren sollte (vgl. Abb. 7) und daher die gegenüber $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$ um $\approx 0.3\text{eV}$ erhöhte n_{Cl} -Ionisationsenergie von $\text{H}_3\text{Si}-\text{Cl}$ qualitativ erklären könnte:



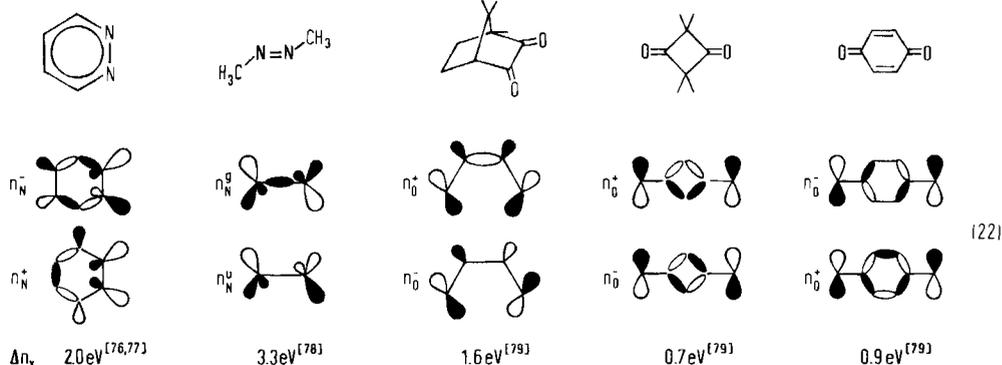
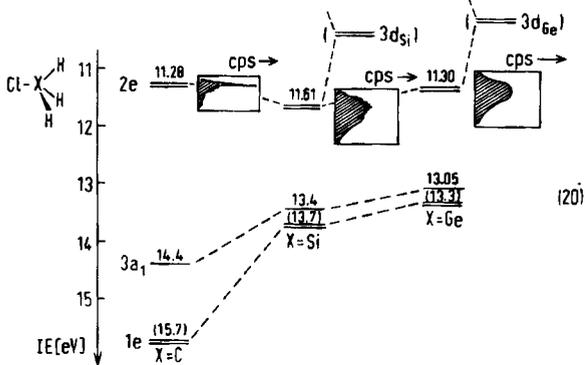
Wie bei Silylacetylen (14) läßt sich die Gesamtwechselwirkung nur über Modell-Rechnungen in die einzelnen Anteile (19) aufschlüsseln^[40]. Für nennenswerte (p-d) π -Anteile bei der Delokalisation der Chlor-Elektronenpaare in $\text{H}_3\text{Si}-\text{Cl}$ werden folgende PE-spektroskopische Befunde angeführt: Mit abnehmender Atom(p)-Ionisationsenergie $\text{C}(11.3\text{eV}) > \text{Si}(8.15\text{eV}) > \text{Ge}(7.88\text{eV})$ werden nur die Orbitale



[A 967.16]

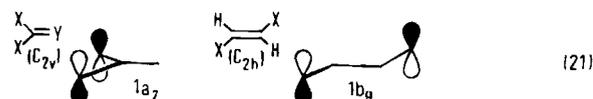
Abb. 16. PE-Spektren von 1,4-Bis(methylthio)benzol [50], Methylchlorid [2a] und 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan [73] und ihre Zuordnung mit n- π , n- σ und n-n-Wechselwirkungs-Modellen.

$\sigma_{\text{XCl}}(3a_1)$ und $\sigma_{\text{XH}_3}(1e)$ zunehmend angehoben, während $n_{\text{Cl}}(2e)$ bei $\text{H}_3\text{Si}-\text{Cl}$ ein Minimum durchläuft^[6,31]:



Weiterhin ist die erste PE-Bande bei den Silyl- und Germalen stark verbreitert^[6,31] und zeigt bei den Bromiden $\text{H}_3\text{X}-\text{Br}$ und Jodiden $\text{H}_3\text{X}-\text{J}$ eine geringere Spin-Bahn-Aufspaltung^[6,31] (vgl. Abschnitt 4.3); beides wird als Hinweis auf eine stärkere Elektronenpaar-Delokalisierung als in den Methylhalogeniden gewertet^[39, 63]. MO-Modelle mit d-Orbitalen sind auch beim PE-Spektrenvergleich anderer Verbindungen der Elemente $\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ von Nutzen: Sie lassen qualitativ verstehen, daß von allen Molekülen $\ddot{\text{E}}(\text{XH}_3)_n$ mit $\ddot{\text{E}}=\text{O}$ ^[65, 66], S ^[65, 67], Se ^[65], Te ^[65], N ^[68, 69], P ^[68, 69], As ^[68] stets das Silicium-Derivat die höchste $n_{\ddot{\text{E}}}$ -Ionisierungsenergie aufweist (vgl. (20)) und können z. B. für Chlorsilane $\text{H}_n\text{SiCl}_{4-n}$ parametrisiert werden^[64, 70].

Nach der in Abschnitt 4.1 gegebenen MO-Definition ist eine Delokalisation von Elektronenpaaren n_x immer möglich, wenn andere Orbitale gleichen Symmetrietyps vorhanden sind. Für einige Moleküle mit Elektronenpaaren gibt es jedoch nur ein oder nur ein besetztes Elektronenpaar-Orbital eines bestimmten Symmetrietyps, z. B.^[58, 64, 71, 72]



welches sich daher beim Spektrenvergleich als interner Standard verwenden läßt.

