

Von Hans Bock<sup>[\*]</sup>

Professor Erich Hückel zum 80. Geburtstag  
und anlässlich der 450-Jahr-Feier der Philipps-Universität Marburg

Moleküle ändern ihre Eigenschaften bei Aufnahme oder Abgabe von Energie. Der jeweilige Zustand eines Moleküls läßt sich durch seine Energiedifferenz zum vorangegangenen Ausgangszustand oder zum nachfolgenden Endzustand sowie durch die zugehörige Ladungsverteilung kennzeichnen. Es sind Moleküle in ihren verschiedenen Energiezuständen, die jeweils eine bestimmte Struktur und charakteristische Eigenschaften aufweisen, und die der Chemiker als seine Synthese-Bausteine verwendet. – Das bisher beste Modell zur Beschreibung von Molekülzuständen sind Molekülorbitale. Diese eignen sich insbesondere dazu, einander entsprechende Molekülzustände ähnlicher Verbindungen zu vergleichen, und ermöglichen so einen vielfältigen und stimulierenden Überblick über weite Bereiche der Chemie. – Im folgenden wird anhand durchsichtiger Beispiele versucht, wichtige Kenngrößen von Molekülzuständen aufzuzeigen und – unter Umgehung von Mathematik-Barrieren – Spielregeln für ihre Beschreibung mit Molekülorbitalen zu erläutern. Hauptanliegen ist dabei der Vergleich von Zuständen „chemisch verwandter“ Moleküle je nach Verknüpfungsart, Anordnung und Potential ihrer Atome. Die hierzu verwendeten einfachen Modelle, deren näherungsbedingte Grenzen und deren Erweiterungsmöglichkeiten diskutiert werden, gehören heutzutage zum Werkzeug des Chemikers.

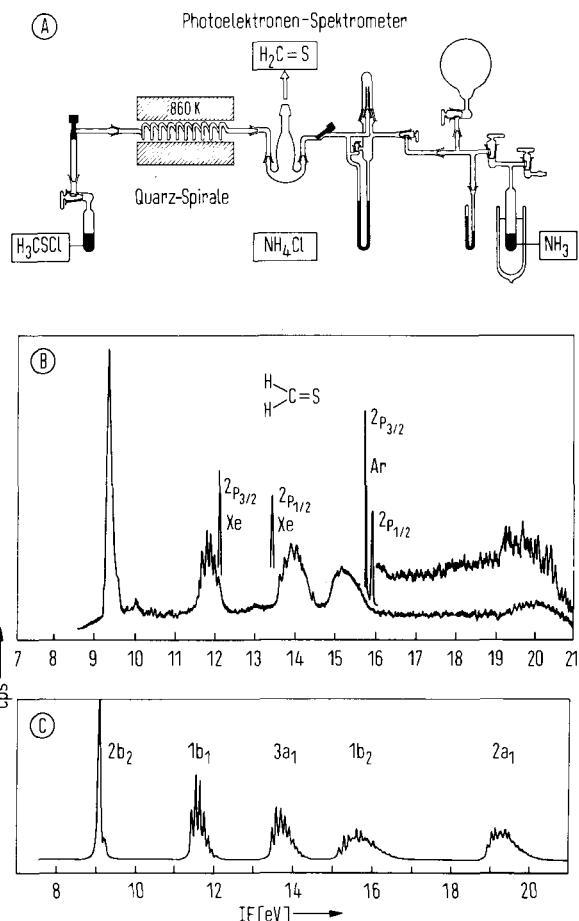
Georg Christoph Lichtenberg schrieb zwischen 1789 und 1793 in sein Sudelheft I: „Wir sehen in der Natur nicht Wörter, sondern immer nur Anfangsbuchstaben von Wörtern, und wenn wir alsdann lesen wollen, so finden wir, daß die neuen sogenannten Wörter wiederum bloß Anfangsbuchstaben von anderen sind“.

## 1. Aktuelle Notiz: Messen oder Rechnen?

Das im interstellaren Raum nachgewiesene vieratomige Molekül Thioformaldehyd  $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ <sup>[3]</sup> kann in der Gasphase durch thermische HCl-Abspaltung aus Methansulfonylchlorid und nachfolgende  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Abscheidung mit Ammoniak rein dargestellt (Abb. 1: A) und spektroskopisch analysiert werden (Abb. 1: B). Die Computer-Herstellung des nahezu deckungsgleichen künstlichen Photoelektronen-Spektrums<sup>[4]</sup> (Abb. 1: C) erforderte ca. 2 CPU-Stunden (IBM 360/91).

Rechenverfahren wie die von Meyer<sup>[5]</sup> entwickelten PNO/CI (Pseudo-natural Orbital/Configuration Interaction) und CE-PA (Coupled Electron Pair Approach) oder wie die zur PE-

Spektrenreproduktion (Abb. 1: C) verwendete GF-Methode (Vielkörper-Green-Funktionen)<sup>[4]</sup> bieten die Möglichkeit, einige Zustandskenngößen gasförmiger, d. h. isolierter Moleküle bis zur Größe von etwa *para*-Difluorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ <sup>[6]</sup> mit erstaunlicher Genauigkeit zu berechnen, z. B. Ionisierungsenergien mit Abweichungen von weniger als  $\pm 0.3 \text{ eV}$ <sup>[7]</sup>.



[\*] Prof. Dr. H. Bock  
Chemische Institute der Universität, Anorganische Chemie II  
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70

Abb. 1. Zur Darstellung (A) von Thioformaldehyd in der Gasphase [3] wird Methansulfonylchlorid durch eine auf 860 K erhitzte Quarzspirale geleitet. Aus dem entstehenden Gasgemisch läßt sich der Chlorwasserstoff mit Ammoniak, das aus einer Vorratsapparatur über ein Feindosierventil einge-  
düst wird, als Ammoniumchlorid abscheiden. Die Reaktionsbedingungen wie Ofentemperatur oder Verhältnis der Gasmengen  $\text{H}_3\text{CSOCl}:\text{NH}_3$  werden vorteilhaft mit Hilfe eines Photoelektronen-Spektrometers optimiert, d. h. anhand des Auftretens und des Verschwindens der bekannten Ionisierungs-Banden von HCl und  $\text{NH}_3$  eingestellt. Das PE-Spektrum (B) dient zugleich zur analytischen Reinheitskontrolle von  $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ . Die zusätzliche Berechnung [3, 4] des Ionisations-Bandenmusters (C), sozusagen eines „Fingerabdrucks“ des Moleküls, ermöglicht darüber hinaus die eindeutige Identifizierung des Reaktionsproduktes  $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ .

Zur Zeit gelingt es also schon, einzelne Eigenschaften insbesondere kleiner Moleküle innerhalb des Meßfehlerbereiches<sup>[7,8]</sup> durch Berechnung zu reproduzieren, oder verallgemeinert, Lösungen der Schrödinger-Gleichung numerisch zufriedenstellend anzunähern<sup>[9]</sup>. Diese Errungenschaft birgt mancherlei Konsequenzen<sup>[10]</sup>, welche zukünftig auch die wechselseitigen Beziehungen zwischen experimenteller Praxis und der Anwendung theoretischer Hilfsmittel beeinflussen werden. Einige Aspekte<sup>[10]</sup> seien im vereinfachten Fließschema<sup>[2c,d]</sup> (Abb. 2) hervorgehoben.

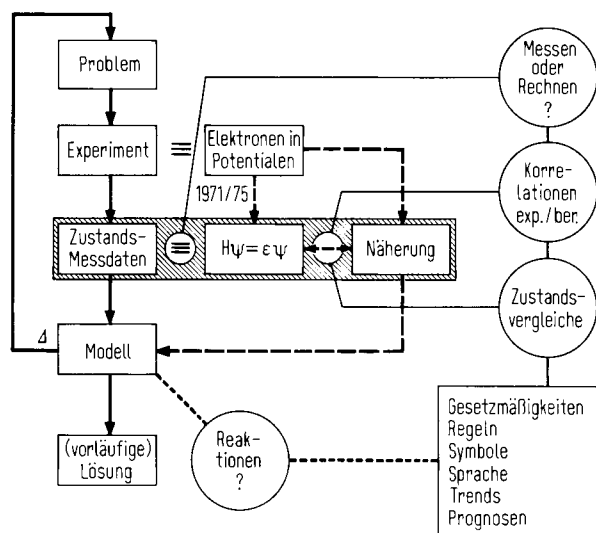


Abb. 2. Bei der experimentellen Untersuchung eines chemischen Problems (→) erhält man einzelne Meßdaten, die in der Regel mit anderen verglichen, d. h. an einem (Erfahrungs-)Modell überprüft werden. Dieser Zyklus läßt sich mit Vorteil an eine Schleife (---) koppeln, in welcher die Beobachtungen auf das Verhalten von Elektronen in Potentialen zurückgeführt, mit zweckentsprechenden Näherungen beschrieben und so wichtige Hinweise auf Grundlagen und Anwendungsbereich von Modellen gewonnen werden können. Insbesondere drücken Moleküle als ihre eigenen Computer in Form ihrer Zustands-Messdaten vollständige Lösungen der Schrödinger-Gleichung  $H\psi = \epsilon\psi$  aus, die für Vielteilchensysteme nicht exakt lösbar ist. Selbst einfache Näherungen, wie sie in seinen bahnbrechenden [11] Arbeiten E. Hückel für  $\pi$ -Systeme vorschlug [12], erlauben es, eine Vielzahl von Einzeldaten zu vergleichen und aus den resultierenden Modellen umfangreiche Folgerungen und Voraussetzungen abzuleiten. – Der in den letzten Jahren erreichte Durchbruch, Lösungen der Schrödinger-Gleichung mit neu entwickelten Rechenverfahren numerisch anzunähern [9], verleiht auch anderen Korrelationen zwischen experimentellen und berechneten Größen sowie Zustandsvergleichen zwischen chemisch verwandten Molekülen erhöhtes Gewicht. Vielleicht findet sich hier ein Ansatzpunkt zu verstärktem Ausbau einer Metatheorie [10], welche Gesetzmäßigkeiten mit einer einheitlichen Sprache beschreibt, welche vielfältige Prognosen ermöglicht, und welche mit zunehmender Detailkenntnis von Reaktionsabläufen auch hierfür geeignete Modelle liefert.

Die provokatorische Frage „Messen oder Rechnen?“ mag am besten mit einem Hinweis darauf beantwortet werden, wie erfolgreich und stimulierend sich die Kombination beider Daten und insbesondere der Vergleich von Zustands-Messdaten chemisch verwandter Moleküle auch weiterhin das Verständnis des Chemikers für die Stoffe, mit denen er umgeht, fördern. Darüber hinaus könnte jedoch die Entwicklung einer Metatheorie vorangetrieben werden, die den Überblick über die stoffliche und energetische Vielfalt durch Erfassen von Gesetzmäßigkeiten und Aufstellen von Regeln erleichtert, einheitliche Symbole und eine gemeinsame Sprache liefert, Trends zu erkennen gibt und Prognosen mehr als bisher stützt<sup>[10]</sup>. Auch sollten sich theoretische Bemühungen verstärken, experimentell nicht ohne weiteres zugängliche Punkte z. B. auf Energie- oder Reaktions-Hyperflächen<sup>[13]</sup> zu berechnen. Hierin

läge eine Möglichkeit, aufbauend auf zunehmenden Detailkenntnissen von Reaktionsabläufen auch die Reaktivität chemischer Verbindungen in verbesserte Modelle einzubeziehen.

Die folgenden Anmerkungen über Molekülzustände und ihre Beschreibung durch Molekülorbitale sollen – zusammen mit den mehrheitlich nach ihrer didaktischen Eignung ausgewählten Beispielen – das Interesse des präparativ arbeitenden Chemikers vermehren, die ihm von der Theorie zur Verfügung gestellten Hilfsmittel zum eigenen Nutzen zu gebrauchen.

## 2. Eigenschaften von Molekülen in ihren Zuständen

Wird einem Molekül Energie zugeführt oder entnommen, so geht es in einen anderen Zustand über. Werden bei diesem Übergang zusätzlich Elektronen aufgenommen oder abgegeben, so entstehen als neue Teilchen die – eventuell radikalischen – Molekülonen, welche ihrerseits in zahlreichen Zuständen verschiedener Energie existieren können. Die Energiediffe-

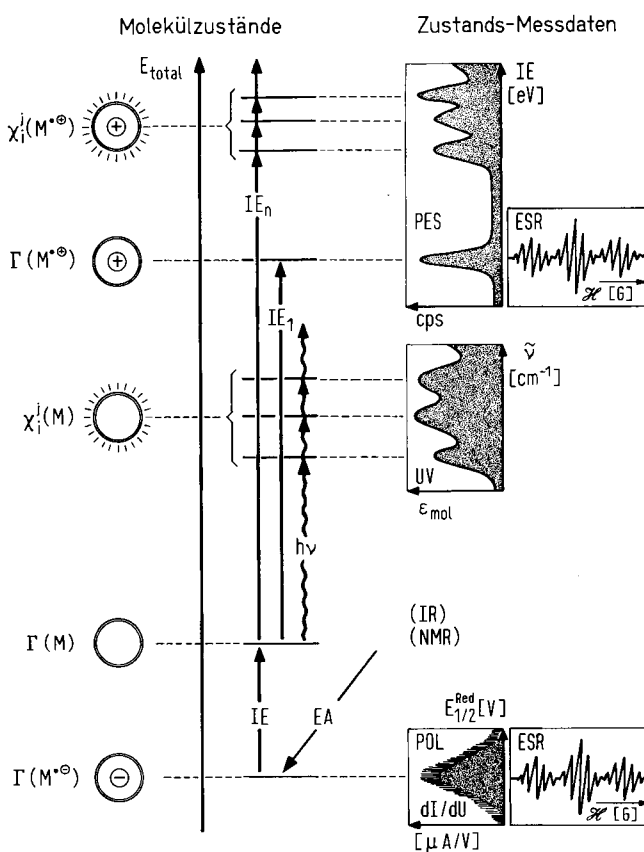


Abb. 3. Ein neutrales Molekül M in seinem Grundzustand  $\Gamma(M)$  kann bestimmte Energiebeträge aufnehmen; so wird es durch Absorption von UV-Strahlung  $E = h\nu$  in einen der zahlreichen elektronen-angeregten Zustände  $\chi_i(M)$  übergeführt. Größere Energiebeträge können z. B. die Abgabe eines Elektrons unter Bildung des Radikalkations  $M^{\bullet+}$  bewirken: Die erste Ionisierungsenergie  $IE_1$  erzeugt dessen Grundzustand  $\Gamma(M^{\bullet+})$ ; die ebenfalls aus dem Photoelektronen-Spektrum (PES) ablesbaren höheren Ionisierungsenergien  $IE_{n>1}$  liefern seine elektronen-angeregten Zustände  $\chi_i(M^{\bullet+})$ . Demgegenüber wird bei Elektronenaufnahme unter Bildung eines stabilen Radikalanions  $M^{\bullet-}$ , d. h. bei positiver Elektronenaffinität EA, die Gesamtenergie negativer; die Ionisierungsreaktion  $\Gamma(M^{\bullet-}) \rightarrow \Gamma(M) + e^-$  erfordert Energie. In Lösung können Radikalanionen durch Ionenpaarbildung mit dem Gegen-Kation sowie durch Solvation stabilisiert werden; die Energiedifferenz zu M kann z. B. polarographisch (POL) als Halbsten-Reduktionspotential  $E_{1/2}^{red}$  gemessen werden. Informationen über die Spin- und damit Ladungsverteilung in Radikalanionen  $M^{\bullet+}$  und  $M^{\bullet-}$  lassen sich aus hochaufgelösten Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektren entnehmen. Zur Nomenklatur von Molekülzuständen vgl. [14].

renzen lassen sich mit einer Vielzahl von Meßmethoden registrieren (vgl. z. B. Abb. 3) und zeigen, daß die Gesamtenergie  $E_{\text{total}}$  der einzelnen Molekülzustände beispielsweise von denen eines stabilen Radikalanions  $M^{\ominus}$  über die des Neutralmoleküls  $M$  zu denen des Radikalkations  $M^{\oplus}$  hin zunimmt (Abb. 3).

Für eine einführende Diskussion eignen sich insbesondere Radikalkationen-Zustände von Molekülen: Sie können durch Photoelektronen-Spektroskopie, einer unkomplizierten und durchsichtigen Meßmethode<sup>[2c-e, 15]</sup>, beobachtet werden, sind durch ein charakteristisches Elektronenloch gekennzeichnet

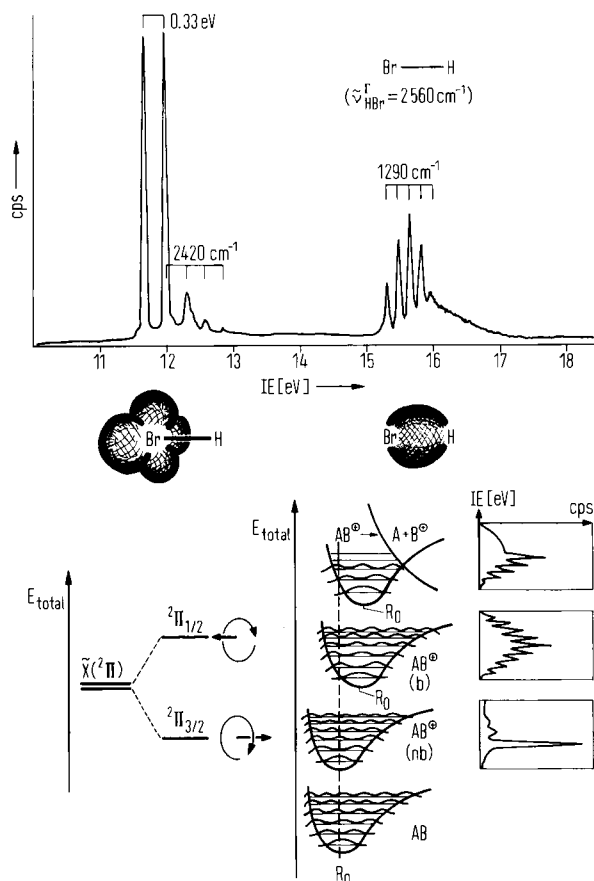


Abb. 4. Im Photoelektron-Spektrum von HBr [15a, 16] werden – entsprechend 8 Valenzelektronen – insgesamt 4 Ionisierungen beobachtet. Von den drei abgebildeten niedrigster Energie lassen sich die Banden bei 11.68 und 12.01 eV den Br-Elektronenpaaren, die Bande bei 15.60 eV der BrH-Bindung zuordnen: In der spektroskopischen Nomenklatur [14] werden die beiden (Spin/Bahn-)gekoppelten Radikalkation-Zustände mit  $^2\Pi_{3/2}$  und  $^2\Pi_{1/2}$ , der einfache mit  $^2\Sigma^+$  gekennzeichnet. Sie unterscheiden sich unter anderem in ihren Valenzschwingungsfrequenzen  $\tilde{\nu}_{\text{HBr}}$ , die relativ zu der des ungeladenen Moleküls  $\tilde{\nu}_{\text{HBr}}$ , teils kaum verändert ( $^2\Pi$ ), teils nahezu halbiert ( $^2\Sigma^+$ ) auftreten. Dieser Befund läßt sich – zusammen mit den verschiedenartigen Bandenformen – anhand der angeführten Potentialkurven wie folgt erläutern: Bleibt beim vertikalen Übergang in den Radikalkation-Zustand der Gleichgewichtsabstand  $R_0$  unverändert, d. h. wird ein (nahezu) nichtbindendes Elektron (nb) ionisiert, so ist  $\tilde{\nu}_{\text{AB}} \approx \tilde{\nu}_{\text{AB}}$ , und es resultiert wegen des häufigsten  $0 \rightarrow 0$ -Überganges eine nadelförmige Hauptbande. Vergrößert sich  $R_0$ , d. h. wird ein bindendes Elektron (b) entfernt, so verkleinert sich  $\tilde{\nu}_{\text{AB}}$  relativ zu  $\tilde{\nu}_{\text{AB}}$ , und der häufigste vertikale Übergang liegt nun in der Bandenmitte. Ist das entstehende Radikalkation  $\text{AB}^{\oplus}$  instabil, z. B. gegenüber Dissoziation in  $\text{A} + \text{B}^{\oplus}$ , so verschwindet die Schwingungsfinestruktur – im Potentialbild kreuzt die Kurve des dissoziativen Zustands die des bindenden – wie hier für  $\text{HBr}^{\oplus}$ , welches bei 15.85 eV in  $\text{H} + \text{Br}^{\oplus}$  zerfällt [16].

und lassen sich – wie in der Folge verdeutlicht wird – zumeist anhand einfacher Modelle interpretieren. Den PE-Spektren sind viele Informationen über die Eigenschaften von Radikalkationen<sup>[2e, 15b, c]</sup> zu entnehmen; dies soll hier an leicht überschaubaren Beispielen relativ kleiner Moleküle illustriert wer-

den, bei denen teils nur geringe Strukturabweichungen auftreten (Abb. 4 und 6), teils jedoch sogar der Strukturtyp geändert wird (Abb. 5 und 6).

Im PE-Spektrum von  $\text{HBr}^{[15a, 16]}$  (Abb. 4) lassen sich die beiden ersten Ionisierungen den Brom-Elektronenpaaren senkrecht zur Molekülachse zuordnen. Es resultieren zwei Radikalkation-Zustände  $^2\Pi_{3/2}$  und  $^2\Pi_{1/2}$ , welche jedoch nicht „entartet“ d. h. energiegleich sind, sondern infolge verschiedenartiger Ausrichtung von Spin- und Bahn-Eigendrehimpulsen<sup>[15b, c, 17]</sup> um 0.33 eV aufgespalten beobachtet werden (Abb. 4). Die im Anschluß an die zweite Bande erkennbare Schwingungs-Feinstruktur weist eine Frequenz auf, die gegenüber der der Streckschwingung im neutralen HBr-Molekül nur geringfügig erniedrigt ist: Demnach hat das bei der Ionisierung eines „nichtbindenden“ Elektrons aus den Brom-Elektronen-

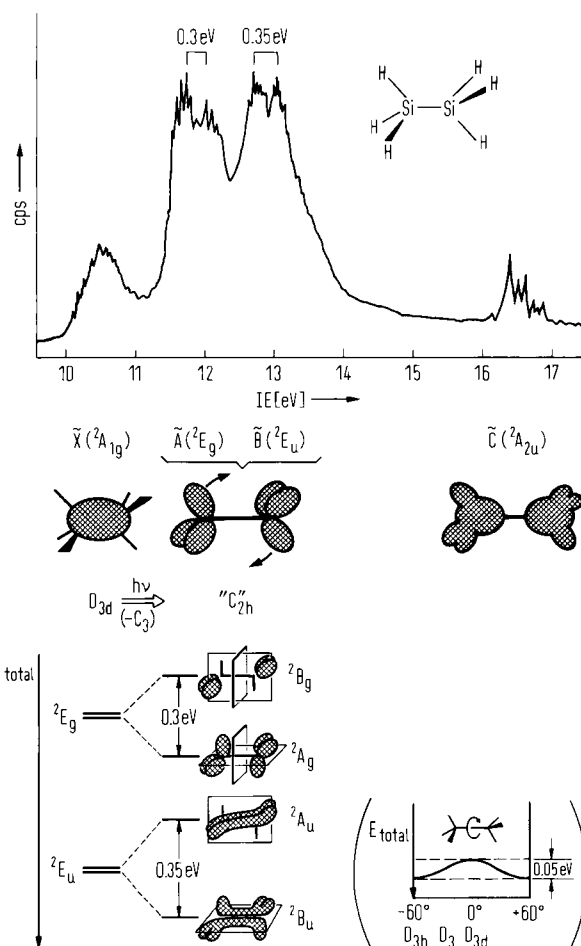


Abb. 5. Im Photoelektron-Spektrum von  $\text{Si}_2\text{H}_6$  [18] werden – entsprechend 14 Valenzelektronen – 7 Ionisierungen erwartet, von denen in der bevorzugten gestaffelten Konformation mit der Symmetrie  $D_{3d}$  zweimal je 2 zu energetisch „entarteten“ Radikalkation-Zuständen führen sollten. Somit würden insgesamt 5 PE-Banden vorausgesagt, die den folgenden  $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3^{\oplus}$ -Zuständen steigender Energie zuzuordnen wären (zur Nomenklatur vgl. [14, 19]):  $\sigma_{\text{SiSi}}$ -Ionisation  $\rightarrow \tilde{\chi} (^2A_{1g})$ ,  $\sigma_{\text{SiH}_3}$ -Ionisationen  $\rightarrow \tilde{A} (^2E_g)$  und  $\tilde{B} (^2E_u)$  sowie die Ionisationen mit großen  $3s_{\text{Si}}$ -Anteilen  $\rightarrow \tilde{C} (^2A_{2u})$  und  $\tilde{D} (^2A_{1g})$ , wobei letztere außerhalb des abgebildeten Meßbereiches liegt. Beobachtet wird jedoch, daß die zweite und dritte PE-Bande um 0.3 bzw. 0.35 eV aufgespalten sind. Dies beruht darauf, daß die Energiegleichheit der entarteten Zustände  $\tilde{A} (^2E_g)$  und  $\tilde{B} (^2E_u)$  durch eine „Jahn-Teller-Verzerrung“ von  $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3^{\oplus}$  aufgehoben wird: Vermutlich [20] winkeln sich zwei SiH-Bindungen ab, die dreizählige Drehachse verschwindet ( $-C_3$ ), die Struktur des entstehenden Radikalkations gehört zur Symmetriegruppe  $C_{2h}$ , und die entarteten Zustände spalten auf ( $^2E_g \rightarrow ^2B_g + ^2A_g$ ;  $^2E_u \rightarrow ^2A_u + ^2B_u$ ). Die Aufspaltungen der zweiten und dritten PE-Bande lassen sich nicht auf eine konformative Drehung ( $D_{3d} \rightarrow D_{3h}$ ) um die SiSi-Bindung zurückführen, da hierbei die dreizählige Achse und damit die Entartung erhalten bleibt; außerdem beträgt die Rotationsbarriere nur 0.05 eV [18].

paaren entstehende Elektronenloch kaum nennenswerte Auswirkungen auf die Kraftkonstanten  $f_{\text{HBr}}^{\oplus} \sim f_{\text{HBr}}$ , und übereinstimmend damit bleibt auch der Gleichgewichtsabstand  $R_0^{\oplus}$  gegenüber  $R_0$  nahezu unverändert<sup>[16]</sup>. Im Gegensatz hierzu zeigt die dritte PE-Bande, die der Ionisierung aus der  $\sigma_{\text{HBr}}$ -Bindung zuzuordnen ist, eine etwa halbierte Radikalkation-Schwingungsfrequenz  $\tilde{\nu}_{\text{HBr}}^{\oplus}$  (Abb. 4) – entsprechend einer verringerten Kraftkonstante  $f_{\text{HBr}}^{\oplus}$  sowie einem vergrößerten Gleichgewichtsabstand  $R_0^{\oplus}$  in diesem Zustand. Daß jeder einzelne Molekülzustand charakteristische Eigenschaften und gegebenenfalls eine spezifische Reaktivität aufweist, verdeutlicht die im dritten Radikalkation-Zustand ab 15.85 eV stattfindende Dissoziation  $\text{HBr}^{\oplus} \rightarrow \text{H} + \text{Br}^{\oplus}$  – erkennbar an der verschwindenden Schwingungs-Feinstruktur (Abb. 4).

