

- [121] W. A. Herrmann, H. Biersack, unveröffentlichte Ergebnisse 1975.
- [122] W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Biersack, K. K. Mayer, R. D. Minard, *Angew. Chem.* 88, 191 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 164 (1976).
- [123] W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, *Angew. Chem.* 88, 379 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 368 (1976).
- [124] D. Sutton, *Chem. Soc. Rev.* 4, 443 (1975).
- [125] I. Bernal, M. Creswick, W. A. Herrmann, unveröffentlichte Ergebnisse 1978.
- [126] P. Hoffmann, Universität Erlangen-Nürnberg, persönliche Mitteilung. Vgl. hierzu auch die Analogie zwischen Cyclopropan-Dianion- und überbrückten  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Komplexen [A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2047 (1978)].
- [127] R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 5225 (1977).
- [128] E. L. Muetterties, *Angew. Chem.* 90, 577 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 545 (1978).
- [129] P. Hong, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* 150, 279 (1978).
- [130] K. Dahl Schramm, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2932 (1978).
- [131] a) B. E. Mann, *Adv. Organomet. Chem.* 12, 135 (1974); b) B. Cetinkaya, M. F. Lappert, C. M. McLaughlin, K. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1591; c) T. Yamamoto, A. R. Garber, J. R. Wilkinson, Ch. B. Boss, W. E. Streib, L. J. Todd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 354; d) L. J. Guggenberger, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6578 (1975); e) L. Pope, P. Sommerville, M. Laing, K. J. Hudson, J. R. Moss, *J. Organomet. Chem.* 112, 309 (1976).

## Elektrostatik, die chemische Bindung und Stabilität von Molekülen

Von Sidney W. Benson<sup>[\*]</sup>

Auf dem Virial-Theorem basierende elektrostatische Modelle verheißen eine zuverlässige und genaue Methode zur Voraussage der Bildungswärmen von Molekülen und Radikalen. So wird das „Prinzip der alternierenden Polarität“, wonach diejenigen Verbindungen am stabilsten sind, in denen Atome gegensätzlicher Polarität aneinander gebunden sind, quantitativ durch elektrostatische Modelle beschrieben. Modelle mit fixierten Partialladungen geben  $\Delta H_f^0$  von Kohlenwasserstoffmolekülen und -radikalen wieder. Durch Berücksichtigung von Polarisationseffekten, deren Energiebeiträge klein sind, werden auch Dipolmomente von Kohlenwasserstoffen vorhersagbar. Ein allgemeineres Modell mit starker Polarisationswechselwirkung befindet sich noch in Entwicklung; sein Anwendungsbereich soll sowohl  $\Delta H_f^0$ -Werte als auch Dipolmomente polarer Moleküle erfassen.

### 1. Einleitung

Eines der vornehmsten Ziele der Theoretischen Chemie besteht darin, bei vorgegebenen Bedingungen (Zusammensetzung, Volumen, Temperatur, Lösungsmittel) die Gleichgewichtskonstanten (Zustände) für alle möglichen stöchiometrischen Reaktionen vorherzusagen. Dies setzt die Kenntnis von Bildungswärmen, Entropien und Wärmekapazitäten der Reaktanden und Produkte voraus und ist ein notwendiger erster Schritt zum weiterreichenden Ziel der Vorhersage von Reaktionsgeschwindigkeiten für diese Gleichgewichtsreaktionen. Mit ab-initio-Methoden ist diese Aufgabe jetzt und in naher Zukunft undurchführbar. Die vielen empirischen quantenmechanischen Verfahren sind zwar mehr oder weniger ermutigend, doch hat noch keines davon die notwendige Genauigkeit für  $\Delta H_f^0$  ( $< 1$  kcal/mol) erreichen können.

Bei einer alternativen, ebenfalls empirischen Näherung wird versucht, aus experimentellen Daten mit Hilfe physikalischer Gesetze Verallgemeinerungen zu gewinnen. Dieser Ansatz hat sich als sehr fruchtbar erwiesen und gipfelt in einer Hierarchie von Additivitätsgesetzen<sup>[1]</sup>, welche die meisten  $\Delta H_f^0$ -,  $S^0$ - und  $C_p^0$ -Werte innerhalb der experimentellen Sicherheit reproduzieren können. Die mit einem solchen „Gesetz der Additivität von Gruppeneigenschaften“ erreichbare Genauigkeit leidet je-

doch unter mindestens zweierlei: Die erste Schwäche besteht darin, daß eine umfassende Datenbasis notwendig ist, um die empirischen Zahlenwerte festzulegen. Eine Gruppe wird als vielwertiges Atom mit allen seinen Liganden definiert. Ein typisches Beispiel ist die Methylgruppe in Kohlenwasserstoffen, hier geschrieben als  $C-(H)_3(C)$ . Da ein gesättigtes Kohlenstoffatom vier einwertige Liganden trägt, gibt es ungefähr  $10^4$  mögliche Gruppen aus einem zentralen Kohlenstoffatom und Kohlenstoff selbst und neun anderen Elementen als mögliche Liganden. Dreiwertige Elemente wie Stickstoff ergäben  $10^3$  Gruppen und so weiter. Es existieren jedoch keine  $10^4$  genauen  $\Delta H_f^0$ -Werte, die eine derartige Datenbasis liefern könnten.

Die zweite Schwäche hat mit der Tatsache zu tun, daß für stark polare Verbindungen (z.B. solche mit zwei oder mehr Substituenten wie F, CN, OH, NO<sub>2</sub> usw.) die Abweichungen von der Gruppenadditivität 6 kcal/mol überschreiten. Ebenso müssen, um die bekannten  $\Delta H_f^0$ -Werte zu reproduzieren, für stark verzweigte Verbindungen mit „gespannten“ Konfigurationen besondere Korrekturen eingeführt werden. Es gibt jedoch eine Reihe von einfachen und auch weniger einfachen empirischen Schemata für die Korrektur der Ringspannung<sup>[2, 3]</sup>, so daß sie kein so schwieriges Problem wie die Polarität bildet.

Diese zuletzt genannten Probleme der Gruppenadditivität, die von polaren und sterischen Wechselwirkungen herühren, sind nicht schwerwiegend, da hierfür Korrekturschemata zu

[\*] Prof. Dr. S. W. Benson  
Chemistry Department, University of Southern California  
Los Angeles, CA 90007 (USA)

erwarten sind. Jedoch erscheinen die Anforderungen an eine Datenbasis immens, und es ist daher verlockend, alternative Annäherungen in Betracht zu ziehen. Von diesen Alternativen ist das „Gesetz der Additivität von Bindungen“ am attraktivsten. Von der historisch begründeten Bindungsadditivität<sup>[4, 5]</sup> kann man ausgehen, wenn Moleküleigenschaften als Summe von Beiträgen der Bindungen im Molekül betrachtet werden können. Da nur etwa 40 Elemente von allgemeinem chemischem Interesse kovalente Verbindungen bilden, gibt es etwa 800 Bindungen, so daß die Anforderungen an eine Datenbasis fast bescheiden erscheinen.

Zwischen den 15 häufigsten Elementen gibt es nur 120 Einfachbindungen, weit weniger Doppelbindungen und einige Dreifachbindungen, und es ist deshalb möglich, ein komplettes Schema der empirischen Thermochemie aus vorhandenen oder leicht zugänglichen Daten ins Auge zu fassen.

Eine Überprüfung der Bindungsadditivität am Beispiel von  $\Delta H_{f,298}^0$ -Daten<sup>[4]</sup> zeigt, daß die maximalen Abweichungen von optimierten Schemata bei stark polaren oder sterisch gespannten Verbindungen ungefähr 12 kcal/mol betragen, während die mittleren Abweichungen um 4 kcal/mol liegen. Da, wie wir gleich sehen werden, diese Abweichungen nicht zufällig sind, sondern in homologen Reihen systematisch vom Typ der Substituenten abhängen scheinen, läßt dies auf einfache empirische Korrekturschemata hoffen, wie sie im Prinzip von Zahn<sup>[6]</sup> und von Allen<sup>[7]</sup> vorgeschlagen wurden.

