

- [130] B. Hahn-Hagerdal, E. Anderson, M. Lopez-Leiva, B. Mattiason, *Bio-technol. Bioeng. Symp.* 11 (1981) 651.
- [131] S. Gestrelus, M.-O. Mansson, K. Mosbach, *Eur. J. Biochem.* 57 (1975) 529.
- [132] A. C. Koch-Schmidt, K. Mosbach, *Biochemistry* 16 (1977) 2101.
- [133] K. Martensson, *Biotechnol. Bioeng.* 16 (1974) 1567.
- [134] R. P. Chambers, E. M. Walle, W. H. Baricos, W. Cohen in [77], S. 363.
- [135] C. R. Lowe, *Top. Enzyme Ferment. Biotechnol.* 5 (1981) 13.
- [136] C. W. Fuller, J. R. Rubin, H. J. Bright, *Eur. J. Biochem.* 103 (1980) 421.
- [137] S. A. Barker, P. J. Somers, *Adv. Biochem. Eng.* 10 (1978) 27.
- [138] K. Mosbach, *Adv. Enzymol.* 46 (1978) 205.
- [139] W. Marconi, F. Morisi, *Appl. Biochem. Bioeng.* 2 (1979) 219.
- [140] T. M. S. Chang: *Biomedical Applications of Immobilized Enzymes and Proteins*, Plenum Press, New York 1977.
- [141] D. M. Munnecke, *Process Biochem.* 13 (1978) 14.

Grenzorbitale – ihre Bedeutung bei chemischen Reaktionen (Nobel-Vortrag)**

Von Kenichi Fukui*

Einführung

Mehr als ein Jahrtausend galt die Chemie als eine komplizierte und schwer in den Griff zu bekommende Wissenschaft, in der Voraussagen kaum möglich schienen. Die Bemühungen um wenigstens partielle Vorhersagbarkeit brachten mit dem Erfolg der „Elektronen-Theorie“ erstmals ein positives Ergebnis. Diese Theorie wurde hauptsächlich von Erforschern der Organischen Chemie begründet, genannt seien Fry, Stieglitz, Lucas, Lapworth und Sidgwick. Von Robinson und Ingold weiterentwickelt, wurde sie späterhin durch Beiträge vieler anderer Chemiker ausgebaut^[1]. In der Elektronen-Theorie wird die Art der Elektronenverschiebung in Molekülen betrachtet und unter verschiedenen Aspekten erörtert. Hierzu bedarf es eines Kriteriums bezüglich der Anzahl der Elektronen, die einem Atom oder einer Bindung in einem Molekül prinzipiell zuzuordnen ist. Es war das Lewissche Konzept der gemeinsamen Elektronenpaare, das die Elektronen-Theorie auf eine feste Basis gestellt hat^[2].

In der organisch-chemischen Theorie werden konzeptionelle Begriffe wie Säure/Base und Oxidation/Reduktion seit langem nutzbringend verwendet. Des weiteren gibt es Begriffe, die sich enger an das Elektronenkonzept anlehnen, z. B. Elektrophilie/Nucleophilie und Donor/Acceptor.

Es sei darauf hingewiesen, daß diese korrespondierenden Begriffspaare qualitativ in Beziehung mit der Abstufung der Elektronendichte oder Elektronenladung gebracht werden können. In der Elektronen-Theorie werden das statische und das dynamische Verhalten von Molekülen durch elektronische Effekte erklärt, die ausschließlich auf der Elektronenverteilung im Molekül beruhen.

Die Ladungsverteilung in einem Molekül lässt sich bis zu einem gewissen Grad anhand des Konzepts der Elektronegativität von Atomen und chemischer Erfahrung abschätzen. Begründet, quantifiziert und abgesichert wird sie durch physikalische Messungen sowie durch quantentheoretische Berechnungen.

Die Verteilung von Elektronen oder elektrischer Ladung in einem Molekül – das Ergebnis ist von der Betrachtungsweise unabhängig – wird üblicherweise durch die Gesamtzahl (im allgemeinen keine ganze Zahl) der Elektronen eines jeden Atoms und jeder Bindung wiedergegeben. Dies war infolge der realistischen Bedeutung auch für experimentell arbeitende Chemiker akzeptabel, und sie verwendeten die Elektronendichte als ein fundamentales Konzept zur Deutung verschiedener Phänomene. Besonders bei der Planung neuer chemischer Reaktionen benutzen Forscher häufig Analogieschlüsse, wobei sich die Elektronen-Theorie als sehr fruchtbar und weitreichend erwiesen hat.

Wenn man die Größe der Elektronendichte als Kriterium heranzieht, wird die elektrostatische Anziehung und Abstoßung als Folge der Elektronenverteilung mitberücksichtigt. Es erscheint daher plausibel, daß ein elektrophiles Reagens bei einem Substratmolekül das Zentrum hoher Elektronendichte angreifen wird, ein nucleophiles Reagens hingegen das Zentrum geringer Elektronendichte. So erklärten Wheland und Pauling^[3] die Orientierung bei der Substitution von Benzol und seinen Verbindungen entsprechend diesen Vorstellungen. Analoge Interpretationen vieler anderer Reaktionen folgten.

Die Frage jedoch, warum eine der einfachen, seit langem bekannten Reaktionen, nämlich die elektrophile Substitution von Naphthalin, z. B. die Nitrierung, überwiegend 1-substituierte Derivate ergibt, war nicht so leicht zu beantworten. Die Tatsache, daß bei vielen unsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen sowohl das Elektrophil als auch das Nucleophil am gleichen Zentrum reagieren, ließ an einer Theorie der Reaktivität organischer Verbindungen, bei der allein die Elektronendichte der ausschlaggebende Faktor ist, einige Zweifel auftreten.

[*] Prof. Dr. K. Fukui
Department of Hydrocarbon Chemistry, Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606 (Japan)

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1982. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.

Das Konzept der Wechselwirkung von Grenzorbitalen

Das Problem der Reaktivität wurde oft und aus den verschiedensten Blickwinkeln angegangen. Allen voran griffen Coulson und Longuet-Higgins^[4] die Änderung der Elektronendichteverteilung unter dem Einfluß eines sich nähernden Reagens auf. Die Deutung von Wheland^[5] basierte auf der Berechnung der Energie, die zur Lokalisierung eines Elektronenpaares am Ort der Reaktion notwendig ist. Dagegen versuchte ich, das Problem in einer Weise zu behandeln, die zur damaligen Zeit etwas ungewöhnlich war. Eingedenk der wesentlichen Rolle, die Valenzelektronen bei der Bildung eines Moleküls aus Atomen spielen, wurde nur die Verteilung jener Elektronen berechnet, die bei aromatischen Kohlenwasserstoffen das π -Orbital höchster Energie besetzen. Die Näherung führte zu einem größeren Erfolg als erwartet: Es wurde fast völlige Übereinstimmung zwischen der tatsächlichen Position des elektrophilen Angriffs und dem Ort höchster berechneter Elektronendichte im obersten besetzten π -Orbital gefunden, wie Figur 1 beispielhaft zeigt^[6].

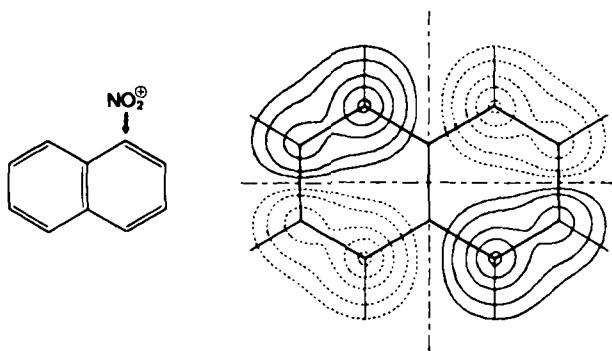


Fig. 1. Nitration of Naphthalene.

Das „Orbital“-Konzept, aufgestellt und entwickelt durch eine Reihe von Wissenschaftlern – Pauling, Slater, Mulliken, Roothaan, Löwdin, Hückel, Parr usw. –, war bis zu jener Zeit zur Konstruktion von Wellenfunktionen für Moleküle verwendet worden, mit denen molekulare Eigenschaften im allgemeinen interpretiert wurden^[7]. Es schien nun also, daß die Elektronenverteilung in einem Orbital unmittelbar mit chemischen Observablen verknüpft werden kann, und dieser Befund wurde sicherlich von manchen Chemikern als interessant gewertet.

