

# Neutrale und geladene Diradikale, Zwitterionen, Trichter auf der $S_1$ -Hyperfläche und Protonentranslokation; ihre Bedeutung für den Sehvorgang und andere photochemische und photophysikalische Prozesse

Von Vlasta Bonačić-Koutecký\*, Jaroslav Koutecký\* und Josef Michl\*

Um die Struktur von Photoprodukten verstehen zu können, ist es wesentlich, diejenigen Geometrien zu kennen, bei denen Moleküle aus angeregten Zuständen in den Grundzustand ( $S_0$ ) zurückkehren. In Frage kommen dabei vor allem Geometrien, die lokalen Minima auf den Potentialhyperflächen der  $S_1$ - (energieärmstes angeregtes Singulett) oder  $T_1$ -Zustände (energieärmstes Triplett) oder konischen Durchschneidungen („Trichter“, „Funnels“) der Hyperflächen der  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustände entsprechen. Obwohl für ausreichend kleine Moleküle derartige Geometrien heute bereits, wenn auch mit großem Aufwand, numerisch bestimmt werden können, wären qualitative, damit aber zugleich allgemeinere Aussagen über diejenigen Geometrien photochemischer Systeme, bei denen sich die Hyperflächen der  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustände nähern, von Interesse. Viele dieser Geometrien sind mit einem diradikaloiden Charakter des Systems verknüpft, so daß es sinnvoll ist, die Eigenschaften von Diradikalen und verwandten Spezies eingehender zu untersuchen. Nach einem Überblick über das Zweielektronen-Zweiorbitale-Modell für Moleküle mit Diradikaloid-Geometrien werden die Bedingungen für eine Berührung von  $S_0$ - und  $S_1$ -Hyperflächen formuliert. Gestützt werden die Ergebnisse des einfachen Modells durch die umfangreicher ab-initio-Konfigurationswechselwirkungs(CI)rechnungen für die Verdrillung von Ethylen im polarisierenden Feld einer positiven Ladung, für die Verdrillung um geladene Doppelbindungen und um Einfachbindungen zwischen  $\pi$ -Donor und  $\pi$ -Acceptor, sowie durch die Ergebnisse ähnlicher Rechnungen für „push-pull“-substituierte Cyclobutadiene. In einigen Fällen werden nahezu entartete  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustände vorhergesagt. Die naheliegenden Konsequenzen, die aus diesen Befunden für die mechanistische Beschreibung der *cis-trans*-Isomerisierung, der Bildung von TICT-Zuständen (Twisted Intramolecular Charge Transfer), der Protonentranslokation und – möglicherweise – des ersten Schritts beim Sehvorgang zu ziehen sind, werden zusammengefaßt. Darüber hinaus sind die Ergebnisse wichtig für das Verständnis der Regiospezifität von Singulett-Photocycloadditionen.

## 1. Einleitung: Berührung der Potentialhyperflächen von $S_0$ - und $S_1$ -Zuständen

In der Organischen Chemie ist die  $3 \times 3$ -CI-Beschreibung des Zweielektronen-Zweiorbitale-Modells für Diradikale seit mehr als einem Jahrzehnt gebräuchlich<sup>[1-4]</sup>. Wir werden mit ihrer Hilfe die Voraussetzungen ermitteln, unter denen sich die Hyperflächen der Zustände  $S_0$  und  $S_1$  einer Diradikal-ähnlichen Spezies berühren oder fast berühren. Es ist schon lange bekannt<sup>[5-13]</sup>, daß solche Bereiche im Raum der Kernanordnungen wichtig sind, wenn man die Struktur bestimmen will, aus der ein angeregtes Molekül bei einem photochemischen Prozeß in den elektronischen Grundzustand zurückkehrt. Aus der einfachen Hückel-Beschreibung ist eine  $S_0$ - $S_1$ -Berührung immer dann zu erwarten, wenn in einer Diradikal-ähnlichen Spezies

entartete Orbitale auftreten. Beispiele sind orthogonal verdrilltes Ethylen oder quadratisches Cyclobutadien. Tatsächlich jedoch erweisen sich die meisten dieser Berührungen mit besseren Modellen als stark vermieden. Daher ist ein besseres Kriterium als das Auftreten von Orbitalkreuzungen nötig, wenn man die Frage beantworten will, welche strukturellen und geometrischen Gegebenheiten für eine Berührung der elektronischen Zustände  $S_0$  und  $S_1$  vorliegen müssen.

Zunächst werden wir für den Leser, der mit der zu diesem Thema vorhandenen Literatur<sup>[1-4]</sup> nicht so vertraut ist, das  $3 \times 3$ -CI-Modell eines perfekten (homosymmetrischen<sup>[1])</sup> Diradikals, erweitert um unseres Wissens noch nicht veröffentlichte Details, zusammenfassend darstellen. Im Anschluß daran diskutieren wir den Fall eines gestörten Diradikals auf der Basis von Wellenfunktionen, die aus vollständig lokalisierten Orbitalen aufgebaut sind. Die beiden Orbitale können entweder verschiedene Energie haben (heterosymmetrisches Diradikaloid; diese Definition ist ähnlich der in <sup>[1]</sup>, aber nicht mit ihr identisch), oder miteinander wechselwirken (homosymmetrisches Diradikaloid), oder es kann beides auf sie zutreffen (nichtsymmetrisches Diradikaloid). Als Bedingung für eine  $S_0$ - $S_1$ -Berührung oder -Fast-Berührung ergibt sich, daß der Unterschied in der Elektronegativität der beiden lokalisierten Orbitale ge-

[\*] Prof. Dr. V. Bonačić-Koutecký, Prof. Dr. J. Koutecký  
Institut für Physikalische und Theoretische  
Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

Prof. Dr. J. Michl[\*]  
Department of Chemistry, University of Utah  
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[\*] Neue Adresse:  
Department of Chemistry, University of Texas  
Austin, TX 78712 (USA)

rade die elektronische Abstoßung kompensieren muß, die versucht, die Zustände  $S_0$  und  $S_1$  energetisch zu trennen.

Obwohl sich das  $3 \times 3$ -CI-Modell als Ausgangspunkt für eine Beschreibung der elektronischen Struktur von Molekülen bei Diradikaloid-Geometrien eignet, ist es keineswegs ein exaktes Modell. Insbesondere kann es eine falsche Reihenfolge für Zustände mit ähnlicher Energie liefern. Beispiele sind der Wechsel in der Reihenfolge von  $S_0$ - und  $T_1$ -Zuständen aufgrund dynamischer Spinpolarisierung<sup>[3,14]</sup> bei Systemen mit einer verdrehten Doppelbindung<sup>[15]</sup> und in disjunkten, alternierenden Diradikalen<sup>[16,17]</sup> sowie die Vertauschung der Charaktere der  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustände in verdrehtem Ethylen<sup>[18]</sup> und in Systemen wie  $H_2 + H_2$  entlang pericyclischer Reaktionswege<sup>[19]</sup>. Dennoch sind die Aspekte der Ergebnisse des  $3 \times 3$ -CI-Modells, die nicht von kleinen Energieunterschieden abhängen, im allgemeinen richtig.

Anschließend wird untersucht, wie sich Verbesserungen in der theoretischen Beschreibung auswirken, wobei die Schlußfolgerungen aus dem  $3 \times 3$ -CI-Modell bezüglich  $S_0$ - $S_1$ -Berührungen im allgemeinen qualitativ bestätigt werden. Dazu wurden an zwei Arten von Systemen umfangreiche ab-initio-CI-Rechnungen durchgeführt: an Systemen mit polaren, verdrehten Doppelbindungen und an durch „push-pull“-Substitution gestörten Cyclobutadienen. Wie das einfache Modell erwarten läßt, tritt in beiden Fällen bei einem geeigneten Ausmaß der Polarisierung eine  $S_0$ - $S_1$ -Berührung oder -Fast-Berührung (und eine  $S_0$ - $T_1$ -Kreuzung) auf. Abschließend werden kurz die Folgerungen besprochen, die sich aus dem neugewonnenen Verständnis der Bedingungen, unter denen  $S_0$ - $S_1$ -Berührungen möglich sind, für die Organische und Bioorganische Photochemie ergeben.