## 2. Theoretische Grundlagen – das Virialtheorem

Die Schrödinger-Gleichung eines n-Teilchen-Systems gehorcht dem Virialsatz, der besagt, daß die mittlere kinetische Energie  $T$  dieses Systems genau gleich  $-\frac{1}{2}$  der gesamten Coulomb-Energie  $E_c$  aller Teilchen ist:

$$T = -\frac{1}{2} E_c \quad (1)$$

Es sei bemerkt, daß für ein stabiles gebundenes System  $E_c$  negativ ist und der Energie entspricht, die erforderlich ist, um die Teilchen unendlich weit voneinander zu entfernen (deren kinetische Energie ist dann Null). Somit ist die bindende oder gesamte Energie  $E_B = T + E_c$  (unter Vernachlässigung kleiner Spin-Wechselwirkungen) des Systems genau  $\frac{1}{2} E_c$ . Die gesamte Coulomb-Energie des Systems kann geschrieben werden als:

$$E_c = \frac{1}{2} \sum \sum \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + \sum Z_i \int \dots \int \frac{P_k(T_k) d T_k}{r_{ik}} + \\ + \frac{1}{2} \int \dots \int \frac{P_n(T_n) P_m(T_m)}{r_{nm}} d T_m d T_n \quad (2)$$

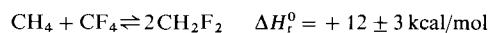
Dabei ist  $Z$  die Kernladung und  $P$  die elektronische Ladungsdichte. Hätten wir bereits Kenntnis der Ladungsdichteverteilungen, bestünde keine Notwendigkeit, die Schrödinger-Gleichung zur Berechnung von  $E_c$  zu lösen. Könnte man die Ladungsdichteverteilungen als Summe von Produkten aus Einelektronen-Wellenfunktionen schreiben, so wäre die Integration einfach. Wenn andererseits starke Korrelationseffekte eine solche einfache Form für die Ladungsdichteverteilung verbieten, kann die Integration sehr kompliziert werden oder sogar unmöglich sein.

Mikrowellen- und IR-Spektroskopie ergeben zusammen mit modernen Elektronenbeugungsverfahren recht genaue Daten

( $\pm 0.01 \text{ \AA}$  oder besser) über die Lage der Atome in Molekülen. (Es sei angemerkt, daß die durchschnittliche Amplitude der Kernbewegung benachbarter Atome relativen Abstandsänderungen von ungefähr  $\pm 0.05 \text{ \AA}$  entspricht.) Geben wir uns mit den empirischen Details der Molekülstrukturen zufrieden, so verringert sich unser Problem auf das Abschätzen der Elektronendichteverteilungen. Wir können jedoch unsere empirische Betrachtung um eine Stufe erweitern, wenn wir von der Hypothese ausgehen, daß Ladungsdichteverteilungen in lokalisierten Bindungen sich nicht viel ändern, wenn man eine benachbarte Bindung in einem Molekül ändert. Dies wäre in Übereinstimmung mit dem Gesetz der Additivität von Bindungen, bei dem die Abweichungen, wie bereits erwähnt, meistens um  $\pm 4 \text{ kcal/mol}$  liegen und selten  $\pm 12 \text{ kcal/mol}$  erreichen. Wenn wir davon ausgehen, daß Ionisationspotentiale von Molekülen 8–15 eV (184–345 kcal/mol) betragen, dann bedeuten diese Abweichungen in der Tat sehr kleine Störungen der Bindungsgenergien der Elektronen.

Eine weitere empirische Bestätigung der Hypothese, daß Bindungen nur geringfügig durch Nachbargruppen beeinflußt werden, folgt aus dem experimentellen Befund, daß sich die Bindungslängen beim Übergang von einer zur anderen Verbindung nur wenig ändern. So streuen C—H-Bindungslängen in Alkanen nur geringfügig um einen mittleren Wert von  $1.09 \pm 0.01 \text{ \AA}$ . Selbst beim Übergang vom  $\text{C}_2\text{H}_6$  zu  $\text{C}_2\text{H}_4$  und zu  $\text{C}_2\text{H}_2$  wird die C—H-Bindungslänge nur um ungefähr  $0.03 \text{ \AA}$  verkürzt. Das gleiche scheint für stark polare Bindungen wie die C—F- oder C—O-Bindung zu gelten, so daß man mit einiger Berechtigung von durchschnittlichen Bindungslängen sprechen kann. Andererseits findet man in ungesättigten Systemen, in denen eine Delokalisierung der Elektronen von Bedeutung ist, eine stärkere und systematischere Variation der Bindungslängen. So kann die Länge der C—C-Bindung von  $1.54 \pm 0.01 \text{ \AA}$  in Alkanen bis zu  $1.46 \text{ \AA}$  in Butadienen schwanken, aber auch dies ist nur eine Änderung um 5 %<sup>[10]</sup>.

Schließlich ist noch eine Bemerkung über die Steifheit von Bindungen angebracht. Die meisten Einfachbindungen haben Kraftkonstanten in der Größenordnung von  $5 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$ . Eine Streckung oder Kompression einer solchen Bindung um  $\pm 0.03 \text{ \AA}$  erfordert  $0.3 \text{ kcal/mol}$ <sup>[8]</sup>. Da die Bindungslängen von Einfachbindungen in gesättigten Molekülen um  $\pm 0.03 \text{ \AA}$  variieren, müssen größere Unterschiede der Bindungsgenergien von Molekülen auf andersgeartete Wechselwirkungen zurückzuführen sein. Dazu sei ein Beispiel betrachtet. Bei der endothermen Kommutierungsreaktion<sup>[9]</sup>



bleibt die Zahl der C—H- und C—F-Bindungen erhalten. Würde das Gesetz der Additivität von Bindungen gelten, so wäre  $\Delta H_r^0$  gleich Null. Die Änderungen der C—F- und C—H-Bindungslängen in den beteiligten Verbindungen betragen weniger als  $0.05 \text{ \AA}$ <sup>[10]</sup>. Dies entspräche Energieänderungen, die weit unter der beobachteten Reaktionswärme liegen. Daraus ist zu schließen, daß sich das von den bindenden Elektronen eingenommene Volumen in einer gegebenen Einfachbindung wie eine unkomprimierbare Flüssigkeit verhält und somit in einer chemischen Reaktion erhalten bleiben sollte. Dies impliziert weiterhin, daß die Energieänderung in solchen Kommutierungsreaktionen auf Änderungen der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen der nicht miteinander verbundenen Atome beruht.

### 3. Das elektrostatische Modell – Kohlenwasserstoffe

Atome im elektronischen Grundzustand sind elektrisch neutral und besitzen keine Dipolmomente. Eine stabile zweiatomige Spezies wird aus zwei solchen Atomen nur dann gebildet, wenn Wechselwirkungen zwischen ihnen ihre Valenzschalen deformieren. Die einfachste Deformation besteht in der Bildung eines Dipols, und eine einfache kovalente Bindung kann als Ergebnis der Wechselwirkung zweier solcher Dipole betrachtet werden<sup>[11]</sup>. Die Valenzelektronen müssen sich in diesen Bindungen korreliert bewegen, denn sonst würden sich die Dipol-Wechselwirkungen zu Null mitteln. Homonukleare Verbindungen müssen gleiche dipolare Verzerrungen aufweisen. In heteronuklearen Verbindungen ist dies nicht der Fall, und wenn die beteiligten Atome sich hinreichend in ihrer Elektronegativität unterscheiden, gelangen wir zum Fall der ionischen Bindung<sup>[12]</sup>.

Das erste elektrostatische Modell, das Bindungsenergien in zweiatomigen Molekülen erfolgreich korrelierte, wurde von *Pauling* vorgeschlagen<sup>[12]</sup>. Er ordnete jedem Atom eine konstante Elektronegativität zu, die es ermöglichte, aus gemessenen Energien homonuklearer Bindungen die entsprechenden Bindungsenergien heteronuklearer Einfachbindungen abzuschätzen. Es war nicht klar, wie dieses Schema auf vielatomige Moleküle erweitert werden konnte, doch wurde dies mehrfach versucht<sup>[13, 14]</sup>. Die umfassendsten Arbeiten gehen auf *Sanderson*<sup>[14]</sup> zurück; die Genauigkeit genügt allerdings nicht für quantitative Anwendungen.