Die Meßdaten für  $\text{HBr}^{\oplus}$  machen deutlich, daß Molekülzustände je nach ihrer Energie eine verschiedenartige Ladungsverteilung und damit unterschiedliche Eigenschaften – einschließlich verschiedenartiger Reaktionen – aufweisen. In mehr als zweiatomigen Molekülen kann sich daher auch die nicht notwendig lineare Gesamtstruktur je nach Zustand ändern, was hier an bestimmten Radikalkation-Zuständen von Disilan (Abb. 5) und Ammoniak (Abb. 6) näher erläutert werden soll.

Für das Disilan-Radikalkation  $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3^{\oplus}$  wird unter der Annahme der Neutalmolekül-Struktur erwartet, daß zweimal je zwei Zustände energiegleich „entartet“ sind: Den betreffenden Banden sollte doppelte Intensität, aber nur ein Maximum zukommen. Dies ist nach Ausweis des PE-Spektrums von Disilan (Abb. 5) jedoch nicht der Fall: Die zweite und die dritte PE-Bande zeigen Aufspaltungen von 0.3 bzw. 0.35 eV<sup>[18]</sup>. Dieser Befund kann nicht auf eine konformative Änderung zurückgeführt werden, da die Zustandsentartung bei Drehung um die SiSi-Bindung erhalten bleiben müßte und die Energiebarriere dafür nur 0.05 eV beträgt. Vielmehr muß eine Strukturänderung eingetreten sein, welche die dreizählige Achse zerstört, z. B. in Analogie zum Kation  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3^{\oplus}$ <sup>[18]</sup> durch Deformation von SiSiH-Winkeln (Abb. 5). Die Umstrukturierung der Disilankation-Zustände  $\tilde{\text{A}}(^2\text{E}_g)$  und  $\tilde{\text{B}}(^2\text{E}_u)$  ist kein Sonderfall: Entartete Radikalkation-Zustände nichtlinearer

Moleküle sind in der Regel instabil gegenüber einer solchen „Jahn-Teller-Verzerrung“. Die durch Aufhebung der Entartung resultierende Energiedifferenz kann mehr als 1 eV betragen<sup>[15b, c]</sup>.

Die hier erläuterten Auskünfte aus PE-Spektren lassen sich verallgemeinern: Bei Einfach-Ionisierung aus dem Grundzustand eines Moleküls mit  $n$  Valenzelektronen in einen der dabei entstehenden  $\frac{n}{2}$  Radikalkation-Zustände (Abb. 3) können sich die Molekülstruktur sowie andere Moleküleigenschaften beträchtlich verändern. Eindrücklich illustriert dies ein Vergleich von Schwingungsfrequenzen der vieratomigen Moleküle  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  und  $\text{PF}_3$  und ihrer Radikalkationen  $\text{NH}_3^{\oplus}$ ,  $\text{PH}_3^{\oplus}$  und  $\text{PF}_3^{\oplus}$ <sup>[2e, 20]</sup> (Abb. 6).

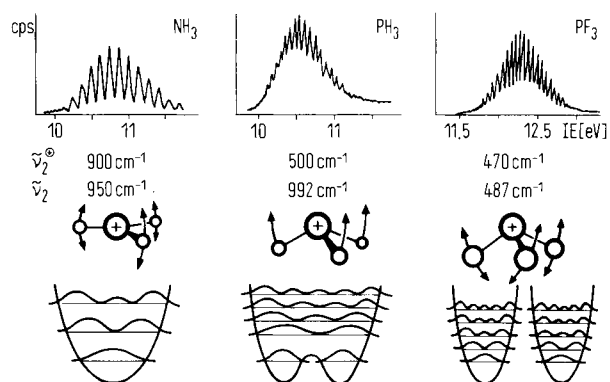


Abb. 6. Die Photoelektron-Spektren von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  und  $\text{PF}_3$  [20] zeigen in ihrer ersten Bande, die der Ionisierung aus dem Elektronenpaar  $n_{\text{N}}$  oder  $n_{\text{P}}$  zugeordnet wird, eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur. Aus den bis zu 20 erkennbaren Bandenspitzen läßt sich die Frequenz der symmetrischen Deformationsschwingung in den Radikalkationen  $\tilde{\nu}^{\oplus}$  auf  $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$  genau ablesen. Bei Vergleich von  $\tilde{\nu}^{\oplus}$  mit der Grundzustandsfrequenz des Neutalmoleküls  $\tilde{\nu}$  findet man Konstanz ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{PF}_3$ ) oder Halbierung ( $\text{PH}_3$ ) [2e, 20]. Konstanz beruht darauf, daß keine Molekülinversion auftritt – eine Folge entweder der Einebnung des Molekülgerüsts zu planarem  $\text{NH}_3^{\oplus}$  oder einer zu hohen Durchschwing-Barriere im pyramidalen  $\text{PF}_3^{\oplus}$ . Frequenzhalbierung [21] kommt bei niedriger Inversionsbarriere z. B. in der abgeflachten Pyramide von  $\text{PH}_3^{\oplus}$  vor. Im Potential-Bild (vgl. Abb. 4) werden diese Befunde durch einen gemeinsamen Potentialtopf ( $\text{NH}_3^{\oplus}$ ), zwei stark überlappende Potentialtöpfe ( $\text{PH}_3^{\oplus}$ ) oder zwei völlig getrennte Potentialtöpfe ( $\text{PF}_3^{\oplus}$ ) beschrieben [2e, 20].

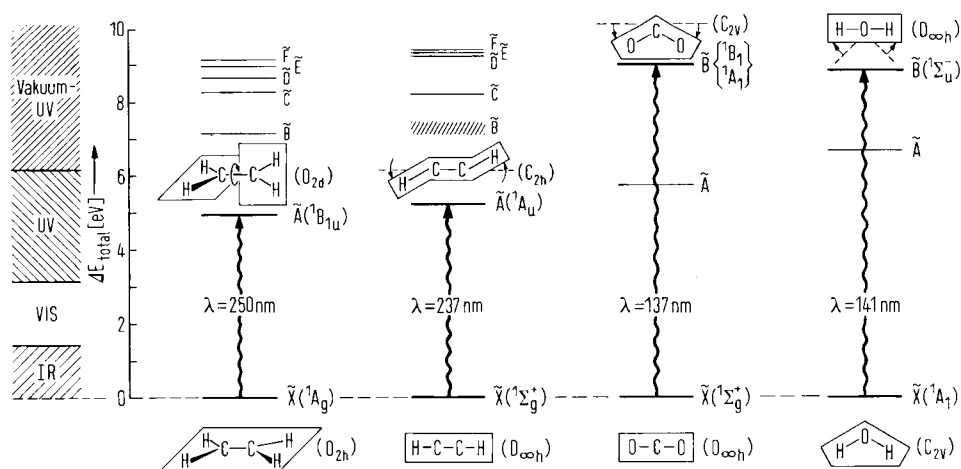


Abb. 7. Die Struktur eines Moleküls kann sich nach Energieübertragung durch ein Photon auch dann ändern [21, 22], wenn die Elektronenzahl konstant bleibt (vgl. Abb. 3 bis 6). So wird Ethylen bei  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung im UV-Bereich verdreht; im Minimum der Potentialkurve des angeregten Zustandes  $\tilde{\text{A}}(^1\text{B}_{1u})$  [14] sind die beiden  $\text{H}_2\text{C}$ -Molekülhälften zueinander senkrecht (Symmetriegruppe  $\text{D}_{2d}$ ). Das im Grundzustand  $\tilde{\text{X}}(^1\Sigma_g^+)$  lineare Acetylen ist im ersten elektronen-angeregten Zustand  $\tilde{\text{A}}(^1\text{A}_u)$  zweifach geknickt. Anregung mit kurzwelligem Licht ( $\lambda = 137 \text{ nm}$ ) winkelt Kohlendioxid ab; dagegen wird Wasser in seinem 2. Anregungszustand  $\tilde{\text{B}}(^1\Sigma_u^-)$  im Vakuum-UV-Bereich gestreckt. In den anderen eingetragenen Zuständen  $\tilde{\text{A}}$ ,  $\tilde{\text{B}}$ ,  $\tilde{\text{C}}$ ,  $\tilde{\text{D}}$ ... tritt entweder keine Strukturänderung ein [21, 22], oder die Geometrie des angeregten Zustandes ist (noch) unbekannt.

Die erste Ionisierung von pyramidenförmigen Verbindungen  $\text{XH}_3$  und  $\text{XF}_3$  erfolgt aus den Elektronenpaaren  $\text{n}_\text{x}$ <sup>[26, 20–22]</sup>. Ein Frequenzvergleich der symmetrischen Deformationsschwingungen von Neutalmolekül (Abb. 6:  $\tilde{\nu}_2$ ) und Radikalkation (Abb. 6:  $\tilde{\nu}_2^\oplus$ ) zeigt, wie unterschiedliche Eigenschaftsänderungen die Entfernung eines nahezu nichtbindenden Elektrons zur Folge haben kann: Im planaren<sup>[20]</sup>  $\text{NH}_3^\oplus$  entfällt die Inversion, und die (geringfügig frequenzerniedrigte) Deformationsschwingung läßt sich mit einem einzigen Potentialtopf beschreiben (Abb. 6). Bei der Ionisation  $\text{PH}_3 \rightarrow \text{PH}_3^\oplus + \text{e}^-$  wird

Synthese-Baustein des Chemikers mit vorgegebener Struktur und charakteristischen Eigenschaften ist jeweils ein Molekül in einem Zustand bestimmter Energie und Ladungsverteilung.

Reaktionen sind daher ebenfalls nicht typisch für ein Molekül, sondern – wie bereits bei  $\text{HBr}^\oplus$  (Abb. 4) hervorgehoben – für einen bestimmten Molekülzustand. Dies belegen besonders augenfällig verschiedenartige Reaktionskanäle aus verschiedenartigen photochemischen Anregungszuständen<sup>[23]</sup>, z. B. aus dem  $^3(\text{n} \rightarrow \pi^*)$ -Triplettzustand und aus dem  $^1(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Singulettzustand von Adamantanthion<sup>[24]</sup> (Abb. 8).

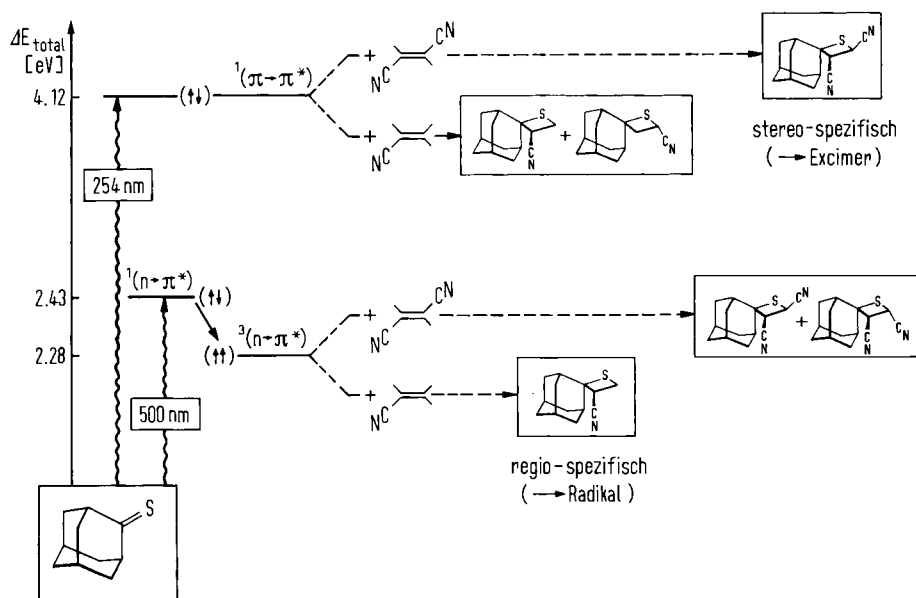


Abb. 8. Adamantanthion besitzt 1.69 eV voneinander getrennte  $^1(\pi \rightarrow \pi^*)$ - und  $^1(\text{n} \rightarrow \pi^*)$ -elektronenangeregte Zustände, letzterer geht strahlungslos in den energetisch niedrigeren Triplett-Zustand  $^3(\text{n} \rightarrow \pi^*)$  mit zwei ungepaarten ( $\uparrow\uparrow$ ) Elektronenspins über [24]. Umsetzungen mit Acrylonitril oder mit Fumarodinitril unter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) oder 500 nm ( $\text{n} \rightarrow \pi^*$ ) führen daher zu verschiedenartigen Reaktionstypen und Reaktionsprodukten [24]: Das  $^3(\text{n} \rightarrow \pi^*)$ -Diradikal reagiert mit Acrylonitril regiospezifisch über die energetisch günstigste Radikal-Zwischenstufe. Im  $^1(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Singulettzustand mit gepaarten Elektronenspins ( $\uparrow\downarrow$ ) erfolgt die Addition von Fumarodinitril stereospezifisch über einen Excimer-Komplex [24].

der HPH-Winkel von  $93.3^\circ$  auf etwa  $110^\circ$ <sup>[20]</sup> aufgeweitet; die im PE-Spektrum beobachtete Frequenzhalbierung (Abb. 6:  $\tilde{\nu}_2^\oplus \approx \frac{1}{2}\tilde{\nu}_2$ ) ist mit weitgehender Durchdringung der Potentialtöpfe beider Invertomere erklärbar<sup>[21b]</sup>. Hingegen bleibt bei der Elektronenabgabe  $\text{PF}_3 \rightarrow \text{PF}_3^\oplus + \text{e}^-$  die Molekülstruktur weitgehend erhalten, und die durch zwei getrennte Potentialtöpfe beschreibbare hohe Inversionsbarriere<sup>[20]</sup> verhindert eine Frequenzhalbierung der symmetrischen Deformationsschwingung  $\tilde{\nu}_2^\oplus$ .

Auch bei konstanter Elektronenzahl im Ausgangs- und im Endzustand kann die Zufuhr von Energie gegebenenfalls eine drastische Ladungsumverteilung bewirken: Vielzitierte Strukturänderungen<sup>[21c, 22]</sup> bei Übergängen in andere elektronische Zustände sind die Verdrillung der beiden  $\text{H}_2\text{C}$ -Molekülhälften von Ethylen und die Abknickung von Acetylen im jeweils niedrigsten Anregungszustand sowie die Abknickung von Kohlendioxid oder die Streckung von Wasser bei Absorption im Vakuum-UV-Bereich (Abb. 7).

Aus der Vielzahl bekannter Strukturänderungen von Molekülen bei Energiezufuhr sowie – allgemeiner – den dabei durch Ladungsumverteilung veränderten Moleküleigenschaften folgt:

Wie das Anregungs- und Reaktionsschema für Adamantanthion ausweist, verlaufen die Reaktionen aus dem  $^3(\text{n} \rightarrow \pi^*)$ -Triplettzustand radikalisch<sup>[24]</sup> und passieren das energetisch günstigste Radikal-Zwischenprodukt: Sie sind daher regiospezifisch, nicht aber stereospezifisch. Im Gegensatz hierzu wird nach Anregung in den  $^1(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Singulettzustand die Bildung eines Excimer-Komplexes beobachtet<sup>[24]</sup>: Acrylonitril wird nicht mehr regiospezifisch, Fumarodinitril aber stereospezifisch addiert.

Einen experimentellen Beleg für verschiedenartige Reaktionen bei verschiedenartiger Ladungsverteilung ergeben z. B. kombinierte ESR-spektroskopische<sup>[25]</sup> und präparative<sup>[26]</sup> Untersuchungen über die Reduktion von 1,4-Dialkyl- und von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-Benzolderivaten (Abb. 9).

Aus den ESR-Spektren der Benzol-Radikalanionen (Abb. 9) lassen sich Kopplungskonstanten  $a_\pi^\text{H}$  ablesen, die den  $\pi$ -Spinpopulationen  $\rho_\pi$  an den betreffenden  $\pi$ -Zentren direkt proportional sind<sup>[27, 28]</sup>. Sie geben folgende Auskünfte über die Verteilung des zusätzlichen Elektrons in den verschiedenartig substituierten Vergleichsverbindungen: Im Trimethylsilyl-Derivat tragen die Substitutionszentren 1 und 4 jeweils die größte Ladung, während im *p*-Xylol-Radikalanion durch diese eine

Knotenfläche mit vernachlässigbar geringer Spindichte verläuft (Abb. 9). Die ESR-Information läßt sich präparativ überprüfen und nutzen: Erwartungsgemäß erfolgt nach Birch-Reduktion mit Na/NH<sub>3</sub> die anschließende Protonierung mit NH<sub>4</sub>Cl jeweils an den Stellen höchster Elektronendichte. In voller Übereinstimmung mit der ESR-spektroskopisch abgeschätzten Ladungsverteilung wird dabei die 1,4-Bis(trimethyl-

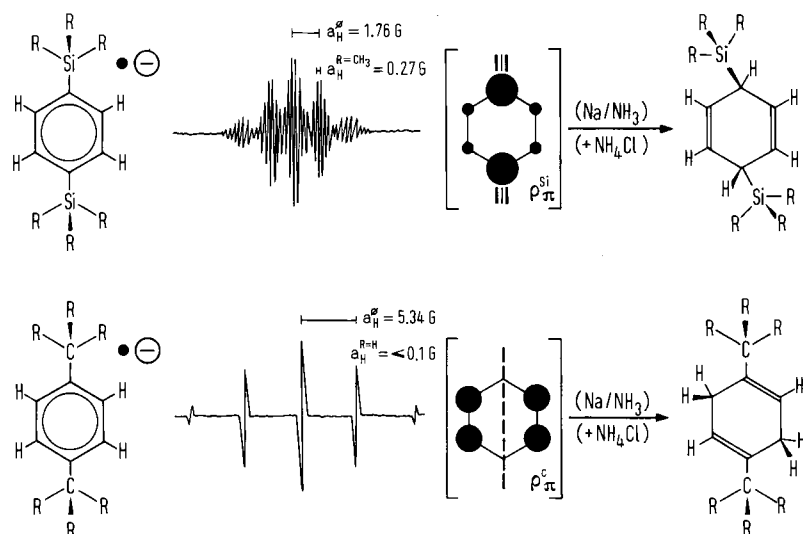


Abb. 9. 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol läßt sich mit Kalium in Dimethoxyethan zum Radikalanion reduzieren. Sein ESR-Spektrum [25] zeigt das Quintett der 4 Phenylprotonen mit jeweils 1.65 G Abstand zwischen den Signalen, die durch die 18 äquivalenten Methylprotonen (R=CH<sub>3</sub>) weiter aufgespalten sind (Intensitätsverhältnis Außenlinie:Innenlinie=1:48:620). Das *p*-Xylol-Radikalanion (R=H) liefert hingegen ein ESR-Spektrum, das zwar ein stärker aufgespaltenes Quintett der 4 Phenylprotonen erkennen läßt, jedoch keinerlei zusätzliche Kopplung mit den 6 Methylprotonen: Durch die Substitutionszentren muß daher eine Knotenfläche verlaufen, in der die Spindichte  $\rho_\pi$  angenähert Null beträgt. Hier ist infolgedessen auch die Ladungsdichte gering, und die präparative Protonierung nach Birch-Reduktion (Na/NH<sub>3</sub>) durch Zugabe von NH<sub>4</sub>Cl erfolgt damit übereinstimmend ausschließlich in den 2,5-Positionen. Im Trimethylsilyl-Derivat ist an diesen – wie die von 5.34 auf 1.76 G verringerte Phenylprotonen-Kopplung  $a_H^{R=H}$  anzeigt – die Elektronendichte geringer, und es wird ausschließlich in den 1,4-Positionen protoniert [26], an denen nunmehr – wie die deutlich aufgelöste Methylprotonen-Kopplung  $a_H^{R=CH_3}$  ausweist – eine hohe Spin- und damit Ladungsdichte vorhanden ist.

silyl)-Verbindung nur in 1,4-Stellung zum entsprechenden Cyclohexadien hydriert, während das *p*-Xylol-Radikalanion ausschließlich an den Zentren 2 und 5 protoniert wird<sup>[26]</sup> (Abb. 9).

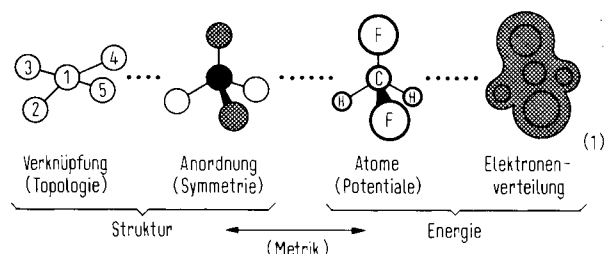
Diese unter vielen herausgegriffenen Beispiele dokumentieren, daß die Moleküle in bestimmten Zuständen bestimmte Eigenschaften inklusive einer spezifischen Reaktivität aufweisen. Die Anzahl der Bausteine für chemische Synthesen wird durch diese energetische Auffächerung vervielfacht: Die etwa 10<sup>7</sup> bisher bekannten aus Element- und Verknüpfungs-Variationen resultierenden Verbindungen sind für Moleküle mit N Atomen und n Valenzelektronen um die aus 3N–6 Schwingungsmoden, mindestens  $\frac{1}{2}$  Ionisierungen, weit mehr als  $(\frac{1}{2})^2$  Elektronenanregungen sowie aus anderen Prozessen hervorgehenden Zustände zu vermehren. Um eine derart erweiterte Vielfalt überhaupt irgendwie überblicken zu können, Regelmäßigkeiten und Trends in ihr zu erkennen und Prognosen formulieren zu können, benötigt der Chemiker ein Modell, das die für Molekülzustände (Abb. 3) wesentlichen Parameter in geeigneter Weise enthält und darüber hinaus flexibel und erweiterbar ist (Abb. 2).

Das bisher beste Modell zu einer umfassenden Beschreibung von Molekülzuständen sind Molekülorbitale<sup>[29]</sup>,

### 3. Die Beschreibung von Molekülzuständen mit Molekülorbitalen

Welche Anforderungen stellt der Chemiker an ein Molekülzustands-Modell? Es muß – erläutert beispielsweise an H<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> – die Anzahl der Atome, ihre Verknüpfung (Topologie) und ihre Anordnung (Symmetrie) enthalten:

Des weiteren sind für die einzelnen Zentren, die verschiedenartige Atome repräsentieren, Potentiale so zu definieren, daß die resultierende Elektronenverteilung möglichst alle wesentlichen Details der Molekülstruktur wie Abstandsverhältnisse



oder die Vorzugskonformation wiedergibt. Die Energie muß als Molekülzustandsgröße im Modell enthalten sein, und es sollten Änderungen charakteristischer Moleküleigenschaften als Folge von Energieänderungen erfaßt werden können (Abb. 3). Wichtiges Anliegen des Chemikers ist, daß ein solches Modell den Vergleich von Zustands-Meßdaten chemisch verwandter Moleküle ermöglicht (Abb. 2).

In einfachen Molekülorbital-Modellen, deren Nutzen und deren Grenzen im folgenden an Beispielen erörtert werden

sollen, geht man so vor, daß die Verteilung oder Bewegung eines Elektrons im zeitlich gemittelten Feld der Atomkerne sowie der restlichen Elektronen eines Moleküls ermittelt wird. Um die Frage „Wann befindet sich ein Elektron mit welcher Wahrscheinlichkeit an welchem Ort?“ beantworten zu können, wird die für  $N$  Elektronen resultierende  $3N$ -dimensionale Gesamt-Funktion durch ein Produkt dreidimensionaler Funktionen mit bestimmten Qualitäten<sup>[30–32]</sup> angenähert. Die sich daraus ergebenden (Einelektronen-)Molekülorbitale eignen sich insbesondere dazu, Einelektronen-Eigenschaften zu diskutieren, so die durch Ionisation eines Elektrons entstehenden Zustände von Radikalkationen  $M^{\oplus}$ , in denen Elektronen-Wechselwirkung und -Verteilung noch denjenigen im Grundzustand des neutralen Moleküls  $M$  ähnlich sind. Dafür gilt das Theorem von Koopmans<sup>[33]</sup>

$$\Delta E_{\text{total}} = IE_n^V \equiv -\epsilon_j^{\text{SCF}} \quad (2)$$

wonach photoelektronenspektroskopisch gemessene vertikale Ionisierungsenergien  $IE_n^V$ , d. h. die Zustands-Energiedifferenzen  $\Delta E_{\text{total}}$  für Elektronenausstoß  $M + h\nu \rightarrow M^{\oplus} + e^-$  (Abb.