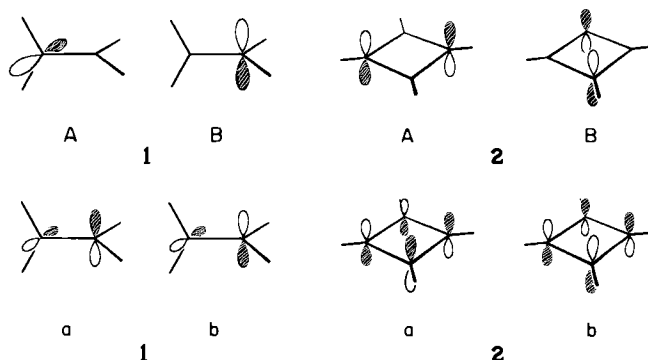
## 2. Das Zweielektronen-Zweiorbitale-Modell

### 2.1. Allgemeines

Wenn zwei lokalisierte Orbitale A und B nur schwach oder gar nicht wechselwirken, ist eine Beschreibung der Zweielektronenzustände durch nur eine Konfiguration nicht angemessen. Für einige Moleküle gilt dies bei allen Geometrien (z. B. für  $O_2$  und  $CH_2$ ), und für alle Moleküle gilt es bei Diradikaloid-Geometrien, die z. B. durch Streckung einer  $\sigma$ -Bindung oder Verdrehung um eine  $\pi$ -Bindung entstehen. In diesen Fällen tragen die beiden Elektronen in keinem der elektronischen Zustände des Systems viel (wenn überhaupt etwas) zur kovalenten Bindung bei, so daß alle drei möglichen Singulettkonfigurationen gleichwertig behandelt werden müssen. Hieraus folgt die Bezeichnung  $3 \times 3$ -CI. Im Rahmen dieses Modells existiert nur eine Triplettkonfiguration und damit auch nur ein Tripletzustand, der daher im folgenden T (und nicht  $T_1$ ) genannt werden wird. Für diesen Zustand kann keine CI-Rechnung durchgeführt werden.

In Wirklichkeit enthalten die meisten Diradikale mehr als zwei Elektronen, denen auch mehr als zwei Orbitale zur Verfügung stehen. Dennoch ist es oft möglich, sie relativ erfolgreich unter Beschränkung auf zwei Elektronen in zwei praktisch nichtbindenden Orbitalen („aktiver Raum“) zu beschreiben. Die übrigen Elektronen werden als einge-

frorene Rumpfelektronen betrachtet. Dieses Modell wird im gesamten Abschnitt 2 angewendet werden. Beispiele seien um  $90^\circ$  verdrehtes Ethylen **1** mit den lokalisierten, nichtbindenden 2p-Orbitalen A und B der beiden Kohlenstoffatome, sowie quadratisches Cyclobutadien **2**, mit den beiden eingezeichneten, nichtbindenden Orbitalen (Schema 1).



Schema 1. Lokalisierte (A, B) und delokalisierte (a, b) Orbitale in verdrehtem Ethylen **1** und in Cyclobutadien **2**.

In Tabelle 1 sind die Größen zusammengefaßt, die die Wechselwirkungen zwischen zwei Elektronen in zwei be-

Tabelle 1. Die Größen, die im  $3 \times 3$ -CI-Modell auftretende Wechselwirkungen für zwei Elektronen in zwei orthogonalen Orbitalen  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  charakterisieren.

| Hamilton-Matrix                             |                                       |  |                                      |        |
|---|---------------------------------------|--|--------------------------------------|--------|
| ${}^1 \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle$ | $E(T) + 2K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$ | $\delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$                                    | $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$    | 0      |
| ${}^1 \mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2\rangle$ | $\delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$     | $E(T) + 2(K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + K_{\mathcal{A}\mathcal{B}})$ | $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$    | 0      |
| ${}^1 \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$        | $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$     | $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$                                    | $E(T) + 2K_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$ | 0      |
| ${}^3 \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$        | 0                                     | 0  | 0                                    | $E(T)$ |

| Einelektronenintegrale  |               |
|---|---------------|
| $S_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = \int \mathcal{A}^*(1)\mathcal{B}(1)d\tau = 0$   | (Überlappung) |
| $h_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = \int \mathcal{A}^*(1)H(1)\mathcal{B}(1)d\tau [a]$   |               |
| Zweielektronenintegrale   |               |
| $J_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = \iint \mathcal{A}^*(1)\mathcal{B}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \mathcal{A}(1)\mathcal{B}(2)d\tau_1 d\tau_2$                                  | (Coulomb)     |
| $K_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = \iint \mathcal{A}^*(1)\mathcal{A}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \mathcal{B}(1)\mathcal{B}(2)d\tau_1 d\tau_2$                                  | (Austausch)   |
| $(\mathcal{A}\mathcal{B} \mathcal{A}\mathcal{B}) = \iint \mathcal{A}^*(1)\mathcal{A}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \mathcal{B}(1)\mathcal{B}(2)d\tau_1 d\tau_2$             | (Hybrid)      |
| Sekundäre Größen  |               |
| $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = 2h_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + (\mathcal{A}\mathcal{B} \mathcal{A}\mathcal{B})^* + (\mathcal{B}\mathcal{A} \mathcal{B}\mathcal{A})$ |               |
| $\gamma_{\mathcal{B}\mathcal{A}} = (\mathcal{A}\mathcal{B} \mathcal{A}\mathcal{B})^* - (\mathcal{B}\mathcal{A} \mathcal{B}\mathcal{A})$                               |               |
| $\delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = h_{\mathcal{A}\mathcal{A}} - h_{\mathcal{B}\mathcal{B}} + (J_{\mathcal{A}\mathcal{A}} - J_{\mathcal{B}\mathcal{B}})/2$             |               |
| $K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = [(J_{\mathcal{A}\mathcal{A}} + J_{\mathcal{B}\mathcal{B}})/2 - J_{\mathcal{A}\mathcal{B}}]/2$  |               |
| $E_0 = h_{\mathcal{A}\mathcal{A}} + h_{\mathcal{B}\mathcal{B}} + (J_{\mathcal{A}\mathcal{A}} + J_{\mathcal{B}\mathcal{B}})/4 + J_{\mathcal{A}\mathcal{B}}/2$          |               |
| $E(T) = E_0 - K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} - K_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$   |               |

[a]  $H(1)$  ist der Einelektronenanteil des Hamilton-Operators.

liebigen Orbitalen  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  beschreiben, wobei  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  orthogonal gewählt sind ( $S_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = 0$ ).  $J_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  bedeutet

physikalisch die Abstoßung zwischen der Ladungsdichte eines Elektrons in Orbital  $\mathcal{A}$  und der Ladungsdichte eines Elektrons in Orbital  $\mathcal{B}$ .  $K_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  steht für die Abstoßung zwischen der Überlappungsdichte des ersten Elektrons ( $e\mathcal{A}^*(1)\mathcal{B}(1)$ ) und der des zweiten Elektrons ( $e\mathcal{A}^*(2)\mathcal{B}(2)$ ). Die Überlappungsdichte ist nur dort groß, wo  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  zugleich eine große Amplitude haben. Somit ist  $K_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  ein Maß dafür, in welchem Umfang sich die beiden Elektronen nahekomen. Für reelle Orbitale  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  können  $J_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  und  $K_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  nicht negativ werden.