Das vom Autor<sup>[15]</sup> für vielatomige Systeme entwickelte elektrostatische Modell ist weniger umfassend als das von *Sanderson*, es ist jedoch auch einfacher. Es beginnt mit einer Beschreibung der Valenzelektronen in der Umgebung jedes gebundenen Atoms, wobei Begriffe wie Unterschluß (oder Überschluß) an Elektronen in ähnlicher Weise wie die von *Pauling* vorgeschlagene Ionizität verwendet werden. In einer homonuklearen Bindung wie C–C oder H–H ist die Ionizität gleich Null. Jedoch erwarten wir, daß in Bindungen wie C–H oder Si–H Ladung von einem Atom zum anderen übertragen wird, und dies gibt den Bindungen elektrostatischen Charakter. In bezug auf eine homonukleare Standardbindung, in der eine solche Ladungsübertragung fehlt, können wir die elektrostatische Energie einer heteronuklearen Bindung folgendermaßen definieren:

$$E_{el} = -\frac{\epsilon^2}{r} \quad (3)$$

Dabei ist  $r$  die Bindungslänge, entlang der sich die Ladung  $\epsilon$  verschoben hat.  $E_{el}$  ist immer negativ und ein Maß für die zusätzliche Stabilisierung der heteronuklearen Bindung verglichen mit der homonuklearen Bindung. Wenn wir jedoch, wie im hier besprochenen Fall, an der Wechselwirkung zwischen den Bindungen interessiert sind, dann braucht uns diese Eigenenergie einer Bindung nicht weiter zu interessieren. Statt dessen ermöglicht uns das Modell die Abschätzung der Wechselwirkungen zwischen Bindungen, die von einem Zentralatom ausgehen. Dies gilt ebenfalls, wie wir sehen werden, für die nächsten Nachbaratome.

Es sei als einfaches Beispiel eine divalente Spezies X mit zwei verschiedenen Liganden A und B betrachtet, wobei X ein Atom wie S oder O oder eine Gruppe von Atomen wie CH<sub>2</sub> oder NH ist, d. h. ein mehrwertiges Atom mit seinen

Liganden. Aus diesen Bestandteilen ergeben sich drei Moleküle: XA<sub>2</sub>, XB<sub>2</sub> und das unsymmetrische XAB. Vom Standpunkt der Bindungsadditivität sind wir an der Wärme der folgenden Reaktion interessiert:



Die Reaktionswärme entspricht der Wechselwirkung der Bindungen X–A mit X–B abzüglich der Eigenwechselwirkungen von X–A mit X–A und von X–B mit X–B. Wie bereits erwähnt, ändert sich die Geometrie bei diesen Reaktionen nur wenig, und das elektrostatische Modell ordnet die Bindungswechselwirkungen den elektrostatischen Wechselwirkungen zu, die nunmehr zwischen den nicht miteinander verbundenen Atomen auftreten können. Abbildung 1 illustriert diesen Fall; A und B tragen die Partialladungen  $-a$  bzw.  $-b$ , und zur Erhaltung der Neutralität des Moleküls muß X die entgegengesetzten Ladungen aufweisen.

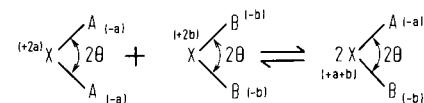


Abb. 1. Zur Ableitung der elektrostatischen Energie einer einfachen Kommutierungsreaktion [Gl. (5) und (6)].

$$\Delta E_{el} = 2E_{el}(XAB) - E_{el}(XA_2) - E_{el}(XB_2)$$

$$= \left( \frac{-2a^2}{r_{XA}} - \frac{2b^2}{r_{XB}} - \frac{2ab}{r_{XA}} - \frac{2ab}{r_{XB}} + \frac{2ab}{r_{AB}} \right) \quad (5)$$

$$+ \left( \frac{4a^2}{r_{XA}} - \frac{a^2}{r_{AA}} \right) + \left( \frac{4b^2}{r_{XB}} - \frac{b^2}{r_{BB}} \right) \\ = \frac{2a^2}{r_{XA}} + \frac{2b^2}{r_{XB}} - 2ab \left[ \frac{1}{r_{XA}} + \frac{1}{r_{XB}} \right] - \left[ \frac{a^2}{r_{AA}} + \frac{b^2}{r_{BB}} - \frac{2ab}{r_{AB}} \right] \quad (6)$$

Bleiben die Bindungslängen und -winkel ungefähr gleich, so sind die ersten drei Terme auf der rechten Seite von Gl. (6) positiv, und der letzte, in eckige Klammern eingeschlossene Term ist ebenfalls positiv. Jeder der drei ersten Terme ist jedoch ungefähr doppelt so groß (oder noch größer) wie der entsprechende Term im Klammerausdruck, so daß die drei ersten Terme den Wert von  $\Delta E_{el}$  bestimmen, der damit positiv ist.

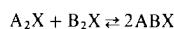
Wenn  $a = b$  und  $r_{XA} = r_{XB}$ , dann gilt  $\Delta E_{el} = 0$ . Wenn a und b entgegengesetzte Vorzeichen haben, ergibt sich  $\Delta E_{el} > 0$ . Wenn  $r_{XA} \sim r_{XB}$ , erhält man

$$\Delta E_{el}(r_{XA} \approx r_{XB}) \approx \frac{2(a-b)^2}{r_{XA}} - \frac{(a-b)^2}{r_{AA}} > 0 \quad (7)$$

da  $r_{AA} = 2r_{XA} \sin \theta$  ist.

Demnach sollten Kommutierungsreaktionen von symmetrischen Spezies zu unsymmetrischen Spezies im allgemeinen endotherm sein, und in der Tat erweist sich diese Regel als ziemlich zuverlässig. Einige Beispiele mit Elementen der 4., 5., 6. und 7. Gruppe des Periodensystems sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Auf einige Ausnahmen von dieser Regel sei hingewiesen; wir werden darauf später zurückkommen. Man beachte auch, daß die Reaktionswärmen von Kommutierungen im allgemeinen klein sind und weniger als 6 kcal/mol betragen.

Tabelle 1. Einige Reaktionswärmen  $\Delta H_r^0$  der Kommutierung symmetrischer Spezies:



Reaktion	$\Delta H_r^0$ [kcal/mol]	Lit.
$H_2O + Me_2O \rightarrow 2MeOH$	6.0	[15]
$H_2O + F_2O \rightarrow 2HOF$	5 ± 3	[1]
$H_2O + Cl_2O \rightarrow 2HOCl$	1 ± 1	[1, 16]
$H_2S + Me_2S \rightarrow 2MeHS$	2.8	[5]
$H_2S + (HS)_2S \rightarrow 2HSSH$	4.4	[5]
$H_2NH + Me_2NH \rightleftharpoons 2MeNH_2$	4.5	[5]
$Me_2NMe + H_2NMe \rightleftharpoons 2HNMe_2$	2.4	[5]
$H_2CH_2 + Me_2CH_2 \rightleftharpoons 2MeCH_3$	2.5	[5]
$H_2CF_2 + F_2CF_2 \rightleftharpoons 2HCF_3$	0 ± 2	[5]
$H_2CH_2 + F_2CH_2 \rightleftharpoons 2H_3CF$	12 ± 2	[5]
$H_2CH_2 + Cl_2CH_2 \rightleftharpoons 2ClCH_3$	1.5 ± 1.4	[5]
$Cl_2CH_2 + Cl_2CCl_2 \rightleftharpoons 2HCCl_3$	2.7 ± 1	[5]
$H_2CH_2 + I_2CH_2 \rightleftharpoons 2ICH_3$	– 4.4	[1]
$H_2C=CH_2 + Me_2C=CH_2 \rightleftharpoons 2HMeC=CH_2$	1.3	[5]
$H_2C=CF_2 + F_2C=CF_2 \rightleftharpoons 2HFC=CF_2$	4.5 ± 4	[5]
$H_2C=CCl_2 + Cl_2C=CCl_2 \rightleftharpoons 2HClC=CCl_2$	– 2 ± 4	[5]
$H_2CO + Me_2CO \rightarrow 2HMeCO$	– 1.7 ± 1.5	[1]
$Cl_2CO + Me_2CO \rightarrow 2ClMeCO$	– 13.5	[1]
$Me_2Hg + Cl_2Hg \rightarrow 2MeHgCl$	– 12 ± 3	[1, 15]

Daß die Wärmetönung von Kommutierungsreaktionen der Verbindungen mit einer oder mehreren  $\pi$ -Bindungen weit größer ist, wird für einige Fälle in Tabelle 2 illustriert. Die  $\Delta H_r^0$ -Werte sind alle positiv und viel zu groß, als daß man sie auf Änderungen der Bindungslängen zurückführen könnte.