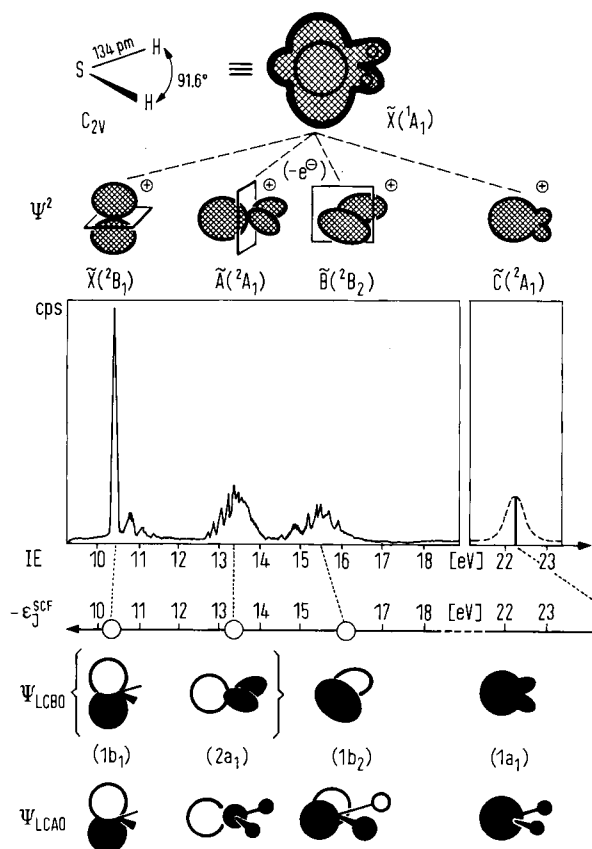


Abb. 10. Das Molekül HSH besitzt in der Gasphase  $C_{2v}$ -Struktur; die Elektronendichteverteilung im Grundzustand  $\tilde{X}(^1A_1)$  ist totalsymmetrisch und nahezu kugelförmig. Ionisierung eines der 8 Valenzelektronen überführt in den Grundzustand  $\tilde{X}(^2B_1)$  oder in einen der drei angeregten Zustände [14, 19]  $\tilde{A}(^2A_1)$ ,  $\tilde{B}(^2B_2)$  oder  $\tilde{C}(^2A_1)$  des Radikalkations  $\text{HSH}^{\oplus}$ , welche bezüglich des entstandenen Elektronenloches 0 oder 1 Nullstellen-Flächen aufweisen. Alle vier Zustände von  $\text{HSH}^{\oplus}$  werden im PE-Spektrum zwischen 10,47 und 22,2 eV im HeII-Meßbereich beobachtet [35]. Die Ionisierungsenergien lassen sich nach Koopmans  $IE_n^V = -\epsilon_j^{\text{SCF}}$  zufriedenstellend mit SCF-Orbitalenergien korrelieren [36]. Die zugehörigen Orbitaldiagramme können qualitativ durch symmetrieadaptierte Linearkombinationen (LC) von Bindungsorbitalen  $\psi_{\text{LCBO}}$  oder von Atomorbitalen  $\psi_{\text{LCAO}}$  angenähert werden. Die resultierenden Molekülorbitale  $\psi$  ändern häufig ihr Vorzeichen (○/●); die entstehenden Knotenflächen der  $C_{2v}$ -Symmetrietypen ( $b_1$ ), ( $a_1$ ) und ( $b_2$ ) bleiben in den quadrierten Funktionen  $\psi^2$  als Nullstellen (○/○) erhalten. Diese lassen sich mit den Elektronenloch-Nullstellen der Radikalkation-Zustände vergleichen, wie sie sich aus den Differenzelektronendichten von HSH-Grundzustand und den einzelnen  $\text{HSH}^{\oplus}$ -Radikalkationszuständen ergeben.

3), mit berechneten (Einelektronen-)Orbitalenergien  $-\epsilon_j^{\text{SCF}}$  von „Self Consistent Field“-Qualität<sup>[32–34]</sup> verglichen werden können. Die Beschreibung von Molekülzuständen mit Molekülorbitalen sei daher mit dem didaktisch günstigen Beispiel der vier durch Ionisierung eines Valenzelektrons entstehenden und anhand des Theorems (2) diskutierbaren Zustände des dreiatomigen Radikalkations  $\text{HSH}^{\oplus}$  begonnen (Abb. 10).

Entnahme eines Valenzelektrons aus dem Molekül HSH, das im Grundzustand eine angenähert kugelförmige Ladungsverteilung aufweist, führt zu vier PE-spektroskopisch beobachtbaren Zuständen des Radikalkations  $\text{HSH}^{\oplus}$ . In diesen läßt sich die Verteilung des Elektronenloches durch Bildung der Differenzelektronendichte von Ausgangs- und jeweiligem Endzustand beschreiben (Abb. 10): Wie ersichtlich können Nullstellen auftreten, deren Anordnung relativ zum Molekülgerüst durch die Symmetrieklassifizierung<sup>[19]</sup> des Radikalkationzustandes<sup>[14]</sup> wiedergegeben wird. Gilt das Koopmans-Theorem (2) – d. h. sind die Ladungsumverteilung (Relaxation) und die Änderungen der voneinander abhängigen Elektronenbewegungen (Korrelation) beim Ionisationsvorgang vernachlässigbar gering<sup>[15a, c]</sup> –, so sollten sich die Elektronenanordnungen (Konfigurationen) in den einzelnen Zuständen mit einem einzigen Satz von Molekülorbitalen  $\psi$  erfassen lassen. Diesen kann man näherungsweise z. B. durch Linearkombination von Bindungs- oder Atomorbitalen konstruieren (Abb. 10). Dabei resultieren symmetrieadaptierte Molekülorbitale  $\psi$ , die selbst keine Observablen eines Experimentes sind, deren Quadrate  $\psi^2$  jedoch mit experimentellen Elektronendichten verglichen werden können. Die Elektronenloch-Nullstellen in den Radikalkation-Zuständen entsprechen augenscheinlich den Nullstellen der quadrierten Funktionen  $\psi^2$  und damit den durch Vorzeichenwechsel entstehenden Knotenflächen in den Molekülorbitalen  $\psi$  (Abb. 10). Die Nützlichkeit solcher von Hand oder mit einem Computer konstruierten Molekülorbitale  $\psi$  oder ihrer Quadrate  $\psi^2$  sei hier an einem PE-Spektrenvergleich der isovalenzelektronischen Verbindungen HSH und HOH demonstriert (Abb. 11).

HSH und HOH unterscheiden sich vor allem durch das höhere effektive Kernpotential des Sauerstoffs sowie durch den größeren HOH-Winkel. Ersteres kann unter der im folgenden erhärteten Annahme, daß sich bei Ionisation in den Radikalkation-Grundzustand  $\tilde{X}(^2B_1)$  die Struktur kaum ändert<sup>[32]</sup>, durch die Verschiebung eines der beiden PE-Spektren entlang der Ionisierungsenergie-Skala berücksichtigt werden (Abb. 11). Die dann deutlich erkennbaren Winkelaufweitungs-Effekte wurden von Walsh 1953 – zehn Jahre vor Erfindung der PE-Spektroskopie! – korrekt vorausgesagt<sup>[37]</sup>:  $\Delta IE_{1,2}$  nimmt ab und  $\Delta IE_{2,3}$  zu. Dieser Sachverhalt beruht auf der optimalen Elektronenverteilung in den einzelnen Radikalkation-Zuständen, die vom vorgegebenen Potential abhängig ist und sich anhand der zugehörigen Molekülorbitale qualitativ deuten läßt<sup>[37]</sup>: Nehmen bei Strukturänderung die durch Vorzeichengleichheit charakterisierten bindenden Wechselwirkungen in einem Molekülorbital zu, so wird dieses stabilisiert, werden die durch Vorzeichenwechsel charakterisierten antibindenden Wechselwirkungen erhöht, so findet eine Destabilisierung statt (Abb. 11). Beim Zustandsvergleich chemisch verwandter Verbindungen über Molekülorbitale nach (2) zeigt die Anwendbarkeit derartiger Störungsargumente umgekehrt, daß es sich um vergleichbare Zustände mit vergleichbaren Eigenschaften handeln muß, stützt daher die Zuordnung der PE-Spektren und läßt sich auf weitere Verbindungen  $\text{AH}_2$

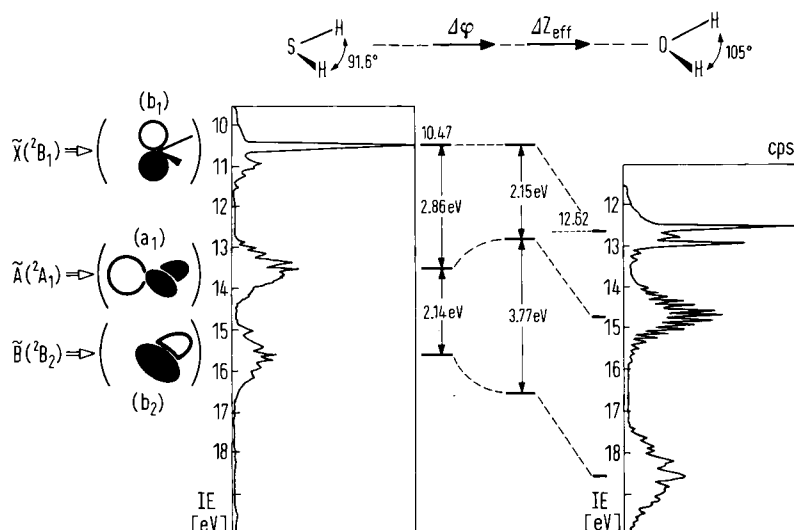


Abb. 11. Bei einem Vergleich der ersten drei Radikalkation-Zustände  $\tilde{X}(^2B_1)$ ,  $\tilde{A}(^2A_1)$  und  $\tilde{B}(^2B_2)$  der isovalenzelektronischen dreiatomigen Moleküle HSH und HOH ist insbesondere die Änderung des Bindungswinkels  $\Delta\varphi$  sowie die unterschiedliche effektive Kernladung  $\Delta Z_{\text{eff}}$  von Schwefel und Sauerstoff zu berücksichtigen. Unter der Annahme, daß die erste und dem nichtbindenden Elektronenpaar zugeordnete Ionisierung als interner Standard verwendet werden darf, läßt sich  $\Delta Z_{\text{eff}}$  durch gegenseitiges Verschieben der PE-Spektren [35] um  $12.62 - 10.47 = 2.15$  eV ausgleichen. Die Winkelaufweitung  $\Delta\varphi$  kann man anhand der Molekülorbitale ( $b_1$ ), ( $a_1$ ) und ( $b_2$ ) wie folgt diskutieren [37]: Verringerung der bindenden und Zunahme der antibindenden Wechselwirkung in ( $a_1$ ) hebt dieses entsprechend einer Destabilisierung an, während die Verringerung der antibindenden Wechselwirkung in ( $b_2$ ) dieses entsprechend einer Stabilisierung absenkt. Es resultiert ein experimentelles Walsh-Diagramm [37], das einen Radikalkationen-Zustandsvergleich der chemisch verwandten Moleküle HSH und HOH ermöglicht.

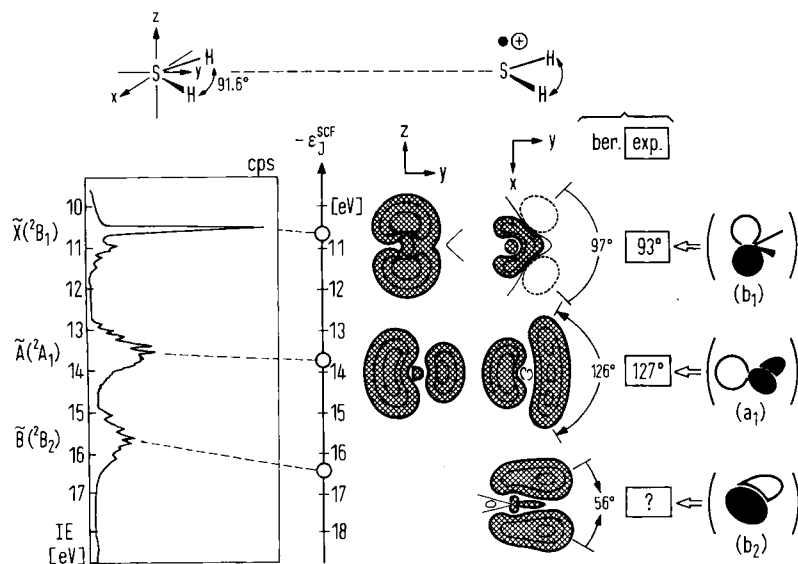


Abb. 12. Das Radikalkation  $\text{HSH}^{+\bullet}$  zeigt in einigen Zuständen erwartungsgemäß (vgl. Abb. 4 bis 6) Strukturveränderungen: Im Grundzustand  $\tilde{X}(^2B_1)$  bleibt der Winkel  $\varphi$  relativ zu HSH nahezu konstant; für den 1. elektronenangeregten Zustand  $\tilde{A}(^2A_1)$  wird spektroskopisch [35] eine Aufweitung auf  $127^\circ$  gefunden und für den 2. Anregungszustand eine Verengung auf  $56^\circ$  berechnet [36]. Die Verteilung des spin-ungepaarten Elektrons, welche zugleich der des Elektronenloches entspricht, zeigen die für optimierte Geometrie berechneten Konturdiagramme in zy- und xy-Ebenen [36]; negative Spindichten sind lediglich gestrichelt eingetragen. Insgesamt stimmen experimentelle und berechnete Größen  $\text{IE} = -\epsilon^{\text{SCF}}$  [36] und  $\varphi$  (ab-initio-Open-Shell mit STO 3G-Basisatz [36]) befriedigend überein. Nach qualitativen Molekülorbital-Betrachtungen sollten die  $\text{HSH}^{+\bullet}$ -Zustände folgende Winkeländerungen erfahren: nach ( $b_1$ ) wegen Knotenfläche in HSH-Ebene  $\varphi$  in etwa konstant; nach ( $a_1$ ) durch erniedrigte antibindende Wechselwirkung  $\varphi$  aufgeweitet und nach ( $b_2$ ) analog verengt.

auch mit anderer Elektronenzahl<sup>[37]</sup> ausdehnen. Insgesamt ermöglichen Korrelationsdiagramme nach Walsh<sup>[37]</sup>, welche die Änderung der Orbitalenergien bei Änderung von Strukturparametern wiedergeben, einen weitreichenden Überblick über eine Vielzahl von Molekülzuständen.

Für ein bestimmtes Molekül können mit den dargelegten Störungsargumenten auch Strukturänderungen in den einzelnen Radikalkation-Zuständen vorausgesagt werden, wenn diese nach vertikaler Anregung in Richtung der Potentialminima relaxieren (vgl. Abb. 4): Wird bei Ionisation ein Radikalkation-



zustand erreicht, in dessen repräsentativem Molekülorbital – nunmehr nur noch mit einem Elektron besetzt – bindende oder antibindende Wechselwirkungen vorherrschen, so werden Strukturänderungen erwartet, die diese Wechselwirkungen verringern. Die hiermit diskutierbare optimale Ladungsverteilung in den einzelnen Zuständen soll wiederum an  $\text{HSH}^{\oplus}$  als Beispiel demonstriert werden (Abb. 12).

Die berechneten optimalen Ladungsverteilungen in den einzelnen  $\text{HSH}^{\oplus}$ -Zuständen<sup>[36]</sup>, die sich mit qualitativen Molekülorbital-Störungsargumenten begreifen lassen, sind mit spektroskopisch bestimmten Struktur-Parametern<sup>[35]</sup> in Einklang: Ionisierung des nichtbindenden Schwefel-Elektronen-paares läßt den HSH-Winkel unverändert, im darauf folgenden ersten Anregungszustand ist er auf  $127^\circ$  aufgeweitet. Als weiteres Beispiel für Strukturänderungen in höherenergetischen Zuständen (vgl. Abb. 4 bis 7) sei in diesem Zusammenhang angeführt, daß das Wasser-Radikalkation  $\text{HOH}^{\oplus}$  im ersten elektronenangeregten Zustand (vgl. Abb. 12:  $\tilde{A}(^2A_1)$ ) nach spektroskopischen Befunden<sup>[35]</sup> wie nach Berechnungen<sup>[36]</sup> linear ist.

Die vorangegangene Diskussion der Radikalkation-Zustände von HSH und HOH (Abb. 10, 11 und 12) zeigt, daß ab-initio-SCF-Spinpopulationen oder die qualitativ damit übereinstimmenden qualitativen Molekülorbitale jeweils Elektronenverteilung wie Struktur zufriedenstellend beschreiben, und so einen weitgehenden Vergleich dieser chemisch verwandten Moleküle ermöglichen. Ein weiteres Beispiel soll illustrieren, daß ein solcher Zustandsvergleich auch anhand charakteristischer Molekül-Untereinheiten wie z. B.  $\pi$ -Bindungen möglich ist, und auf welche Weise die symmetrieadaptierten qualitativen MO-Modelle mit den experimentellen Zustandsenergie-differenzen energetisch parametrisiert werden können. Ausgangspunkt sind die PE-spektroskopisch bestimmten  $\pi$ -Ionisierungsenergien von Norbornen, Norbornadien, Isopropyliden-norbornadien und Isopropyliden-norbornan<sup>[38]</sup> (Abb. 13).

Für Isopropyliden-norbornadien werden drei  $\pi$ -Ionisierungen erwartet und PE-spektroskopisch gefunden<sup>[38]</sup> (Abb. 13:  $M^{\oplus}$ ). Wie ersichtlich besitzt der Radikalkation-Grundzustand eine relativ niedrige Energie, und die beiden angeregten Zustände liegen nahe zusammen. Beim Vergleich mit den  $\pi^{\oplus}$ -Zu-

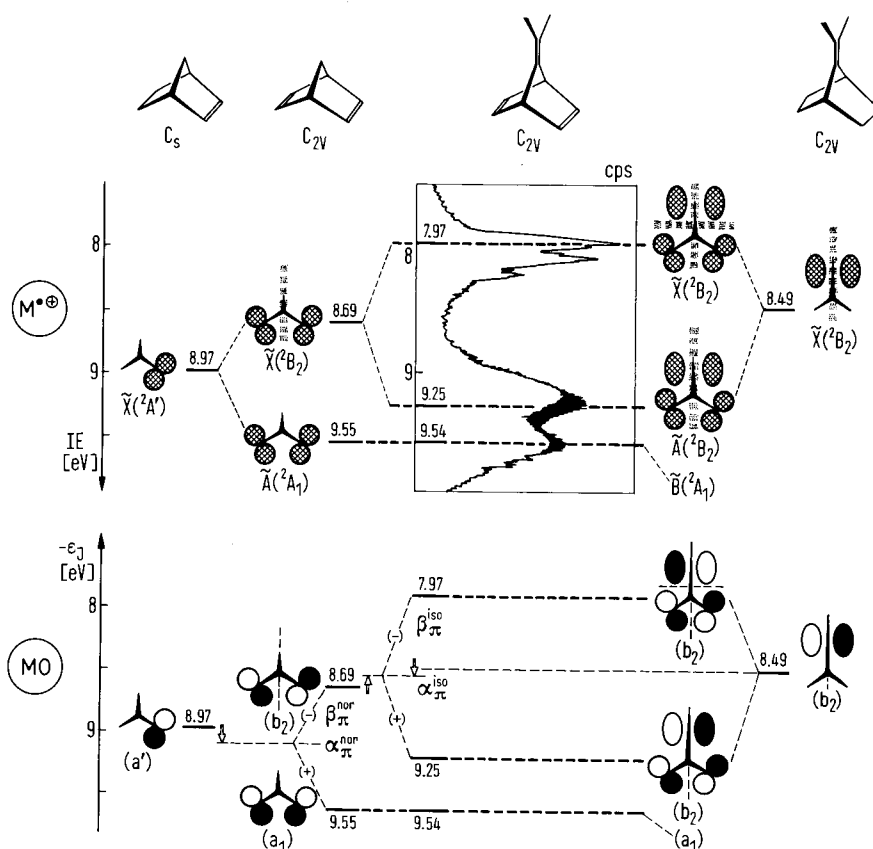


Abb. 13. Bei der Zuordnung von PE-Spektren wie dem von Isopropyliden-norbornadien [38] ist der Vergleich mit Radikalkation-Zuständen  $M^{\oplus}$  chemisch verwandter Moleküle eine wertvolle Hilfe: Die erste Ionisierung von Norbornen (Symmetrie  $C_s$ ) und von Isopropyliden-norbornan (Symmetrie  $C_{2v}$ ) führt in den  $\pi$ -Radikalkation-Grundzustand  $\tilde{X}(^2A')$  bzw.  $\tilde{X}(^2B_2)$ . Norbornadien hat zwei  $\pi^{\oplus}$ -Zustände,  $\tilde{X}(^2B_2)$  und  $\tilde{A}(^2A_1)$ . Von den drei  $\pi$ -Zuständen des Isopropyliden-norbornadiens besitzt der höchste  $\tilde{B}(^2A_1)$  die gleiche Energie wie der  $\tilde{A}(^2A_1)$ -Zustand von Norbornadien; die beiden niedrigeren  $\tilde{X}(^2B_2)$  und  $\tilde{A}(^2B_2)$  haben den gleichen Symmetrietyp und sind um die gleichsymmetrischen Zustände  $\tilde{X}(^2B_2)$  von Norbornadien und  $\tilde{X}(^2B_2)$  von Isopropyliden-norbornan nach niedrigerer und höherer Ionisierungsenergie aufgespalten. – Dieser Sachverhalt läßt sich mit  $\pi$ -Molekülorbitalen MO in übersichtlicher Weise beschreiben [38, 39]: In Norbornadien spalten die beiden  $\pi$ -Orbitale ( $a_1$ ) und ( $b_2$ ) um einen Mittelwert  $\alpha^{\text{nor}}_{\pi}$  herum auf, der in etwa dem  $\pi$ -Niveau von Norbornan entspricht ( $\beta$ ). Von den beiden Norbornadien- $\pi$ -Orbitalen hat nur ( $b_2$ ) die richtige Symmetrie, um mit dem  $\pi(b_2)$ -Orbital von Isopropyliden-norbornan mischen zu können, um den Mittelwert  $(\beta\psi)^{\text{iso}}_{\pi}$  herum aufgespaltenen  $\pi(b_2)$ -Molekülorbitalen führt. Das dritte  $\pi$ -Molekülorbital ( $a_1$ ) kann mit keinem anderen gleichen Symmetrietyps wechselwirken und weist daher erwartungsgemäß die gleiche Orbitalenergie auf wie das  $\pi(a_1)$ -Orbital von Norbornadien. Die Wechselwirkungsparameter  $\beta^{\text{nor}}_{\pi}$  und  $\beta^{\text{iso}}_{\pi}$  lassen sich aus den PE-spektroskopischen Ionisierungsenergien ermitteln (vgl. Text).

ständen anderer Bicyclo[2.2.1]-Kohlenwasserstoffe erkennt man, wie sich die ungleichen Energiedifferenzen interpretieren lassen: Verdoppelung der  $\pi$ -Elektronenzahl von Norbornen zu Norbornadien führt zu Zuständen des Typs  $^2A_1$  und  $^2B_2$  und Anfügen einer weiteren exocyclischen Doppelbindung gleichen Symmetrietyps zur Aufspaltung der beiden  $^2B_2$ -Zustände um ihren Mittelwert. In einem qualitativen MO-Modell (Abb. 13: MO) läßt sich dieser Zustandsvergleich in  $\pi$ -Wechselwirkungen „durch den Raum“<sup>[39]</sup> übersetzen und durch Bildung symmetriegerechter Linearkombinationen erfassen. Dabei können nur  $\pi$ -Orbitale des gleichen Symmetrietyps mischen – in voller Übereinstimmung mit dem PE-spektroskopischen Befund, daß zur Erzeugung der  $^2A_1$ -Zustände von Norbornadien und von Isopropyliden-norbornadien jeweils die gleiche Ionisierungsenergie aufzuwenden ist (Abb. 13:  $M^{\bullet\bullet}$ ).

Das qualitative MO-Modell, dessen Molekülorbitale die Symmetrieklassifikation der Radikalkation-Zustände widerspiegeln (Abb. 13), kann wie folgt energetisch parametrisiert werden: Die Coulomb-Integrale  $\alpha_\pi$ <sup>[40]</sup>, welche die Energie von Elektronen in einem bestimmten Potential beschreiben, sind im vorliegenden Fall durch Mittelwert-Bildung aus den  $\pi$ -Ionisierungsenergien von Norbornadien oder der beiden  $^2B_2$ -Zustände von Norbornadien und Isopropyliden-norbornan bestimmbar (Abb. 13:  $\alpha_\pi^{\text{nor}}$  und  $\alpha_\pi^{\text{iso}}$ ). Überlappungsintegrale  $S$ <sup>[40]</sup> finden sich in vielen Rechenverfahren – z. B. der HMO-Näherung<sup>[28]</sup> – nicht explizit berücksichtigt, sondern werden definitionsgemäß in Wechselwirkungsparameter  $\beta$ <sup>[40]</sup> einbezogen. Sie können aus der Determinante (3), welche die Verknüpfung einzelner Zentren oder Untereinheiten eines Gesamtsystems enthält und die Berechnung der zugehörigen Eigenwerte  $\epsilon_j$  erlaubt<sup>[40]</sup>, durch Einsetzen der betreffenden Ionisierungsenergien berechnet werden. Für die Wechselwirkung der beiden  $\pi$ -Einheiten in Norbornadien gilt z. B. mit  $\alpha_\pi^{\text{nor}} = (8.69 + 9.55)/2 = 9.12$  eV und mit  $\epsilon = IE_1 = 8.69$  eV (Abb. 13):

$$\begin{vmatrix} \alpha_\pi^{\text{nor}} - \epsilon & \beta_\pi^{\text{nor}} \\ \beta_\pi^{\text{nor}} & \alpha_\pi^{\text{nor}} - \epsilon \end{vmatrix} = 0; \quad (3)$$

$$\beta_\pi^{\text{nor}} = -\sqrt{(\alpha_\pi^{\text{nor}} - \epsilon)^2}$$

$$= -\sqrt{(9.12 - 8.69)^2} = -0.43 \text{ eV}$$

Für Isopropyliden-norbornadien ist bei der Berechnung des analogen Parameters  $\beta_\pi^{\text{iso}}$  zu berücksichtigen, daß drei  $\pi$ -Untereinheiten mischen<sup>[40]</sup>. Die erhaltenen Parameter  $\alpha_\pi$  und  $\beta_\pi$  sind – da sie sich mit den Werten für andere  $\pi$ -Systeme vergleichen lassen<sup>[2c]</sup> und in qualitative MO-Modelle für analoge Verbindungen eingesetzt werden können<sup>[41]</sup> – von allgemeinerem Interesse.