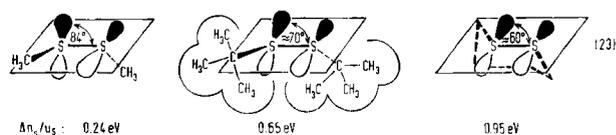
n-n-Wechselwirkungen:

Der dritte Prototyp der Elektronenpaar-Delokalisierung n/n ist – von wenigen Ausnahmen (vgl. Abschnitt 4.3)

abgesehen – nur zusammen mit n- σ -Wechselwirkungen zu beobachten. Der erste^[73], vorausgesagte^[74], dennoch überraschende und daher vielzitierte^[2b, 2c, 27, ...] PE-spektroskopische Befund ist die n-n-Aufspaltung in 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Abb. 16/③): Eine detaillierte Analyse der Schwingungsfinestruktur führt zu dem Schluß^[75], daß die beiden ersten Ionisierungen des D_{3h} -Moleküls der Orbitalsequenz $n_{\ddot{\text{N}}}(a'_1)/n_{\ddot{\text{N}}}(a'_2)/\dots$ zuzuordnen sind. Diese Umkehrung der „through space“-Aufspaltung $n_{\ddot{\text{N}}}/n_{\ddot{\text{N}}}$ beruht darauf, daß das $n_{\ddot{\text{N}}}$ -Orbital durch antibindende Beimischung von $\sigma_{\text{CC}}(a'_1)$ -Anteilen^[75] über $n_{\ddot{\text{N}}}(a'_2)$ angehoben wird.

Heilbronner und seine Basler Gruppe haben weitere interessante n_x-n_x -Wechselwirkungen beschrieben^[76–79]:

Wie aus den MO-Diagrammen ersichtlich, sind alle Elektronenpaar-Kombinationen mehr oder weniger mit σ -Orbitalen gemischt. Über die Reihenfolge der Orbitale $n_{\ddot{\text{N}}}/n_{\ddot{\text{N}}}$ oder $n_{\ddot{\text{N}}}/n_{\ddot{\text{N}}}$ sowie über ihren energetischen Abstand entscheiden neben der „through space“-Aufspaltung jeweils die antibindenden σ -Anteile, wie insbesondere der Vergleich von Cyclobutan-1,3-dion und *p*-Benzochinon zeigt. Bei nicht ebenen Systemen wird die n-n-Aufspaltung erwartungsgemäß mit abnehmendem Diederwinkel, d. h. zunehmender Überlappung größer, so in Dialkyldisulfiden mit sperrigen tert.-Butylgruppen oder bei Ringfixierung in 1,2-Dithian^[59, 61]:



und sollte bei koplaraner Anordnung, z. B. in einem Fünfring, mehr als 2.6 eV erreichen^[59].

Unter den zahlreichen PE-Untersuchungen an Molekülen mit mehreren Elektronenpaaren seien hier herausgegriffen X_2SO ^[80a], X_2SO_2 ^[80b], $\text{E}(\text{Hal})_3$ ^[52, 81], $\text{E}(\text{Hal})_4$ ^[82], P_4 ^[83], F_3NO ^[84], $(\text{Hal})_3\text{PO}$ ^[84], F_nSN ^[85], F_2O , Cl_2O ^[86], FCIO_3 ^[87], SF_6 ^[81a], ClF_n , BrF_n ^[88] oder XeF_n ^[89].

Die im vorangegangenen nach n/ π , n/ σ und n/n unterteilten Wechselwirkungen, für die Abbildung 16 je ein charakteristisches PE-Spektrum zeigt, können mit den in den Abschnitten 3.1 bis 3.3 vorgestellten qualitativen MO-Model-

len wie erwartet beschrieben werden: Je nach Molekülgerüst und Bindungspartnern resultieren unterschiedliche antibindende – oder bei tiefliegenden Elektronenpaaren n_x bindende – Anteile gleichsymmetrischer Orbitale und lassen so die über einen weiten Bereich streuenden Elektronenpaar-Ionisierungsenergien der einzelnen Elemente verstehen.

4.3. Spin-Bahn-Kopplung von Elektronenpaaren

In PE-Spektren wie dem von HBr (Abb. 3) sind die Elektronenpaar-Ionisierungsenergien durch eine weitere Wechselwirkung aufgespalten, durch die Kopplung zwischen den Bahn- und Eigendrehimpulsen der Elektronen^[*]. Diese Kopplung wird in einfachen MO-Modellen, aber auch in den meisten SCF-Rechnungen vernachlässigt. Da sie andererseits eine wesentliche Zuordnungshilfe für PE-Spektren von Molekülen mit schweren Atomen ist, sollen hier einige Regeln angeführt werden, welche den Umgang mit Spin-Bahn-Kopplungseffekten erleichtern:

1. Die Spin-Bahn-Aufspaltung nimmt mit steigender Ordnungszahl der Atome zu, z. B. von Ar^\oplus (0.178 eV) über Kr^\oplus (0.665 eV) zu Xe^\oplus (1.306 eV)^[2a, 2b], oder in Molekülen^[**] z. B. von $\text{H}_3\text{CBr}^\oplus$ (0.32 eV) zu $\text{H}_3\text{CJ}^\oplus$ (0.62 eV)^[2a, 2b, 90].