Tabelle 2. Einige Reaktionswärmen  $\Delta H_r^0$  der Kommutierung von Verbindungen mit einer oder mehreren  $\pi$ -Bindungen.

Reaktion	$\Delta H_r^0$ [kcal/mol]	Lit.
$CO_2 + CS_2 \rightarrow 2COS$	0	[17]
$CO_2 + CH_2=C=CH_2 \rightarrow 2CH_2=C=O$	27 ± 2	[1]
$CO_2 + H_2CH_2 \rightarrow 2H_2CO$	60 ± 2	[1]
$CS_2 + H_2CH_2 \rightarrow 2H_2CS$	30 ± 4	[17]
$CO_2 + CCl_4 \rightarrow 2COCl_2$	12	[1]
$CO_2 + CF_4 \rightarrow 2COF_2$	14 ± 4	[1]

Dieses einfachste Modell einer fixierten elektrostatischen Wechselwirkung zwischen nicht miteinander verbundenen Atomen ordnet den miteinander verknüpften Atomen X und Y entgegengesetzt gleiche Partialladungen  $\delta_{XY}$  zu. Solch ein Modell ist nützlich, wenn  $\delta_{XY}$  eine übertragbare Konstante ist, die nicht davon abhängt, mit welchen anderen Atomen X und Y gegebenenfalls verbunden sind. Damit ein solches Modell bestehen kann, muß es die Reaktionswärmen nach dem Prinzip der Additivität von Bindungen plus der elektrostatischen Energie, die die nichtbindenden Wechselwirkungen repräsentiert, wiedergeben. Das Modell wurde an einfachen Kohlenwasserstoffen, nämlich verzweigten und unverzweigten Alkanen<sup>[18]</sup>, einfachen Olefinen, Acetylenen und aromatischen Verbindungen<sup>[19]</sup> und schließlich Alkylradikalen<sup>[20]</sup> geprüft. Unter Verwendung einer Ladung  $\varepsilon_i$  von  $+0.278 \times 10^{-10}$  esu<sup>[\*]</sup> für H und von  $-0.278 \times 10^{-10}$  esu für C in der aliphatischen C—H-Bindung ist es möglich, die  $\Delta H_r^0$ -Werte (in kcal/mol) aller unverzweigten und einfach verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffe mit folgender einfacher Formel zu reproduzieren:

$$\Delta H_r^0(C_nH_{2n+2})_{\text{gas}} = -2.0(n+1) - 0.5 + E_{\text{el}} \quad (8)$$

Dabei entspricht  $E_{\text{el}}$  der Summe aller elektrostatischen Wechselwirkungen im gesättigten Kohlenwasserstoff:

$$E_{\text{el}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{E_i E_j}{r_{ij}} \quad (9)$$

Setzt man für alle C—C- und C—H-Bindungen die Standardlänge von 1.54 Å bzw. 1.09 Å ein und nimmt man alle Winkel als tetraedrisch an, so wird die Summe hinreichend genau ( $\leq 0.1$  kcal/mol). Da die C—C-Bindung aufgrund ihrer Symmetrie unpolarisiert ist, besitzt jede Gruppe  $CH_3$ ,  $CH_2$  oder CH in einem Kohlenwasserstoff am Kohlenstoffatom einen Überschuß an Gegenladung von  $-0.278 \times 10^{-10}$  esu, wobei k die Zahl der H-Atome an diesem C-Atom bedeutet. Jede dieser Gruppen verhält sich dann als elektrischer Dipol; seine elektrostatische Wechselwirkung mit den benachbarten  $CH_k$ -Gruppen ist klein ( $\leq 0.6$  kcal/mol) und fällt außerdem mit wachsendem Abstand schnell ab<sup>[18]</sup>.

Ein ähnliches Modell hat sich für Olefine, Acetylene, Aromaten und Radikale bei entsprechender Zuteilung der Bindungsenergien und Partialladungen bewährt. In Tabelle 3 sind die Werte zusammengefaßt, mit denen die Bildungswärmen dieser Verbindungen reproduziert wurden. Mit geeigneten kleinen Korrekturen für nichtbindende *cis*- und *gauche*-Wechselwirkungen der  $CH_3$ -Gruppen gibt das elektrostatische Modell die  $\Delta H_{f,298}^0$ -Werte der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe und der Alkylradikale innerhalb der Unsicherheit dieser Daten wieder<sup>[21]</sup>.

Tabelle 3. Werte für Bindungsenergien und Partialladungen, die für die Reproduktion der Bildungswärmen  $\Delta H_{f,298}^0$  von Kohlenwasserstoffen und Alkylradikalen bei 298 K verwendet wurden. – Bei Olefinen und Aromaten werden für *cis*- bzw. *ortho*-Alkylgruppen 1.0 kcal/mol und für geminale Alkylgruppen in Olefinen 0.3 kcal/mol Abstoßungsenergie addiert. Bei höheren, stark verzweigten Alkanen werden für *gauche*-Wechselwirkungen 0.7 kcal/mol und für Wechselwirkungen 1,5-ständiger Methylgruppen 1.5 kcal/mol berücksichtigt ([1], dort Seite 30).

Bindung	Energie [a] [kcal/mol]	Partialladung [b] [ $10^{-10}$ esu]
C—C	0.25	0
H—H	0	0
C—H	-1.13	0.278(H)
C <sub>d</sub> —H	-3.3	0.32(H)
C <sub>b</sub> —H	-2.2	0.32(H)
C <sub>t</sub> —H	-5.2	0.36(H)
C <sup>•</sup> —H	11.9	0.12(H)
C <sub>d</sub> —C	-5.5	0.12(C)
C <sub>t</sub> —C	-8.0	0.16(C)
C <sub>b</sub> —C	-2.0	0.12(C)
C <sup>•</sup> —C	14.0	0.04(C <sup>•</sup> )
C=C	0.25	0
C <sub>b</sub> —C <sub>b</sub>	6.5	0
C <sub>d</sub> =C <sub>d</sub>	34.0	0
C <sub>t</sub> =C <sub>t</sub>	67.7	0

[a] Beiträge zu  $\Delta H_{f,298}^0$  für jede Bindung.

[b] Das stärker positive Atom ist angegeben.

Eine entsprechende Analyse für Organosiliciumverbindungen bringt ähnliche Ergebnisse<sup>[22]</sup>. Unerträglicherweise sind die  $\Delta H_r^0$ -Daten für die Organosiliciumverbindungen von schlechterer Qualität, und die vorhandenen Daten weichen so wenig von den nach dem Prinzip der Additivität von Bin-

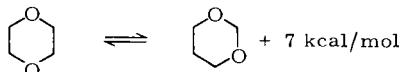
[\*] esu = elektrostatische Einheit. 1 esu =  $0.33 \times 10^{-9}$  Coulomb.

dungen berechneten Daten ab, daß die Zuordnung der Partialladungen nur wenig Einfluß hat.

Daß die Kohlenwasserstoffe so gut durch ein einfaches Modell mit nichtbindenden Wechselwirkungen beschrieben werden können, ist sehr wahrscheinlich ein glücklicher Zufall. Zum ersten sind die Ladungen insgesamt klein. Sieht man einmal von  $\text{CH}_4$  ab, so wird die maximale Partialladung an jedem Atom in der  $\text{CH}_3$ -Gruppe erreicht, in der C eine negative Ladung von  $0.84 \times 10^{-10}$  esu oder ungefähr  $\frac{1}{6}$  der Ladung eines Elektrons trägt. Eine Folge davon ist, daß ladungsinduzierte Ladungs-Dipol-Wechselwirkungen sich als sehr klein mit Energien von weniger als 0.2 kcal/mol herausstellen. Wie wir weiter sehen werden, nehmen die Ladungen bei stärker polaren Molekülen wesentlich zu, und sekundäre Effekte können dann nicht mehr vernachlässigt werden.