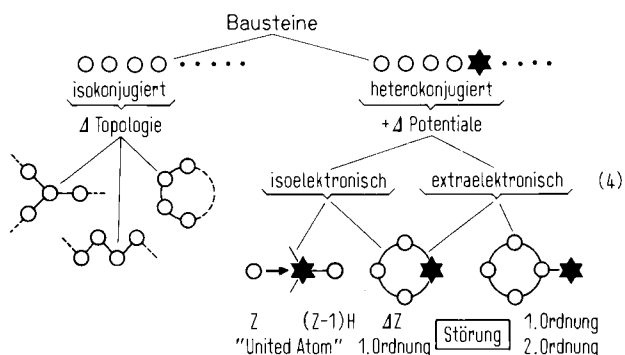
Die zufriedenstellende Beschreibung von Radikalkation-Zuständen mit Molekülorbitalen (Abb. 9 bis 13) bestätigt, daß die eingangs spezifizierten Anforderungen (1) bezüglich der Wiedergabe von Atom-Verknüpfung und -Anordnung sowie der Elektronenverteilung in den vorgegebenen Potentialen erfüllt werden. Bereits die qualitativen und der chemischen Intuition entgegenkommenden Bindungsschalen-Linear kombinationen können symmetrie-adaptiert<sup>[19]</sup> und mit Zustands-Meßdaten in durchsichtiger Weise parametrisiert werden. Die Aussagen solcher einfachen MO-Modelle lassen sich durch Resultate von Berechnungen verschiedener Schwierigkeitsgrade stützen – bis hin zur numerischen Reproduktion von Zustands-Kenngrößen (Abb. 1). Wie mehrfach hervorgehoben, ist insbe-

sondere die eine Anwendungsmöglichkeit für den Chemiker von Interesse:

*Einander entsprechende Molekülzustände chemisch verwandter Verbindungen können mit Vorteil anhand von Molekülorbitalen verglichen werden.*

#### 4. Der Vergleich von Molekülzuständen anhand von Molekülorbitalen

Wohl jeder Chemiker versucht, die vielgestaltige Menge seiner „Substanz-Individuen“ durch Definition von „chemischer Verwandtschaft“ z. B. nach Homologie-Prinzipien oder Substituenten-Effekten zu ordnen. Für derartige Molekülzustands-Vergleiche bietet sich ausgehend von (1) folgende Klassifikation an:



Zwischen iso- und heterokonjugierten sowie iso- und extraelektronischen Systemen sind die Übergänge je nach dem Ausmaß der betreffenden Veränderung selbstverständlich fließend. Der Betrag der Störung bestimmt häufig auch die Anwendungsbreite eines Modells und innerhalb dieser dessen Güte, d. h. die Abweichungen bei Korrelationen von beobachteten und berechneten Größen.

Im folgenden werden aus den Tausenden publizierter Zustandsvergleiche einige der Typen (4) vorgestellt. Sie sollen zeigen, wie von einem Netzwerk allgemeiner Regeln her ganze Verbindungsklassen überblickbar werden (vgl. Abb. 2).

##### 4.1. Topologie-bestimmte Zustandsvergleiche

Bei näherungsweise Lösung der Schrödinger-Gleichung durch Variationsrechnung tritt eine sogenannte Säkular-Determinante vom Typ (3) auf<sup>[40]</sup>, in der die Topologie des Moleküls (4) gespeichert ist. So enthält in der HMO-Näherung<sup>[28]</sup> für unverzweigte Polyen-Ketten (Abb. 14) die Hauptdiagonale die Energiterme  $(\alpha - \epsilon)$ , und die flankierenden Diagonalreihen enthalten die als jeweils gleich angenommene  $\pi$ -Wechselwirkung  $\beta_\pi$  zwischen den miteinander verknüpften Zentren ① – ②, ② – ①, ② – ③, ③ – ②, ..., ④ – ③, ③ – ④. Die Lösungen der zugehörigen Eigenwert-Polynome lassen sich in geschlossener Form angeben<sup>[28]</sup> (Abb. 14).

Aus den HMO-Eigenwert-Schemata linearer  $\pi$ -Systeme (Abb. 14) entnimmt man für deren Zustandsvergleich: Neutrale Verbindungen mit ungeradzahligem Polyenkett, in denen jeweils ein Elektron das nichtbindende Molekülorbital mit dem Eigenwert  $\epsilon_j^{\text{HMO}} = \alpha$  besetzt, sind Radikale mit Dublett-Grundzustand. Bei Verbindungen mit geradzahligem  $\pi$ -Systemen kann die Energiedifferenz  $\Delta E = h\nu_\pi$  zwischen Grund- und erstem  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Anregungszustand in grober Näherung mit

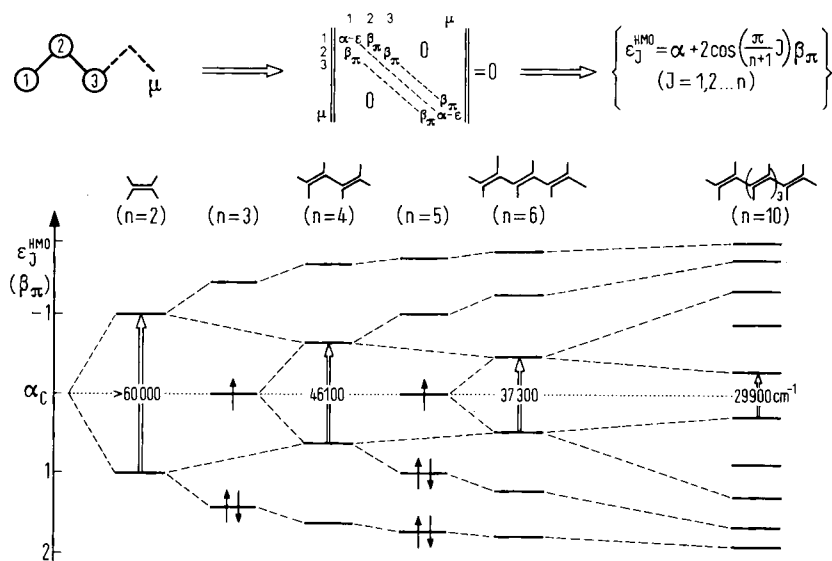


Abb. 14. Im HMO-Modell [28] für lineare  $\pi$ -Elektronensysteme mit  $\mu = n$  Zentren werden vereinfachend alle  $\pi$ -Wechselwirkungen  $\beta_\pi$  als gleich angenommen. Über die Determinante [40]  $\|$ , welche die Verknüpfung der einzelnen Zentren enthält, läßt sich für die Eigenwerte  $\epsilon_J^{\text{HMO}}$  eine geschlossene Formel ableiten. Die Eigenwert-Schemata in Einheiten des Parameters ( $\beta_\pi$ ) erlauben, zahlreiche Eigenschaften linearer Polyene vergleichend zu diskutieren. So sind alle ungeradzahigen Verbindungen wegen der Besetzung des nichtbindenden Molekülorbitals  $\epsilon_J^{\text{HMO}} = \alpha$  mit nur einem Elektron ( $\uparrow$ ) Radikale. Für die geradzahigen  $\pi$ -Systeme sinkt mit steigender Zentrenzahl der Abstand zwischen den inneren Orbitalen, und man erhält für die Wellenzahl  $\bar{\nu}_\pi [\text{cm}^{-1}]$  der längstwelligsten Absorption eine lineare Regression  $\bar{\nu}_\pi = 14800 + 25400 \Delta \epsilon_J^{\text{HMO}}$  [28], aus der sich die Farbe längererkettiger Polyene voraussagen läßt. Aus der Alternanz, d. h. der paarweisen Anordnung der Molekülorbitale  $\psi_j$  und  $\psi_{n-j+1}$  relativ zu  $\alpha_C$  folgt unter anderem [28], daß an allen Zentren  $\mu$  die Ladungen  $q_\mu = 1$  betragen und das  $\pi$ -Dipolmoment daher  $\mu_\pi = 0$  sein muß.

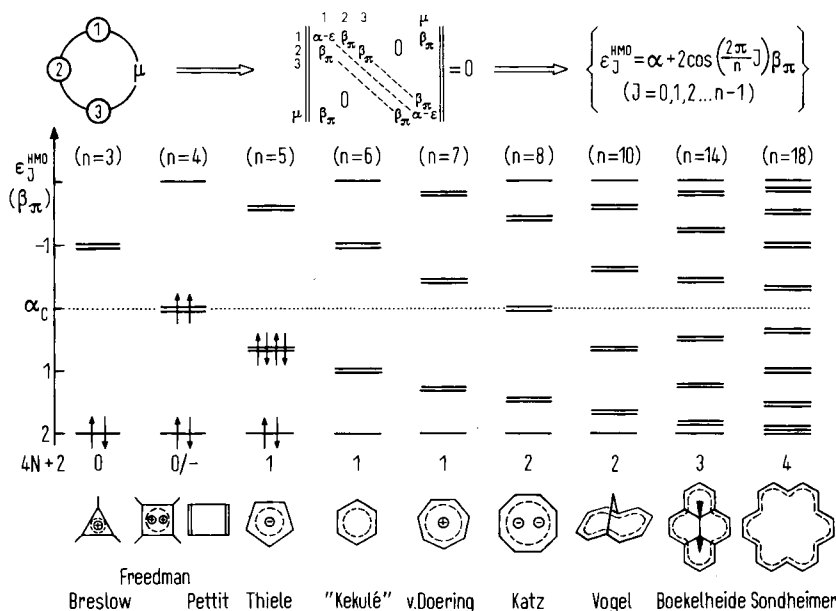


Abb. 15. Für cyclische  $\pi$ -Elektronensysteme [28] sind in der HMO-Determinante [40]  $\|$  zusätzlich zu den linearen  $\pi$ -Systemen (Abb. 14) die bei Ringschluß  $1 - \mu$  auftretenden Wechselwirkungen  $\beta_\pi$  zu berücksichtigen. Die für die Eigenwerte  $\epsilon_J^{\text{HMO}}$  resultierende allgemeine Formel ergibt Schemata in Einheiten ( $\beta_\pi$ ), die folgende Eigenheiten aufweisen: Unabhängig von der Zentrenzahl  $J = n$  wird für  $J = 0$  stets ein Eigenwert  $\epsilon_0^{\text{HMO}} = \alpha + 2\beta$  erhalten, für Werte  $0 < J < n-1$  liefert der  $\cos$ -Term Paare entarteter Eigenwerte  $\epsilon_J^{\text{HMO}} = \epsilon_{n-J}^{\text{HMO}}$ , und schließlich ergibt  $J = n-1$  in allen geradzahigen und daher alternierenden Perimetern  $\epsilon_{n-1}^{\text{HMO}} = \alpha - 2\beta$ . Beim Einfüllen der Elektronen erkennt man, daß abgeschlossene Schalen mit jeweils spin-gepaarten Elektronen ( $\uparrow\downarrow$ ) nur erhalten werden, wenn ihre Anzahl der Hückel-Regel  $4N + 2$  genügt. Die entsprechenden Verbindungen können Ladungen tragen, zeichnen sich durch charakteristische Eigenschaften aus und sind in großer Zahl systematisch synthetisiert worden [45].

dem Abstand der inneren Molekülorbitale  $\Delta \epsilon_J^{\text{HMO}}$  verglichen und so die Farbe von Polyenen zufriedenstellend vorausgesagt werden. Des weiteren gehören alle unverzweigten Polyenkette zu den alternierenden  $\pi$ -Systemen<sup>[28, 42-44]</sup>, deren Molekülor-

bitale einander paarweise entsprechen (Abb. 14:  $\epsilon_J^{\text{HMO}} = \epsilon_{n-j+1}^{\text{HMO}}$ ) und die stets an allen Zentren  $\mu$  die  $\pi$ -Ladung  $q_\mu^{\text{HMO}} = 1$  aufweisen, so daß für die Verbindungen im Grundzustand  $\pi$ -Dipolmomente  $\mu_\pi = 0$  vorausgesagt werden können<sup>[28]</sup>.

Paradebeispiel für Grundzustands-Vergleiche anhand von MO-Modellen sind die Perimeter genannten Ring- $\pi$ -Systeme<sup>[28, 42–45]</sup>. Ihre topologie-bestimmten Säkular determinanten<sup>[40]</sup> enthalten wegen des Ringschlusses der Kette zwischen den Zentren 1 und  $\mu$  zusätzlich die  $\pi$ -Wechselwirkungen  $\beta_{1\mu}$  und  $\beta_{\mu 1}$  (Abb. 14 und 15). Die aus ihnen entwickelbaren Polynome besitzen wiederum allgemeine Lösungen  $\epsilon_j^{\text{HMO}}$  (Abb. 15).

Aus den HMO-Eigenwert-Schemata (Abb. 15) ist ersichtlich, daß stabile nichtradikalische  $\pi$ -Systeme mit abgeschlossenen Valenzschalen nur dann erhältlich sind, wenn jeweils  $4N+2$  Elektronen ( $N=0, 1, 2, 3, \dots$ ) eingefüllt werden. Diese Folgerung von E. Hückel<sup>[46]</sup> führte zu einem der größten Erfolge der MO-Theorie: Nicht nur wurde z. B. bereits 1931 das erst 1954 als Salz isolierte Tropylium-Ion  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  vorausgesagt<sup>[46]</sup>, sondern es wurden nach 1950 eine Vielzahl von Verbindungen – wie [10]-, [14]- oder [18]Annulene (Abb. 15) – aufgrund der  $(4N+2)$ -Regel systematisch synthetisiert<sup>[28, 42–46]</sup>. Viele weitere Beobachtungen an den Grundzuständen von Molekülen mit  $\pi$ -Perimetern finden eine zwanglose Erklärung<sup>[28, 42–46]</sup>: So die Jahn-Teller-Verzerrung  $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$  des Cyclobutadien-Diradikals und die Oxidierbarkeit seines Tetraphenyl-Derivates zum Dikation oder die Einebnung des Wannen-Konformers von Cyclooctatetraen bei Reduktion zum Dianion. Hingegen ist bei allen mehr oder weniger willkürlichen und gekünstelten Zusatz-Definitionen von „aromatischem“, „nicht-aromatischem“ oder gar „antiaromatischem“ Charakter von Verbindungen Vorsicht geboten<sup>[28, 47]</sup>.

Angefügt sei, daß auch geradzählige  $\pi$ -Perimeter zu den alternierenden Systemen<sup>[28, 42–44]</sup> gehören. Das faszinierende topologische Kriterium für Alternanz läßt sich so formulieren,

daß bei einer Markierung der einzelnen Zentren eines Aggregates mit „\*“ oder „o“ nur Verknüpfungen „\*—o“ resultieren. Unter den zahlreichen Konsequenzen einer derartigen Verknüpfung<sup>[28, 42–44]</sup> fallen die jeweils in Paaren auftretenden Molekülorbitale  $\psi_j$  und  $\psi_{n-j+1}$  für lineare (Abb. 14) oder  $\psi_{n-j}$  für geradzählige cyclische  $\pi$ -Elektronensysteme (Abb. 15) besonders auf. In diesem Zusammenhang sei hervorgehoben, daß sich auch die berechneten virtuellen, unbesetzten Molekülorbitale mit Meßdaten korrelieren lassen wie hier an ESR-, PE- und ET-Spektren vorgeführt sei (Abb. 16, 17 und 18).

ESR-Kopplungskonstanten  $a_X^\ominus$  und  $a_X^\oplus$  von Radikalion-Grundzuständen (Abb. 3) lassen sich meist zufriedenstellend nach der von McConnell aufgestellten Beziehung<sup>[27]</sup>

$$a_{\mu, X}^{\ominus, \oplus} = |Q_X| \rho_{\mu}^{\ominus, \oplus} = |Q_X| c_{j\mu}^2 \quad (5)$$

mit berechneten Spinpopulationen  $\rho_{\mu}^{\ominus, \oplus}$ , d. h. mit den Elektromendichten repräsentierenden Quadraten der Koeffizienten  $c_{j\mu}^2$  aus den betreffenden Linearkombinationen  $\psi_j = \sum_{\mu} c_{j\mu} \phi_{\mu}$ <sup>[40]</sup> verglichen. Nur für alternierende Systeme wird wegen der Paareigenschaften von  $\psi_j$  und  $\psi_{n-j+1}$  oder  $\psi_{n-j}$  erwartet und auch experimentell gefunden, daß Radikalkation- und Radikalanion-Grundzustand ein und desselben Moleküls (nahezu) gleiche Spinpopulationen und damit (nahezu) gleiche Kopplungskonstanten aufweisen (Abb. 16)<sup>[27]</sup>.

Werden  $\sigma$ -Ionisierungsenergien mit Bindungsorbital-Modellen<sup>[19]</sup> korreliert, so sind in letzteren alle Orbitale doppelt besetzt. Für Radikalkation-Zustände alternierender  $\sigma$ -Systeme wird wegen der Paar-Korrespondenz der Eigenwerte  $\epsilon_j$

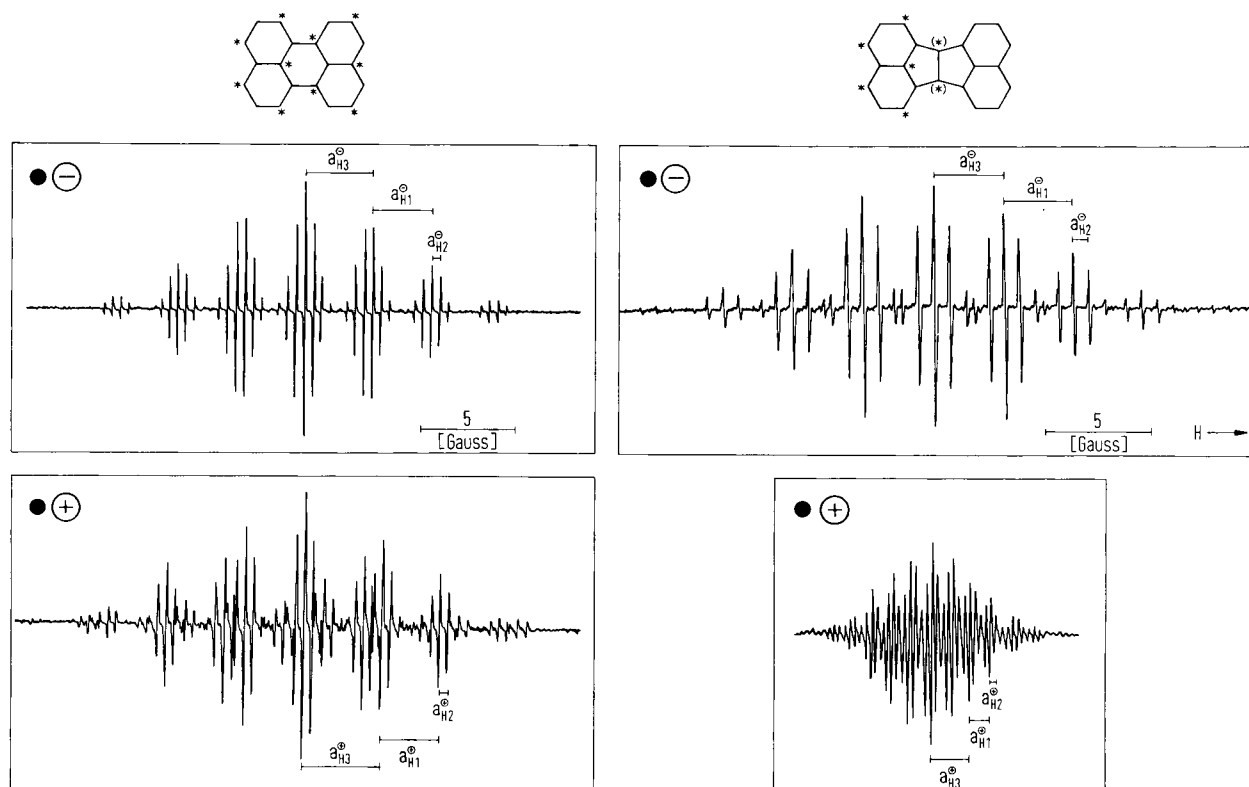


Abb. 16. In alternierenden  $\pi$ -Systemen, d. h. solchen, deren Zentren abwechselnd mit \* markiert werden können, gehört zu den Paareigenschaften ihrer Molekülorbitale  $\psi_j$  und  $\psi_{n-j+1}$  (Abb. 14: lineare Systeme) oder  $\psi_{n-j}$  (Abb. 15: geradzählige cyclische Systeme), daß sich die Koeffizienten  $c_{j\mu}$  der Linearkombinationen  $\psi_j = \sum_{\mu} c_{j\mu} \phi_{\mu}$  [40] zwar im Vorzeichen, nicht jedoch in ihrem Betrag unterscheiden [28, 42–44]. Die mit den ESR-Kopplungskonstanten  $a_{\mu, X}^{\ominus, \oplus}$  korrelierbaren (5) Quadrate der Koeffizienten  $c_{j\mu}^2$  sind identisch. Erwartet wird daher, daß sich die ESR-Spektren von Radikalkation und Radikalanion derselben alternierenden Verbindung gleichen, bei nicht alternierenden Verbindungen – z. B. solchen mit ungeradzähligen Ringen (\*—\*) – dagegen stark unterscheiden. Dies ist – wie die abgebildeten ESR-Spektren der Radikationen von Perylen und von Acenaphtho[1,2-a]acenaphthylen [27] zeigen – der Fall.

und  $\epsilon_{n-J+1}$  oder  $\epsilon_{n-J}$  erwartet und PE-spektroskopisch beobachtet, daß sich die  $\sigma$ -Ionisierungsenergien z. B. von Methylpolysilanen<sup>[48]</sup> zu beiden Seiten eines Referenz-Zustandes gleichartig verteilen (Abb. 17).

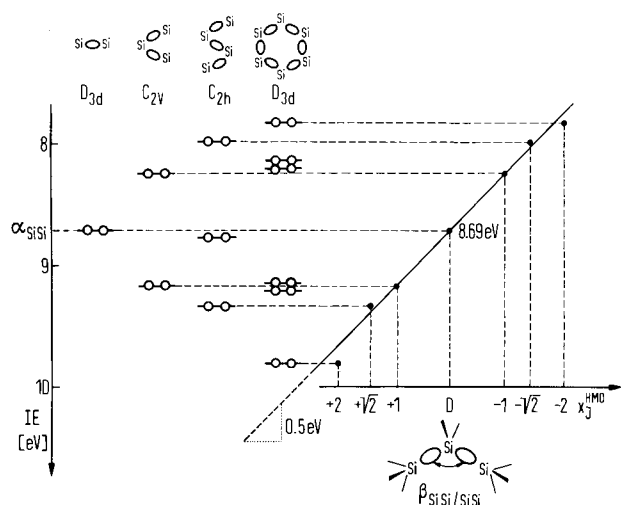


Abb. 17. Ein Vergleich der niedrigsten PE-Ionisierungsenergien von Methylpolysilanen  $R(SiR_2)_nR$  und  $(SiR_2)_n$  ergibt als Schwerpunkt  $\alpha_{SiSi}$  die 1. Ionisierungsenergie von Hexamethyldisilan. Die Aufspaltungsmuster entsprechen den HMO-Eigenwert-Schemata isokonjugierter (4) Ketten (Abb. 14) und Ringe (Abb. 15) mit vollbesetzten Orbitalen; SiC- und CH-Orbitalanteile können – soweit sie nicht im Parameter  $\alpha_{SiSi}$  absorbiert sind – in guter Näherung vernachlässigt werden. Korrelation mit den nach  $\epsilon = \alpha + x_j^{HMO}\beta$  definierten Eigenwert-Koeffizienten  $x_j^{HMO}$  führt wie ersichtlich zu einer Regressionsgeraden mit nur geringer Standardabweichung; ihre Steigung liefert den Wechselwirkungs-Parameter  $\beta_{SiSi/SiSi} = 0.5$  eV. Im HMO-Modell ist die Alternanz der SiSi-Bindungsgerüste enthalten: Erweitert man Koopmans-Theorem (2) näherungsweise zu  $\Delta\epsilon_j^{HMO} \sim \Delta IE_n$ , dann ist die spiegelbildliche Anordnung der Ionisierungsenergien um den Disilan-Schwerpunkt hiermit in Einklang.

Das PE-Ionisationsmuster des Decamethyl-tetrasilans entspricht dem vollbesetzten Eigenwert-Schema der Kette mit  $n=3$  (Abb. 14), das des Dodecamethyl-cyclohexasilans dem des Perimeters mit  $n=6$  (Abb. 15). Der Vergleich der Radikal-

kation-Zustände von Methylpolysilanen anhand eines LCBO-MO-Modells ist zugleich ein gutes Beispiel für die Parametrisierung von Coulomb-Integral  $\alpha$  und von Resonanz-Integral  $\beta$ <sup>[40]</sup> mit Hilfe von Ionisierungsenergien (Abb. 17).

Das topologische Konzept der Alternanz läßt sich auch für bestimmte isokonjugierte  $\pi$ -Systeme durch Einbeziehung ihrer Radikalanion-Zustände<sup>[49]</sup> verdeutlichen. Die Energiedifferenzen vom Grundzustand des neutralen Moleküls bis zu den durch kurzzeitige Elektronenaufnahme erzeugten Resonanzzuständen sind durch die weiterentwickelte<sup>[49]</sup> Meßmethode der Elektronen-Transmissions-Spektroskopie (ETS)<sup>[50]</sup> zugänglich (Abb. 18).

Betrachtet man die Elektronentransmissions-Spektroskopie als Komplement der Photoelektronen-Spektroskopie und werden die aus den ET-Spektren entnommenen Elektronenaffinitäten<sup>[50]</sup> in Erweiterung von (2) mit unbesetzten Orbitalen verglichen und den Ionisierungsenergien<sup>[15]</sup> gegenübergestellt, so resultiert die für alternierende Ketten- und Ring- $\pi$ -Systeme erwartete (Abb. 14 und 15) paarweise Korrespondenz der Orbitalenergien relativ zu einem gemeinsamen Schwerpunkt (Abb. 18).