Aber das Ergebnis einer derartigen ziemlich „extravaganten“ Näherung wurde keineswegs ohne Widerspruch von der Allgemeinheit der Chemiker akzeptiert. Die Publikation^[6] wurde mit einer Reihe von kontroversen Stellungnahmen bedacht. Dies war nicht unverständlich, da aufgrund meiner mangelnden Erfahrung die theoretische Grundlage unseres bemerkenswerten Befundes unklar oder vielleicht für den Experimentalchemiker ungeeignet dargestellt worden war. Es war jedoch ein glücklicher Zufall, daß die Arbeit von Mulliken über Charge-Transfer-Komplexe im gleichen Jahr publiziert wurde^[8]. Das Modell von Mulliken et al. für protoniertes Benzol erwies sich als sehr hilfreich^[9]. Unsere Studien in Zusammenarbeit mit Yonezawa, Nagata und Kato führten zu einem einfachen und klaren Bild für die theoretische Interpretation von Reaktionen^[10]. In analoger Weise ermöglichte es das „Über-

lappungs- und Orientierungsprinzip“ von Mulliken, die Orientierung in Molekülkomplexen zu deuten^[11].

Nach der elektrophilen wurde die nucleophile Substitution untersucht. Wir fanden, daß in diesem Fall dem niedrigsten unbesetzten Orbital die wesentliche Bedeutung zukommt^[12]. Bei Reaktionen mit Radikalen werden beide zuvor erwähnten Orbitaltypen zu den „wesentlichen“ Orbitalen.

Es bestand keine Notwendigkeit, diese „wesentlichen“ Orbitale auf π -Orbitale zu beschränken, so daß unsere Methode nicht nur auf ungesättigte, sondern auch auf gesättigte Verbindungen angewendet wurde. Die Möglichkeit der Anwendung auf gesättigte Verbindungen war im Vergleich zu anderen, damals nur für π -Systeme verfügbaren Reaktivitätstheorien ein wichtiger Vorteil. Insbesondere nützlich erwies sich die Methode bei der Wasserstoffabstraktion von aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch Radikale, bei S_N2- und E2-Reaktionen halogenierter Alkane, bei der nucleophilen Abstraktion von α -Wasserstoffatomen aus Alkenen usw.^[13]

Die beiden ausgezeichneten Molekülorbitale, die bei einer Vielzahl chemischer Reaktionen gesättigter oder ungesättigter Verbindungen die wesentliche Rolle spielen, wurden unter der Bezeichnung „Grenzorbitale“ diskutiert; für sie bürgerten sich die Kürzel HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) und LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ein.

Die Gültigkeit der Theorie wurde so nach und nach immer deutlicher. Die zufällig entdeckte Goldader erwies sich ergiebiger als erwartet. Aufgrund der 1964 an Diels-Alder-Reaktionen erkannten^[14] Bedeutung der Symmetrie der „wesentlichen“ Orbitale erfuhr der Anwendungsbereich unserer Studien eine Erweiterung. Es wurde gefunden, daß die Symmetrien von HOMO und LUMO der Diene sowie von LUMO und HOMO der Dienophile so geartet sind, daß sich für eine konzertierte cyclische Wech-

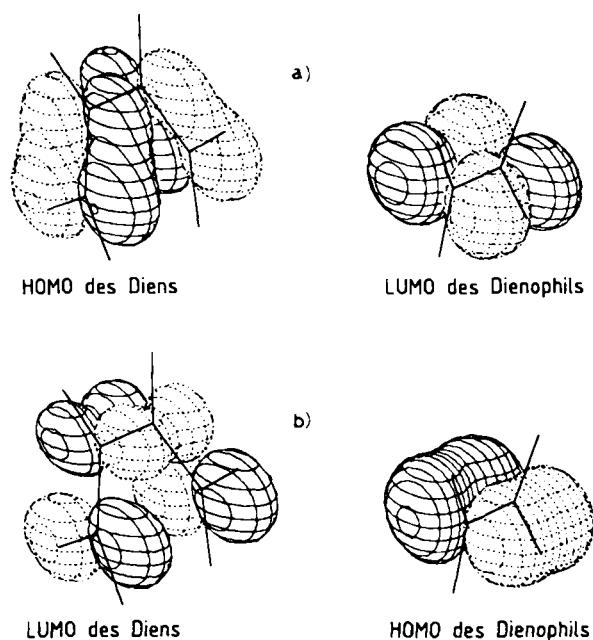


Fig. 2. Die Bedeutung der Orbitalsymmetrie bei der Überlappung von HOMO und LUMO in der Diels-Alder-Reaktion.

selwirkung eine extrem günstige Situation ergibt – wie aus Figur 2 ersichtlich.

Dies führte zu zwei wichtigen Aspekten: Erstens, es wurde eine mögliche Korrelation zwischen der Orbital-symmetrie und der Regel aufgezeigt, welche im wesentlichen das Zustande- oder Nichtzustandekommen einer chemischen Reaktion bestimmt und die – in Anlehnung an die Auswahlregel in der Molekülspektroskopie – als „Selektionsregel“ bezeichnet wird. Zweitens, es ergab sich ein wichtiger Anhaltspunkt für die Diskussion der Bedeutung des Begriffs „Konzertiertheit“ bei einer Reaktion, in der sich ein geschlossener Kreis von in Konjugation befindlichen Elektronen bildet.

1965 schlugen *Woodward* und *Hoffmann* die Regeln für Stereoselektion vor, die heute allgemein als Woodward-Hoffmann-Regeln bekannt sind^[15, 16]. Ein experimentelles Ergebnis von *Havinga* et al.^[17] wurde so in extremer Weise extrapoliert. Erst nach dem Erscheinen dieser brillanten Arbeit von *Woodward* und *Hoffmann* wurde mir vollkommen bewußt, daß nicht nur die Elektronendichtevertteilung, sondern auch die Knotenflächenverteilung in den „wesentlichen“ Orbitalen für eine Vielfalt unterschiedlicher chemischer Reaktionen von Bedeutung ist. Vorher hatten wir die klassische $(4n+2)$ -Regel von *Hückel*^[18] studiert und bemerkt, daß das Vorzeichen der Bindungsordnung im höchsten besetzten Orbital eines offenkettigen Konjugationssystems in enger Beziehung zur Stabilisierung der entsprechenden konjugierten Ringe stehen sollte^[19]. Wir sind jedoch in diesem Zusammenhang nicht zu dem Schluß gekommen, daß die Diskussion bis zum sogenannten Ring-schluß nach *Möbius* erweitert werden könnte^[20].

Durch Betrachtung der HOMO-LUMO-Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten einer in zwei Teile getrennten konjugierten Kette^[21] kann man mit der Grenzorbitaltheorie Auswahlregeln ableiten, die denen nach dem Prinzip der „Erhaltung der Orbitalsymmetrie“ von *Woodward* und *Hoffmann* absolut äquivalent sind. Besonders hervorheben möchte ich hier, daß die Elektronendelokalisierung zwischen den „wesentlichen“ Orbitalen Bildung und Bruch chemischer Bindungen exakt im Rahmen von Orbitalsymmetrien zum Ausdruck bringt, wie *Fujimoto*, *Inagaki* und ich^[22] zeigen konnten. Ich meine, daß diese Tatsache bei der Betrachtung chemischer Prozesse im Brennpunkt stehen sollte.

Bei der Cycloaddition von Butadien und Ethylen (siehe Fig. 2) stabilisiert sowohl die Wechselwirkung zwischen dem HOMO des Dien und dem LUMO des Dienophils als auch die zwischen dem LUMO des Dien und dem HOMO des Dienophils das reagierende System. Interessiert man sich aber für die räumliche Ausrichtung der Wechselwirkung, so kann man sehr wohl einen deutlichen Unterschied der beiden Orbitalwechselwirkungen erkennen. Das HOMO von Ethylen und das LUMO von Butadien sind symmetrisch in bezug auf die Symmetrieebene, die während des gesamten Ablaufs der Cycloaddition beibehalten wird. Dies bedeutet, daß jedes Kohlenstoffatom des Ethylen jeweils an beide endständige Kohlenstoffatome des Butadiens gebunden wird; die so erzeugte chemische Bindung zwischen Dien und Dienophil mag der Bindung in einem lockeren Komplex – als Beispiel sei die Protonierung einer olefinischen Doppelbindung erwähnt – ähnlich sein. Hingegen sind das HOMO von Butadien und

das LUMO von Ethylen antisymmetrisch. Die Wechselwirkung zwischen diesen Orbitalen führt deshalb zu zwei separaten chemischen Bindungen, von denen jede ein Kohlenstoffatom des Ethylen mit einem endständigen Kohlenstoffatom des Butadiens verknüpft. Es bedarf daher kaum noch des Hinweises, daß die Wechselwirkung zwischen dem HOMO des Dien und dem LUMO des Dienophils für den Ablauf der Reaktion als konzertierte Cycloaddition ausschlaggebend ist^[22].