## 4. Das Prinzip der alternierenden Polarität – polare Moleküle

Durch die organisch-chemische Literatur fast eines Jahrhunderts zieht sich als roter Faden die qualitative Beobachtung, daß diejenigen Verbindungen am stabilsten sind, in denen Elemente alternierender Polarität miteinander verbunden sind. So weiß man, daß bei polaren Substituenten am aromatischen Ring die *ortho*-Substitution zu weniger stabilen Verbindungen als die *meta*- oder *para*-Substitution führt: *ortho*-Dichlorbenzol ist um ungefähr 2.5 kcal/mol weniger stabil als sein *meta*- oder *para*-Isomer, *ortho*-Difluorbenzol ist gleichfalls weniger stabil als die Isomere, und zwar um etwa 5 kcal/mol<sup>[51]</sup>. Größere Effekte ergeben sich bei 1,3- und 1,4-Dioxan. Das 1,3-Isomer ist um 7.0 kcal/mol stabiler, was möglicherweise auf die attraktive Anordnung von zwei O-Atomen am gleichen C-Atom zurückzuführen ist.



Das elektrostatische Modell der nichtbindenden Wechselwirkungen gibt eine einfache und unmittelbare Erklärung für diese Beobachtungen und ermöglicht uns, sie stärker quantitativ auszuarbeiten. In dem in Abbildung 1 gezeigten System verläuft die Kommutierung von  $XA_2$  mit  $XB_2$  immer endotherm, wenn A und B entgegengesetzte Polaritäten haben (a und b mit entgegengesetzten Vorzeichen). Wenn wir jedoch versuchen, dieses einfache Modell auf stark polare Spezies wie die Halogene anzuwenden, so finden wir große Diskrepanzen.

Diese Diskrepanzen scheinen zwei Ursachen zu haben. So sind in Verbindungen mit stark elektronegativen Elementen wie O und F die Partialladungen nicht länger klein wie bei den Kohlenwasserstoffen, und ladungsinduzierte Ladungs-Dipol-Effekte können nicht länger vernachlässigt werden. Überdies sind die Partialladungen, die zur Beschreibung der Änderungen von  $\Delta H_{f,298}^0$  in monosubstituierten Verbindungen (z. B. MeX und *t*-BuX) gebraucht werden, viel zu klein, um die beobachteten Dipolmomente dieser Verbindungen wiedergeben zu können.

Um die Eigenschaften stark polarer Moleküle zu beschreiben, ist die Zuordnung von Partialladungen zu jedem Atom

und darüber hinaus die Zuordnung eines fixierten Dipolmomentes zu den einsamen Elektronenpaaren des elektronegativen Atoms erforderlich. In mehrfach substituierten Verbindungen muß man ebenso explizit die Polarisationseffekte und die Energien dieser Wechselwirkungen berücksichtigen. Daraus folgt, daß in das Modell zusätzliche Parameter eingebracht werden müssen, so daß die Berechnungen sehr komplex werden. Zur Zeit gibt es nur eine näherungsweise Lösung, die vom Autor stammt, und somit muß sich dieser Aufsatz auf die Besprechung einiger dieser Daten und einen Bericht über die ersten Ergebnisse mit einem notwendigerweise vorläufigen Modell beschränken.

Tabelle 4. Bildungswärmen der fluorierten Methane des Typs  $\text{CH}_n\text{F}_{4-n}$  [18].

Verb.	$-\Delta H_{f298}^0$ [kcal/mol]	$\Delta(-\Delta H_{f298}^0)$	$\Delta^2(\Delta H_{f298}^0)$
CH <sub>4</sub>	17.9		
CH <sub>3</sub> F	56.8 ± 2	39 ± 2	
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	108 ± 1	51 ± 2.3	12 ± 4.1
CHF <sub>3</sub>	166 ± 1	58 ± 1.4	7 ± 3.0
CF <sub>4</sub>	233 ± 1	57 ± 1.4	-1 ± 2.5

Ein relativ einfacher Weg, die Größenordnung nichtbindender Wechselwirkungen zu ermitteln, besteht in einer Analyse der Änderungen von  $\Delta H_f^0$  in einfachen homologen Reihen, in denen eine Gruppe oder ein Atom durch ein anderes ersetzt wird. Tabelle 4 zeigt solche Daten für die Reihe  $\text{CH}_n\text{F}_{4-n}$ . Wenn das Gesetz der Bindungsadditivität gilt, dann sollten die Differenzen der Bildungswärmen beim Ersatz einer C—H- durch eine C—F-Bindung konstant sein.

Im Gegensatz zu dieser Erwartung finden wir beim Übergang von  $\text{CH}_3\text{F}$  zu  $\text{CH}_2\text{F}_2$  eine starke Zunahme der Stabilität um etwa 12 kcal/mol, was entschieden aus dem Rahmen einfacher Additivität fällt. Wir können diesen Übergang durch eine Dismutierungsreaktion ausdrücken:



Die Differenzen erster Ordnung von  $\Delta H_f^0$  bei 298, hier als  $\Delta(-\Delta H_f^0)$  bezeichnet, erreichen bei CHF<sub>3</sub> ein Maximum und fallen dann leicht ab. Könnte man, wie durch das elektrostatische Modell vorgeschlagen, die nichtbindenden Wechselwirkungen als paarweise additiv behandeln, dann wären die Differenzen zweiter Ordnung  $\Delta^2(\Delta H_f^0)$  konstant<sup>{123}</sup>. Die Tatsache jedoch, daß dies nicht der Fall ist, weist auf die Existenz nicht-linearer Wechselwirkungen hin. Die Größe solcher Wechselwirkungen ergibt sich aus den Differenzen dritter Ordnung, die für die fluorierten Methane etwa 6 kcal/mol betragen. Einen ähnlichen, jedoch wesentlich schwächeren Effekt finden wir in der Reihe der chlorierten Methane (Tabelle 5). Hier sind die Differenzen erster Ordnung klein und nicht viel größer

Tabelle 5. Bildungswärmen der chlorierten Methane des Typs  $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$  [1].

Verb.	$-\Delta H_{f298}^0$ [kcal/mol]	$\Delta(-\Delta H_{f298}^0)$	$\Delta^2(-\Delta H_{f298}^0)$
CH <sub>4</sub>	17.9		
CH <sub>3</sub> Cl	19.6	1.7 ± 1	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	22.8	3.2 ± 1	1.5 ± 1.4
CHCl <sub>3</sub>	24.2	1.4 ± 1	-1.8 ± 1.4
CCl <sub>4</sub>	22.9	-1.3 ± 0.5	-2.7 ± 1.2

als die experimentellen Ungenauigkeiten. Die Differenzen zweiter Ordnung sind ebenfalls klein, jedoch ist die Umkehrung des Vorzeichens ein unmißverständlicher Hinweis auf bedeutende nicht-lineare Wechselwirkungen zwischen den Bindungen.

In Übereinstimmung mit diesen Trends bei chlorierten und fluorierten Methanen stehen die vergleichbaren Daten der Chlor-Fluor-substituierten Methane,  $\text{CF}_n\text{Cl}_{4-n}$  (Tabelle 6). Wir sehen, daß wie bei  $\text{CH}_n\text{F}_{4-n}$  (Tabelle 4) eine konsekutive Substitution mit F (anstelle von Cl) zu einem Anwachsen der Stabilität (stärker negatives  $\Delta H_f^0$ ) führt. Die  $\Delta(\Delta H_f^0)$ -Werte in den beiden Verbindungsreihen stimmen fast überein.

Tabelle 6. Bildungswärmen der Verbindungen  $\text{CCl}_n\text{F}_{4-n}$  (Werte aus [5]). Man beachte, daß eine Veränderung von  $\Delta H_f^0$  ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ) zu  $-66.4 \text{ kcal/mol}$  und von  $\Delta H_f^0$  ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) zu  $-114.0 \text{ kcal/mol}$  alle zweiten Differenzen auf etwa 4.4 bringen würde.