Zusammenfassend sei hervorgehoben: Zustandsvergleiche anhand von topologisch konzipierten MO-Modellen betonen den Verknüpfungstyp der Zentren in den Molekülen, sind wegen ihrer weithin verallgemeinerbaren Aussagen – vergleiche die  $(4N+2)$ -Regel von E. Hückel<sup>[46]</sup> – von erheblichem Nutzen und führen – erläutert am Beispiel der „Alternanz“<sup>[28, 42–44]</sup> – zu zusätzlichen Gesichtspunkten. Diese Aspekte sind streng anwendbar nur auf isokonjugierte Systeme (4) wie ungesättigte Kohlenwasserstoffe<sup>[28, 42–46]</sup> und näherungsweise auf  $\sigma$ -Systeme mit charakteristischen Untereinheiten wie peralkylierte Polysilane<sup>[18, 48]</sup>, Borane<sup>[51]</sup> oder Interhalogenverbindungen<sup>[28, 52]</sup>. Die zugrundeliegenden Prinzipien lassen sich jedoch – z. B. modifiziert durch die teils in Abschnitt 4.2 diskutierten Potential-Störungen – auch auf Heterosysteme übertragen.

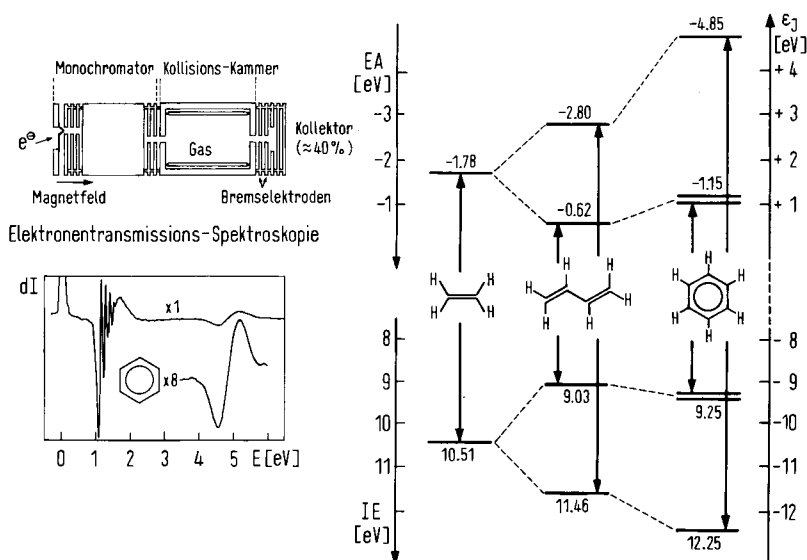


Abb. 18. Bei der Aufnahme eines Elektronentransmissions-Spektrums wird an der gasförmigen Verbindung ein monochromatischer Elektronenstrahl variabler Energie gestreut [49, 50]. Die im ungestreuten Transmissions-Reststrahl meßbaren Resonanz(strom)schwankungen dI zeigen die zwischenzeitliche Bildung kurzlebiger Radikalanionen an. Trägt man die so bestimmten Elektronenaffinitäten EA [eV] der Resonanzzustände auf einer Orbitalenergie-Skala  $\epsilon_j$  [eV] zusammen mit photoelektronen-spektroskopischen Ionisierungsenergien IE [eV] auf, so ergibt sich eine wegen der Alternanz der  $\pi$ -Systeme (Abb. 14 und 15) erwartete spiegelbildliche Anordnung der Zustandsenergie-differenz.

## 4.2. Potential-bestimmte Zustandsvergleiche

Heterokonjugierte Moleküle (4) können trotz verschiedenartiger Bausteine gleichartige Verknüpfung, vergleichbare Anordnung (1) und gegebenenfalls die gleiche Anzahl (Valenz-) Elektronen aufweisen. Wie bereits am Beispiel von HSH und HOH diskutiert (Abb. 10 bis 12), bedingen jedoch die unterschiedlichen Potentiale der Zentralatome eine andersartige Elektronenverteilung und damit voneinander abweichende Moleküleigenschaften. Bleiben die Veränderungen im Anwendungsbereich des verwendeten MO-Modells, so lassen sich dessen Störungen<sup>[28, 39, 42]</sup> mit Vorteil zum Vergleich von Molekülzuständen heranziehen.

Potential-bestimmte Modelle, die Zustände chemisch verwandter Moleküle mit (weitgehend) gleichartiger Struktur anhand von Potentialänderungen vergleichen, können interessante Überblicke ermöglichen. Dies belegen z. B. die Photoelektronen-Spektren isoelektronischer Spezies  $AH_n$  einer Gruppe ( $n$  konstant), aber auch einer Periode des Systems der Elemente (Abb. 19), wobei jeweils ein Proton mit der Kernladung  $Z=1$  aus dem Kern  $Z$  herausgezogen wird. Eine solche Näherung wird als „United Atom“-Modell bezeichnet (4) und ist auch als „Hydrid-Verschiebungssatz“ von Grimm<sup>[54]</sup> bekannt. Als Vergleichsgröße für das wirksame Potential bieten sich anstelle der mehrdeutig definierbaren und viel zu ungenauen „Elektronegativität“<sup>[55]</sup> die mittleren Ionisierungsenergien aller  $n$  Valenzelektronen des zentralen Atoms  $IE_{\text{Valenz}}^{\text{Atom}} = [IE_1(A) + IE_1(A^+) + IE_1(A^{2+}) + \dots + IE_1(A^{n-1})]/n$ <sup>[56]</sup> an, die auch zur Abschätzung effektiver Kernladungen nach Slater<sup>[28, 31]</sup> dienen (Abb. 19).

Der bestimmende Einfluß des Rumpfpotentials der Zentralatome  $A$  in den Verbindungen  $AH_n$  tritt durch den Vergleich der Atom- und Molekül-Ionisierungsenergien  $IE_{\text{Valenz}}^{\text{Atom}}/IE_n^*(AH_n)$  klar zutage (Abb. 19). So sind die Summen aller PE-Ionisierungsenergien für Argon und Wasser nahezu identisch. Deutlich erkennt man zwei Bereiche: die energetisch höheren

Zustände mit s-Löchern und das Band der p-artigen Radikalkation-Zustände, die Ionisierungen von Elektronenpaaren  $n_A$  oder von symmetrieadaptierten Bindungskombinationen  $\sigma_{AH}$  zuzuordnen sind (Abb. 4 und 10). Offensichtlich weisen z. B. die Verbindungen  $AH_2$  Energie-Schwerpunkte auf, die langsa-

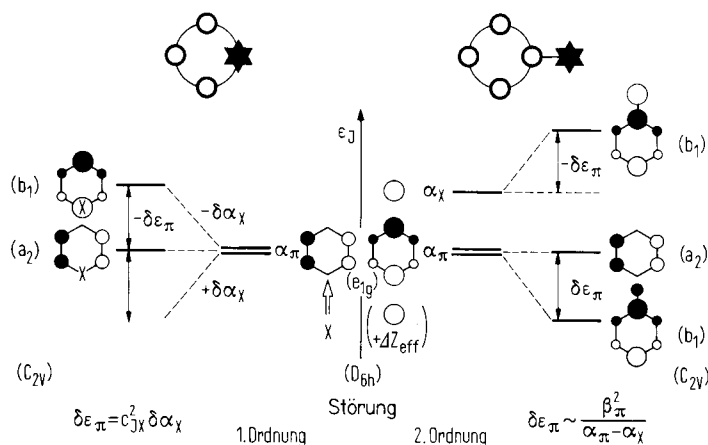


Abb. 20. Substitution im und am Benzolring erniedrigt die Molekülsymmetrie, z. B.  $D_{6h} \rightarrow C_{2v}$ , und hebt dabei die Entartung der  $e_{1g}$ -Orbitale auf.

Störung 1. Ordnung erfolgt in der HMO-Näherung [28] durch Potentialänderung  $-\delta\alpha_X$  ( $X$  = Donor) oder  $\delta\alpha_X$  ( $X$  = Acceptor) und führt zur Anhebung  $-\delta\epsilon_\pi$  oder Absenkung  $\delta\epsilon_\pi$  des gestörten Molekülorbitals, dessen Zusammensetzung näherungsweise als unverändert angenommen wird. Bei Substitution in einer Knotenfläche, d. h. Koeffizient am Zentrum  $c_{jX} = 0$  [57], bleibt auch  $\delta\epsilon_\pi = 0$  (vgl. jedoch Abb. 23). Störungen 1. Ordnung sind oft isoelektronisch (4), d. h. ein Atom  $X$  oder eine Atomgruppe  $X-(Y)$  am betreffenden Zentrum wird durch ein anderes Atom oder eine andere Atomgruppe mit unterschiedlicher Kernladung  $Z_X$  ersetzt.

Störung 2. Ordnung erfolgt in der HMO-Näherung [28] durch Mischen von Orbitalen gleicher Symmetrierasse, d. h. Bildung der Linearkombination  $\Psi = c_j\Psi_j \pm c_k\Psi_k$  für das Gesamtsystem. Die Änderung der Orbitalenergien  $\pm\delta\epsilon_\pi$  ist dem Quadrat der Stör-Wechselwirkung  $\beta_{jk}^2$  direkt und dem Orbitalabstand  $\alpha_\pi - \alpha_X$  umgekehrt proportional. Störungen 2. Ordnung sind zumeist extraelektronisch (4), d. h. das System wird um ein oder mehrere Zentren erweitert.

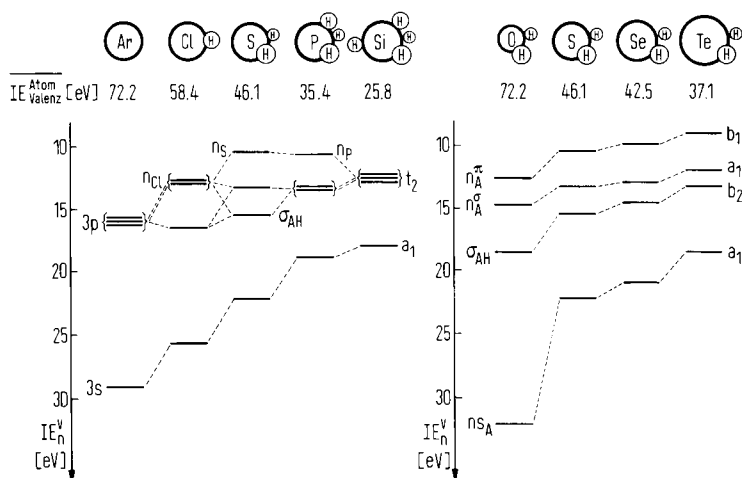


Abb. 19. Ein Vergleich PE-spektroskopischer Ionisierungsenergien  $IE_n^*$  [53] für Spezies  $AH_n$  der 3. Periode läßt ausgehend vom 3s- und von den 3p-Zuständen des Argon-Atoms erkennen: Die kernnäheren 3s-Elektronen sind mit abnehmender effektiver Kernladung – hier durch die mittlere Ionisierungsenergie der Valenzelektronen  $IE_{\text{Valenz}}^{\text{Atom}}$  des Atoms  $A$  [56] repräsentiert – leichter ionisierbar. Die im Mittel kernferneren p-Elektronen werden vom Potential der Atome  $A$  erwartungsgemäß weniger stark beeinflusst, ihre Niveaus spalten zu den verbindungstypischen Radikalkation-Zuständen auf, die der Ionisation aus Elektronenpaaren  $n_A$  oder symmetrieadaptierten Kombinationen von Bindungen  $\sigma_{AH}$  zuzuordnen sind (Abb. 4 und 10). – Bei den Wasserstoffverbindungen  $AH_2$  der 6. Gruppe nimmt die Energie der Radikalkation-Zustände  $AH_2^{\cdot+}$  von O zu Te hin ab, und zwar umso stärker, je höher die Ionisierungsenergie  $IE_n^*$  und damit der Einfluß der effektiven Kernladung ( $IE_{\text{Valenz}}^{\text{Atom}}$ ) ist.

mer ansteigen als die  $n_{\text{S}}$ -Ionisierungsenergien (Abb. 19) – entsprechend der Erwartung, daß die im Mittel „kern-näheren“ s-Elektronen den Potentialänderungen des Zentrums A stärker ausgesetzt sind.

In topologisch vorgegebenen Systemen lassen sich Potentialänderungen durch Substituenten innerhalb des Modell-Anwendungsbereiches mit Vorteil als Störungen beschreiben. Unterschieden werden – hier am Beispiel der beiden obersten besetzten, entarteten Benzol-Orbitale  $\pi(e_{1g})$  erläutert – Störungen 1. und 2. Ordnung<sup>[28, 42, 43]</sup> (Abb. 20).

Für Störungen 1. und 2. Ordnung liefert die PE-Spektroskopie – via Koopmans-Theorem (2) – didaktisch<sup>[2d]</sup> vorzüglich geeignete Beispiele wie Phosphabenzol<sup>[2e, 58]</sup> bzw. 1,4-Bis(methylthio)benzol<sup>[2c, 59]</sup> und ihre homologen Derivate (Abb. 21 und 22).

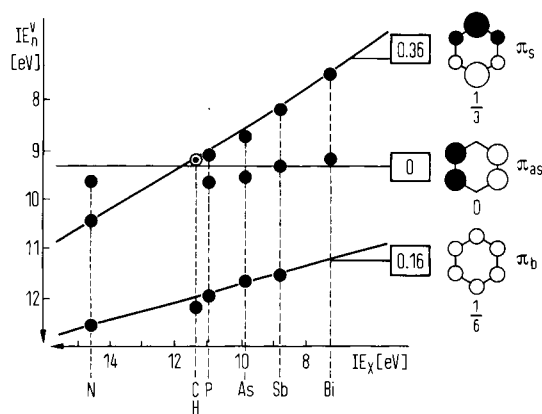
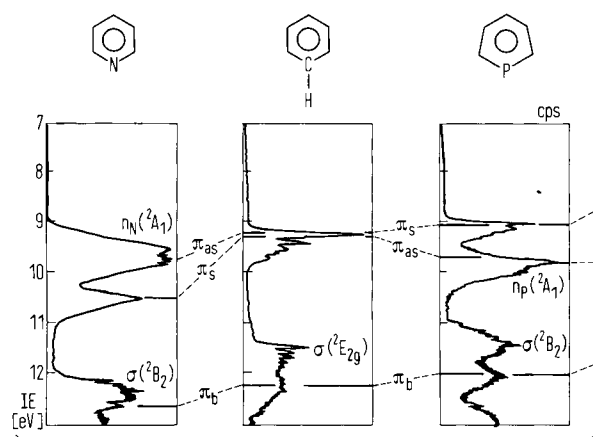


Abb. 21. In den PE-Spektren von Benzol und seinen Hetero-Derivaten  $C_5H_5X$  mit  $X = N, P, As, Sb, Bi$  [58] findet man die drei  $\pi$ -Ionisierungen unterhalb von 12 eV und daneben noch Radikalkation-Zustände, die dem Elektronenpaar  $n_X(2A_1)$  sowie dem Benzolgerüst  $\sigma(2B_2)$  zuzuordnen sind [58]. In den Benzol- $\pi$ -Orbitalen betragen die Koeffizienten [57] am Substitutionszentrum  $1/3(\pi_s)$ ,  $0(\pi_{as})$  und  $1/6(\pi_b)$ . Korreliert man die Potentialstörungen 1. Ordnung  $\delta\alpha_X$  – hier angenähert durch die Valenz-Ionisierungsenergien  $IE_X(^4S_{3/2} \rightarrow ^3P_0)$  der Atome X – mit den PE-Ionisierungsenergien der Moleküle  $C_5H_5X$ , so resultieren nach (2)  $\Delta IE \sim \Delta\epsilon_j$  sowie nach  $\delta\epsilon_j = c_{j\mu}^2 \delta\alpha_X$  (Abb. 20) erwartungsgemäß Regressionsgeraden mit den Steigungen von etwa  $1/3$ , 0 und  $1/6$ . Dieser Zustandsvergleich bestätigt zugleich die PE-Bandenordnung für die  $\pi$ -Ionisierungen.

Der Radikalkation-Zustandsvergleich von Benzol und seinen Aza-, Phospha-, Arsa-, Stiba- sowie Bismuta-Derivaten<sup>[58]</sup> vermag Eleganz, Qualität und Nutzen potentialbestimmter Störungsmodelle 1. Ordnung wie folgt zu demonstrieren (Abb. 21): Von den drei Modellgrößen sind zwei durch Vergleich mit Meßdaten zugänglich, die Eigenwert-Differen-

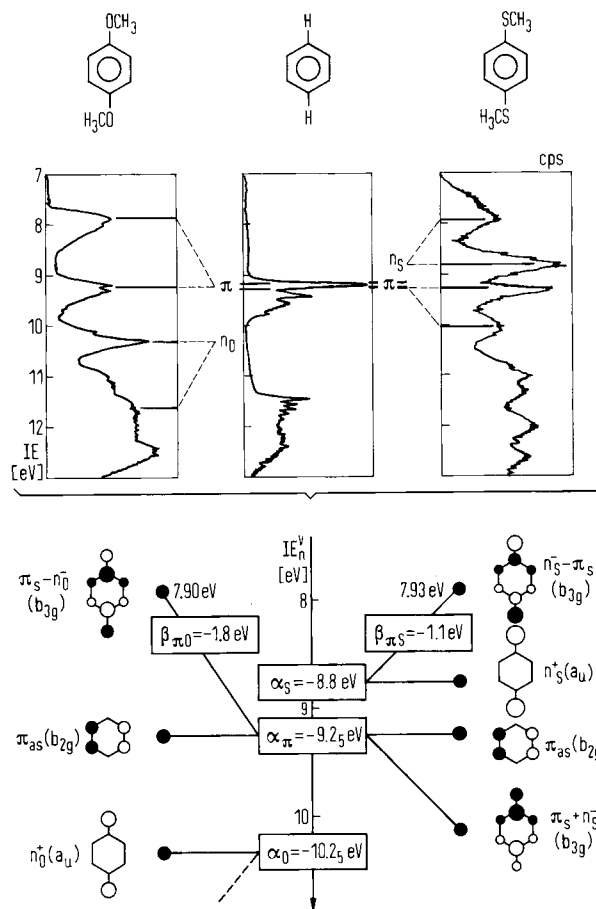


Abb. 22. Die PE-Spektren von Benzol und seinen *p*-Bis(methylthio)- und *p*-Dimethoxy-Derivaten weisen als niedrigste 2, 4 und 3 Ionisierungsenergien solche zu  $\pi^{\oplus}$ -Zuständen auf. Im MO-Modell z. B. für das Dithio- $\pi$ -System stellen  $n_S^{\oplus}(a_u) \equiv \pi_S$  und  $\pi_{as}(b_{2g}) \equiv \pi_{\pi}$  innere Standards dar, die in ihrem Symmetrietyp singular sind und mit keinem anderen Orbital mischen. Die Mischung der symmetrieäquivalenten Orbitale  $n_S^{\oplus} \pm \pi_{\pi}(b_{3g})$  führt zur spiegelbildlichen Aufspaltung  $\pm \delta\epsilon_{\pi}$ . Analog zu (3) berechnete Parameter  $\beta_{\pi X} = -1/(IE_2 - IE_1)(IE_N - IE_1)$  zeigen, daß  $2p_C/2p_O$ -Wechselwirkung eine stärkere Störung 2. Ordnung bewirkt als  $2p_C/2p_S$ -Wechselwirkung.

zen  $\delta\epsilon_{\pi}$  nach Koopmans-Theorem (2) aus den Unterschieden der Molekül- $\pi$ -Ionisierungsenergien und die Potential-Störungen  $\delta\alpha_X$  aus den 1. Ionisierungsenergien der Atome X<sup>[56]</sup>. Die unterschiedlichen Steigungen der resultierenden Regressionsgeraden entsprechen erwartungsgemäß den jeweiligen Orbitalanteilen<sup>[57]</sup>  $c_{\pi X}^2$  am Substitutionszentrum X (Abb. 21). Die Qualität der Regression (6) ist sehr gut<sup>[58]</sup>, und eine der möglichen Nutzanwendungen sollte erlauben, die 1. Ionisierungsenergie des noch unbekannten Silabenzols vorauszusagen:

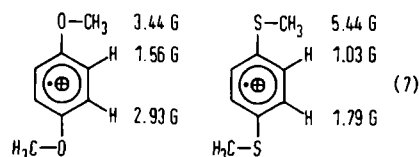
$$IE_1 = 5.24 + 0.362 IE_{\text{Atom}}^{[57]} \quad (6)$$

$IE_{Si} = 8.15 \text{ eV}^{[56]}$   
 $IE_1 \approx 8.2 \text{ eV}$

Die externe extraelektronische (4) Substitution am Benzolring z. B. mit Gruppen  $XCH_3$ , deren Elektronenpaare  $n_X$  das  $\pi$ -System erweitern, kann zumeist mit Störungsmodellen 2. Ordnung zufriedenstellend beschrieben werden. Als Beispiele bieten sich *p*-disubstituierte Benzolderivate<sup>[58]</sup> an (Abb. 22): Die Mischung der symmetrieäquivalenten Orbitale läßt sich mit PE-Ionisierungsenergien parametrisieren, wobei die Orbitale singularer Symmetrierasse als interne Standards  $\alpha_S$  und  $\alpha_{\pi}$  verwendet werden. Hingewiesen sei darauf, daß die numeri-

sche Übereinstimmung der 3. Ionisierungsenergie der Dithioverbindung ( $\alpha_s$ ) und der 1. Benzol- $\pi$ -Ionisierungsenergie, d. h. die Konstanz des  $\pi_{as}$ -Orbitals die Anwendbarkeit eines Störungsmodells 2. Ordnung sicherstellt. Parametrisierung analog (3) liefert  $\beta_{\pi O} > \beta_{\pi S}$  und damit die Information, daß die  $\pi$ -Wechselwirkung  $2p_C/2p_O$  eine stärkere Störung als  $2p_C/3p_S$  hervorruft.

Stellvertretend für die vielen bekannten Beispiele sei hier darauf hingewiesen, daß einmal etablierte Störungsmodelle auch andere modell-geeignete Moleküleigenschaften widerspiegeln: So müssen die gemessenen ESR-Spinpopulationen der zugehörigen Radikalkationen



nach der McConnell-Beziehung (5) das Orbital-Mischungsverhältnis  $\pi_s \pm n_s^-$  zumindest qualitativ wiedergeben (Abb. 22). Übereinstimmend wird für das Dimethoxy-Derivat hoher Ring-Anteil  $\pi_s$ , für das Bis(methylthio)-Derivat dagegen hoher Elektronenpaar-Anteil  $n_s$  erwartet und beobachtet<sup>[59]</sup>.

Störungsmodelle 1. und 2. Ordnung der in diesem Abschnitt diskutierten Art finden sich in der Literatur weit verbreitet – beispielsweise für ungesättigte Kohlenwasserstoffe<sup>[28, 38, 41, 42, 60]</sup> (vgl. auch Abb. 13), deren Halogen-<sup>[61]</sup> oder Pseudohalogen-Derivate<sup>[62]</sup> sowie auch für gesättigte Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate<sup>[17, 63]</sup>. Die aus Zustands-Meßdaten – vor allem aus Ionisierungsenergien – gewinnbaren Parameter  $\alpha_X$  und  $\beta_{XY}$  sind auch in andere Modelle einsetzbar und daher von prognostischem Wert (6) bezüglich modell-erfaßter Moleküleigenschaften chemisch verwandter Verbindungen.

### 4.3. Computer-unterstützte Zustandsvergleiche

Die Frage „Rechnen oder Messen?“ wurde bereits in Abschnitt 1 mit einem Hinweis darauf beantwortet, wie erfolgreich und stimulierend sich gerade die Kombination beider erweist. Computer-Hilfe ist meist auch bei der Aufstellung von Modellen für Zustandsvergleiche nützlich, wobei ein Arsenal verschiedenartiger Verfahren<sup>[64]</sup> zur Verfügung steht – von der optimalen Parametrisierung von MO-Modellen aus einem Satz von Meßdaten<sup>[62, 63]</sup> über EHMO<sup>[65]</sup> (Extended Hückel MO) als einfachster  $\sigma$ -Rechenmethode<sup>[64]</sup> und die Vielzahl sogenannter semiempirischer Verfahren<sup>[64]</sup> wie CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) und INDO<sup>[34, 66]</sup> (Intermediate Neglect of Differential Overlap) oder MINDO<sup>[67]</sup> (Minimum Neglect of Differential Overlap) bis hin zu ab-initio-Rechnungen<sup>[64, 68]</sup>. Dabei wird z. B. in der HMO-Näherung<sup>[28, 42]</sup> statt der unvollständigen Störungs-Determinante vom Typ (3) stets die vollständige Säkular-Determinante<sup>[40]</sup> mit allen Zentren und allen Wechselwirkungen gelöst. Unerläßlich sind Rechen-Stützen erfahrungsgemäß bei Molekülen niedriger Symmetrie und in Sonderfällen, z. B. bei extremen Störungen<sup>[69]</sup> (Abb. 23).