Die in Tabelle 1 ebenfalls enthaltenen Größen  $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$ ,  $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{A}}$  und  $\delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  geben Auskunft darüber, wie stark ein Zweielektronen-Zweiorbitale-System von einem „idealen“ Diradikal abweicht:  $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  und entspricht in etwa dem doppelten Resonanzintegral semiempirischer Theorien,  $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{A}}$  gibt an, wie weitgehend die Orbitale  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  lokalisiert sind,  $\delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  ist ein Maß für den Elektronegativitätsunterschied zwischen  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  und ist definiert als die Differenz zwischen der Energie der Konfiguration  $\mathcal{A}^2$  (beide Elektronen in  $\mathcal{A}$ ) und der der Konfiguration  $\mathcal{B}^2$  (beide Elektronen in  $\mathcal{B}$ ). Im folgenden wird immer das Orbital höherer Energie mit  $\mathcal{A}$  bezeichnet, so daß  $\delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \geq 0$ .

Die Wahl der Orbitale  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  (siehe Anhang 1): Da wir im Rahmen unseres Modells eine volle CI-Rechnung durchführen, müssen die Ergebnisse von jedweder Transformation der Orbitalbasis unabhängig sein. Die Bedingung  $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = 0$  wird dabei von zwei Sätzen reeller Orbitale erfüllt: von den vollständig lokalisierten Orbitalen A und B und von den vollständig delokalisierten Orbitalen a und b. Sie sind gemäß (1) ineinander umwandelbar.

$$\begin{aligned} a &= (A - B)/\sqrt{2} \\ b &= (A + B)/\sqrt{2} \end{aligned} \quad (1)$$

Für die Austausch- und Coulomb-Integrale gilt:  $K_{AB}$  und  $J_{AB}$  sind die kleinstmöglichen,  $K_{ab}$  und  $J_{ab}$  die größtmöglichen  $K$ - bzw.  $J$ -Werte. Dies ist physikalisch sinnvoll, da die räumliche Trennung der lokalisierten Orbitale A

## 2.2. Perfekte Diradikale

Ein perfektes (homosymmetrisches<sup>[1]</sup>) Diradikal ist ein System, in dem die reellen und orthogonalen ( $S_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = 0$ ) Orbitale  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  so gewählt werden können, daß  $h_{\mathcal{A}\mathcal{A}} = h_{\mathcal{B}\mathcal{B}}$ ,  $J_{\mathcal{A}\mathcal{A}} = J_{\mathcal{B}\mathcal{B}}$  und  $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = \delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = \gamma_{\mathcal{A}\mathcal{A}} = 0$ . Solche Orbitale haben gleiche Energie und wechselwirken nicht. Wie im Anhang gezeigt wird, folgt aus der Bedingung  $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = 0$ , daß die Orbitale entweder vollständig lokalisiert ( $\mathcal{A} = A$ ,  $\mathcal{B} = B$ ) oder vollständig delokalisiert sind ( $\mathcal{A} = a$ ,  $\mathcal{B} = b$ ).

Die elektronischen Zustände und ihre Energien (Abb. 1): Es gibt vier Möglichkeiten, zwei Elektronen in zwei Orbitalen  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  unterzubringen, woraus sich ohne Berücksichtigung des Spins vier Konfigurationen ergeben:  $\mathcal{A}^2 = \mathcal{A}(1)\mathcal{A}(2)$ ,  $\mathcal{B}^2 = \mathcal{B}(1)\mathcal{B}(2)$ ,  $\mathcal{AB} = \mathcal{A}(1)\mathcal{B}(2)$  und  $\mathcal{BA} = \mathcal{B}(1)\mathcal{A}(2)$ .  $\mathcal{A}^2$  und  $\mathcal{B}^2$  sind bereits spinadaptiert,  $\mathcal{AB}$  und  $\mathcal{BA}$  müssen dazu linear kombiniert werden. In der Hückel-Näherung (keine Elektronenabstoßung) haben alle vier Konfigurationen die Energie  $2h_{\mathcal{A}\mathcal{A}} = 2h_{\mathcal{B}\mathcal{B}}$ . Bei Berücksichtigung der Elektronenabstoßung werden die Energieausdrücke komplizierter. Mit  $\mathcal{A}, \mathcal{B} = A, B$  oder  $a, b$  ergibt sich eine symmetrische Aufspaltung um  $\pm K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  [Gl. (2)] bezüglich  $E_0$  [Gl. (3)].

$$2K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = (J_{\mathcal{A}\mathcal{A}} + J_{\mathcal{B}\mathcal{B}})/2 - J_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \quad (2)$$

$$E_0 = h_{\mathcal{A}\mathcal{A}} + h_{\mathcal{B}\mathcal{B}} + (J_{\mathcal{A}\mathcal{A}} + J_{\mathcal{B}\mathcal{B}})/4 + J_{\mathcal{A}\mathcal{B}}/2 \quad (3)$$

Da  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  gleichwertig behandelt werden müssen, sind die Kombinationen  $\mathcal{A}^2 \pm \mathcal{B}^2$  und  $\mathcal{AB} \pm \mathcal{BA}$  zu verwenden. Die positive Linearkombination wird um  $K_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  destabilisiert und die negative um  $K_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  stabilisiert. Damit resultieren letztlich vier Niveaus:  $E_0 \pm K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \pm K_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$ . Um eine vollständige Basis für den Zweielektronenraum zu erhalten, müssen die drei symmetrischen Ortsfunktionen mit der Singulett-Spinfunktion  $\Sigma$  und die antisymmetrische Ortsfunktion mit den drei Triplett-Spinfunktionen  $\Theta_i$  ( $i = -1, 0, 1$ ) multipliziert werden. Dies führt zu sechs normierten Wellenfunktionen, die dem Pauli-Prinzip gehorchen und die Eigenzustände eines perfekten Diradikals beschreiben (vgl. die Hamilton-Matrix in

$$\begin{aligned} S_2: \quad & |^1\mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2\rangle = (1/\sqrt{2})[\mathcal{A}(1)\mathcal{A}(2) + \mathcal{B}(1)\mathcal{B}(2)]|\Sigma\rangle & E_0 + K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + K_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \\ S_0, S_1: \quad & \begin{cases} |^1\mathcal{AB}\rangle = (1/\sqrt{2})[\mathcal{A}(1)\mathcal{B}(2) + \mathcal{B}(1)\mathcal{A}(2)]|\Sigma\rangle & E_0 - K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + K_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \\ |^1\mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle = (1/\sqrt{2})[\mathcal{A}(1)\mathcal{A}(2) - \mathcal{B}(1)\mathcal{B}(2)]|\Sigma\rangle & E_0 + K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} - K_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \end{cases} & (4) \\ T: \quad & |^3\mathcal{AB}\rangle_i = (1/\sqrt{2})[\mathcal{A}(1)\mathcal{B}(2) - \mathcal{B}(1)\mathcal{A}(2)]|\Theta_i\rangle, i = -1, 0, 1 & E_0 - K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} - K_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \end{aligned}$$

und B maximal ist, während für a und b das Gegenteil gilt (Schema 1). Beide Integrale werden gleichzeitig maximiert oder minimiert, da ihre Differenz bezüglich einer Orbitaltransformation invariant ist.