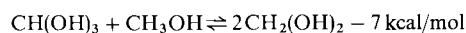
Verb.	$-\Delta H_f^0$ [kcal/mol]	$\Delta(-\Delta H_f^0)$	$\Delta^2(-\Delta H_f^0)$
$\text{CCl}_4$	22.9		
$\text{CCl}_3\text{F}$	$64 \pm 2$	$41 \pm 2$	
$\text{CCl}_2\text{F}_2$	$114.8 \pm 1.3$	$51 \pm 2.4$	$10 \pm 4.2$
$\text{CClF}_3$	$166.2 \pm 1.4$	$51.4 \pm 2$	$0 \pm 3.5$
$\text{CF}_4$	$223 \pm 1$	$57 \pm 1.5$	$5.5 \pm 3.5$

Über die Zuverlässigkeit der gemessenen Verbrennungswärmen der fluorierten Verbindungen gab es stets Diskussionen; es sei hier angemerkt, daß die Daten entsprechender sauerstoffhaltiger Verbindungen fast den gleichen Trend aufweisen<sup>[17]</sup>. In Tabelle 7 sind einige dieser hydroxylierten Methane erfaßt.

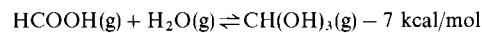
Tabelle 7. Bildungswärmen einiger hydroxylierter Methane des Typs  $\text{CH}_n(\text{OH})_{4-n}$  (Werte aus [5] und [1]).

Verb.	$-\Delta H_f^0$ [kcal/mol]	$\Delta(-\Delta H_f^0)$	$\Delta^2(-\Delta H_f^0)$
$\text{CH}_4$	17.9		
$\text{CH}_3\text{OH}$	48.0	30.1	
$\text{CH}_2(\text{OH})_2$	$93 \pm 1$	$45 \pm 1$	$15 \pm 1.5$

Die Differenzen zweiter Ordnung sind überraschenderweise mit den entsprechenden Werten der fluorierten Verbindungen (Tabelle 4) vergleichbar. Dies legt zusammen mit anderen solchen Parallelen nahe, daß der Schätzwert von  $7 \pm 2.6 \text{ kcal/mol}$  für  $\Delta H_f^0$  der folgenden Reaktion zutreffen dürfte:



Somit beträgt  $\Delta H_f^0(\text{CH}(\text{OH})_3)_{\text{gas}} = -141 \pm 2 \text{ kcal/mol}$ . Dieser Wert ermöglicht uns die Voraussage, daß  $\text{HCOOH}$  durch Hydratation um  $7 \text{ kcal/mol}$  destabilisiert wird.



Im weiteren würde dies nahelegen, daß mono- und difluorierte gesättigte Kohlenwasserstoffe ungefähr um  $8 \pm 1$  bzw.  $16 \pm 1.5 \text{ kcal/mol}$  stabiler sind als die analogen Hydroxyverbindungen.

Besonders stark macht sich das Prinzip der alternierenden Polarität bemerkbar, wenn man den Effekt der elektronegativen Substitution an mehrwertigen elektronegativen Elementen untersucht. Der Ersatz von H in Kohlenwasserstoffen durch F oder OH führt bekanntlich zu stabileren Verbindungen.

Genau das Umgekehrte stellt sich heraus, wenn die Substitution an einem elektronegativen Element stattfindet. Dies ergibt sich aus den Tabellen 8 und 9, in denen wir den Ersatz von H in  $\text{H}_2\text{O}$  durch F bzw. durch OH untersuchen: Sowohl

Tabelle 8. Bildungswärmen der Verbindungen  $\text{OH}_n\text{F}_{2-n}$  [1].

Verb.	$-\Delta H_f^0$ [kcal/mol]	$\Delta(-\Delta H_f^0)$	$\Delta^2(-\Delta H_f^0)$
$\text{H}_2\text{O}$	57.9		
$\text{HOF}$	$23.5 \pm 2$	$-34.4 \pm 2$	
$\text{F}_2\text{O}$	$5.9 \pm 1$	$-29.4 \pm 2.2$	$5 \pm 3$

$\text{HOF}$  als auch  $\text{H}_2\text{O}_2$  sind bezüglich einer Dismutierung in ihre symmetrischen Nachbarn um ungefähr  $5-6 \text{ kcal/mol}$  instabil<sup>[24]</sup>. Diese Intermediärprodukte entsprechen XAB in Abbildung 1, wobei die Partialladungen a und b entgegengesetzte Vorzeichen haben, so daß die Dismutierungsreaktionen immer exotherm sein sollten.

Tabelle 9. Bildungswärmen der Verbindungen  $\text{OH}_n(\text{OH})_{2-n}$ .

Verb.	$-\Delta H_f^0$ [kcal/mol]	$\Delta(-\Delta H_f^0)$	$\Delta^2(-\Delta H_f^0)$
$\text{H}_2\text{O}$	57.9		
$\text{HO}(\text{OH})$	32.6	-25.3	
$\text{O}(\text{OH})_2$	$13.6 \pm 1$	$-19.0 \pm 1$	$6.3 \pm 1$

Ein weiteres auffallendes Beispiel für die Auswirkungen der alternierenden Polarität ist die bemerkenswerte Regelmäßigkeit in der Differenz der Bildungswärmen  $\Delta(\Delta H_f^0)$  für die Verbindungsäste X—H und X—CH<sub>3</sub>. Ist die X—H-Bindung stark polar, wobei X negativ und H positiv ist, dann sollte der Ersatz von H durch das negative C-Atom von CH<sub>3</sub> zu einem weniger negativen Inkrement in  $\Delta H_f^0$  führen als wenn X eine positive Partialladung trägt. Dies ist in Tabelle 10 illustriert (Werte aus [17]). Von besonderem Interesse ist hier der Effekt der Substitution auf die Polarität mehrwertiger Elemente. So läßt der Ersatz von H an O, N oder S durch CH<sub>3</sub> die Elemente in der angegebenen Reihenfolge als weniger elektronegativ erscheinen.

Tabelle 10. Effekt der Polarität von X auf  $\Delta H_f^0$ -Differenzen der Verbindungen HX und CH<sub>3</sub>X (Werte aus [17]).

X	$-\Delta H_f^0$ (HX) [kcal/mol]	$-\Delta H_f^0$ (CH <sub>3</sub> X) [kcal/mol]	$\Delta(\Delta H_f^0)$
OH	57.8	48.0	9.8
F	64.8	$56.8 \pm 2$	$8.0 \pm 2$
CH <sub>3</sub> COO	103.8	98	5.8
NH <sub>2</sub>	11.0	5.5	5.5
CH <sub>3</sub> O	48.0	44.0	4.0
NO <sub>3</sub>	32.1	28.6	3.5
Cl	22.0	19.6	2.4
Br	8.7	9.5	-0.8
HS	4.8	5.4	-0.6
CH <sub>3</sub>	17.9	20.2	-2.3
I	6.3	3.3	-3.0
CH <sub>2</sub> S	5.4	8.9	-3.5
nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	24.8	30.2	-5.4
CH=CH <sub>2</sub>	-12.5	-4.9	-7.6
C≡CH	-54.2	-44.3	-9.9
CF <sub>3</sub>	167	178	-11
CH <sub>3</sub> CO	39.7	51.7	-12.0
HOOC	90.5	103.8	-13.3

## 5. Das elektrostatische Modell der polaren Bindung

Bei einer einfachen Kommutierungsreaktion ist die Unsicherheit der Reaktionsenthalpie mindestens doppelt so groß wie die Ungenauigkeit der  $\Delta H_f^0$ -Werte der intermediären Spezies. In den Tabellen 4 bis 9 ergeben sich diese  $\Delta H_f^0$ -Werte aus den Differenzen zweiter Ordnung  $\Delta^2(\Delta H_f^0)$ , und wir sehen, daß sie im allgemeinen mit Unsicherheiten von etwa  $\pm 2$  kcal/mol oder mehr behaftet sind. Da das elektrostatische Modell diese Differenzen zweiter Ordnung den Änderungen der elektrostatischen Energie gleichsetzt, liegt hier das Hauptproblem in der Wahl der Werte für die Parameter eines verfeinerten Modells. Nur für die Fluor- und Sauerstoffverbindungen sind die  $\Delta^2(\Delta H_f^0)$ -Werte groß genug gegenüber der Unschärfe von  $\Delta H_f^0$ , so daß wir auf eine einheitliche Zuordnung von mehr als einem Parameter hoffen können.