Im PE-Spektrum des phenylsubstituierten Phosphor-Ylids vermißt man die charakteristische Benzol-Bande bei 9.25 eV (Abb. 23: gestrichelt), die der  $\pi_{as}$ -Ionisierung zuzuordnen wäre (Abb. 20 bis 22). Die vermutete extreme Störung des Benzol- $\pi$ -Systems durch das benachbarte „ylidische“ Kohlenstoff-Elektronenpaar  $n_C^e$  wird durch CNDO-Rechnungen deutlich gemacht (Abb. 23): Die computer-simulierte C—C-Verknüpfung der beiden Molekülhälften mit abgeschalteter  $\pi$ -Wechselwirkung hebt durch  $\sigma$ -Ladungsübertragung beide Benzol- $\pi(e_{1g})$ -Orbitale induktiv unterschiedlich an. Zusätzliche  $\pi$ -Aufspaltung führt zur endgültigen Sequenz der Molekülorbitale. Wie aus dem PE-Spektrum (Abb. 23) ersichtlich, ist der  $\pi_{as}$ -Mole-

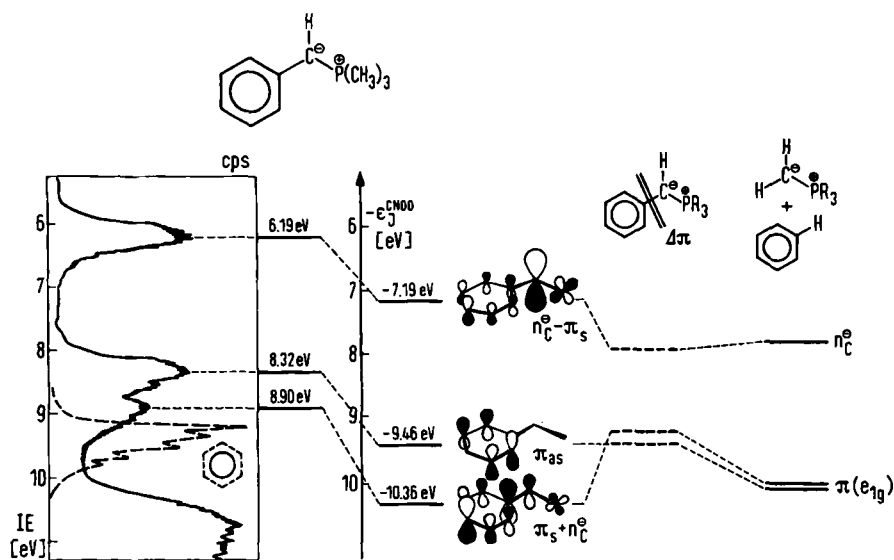
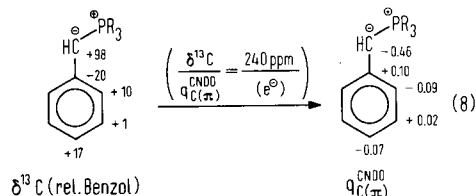


Abb. 23. Das PE-Spektrum des Benzyliden-trimethylphosphorans zeigt überraschend keine für Benzolderivate typische Bande bei 9.25 eV (----) mehr [69]. Dieser Befund läßt sich durch CNDO-Rechnungen wie folgt aufhellen: Verknüpft man die Teil-Systeme Benzol und Methylen-trimethylphosphoran, ohne  $\pi$ -Wechselwirkung ( $\Delta\pi$ ) zuzulassen, so wird eine beträchtliche Anhebung des  $\pi_s$ - und auch des  $\pi_{as}$ -Orbitals berechnet.  $\pi$ -Wechselwirkung mischt die Ausgangsorbitale  $n_C^e \pm \pi_s$  während  $\pi_{as}$  unverändert erhalten bleibt. Als Zuordnung der PE-Ionisierungsenergien ergibt sich  $IE_1(n_C^e - \pi_s)$ ,  $IE_2(\pi_{as})$  und  $IE_3(\pi_s + n_C^e)$ . Der durch das Orbital  $\pi_{as}$  repräsentierte Benzol-Radikalkationzustand ist daher durch den Ylid-Substituenten um  $9.25 - 8.32 = 0.93$  eV (!) stabilisiert worden.



külkation-Zustand durch das benachbarte Carbanion-Zentrum gegenüber Benzol um 0.9 eV stabilisiert worden – einer der stärksten bekannten Substituenteneffekte<sup>[2e]</sup>. Das durch CNDO-Simulation einer experimentell unzugänglichen Zwischenstufe aufgestellte Modell läßt sich durch Zustandsvergleiche mit weiteren Phosphor-Yliden absichern; die vom CNDO-Programm zusätzlich berechneten Ladungen  $q_{C(\pi)}^{CNDO}$  für die Benzyliden-Kohlenstoffatome korrelieren zufriedenstellend mit  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>[69]</sup>:



Wie das Störungs-Modell (Abb. 23) ausweist, wirkt der Phenylring als Acceptor und hilft, die benachbarte Carbanion-Ladung über das Ylid-Molekül zu verteilen.

Allgemein wurden und werden Zustandsvergleiche über computer-gestützte Störungs-Modelle vielfach dazu benützt, dominierende Effekte zu erkennen und gegebenenfalls als Modell-Parameter zu definieren – beispielsweise das Konzept der Wechselwirkungen „through space“ und „through bond“<sup>[39, 70]</sup> (vgl. auch Abb. 13<sup>[38]</sup>) oder von hyperkonjugativen Wechselwirkungen<sup>[2c, 71]</sup>. Die verwendeten Programme rechnen in der Regel weitere Vergleichsgrößen wie (8) aus. Unter diesen gilt besonderes Interesse den Gesamtenergien  $E_{\text{Gesamt}}$  und den Ladungen  $q_{\mu}$  an den einzelnen Zentren  $\mu$ ,

die sich z. B. in der HMO-Näherung aus den Beiträgen der einzelnen, jeweils  $b_j$ -fach besetzten Orbitale  $\psi_j$  zusammensetzen:

$$E_{\text{Gesamt}}^{\text{HMO}} = \sum_j b_j \epsilon_j$$

$$q_{\mu}^{\text{HMO}} = \sum_j b_j c_{j\mu}^2 \quad (b_j = 0, 1, 2) \quad (9)$$

Diese Größen werden in semiempirischen Rechenverfahren auf anderem Wege erhalten<sup>[34, 42, 64]</sup> und lassen sich in computer-unterstützten Störungsmodellen nutzbringend anwenden. Als Beispiel für die Ladungsverteilung  $q_{\mu}^{CNDO}$  wurden bereits Ylide<sup>[69]</sup> diskutiert (vgl. (8) und Abb. 23); die Verwendung von EHMO-Gesamtenergien soll eine Beschreibung der Käfig-Struktur von  $\text{S}_4\text{N}_4$ <sup>[72]</sup> illustrieren (Abb. 24).

Ausgangspunkt für eine Diskussion der  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Käfigstruktur<sup>[72]</sup> sind die Molekülorbitale des [8]Perimeters (Abb. 15). Störung durch S- und N-Potentiale hebt – bedingt durch die Lage der Knotenflächen – nur die Entartung des nichtbindenden Orbitalpaares auf. Jedes Stickstoffatom steuert ein, jedes Schwefelatom zwei  $\pi$ -Elektronen bei; das Einfüllen der insgesamt zwölf  $\pi$ -Elektronen ergibt einen reaktiven Triplett-Zustand mit zwei ungepaarten Elektronen. Ein stabiler Singulett-Zustand könnte erreicht werden, wenn zusätzliche Wechselwirkungen quer über den Ring das oberste Orbital unter das darunter befindliche Paar absenken (Abb. 24). Unter mehreren Deformationsmöglichkeiten besitzt nach EHMO-Berechnungen die  $D_{2d}$ -Struktur mit S—S-Bindungen die niedrigste Gesamtelektronen-Energie<sup>[72]</sup>. Dieses Rechenergebnis

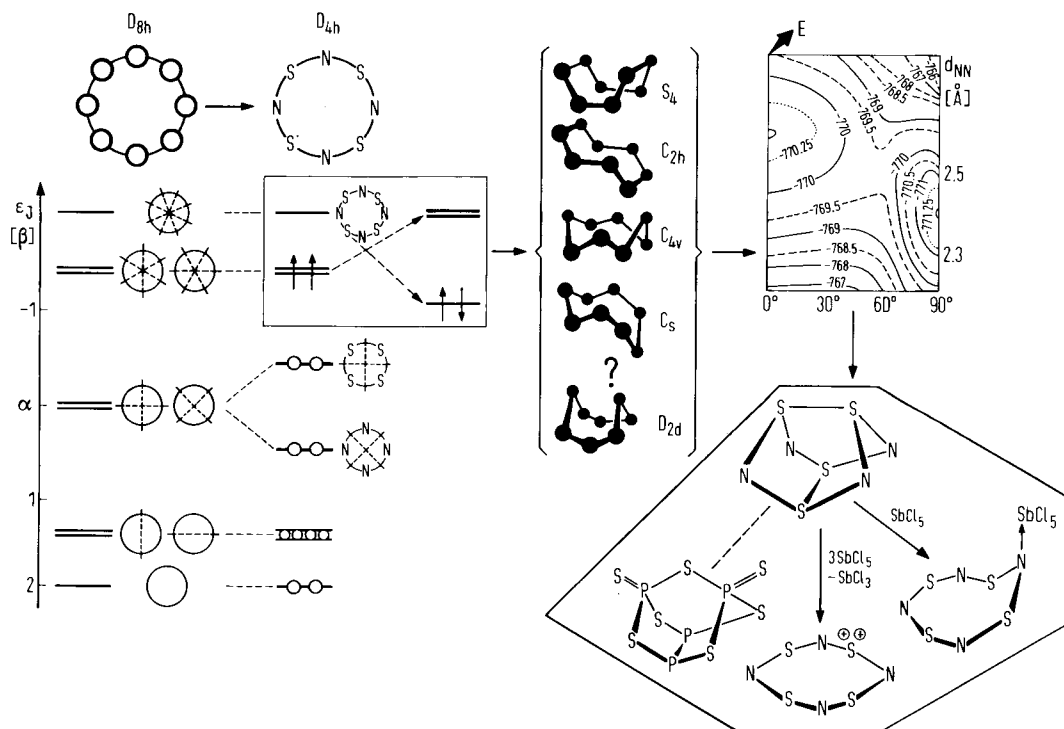
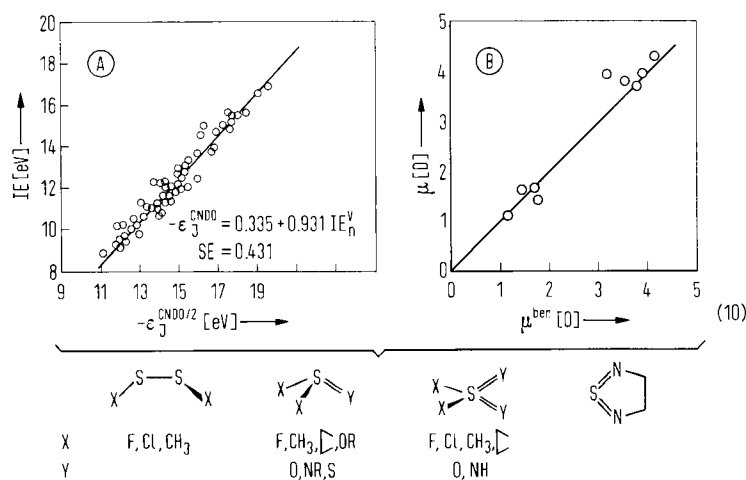


Abb. 24. Die MO-Beschreibung der dreidimensionalen Käfigstruktur von  $\text{S}_4\text{N}_4$  [72] beginnt mit dem isokonjugierten [8]-Perimeter (Abb. 15). Symmetrierniedrigung  $D_{8h} \rightarrow D_{4h}$  hebt durch verschiedenartige Störung 1. Ordnung (Abb. 20) lediglich die Entartung der Orbitale  $\epsilon_{4,5} = \alpha$  auf. Besetzung mit je 1 N- und 2 S-Elektronen zeigt, daß ein planares  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Molekül ein Diradikal sein müßte. Unter den zahlreichen Möglichkeiten einer Strukturverzerrung, die entweder die obersten Orbitale vertauscht oder aber die Entartung des zweitobersten Orbitalpaares aufhebt, kann qualitativ nur ungenügend differenziert werden. Berechnung einer Energie-Hyperfläche  $E_{\text{Gesamt}}^{\text{EHMO}}$  in Funktion der Abstände wie  $d_{\text{NN}}$  ergibt, daß ein  $D_{2d}$ -Käfig die stabilste  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Struktur sein sollte. Das Modell läßt sich auch auf andere Käfigmoleküle wie  $\text{P}_4\text{S}_7$  oder auf die Käfigöffnung durch Störung im  $\text{SbCl}_5$ -Addukt ausdehnen. Kürzlich [73] bewies eine Röntgen-Strukturanalyse, daß das Dikation  $\text{S}_4\text{N}_4^{2+}$  planar ist – wie es aus der Besetzung des Eigenwert-Schemas mit zwei Elektronen weniger erwartet wird.

stimmt mit der röntgenographisch ermittelten  $S_4N_4$ -Struktur überein. Das computer-unterstützte Störungs-Modell gilt auch für den Grundzustand anderer Käfig-Verbindungen wie  $P_4S_7$ , wobei die P—P-Verknüpfung einen größeren Abstand ermöglicht, und gestattet es, weitere Moleküleigenschaften zu begreifen: So erzeugt Addition der Lewis-Säure  $SbCl_5$  eine hinreichende große Störung, um eine Öffnung zum Singulett-Grundzustand zu stabilisieren<sup>[72]</sup> (Abb. 24). Aus dem MO-Modell<sup>[72]</sup> wurde 1970 für das Dikation  $S_4N_4^{2+}$  eine planare Struktur vorausgesagt – in voller Übereinstimmung mit der vor kurzem publizierten Röntgen-Strukturanalyse<sup>[73]</sup>.

Mit Bedacht zielten die bisher angeführten Beispiele nicht darauf ab, die Meßdaten durch Rechenwerte numerisch bestmöglich zu reproduzieren (Abb. 1), sondern sollten für den Zustandsvergleich zwischen chemisch verwandten Verbindungen einen Einblick in das dynamische Verhalten des betreffenden Moleküls unter dem Einfluß von Störungen vermitteln. Vollständigkeitshalber ist jedoch darauf hinzuweisen, daß die Gegenüberstellung von Meßdaten und Modell-Größen nicht nur oftmals deren Parametrisierung erlaubt (vgl. z. B. Abb. 13 und (3), Abb. 17, 21 oder 22), sondern bei berechneten Modell-Größen häufig zu signifikanten Korrelationen führt, die innerhalb ihrer Zuverlässigkeitsgrenzen Prognosen ermöglichen. Worauf dabei zu achten ist, sollen hier simultane Korrelationen der Energie  $-\epsilon_J^{CND0}/IE_n^V$  nach *Koopmans* (2) und von Dipolmomenten  $\mu^{ber}/\mu^{exp}$  erläutern, die sich über 15 Schwefelverbindungen vier verschiedener Typen mit teils extremen Substituenten (F) und teils extremer Ringspannung ( $\neq$  CSC bis ca.  $50^\circ$ ) erstrecken<sup>[74]</sup>:



Die Regressionsgerade der Koopmans-Korrelation (10: A) geht weder durch den Ursprung, noch besitzt sie die Steigung 1, und ihre Standardabweichung ist relativ groß. Die bekannten Gasphasen-Dipolmomente sind den berechneten direkt gegenübergestellt, die Regressionsgerade (10: B) der Steigung 1 geht durch den Ursprung. Mit den genannten Einschränkungen<sup>[28]</sup> ergeben beide Korrelationen zusammengekommen, daß die verwendete Rechenmethode sich zur Interpretation sowie zur Prognose modell-erfaßter Eigenschaften solcher Schwefelverbindungen eignet. Nachdrücklich gewarnt sei jedoch vor allen zufälligen numerischen Übereinstimmungen, die auf einzelnen „hit and run“-Rechnungen ohne umfangreichen Test ihrer Zuverlässigkeitsgrenzen (10) beruhen, oder bei denen hausgemachte, d. h. mehr oder weniger willkürlich definierte Größen wie „Aromatizität“ mit irgendwelchen berechneten Zahlen belegt werden [47].

Zusammenfassend halten wir fest:

*Molekülorbital-Modelle ermöglichen durch die in ihnen enthaltenen Konzepte (Topologie, Symmetrie), durch die in sie einzusetzenden Größen (Potentiale, Elektronenanzahl) und durch ihre Flexibilität (Störung) einen vielfältigen und stimulierenden Überblick über Verbindungstypen und über Verbindungsklassen.*

## 5. Grenzen der Beschreibung von Molekülzuständen mit Molekülorbitalen

Gemessene Molekülzustands-Daten und berechnete Molekülorbital-Größen lassen sich vielfältig miteinander in Beziehung setzen: Energiedifferenzen wie Ionisierungs- oder Anregungsenergien können mit Eigenwerten (vgl. (2), (10) oder Abb. 10, 13, 17, 18) oder deren Differenzen (vgl. Abb. 14, 20, 21, 22) verglichen werden. Ladungsänderungen wie ESR-Spinpopulationen oder infolge von Substituentenstörungen lassen sich mit quadrierten Eigenfunktionen korrelieren (vgl. (5), (7) oder Abb. 12, 16, 20, 21). Darüber hinaus ermöglichen es aufsummierte Größen wie Gesamtenergien oder Gesamtladungen (9), zahlreiche weitere Moleküleigenschaften wie Strukturen (Abb. 24), Dipolmomente (10) oder NMR-Signalverschiebungen (8) zu diskutieren. Hierbei führt abnehmende Durchschaubarkeit jedoch häufig an die Grenzen der einfach handhabbaren MO-Modelle. Jenseits davon ist die Molekülzustandsbeschreibung ausgehend von Molekülorbitalen durch die Theoretische Chemie weit vorangetrieben worden – bis hin zur Spektrenreproduktion für kleine Moleküle (Abb. 1).

In welchen Fällen empfiehlt sich für den quantenchemischen Normalkonsumenten Vorsicht und Kontaktaufnahme mit einem Theorieproduzenten?

Die Grundlage aller hier bisher vorgestellten MO-Modelle ist, daß sich die Verteilung oder Bewegung eines Elektrons jeweils im zeitlich gemittelten Feld der Atomkerne sowie der restlichen Elektronen eines Moleküls erfassen läßt (1). Derartige Einelektronen-MO-Modelle beschreiben Eigenschaften von Molekülen in einem bestimmten Zustand ausgehend von jeweils einer einzigen Elektronenkonfiguration (11), so z. B. alle Radikalkation-Zustände nach *Koopmans* mittels eines einzigen Satzes von Molekülorbitalen (Abb. 25).

Abschließend sollen die eingeschränkte Anwendbarkeit sowie einige Erweiterungsmöglichkeiten von Einelektronen-MO-Modellen an wichtigen Aspekten verdeutlicht werden: Änderungen der elektronischen Energie mit oder ohne Ände-

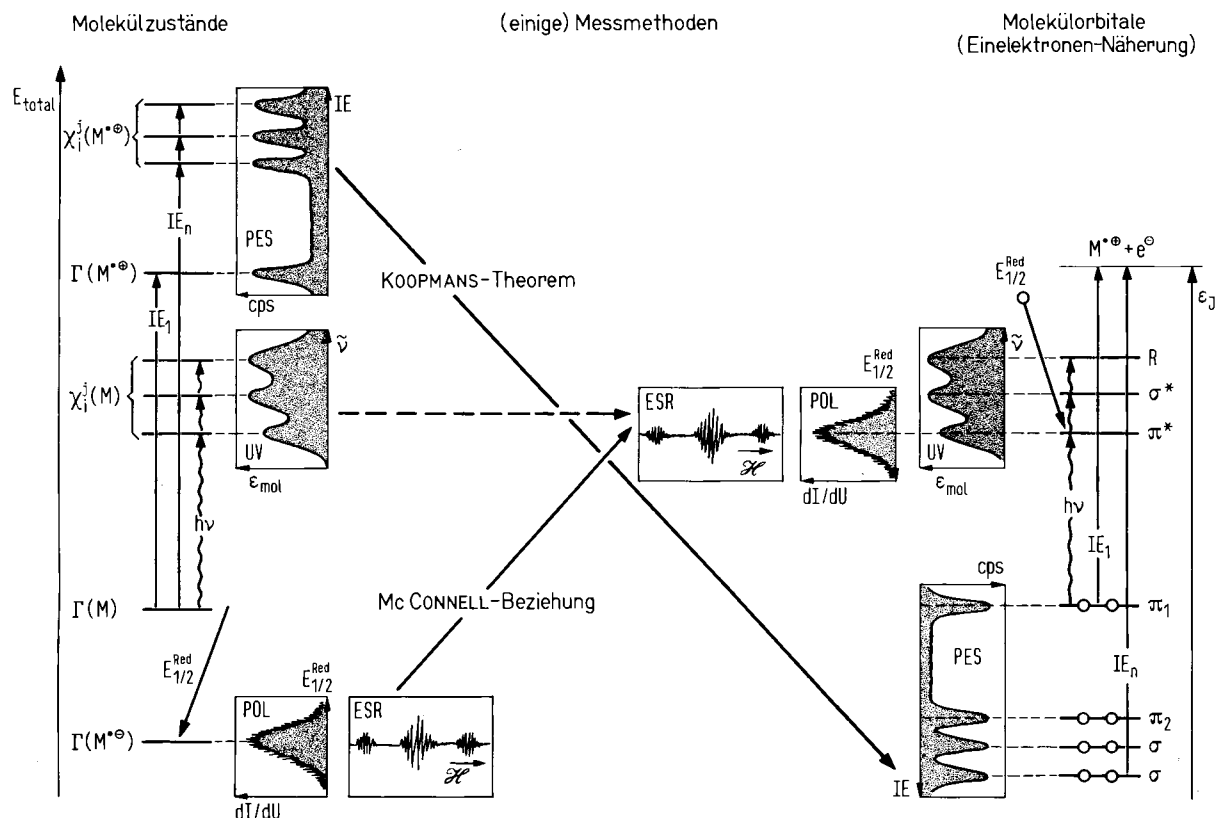
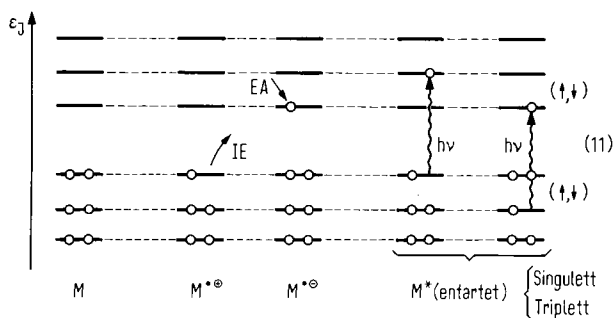


Abb. 25. Energiedifferenzen zwischen sowie die Ladungsverteilung in den verschiedenen Zuständen eines Moleküls lassen sich mit zahlreichen Meßmethoden bestimmen, von denen einige angeführt sind (vgl. Abb. 3). Die Interpretation der Meßdaten mit Eielektronen-MO-Modellen basiert auf der Voraussetzung, die z. B. dem Koopmans-Theorem  $IE_n^* = -\epsilon_j^{SC1}$  (2) oder der McConnell-Beziehung  $a_{\mu\chi} = |Q|c_{j\mu}^2$  zugrunde liegt, nämlich, daß die Elektronenverteilung jeweils mit einer einzigen Elektronenkonfiguration erfaßt werden kann. Ionisierungsenergien oder Halbstufen-Reduktionspotentiale können dann mit dem Eigenwert  $\epsilon_j$ , ESR-Kopplungskonstanten mit den Quadraten der Orbitalkoeffizienten  $c_{j\mu}^2$  an den Zentren  $\mu$  des nunmehr einfach besetzten Molekülorbitals  $\psi_j$  vom Typ  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\pi^*$ ,  $\sigma^*$  oder  $R$  verglichen werden. In einigen (wenigen) Fällen lassen sich UV-Anregungsenergien  $\Delta E = h\nu$  mit den Eigenwertdifferenzen  $\Delta\epsilon_j$  zwischen Start- und Zielorbital erfassen (vgl. Abb. 14). Die Überschneidungen ( $\rightarrow$ ) der einzelnen Korrelationen machen Grenzen der Zustandsbeschreibung mit Eielektronen-MO-Modellen deutlich.

rung der Elektronenzahl, bei strukturellen Änderungen oder Reaktionen sowie bei der Beschreibung relativ großer Moleküle mit geringer Symmetrie.

### 5.1. Änderungen der elektronischen Energie bei Änderung der Elektronenzahl

Die Eielektronen-MO-Modelle für Moleküle  $M$  mit abgeschlossenen Elektronenschalen im Grundzustand (11:  $M$ ) ermöglichen im allgemeinen auch, die Eigenschaften von Radikationen (11:  $M^{\bullet\oplus}$  und  $M^{\bullet\ominus}$ ) mit geänderter Elektronenzahl zu erfassen (Abb. 25). Zahlreiche Korrelationen von verschiedenartigen Meßdaten mit berechneten Größen des jeweils einfach besetzten Molekülorbitals belegen<sup>[27, 28, 42–44]</sup>, daß die Elektronenverteilung häufig mit einer einzigen Elektronenkonfiguration (11:  $M^{\bullet\oplus}$  und  $M^{\bullet\ominus}$ ) zufriedenstellend beschrieben werden kann.



Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Eielektronen-Näherungen ist nicht nur eine vergleichbare Molekülstruktur, sondern auch, daß die Änderungen in der Ladungsverteilung (Relaxation) und in den voneinander abhängigen Elektronenbewegungen (Korrelation) in summa<sup>[15b]</sup> vernachlässigt werden können. So bleibt bei der in ca.  $10^{-16}$  s verlaufenden vertikalen Ionisierung (vgl. Abb. 4: HBr-Potentialkurven) die Molekülstruktur weitestgehend konstant, und die bei einer bestimmten Rechenmethode auftretenden Abweichungen vom Koopmans-Theorem werden umso geringer sein, je weniger sich Ladungsverteilung und Elektronenkorrelation beim Ionisationsvorgang ändern<sup>[33]</sup>. Eine weit bessere Übereinstimmung mit den Meßdaten liefern die eingangs erwähnten Mehr-elektronen-Näherungslösungen der Schrödinger-Gleichung (vgl. Abb. 1), bei denen die Gesamtenergien der einzelnen Zustände getrennt berechnet und gemäß (2) voneinander subtrahiert werden: Rechengrößen  $\Delta E_{\text{total}}$  und vertikale Ionisierungsenergien  $IE_n^*$  differieren in der Regel um weniger als  $\pm 0.3$  eV<sup>[3–7]</sup>. Eine Anwendung dieser hochgezüchteten Methoden insbesondere auf größere Moleküle wird allerdings zunächst Theoretikern vorbehalten bleiben.

### 5.2. Änderung der elektronischen Energie ohne Änderung der Elektronenzahl

Ionisierungen lassen sich – wie viele unserer Beispiele (Abb. 10, 13, 18, 21 oder 23) zeigen – in der Regel ausgehend von einer einzigen Elektronenkonfiguration (11:  $M^{\bullet\oplus}$ ) mit einem

der sogenannten kanonischen Orbitale<sup>[64]</sup> beschreiben, welche der Molekülsymmetrie angepaßt sind und Koopmans-Theorem (2) genügen. Das erzeugte Elektronenloch kann so nach dem Orbitaltyp charakterisiert und die Elektronenwechselwirkung näherungsweise als unverändert betrachtet werden. Für Anregungen, bei denen die Elektronenzahl konstant bleibt, also keines der Elektronen abgespalten wird, ist eine solche Zustandsbeschreibung ausgehend von nur einer Elektronenkonfiguration (11: M) im allgemeinen unzureichend (Abb. 26).