Im Anhang ist außerdem ein Algorithmus angegeben, mit dem man ausgehend von zwei beliebigen, orthogonalen Orbitalen  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  sowohl die vollständig lokalisierten als auch die vollständig delokalisierten Orbitale bestimmen kann. Die Werte von  $E_0$ ,  $(K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + K_{\mathcal{A}\mathcal{B}})$ ,  $[(K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} - K_{\mathcal{A}\mathcal{B}})^2 + (\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}})^2]$  und  $(\delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}}^2 + \gamma_{\mathcal{A}\mathcal{A}}^2)$  sind invariant bezüglich orthogonaler Orbitaltransformationen.

Tabelle 1). Die Ausdrücke für die Wellenfunktionen und die zugehörigen Eigenwerte (Energien) sind in (4) zusammengefaßt. Die Ausdrücke für die Energien gelten nur für  $\mathcal{A}, \mathcal{B} = A, B$  oder  $a, b$ . Im allgemeinen lauten sie:

$$E_0 \pm [(K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} - K_{\mathcal{A}\mathcal{B}})^2 + (\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}})^2]^{1/2}$$

Da sowohl  $K_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  als auch  $K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  nicht negativ sein können, ist T der stabilste der vier Zustände. Die Wellenfunktion  $|^1\mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2\rangle$  beschreibt  $S_2$ , den instabilsten der vier

Zustände. Die Reihenfolge der beiden Singulettzustände, die durch die Wellenfunktionen  $^1|\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$  und  $^1|\mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle$  beschrieben werden, ist durch das Verhältnis der Werte von  $K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  und  $K_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  bestimmt, das wiederum durch die Wahl von  $\mathcal{A}, \mathcal{B}$  als A, B oder a, b festgelegt wird.

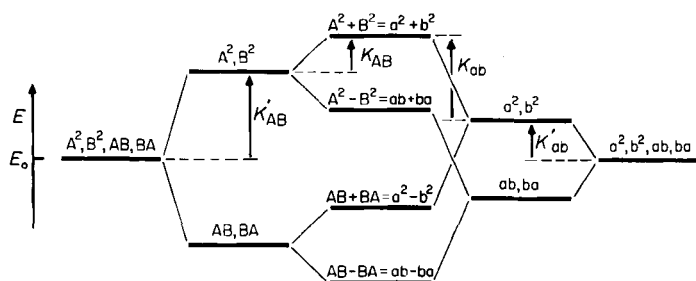
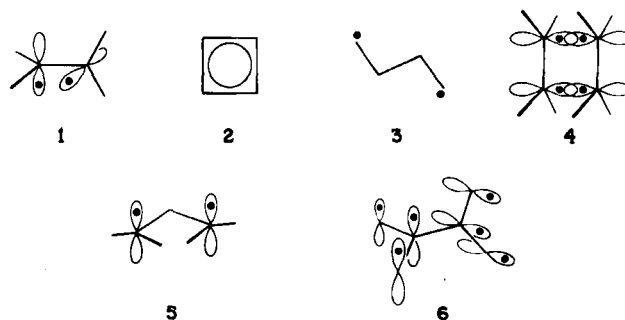


Abb. 1. Bestimmung der Energien und Wellenfunktionen eines perfekten Diradikals (Mitte) ausgehend von lokalisierten (links) und delokalisierten Orbitalen (rechts) im Rahmen des  $3 \times 3$ -CI-Modells. Siehe auch Text.

**Drei Beispiele für die Wahl der Orbitale  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$ :** Abbildung 1 zeigt für die Paare A, B und a, b die Wellenfunktionen und die zugehörigen Energien. Für die vollständig lokalisierten Orbitale A und B ist  $K'_{AB} \geq K_{AB}$ , für die vollständig delokalisierten Orbitale a und b gilt  $K'_{ab} \leq K_{ab}$ , wobei der Zusammenhang (5) besteht. Tabelle 2 zeigt, wie die gleichen Zustandswellenfunktionen durch die Orbitalpaare A, B oder a, b ausgedrückt werden können. In der Basis der Orbitale A und B ist  $S_0$  durch  $^1|AB\rangle$  und  $S_1$  durch  $^1|A^2 - B^2\rangle$  gegeben, in der der Orbitale a und b dagegen wird  $S_0$  durch  $^1|a^2 - b^2\rangle$  und  $S_1$  durch  $^1|ab\rangle$  beschrieben. Zu beachten ist, daß mit beliebig gewählten, reellen Orbitalen  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  die Zustandswellenfunktionen für  $S_0$  und  $S_1$  durch eine Mischung von  $^1|\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$  und  $^1|\mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle$  beschrieben werden. Dagegen sind die Ausdrücke für  $S_2$  und T unabhängig von der Orbitalwahl (bei reellen Orbitalen) durch  $^1|\mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2\rangle$  bzw.  $^3|\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$  gegeben.

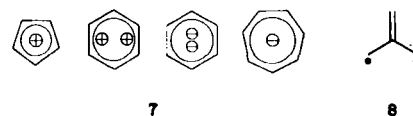
$$K'_{AB} = K_{ab}, \quad K'_{ab} = K_{AB} \quad (5)$$

Diradikale mit  $K_{AB} (= K'_{ab}) = 0$  werden als Paar-Diradikale bezeichnet, da die angegebene Bedingung streng genommen nur bei unendlich großem Abstand zwischen den Orbitalen A und B erfüllt sein kann, d. h. wenn das Diradikal aus zwei getrennten Radikalen besteht. Tatsächlich jedoch wird diese Bedingung bereits von 1 und 2 fast, von 3 sehr gut erfüllt, so daß 1–3 als Paar-Diradikale bezeichnet werden können (Schema 2). In Paar-Diradikalen sind  $S_0$  und T sowie  $S_1$  und  $S_2$  paarweise entartet. Diradikale, für



Schema 2. Paar-Diradikale.

die – im allgemeinen durch Symmetrie erzwungen –  $K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = K_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  gilt, werden axiale Diradikale genannt (Schema 3). In axialen Diradikalen sind  $S_0$  und  $S_1$  entartet (siehe auch [20]).



Schema 3. Axiale Diradikale.

Da sich die  $S_0$ - und  $S_1$ -Wellenfunktionen gleich gut in einer „open-shell“-Form mit zwei einfach besetzten Orbitalen darstellen lassen, erhebt sich die Frage, ob nicht auch  $S_2$  als „open-shell“-Zustand formuliert werden könnte. Dies ist möglich, wenn die Einschränkung, daß  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  reell sein müssen, aufgehoben wird. Mit den beiden delokalisierten, orthogonalen und zueinander konjugiert komplexen Orbitalen c und  $c^*$  [Gl. (6)] lautet die Wellen-

$$\begin{aligned} c &= (A + iB)/\sqrt{2} \\ c^* &= (A - iB)/\sqrt{2} \end{aligned} \quad (6)$$

funktion für  $S_2$   $^1|cc^*\rangle$ ;  $\gamma_{cc^*}$  hat den Wert null. Tabelle 2 faßt alle drei Darstellungen der Wellenfunktionen, für die  $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = 0$  erfüllt ist, zusammen[20]. Abbildung 2 zeigt die schrittweise Herleitung der Wellenfunktionen sowie die Aufspaltung der Zustandsenergien, wenn man von den Konfigurationen, jeweils dargestellt in einem der drei ausgezeichneten Orbitalsätze, ausgeht. An der Form der Wellenfunktionen erkennt man, daß jeder der drei Singulett-Zustände mit gleichem Recht als „open-shell“ bezeichnet werden kann (in einer der drei Orbitalbasen hat die Wellenfunktion jeweils offensichtlichen „open-shell“-Charakter). Dies wird noch deutlicher, wenn man zu natürlichen Orbitalen als Basis übergeht.