2. Spin-Bahn-Kopplung kann nur beobachtet werden, wenn im zugehörigen MO ein Schweratom-Koeffizient

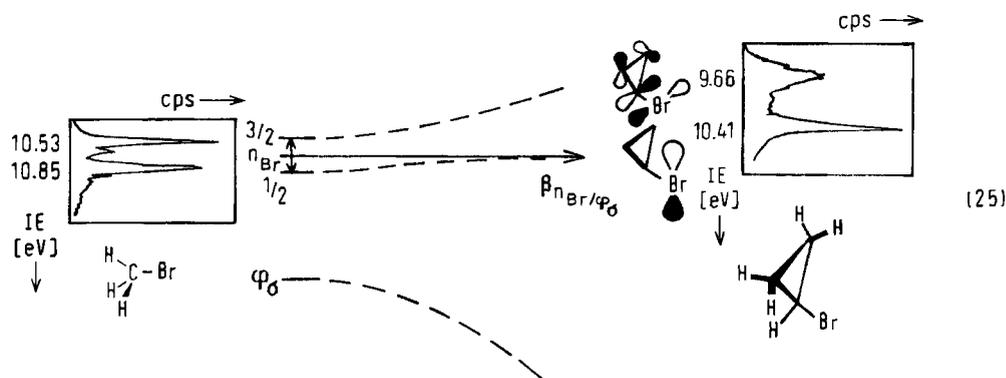
enthalten ist, so bei Xenondifluorid an $^2\pi_u^{(1/2, 3/2)}$, nicht aber an $^2\pi_g^{(1/2, 3/2)}$ mit Knoten durch das Xenon-Zentrum (schematisch dargestellt):



3. In Molekülen nimmt die Spin-Bahn-Aufspaltung mit der Elektronendichte ($c_{\text{A}}^2 \cdot e$) am Schweratom-Zentrum zu; so werden im PE-Spektrum von Dijodacetylen $\text{J}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{J}$ für die drei π -Banden folgende Differenzen $\Delta IE(^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{1/2})$ gefunden^[91]: $\Delta IE_1 = -0.44$, $\Delta IE_2 = -0.60$ und $\Delta IE_3 = -0.21$ eV.

4. Voraussetzung für Spin-Bahn-Aufspaltung sind entartete Elektronenpaare. Dieser Aufspaltungsanteil ist daher um so geringer, je stärker die Entartung z. B. durch $n-\pi$ -Wechselwirkung eines der beiden Elektronenpaare aufgehoben wird. Dies läßt sich in einem Orbital-Korrelationsdiagramm^[90] mit steigendem Wechselwirkungs-Parameter $\beta_{n,\varphi}$ ($\varphi = \pi$ oder σ) darstellen:

Die PE-Spektrenausschnitte von Methylbromid und Cyclopropylbromid lassen erkennen, wie sich die hyperkonjugative Wechselwirkung eines Brom-Elektronenpaares mit einem der entarteten Dreiring(Walsh)-Orbitale^[2a] bemerk-



[*] Die Entartung von Radikalkation-Zuständen, die durch Ionisierung von Elektronen aus entarteten Orbitalen (Bahndrehimpuls ≥ 1) beschrieben werden, wird in Molekülen mit schweren Atomen häufig durch deren Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben. Die Zustände von Atomen werden mit dem Symbol $(^{2S+1}\Gamma)$ gekennzeichnet, wobei S den Gesamtelektronenspin (für Radikationen $S=1/2$) angibt, Γ den Gesamtbahndrehimpuls L ($S=0$, $P=1$, $D=2, \dots$), und J alle Werte zwischen $L+S$, $L+S-1, \dots$ bis $L-S$ annehmen kann. Bei Molekülen wird Γ durch die entsprechende Symmetrie-Darstellung ersetzt, wobei Symbole wie $^2\Pi_{3/2}$, $^2\Sigma_{1/2}, \dots$ für lineare oder $^2A_{1/2}$, $^2E_{3/2}, \dots$ für nichtlineare Moleküle Verwendung finden (vgl. z. B.: J. N. Murrell, S. F. A. Kettle u. J. M. Tedder: Valence Theory, Wiley, London 1965).

[**] Die Spin-Bahn-Aufspaltung durch schwere Atome in Molekülen ist zwar von gleicher Größenordnung wie in diesen Atomen selbst, jedoch kleiner: So zeigen Jod-5p-Elektronen im freien Atom eine Spin-Bahn-Kopplung von 0.942 eV. Im $\text{CH}_3\text{J}^\oplus$ -Ion, wo ein p_J -Orbital in die C—J-Bindung eingeht, ist die Aufspaltung auf rund 0.62 eV, d. h. auf 2/3 des Betrages 0.942 eV, reduziert. Zugleich wird das Verhältnis der Bandenintensitäten beim Übergang vom Atom $^2P_{3/2} : ^2P_{1/2} = 2:1$ zum Molekül $^2\Pi_{3/2} : ^2\Pi_{1/2} = 1:1$ (Abb. 3: HBr) herabgesetzt.

bar macht: Die beiden n_{Br} -Ionisierungsenergien werden nicht nur erniedrigt und ihre Differenz vergrößert^[92], sondern die erste PE-Bande verbreitert sich^[90].

Allgemein lassen sich Spin-Bahn-Kopplungseffekte in Molekülen unterteilen in solche 1. Ordnung, welche die Aufspaltung entarteter Orbitale bewirken, und zusätzliche kleinere Beiträge 2. Ordnung. Abschließend sei hierzu das PE-Spektrum von Jod^[93] (Abb. 17) diskutiert^[94], das zwei verschiedene Spin-Bahn-Aufspaltungen $\Delta IE(^2\Pi_{g(3/2, 1/2)}) = -0.63$ eV und $\Delta IE(^2\Pi_{u(3/2, 1/2)}) = -0.79$ eV aufweist, obwohl J_2 die Symmetrie $D_{\infty h}$ besitzt. Die übliche Symmetrieklassifizierung reicht daher hier nicht aus, um die Spin-Molekülorbitale des Jod-Moleküls zu charakterisieren. Die Symmetriegruppe $D_{\infty h}$ läßt sich jedoch in einfacher Weise zur Doppelgruppe $D'_{\infty h}$ erweitern^[95], nach der die Orbi-

tale $\pi_{u(1/2)}$ und σ_u zum Symmetriotyp $e_{1/2u}$ und die Orbitale $\pi_{g(1/2)}$ und σ_g zum Symmetriotyp $e_{1/2g}$ gehören. Die somit symmetrieerlaubte Beimischung von σ -Anteilen zu den $\pi_{g(1/2)}$ - und $\pi_{u(1/2)}$ -Orbitalen verkleinert $\Delta\pi_g$ und vergrößert $\Delta\pi_u$ – in voller Übereinstimmung mit dem PE-Spektrum des Jod-Moleküls (Abb. 17).