Im Laufe der Zeit wurde so gefunden, daß die Elektronendelokalisierung zwischen HOMO und LUMO allgemein der Hauptfaktor ist, der die Leichtigkeit einer chemischen Reaktion und den stereoselektiven Reaktionsweg bestimmt – unabhängig davon, ob es sich um einen intra- oder intermolekularen Prozeß handelt – wie Figur 3 illustriert. Zu dieser Einsicht gibt es nicht nur Beiträge unserer Forschungsgruppe, sondern auch von einer Reihe anderer.

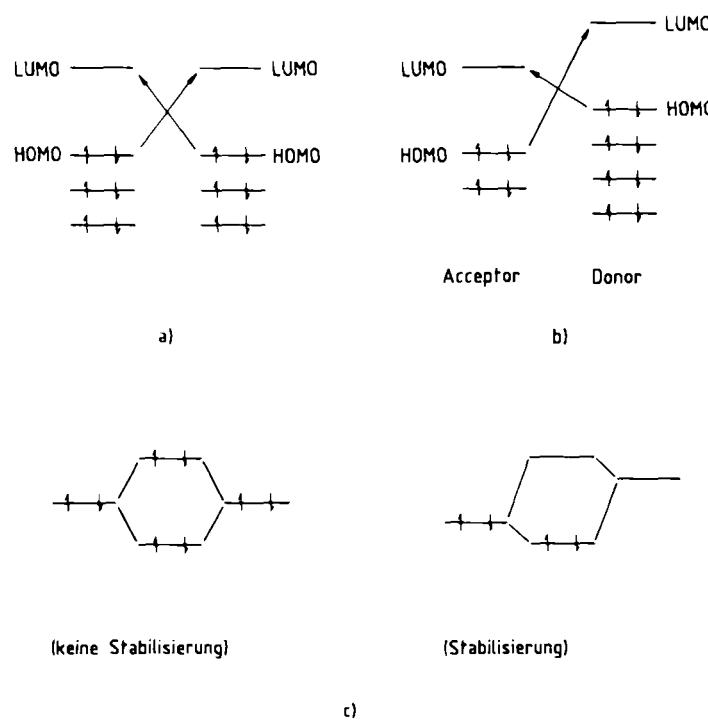


Fig. 3. Arten der Wechselwirkung von Orbitalen zweier Moleküle: a) Gegenseitige Delokalisierung; b) Donor-Acceptor-Wechselwirkung; c) Interaktion besetzter Orbitale (links) oder besetzter Orbitale mit unbefüllten Orbitale (rechts).

So wurde die allgemeine störungstheoretische Behandlung der HOMO-LUMO-Wechselwirkung zweier Moleküle von *Salem* et al. entwickelt^[23-25]. Einer der Beiträge *Salems*^[25] kam der Theorie von *Bader*^[26] nahe, welche die Art des Zerfalls eines Moleküls oder eines Übergangskomplexes mit der Symmetrie von Normalschwingungen spezifiziert hatte. Weiterhin untersuchte *Pearson*^[27] allgemein die Beziehung zwischen der Symmetrie von Reaktionskoordinaten und der von HOMO und LUMO.

Die Gefahr einer Überschätzung der hervorgehobenen Orbitale – HOMO und LUMO – wurde von *Klopman*^[28] relativiert; er berücksichtigte sorgfältig die Faktoren, die eine Rolle in der Störungstheorie reagierender Systeme spielen, und klassifizierte die Reaktionen in zwei Gruppen:

- den „Grenzorbital-kontrollierten“ Fall, bei dem die Reaktion durch die Wechselwirkung der „wesentlichen“ Orbitale bestimmt wird, und
- den „Ladungs-kontrollierten“ Fall, bei dem die Reaktion durch die elektrostatische Wechselwirkung von Ladungen bestimmt wird.

Diese Klassifizierung wurde vielfach erfolgreich angewendet. In diesem Zusammenhang erwiesen sich die Übersichtsartikel von *Herndon*^[29] und *Hudson*^[30] als sehr nützlich. Auch die Namen von *Coulson*^[4] und *Dewar*^[31] dürfen bei dieser Schilderung der Entwicklung von Reaktivitätstheorien nicht unerwähnt bleiben.

Zurückkommend auf das eigentliche Thema wollen wir uns nun vorstellen, daß zwei Moleküle sich einander nähern und eine Orbitalüberlappung stattfindet. Die störungstheoretische Behandlung^[32] dieser Situation zeigt, daß der Beitrag eines Orbitalpaars zur Stabilisierung des wechselwirkenden Systems um so größer ist, je größer die Orbitalüberlappung und je kleiner der Energieniveaunterschied zweier überlappender Orbitale ist. Dementsprechend wird zumindest im Anfangsstadium einer Reaktion von den Reaktanden diejenige Anordnung gewählt werden, die für eine HOMO-LUMO-Überlappung am günstigsten ist.

Wollen wir nun einen Elektronenübergang vom HOMO des Moleküls I zum LUMO des Moleküls II annehmen. In jedem der Moleküle sind die Bindungen zwischen dem Reaktionszentrum - dem Ort, an dem seine Orbitale mit denen des Reaktionspartners überlappen - und dem restlichen Teil des Moleküls geschwächt. Im betrachteten Fall werden im HOMO des Moleküls I die bindenden Beziehungen geschwächt und die antibindenden verstärkt, im LUMO des Moleküls II die antibindenden Beziehungen geschwächt und die bindenden verstärkt. Infolgedessen wird das HOMO von Molekül I im Vergleich zu den anderen besetzten Orbitalen besonders destabilisiert, während das LUMO von Molekül II in gegensätzlicher Weise unter den unbesetzten Orbitalen stabilisiert wird, so daß die Separation der HOMO/LUMO-Niveaus abnimmt. Eine derartige Konstellation ist mit Blick auf Figur 3 leicht zu verstehen.

Wenn solche Bindungsschwächungen zustandegekommen sind, tendieren HOMO und LUMO an den geschwächten Bindungen zu stärker lokalisiertem Charakter. Auch bewirkt die Schwächung der Bindungen zwischen dem Reaktionszentrum und den restlichen Molekülteilen eine Zunahme der Amplituden von HOMO bzw. LUMO an den Reaktionszentren, was zu einer stärkeren Überlappung von HOMO und LUMO führt^[33]. Eine derartige Tendenz zur charakteristischen Änderung im Orbitalschema wird durch explizite Rechnungen bestätigt. Somit stellt sich heraus, daß die Rolle der Wechselwirkung zwischen HOMO und LUMO mit fortschreitender Reaktion mehr und mehr an Bedeutung gewinnt.

In einer Reihe von Studien chemischer Reaktionen wurden die Wechselwirkungen der Reaktanden in Coulomb-, Austausch-, Polarisations- und Delokalisationswechselwirkungen unterteilt und deren jeweiliger Beitrag zur Wechselwirkungsenergie quantitativ diskutiert^[32,34]. Auf diese Weise untersucht wurden die Dimerisierung^[35] und die Addition von Methylen an Ethylen^[36], die Dimerisierung

von BH_3 ^[37] sowie auch Donor-Acceptor-Wechselwirkungen wie $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ ^[38], $\text{BH}_3\text{-CO}$ ^[39], $\text{NH}_3\text{-HF}$ ^[40] etc. Die Methode wurde auch auf Radikalreaktionen angewendet, z. B. auf die Abstraktion eines Wasserstoffatoms von Methan durch ein Methylradikal, die Addition eines Methylradikals an Ethylen^[41] sowie auf Rekombinationen, Disproportionierungen und Dimerisierungen zweier Radikale^[42]. Bei diesen Berechnungen erwies sich die von *Baba* et al.^[43] vorgeschlagene Konfigurationsanalyse als nützlich. Wir konnten die Zunahme der Elektronendelokalisierung aus dem HOMO in das LUMO mit Fortschreiten der Reaktion zahlenmäßig erfassen, weiterhin die zunehmende Bedeutung des Beitrags einer derartigen Delokalisierung zur Stabilisierung des reagierenden Systems. Auch die treibende Kraft der Reaktion ließ sich auf der Basis von Orbitalwechselwirkungen ermitteln.