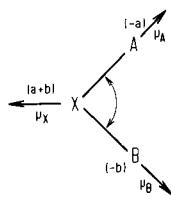


Abb. 2. Zur Ableitung des elektrostatischen Modells der polaren Bindung mit Polarisationswechselwirkung und Dipolen einsamer Elektronenpaare.

Das allgemeinste Modell wird in Abbildung 2 am Beispiel eines zweiwertigen Atoms X dargestellt, dessen einsame Elektronenpaare zu den Atomen A und B gerichtet sind, die jeweils einsame Elektronenpaare besitzen. Wir müssen den Atomen wie zuvor Partialladungen  $a$  und  $b$  (Abb. 1) und darüber hinaus Momente  $\mu_A$ ,  $\mu_B$  und  $\mu_X$  für die einsamen Elektronenpaare zuordnen. Ebenso müssen wir uns entscheiden, ob ein Punktladungsdipol oder eine diskrete Ladungsverteilung für die einsamen Elektronenpaare verwendet werden soll und wie sie orientiert werden sollen.

Um die Zahl der Parameter zu reduzieren, haben wir uns entschieden, alle einsamen Elektronenpaare eines Halogenatoms durch einen Punktladungsdipol mit dem Ursprung am Kern und in Richtung der Bindungssachse darzustellen. Für Sauerstoff, Schwefel und die anderen Elemente der 6. Gruppe wurde der Dipol in Richtung der Winkelhalbierenden in der Ebene der Bindungen orientiert. Für Stickstoff und die übrigen Elemente der 5. Gruppe wurde der Dipol entlang der zu den drei Bindungen symmetrischen Achse angeordnet.

Die Einführung von Dipolmomenten für einsame Elektronenpaare läßt das Modell zwar physikalisch sinnvoller erscheinen<sup>[25]</sup>, doch bewirkt sie nicht die notwendige Nichtlinearität<sup>[13]</sup>. Die elektrostatische Energie, die von den fixierten Partialladungen und den einsamen Elektronenpaaren herröhrt, ist paarweise additiv für jeweils zwei Bindungen und führt in einer homologen Reihe zu konstanten Differenzen zweiter Ordnung in  $\Delta H_f^0$ .

Um in einer homologen Reihe sich ändernde Differenzen von  $\Delta H_f^0$  zweiter Ordnung ( $\Delta^2(\Delta H_f^0)$ ) zu erhalten, sind nicht-lineare Wechselwirkungen zwischen benachbarten Bindungen notwendig. Solche Wechselwirkungen können in das elektrostatische Modell eingeführt werden, indem man die Polarisierung für jede Ladungsverteilung berücksichtigt. Ladungsinduzierte Dipol-Wechselwirkungen haben Anziehungsenergien, die dem Quadrat der Ladung proportional sind.

Betrachten wir beispielsweise Abbildung 2, so kann die Polarisationswechselwirkung zwischen der Ladung ( $a+b$ ) an X und dem Atom A ausgedrückt werden durch:

$$E_{\text{pol}(XA)} = \frac{-(a+b)^2 \alpha_A}{2 r_{XA}^4} \quad (10)$$

$$= \frac{-(a^2 + b^2) \alpha_A}{2 r_{XA}^4} - \frac{2ab \alpha_A}{2 r_{XA}^4} \quad (11)$$

Dabei ist  $\alpha_A$  die effektive Polarisierbarkeit des Atoms A. Diese Polarisationswechselwirkung ist nicht länger eine einfache Überlagerung der durch A und B hervorgerufenen Polarisierung, wie dies der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung (11) wiedergibt, vielmehr sind Kreuzprodukte (ab) enthalten, die den Gesamteffekt verringern oder verstärken können, je nach dem relativen Vorzeichen von  $a$  und  $b$ . Eine derartige Polarisationswechselwirkung ist auch zur Beschreibung von beobachteten Dipolmomenten in polaren Molekülen notwendig. Mit fixierten Dipolen und fixierten Ladungen ließe sich die starke Abnahme der beobachteten Dipolmomente beim Übergang z.B. von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ( $\mu = 1.87 \text{ D}$ ) zu  $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 1.01 \text{ D}$ )<sup>[26]</sup> nicht beschreiben.

Die detaillierte Erforschung eines Polarisationsmodells ist noch nicht abgeschlossen, und unsere Diskussion muß daher als sehr spekulativ betrachtet werden. Trotzdem erscheinen die bisher erreichten qualitativen Ergebnisse von Interesse. Demnach ist die Kohlenstoff-Halogen-Bindung weit weniger „ionisch“ als bisher angenommen wurde. So zeigt sich beispielsweise für die  $\text{CH}_n\text{F}_{4-n}$ -Reihe, daß ein Moment von ungefähr 0.7 D für die einsamen Elektronenpaare des Fluors zusammen mit einer Partialladung der C—F-Bindung von  $\pm 0.7 \times 10^{-10}$  esu die thermochemischen Daten und Dipolmomente bereits recht gut reproduziert. Interessanterweise haben die C—O-Bindungen etwa die gleichen Eigenschaften wie die C—F-Bindungen. C—Cl-Bindungen sind durch eine Partialladung von ungefähr  $\pm 0.36 \times 10^{-10}$  esu und ein Dipolmoment von etwa 0.9 D für die einsamen Elektronenpaare des Chlors charakterisiert. Die C—Br- bzw. die C—I-Bindung hat eine Partialladung von ungefähr  $\pm 0.3 \times 10^{-10}$  bzw.  $\pm 0.26 \times 10^{-10}$  esu und ein Moment von ungefähr 0.9 bzw. 1.0 D für die einsamen Elektronenpaare.

Für Ketone und  $\text{CO}_2$  betragen die Momente für die einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs 0.6 D, während die Partialladungen der C=O-Bindung etwa doppelt so groß wie die der C—O-Einfachbindung sind, d. h. ungefähr  $1.2 \times 10^{-10}$  esu. Somit scheint die Ionizität von Doppelbindungen etwa doppelt so groß wie die von Einfachbindungen zu sein, und es läßt sich voraussagen, daß die C≡N-Dreifachbindung die größte Ionizität überhaupt haben wird. Alle diese Ergebnisse müssen ebenfalls als vorläufig betrachtet werden.

## 6. Dipolmomente

Propan und Isobutan besitzen kleine, aber meßbare Dipolmomente von etwa 0.08 bzw. 0.14 D. Selbst wenn man von der korrekten Geometrie ausgeht, ergibt das einfache Modell mit fixierten Ladungen für die C—H-Bindungen beider Moleküle ein Moment von Null<sup>[18]</sup>. Bei der ersten Untersuchung wurde gefunden, daß die gemessenen kleinen Dipolmomente zufriedenstellend durch Polarisationswechselwirkungen zwi-

schen den geladenen Atomen wiedergegeben werden. Die gleiche Situation ergibt sich bei Olefinen, Aromaten und Acetylenen, bei denen die Dipolmomente zwischen 0.36 und 0.70 D liegen. Statische Momente tragen etwa die Hälfte oder weniger zu den gemessenen Momenten bei, der Rest wird durch Polarisation beigesteuert<sup>[19]</sup>.

Kommen wir zu den polaren Molekülen, so ist die Bedeutung der Polarisation sehr offenkundig. Vor einiger Zeit haben Eyring et al.<sup>[27]</sup> ein selbstkonsistentes Schema entworfen, das über ein Schema induzierter Polarisationen die Dipolmomente von Halogenalkanen wiedergibt. Dieses wurde von Smith et al.<sup>[28]</sup> erfolgreich weiterentwickelt. Interessanterweise wurde in beiden Schemata ein Wert von 0.32 D für das Dipolmoment der C—H-Bindung gewählt, fast genau der gleiche Wert, der für die Anpassung der Energien der Alkane verwendet wurde!

Abbildung 3 zeigt als Beispiel für den Effekt der Polarisation auf das Dipolmoment die Ladungsverteilung in Methyl-X- und *tert*-Butyl-X-Verbindungen.

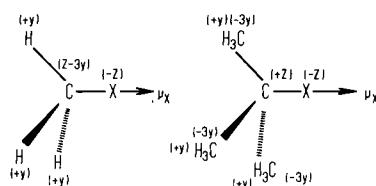


Abb. 3. Anwendung des elektrostatischen Modells auf polare Methyl-X- und *tert*-Butyl-X-Verbindungen.