Tabelle 2. Zustandswellenfunktionen und Energien eines perfekten Diradikals [a].

| Zustand        | Wellenfunktionen                        |  |  | Energien   |
|----------------|---|--|--|--|
|                | lokalisierte Orbitale [b]               | delokalisierte, reelle Orbitale            | delokalisierte, konjugiert komplexe Orbitale |  |
| S <sub>2</sub> | $(1/\sqrt{2})[A^2 + B^2] \Sigma\rangle$ | $= (1/\sqrt{2})[a^2 + b^2] \Sigma\rangle$  | $= (1/\sqrt{2})[cc^* + c^*c] \Sigma\rangle$  | $K'_{AB} + K_{AB} = K_{ab} + K'_{ab} = K_{AB} + K_{ab}$    |
| S <sub>1</sub> | $(1/\sqrt{2})[A^2 - B^2] \Sigma\rangle$ | $= (1/\sqrt{2})[ab + ba] \Sigma\rangle$    | $= (1/\sqrt{2})[c^2 + c^2] \Sigma\rangle$    | $K'_{AB} - K_{AB} = -K'_{ab} + K_{ab} = -K_{AB} + K_{ab}$  |
| S <sub>0</sub> | $(1/\sqrt{2})[AB + BA] \Sigma\rangle$   | $= (-1/\sqrt{2})[a^2 - b^2] \Sigma\rangle$ | $= (i/\sqrt{2})[c^2 - c^2] \Sigma\rangle$    | $-K'_{AB} + K_{AB} = -K_{ab} + K'_{ab} = K_{AB} - K_{ab}$  |
| T <sub>1</sub> | $(1/\sqrt{2})[AB - BA] \Theta\rangle$   | $= (1/\sqrt{2})[ab - ba] \Theta\rangle$    | $= (i/\sqrt{2})[cc^* - c^*c] \Theta\rangle$  | $-K'_{AB} - K_{AB} = -K_{ab} - K'_{ab} = -K_{AB} - K_{ab}$ |

[a] Die Energien sind bezogen auf  $E_0$  [Gl. (3)]. Die verwendeten Orbitale sind gemäß (1) und (6) miteinander verknüpft. Für die Triplettwellenfunktionen ist  $i = -1, 0, 1$ . [b] Die vier aus lokalisierten Orbitalen gebildeten Wellenfunktionen sind die in Abschnitt 2.3 verwendete Basis.

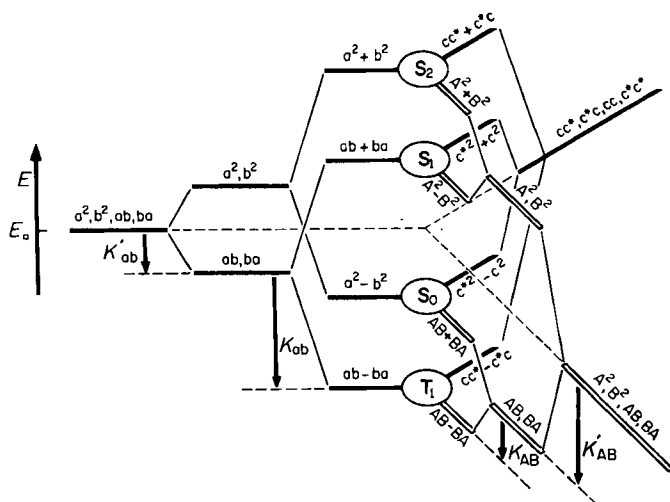


Abb. 2. Bestimmung der Energien und Wellenfunktionen eines perfekten Diradikals (Mitte) ausgehend von lokalisierten (rechts vorne), delokalisierten (links) und komplexen Orbitalen (rechts hinten) im Rahmen des  $3 \times 3$ -CI-Modells. Siehe auch Abbildung 1 und Text.

**Besetzungszahlen natürlicher Orbitale – ein Maß für den diradikaloiden Charakter:** Die natürlichen Orbitale (NOs) eines elektronischen Systems sind definiert als diejenigen Orbitale, die die exakte Dichtematrix erster Ordnung (die Bindungsordnungs- und Ladungsdichtematrix) diagonalisieren. Diese Orbitale haben gebrochenzahlige Besetzungszahlen  $n_i$  (Orbital-„Ladungsdichten“) und verschwindende Wechselwirkungen („Bindungsordnungen“ zwischen Orbitalen). Die NOs eines elektronischen Zustands sind eindeutig definiert, wenn seine exakte Wellenfunktion bekannt ist. Alle Einelektronen-Eigenschaften eines Systems sind additiv, wenn sie durch die NOs  $i$  ausgedrückt werden [Gl. (7)].

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_i n_i \langle i | \hat{A} | i \rangle \quad (7)$$

In den Grundzuständen von closed-shell-Molekülen sind alle NO-Besetzungszahlen entweder nahe zwei, wodurch ein fast perfekt gekoppeltes Elektronenpaar beschrieben wird, oder nahe null. In Diradikalen oder Diradikaloiden gilt dies für alle NOs bis auf zwei, deren Besetzungszahlen nahe eins liegen, wodurch ein fast völlig ungekoppeltes Elektronenpaar (open-shell) beschrieben wird. Das Auftreten von zwei Besetzungszahlen nahe eins wurde als Kriterium für den diradikaloiden Charakter eines Systems vorgeschlagen<sup>[17, 22]</sup>.

Die NOs der Zustände  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  und  $T$  eines perfekten Diradikals können im Rahmen des  $3 \times 3$ -CI-Modells durch jedes Paar orthogonaler, reeller Orbitale  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  dargestellt werden (siehe Anhang). Für die Dichtematrizen  $p$  gilt (8).

$$p(S_0) = p(S_1) = p(S_2) = p(T) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

Die Besetzungszahl eins für beide NOs in allen vier Zuständen zeigt klar deren „open-shell“- oder perfekte Diradikal-Natur. Die exakt gleichen Besetzungszahlen der beiden NOs sind der Grund dafür, daß die Basis für die NOs  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  völlig frei gewählt werden kann.

**$S_0$ - $S_1$ -Berührung in perfekten Diradikalen:** Die Bedingung für eine Entartung der  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustände in perfekten Diradikalen ist  $K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = K_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$ , eine Bedingung, die nur von axialen Diradikalen erfüllt wird. Beispiele sind Atome wie O oder S, lineare Moleküle wie  $O_2$ , NH oder  $B_2H_2$ , geladene Ringmoleküle mit  $4N-\pi$ -Elektronen in einem regulären Vieleck (7)<sup>[21]</sup> und andere hochsymmetrische Diradikale wie Trimethylenmethan **8** (Schemata 2 und 3). In nichtlinearen Molekülen verhindert die Jahn-Teller-Verzerrung, daß die Gleichgewichtsgeometrie des  $S_0$ -Zustands genau der hier betrachteten hochsymmetrischen Geometrie entspricht. In der Photochemie ist jedoch vor allem der  $S_1$ -Zustand von Interesse, für den gerade die hochsymmetrische Geometrie sehr günstig ist.