Das am Jod-Molekül demonstrierte Vorgehen hat den Vorteil, daß die Spin-Bahn-Kopplung von vornherein berücksichtigt wird und nicht erst nachträglich als Störung eingeführt werden muß. Mit dieser nützlichen qualitativen Betrachtungsweise^[96] lassen sich PE-Spektren auch komplizierterer Moleküle wie BJ_3 zuordnen.

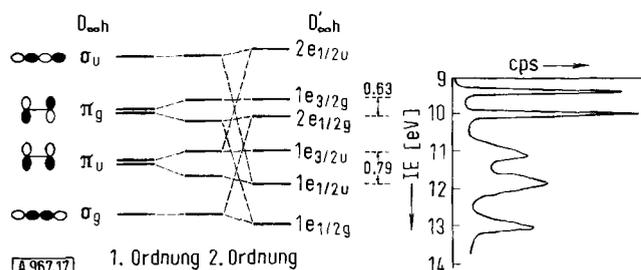


Abb. 17. PE-Spektrum von J_2 [93] und seine Interpretation mit Spin-Molekülorbitalen ($D'_{\gamma, \delta}$).

Ein weiter Streifzug durch die PE-Spektroskopie hat also vom Molekül HBr (Abb. 3) bis zum ebenfalls zweiatomigen Molekül J_2 geführt (Abb. 17). Dabei wurden die zur Spektreninterpretation nützlichen qualitativen MO-Modelle schrittweise entwickelt. Sie lassen sich durch SCF-Rechnungen stützen und ermöglichen daher im Gültigkeitsbereich des Koopmans-Theorems eine einfache Beschreibung der Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand und den Radikalkation-Zuständen von Molekülen.

5. Schlußbemerkungen

In den zehn Jahren seit dem Bau der ersten Photoelektronen-Spektrometer vor allem durch Turner und Mitarbeiter^[2a] sind die PE-Spektren vieler Moleküle veröffentlicht worden. Die hier ausgewählten Beispiele sollen für den Nichtspezialisten illustrieren, wie sich die Meßmethode anwenden läßt, und wie die experimentellen Informationen mit MO-Modellen interpretiert werden können. Im Einzelfall ist dabei die vollständige Spektrenzuordnung nicht immer so leicht zu erreichen gewesen und nicht immer so gesichert, wie es die bewußt vereinfachten Betrachtungen suggerieren mögen.

Unter allgemeinere Gesichtspunkte läßt sich die Flut PE-spektroskopischer Einzeldaten aufgrund qualitativer MO-Argumente einordnen, deren Nutzen von der Hückel- $(4n+2)$ -Regel bis zu den Orbitalsymmetrie-Korrelationen nach Woodward und Hoffmann offensichtlich ist. Die zugrundeliegenden einfachen Konzepte der Symmetrie, der Überlappung, des energetischen Abstandes und der Störung von Orbitalen, die aus dem Vergleich chemischer

Erfahrung und theoretischer Berechnungen abgeleitet wurden, eignen sich auch zur Diskussion von PE-Spektren und erfahren so eine weitere Bestätigung.

Wesentlich für die enge Symbiose von PE-Spektroskopie und MO-Theorie ist die Gültigkeit von Koopmans-Theorem, die im allgemeinen erfüllt scheint. Bekannte Ausnahmen^[2b, 3] beruhen vor allem auf starken elektrostatischen Wechselwirkungen und Elektronenreorganisation im Radikalkation, z. B. in leicht polarisierbaren Molekülteilen. Hier und auch unter anderen Aspekten wie der Rydberg-Zustände in Molekülen^[97-99] können PE-spektroskopische Daten dem Theoretiker als Ausgangspunkt dienen.

Der Chemiker wird demgegenüber die Frage stellen, welche Hilfe ihm die Informationen aus PE-Spektren bringen können. Die Antworten sind: Die Kenntnis von Molekülen, insbesondere ihrer meßtechnisch schlecht zugänglichen σ -Gerüste, wird erweitert. PE-Ionisierungsenergien lassen sich mit zahlreichen anderen Meßdaten korrelieren, so mit Halbstufen-Oxidationspotentialen^[100], Charge-Transfer-Ionisierungsenergien^[50, 59], p_{K} -Werten^[77, 101] oder Elektronen-Anregungsenergien^[97-99, 102]. In manchen Fällen sind Aussagen über Molekülgeometrie möglich^[80a, 103-105]. Die analytische Anwendbarkeit der neuen Meßmethode wird untersucht^[106]. Vor allem aber können dem Chemiker die aus der PE-Spektrenzuordnung folgenden allgemeineren Befunde – beispielsweise über Substituenteneffekte oder chemisch verwandte Verbindungen – bei seiner eigenen Arbeit von Vorteil sein.