Mit der Frage: „Warum bestimmen HOMO und LUMO alleine den Reaktionsweg?“ wurde ich früher vielerorts bei meinen Vorträgen konfrontiert. Die hier dargelegten Argumente sollten zumindest teilweise zur Beantwortung dieser Frage beitragen. Aber man soll HOMO und LUMO auch nicht überbewerten. Für Einzentrenreaktionen wie Substitutionen, bei denen die Orbitalsymmetrie irrelevant ist, sollten korrekterweise alle besetzten Orbitale, die energetisch dem HOMO naheliegen, in Betracht gezogen werden^[12]. In großen Alkan-Molekülen muß eine ganze Reihe von HOMOs (hochliegende besetzte Orbitale) bei Erörterungen der Reaktivität berücksichtigt werden. Bei Metallkristallen sind - wie im folgenden noch kurz diskutiert wird - sogar HOMO-Bänder in die Betrachtung einzubeziehen. Wenn HOMO oder LUMO hinsichtlich Ausdehnung, Symmetrie oder Knotenflächeneigenschaften inadäquat sind, sollte das nächste Orbital berücksichtigt werden. Eines der einfachsten Beispiele für einen solchen Fall ist die Protonierung von Pyridin. Hier ist das Stickstofforbital mit dem einsamen Elektronenpaar nicht das HOMO, aber die Addition des Protons an das einsame Elektronenpaar des Stickstoffatoms ohne Störung der π -Konjugation wird offensichtlich günstiger sein als die Addition an höhere besetzte π -Orbitale mit Unterbrechung der π -Konjugation. Daher wird verständlich, warum das Proton sich nicht am Ort der größten Amplitude des π -HOMOs anlagert. Es ist jedoch nicht ganz befriedigend, eine Nichtübereinstimmung zwischen dem HOMO-LUMO-Argument und dem experimentellen Befund formal als *Ausnahme* von der Theorie abzutun. Eine sogenannte Ausnahme hat ihre eigene Ursache. Die Untersuchung dieser Ursache wird möglicherweise zu neuartigen Erkenntnissen führen.

Die Folgerungen aus dem HOMO-LUMO-Wechselwirkungsmodell wurden als nützliches Hilfsmittel bei der Interpretation des Vorzeichens einer Reaktionskonstante sowie der Hammettschen Substituentenskala empfohlen^[44], welch letztere zum Verständnis von Substituenteneffekten auf die chemische Reaktivität sehr viel beigetragen hat^[45]. Bei Cycloadditionen wie Diels-Alder-Reaktionen und 1,3-dipolaren Additionen gelang die Interpretation der relativen Leichtigkeit des Ablaufs von Reaktionen, verschiedener die Reaktivität beeinflussender Effekte und so interessanter Phänomene wie Regioselektion und Periselektion mit beträchtlichem Erfolg allein aufgrund der Kenntnis der Lage der Energieniveaus von HOMO und LUMO, der Art ihrer räumlichen Ausdehnung, ihrer Knotenflächen-

struktur etc.^[46] – ich habe dies alles zusammenfassend als das „Orbitalschema“ definiert.

Andere Themen, die auf der Basis von HOMO-LUMO-Wechselwirkungen diskutiert wurden, sind: die thermische Bildung angeregter Zustände^[47], die Singulett-Triplett-Selektivität^[48], die chemischen Eigenschaften von Diradikalen und angeregten Zuständen^[49], die Wechselwirkung zwischen Zentralatom und Liganden in Übergangsmetallkomplexen^[50], die Wechselwirkung von drei und mehr Orbitale^[51], usw. Inagaki et al. erweiterten die Theorie um den Polarisationseffekt im HOMO und LUMO, der auf das Einmischen anderer Orbitale zurückzuführen ist, und brachten Licht in manche Probleme der Organischen Chemie, die nicht einfach zu klären waren; Beispiele dafür

sind die ungewöhnliche Stereoselektion bei der transanularen Bindungsbildung, der Effekt einsamer Elektronenpaare, der d-Orbitaleffekt und die Orbitalpolarisation durch Substituenten^[52].

Wie schon angedeutet, wurde die Methode der Orbitalwechselwirkung nicht nur auf den elektronischen Grundzustand angewendet, sondern auch auf angeregte Zustände. Sie führte selbst bei komplizierten photochemischen Isomerisierungen zu einer Erklärung des Reaktionsweges^[13, 21]. In der Mehrzahl der Fälle erwiesen sich auch hier HOMO und LUMO des Grundzustandsmoleküls als die wesentlichen Orbitale. Auch bei der Grundzustandsreaktion eines starken Elektronenacceptors (oder Donors) sind ionische oder angeregte Elektronenkonfigurationen des

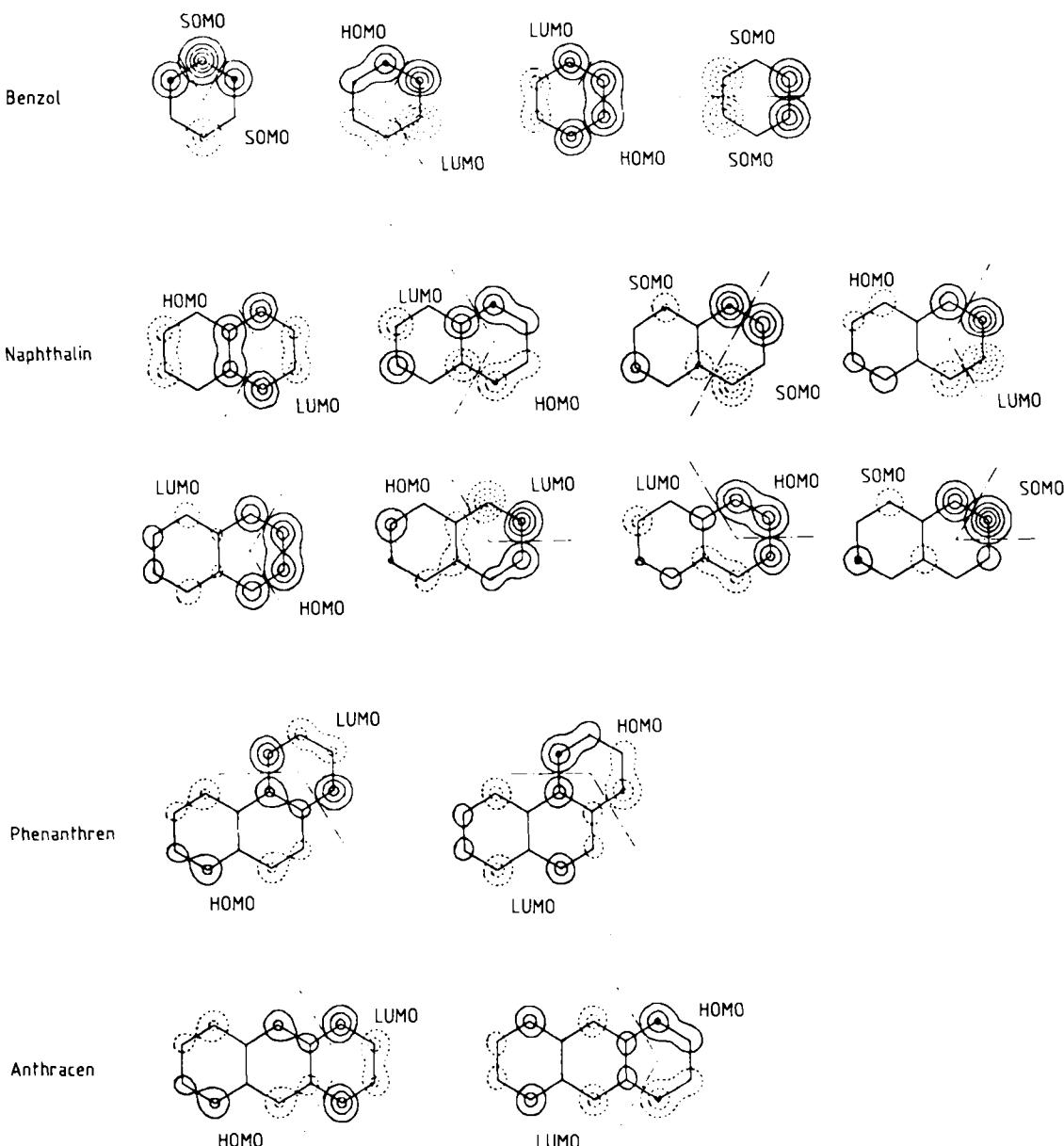
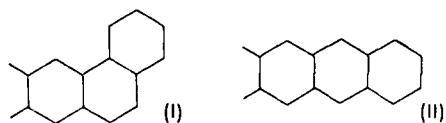


Fig. 4. Phasenbeziehung von HOMO und LUMO aromatischer Kohlenwasserstoffe bei willkürlicher Zerlegung (SOMO = Einfach besetztes Molekülorbital eines Radikals).

Partnermoleküs beteiligt. Als Konsequenz hiervon wird eine partielle HOMO-HOMO- oder LUMO-LUMO-Wechselwirkung für die Stabilisierung des reagierenden Systems wichtig^[47], die ohne Einflußnahme des Acceptors (oder Donors) unerheblich wäre.