In den meisten perfekten Diradikalen wird die Gleichheit von  $K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  und  $K_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  nicht durch Symmetrie erzwungen, so daß  $S_0$  und  $S_1$  um  $2(K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} - K_{\mathcal{A}\mathcal{B}})$  (im allgemeinen einige zehn kcal/mol) aufgespalten sind. Beispiele hierfür sind 1–3 und die „antiaromatischen“ Diradikaloid-Geometrien, die entlang im Grundzustand verbotener, pericyclischer Reaktionswege auftreten, z. B. **4**. Obwohl die Energie des  $S_1$ -Zustands bei diesen Geometrien ziemlich niedrig ist, ist die Energielücke zum Grundzustand noch groß<sup>[6–13, 19, 23]</sup>. Paar-Diradikale, die durch unendliche Streckung einer Einfachbindung, z. B. in  $H + H$ , entstehen, weisen die größte Energielücke zwischen  $S_0$  und  $S_1$  auf. Sie ist gleich  $J_{AA}$  und beträgt gewöhnlich einige hundert kcal/mol. Dagegen wird  $K_{AB}$  null, so daß  $S_0$  und  $T$  entartet sind. Für die Photochemie<sup>[2, 10, 24]</sup> ist ein Vergleich solcher „lockerer“ Geometrien ( $A$  und  $B$  weit voneinander entfernt, z. B. **3**) mit den entsprechenden „engen“ Anordnungen (z. B. **4**) sehr interessant: Bei „lockeren“ Geometrien ist  $E_0$  negativer und  $J_{AB}$  kleiner, so daß  $K'_{AB}$  größer ist. Wenn keine zusätzlichen Änderungen auftreten, bevorzugen in einem perfekten Diradikal die Zustände  $S_0$  und  $T$  – im Gegensatz zu  $S_1$  und  $S_2$  – „lockere“ Geometrien. Für  $S_1$  und  $S_2$  ist dann oft aufgrund cyclischer Konjugation eine „enge“ Anordnung günstiger. Im folgenden wird gezeigt werden, daß in Diradikaloiden eine  $S_0$ - $S_1$ -Entartung oder -Fast-Entartung wahrscheinlicher ist als in perfekten Diradikalen.

## 2.3. Diradikaloide

### 2.3.1. Allgemeines

„Diradikaloide“ seien alle nicht-perfekten Diradikale<sup>[25]</sup>, d. h. alle jene, in denen für beliebige, reelle, orthogonale Orbitale  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  gilt:  $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \neq 0$  (Wechselwirkung) und/oder  $\delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \neq 0$  (verschiedene Energie). Im vollständigen Funktionenraum, der bereits für das perfekte Diradikal verwendet wurde (Tabelle 2), erhält man als Hamilton-Matrix für die Singulettzustände den Ausdruck (9) (aus Tabelle 1 entnommen), wobei  $E(T)$  die Energie des Triplettzustands ist ( $E(T) = E_0 - K'_{AB} - K_{AB}$ ), die durch Stö-

$$\begin{pmatrix} |1, \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle \\ |1, \mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2\rangle \\ |1, \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(T) + 2K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} & \delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}} & \gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \\ \delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}} & E(T) + 2(K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + K_{\mathcal{A}\mathcal{B}}) & \gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \\ \gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}} & \gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}} & E(T) + 2K_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \end{pmatrix} \quad (9)$$

rungen natürlich beeinflußt wird. Für die Betrachtung von Energiedifferenzen ist dies aber ohne Belang. Die durch Diagonalisierung bestimmten Wellenfunktionen  $|S_0\rangle$ ,  $|S_1\rangle$  und  $|S_2\rangle$  haben die allgemeine Form (10), und die Dichtematrizen sind durch (11) gegeben. Ihre Herleitung findet sich in Anhang 2. In Anhang 3 wird die graphische Bestimmung der Zustandsenergien gezeigt. Durch Diagonalisieren von  $\rho(S_i)$  erhält man die Besetzungszahlen  $n_i$  und  $n_{ii}$  der beiden natürlichen Orbitale [Gl. (12)].

$$|S_i\rangle = C_{i,-} |1, \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle + C_{i,+} |1, \mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2\rangle + C_{i,0} |1, \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle \quad (10)$$

$i = 0, 1, 2$

$$\rho(S_i) = \begin{pmatrix} 1 + 2C_{i,-} + C_{i,-} & 2C_{i,0}C_{i,+} \\ 2C_{i,0}C_{i,+} & 1 - 2C_{i,-} + C_{i,-} \end{pmatrix} \quad (11)$$

$$n_{i,ii} = 1 \pm 2C_{i,+} \sqrt{1 - C_{i,+}^2} \quad (12)$$

Während in einem perfekten Diradikal ( $\delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = \gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = 0$ ) für jede beliebige Orbitalbasis (also für jeden Wert von  $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$ )  $n_i = n_{ii} = 1$  gilt, nähert man sich mit zunehmender Störung ( $\delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}}^2 + \gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}}^2$ ) dem „closed-shell-Grenzfall“ mit  $n_i = 2$ ,  $n_{ii} = 0$ <sup>[26]</sup>. Der allmähliche Übergang von der perfekten Diradikal-Struktur zur gewöhnlichen „closed-shell“-Anordnung zeigt klar, daß durch Einführung geeigneter Störungen ein kontinuierlicher Übergang von einem Diradikal über ein Diradikaloid möglicherweise bis zu einem gewöhnlichen Molekül erreicht werden kann. Die physikalische Bedeutung der Störparameter  $\delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  und  $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  soll nun untersucht werden.

Gemäß der Definition in Tabelle 1 ist  $\delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  ein Maß für die Energiedifferenz der Orbitale  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$ ,  $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  ein Maß für ihre Wechselwirkung. Die Bedeutung dieser Größen hängt von der Wahl des Orbitalpaares  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  ab. Die Summe ( $\delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}}^2 + \gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}}^2$ ) ist invariant bezüglich dieser Wahl, so daß man für jede Störung eine Basis wählen kann, die  $\delta_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  verschwinden läßt, und eine andere Basis, für die  $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  verschwindet; aber im allgemeinen entsprechen diese Basen weder den vollständig lokalisierten Orbitalen A, B, noch den vollständig delokalisierten Orbitalen a, b.

Da man jedoch bevorzugt mit den Orbitalen A, B oder a, b arbeiten wird, muß man die Existenz zweier unabhängiger Störparameter  $\delta$  und  $\gamma$  akzeptieren, wobei sich aber eine Vereinfachung aus  $\gamma_{AB} = \gamma_{ab} = 0$  ergibt. Wie im Anhang gezeigt wird, besteht zwischen den beiden Störparametern in den Orbitalbasen A, B bzw. a, b der Zusammenhang (13).

$$\delta_{AB} = \gamma_{ab}, \quad \gamma_{AB} = \delta_{ab} \quad (13)$$

An um 90° verdrehtem Ethylen als Beispiel eines perfekten Diradikals soll die physikalische Bedeutung dieser Größen erläutert werden; dazu werden zwei Arten von Störungen eingeführt: Rückkehr zur Planarität und Pyramidalisierung an einem der beiden Kohlenstoffatome.

In Schema 1 sind die Orbitalpaare A, B und a, b bei der Geometrie des perfekten Diradikals 1 gezeigt. Die Energien der beiden lokalisierten Orbitale sind gleich ( $\delta_{AB} = 0$ ), und es gibt keine Wechselwirkung zwischen ihnen ( $\gamma_{AB} = 0$ ). Gleiches gilt für die delokalisierten Orbitale ( $\delta_{ab} = \gamma_{ab} = 0$ ). Beim Übergang von 1 zu planarem Ethylen bleiben die Energien der lokalisierten Orbitale A und B

gleich ( $\delta_{AB} = 0$ ), aber es wird eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ( $\gamma_{AB} \neq 0$ ). Geht man dagegen von den delokalisierten Orbitalen a und b aus, wird  $\delta_{ab} \neq 0$  (ein Orbital entwickelt sich zum HOMO, das andere zum LUMO von planarem Ethylen), während weiterhin  $\gamma_{ab} = 0$  gilt, da a und b nicht wechselwirken.