Die zur PE-Spektreninterpretation verwendeten MO-Modelle sind geeignet, weitere Moleküleigenschaften zu erklären und auf diese Weise Detailwissen übersichtlich zu ordnen. Hierin liegt zugleich, da der einfache Aufbau von PE-Spektrometern diese nicht zu einem „schwarzen Kasten“ werden läßt, der didaktische Nutzen PE-spektroskopischer Argumente im Unterrichtsfach „Allgemeine Chemie“.

Zahlreichen Kollegen und Freunden sind wir für stimulierende Diskussionen dankbar: Vor allem E. Heilbronner, E. Lindholm, D. R. Lloyd, H. Nöth, C. G. Pitt, W. C. Price, M. B. Robin und D. W. Turner. Für die Hilfe bei der Sichtung der Literatur sind wir S. Elbel und für die Durchsicht des Manuskriptes W. Fuß, D. R. Lloyd, H. Stafast und K. Wittel zu Dank verpflichtet. Soweit unser Bericht Ergebnisse aus dem eigenen Arbeitskreis behandelt, sind diese dem Engagement und Geschick tüchtiger Mitarbeiter zu verdanken: W. Enßlin, Dr. W. Fuß, Dr. P. Mollère, B. Solouki, H. Stafast, Dr. G. Wagner und K. Wittel. Für die Förderung unserer Untersuchungen danken wir außer dem Land Hessen vor allem der Farbwerke Hoechst AG, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Max-Buchner-Stiftung. B. G. Ramsey dankt für eine Alexander-v.-Humboldt-Gastprofessur und ein Senior Fulbright Research Fellowship.

Eingegangen am 2. Juli 1973 [A 967]

[1] 23. Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften. – 21. und 22. Mitteilung siehe [66] bzw. [67].

[2] Unter den schon zahlreichen Reviews über Photoelektronen-Spektroskopie sei besonders hingewiesen auf: a) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970. Darin wird die apparative Entwicklung und der Aufbau von PE-Spektrometern beschrieben, die Literatur ist