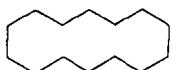
Die bisher behandelten Aspekte blieben auf chemische Reaktionen beschränkt. Die HOMO-LUMO-Beziehung muß sich jedoch nach fast gleichem Mechanismus auch bei anderen chemischen Phänomenen auswirken – mit dem einen Unterschied, daß sie im allgemeinen nicht so erhebliche Änderungen der Kernkonfiguration wie im Falle chemischer Reaktionen hervorruft. Wir wollen nunmehr die Anwendbarkeit der Theorie auf die „Aromatizität“ – eines der einfachsten, aber am schwersten zu interpretierenden Probleme – untersuchen. Es dürfte wenige Probleme geben, die für Theoretiker derart frustrierend sind, wie dieses klassische chemische Konzept. Sehr hoch schätze ich den Beitrag von Dewars Theorie^[53, 54], dem quantitative Energieberechnungen zugrundeliegen. Hier möchte ich jedoch eine qualitative Deutung vorstellen, die auf einer gänzlich anderen Betrachtungsweise beruht.

Aus Figur 4 ist leicht ersichtlich^[55], daß bei Benzol, Naphthalin, Phenanthren etc. jede vorstellbare Zweiteilung des Moleküls Fragmente liefert, deren HOMO und LUMO an den ursprünglichen Verbindungsstellen in-Phase überlappen. Dieses Verhalten ist jedoch beim Anthracen, das gemeinhin als ein typisches Beispiel aromatischer Verbindungen gilt, nicht feststellbar. Hosoya^[55] machte durch Vergleich mit Phenanthren (siehe Figur 4) deutlich, daß die Anellierung vom Typ (II) zu einer geringeren Stabilisierung führt als die vom Typ (I).

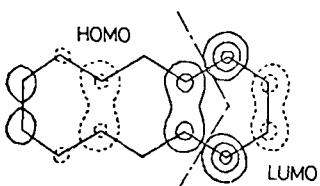


Es ist wohlbekannt, daß Anthracen mitunter Reaktionen zeigt, die Additionen an Olefine ähnlich sind.

Nach der schon erwähnten $(4n+2)$ -Regel von Hückel erfüllt das Anthracenmolekül mit 14 π -Elektronen die Voraussetzung für eine aromatische Stabilisierung, d. h. für die „Aromatizität“. Betrachtet man eine Anthracen-ähnliche Struktur, bei der die beiden inneren Brückenbindungen fehlen,



läßt sich in der Tat erkennen, daß HOMO und LUMO bei der Fragmente an den ursprünglichen Verbindungsstellen in-Phase überlappen:



So wird verständlich, daß die beiden weggelassenen Bindungen einen ungünstigen Einfluß auf die Aromatizität

haben. Ein derartiger Einfluß gleicht der Störung der Welle eines sich frei bewegenden Elektrons in einem Metallkristall durch Verunreinigungen.

Diese Diskussion mag als eine Abschweifung vom Thema erscheinen, tatsächlich gehört sie aber zu der wesentlichen Frage, wie die Delokalisierung eines Elektrons in einem Molekül stattfinden kann. Wie noch erwähnt werden wird, löste Anderson^[56] die Frage nach der Lokalisierung eines Elektrons in einem beliebigen System. In einem Molekül gibt es zwischen den Atomen Potentialbarrieren, die durch Erfüllung gewisser Bedingungen überwunden werden müssen, damit sich ein Elektron frei umherbewegen kann. Obschon die Frage, wie Valenzelektronen unter der Bedingung nicht-fixierter Kernkonfiguration in einem Molekül delokalisiert werden, noch nicht befriedigend zu beantworten ist, scheint die in-Phase-Beziehung von HOMO und LUMO an den Verbindungsstellen der beiden Molekülteile zumindest eine wichtige Voraussetzung für die intramolekulare Elektronendelokalisierung zu sein.

Allgemein ausgedrückt heißt dies, daß die Elektronendelokalisierung aufgrund der „Konjugation“ – ein altbekanntes chemisches Konzept – eine Stabilisierung bewirkt. Wenn dem so ist, müssen ähnliche Stabilisierungsmechanismen auch in anderen als aromatischen Verbindungen nachweisbar sein. Die Diskussion dieser Delokalisationsstabilisierung im Übergangszustand oder im Verlauf des Reaktionsweges ist nichts anderes als die bisher dargelegte Reaktivitätstheorie. Der Ausdruck „Delokalisierbarkeit“ wurde mit den von uns abgeleiteten Reaktivitätsindizes^[10] verknüpft, und unsere Reaktivitätstheorie selbst wurde gelegentlich als „Delokalisierungs-Näherung“ bezeichnet^[14]. Verschiedene Arten der „Hyperkonjugation“ lassen sich in gleicher Weise erklären. Die Stabilisierung durch Homaromatizität oder Bicycloaromatizität nach Goldstein^[57], die Stabilitäten von Spirocyclen, Pericyclen^[58], von „Latencylen“ und „Longycyclen“, diskutiert von Goldstein und Hoffmann^[59], die der Spiroarene von Hoffmann und Imamura^[60] etc. – sie lassen sich alle als Beispiele für die Stabilisierung durch Elektronendelokalisierung zwischen HOMO und LUMO ansehen, wenngleich andere Interpretationen auch möglich erscheinen.

Man mag fragen, inwieweit eine derartige qualitative Beobachtung verlässlich ist. In vielen Fällen führt jedoch eine aufwendige nicht-empirische Bestimmung der stabilen Konformation von Kohlenwasserstoffmolekülen^[61, 62] zu einer Schlußfolgerung, die sich qualitativ kaum von der Vorhersage anhand der hier vorgestellten einfachen Orbitalwechselwirkungstheorie unterscheidet.

Chemische Reaktionswege

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß der detaillierte Mechanismus einer chemischen Reaktion entlang der Reaktionskoordinate auf Basis der Orbitalwechselwirkung diskutiert werden kann. Hierfür ist es aber erforderlich, daß die Frage, wie der Reaktionsweg bestimmt wird, gelöst ist. Von Eyring^[63] stammt die Methode, den Weg einer chemischen Reaktion auf der Potentialhyperfläche zu ermitteln und ihre Geschwindigkeit mit Verfahren der statistischen Mechanik zu berechnen. Es wurden viele Arbeiten publiziert, in denen der Geschwindigkeitsausdruck un-

ter Verwendung der Funktion potentieller Energie wellenmechanisch abgeleitet wird. Außerdem wurde von *Karpplus*^[64] das Problem behandelt, wie bei einer gegebenen Ausgangssituation die Trajektorie einer bestimmten Reaktion erhalten werden kann.

Der Hauptpfad auf dem Reaktionsweg, sozusagen die idealisierte Reaktionskoordinate – die von mir als „eigentliche Reaktionskoordinate“ (Intrinsic Reaction Coordinate = IRC) bezeichnet wurde^[65] – schien bis dahin seltsamerweise nicht klar definiert worden zu sein. Deshalb begann ich mich mit der allgemeinen Gleichung zu befassen, welche mathematisch die Triebkraft beschreibt^[34, 66, 67]. Obwohl meine Veröffentlichungen möglicherweise nicht sehr originell waren, entwickelten sie sich späterhin in eine sehr interessante Richtung^[68–74]. Diese Arbeiten eröffneten einen Weg, die quasistatische Änderung der Kernkonfiguration des reagierenden Systems, ausgehend vom Übergangszustand und fortschreitend zum stabilen Gleichgewichtspunkt, zu berechnen^[66]. Ich bezeichnete die Methode der automatischen Bestimmung der molekularen Deformation, welche mit einer chemischen Reaktion einhergeht, als „Reaktions-Ergodographie“^[34, 67]. Diese Methode wurde auf einige konkrete Beispiele von *Kato* und mir^[67] sowie von *Morokuma et al.*^[72, 73] angewendet: auf die Abstraktion und Substitution von Methanwasserstoff durch Wasserstoffatome^[67], die nucleophile Substitution an Methan durch Hydridionen^[72] sowie die Isomerisierung von Methylisocyanid zu Acetonitril^[73]. Das sind noch sehr einfache Reaktionen, für die Anwendung auf größere Systeme scheinen jedoch keine prinzipiellen Schwierigkeiten zu bestehen. Nachdem die „eigentliche Reaktionskoordinate“ (IRC) auf diese Weise bestimmt worden war, wurde die Triebkraft einer chemischen Reaktion auf der Basis der Orbitalwechselwirkung analysiert^[66].