Pyramidalisierung eines Kohlenstoffatoms in 1 führt zu lokalisierten Orbitalen unterschiedlicher Energie ( $\delta_{AB} \neq 0$ ), die aber aufgrund von Symmetrie nicht wechselwirken können ( $\gamma_{AB} = 0$ ), während die Energien der delokalisierten Orbitale gleich bleiben ( $\delta_{ab} = 0$ ; die Orbitale sind gleichmäßig auf beide Kohlenstoffatome verteilt). Da die Orbitale a und b gleiche Koeffizienten an beiden Zentren haben (Schema 1) und daher nicht den üblichen kanonischen Orbitalen für ein an einem Zentrum pyramidalisiertes Ethylen 1 mit unterschiedlichen Koeffizienten an den beiden Kohlenstoffatomen entsprechen, ist jedoch  $\gamma_{ab} \neq 0$ . Werden beide Geometrieänderungen zugleich durchgeführt, sind  $\delta_{AB}$ ,  $\gamma_{AB}$ ,  $\delta_{ab}$  und  $\gamma_{ab}$  von null verschieden.

Es sei darauf hingewiesen, daß im perfekten Diradikal 1 und in seiner teilweise planarisierten Form die delokalisierten Orbitale a und b identisch mit den üblichen kanonischen MOs sind. In pyramidalisierten Formen hingegen entsprechen die kanonischen MOs den lokalisierten Orbitalen A und B, jedoch nur solange die Geometrie orthogonal bleibt. In den übrigen Fällen sind sie weder mit a, b noch mit A, B identisch. Die von quantenchemischen Rechenprogrammen normalerweise gelieferten, kanonischen MOs können mit dem im Anhang beschriebenen Algorithmus in die Orbitale A, B oder a, b umgewandelt werden.

Diradikaloide lassen sich sinnvoll in drei Kategorien einteilen:

1. Homosymmetrische Diradikaloide: Für sie gilt  $\delta_{AB} = \gamma_{ab} = 0$  und  $\gamma_{AB} = \delta_{ab} \neq 0$ , d.h. die lokalisierten Orbitale haben gleiche Energie, aber sie wechselwirken. Ethylen bei einem von 90° verschiedenen Torsionswinkel ist ein Beispiel dafür.

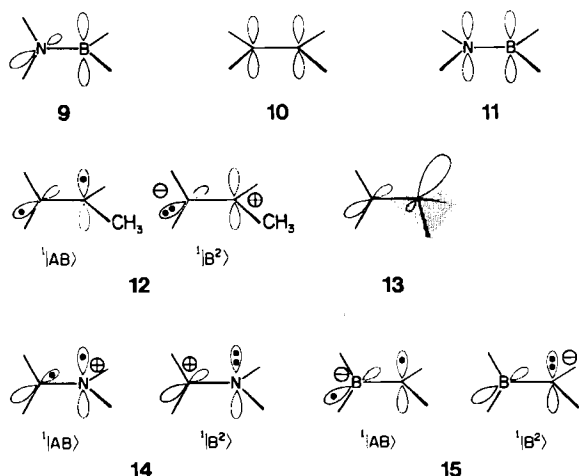
2. Heterosymmetrische Diradikaloide: Für sie gilt  $\delta_{AB} = \gamma_{ab} \neq 0$  und  $\gamma_{AB} = \delta_{ab} = 0$ , d.h. die lokalisierten Orbitale haben verschiedene Energien, aber sie wechselwirken nicht. Beispiele sind um 90° verdrehtes, einfach pyramidalisiertes Ethylen oder um 90° verdrehtes Propen.

3. Nichtsymmetrische Diradikaloide: Für sie gilt  $\delta_{AB} = \gamma_{ab} \neq 0$  und  $\gamma_{AB} = \delta_{ab} \neq 0$ , d.h. die lokalisierten Orbitale haben verschiedene Energien und wechselwirken. Ein Beispiel dafür ist Propen bei einer von 90° verschiedenen Verdrehung um die Doppelbindung.

Diese Definitionen stehen nicht in Widerspruch zu der sonst üblichen Definition von Diradikaloiden als Diradikal-ähnlichen Spezies, bei denen die kanonischen nichtbindenden MOs verschiedene Energien haben. Man beachte, daß der in <sup>[1]</sup> vorgeschlagene Gebrauch der Begriffe homosymmetrisch und heterosymmetrisch dem unseren ähnlich, aber nicht mit ihm identisch ist.

Eine ausreichend große Störung des untersuchten Zweielektronen-Zweiorbitale-Systems wird zu einer so großen Abweichung von einem perfekten Diradikal führen, daß sich für den Grundzustand als NO-Besetzungszahlen  $n_i \approx 2$  und  $n_{ii} \approx 0$  ergeben. Ein solches System würde üblicherweise nicht mehr als Diradikaloid betrachtet. Beispiele sind verdrehtes Aminoboran 9 mit großem  $\delta_{AB}$ , planares Ethylen 10 mit großem  $\gamma_{AB}$  oder planares Aminoboran 11

mit großem  $\delta_{AB}$  und großem  $\gamma_{AB}$ . Derartige Spezies können als Diradikale betrachtet werden, wenn sie sich in den elektronischen Zuständen  $S_1$  oder  $T$  mit  $n_1 \approx n_{11} \approx 1$  befinden.



Schema 4. Diradikaloide.

Im folgenden werden ausschließlich die vollständig lokalisierten Orbitale A und B als Basis verwendet, ohne daß die Indizes A und B explizit angegeben werden.  $^1|A^2\rangle$  und  $^1|B^2\rangle$  werden als „hole-pair“- und  $^1|AB\rangle$  sowie  $^3|AB\rangle$  als „dot-dot“-Strukturen bezeichnet (Schema 4). Für ein homsymmetrisches Diradikaloid können durch die Substitutionen  $^1|A^2 - B^2\rangle \rightarrow ^1|ab\rangle$ ,  $^1|AB\rangle \rightarrow ^1|a^2 - b^2\rangle$ ,  $K'_{AB} \rightarrow K'_{ab}$ ,  $K_{AB} \rightarrow K_{ab}$ ,  $\delta_{AB} \rightarrow \gamma_{ab}$  und  $\gamma_{AB} \rightarrow \delta_{ab}$  alle Ergebnisse in der Darstellung der delokalisierten Orbitale a, b formuliert werden (man kann diese Behauptung an den Hamilton-Matrizen in (14) und (19) überprüfen). Diese Basis ist die üblichere bei der Beschreibung homsymmetrischer Diradikaloide.

### 2.3.2. Homsymmetrische Diradikaloide

Im allgemeinen können zwei wechselwirkende ( $\gamma \neq 0$ ), orthogonale Orbitale nicht vollständig lokalisiert sein, sondern entsprechen meist Löwdin-orthogonalisierten Orbitalen. Dies bedeutet beispielsweise, daß ein Orbital, das hauptsächlich am Atom 1 lokalisiert ist, auch kleine Beiträge von Funktionen der Zentren 2 (3, 4, ...) enthält.