- bis 1969 erfaßt. Vor allem aber sind die PE-Spektren von mehr als hundert Molekülen angegeben, vgl. zahlreiche Hinweise im Text; b) C. R. Brundle u. M. B. Robin in F. C. Nachod u. J. J. Zuckerman: Determination of Organic Structures by Physical Methods. Academic Press, New York 1971, Bd. III, S. 1 ff. PE-spektroskopische Informationen und ihre Interpretation werden darin an ausgesuchten Beispielen diskutiert; c) S. D. Worley, Chem. Rev. 71, 295 (1971), beschreibt die Zuordnung von PE-Spektren organischer Verbindungen durch MO-Modelle.
- [3] T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934); vgl. hierzu F. Brogli, P. A. Clark, E. Heilbronner u. M. Neuenschwander, Angew. Chem. 85, 414 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 422 (1973); und dort zitierte Literatur.
- [3a] W. Kutzelnigg, Angew. Chem. 85, 564 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 546 (1973).
- [4] H. J. Lempka, T. R. Passmore u. W. C. Price, Proc. Roy. Soc. (London) A 304, 53 (1968); vgl. z. B. D. C. Frost, C. A. McDowell u. D. A. Vroom, J. Chem. Phys. 46, 4255 (1967); A. W. Potts u. W. C. Price, Proc. Roy. Soc. (London) A 326, 181 (1972).
- [5] a) C. R. Brundle, M. B. Robin, H. Basch, M. Pinsky u. A. Bond, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3863 (1970); vgl. auch b) D. R. Lloyd u. N. Lynaugh, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A 268, 97 (1970); c) B. M. Gimarc, J. Amer. Chem. Soc. 95, 1417 (1973).
- [6] H. Bock, S. Elbel, W. Enßlin, W. Fuß, P. Mollère u. G. Wagner, Chimia 26, 249 (1972).
- [7] B. G. Ramsey u. H. Ito, Theor. Chim. Acta 17, 188 (1970); und dort zitierte Literatur.
- [8] Zusammenfassungen finden sich z. B. in a) G. E. Coates, M. L. H. Green u. K. Wade: Organometallic Compounds, Vol. 1. Methuen, London 1969; b) H. Steinberg u. R. J. Brotherton: Organoboron Chemistry. Wiley-Interscience, New York 1966; c) K. Niedenzu u. J. W. Dawson: Boron-Nitrogen Compounds, Springer, Berlin 1965; d) T. D. Coyle u. F. G. A. Stone, Progr. Boron Chem. 1, 83 (1964).
- [9] H. Bock u. W. Fuß, Chem. Ber. 104, 1687 (1971); W. Fuß, Dissertation, Universität Frankfurt 1971.
- [10] J. Kroner, D. Nölle u. H. Nöth sowie F. John, B. G. Ramsey u. H. Bock, unveröffentlichte Resultate unabhängiger Untersuchungen.
- [11] a) G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert u. J. B. Pedley, Discuss. Faraday Soc. 54, 70 (1972); b) P. J. Bassett u. D. R. Lloyd, J. Chem. Soc. A 1971, 1551.
- [12] Vgl. z. B. [8a], S. 205; B. Swanson, D. F. Shriver u. J. A. Ibers, Inorg. Chem. 8, 2182 (1969); und dort zitierte Literatur.
- [13] B. Cetinkaya, G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert u. J. B. Pedley, Chem. Commun. 1971, 1370.
- [14] a) L. Åsbrink, E. Lindholm u. O. Edqvist, Chem. Phys. Lett. 5, 609 (1970); b) bezüglich einer Zuordnung π/σ vgl. [2a] oder c) C. R. Brundle, M. B. Robin u. N. A. Kuebler, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1466 (1972).
- [15] Vgl. z. B. E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius u. P. Cross: Molecular Vibrations. McGraw-Hill, New York 1955, S. 333 ff.
- [16] a) H. Bock u. W. Fuß, Angew. Chem. 83, 169 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 182 (1971); b) eine weitgehend gleiche Zuordnung treffen mit anderen Argumenten Lloyd u. Lynaugh [5b]; c) eine völlig andere Zuordnung ($\sigma/\pi/\sigma/\sigma/\sigma/\pi$...) schlagen D. C. Frost, F. G. Herring, C. A. McDowell u. I. A. Stenhouse, Chem. Phys. Lett. 5, 291 (1970), vor.
- [17] S. D. Peyerimhoff u. R. J. Buenker, Theor. Chim. Acta 19, 1 (1970).
- [18] J. Kroner, D. Proch, W. Fuß u. H. Bock, Tetrahedron 28, 1585 (1972).
- [19] Vgl. z. B. E. Heilbronner u. H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung. Verlag Chemie, Weinheim 1970, a) S. 277 ff., b) S. 209, c) S. 379; d) S. 318.
- [20] M. Beez, G. Bieri, H. Bock u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 56, 1028 (1973).
- [21] E. Haselbach, Chem. Phys. Lett. 7, 428 (1970).
- [22] R. Hoffmann, E. Heilbronner u. R. Gleiter, J. Amer. Chem. Soc. 92, 706 (1970).
- [23] E. Heilbronner, Pure Appl. Chem. 7, 9 (1971).
- [24] E. Heilbronner u. D. Martin, Helv. Chim. Acta 55, 1490 (1972); vgl. auch P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, ibid. 52, 1745 (1969); R. W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer u. A. Schweig, Angew. Chem. 84, 533 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 512 (1972).
- [25] E. Haselbach, E. Heilbronner u. G. Schröder, Helv. Chim. Acta 54, 153 (1971).
- [26] P. Bischof, R. Gleiter u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1425 (1970).
- [27] R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971).
- [28] E. Heilbronner, Isr. J. Chem. 10, 143 (1972).
- [29] C. Batich, P. Bischof u. E. Heilbronner, J. Photoelectron Spectrosc. 1, 333 (1972/73).
- [30] S. Winstein, Quart. Rev. Chem. Soc. 23, 141 (1969); J. Amer. Chem. Soc. 81, 6524 (1959).