In einem reagierenden System ohne Drehimpuls ist es möglich, die IRC unter Verwendung des räumlich fixierten cartesischen Koordinatensystems zu erhalten. Alle zuvor erwähnten Beispiele gehören diesem Fall an. In einer Reaktion, bei der eine Rotationsbewegung stattfindet, muß man jedoch die IRC nach Separation des Raumes der Kernkonfiguration von dem der Rotationsbewegung erörtern^[74–77]. Hierzu ist es unerlässlich, für das reagierende System den allgemeinen klassischen Hamilton-Operator abzuleiten und dann die innere Bewegung, die nur durch die internen Koordinaten bestimmt wird, zu separieren. Der so

abgetrennte Raum der Kernkonfiguration ist im allgemeinen ein Riemann-Raum. Die klassische Lagrange-Form, die bei dieser Art der Konstruktion des Hamilton-Operators erhalten wird, verwenden wir zur Ableitung der IRC-Gleichung im Falle von Rotationsbewegungen. Somit versteht sich von selbst, daß die Rotationsbewegung des reagierenden Systems allgemein eine Abweichung von der IRC bewirkt^[74].

Da nunmehr eine Methode zur Bestimmung ausgezeichneter Reaktionswege verfügbar ist, wollen wir uns als nächstes mit dem Problem befassen, ob die berechneten Reaktionswege mit Grenzorbitalwechselwirkungen interpretierbar sind. Von *Fujimoto* und mir wurde kürzlich unter der Bezeichnung „Wechselwirkung von Grenzorbitalen“ oder „Wechselwirkung von Hybridorbitalen“ eine Methode entwickelt, um ein transparentes Schema der Grenzorbitalwechselwirkung mit der Genauigkeit nicht-empirischer Berechnungen für jetzt und alle Zeiten bereitzustellen^[78–80]. Durch geeignete Berücksichtigung von Beiträgen anderer MOs als HOMO und LUMO entdeckten wir anhand von Orbitaldiagrammen, wie zutreffend die empirisch aufgestellten chemischen Konzepte „Reaktionszentren“ und „funktionelle Gruppen“ sowie das empirische Konzept des Reaktionsweges sein können.

Figur 5 vergleicht das HOMO von Styrol mit dem Wechselwirkungsortal (Interaction Frontier Orbital = IFO) für die Protonierung der olefinischen Doppelbindung. Man erkennt, daß letzteres am Ort der chemischen Reaktion sehr wirkungsvoll lokalisiert ist. Die Doppelbindung ist in diesem Falle die funktionelle Gruppe.

Eine Neubelebung des Grenzorbitalkonzepts wird hoffentlich durch junge Wissenschaftler erfolgen, um eines unserer vornehmlichsten Ziele zu verwirklichen: die theoretische Planung von Molekülen und chemischen Reaktionen.

Grenzorbitale in verwandten Gebieten

Die theoretische Behandlung der Eigenschaften fester Kristalle oder der Chemisorption an festen Oberflächen war offenbar bis jetzt fast ausschließlich eine Domäne der Physik. Jedoch ist die Technik der Anwendung von Orbitalschemata allmählich auch in dieses Gebiet vorgedrungen.

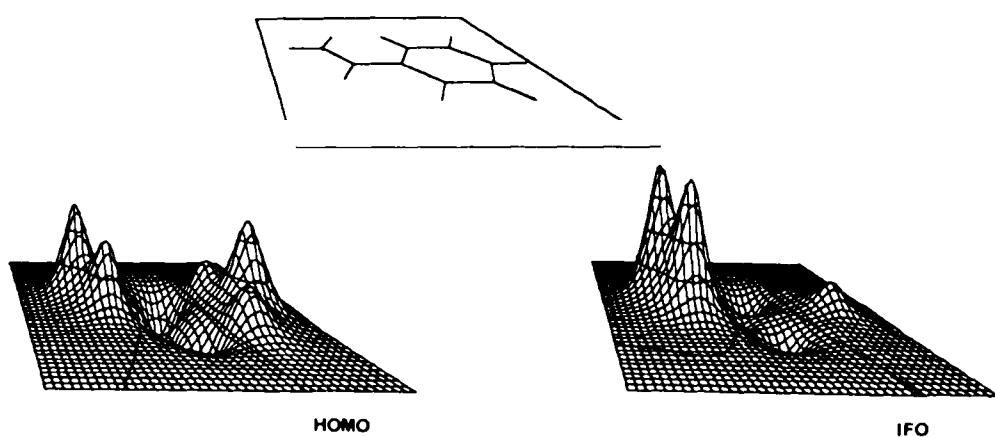


Fig. 5. Vergleich von HOMO und IFO (Interaction Frontier Orbital = Wechselwirkungsortal) bei der Protonierung von Styrol.

Die „Cluster“-Näherung^[81, 82], bei der ein Teil des Metallkristalls in Form einer Atomanhäufung zur Untersuchung der katalytischen Wirkung oder anderer Eigenschaften herausgegriffen wird, lieferte insofern einen Beitrag zur Entwicklung des Orbitalschema-Näherungsverfahrens, als die rein physikalischen Methoden auf so große Systeme kaum anwendbar sind. Es ist zu erwarten, daß sich das Wesen der Chemisorption und katalytischen Wirkung, die Art der chemischen Oberflächenreaktion und damit zusammenhängende interessante Probleme theoretisch untersuchen lassen, wenn man Atomanhäufungen verschiedener Größen und unterschiedlicher Form im Hinblick auf die charakteristischen Eigenschaften ihrer HOMOs (hochliegende besetzte MOs) und LUMOs (niedrigliegende unbesetzte MOs) analysiert.

Wie im Falle molekularer Wechselwirkungen bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen können nur solche HOMO- und LUMO-Bänder an der Adsorption von Molekülen und an Oberflächenreaktionen auf festen Kristallen teilnehmen, die sich im Bereich weniger Elektronenvolt um das Fermi-Niveau gruppieren. Es sei hier daran erinnert, daß auch in der BCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer)-Theorie der Supraleitfähigkeit nur diejenigen HOMOs und LUMOs bei der Bildung von Elektronenpaaren als Folge von Wechselwirkungen mit Gitterschwingungen betroffen sein können, die der Fermi-Fläche unmittelbar benachbart sind. Für feste Katalysatoren führt die Unterscheidung zwischen besonderen Orbitalen und anderen besetzten Orbitalen zu einer deutlichen Vereinfachung der Situation.

Betrachten wir nun ein System, das aus sich regelmäßig wiederholenden Einheiten aufgebaut ist – z. B. eine eindimensionale Polymerkette oder ein eindimensionales Gitter –, bei dem an einer definierten Stelle eine bestimmte Störung eingeführt wird. Manchmal ist es günstig, den Einfluß dieser Störung in der Weise zu studieren, daß man die Orbitale, die zum HOMO-Band gehören, für die Konstruktion der an dieser Stelle lokalisierten Orbitale transformiert. Ein derartiges Verfahren wurde von Tanaka, Yamabe und mir vorgeschlagen^[83]. Diese Methode sollte im Prinzip für die Diskussion „lokaler“ Probleme wie Adsorption eines Moleküls an der zweidimensionalen Oberfläche eines Katalysators oder Oberflächenreaktionen und Ähnliches geeignet sein. Eine solche Näherung mag im Vergleich zu der Methode, bei der die Funktion der lokalen Dichte von Zuständen^[84] oder ähnliche Funktionen Verwendung finden, als etwas „chemischer“ bezeichnet werden, da sie für die Diskussion der Reaktivität von Molekülen an einer Katalysatoroberfläche auf der Basis der Phasenbeziehung lokalierter Orbitale angewendet werden kann.

Weitere Anwendungsversuche der Orbitalbetrachtungsweise befaßten sich mit den sogenannten niedrig-dimensionalen Halbleitern und einigen Supraleitern. In diesen Studien wurde die Dimerisierung von S_2N_2 zu S_4N_4 ^[85] sowie die Polymerisierung zu hochpolymerem $(SN)_x$ ^[86] diskutiert; weiterhin wurde zur Untersuchung der stabilen Kernkonfiguration und der Art der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten die Struktur des Energiebandes der $(SN)_x$ -Polymerkette analysiert^[87].

Die moderne Methode, die in der Festkörperphysik zur Interpretation des interessanten charakteristischen Verhaltens von nicht-kristallinen, insbesondere amorphen Mate-

rialien mit nicht-regelmäßiger Kernanordnung verwendet wurde, war sicherlich eindrucksvoll. Anderson zeigte allgemein, daß in einem beliebigen Gittersystem Elektronenlokalisierung stattfinden sollte^[56]. Mott, der 1977 in seinem Nobel-Vortrag anmerkte, daß seines Erachtens erstmalig nun eine Arbeit über amorphe Festkörper mit diesem Preis bedacht worden war, beantwortet die Frage: „Wie kann ein lokalisiertes Elektron leitend werden?“ mit der Vorstellung vom Elektronensprung. Auch hier sollte die HOMO-LUMO-Wechselwirkung – in diesem Falle ist die Betrachtung des Spins wesentlich – eine wichtige Rolle spielen.