Vor einiger Zeit wurde darauf hingewiesen<sup>[29]</sup>, daß die Differenz in den Bildungswärmen von  $\text{MeX}$  und  $t\text{-BuX}$  sich systematisch mit  $\text{X}$  ändert und von Werten nahe 18 kcal/mol für Kohlenwasserstoffe bis zu extremen Werten von ungefähr 27 kcal/mol für stark elektronegative  $\text{X}$  reicht. In Übereinstimmung mit dieser Korrelation steht unsere Beobachtung, daß die Dipolmomente von  $t\text{-BuX}$  systematisch größer sind als die von  $\text{MeX}$ . Wie sich aus der Ladungsverteilung in Abbildung 3 ergibt, ist das Polarisationsmodell in Einklang mit solch einem Effekt. In den *tert*-Butyl-Verbindungen sind alle Atome negativ geladen, die mit dem zentralen C-Atom verbunden sind, und das elektrische Feld an diesem Atom ist relativ klein. Im Gegensatz dazu erzeugen in den Methyl-Verbindungen die Ladungen an den peripheren Atomen ein starkes Feld am Kohlenstoff, das dem Dipol des Gesamt moleküls entgegengerichtet ist. Die hier für die Halogenatome vorgeschlagenen Ladungen sind mit der Schlußfolgerung in Einklang, daß  $\text{CH}_3\text{—X}$ -Dipole kleiner als *tert*-Butyl-X-Dipole sind, da in  $\text{CH}_3\text{—X}$  eine entgegengesetzte Polarisation erfolgt.

## 7. Schlußfolgerungen

Das einfache elektrostatische Modell mit fixierten Partialladungen eignet sich sehr gut für relativ schwach polare Spezies wie Kohlenwasserstoffe und Siliciumverbindungen. Für diese Verbindungen kann das kleine, jedoch meßbare Dipolmoment nur reproduziert werden, wenn man eine interne Polarisation zuläßt. Die Polarität der C—H-Bindungen in diesem Modell,  $\mu_{\text{CH}}=0.32$  Debye, entspricht fast genau der Polarität, die für Modelle mit fixiertem Dipol benötigt wird. Bei stärker polaren Molekülen sind interne Polarisationseffekte nicht länger klein und müssen, um die Daten anzupassen, mit berücksichtigt

werden. Die gegenwärtigen Untersuchungen haben die Erforschung eines solchen Modells zum Ziel; die bisher erreichten Ergebnisse sind ermutigend. Die Entwicklung eines erfolgreichen Modells wäre außerordentlich lohnend, weil dadurch die Thermochemie ein exaktes und gut anwendbares Werkzeug für die Arbeit im Laboratorium und in der Industrie werden würde.

Eingegangen am 9. November 1977 [A 228]  
Übersetzt von Priv.-Doz. Dr. Wolfgang W. Schoeller und Prof. Dr. Jürgen Hinze,  
Bielefeld

- [1] S. W. Benson: Thermochemical Kinetics. 2. Aufl. Wiley, New York 1976, Kap. 2.
- [2] N. L. Allinger, Adv. Phys. Org. Chem. 13, 1 (1976).
- [3] E. Huler, A. Warshel, Acta Crystallogr. B 30, 1822 (1974); O. Ermer, S. Lifson, J. Mol. Spectrosc. 51, 261 (1974).
- [4] S. W. Benson, J. H. Buss, J. Chem. Phys. 29, 546 (1958).
- [5] J. D. Cox, G. Pilcher: Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. Academic Press, New York 1970, Kap. 7.
- [6] C. T. Zahn, J. Chem. Phys. 2, 671 (1934).
- [7] T. Z. Allen, J. Chem. Phys. 31, 1039 (1959).
- [8] Wir gehen wie üblich von einem harmonischen, durch  $\Delta E = k(\Delta x)^2/2$  beschriebenen Oszillator aus.
- [9] Werte aus [1], Appendix.
- [10] Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. The Chemical Society, London. Spec. Publ. No. 11 (1958); Suppl. No. 18 (1965).
- [11] S. W. Benson: Atoms, Molecules and Chemical Reactions. Addison-Wesley, Reading, Mass. 1970, Kap. 4.
- [12] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1973; Nature of the Chemical Bond. 3. Aufl. Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1960.
- [13] R. Ferreira, Trans. Faraday Soc. 59, 1064, 1075 (1963).
- [14] R. T. Sanderson: Chemical Bonds and Bond Energy. Academic Press, New York 1971; Bonds in Organic Compounds. Sun and Sand Publ. Co., Scottsdale 1976.
- [15] Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, NBS Technical Note 270-3, 270-4, U.S. Gov't. Printing Office, Washington, D.C. 1968 und 1969.
- [16] Es wurde angenommen, daß die Bildungswärme von  $\text{ClOH(g)}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  ebenso groß wie in  $\text{CH}_3\text{OH}$  ist.
- [17] S. W. Benson, Chem. Rev. 78, 23 (1978).
- [18] S. W. Benson, M. Luria, J. Am. Chem. Soc. 97, 704 (1975).
- [19] S. W. Benson, M. Luria, J. Am. Chem. Soc. 97, 3337 (1975).
- [20] S. W. Benson, M. Luria, J. Am. Chem. Soc. 97, 3342 (1975).
- [21] Die moderne Verbrennungskalorimetrie kann bestenfalls eine Präzision von  $\pm 0.03\%$  erreichen, denn die Verbrennungswärmen von Graphit und  $\text{H}_2$  sind nicht genauer bekannt. Da die Verbrennungswärme eines typischen Kohlenwasserstoffes etwa 160 kcal pro  $\text{CH}_2$ -Gruppe beträgt, bedeutet dies für  $\Delta H_f^\circ$  eine Genauigkeit von  $\pm 0.07$  kcal pro mol C-Atome. Leider gibt es sehr wenige unabhängige experimentelle Methoden, die Werte zum Vergleich mit diesen verbrennungskalorimetrisch erhaltenen Daten liefern können. Wir haben jedoch den Eindruck, daß die Verbrennungswärmen für Kohlenwasserstoffe nicht genauer als  $\pm 0.1$  kcal pro mol C-Atome sind.
- [22] Ian M. Davidson, persönliche Mitteilung.
- [23] Man kann zeigen, daß bei paarweiser Additivität der Bindungswechselwirkungen die Differenzen zweiter Ordnung  $\Delta^2(-\Delta H_f^\circ)$  durch  $\Delta H(\text{XA/XA}) + \Delta H(\text{XB/XB}) - 2\Delta H(\text{XA/XB})$  wiedergegeben werden;  $\Delta H(\text{XA/XB})$  ist die Wechselwirkungsenergie zwischen den Bindungen X—A und X—B.
- [24] Es ist durchaus möglich, daß die beobachtete Instabilität von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkalischer Lösung durch eine Dismutierung in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}_3^-$  oder die entsprechenden Anionen  $\text{HO}^-$  und  $\text{HO}_2^-$  verursacht wird.
- [25] Wir untersuchen auch ein physikalisch sinnvolleres Modell, bei dem der Punkt-Dipol  $\mu_X$  der einsamen Elektronenpaare um  $\Delta x/2$  vom Kern verschoben ist;  $\Delta x$  (in Å) wird dabei gleich  $\mu_X/4.80$  gesetzt. Durch diese Verschiebung werden viele Probleme bei der Behandlung induzierter Dipol-Dipol-Wechselwirkungen vermieden. Diese Wechselwirkungen hängen von der 6. Potenz des Abstands ab und können unendlich werden, wenn die Polarisierbarkeiten der Atome groß sind.
- [26] R. D. Nelson, Jr., D. R. Lide, Jr., A. A. Maryott: Selected Values of Electric Dipole Moments for Molecules in the Gas Phase. NBS-NBS10, U.S. Gov't. Printing Office, Washington, D.C. 1967.
- [27] R. P. Smith, T. Ree, J. C. Magee, H. Eyring, J. Am. Chem. Soc. 73, 2263 (1951).
- [28] R. P. Smith, E. Mortensen, J. Am. Chem. Soc. 78, 3932 (1956).
- [29] S. W. Benson, R. Shaw, Adv. Chem. Ser. 75 (1968).