- [30a] A. Schweig, U. Weidner, D. Hellwinkel u. W. Krapp, Angew. Chem. 85, 360 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 310 (1973).
- [31] A. Streitwieser, jr.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley, New York 1961, S. 196 ff.; sowie dort zitierte Literatur, betreffend z. B. das erstmals von G. G. Hall [Proc. Roy. Soc. London A 205, 541 (1951)] vorgeschlagene LCBO-Verfahren.
- [32] A. W. Potts u. W. C. Price, Proc. Roy. Soc. (London) A 326, 165 (1972); B. P. Pullen, T. A. Carlson, W. E. Moddeman, G. K. Schweizer, W. E. Bull u. F. A. Grimm, J. Chem. Phys. 53, 768 (1970).
- [33] E. Heilbronner u. P. A. Straub, Tetrahedron 23, 845 (1967).
- [34] P. Dechant, A. Schweig u. W. Thiel, Angew. Chem. 85, 358 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 308 (1973); und dort zitierte Literatur.
- [35] H. Bock u. W. Enßlin, Angew. Chem. 83, 435 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 404 (1971).
- [36] W. Schmidt u. B. T. Wilkins, Angew. Chem. 84, 168 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 221 (1972); S. Evans, J. C. Green, P. J. Joachim, A. F. Orchard, D. W. Turner u. J. P. Maier, J. C. S. Faraday II 68, 905 (1972).
- [37] J. N. Murrell u. W. Schmidt, Faraday Trans. II 1972, 1709 sowie D. F. Brailsford u. B. Ford, Mol. Phys. 18, 621 (1970) oder W. Herndon, Chem. Phys. Lett. 10, 460 (1971). Die Frage, ob die erste Ionisierung aus einem CC- oder aber einem CH-Orbital erfolgt, ist nicht eindeutig geklärt; vgl. hierzu z. B. W. A. Lathan, L. A. Curtiss u. J. A. Pople, Mol. Phys. 22, 1081 (1971); A. D. Baker, D. Betteridge, N. R. Kemp u. R. E. Kirby, J. Mol. Struct. 8, 75 (1971); B. Narayan, Mol. Phys. 23, 281 (1972).
- [38] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 7, 339 (1939).
- [39] W. Enßlin, H. Bock u. G. Becker, J. Organometal. Chem., im Druck.
- [40] C. G. Pitt, J. Organometal. Chem., im Druck (1973), diskutiert anhand von CNDO/2-Rechnungen die relative Bedeutung von Hyperkonjugation, induktiven Effekten und (p-d) π -Rückbindung in Nichtmetall-Verbindungen. Bekannte Moleküleigenschaften wie Ionisierungsenergien, Redoxpotentiale, Elektronenspektren oder elektrophile Reaktionen werden mit den berechneten Parametern interpretiert. Zur Hyperkonjugation in Organometall-Verbindungen sei auch auf die Arbeiten von T. G. Traylor et al. hingewiesen; vgl. z. B. T. G. Traylor, Pure Appl. Chem. 30, 599 (1972); T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, V. A. Clinton u. R. S. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5715 (1971); und dort zitierte Literatur.
- [41] U. Weidner u. A. Schweig, J. Organometal. Chem. 39, 261 (1972).
- [42] P. Mollère, H. Bock, G. Becker u. G. Fritz, J. Organometal. Chem. 46, 89 (1972).
- [43] M. J. Goldstein, S. Natowsky, E. Heilbronner u. V. Hornung, Helv. Chim. Acta 56, 294 (1973).
- [44] In PE-parametrisierten Hyperkonjugations-Modellen sind Störungen 1. und 2. Ordnung [19, 27] berücksichtigt. PE-spektroskopisch ermittelte Substituenten-Effekte lassen sich in manchen Fällen allein mit Störung 1. Ordnung ($\delta\epsilon_i = \sum_j c_{ij}^2 \delta\epsilon_j$) erfassen, vgl. z. B. M. Klessinger, Angew. Chem. 84, 545 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 525 (1972).
- [45] R. J. Gillespie, Angew. Chem. 79, 885 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 819 (1967).
- [46] A. W. Potts u. W. C. Price, Proc. Roy. Soc. (London) A 326, 181 (1972); J. Delwiche, P. Natalis u. J. E. Collin, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys. 5, 443 (1970).
- [47] B. M. Gimarc, J. Amer. Chem. Soc. 93, 593 (1971), gestützt auf die klassischen Arbeiten von A. D. Walsh, J. Chem. Soc. 1953, 2260.
- [48] Relativ zu den Ionisierungsenergien der freien Atome $IE(O) = 13.61$ und $IE(S) = 10.36$ eV (Handbook of Chemistry and Physics, 51st Edit. 1970, E-74) ist die n_x -Ionisierungsenergie in H_2O um 1 eV erniedrigt und in H_2S um 0.1 eV erhöht. Ein Vergleich mit den Mulliken-Elektro-negativitäten $EN_O = 9.1$, $EN_H = 7.2$, $EN_S = 7.0$ eV (vgl. z. B. J. A. Pople u. D. L. Beveridge: Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill, New York 1970) würde auf eine verschiedene Bindungspolarisierung $O \leftarrow H$ und $S \rightarrow H$ deuten.
- [49] E. Haselbach, E. Heilbronner, A. Mannschreck u. W. Seitz, Angew. Chem. 82, 880 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 902 (1970).
- [50] H. Bock, G. Wagner u. J. Kroner, Tetrahedron Lett. 1971, 3713; Chem. Ber. 105, 3850 (1972).
- [51] Vgl. z. B. A. D. Baker, D. P. May u. D. W. Turner, J. Chem. Soc. 1968, 22.
- [52] S. Elbel, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1971; H. Bock, Vortrag, Symp. Phosphororg. Chem., Elmau 1971.
- [53] W. Schäfer u. A. Schweig, Angew. Chem. 84, 898 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 836 (1972).
- [54] Vgl. [14c].