In wenigen Worten möchte ich noch auf die Bedeutung virtueller Orbitale eingehen. Das LUMO, dem bei den bisher diskutierten Orbitalbetrachtungen eine Schlüsselposition zukam, ist das virtuelle Orbital, das von einem extern hinzukommenden Elektron, welches vom Molekül unter Bildung eines Anions eingefangen wird, besetzt werden sollte. Virtuelle Orbitale spielen immer eine wesentliche Rolle bei der Erzeugung metastabiler Molekülzustände durch Elektroneneinfang^[88]. Zur allgemeinen Diskussion derartiger Probleme systematisierten Tachibana et al.^[89] die Theorie der Resonanzzustände aus dem Blickwinkel des komplexen Eigenwertproblems. Die Idee von Resonanzzuständen wird bei der Behandlung chemischer Reaktionen, insbesondere hochenergetischer Reaktionen, die künftig stärkere Beachtung finden werden, richtungweisend sein.

Ausblick

In diesem Bericht habe ich eine Reihe neuerer Ergebnisse, vorwiegend aus eigenen Untersuchungen, vorgestellt und damit das Wagnis unternommen, dasjenige zum Thema meines Vortrags zu machen, was mir vielversprechend erscheint, aber noch nicht vollständig abgesichert ist. Indem ich die Forschungsgebiete skizziere, welche ich für zukunftsträchtig halte, möchte ich vor allem junge Chemiker stimulieren, ihre Bemühungen auf die Weiterentwicklung dieser Gebiete zu richten.

Nach meiner Meinung trägt die Quantenmechanik auf zweierlei Weise zur Chemie bei. Zunächst ermöglicht sie mehr und mehr das nicht-empirische Verständnis experimenteller Befunde. Wir sollten jedoch einen anderen wichtigen Aspekt nicht außer acht lassen: die Förderung der experimentellen Chemie durch die theoretische Einsicht. Selbstverständlich sind auch für diese zweite Anwendung verlässliche theoretische Grundlagen und Rechenmethoden erforderlich. Die Schlußfolgerungen aus theoretischen Betrachtungen sollten vom Grad der Näherung weitgehend unbeeinflußt bleiben.

Andererseits sind für den Theoretiker, der sich mit dem zweitgenannten Aspekt befaßt, die Fälle, in denen mittels sehr genauer Rechnungen Voraussagen möglich sind, welche die experimentelle Genauigkeit überschreiten, gegenwärtig auf sehr wenige, extrem einfache Moleküle beschränkt. Um dem Ziel im Hinblick auf normale chemische Probleme näher zu kommen, wird es mitunter notwendig, qualitative Theorien, die auch vom Experimentalchemiker angewendet werden können, bereitzustellen. Ist ein Beitrag zur Chemie nur mit exakten Berechnungen in bezug auf jedes einzelne Problem möglich, dann muß man

eingestehen, daß in diesem Fall nicht das Optimale aus der Quantenmechanik herausgeholt wird. Es ist sicherlich am günstigsten, wenn sich die zugrundeliegenden Konzepte möglichst eng an der chemischen Erfahrung orientieren. Diese weitet sich jedoch ständig aus. Die Quantenchemie hat somit die Aufgabe, brauchbare Konzepte auf theoretischer Basis bereitzustellen und sie dem Experimentalchemiker zugänglich zu machen.

Auch die gleichen Atome ein und desselben Elementes zeigen, wenn sie sich in unterschiedlichen Molekülen befinden, unterschiedliches Verhalten. So scheint sogar das chemische Symbol H Atome sehr verschiedener Natur zu beschreiben. In der Chemie sollte man dieser ungeheuer stark ausgeprägten Individualität niemals durch „Mitteilung“ ausweichen. Darüber hinaus sind unzählige Kombinationen derartiger Atome Gegenstand der chemischen Forschung, wobei nicht „die Gesamtheit der Verbindungen verschiedener Art“, sondern vielmehr „jede individuelle Art von Verbindung“ von Interesse ist. Als Folge dieser gewaltigen Komplexität ist die Chemie notwendigerweise abhängig von Analogieschlüssen aus Erfahrungswerten. Man sagt, daß dies das Schicksal der Chemie und Quelle eines grundsätzlichen Wesensunterschiedes zur Physik sei. Auch die Quantenchemie muß, soweit es sich um Chemie handelt, für die Fortentwicklung der experimentellen Chemie von Nutzen sein.

Danksagung

Schließlich freut es mich, bei dieser Gelegenheit die Namen vieler Mitarbeiter nennen zu können, die mich seit meiner ersten Veröffentlichung (1952) über Quantenchemie auf einem Stück gemeinsamen Wegs begleiteten. Besonders dankbar bin ich Dres. *T. Yonezawa, C. Nagata, H. Kato, A. Imamura, K. Morokuma, T. Yamabe und H. Fujimoto*. Aber auch die Wissenschaftler, die im Text erwähnt sind und neue Aspekte auf Teilgebieten eröffneten, seien nicht vergessen. Unter ihnen wirkte Prof. *T. Yonezawa* schon bei den Berechnungen zu unserer 1952 erschienenen Publikation hilfreich mit. Mit Anerkennung muß erwähnt werden, daß der attraktive Titel „Grenzorbitale“ meines Vortrags zurückführt auf eine Terminologie, die ich in jener Veröffentlichung von Prof. *H. Shingu* übernahm, der als Organiker dazu freundlicherweise durch Klassifizierung der relevanten experimentellen Befunde beitrug. Viele junge Mitarbeiter zeichnen sich jetzt auf anderen wichtigen Gebieten der Chemie aus, die jedoch nicht Gegenstand dieses Berichtes waren.

Allen voran haben der verstorbene Prof. *Yoshio Tanaka*, Universität Tokio, und Prof. *Masao Horio*, Universität Kyoto, die Bedeutung meiner frühen Arbeiten erkannt. Ich verdanke die Möglichkeit zu diesen Arbeiten, die ich an der Fakultät für Ingenieurwesen der Universität Kyoto und im Department für Brennstoffchemie ausführen konnte, der Ermutigung und freundlichen Aufmerksamkeit von Prof. *Shinjiro Kodama*, der das Department aufbaute. Ganz besonders möchte ich dem verstorbenen Prof. *Gen-itsu Kita* danken, meinem für das ganze Leben bedeutsamen Lehrer und Gründer des Departments, der mich zur Chemie, eine der attraktivsten und aussichtsreichsten

Wissenschaften hinführte. Für all die Genannten ist kein Wort des Dankes zuviel.

Eingegangen am 2. Juli 1982 [A 430]
Übersetzt von Dr. Scarlet Sustmann, Düsseldorf