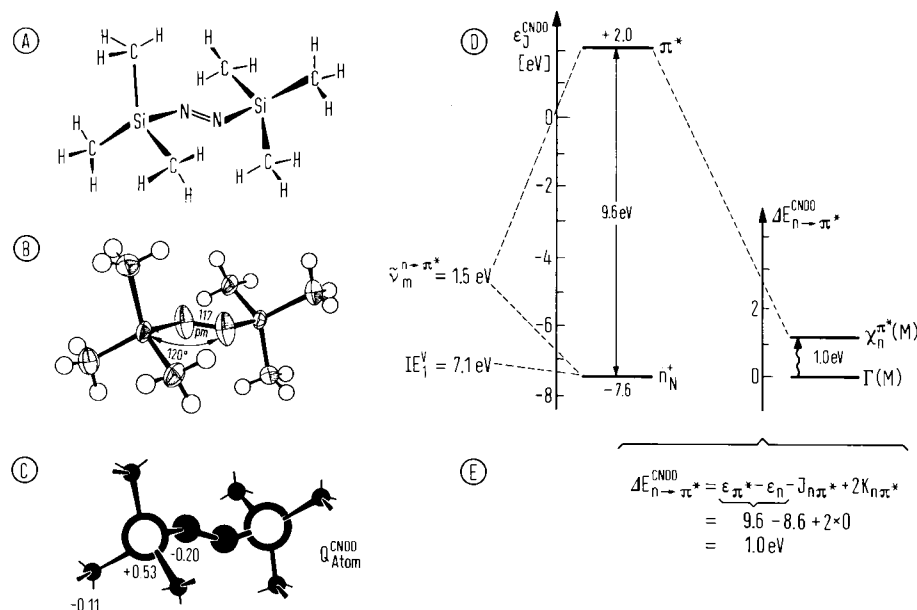


Abb. 26. Bis(trimethylsilyl)diimin (A) ist eine blaue (!) Azoverbindung [76], deren langwellige  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande am Rande des IR-Spektralbereiches erscheint, die eine erste Ionisierungsenergie von nur 7.1 eV aufweist und deren ungewöhnlich kurzer NN-Bindungsabstand (B) nur 117 pm beträgt (Azobenzol 125 pm,  $N \equiv N$  111 pm). Die MO-Beschreibung zeigt anhand der Ladungen  $Q_{\text{Atom}}$  (C), daß Silicium ( $Q_{\text{Si}}^{\text{CND0}} = +0.53$ ) als starker Elektronendonator gegenüber dem Stickstoff ( $Q_{\text{N}}^{\text{CND0}} = -0.20$ ) wirkt. Die CND0-Rechnungen geben auch die erste Ionisierungsenergie  $IE_1^{\text{CND0}} = 7.1$  eV (D) zufriedenstellend wieder; der Eigenwert des obersten besetzten Orbitals  $\epsilon_{30}^{\text{CND0}}$  beträgt  $-7.6$  eV. Die  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie  $E_{n \rightarrow \pi^*}^{\text{CND0}} = 1.5$  eV kann dagegen nicht mit dem Abstand  $\Delta\epsilon = 9.6$  eV zum untersten unbesetzten  $\pi^*$ -Orbital in Beziehung gebracht werden. Erst nach näherungsweise Berücksichtigung der veränderten Elektronenwechselwirkung [77], die sich in einem großen Coulomb-Term  $J_{n\pi^*}$  ausdrückt, läßt sich die  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie mit  $\Delta E_{n \rightarrow \pi^*}^{\text{CND0}} = 1.0$  eV ungefähr numerisch reproduzieren (E).

Wie im Falle des blauen Bis(trimethylsilyl)diimins<sup>[76]</sup> (Abb. 26) werden von MO-Berechnungen die Ionisierungsenergien über das Koopmans-Theorem (2) zumeist befriedigend erfaßt, die Anregungsenergien dagegen im allgemeinen erst bei Berücksichtigung der veränderten Elektronen-Wechselwirkung – hier näherungsweise der Elektronenabstoßung durch Coulomb-Terme  $J$  und von Spinpaarungseffekten durch Austausch-Terme  $K$ <sup>[77]</sup>.

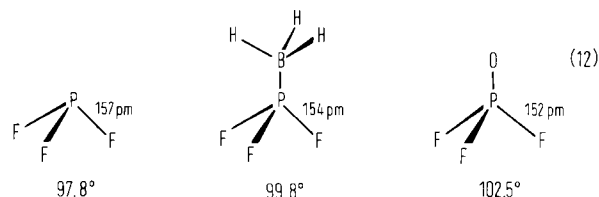
Allgemein eignen sich Einelektronen-MO-Näherungen, d. h. solche, die Elektronen als voneinander unabhängig behandeln, nicht zur Beschreibung elektronen-angeregter Zustände  $\chi_i^{\text{el}}(M)$  neutraler Moleküle; einfache Regressionen zwischen UV-Maxima und Eigenwert-Differenzen wie z. B. in Abbildung 14 sind daher Ausnahmen für bestimmte Anregungszustände bestimmter Verbindungsreihen<sup>[28, 44]</sup>. So können mit einer einzigen Elektronenkonfiguration weder die Energiedifferenzen zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen (11:  $\uparrow\downarrow$  und  $\uparrow\uparrow$ ) noch die unterschiedlichen Anregungsenergien zu solchen Zuständen gleicher Symmetrie (11:  $h\nu \neq h\nu'$ ), für die ohne Konfigurations-Mischung Entartung vorausgesagt würde, erfaßt werden<sup>[31, 32, 44, 78, 79]</sup>. Auch zahlreiche andere experimentelle

Befunde wie negative Spindichten (Abb. 12) lassen sich nur bei Einschluß von Elektronen-Wechselwirkung diskutieren.

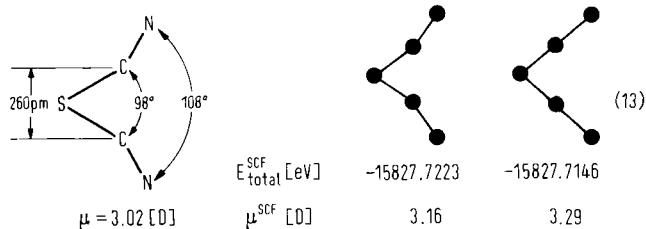
### 5.3. Änderungen der elektronischen Energie bei Änderung der Molekülstruktur

In der Regel gehen Molekülorbital-Modelle von vorgegebener und unveränderter Molekülgeometrie aus – oftmals eine unzulässige Annahme<sup>[37]</sup>. Bekannt ist vielmehr, daß sich die

Struktur sowohl beim Übergang in einen anderen Molekülzustand (Abb. 5, 6, 7, 12 oder 24) als auch in Reihen chemisch eng verwandter Verbindungen (vgl. z. B. Abb. 11) ändern kann. Zur Diskussion möglicher Änderungen bewährt sich in vielen Fällen das „Elektronenpaar-Abstoßungs“-Modell nach Gillespie<sup>[80]</sup>; so lassen sich in der Reihe



FPF-Winkelaufweitung und FP-Bindungsverkürzung durch einen auch PE-spektroskopisch erkennbaren, zunehmenden Elektronenabzug  $F \rightarrow P$  erklären<sup>[2e]</sup>. Eine genaue Berechnung von Zustandsgeometrien gelingt, da hier Differenzen großer Energiebeträge  $\Delta E_{\text{total}}$  zu bilden sind, nur mit erheblichem Rechenaufwand. Illustrativ ist die S—C—N-Abknickung in  $S(CN)_2$ <sup>[81]</sup>:



Wie ersichtlich wird die mikrowellen-spektroskopisch bestimmte  $S(CN)_2$ -Struktur sowie das Dipolmoment von der ab-initio-Rechnung mit einer umfangreichen Basis<sup>[81]</sup> befriedigend wiedergegeben; die leichte SCN-Abknickung läßt sich auf die berechnete Elektronendichte zwischen den beiden Kohlenstoffatomen zurückführen. Andererseits zeigen die nur geringen Unterschiede der Gesamtenergie bei Abknickung (13:  $\Delta E_{\text{total}}^{\text{SCF}} = 0.0077 \text{ eV}$ ), welche Vorsicht gegenüber numerischen Angaben z. B. aus semiempirischen Rechenverfahren angebracht sein kann.

Bei mehratomigen Molekülen ist zur Strukturermittlung über das Minimum der Gesamtenergie die Berechnung einer mehrdimensionalen Hyperfläche erforderlich; die prohibitiven Kosten versucht man z. B. durch Vorgabe einiger Koordinaten, durch Verwendung schnellaufender Rechenprogramme sowie durch Koordinatenoptimierung zu umgehen (Abb. 27).

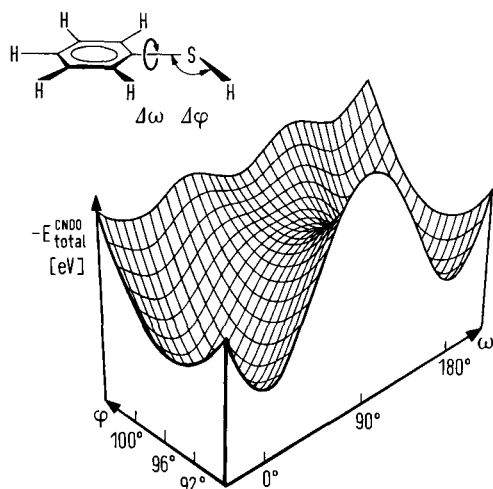


Abb. 27. Die Gesamtenergie-Hyperfläche für die SH-Rotation in Thiophenol [82] ist aus  $17 \times 35 = 595$  einzelnen CNDO-Rechnungen zusammengesetzt. Zusätzlich zur Drehung um die CS-Achse ( $\Delta\omega$ ) sind auch Auslenkungen  $C-S-H$  ( $\Delta\phi$ ) insbesondere beim Passieren der *ortho*-Wasserstoffatome des Benzolrings berücksichtigt. Man erkennt, daß außer für ebene Anordnungen ( $\omega = 0^\circ$  und  $180^\circ$ ) keine weiteren Minima der CNDO-Gesamtenergie auftreten.

Die aus 595 einzelnen CNDO-Rechnungen komponierte Gesamtenergie-Hyperfläche für die SH-Rotation um die CS-Achse in Thiophenol<sup>[82]</sup> (Abb. 27), welche zusätzlich Auslenkungen  $C-S-H$  berücksichtigt, erforderte auf einer mittelgroßen Rechanlage ca. 2 h Rechenzeit. Ihr ist zu entnehmen, daß neben den Minima der Gesamtenergie bei planarer Anordnung keine andere Konformation energetisch bevorzugt ist. Trotz Vorbehalten gegenüber einzelnen numerischen Resultaten aus semiempirischen Rechenverfahren sollte ein derartiger Vergleich von Gesamtenergien die energetisch bevorzugten Konformere in der Regel korrekt wiedergeben.

#### 5.4. Spezialfall: Molekülreaktionen

Wie im vorigen Abschnitt skizziert, können Geometrieänderungen von Molekülen oft dadurch zufriedenstellend angenä-

hert werden, daß man punktweise die Gesamtenergien berechnet und vergleicht. An der Berechnung solcher Hyperflächen auch für Molekülreaktionen wird derzeit vielerorts intensiv gearbeitet<sup>[13, 83, 84]</sup>. Eine von vielen Voraussetzungen ist dabei, daß über den detaillierten Reaktionsablauf experimentelle Informationen z. B. aus Molekularstrahl-Experimenten<sup>[83]</sup> vorliegen oder aber plausible Annahmen möglich sind wie z. B. für die vermutlich intramolekularen Isomerisierungen der Verbindungen  $S_2X_2$ <sup>[74]</sup> (Abb. 28).

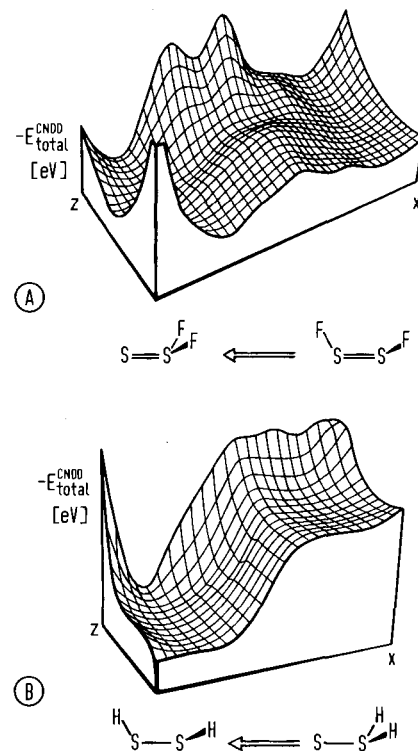


Abb. 28. Die beiden Isomere  $FSSF$  und  $F_2SS$  können einzeln dargestellt werden; von ihnen ist  $F_2SS$  thermodynamisch stabiler. Dieser Sachverhalt wird – wie auch PE-Ionisierungsenergien (10: A) oder Dipolmomente (10: B) – von CNDO-Rechnungen wiedergegeben. Hiervon ausgehend läßt sich die Isomerisierungs-Hyperfläche  $FSSF \rightleftharpoons F_2SS$  (A) unter Annahme einer intramolekularen 1,2-Fluorverschiebung annähern: Bei festgehaltenem  $FSS$ -Fragment wandert das zweite Fluoratom entlang der  $SS$ -Achse  $x$  durch 12 Querschnittsflächen  $z$  mit je 144 Durchstoßpunkten. Die Geometrie wird nur in der Umgebung der Minima vollständig optimiert, Konfigurations-Wechselwirkung vernachlässigt. Die aus 1728 CNDO-Gesamtenergien zusammengesetzte Hyperfläche läßt deutlich das energetisch bevorzugte Potential der Isomerisierung erkennen. Nahe dem Sattelpunkt wird ein flaches Minimum für eine nahezu planare Dreiring-Anordnung  $F-S-S-F$  berechnet. Die CNDO-

Gesamtenergie für das stabilere Isomer  $F_2SS$  ist nur wenig negativer als die für  $FSSF$ ; zwischen ihnen findet man eine relativ hohe Barriere.

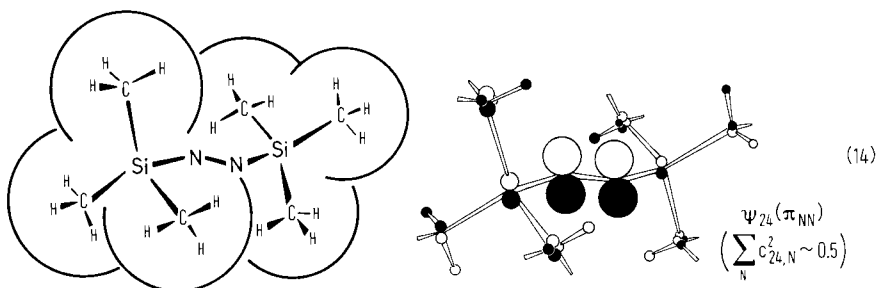
Für das System  $H_2S_2$  – und analog auch für  $Cl_2S_2$  [74] – weisen analoge Hyperflächen jeweils das  $XSSX$ -Isomer mit der Symmetrie  $C_2$  als das thermodynamisch sowie kinetisch stabile aus.

Für die Isomerisierungen  $XSSX \rightleftharpoons X_2SS$  folgt aus den berechneten Hyperflächen<sup>[74]</sup> (Abb. 28) unter den vorgegebenen Annahmen und Vereinfachungen in voller Übereinstimmung mit der experimentellen Erfahrung: Beide  $F_2S_2$ -Isomere müssen isolierbar sein,  $F_2SS$  ist stabiler als  $FSSF$ , und in den Systemen  $H_2S_2$  oder  $Cl_2S_2$  sollte jeweils nur das Isomer  $HSSH$  bzw.  $ClSSCl$  existenzfähig sein.

Was kann allgemein über Reaktionen zwischen Molekülen mittlerer Größe  $K_X L_M + R_S T_1 \rightarrow$  ausgesagt werden? Wie finden beispielsweise die erfolgreichen Stöße in der Gasphase statt? Welche Struktur weist der Molekül-Stoßkomplex am Sattelpunkt maximaler Energie auf? Existieren Zwischenprodukte? Wie ändert sich das Reaktionsgeschehen mit der Umge-

bung, z. B. im Lösungsmittel oder am Katalysator? Hier sind noch viele Fragen experimentell zu klären<sup>[83]</sup> – unabhängig von der weiteren Entwicklung geeigneter Rechenverfahren<sup>[83, 84]</sup> (Abb. 2).

In diesem Zusammenhang sei auf einige Ansätze zur Beschreibung von Reaktionsabläufen hingewiesen: So lassen sich



durch Vergleich von Röntgen-Strukturanalysen Auskünfte über miteinander gekoppelte Änderungen von Molekülstrukturen wie Abwinkelung in Funktion des Abstandes gewinnen<sup>[85]</sup>, der „Hyperraum“  $H_2 + H^+$  ist bereits genau berechnet worden<sup>[84]</sup>, ab-initio<sup>[68, 83]</sup> und MINDO/NDDO-Verfahren<sup>[67, 83]</sup> wetteifern<sup>[86, 87]</sup> z. B. bei der Berechnung von Kohlenwasserstoff-Reaktionen, ein qualitatives anschauliches Modell für Reaktionen aus Singulett- und Triplett-Anregungszuständen<sup>[88]</sup> erweist sich als nützlich<sup>[123]</sup>, und nicht zuletzt haben die auf Konfigurations-Diagramme<sup>[89]</sup> gestützten Orbital-symmetrie-Regeln von Woodward und Hoffmann<sup>[90]</sup> weite Anwendung in der organischen Chemie gefunden<sup>[91]</sup>.

### 5.5. Große Moleküle geringer Symmetrie

Eine weitere Einschränkung für MO-Modelle besteht darin, daß für Moleküle mit mehr als 15 bis 20 Atomen und mit

Strukturen von geringer Symmetrie im allgemeinen keine charakteristischen Molekülorbitale erhalten werden. Insbesondere eng benachbarte (kanonische<sup>[75]</sup>) Orbitale gleicher Symmetrierasse sind dann meist stark gemischt. Beispielsweise wird für das 28atomige Bis(trimethylsilyl)diimin (Abb. 2) als siebentoberstes von 30 besetzten Molekülorbitalen berechnet:

Obwohl das Molekülorbital  $\psi_{24}$  die  $\pi_{NN}$ -Bindung zu repräsentieren scheint, betragen seine Anteile an den Stickstoff-Zentren  $\sum_N c_{24,N}^2$  insgesamt nur etwa 50%<sup>[76]</sup>. Zur Zustandsbeschreibung derartiger Moleküle sind aufsummierte Größen wie die Gesamt-Atomladungen (9) oft besser geeignet. So lassen sich für Azoverbindungen wie Bis(trimethylsilyl)diimin (Abb. 26) die berechneten hohen, durch Si→N-Polarisierung verursachten Elektronendichten in der NN-Bindung mit den niedrigen ersten Ionisierungsenergien korrelieren<sup>[76]</sup>.

Hier wird zugleich eine Grenze erreicht, von der an eine unmittelbare qualitative Diskussion von Molekülzuständen manche Vorteile bietet. Zum Beispiel werden für die 66- bzw. 72atomigen Ethylen- und Benzol-Derivate (Abb. 29) wegen ihrer identischen Substitutionsmuster von jeweils vier tetraedrisch umhüllenden  $(H_3C)_3SiCH_2$ -Gruppen und wegen der vorzüglichen Stabilisierung der angenähert kugelförmigen Ra-

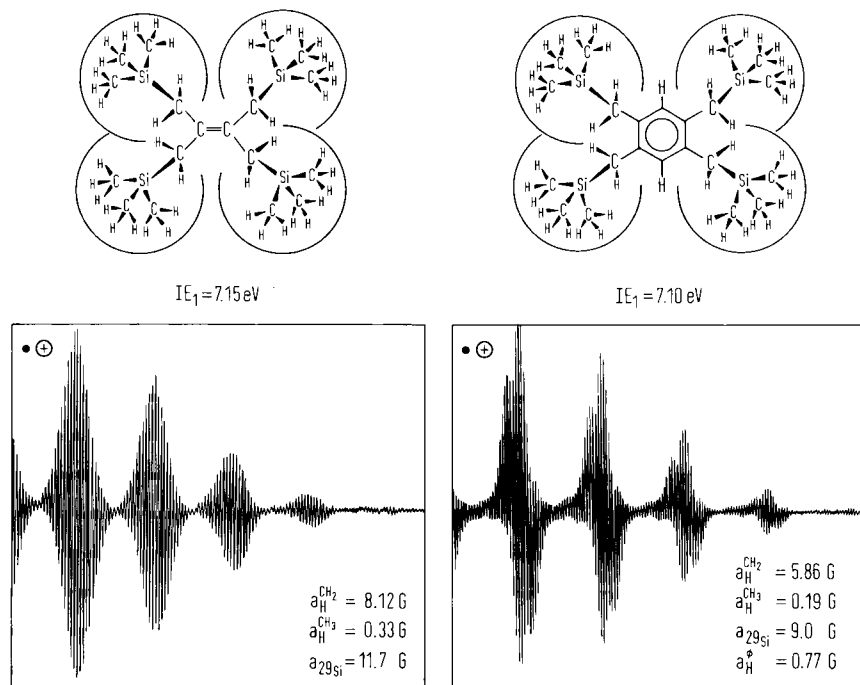


Abb. 29. In den tetrakis(trimethylsilylmethyl)substituierten Ethylen- und Benzol-Derivaten  $C_{18}H_{44}Si_4$  und  $C_{22}H_{44}Si_4$  weisen die zentralen  $\pi$ -Systeme eine gleichartige Umhüllung durch vier  $(H_3C)_3SiCH_2$ -Gruppen auf. Die PE-spektroskopisch bestimmten Energiedifferenzen zwischen den Grundzuständen von Neutramolekül und Radikalkation betragen übereinstimmend 7.10 und 7.15 eV [92]. Ihre linienreichen (1850 bzw. 1998) ESR-Spektren sind vom Nonett der Methylenprotonen gekennzeichnet, wovon je fünf Signalgruppen ab Spektrenmitte abgebildet sind. Auch die Kopplungskonstanten für die 36 Methylenprotonen  $a_{H^{CH_2}}$ , für das  $^{29}Si$ -Dublett ( $I_{^{29}Si} = 1/2$ , Häufigkeit 4.70%) und die Phenylprotonen  $a_H^$  lassen sich durch Spektrensimulation bestätigen [92]. Wie ersichtlich nehmen  $a_{H^{CH_2}}$  und  $a_{^{29}Si}$  beim Übergang vom Ethylen- zum größeren Benzol-Derivat ab, ein weiteres Indiz für die vollständige Delokalisation des ungepaarten Elektrons über das gesamte Molekül.

dikalkationen ähnlich niedrige erste Ionisierungsenergien und infolge der vollständigen Delokalisation des Elektronenloches über das Molekül ähnliche kopplungsreiche ESR-Spektren erwartet: Bei Oxidation in Gasphase und in Lösung<sup>[9,21]</sup> werden – unabhängig vom eingebauten  $\pi$ -System Ethylen oder Benzol – für die gleichartig substituierten Moleküle  $[(H_3C)_3SiCH_2]_2-\pi-[CH_2Si(CH_3)_3]_2$  vergleichbare 1. Ionisierungsenergien und Radikalkation-Spinpopulationen beobachtet (Abb. 29). Für eine Zustandsbeschreibung mit Molekülorbitalen nach herkömmlichen Verfahren sind die Verbindungen bereits sehr groß; doch bietet sich auch in diesem Fall – wie in den Diskussionen der Abschnitte 5.1 bis 5.4 – eine Erweiterungsmöglichkeit an, z. B. durch Übertragung von Rechenmethoden für Festkörper.

## 6. Bilanz und Ausblick

Die aus der Fülle für diesen Bericht ausgewählten Beispiele sollen insgesamt die Aussage bestätigen:

*Chemische Bausteine mit definierter Struktur und charakteristischen Eigenschaften sind Moleküle in bestimmten Zuständen, welche sich durch ihre Energie und ihre Ladungsverteilung kennzeichnen lassen. Das bisher beste Modell zu ihrer Beschreibung sind Molekülorbitale. Diese eignen sich insbesondere dazu, einander entsprechende Molekülzustände chemisch verwandter Verbindungen zu vergleichen. Dabei ermöglichen die in ihnen enthaltene Topologie und Symmetrie, die in sie einzusetzenden Potentiale und Elektronenzahlen und ihre Flexibilität gegenüber Störungen einen vielfältigen und stimulierenden Überblick über weite Bereiche der Chemie.*

Auf welche Weise werden Molekülzustände wohl in 10 Jahren interpretiert werden? Vor 10 Jahren wurde gerade begonnen, mit Photoelektron-Spektren und All-Elektronen-Berechnungen den damals noch weißen Fleck der  $\sigma$ -Molekülgerüste auf der chemischen Landkarte auszufüllen. Wieder und wieder haben sich in der Vergangenheit MO-Modelle bei der Interpretation neuer Meßdaten bewährt – vor etwa 20 Jahren in der gerade entwickelten ESR-Spektroskopie wie erst kürzlich in der neuartigen chemischen Anwendung der Elektronen-Transmissions-Spektroskopie. Präparative Anregungen durch MO-Modelle belegen die zahlreichen Arbeiten, welche von der Stabilität cyclischer Verbindungen mit  $(4N+2)$  Elektronen oder von der Orbitalsymmetrie bei konzertierten Reaktionen ausgehen. Die lawinenartig angewachsene Anwendung von MO-Modellen in den letzten 15 Jahren ist eines der klassischen Beispiele für den Einfluß von Großrechnern in den Naturwissenschaften, und bereits die nächste Computer-Generation kann erneut wesentliche Impulse für die Weiter- und Neuentwicklung von Rechenmethoden bringen.