- [55] C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler u. H. Basch, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 1451 (1972).
- [56] R. K. Thomas u. H. Thompson, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 327, 13 (1972).
- [57] D. Chadwick, *Can. J. Chem.* 50, 737 (1972).
- [58] K. Wittel, A. Haas u. H. Bock, *Chem. Ber.* 105, 3865 (1972).
- [59] H. Bock u. G. Wagner, *Angew. Chem.* 84, 119 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 150 (1972); *Chem. Ber.*, im Druck.
- [60] D. C. Frost, F. G. Herring, A. Katrib, C. A. McDowell u. R. A. N. McLean, *J. Phys. Chem.* 76, 1030 (1972).
- [61] D. A. Sweigart u. D. W. Turner, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 5599 (1972).
- [62] Vgl. hierzu auch J. L. Ragle, J. A. Stenhouse, D. C. Frost u. C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.* 53, 178 (1970); H. J. Lempka, D. G. Streets, A. W. Potts u. W. C. Price, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* A 268, 131 (1970); R. N. Dixon, J. N. Murrell u. B. Narayan, *Mol. Phys.* 20, 611 (1971).
- [63] S. Cradock u. E. A. V. Ebsworth, *Chem. Commun.* 1971, 57; S. Cradock u. R. A. Whiteford, *Trans. Faraday Soc.* 67, 3425 (1971).
- [64] D. C. Frost, F. G. Herring, A. Katrib, R. A. N. McLean, J. E. Drake u. N. P. C. Westwood, *Chem. Phys. Lett.* 10, 347 (1971); *Can. J. Chem.* 49, 4033 (1971).
- [65] S. Cradock u. R. A. Whiteford, *J. C. S. Faraday II* 68, 281 (1972).
- [66] H. Bock, P. Mollère, G. Becker u. G. Fritz, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- [67] P. Mollère, H. Bock, G. Becker u. G. Fritz, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- [68] S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, W. J. Savage u. R. A. Whiteford, *J. C. S. Faraday II* 68, 934 (1972).
- [69] H. Bock, S. Elbel, W. Enßlin, G. Becker, G. Fritz u. W. Schäfer, unveröffentlichte Ergebnisse: vgl. [6] und H. Bock, Vortrag, IUPAC-Symp. Siliciumorg. Chem., Madison/Wisconsin 1972.
- [70] A. E. Jonas, G. K. Schweitzer, F. A. Grimm u. T. A. Carlson, *J. Photoelectron Spectrosc.* 1, 29 (1972/73).
- [71] H. Bock u. H. Stafast, *Chem. Ber.* 105, 1158 (1972).
- [72] H. Bock u. K. Wittel, *J. C. S. Chem. Commun.* 1972, 602.
- [73] P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4025.
- [74] R. Hoffmann, A. Imamura u. W. J. Hehre, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1499 (1968).
- [75] E. Heilbronner u. K. A. Muszkat, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3818 (1970).
- [76] R. Gleiter, E. Heilbronner u. V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* 55, 255 (1972); *Angew. Chem.* 82, 878 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 901 (1970).
- [77] F. Brogli, E. Heilbronner u. T. Kobayashi, *Helv. Chim. Acta* 55, 274 (1972).
- [78] E. Haselbach u. E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53, 684 (1970); E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, *Angew. Chem.* 81, 897 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 878 (1969).
- [79] D. O. Cowan, R. Gleiter, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, *Angew. Chem.* 83, 405 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 401 (1971).
- [80] a) H. Bock u. B. Solouki, *Angew. Chem.* 84, 436 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 436 (1972); b) B. Solouki, H. Bock u. R. Appel, *ibid.* 84, 944 (1972) bzw. 11, 927 (1972).
- [81] a) A. W. Potts, H. J. Lempka, D. G. Streets u. W. C. Price, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* A 268, 59 (1970); b) P. J. Bassett u. D. R. Lloyd, *J. C. S. Dalton* 1972, 248.
- [82] P. J. Bassett u. D. R. Lloyd, *J. Chem. Soc. A* 1971, 641; vgl. auch z. B. W. E. Bull, B. P. Pullen, F. A. Grimm, W. E. Moddeman, G. K. Schweizer u. T. A. Carlson, *Inorg. Chem.* 9, 2474 (1970).
- [83] C. R. Brundle, N. A. Kuebler, M. B. Robin u. H. Basch, *Inorg. Chem.* 11, 20 (1972).
- [84] D. C. Frost, F. G. Herring, K. A. R. Mitchell u. I. A. Stenhouse, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1596 (1971); P. J. Bassett u. D. R. Lloyd, *J. C. S. Dalton* 1972, 248.
- [85] D. O. Cowan, R. Gleiter, O. Glemser u. E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 55, 2418 (1972).
- [86] A. B. Cornford, D. C. Frost, F. G. Herring u. C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.* 55, 2820 (1971).
- [87] R. L. DeKock, D. R. Lloyd, I. H. Hillier u. V. R. Saunders, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 328, 401 (1972).
- [88] R. L. DeKock, B. R. Higginson, D. R. Lloyd, A. Breeze, D. W. J. Cruickshank u. D. R. Armstrong, *Mol. Phys.* 24, 1059 (1972).
- [89] C. R. Brundle, M. B. Robin u. G. R. Jones, *J. Chem. Phys.* 52, 3383 (1970); C. R. Brundle, G. R. Jones u. H. Basch, *ibid.* 55, 1098 (1971); C. R. Brundle u. G. R. Jones, *J. C. S. Faraday II* 68, 959 (1972).
- [90] F. Brogli u. E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 54, 1423 (1971).
- [91] E. Heilbronner, V. Hornung u. E. Kloster-Jensen, *Helv. Chim. Acta* 53, 331 (1970); H. J. Haik, E. Heilbronner, V. Hornung u. E. Kloster-Jensen, *ibid.* 53, 1073 (1970).
- [92] J. A. Hashmall u. E. Heilbronner, *Angew. Chem.* 82, 320 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 305 (1970).
- [93] S. Evans u. A. F. Orchard, *Inorg. Chim. Acta* 5, 82 (1971); A. W. Potts u. W. C. Price, *Trans. Faraday Soc.* 67, 1242 (1971); A. B. Cornford, D. C. Frost, C. A. McDowell, J. L. Ragle u. I. A. Stenhouse, *J. Chem. Phys.* 51, 2651 (1971).
- [94] K. Wittel, *Chem. Phys. Lett.* 15, 555 (1972); M. Jungen, *Theor. Chim. Acta* 27, 33 (1972).
- [95] Vgl. z. B. G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Bd. III. Van Nostrand, New York 1966, S. 563 ff.
- [96] K. Wittel, R. Manne u. H. Bock, *Tetrahedron*, im Druck. Eine einfache Erweiterung von EMO-Programmen um Spin-Bahn-Kopplung beschreiben R. Manne, A. Mohanty u. K. Wittel, *Mol. Phys.*, im Druck.
- [97] M. B. Robin, *Int. J. Quantum Chem.* 6, 257 (1972). Vgl. hierzu auch: *Higher Electronic States of Polyatomic Molecules*. Vol 1. Academic Press, New York 1973.
- [98] L. Åsbrink, C. Fridh, B. Ø. Jonsson u. E. Lindholm, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* 8, 229 (1972).
- [99] R. Gilbert, P. Sauvageau u. C. Sandorfy, *Chem. Phys. Lett.* 17, 465 (1972).
- [100] L. L. Miller, G. D. Nordblom u. E. A. Mayeda, *J. Org. Chem.* 37, 916 (1972).
- [101] B. G. Ramsey u. F. A. Walker, unveröffentlichte Ergebnisse an substituierten Pyridinen.
- [102] E. Haselbach u. A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta* 54, 1575 (1971); 55, 165 (1972).
- [103] C. R. Brundle u. M. B. Robin, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 5550 (1970).
- [104] C. Batich, O. Ermer, E. Heilbronner u. J. Wiseman, *Angew. Chem.* 85, 302 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 312 (1973).
- [105] J. P. Maier u. D. W. Turner, *Discuss. Faraday Soc.* 54, 149 (1972); *J. C. S. Faraday II* 69, 196, 521 (1973).
- [106] A. D. Baker u. D. Betteridge: *Photoelectron Spectroscopy, Chemical and Analytical Aspects*. Pergamon Press, Oxford 1972, S. 130 ff.