- [1] Vgl. C. K. Ingold: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY 1953.
- [2] Vgl. G. N. Lewis: *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog, New York 1923.
- [3] G. W. Wheland, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 2086.
- [4] C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. R. Soc. London A* 191 (1947) 39; *A* 192 (1947) 16.
- [5] G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 900.
- [6] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 722.
- [7] Vgl. R. G. Parr: *The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, Benjamin, New York 1963, und zitierte Literatur.
- [8] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 811.
- [9] L. W. Picket, N. Muller, R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1400.
- [10] K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 27 (1954) 423; K. Fukui, H. Kato, T. Yonezawa, *ibid.* 34 (1961) 1112.
- [11] R. S. Mulliken, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 75 (1956) 845.
- [12] K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1433.
- [13] Vgl. K. Fukui: *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer, Berlin 1970.
- [14] K. Fukui in P.-O. Löwdin, B. Pullman: *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology*, Academic Press, New York 1964, S. 513.
- [15] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 781; vgl. auch H. E. Simmons, J. F. Bunnell: *Orbital Symmetry Papers*, Am. Chem. Soc., Washington, DC 1974.
- [16] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 395.
- [17] E. Havinga, R. J. de Kock, M. P. Rappoldt, *Tetrahedron* 11 (1960) 276; E. Havinga, J. L. M. A. Schlatmann, *ibid.* 15 (1961) 146.
- [18] E. Hückel, *Z. Phys.* 70 (1931) 204; 76 (1932) 628.
- [19] K. Fukui, A. Imamura, T. Yonezawa, C. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 33 (1960) 1501.
- [20] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1923.
- [21] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 57.
- [22] H. Fujimoto, S. Inagaki, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2670.
- [23] L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 543, 553.
- [24] A. Devaquet, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3743.
- [25] L. Salem, *Chem. Br.* 5 (1969) 449.
- [26] R. F. W. Bader, *Can. J. Chem.* 40 (1962) 1164.
- [27] R. G. Pearson: *Symmetry Rules for Chemical Reactions*, Wiley, New York 1976, und zitierte Literatur.
- [28] G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 223; vgl. auch G. Klopman: *Chemical Reactivity and Reaction Paths*, Wiley, New York 1974.
- [29] W. C. Herndon, *Chem. Rev.* 72 (1972) 157.
- [30] R. F. Hudson, *Angew. Chem.* 85 (1973) 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 36.
- [31] Vgl. M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty: *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum, New York 1975, und zitierte Literatur; vgl. auch M. J. S. Dewar, *Tetrahedron* 58, Part I (1966) 85.
- [32] K. Fukui, H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 41 (1968) 1989.
- [33] K. Fukui, H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42 (1969) 3392.
- [34] K. Fukui in R. Daudel, B. Pullman: *The World of Quantum Chemistry*, Reidel, Dordrecht 1974, S. 113.
- [35] H. Fujimoto, S. Yamabe, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 1566.
- [36] H. Fujimoto, S. Yamabe, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 2424.
- [37] S. Yamabe, T. Minato, H. Fujimoto, K. Fukui, *Theor. Chim. Acta* 32 (1974) 187.
- [38] H. Fujimoto, S. Kato, S. Yamabe, K. Fukui, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 572.
- [39] S. Kato, H. Fujimoto, S. Yamabe, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2024.
- [40] S. Yamabe, S. Kato, H. Fujimoto, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 3619; *Theor. Chim. Acta* 30 (1973) 327.
- [41] H. Fujimoto, S. Yamabe, T. Minato, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 9205.
- [42] T. Minato, S. Yamabe, H. Fujimoto, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 1; T. Minato, T. Yamabe, M. Miyake, K. Tanaka, H. Kato, K. Fukui, *ibid.* 51 (1978) 682.
- [43] H. Baba, S. Suzuki, T. Takemura, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 2078.
- [44] O. Henri-Rousseau, F. Texier, *J. Chem. Educ.* 55 (1978) 437.
- [45] Vgl. L. P. Hammett: *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1940.
- [46] K. N. Houk, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 361, und zitierte Literatur.
- [47] S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6108.

- [48] Vgl. I. Fleming: *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York 1976; T. L. Gilchrist, R. C. Storr: *Organic Reactions and Orbital Symmetry*, 2. Aufl., Cambridge University Press, London 1979.
- [49] K. Fukui, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 1391.
- [50] K. Fukui, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4445, und zitierte Literatur.
- [51] S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4693.
- [52] S. Inagaki, K. Fukui, *Chem. Lett.* 1974, 509; S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4054.
- [53] M. J. S. Dewar: *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1969.
- [54] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* 83 (1971) 859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 761.
- [55] K. Fukui, *Kagaku To Kogyo (Tokyo)* 29 (1976) 556; H. Hosoya, Symposium on Electron Correlation in Molecules, Res. Inst. Fundam. Phys., 18, 12, 1976.
- [56] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 109 (1958) 1492; vgl. die Nobel-Vorträge in Physik 1977 von P. W. Anderson und N. F. Mott.
- [57] M. J. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 6357.
- [58] H. E. Simmons, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5208.
- [59] M. J. Goldstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6193.
- [60] R. Hoffmann, A. Imamura, G. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5215.
- [61] Vgl. W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6941.
- [62] W. J. Hehre, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 369.
- [63] Vgl. S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring: *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York 1941, und zitierte Literatur.
- [64] I. S. Y. Wang, M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8060, und zitierte Literatur.
- [65] K. Fukui, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 4161.
- [66] K. Fukui, S. Kato, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1.
- [67] S. Kato, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6395.
- [68] A. Tachibana, K. Fukui, *Theor. Chim. Acta* 49 (1978) 321.
- [69] A. Tachibana, K. Fukui, *Theor. Chim. Acta* 51 (1979) 189, 275.
- [70] A. Tachibana, K. Fukui, *Theor. Chim. Acta* 57 (1980) 81.
- [71] K. Fukui, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 98 (1979) 75.
- [72] B. D. Joshi, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 4880.
- [73] K. Ishida, K. Morokuma, A. Komornicki, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 2153.
- [74] K. Fukui, A. Tachibana, K. Yamashita, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 15 (1981) 621.
- [75] W. H. Miller, N. C. Handy, J. E. Adams, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 99; S. K. Gray, W. H. Miller, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, *ibid.* 73 (1980) 2732.
- [76] K. Fukui, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 15 (1981) 633.
- [77] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 363.
- [78] K. Fukui, N. Koga, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 196.
- [79] H. Fujimoto, N. Koga, M. Endo, K. Fukui, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1263, 3427.
- [80] H. Fujimoto, N. Koga, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7452.
- [81] Vgl. K. H. Johnson in B. Pullman, R. G. Parr: *The New World of Quantum Chemistry*, Reidel, Dordrecht 1976, S. 317, und zitierte Literatur.
- [82] H. Kobayashi, H. Kato, K. Tarama, K. Fukui, *Catal.* 49 (1977) 294; H. Kobayashi, S. Yoshida, H. Kato, K. Fukui, K. Tarama, *Surf. Sci.* 79 (1979) 189.
- [83] K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui, *Chem. Phys. Lett.* 48 (1977) 141.
- [84] Vgl. J. R. Schrieffer in B. Pullman, R. G. Parr: *The New World of Quantum Chemistry*, Reidel, Dordrecht 1976, S. 305; J. B. Danes, J. R. Schrieffer, *Int. J. Quantum Chem.* 10S (1976) 287.
- [85] K. Tanaka, T. Yamabe, A. Noda, K. Fukui, H. Kato, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1453.
- [86] K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui, H. Kato, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 727.
- [87] K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui, *Chem. Phys. Lett.* 53 (1978) 453.
- [88] Vgl. S. Ishimaru, T. Yamabe, K. Fukui, H. Kato, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 148; S. Ishimaru, K. Fukui, H. Kato, *Theor. Chim. Acta* 39 (1975) 103.
- [89] A. Tachibana, T. Yamabe, K. Fukui, *J. Phys. B* 10 (1977) 3175; *Adv. Quantum Chem.* 11 (1978) 195.

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

Synthese und Struktur von $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{N}_2\text{CO})_6]\text{AsF}_6 \cdot 2\text{SO}_2$ – Schwefel-Stickstoff-Ringe als Liganden in Koordinationsverbindungen**

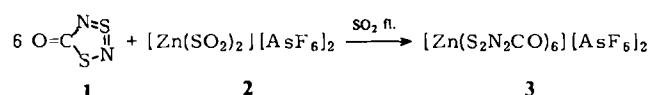
Von Herbert W. Roesky*, Manfred Thomas,
Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick
Professor Rudolf Hoppe zum 60. Geburtstag gewidmet

5-Oxo-1,3 λ^4 -2,4-dithiadiazol 1 ist durch Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{SnN}_2\text{S}_2\text{I}_2$ mit Carbynyldifluorid herstellbar^[1]. Um die Frage zu beantworten, ob die Koordination des Liganden

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, M. Thomas, Dr. M. Noltemeyer,
Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt.

den 1 an ein Metallatom über Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff erfolgt, haben wir 1 mit dem Zinkkomplex 2 in flüssigem SO_2 umgesetzt.



Nach Abziehen von SO_2 fällt 3 als farbloser Festkörper aus. 3 ($\text{Fp} = 150^\circ\text{C}$) wird aus flüssigem SO_2 umkristallisiert; in CH_2Cl_2 ist er unlöslich. Wegen ihrer geringen Donoreigenschaften werden die Liganden 1 in 3 sehr leicht gegen Wassermoleküle ausgetauscht. Im IR-Spektrum von 3 tritt die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei 1560 cm^{-1} auf, d. h. sie ist gegenüber derjenigen von 1 um 167 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Somit sollte 1 über Sauerstoff an Zink koordiniert sein.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse hat 3 die Raumgruppe $\text{P}\bar{3}$ mit den Gitterkonstanten $a=b=1190.1(1)$, $c=665.1(1)\text{ pm}$ und $Z=1$, $\rho_{\text{ber}}=2.37\text{ Mgm}^{-3}$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und bis $R=0.046$ und $R_w=0.049$ für 1498 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$ und $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung verfeinert.

Im Kation $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{N}_2\text{CO})_6]^{2+}$ (Fig. 1) ist Zn oktaedrisch koordiniert: Die maximale Verzerrung von 90° beträgt 1.4° . Zn liegt auf der speziellen Lage mit $\bar{3}$ -Symmetrie und As auf einer dreizähligen Achse. Der Ligand 1^[2] ist innerhalb der Meßgenauigkeit planar und hat keine kristallographische Symmetrie. Der Winkel Zn—O—C beträgt