Nicht zuletzt bieten MO-Modelle angesichts der zunehmenden Komplexität und der ungemein schnellen Expansion der chemischen Wissenschaft eine der Möglichkeiten, allgemeines Verständnis und Überblick zu gewinnen und zu behalten.

*Dank sagen möchte ich Professor Edgar Heilbronner, der mich in das „HMO-Modell und seine Anwendung“ einführte. Die zitierten eigenen Beiträge wären nicht möglich gewesen ohne das Engagement tüchtiger Mitarbeiter, hervorgehoben seien Dr. Hartmut Alt (+), Dr. Hans Seidl, Dr. Bahman Solouki, Dr. Klaus Wittel, Dr. Gerhard Wagner, Dr. Herbert Stafast,*

*Dr. Walter Enßlin, Georg Brähler, Wolfgang Kaim, Shamsher Mohmand, Karl-Alexander Ostoj-Starzewski und Abbas Tabatabai. Großzügig gefördert wurden unsere Arbeiten von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, der Hoechst AG, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Max-Buchner-Stiftung und der Stiftung Volkswagenwerk. Die wissenschaftlichen Kontakte mit zahlreichen Kollegen wirkten stets stimulierend; für Hinweise und kritische Diskussionsbemerkungen danke ich besonders Prof. E. Heilbronner, Dr. K. Wittel, Prof. G. Binsch, Prof. W. Kutzelnigg, Dr. P. Rosmus und Dr. A. Semkow.*

Eingegangen am 29. Juni 1977 [A 180]

- [1] Erweiterte Fassung eines Vortrags auf Einladung der Gesellschaft Deutscher Chemiker bei der Chemiedozententagung in Marburg am 22. März 1977.
- [2] 6. Essay über Moleküleigenschaften und Modelle. – Als 1. bis 5. Essay gelten: a) „Farbe und Konstitution bei Azoverbindungen“, *Angew. Chem.* 77, 469 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 457 (1965); b) „Die Störung von  $\pi$ -Systemen als Molekülsonde für Substituenteneffekte“, *Jahrb. Akad. Wiss. Göttingen* 1969, 13; c) „Photoelektron-Spektren von Nichtmetall-Verbindungen und ihre Interpretation durch MO-Modelle“ (mit B. G. Ramsey), *Angew. Chem.* 85, 773 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 734 (1973); d) „Photoelectron Spectroscopy: An Experimental Approach to Teaching Molecular Orbitals“ (mit P. Mollère), *J. Chem. Educ.* 51, 506 (1974); e) „Photoelectron Spectra and Bonding in Phosphorus Compounds“, *Pure Appl. Chem.* 44, 343 (1975).
- [3] B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6054 (1976) und dort zitierte Literatur; vgl. auch H. Bock, S. Mohmand, B. Solouki, E. Block, L. K. Revelle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 287.
- [4] W. v. Niessen, L. S. Cederbaum, W. Domke, H. Diercksen, *J. Chem. Phys.*, im Druck (1977); zum GF-Rechenverfahren vgl. L. S. Cederbaum, *Theor. Chim. Acta* 31, 239 (1973); *J. Phys.* B8, 290 (1975).
- [5] W. Meyer, *Int. J. Quantum Chem.* 55, 341 (1971); *J. Chem. Phys.* 58, 1017 (1973); vgl. auch R. Ahlrichs, W. Kutzelnigg, *ibid.* 62, 1225 (1975); M. Jungen, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* 17, 339 (1970).
- [6] W. v. Niessen, G. H. F. Diercksen, L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* 45, 295 (1977).
- [7] Weitere [3] Beispiele sind:  $H_2C=C=S$  [H. Bock, B. Solouki, G. Bert, P. Rosmus, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1663 (1977); P. Rosmus, B. Solouki, H. Bock, *Chem. Phys.* 22, 453 (1977)] sowie  $H_3CCl$  und  $H_3SiCl$  [P. Rosmus, A. Semkow, H. Bock, unveröffentlicht].
- [8] Vgl. z. B. *Nachr. Chem. Tech.* 23, 24 (1975).
- [9] Überblick: H. F. Schaefer III, „Molecular Electronic Structure Theory: 1972–1975“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1976, 264.
- [10] Diskussion auf dem CNRS-Symposium „Theoretische Chemie“ in Oberstein, Oktober 1976: E. Heilbronner, persönliche Mitteilung.
- [11] F. Hund, *Angew. Chem.* 89, 89 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 87 (1977).
- [12] E. Hückel, *Z. Phys.* 60, 423 (1930); 70, 204 (1931); 72, 310 (1931).
- [13] Vgl. J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5419 (1976); J. J. Dannenberg, *Angew. Chem.* 88, 602 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 519 (1976).
- [14] Molekülzustände werden allgemein mit  $\Gamma$  für Grund- und  $\chi_i$  für elektronenangeregte Zustände, die durch Anregung  $i \rightarrow j$  entstehen, bezeichnet; ferner wird (in Klammern) der Ladungszustand z. B. durch  $M^{\bullet+}$ ,  $M$  oder  $M^{\bullet-}$  angegeben. – Für den Einzelfall liegen IUPAC-Regeln [*Pure Appl. Chem.* 21, 29 (1970)] vor. Danach werden die einzelnen Zustände eines Teilchens  $M$  oder  $M^{\bullet+}$  mit  $\bar{X}$  (Grundzustand) und fortlaufend  $\bar{A}$ ,  $\bar{B}$ ,  $\bar{C}$ , ... (angeregte Zustände) gekennzeichnet und zusätzlich mit ihrer Multiplizität  $m = s + 1$ , d. h. der Anzahl  $s$  spin-entkoppelter Elektronen (Singulett:  $s = 0$ ,  $m = 1$ ; Dublett:  $s = 1$ ,  $m = 2$  usw.) sowie mit ihrem Symmetriotyp innerhalb der Molekülstruktur-Symmetriegruppe [19] bezeichnet.
- [15] Aus der Fülle zusammenfassender Literatur über Photoelektron-Spektroskopie seien (mit Inhaltscharakterisierung) ausgewählt: a) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle: *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. Wiley-Interscience, London 1970 (Abbildungen zahlreicher Spektren, Literatur bis 1969); b) C. R. Brundle, M. B. Robin in F. C. Nachod, J. J. Zuckerman: *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Vol. III. Academic Press, New York 1971, S. 1ff. (Einführung anhand ausgewählter Beispiele); c) J. H. D. Eland: *Photoelectron Spectroscopy*. Butterworths, London 1974 (Prinzipien, Informationen aus PE-Spektren, allgemeine Interpretation, Literatur bis 1972); d) J. P. Maier, *Annu. Rep. Prog. Chem.* B71, 75 (1974) (Überblick über neuere Entwicklungen); vgl. auch [2c, e].

- [16] H. J. Lempka, T. R. Passmore, W. C. Price, Proc. Roy. Soc. London A 304, 53 (1968); zit. Lit.
- [17] Vgl. F. Brogli, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 54, 1423 (1971); K. Wittel, H. Bock, R. Manne, Tetrahedron 30, 651 (1974); zit. Lit.
- [18] H. Bock, W. Enßlin, F. Fehér, R. Freund, J. Am. Chem. Soc. 98, 668 (1976); zit. Lit. Die Jahn-Teller-Verzerrung  $D_{3d} \rightarrow C_{2v}$  des iso(valenz-)elektronischen Ethan-Radikalkations berechnet A. Richtarz, R. J. Buenker, P. J. Bruna, S. Peyerimhoff, Mol. Phys., im Druck. Vgl. auch die Übersicht von C. Sandorfy: Chemical Spectroscopy und Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet, Reidel, Dordrecht 1974.
- [19] Zur Symmetrie-Kennzeichnung von Zuständen sei auf die Einführung in [21c] sowie auf F. A. Cotton: Chemical Applications of Group Theory, Wiley-Interscience, New York 1966, hingewiesen. Am Beispiel Disilan sei eine einfache Prozedur zur Symmetriestimmung aller PE-spektroskopisch beobachtbaren Radikalkation-Zustände eines Moleküls wie folgt erläutert:

①

②

$D_{3d}$

	③	⑦	⑧
②	$D_{3d}$	$E$ $2C_3$ $3C_2$ $i$ $2S_3$ $3\sigma_d$	$\sum \chi_i \chi_{ir}$ "SO"
$A_{1g}$	1	1	1
$A_{2g}$	1	1	-1
$E_g$	2	-1	0
$A_{1u}$	1	1	1
$A_{2u}$	1	1	-1
$E_u$	2	-1	0
⑤	$\Gamma$	$7$ $2 \times 1$ $3 \times 1$ $1$ $2 \times 1$ $3 \times 3$	
④			
⑨	$\Gamma \triangleq$	$2 \times A_{1g} + 1 \times A_{2u} + 1 \times E_g + 1 \times E_u$	

- ① Definition des Koordinatensystems und Bindungsunterteilung; dabei Vorzeichenwechsel in Einheiten wie  $\pi$ -Bindungen oder Elektronenpaaren, die über ein Zentrum hinausreichen. Ausführung aller zur Symmetriegruppe ② des Moleküls gehörenden Symmetrieeoperationen ③, um so die Anzahl ④ der in „+“ oder „-“ sich selbst übergehenden „Bindungs-Basisfunktionen“ zu ermitteln. Die Produkte aus den dabei gewonnenen Charakteren ④ der „reduzierbaren Darstellung“  $\Gamma$  ⑤ mit den Charakteren der einzelnen „irreduziblen Darstellungen“ ⑥ der betreffenden Gruppe ② werden addiert ⑦ und durch die Anzahl der ausgeführten Symmetrieeoperationen ③ dividiert. Es resultieren die „ausreduzierten“ Symmetrie-Typen ⑨ aller durch (Einfach)ionisierung der Valenzelektronen erzeugbaren Radikalkation-Zustände des Moleküls ①.
- [20] A. W. Potts, W. C. Price, Proc. Roy. Soc. London A 326, 165 (1972). L. J. Aarons, M. F. Guest, M. B. Hall, I. H. Hillier, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 69, 643 (1973), diskutieren die Resultate von J. P. Maier, D. W. Turner, ibid. 68, 11 (1972). Vgl. auch R. D. Baechler, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 93, 773 (1971).
- [21] Standardwerk über elektronen- und schwingungs-angeregte Molekülzustände ist G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure, mit den drei Bänden: a) Vol. I: Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand, New York 1950; b) Vol. II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand, New York 1955; c) Vol. III: Electronic Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand, New York 1966 (in den Tabellen S. 583 ff. findet sich eine übersichtliche Zusammenfassung angeregter Zustände zahlreicher Moleküle mit Symmetriebezeichnung).
- [22] Vgl. M. B. Robin: Higher Excited States of Polyatomic Molecules, Vol. I und II. Academic Press, New York 1974 bzw. 1975 (Enzyklopädie mit über 1000 Literaturhinweisen).
- [23] Vgl. G. Quinkert, Angew. Chem. 87, 851 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 790 (1975).
- [24] A. H. Lawrence, C. C. Liao, P. de Mayo, V. Ramamurthy, J. Am. Chem. Soc. 98, 2219, 3573 (1976); A. Couture, K. Ho, M. Hoshino, P. de Mayo, R. Suan, W. R. Ware, ibid. 98, 6218 (1976); P. de Mayo, Acc. Chem. Res. 9, 52 (1976).
- [25] F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt, H. Seidl, Helv. Chim. Acta 51, 707 (1968). Das *p*-Xylol-Radikalanion-Spektrum wurde erstmals veröffentlicht von J. R. Bolton, A. Carrington, Mol. Phys. 4, 497 (1961).
- [26] H. Alt, E. R. Franke, H. Bock, Angew. Chem. 81, 538 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 525 (1969).
- [27] Vgl. F. Gerson: Hochauflösende ESR-Spektroskopie. Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- [28] Vgl. E. Heilbronner, H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. I und II. Verlag Chemie, Weinheim 1969 bzw. 1970.
- [29] Überblick: W. C. Price, S. S. Chissick, T. Ravensdale: Wave Mechanics the first fifty years. Butterworths, London 1973.
- [30] Eine wichtige Bedingung [31, 32] ist das Antisymmetrie-Prinzip von Pauli: Die Gesamt(wellen)funktion eines Vielelektronensystems muß antisymmetrisch sein bei gleichzeitiger Vertauschung von Orts- und Spin-Koordinaten  $\bar{x}_i$  zweier Elektronen  $\psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots) =$

$-\psi(\bar{x}_2, \bar{x}_1, \bar{x}_3, \dots)$ . Zwei Elektronen eines Systems können daher keine identischen Koordinaten  $x_1 = x_2 = x$  aufweisen, da dann  $\psi(x, x, x_3, \dots) = 0$  wäre.

- [31] Unter den zahlreichen Einführungen in die quantenmechanischen Grundlagen sei hier eine der zuletzt erschienenen genannt: W. Kutzelnigg: Einführung in die Theoretische Chemie, Bd. I. Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [32] Eine übersichtliche Qualifizierung spektroskopischer Zustände und ihre Diskussion anhand von Elektronen-Konfigurationen findet man bei K. Wittel, S. McGlynn, „The Orbital Concept in Molecular Spectroscopy“, Chem. Rev. 1977, im Druck.
- [33] T. Koopmans, Physica I, 104 (1933). Der Anwendungsbereich wird z. B. in [15b, c] sowie von E. Heilbronner in R. Daudel, B. Pullman: The World of Quantum Chemistry, Reidel, Dordrecht 1974, S. 211 ff. diskutiert.
- [34] Vgl. J. A. Pople, D. L. Beveridge: Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill, New York 1970.

- [35] A. W. Potts, W. C. Price, Proc. Roy. Soc. London A 326, 181 (1972).
- [36] Die SCF-Orbitalenergien berechneten B. Roos, P. Siegbahn, Theor. Chim. Acta 21, 368 (1971), die Potentialflächen sowie die Spinpopulationen der einzelnen Radikalkation-Zustände H. Sakai, S. Yamabe, T. Yamabe, K. Fukui, H. Kato, Chem. Phys. Lett. 25, 541 (1974).
- [37] A. D. Walsh, J. Chem. Soc. 1953, 2260; vgl. auch R. Buenker, S. D. Peyerimhoff, Chem. Rev. 74, 127 (1974); zit. Lit.
- [38] E. Heilbronner, H. D. Martin, Helv. Chim. Acta 55, 1490 (1972); zit. Lit.
- [39] R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. 4, 1 (1971); zit. Lit.
- [40] Die näherungsweise Lösung der Schrödinger-Gleichung  $H\psi = E\psi$  durch Variationsrechnung wird z. B. in [31] ausführlich erörtert. Für den einfachsten Fall und weitestgehende Vernachlässigungen – ein homonucleares Zweizentrensystem in der HMO-Näherung – sei das Vorgehen [28] skizziert: Zur Lösung der Differentialgleichung mit den beiden Unbekannten Eigenfunktion  $\psi$  und Eigenwert  $E$  wird eine Näherungs-Linear kombination  $\psi_{1,2}^0 = c_1 \phi_1 \pm c_2 \phi_2$  angenommen, die aus Atomorbitalen  $\phi$  und zunächst unbestimmten Koeffizienten  $c$  für die beiden Zentren 1 und 2 zusammengesetzt ist. Die im Rahmen des Näherungsverfahrens bestmögliche Anpassung von  $\psi^0$  an  $\psi$ , d. h. die Ermittlung der Koeffizienten  $c_1$  und  $c_2$ , erfolgt über die erweiterte und umgeformte Gleichung:

$$E_{1,2}^0 = \frac{\langle \psi_{1,2}^0 | H | \psi_{1,2}^0 \rangle}{\langle \psi_{1,2}^0 | \psi_{1,2}^0 \rangle} = \frac{\langle c_1 \phi_1 \pm c_2 \phi_2 | H | c_1 \phi_1 \pm c_2 \phi_2 \rangle}{\langle c_1 \phi_1 \pm c_2 \phi_2 | c_1 \phi_1 \pm c_2 \phi_2 \rangle}$$

wobei die einzelnen Integrale wie folgt als Parameter definiert werden:

Typ	$\langle \phi_i   H   \phi_j \rangle$	$\langle \phi_i   \phi_j \rangle$
$i=j$	$\alpha_i$ (Coulomb)	1 (Normierung)
$i \neq j$	$\beta_{ij}$ (Resonanz)	$S_{ij}$ (Überlappung)

Das Aufsuchen des Energieminimums als Funktion der Koeffizienten  $\delta E / \delta c = 0$  führt über ein System sogenannter Säkulargleichungen  $\{ \}$  und die daraus folgende Säkulardeterminante  $|| \}$  zunächst zu den Eigenwerten  $\epsilon_{1,2}$ :

$$\begin{cases} c_1(\alpha_1 - \epsilon) \pm c_2(\beta_{12} - S_{12}\epsilon) = 0 \\ c_1(\beta_{21} - S_{21}\epsilon) \pm c_2(\alpha_2 - \epsilon) = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{vmatrix} \alpha_1 - \epsilon & \beta_{12} - S_{12}\epsilon \\ \beta_{21} - S_{21}\epsilon & \alpha_2 - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\psi^0 = c_{11}\phi_1 + c_{12}\phi_2 \quad \psi^0 = c_{21}\phi_1 + c_{22}\phi_2 \quad \epsilon_{1,2}^0 = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

Einsetzen der Eigenwerte  $\epsilon_{1,2}$  in die Säkulargleichungen liefert schließlich die Koeffizienten  $c_{1,2}$  und damit die Molekülorbitale  $\psi_{1,2}$ .



- [41] Vgl. F. Brogli, E. Heilbronner, J. Ipaktschi, *Helv. Chim. Acta* 55, 2447 (1972); R. Gleiter, E. Heilbronner, L. A. Paquette, G. L. Thompson, R. E. Wingard jr., *Tetrahedron* 29, 565 (1973).
- [42] a) M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty: *The PMO Theory of Organic Chemistry*. Plenum, New York 1975; b) M. J. S. Dewar: *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1969.
- [43] A. Streitwieser jr.: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. Wiley, New York 1961 (vollständige Literaturzusammenstellung bis 1960).
- [44] L. Salem: *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*. Benjamin, New York 1966 (Literatur bis 1965).
- [45] Vgl. „Aromaticity“, *Spec. Publ.* 21, Chem. Soc. London 1967.
- [46] E. Hückel, *Z. Phys.* 70, 204 (1931); 76, 628 (1932); *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 42, 657 (1936).
- [47] Vgl. G. Binsch, *Naturwissenschaften* 60, 369 (1973); M. J. Goldstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6193 (1971).
- [48] H. Bock, W. Enßlin, *Angew. Chem.* 83, 435 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 404 (1971); vgl. hierzu auch [18].
- [49] P. D. Burrow, K. D. Jordan, *Chem. Phys. Lett.* 36, 594 (1976); K. D. Jordan, J. A. Michejda, P. D. Burrow, *ibid.* 42, 227 (1976); *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1295, 7189 (1976).
- [50] L. Sanche, G. J. Schulz, *J. Chem. Phys.* 58, 479 (1973); I. Nenner, G. J. Schulz, *ibid.* 62, 1747 (1975).
- [51] W. N. Lipscomb: *Boron Hydrides*. Benjamin, New York 1963.
- [52] E. E. Havinga, E. H. Wiebenga, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 78, 724 (1959); E. H. Wiebenga, E. E. Havinga, K. H. Boswijk, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 3, 133 (1961).
- [53] A. W. Potts, W. C. Price, *Proc. Roy. Soc. London A* 326, 165 (1972); vgl. auch [16, 35].
- [54] Vgl. z. B. Holleman-Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81.–90. Aufl. de Gruyter, Berlin 1976, S. 734, 1137.
- [55] Nach den Definitionen von Pauling und Mulliken ist die Elektronegativität eine Energie, nach anderen eine Kraft oder eine dimensionslose Verhältniszahl. Die ganze Chemie wird in nur  $\Delta EN = 3.54$  Einheiten eingespannt (Fr 0.86 und Ne 4.40 [54]) und der Effekt des zentralen Atoms in unterschiedlichen Substituentengruppen (C in  $CH_3$ , CN oder  $CF_3$ ) nicht berücksichtigt. Vgl. hierzu J. Hinze, *Fortschr. Chem. Forsch.* 9, 448 (1968).
- [56] Vgl. „Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra“, NS RDS – NBS 34, Nat. Bur. Stand. Washington 1970.
- [57] Orbitaldiagramme wie in Abb. 20 werden vorteilhaft [28] so gezeichnet, daß die Radien der Zentren-Umkreise gleich den Koeffizienten  $c_{j\mu}$  sind. Die Kreisflächen  $F = \pi c_{j\mu}^2$  sind dann den Koeffizientenquadraten  $c_{j\mu}^2$  direkt proportional.
- [58] C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A. J. Ashe III, D. T. Clark, U. T. Copley, D. Kilcast, I. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 928 (1973); für Bismutabenzol: J. Bastide, E. Heilbronner, J. P. Maier, A. J. Ashe III, *Tetrahedron Lett.* 1976, 411. Vgl. auch A. J. Ashe III, F. Burger, M. Y. El-Sheik, E. Heilbronner, J. P. Maier, J.-F. Muller, *Helv. Chim. Acta* 59, 1944 (1976); zit. Lit.
- [59] H. Bock, G. Wagner, J. Kroner, *Chem. Ber.* 105, 3850 (1972); *Tetrahedron Lett.* 1971, 3713; zit. Lit. [insbesondere W. E. Forbes, P. D. Sullivan, *Can. J. Chem.* 46, 317 (1968)].
- [60] Vgl. F. Brogli, E. Heilbronner, J. Wirz, E. Kloster-Jensen, R. G. Bergmann, K. P. C. Vollhardt, A. J. Ashe III, *Helv. Chim. Acta* 58, 2620 (1975); M. Beez, G. Bieri, H. Bock, E. Heilbronner, *ibid.* 56, 1028 (1973); W. Enßlin, H. Bock, G. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2757 (1974); H. Bock, G. Wagner, K. Wittel, J. Sauer, D. Seebach, *Chem. Ber.* 107, 1869 (1974).
- [61] Vgl. E. Heilbronner, V. Hornung, J. P. Maier, E. Kloster-Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4252 (1974); K. Wittel, H. Bock, *Chem. Ber.* 107, 317 (1974); C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler, H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1451, 1466 (1972).
- [62] H. Stafast, H. Bock, *Tetrahedron* 32, 855 (1976).
- [63] Vgl. J. N. Murrell, M. Schmidt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 1972, 1709; H. Stafast, H. Bock, *Z. Naturforsch. B* 28, 746 (1973); R. N. Dixon, J. N. Murrell, B. Narayan, *Mol. Phys.* 20, 611 (1971); zit. Lit.
- [64] Vgl. die Zusammenfassung von Originalarbeiten in O. Sinanoglu, K. B. Wiberg: *Sigma Molecular Orbital Theory*. Yale University Press, New Haven 1970, oder die Übersicht in [42b].
- [65] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1963).
- [66] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 43, 129, 136 (1965); 44, 3289 (1966).
- [67] M. J. S. Dewar, G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3089 (1967).
- [68] W. J. Hehre, *Acc. Chem. Res.* 9, 399 (1976).
- [69] K. A. Ostoj-Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 8456 (1976).
- [70] Stellvertretend für zahlreiche Beiträge [39] sei hier zitiert: R. Hoffmann, A. Imamura, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1499 (1968).
- [71] Literaturzusammenfassungen finden sich in [2c] sowie bei C. G. Pitt, *J. Organomet. Chem.* 61, 49 (1973); vgl. auch W. Enßlin, H. Bock, G. Brähler, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2757 (1974); R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, W. J. Hehre, L. Salem, *ibid.* 94, 6221 (1972).
- [72] R. Gleiter, *J. Chem. Soc. A* 1970, 3174.
- [73] R. J. Gillespie, D. R. Shin, J. D. Tyrer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 253.
- [74] B. Solouki, H. Bock, *Inorg. Chem.* 16, 665 (1977).
- [75] Vgl. W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* 85, 564 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 559 (1973).
- [76] H. Bock, K. Wittel, M. Veith, N. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 109 (1976); zit. Lit.
- [77] E. Haselbach, A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta* 54, 1575 (1971).
- [78] M. Klessinger, „Mehrelektronen-Modelle in der organischen Chemie“, *Fortschr. Chem. Forsch.* 9, 354 (1968); zit. Lit.
- [79] J. N. Murrell: *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*. Methuen, London 1963.
- [80] R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* 79, 885 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 819 (1967); *Molecular Geometry*. Van Nostrand Reinhold, London 1972; *Molekülgeometrie*. Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [81] P. Rosmus, H. Stafast, H. Bock, *Chem. Phys. Lett.* 34, 275 (1975).
- [82] H. Bock, A. Tabatabai, unveröffentlicht; A. Tabatabai, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1976.
- [83] Über eine Diskussions-Tagung „Potential Energy Surfaces“ vom 8. bis 10.9. 1976 in Brighton/England berichtet die Faraday Society in *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 62 (1977). Vorträge und Diskussionsbeiträge betrafen sowohl neue experimentelle Resultate über Reaktionsabläufe als auch die Weiterentwicklung theoretischer Ansätze zu ihrer Beschreibung z. B. durch Hyperflächen.
- [84] H. F. Schaefer III, „Molecular Electronic Structure Theory 1972–1975“, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1976, 264.
- [85] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5065 (1973); H. B. Bürgi, *Angew. Chem.* 87, 461 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 460 (1975).
- [86] M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6591 (1975); *Chem. Br.* 11, 97 (1975); vgl. auch [83].
- [87] W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5308 (1975); J. A. Pople, *ibid.* 97, 5306 (1975); vgl. auch [83, 84].
- [88] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* 84, 86 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 92 (1972); W. G. Dauben, L. Salem, N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* 8, 41 (1975); zit. Lit.
- [89] H. C. Longuet-Higgins, W. E. Abrahamson, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 2045 (1965).
- [90] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 781 (1969).
- [91] N. Trong Anh: *Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung*. Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- [92] H. Bock, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* 135, C 14 (1977); *Tetrahedron Lett.* 1977, 2343; vgl. auch *Abstr.* 10. Organosilicon Symp. Windsor/Canada, 3. April 1976.