Die Hamilton-Matrix für die Singulettzustände eines homsymmetrischen Diradikaloids hat die blockdiagonale Form (14).

$$\begin{pmatrix} ^1|A^2 - B^2\rangle \\ ^1|A^2 + B^2\rangle \\ ^1|AB\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(T) + 2K' & 0 & 0 \\ 0 & E(T) + 2(K' + K) & \gamma \\ 0 & \gamma & E(T) + 2K \end{pmatrix} \quad (14)$$

Daher beschreibt die antisymmetrische Wellenfunktion  $^1|A^2 - B^2\rangle$  weiterhin einen Eigenzustand. Sie entspricht  $^1|ab\rangle$  und damit dem einfach angeregten Zustand  $S_1$ . Die beiden symmetrischen Funktionen  $^1|AB\rangle$  und  $^1|A^2 + B^2\rangle$  dagegen mischen und ergeben so den Grundzustand  $S_0$  und den doppelt angeregten Zustand  $S_2$ . (Mit antisymmetrisch bzw. symmetrisch wird das Verhalten der Funktionen bei der Einwirkung von Symmetrieeoperatoren charakterisiert.) Wenn man die Vorzeichen der Orbitale so wählt, daß  $\gamma < 0$  ist, dann ist  $S_0$  durch die positive und  $S_2$  durch die negative Linearkombination der beiden Funktionen gegeben. Die Energien der Singulettzustände sind durch die Ausdrücke (15) gegeben; ein Beispiel für ihre Abhängigkeit von  $\gamma$  ist in Abbildung 3a dargestellt. Die resultierenden Wellenfunktionen sind in (16) zusammengefaßt, wobei  $\alpha$  [Gl. (17)] ein Parameter ist, der die Mischung von  $^1|AB\rangle$  und  $^1|A^2 + B^2\rangle$  als Folge der Störung  $\gamma$  beschreibt, deren Stärke durch das Verhältnis  $|\gamma/K'|$  bestimmt ist. Für  $\gamma = 0$  sind die Zustände  $S_0$  und  $S_2$ , beschrieben durch  $^1|AB\rangle$  bzw.  $^1|A^2 + B^2\rangle$ , gerade die eines perfekten Diradikals. Für den Grenzfall eines sehr großen negativen  $\gamma$  wird  $\alpha = -\pi/4$ . Der Zustand  $S_0$  wird dann durch die Wellenfunktion  $|S_0\rangle = (^1|AB\rangle + ^1|A^2 + B^2\rangle)/\sqrt{2}$  oder  $^1|b^2\rangle$  beschrieben, d. h. durch das einfache MO-Bild für den Grundzustand eines Moleküls mit doppelt besetztem, bindendem MO.

$$\begin{aligned} E(S_2) &= E(T) + K' + 2K + \sqrt{K'^2 + \gamma^2} \\ E(S_1) &= E(T) + 2K' \\ E(S_0) &= E(T) + K' + 2K - \sqrt{K'^2 + \gamma^2} \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} |S_2\rangle &= \cos \alpha ^1|A^2 + B^2\rangle + \sin \alpha ^1|AB\rangle \\ |S_1\rangle &= ^1|A^2 - B^2\rangle \\ |S_0\rangle &= -\sin \alpha ^1|A^2 + B^2\rangle + \cos \alpha ^1|AB\rangle \end{aligned} \quad (16)$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \arctan \frac{\gamma}{K'} \quad (17)$$

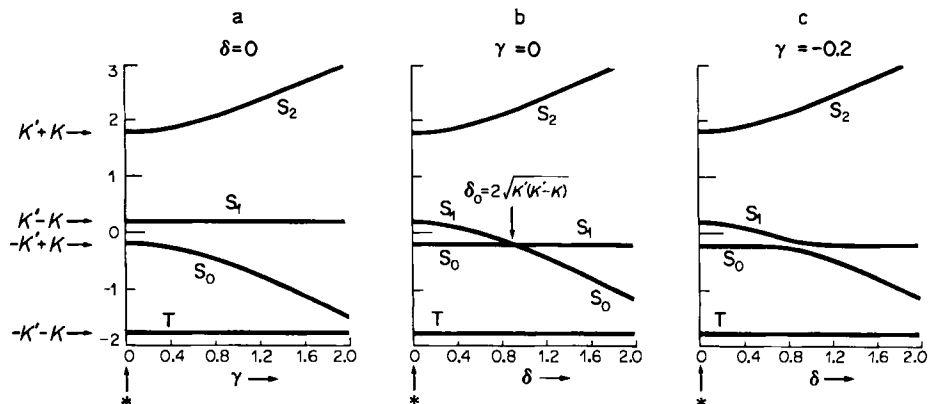


Abb. 3. Energien der Singulett- und Triplettzustände von Diradikaloiden im Rahmen des  $3 \times 3$ -CI-Modells als Funktionen von  $\delta$  und/oder  $\gamma$ . In willkürlich gewählten Energieeinheiten ist  $K = 0.8$  und  $K' = 1.0$ . Der Stern kennzeichnet jeweils den Grenzfall des perfekten Diradikals ( $\delta = \gamma = 0$ ). a) homsymmetrisches, b) heterosymmetrisches, c) nichtsymmetrisches Diradikaloid.

In allen vier Zuständen des homsymmetrischen Diradikaloids sind die natürlichen Orbitale identisch mit den delokalisierten Orbitalen a und b. Mit  $\gamma < 0$  ergeben sich ihre Besetzungszahlen aus Gleichung (12) nach einigen mathematischen Umformungen in der Formulierung von (18). Aus (18) ist sowohl ersichtlich, daß mit zunehmender Störung  $|\gamma/K|$  das perfekte Diradikal ( $n_a = n_b = 1$ ) allmählich in ein gewöhnliches Molekül ( $n_a \approx 2$ ,  $n_b \approx 0$ ) übergeht, als auch daß der „open-shell“-Charakter des einfach angeregten Zustands  $S_1$  von der Störung unabhängig ist. Aus (15) folgt, daß jede Störung  $\gamma$  die Energielücke zwischen  $S_0$  und  $S_1$  nur vergrößern kann, und tatsächlich wird diese Lücke sehr schnell größer, wenn man sich in **1** von einer Verdrehung um  $90^\circ$  entfernt, in **2** von der quadratischen zu einer Rechtecksgeometrie übergeht oder in einem Radikalpaar den Abstand zwischen den Radikalzentren verkleinert.

$$\left. \begin{aligned} n_a(S_0) = n_b(S_2) \\ n_b(S_0) = n_a(S_2) \end{aligned} \right\} = 1 \pm \sin 2\alpha = 1 \pm [1 + (K'/\gamma)^2]^{-1/2}, \quad (18)$$

$$n_a(S_1) = n_b(S_1) = n_a(T) = n_b(T) = 1$$

Mit wachsendem  $|\gamma|$  wird  $S_0$  relativ zu T stabilisiert, bis für  $|\gamma| = 2\sqrt{K(K+K')}$  Entartung auftritt. Für noch größere Werte von  $|\gamma|$  ist  $S_0$  energieärmer als T. Ein anschauliches Beispiel dafür, wie sich eine Variation von  $\gamma$  auf die  $S_0$ -T-Separation auswirkt, sind die  $\pi, \pi$ -1,3-Diradikale **5**. Hier enthält  $\gamma$  zwei entgegengesetzte Beiträge, die sich nahezu aufheben können, deren relatives Gewicht aber empfindlich vom CCC-Bindungswinkel abhängt<sup>[27]</sup>. Ist  $S_0$  schließlich deutlich energieärmer als T, so liegt ein System vor, das – zumindest in seinem Grundzustand – von den meisten Chemikern nicht mehr als Diradikaloid bezeichnet würde.

### 2.3.3. Heterosymmetrische Diradikaloide

Die Hamilton-Matrix für die Singulettzustände hat die blockdiagonale Form (19), und die „dot-dot“-Struktur  $^1|AB\rangle$  mit jeweils einem Elektron in den beiden lokalisierten Orbitalen bleibt eine Eigenfunktion. Die negative Linearkombination  $|1\rangle$  (20) der „hole-pair“-Wellenfunktionen  $^1|A^2 - B^2\rangle$  und  $^1|A^2 + B^2\rangle$  entspricht einem energieärmeren, die positive  $|2\rangle$  (20) einem entgegengesetzt polarisierten, energiereicheren Zustand ( $S_2$ ). Die Energien der Singulettzustände sind durch (22) gegeben; ein Beispiel für ihre Abhängigkeit vom Störparameter  $\delta$  ist in Abbildung 3b dargestellt. Je nach der relativen Größe von  $K'$ ,  $K$  und  $\delta$  be-

$$\begin{pmatrix} ^1|A^2 - B^2\rangle \\ ^1|A^2 + B^2\rangle \\ ^1|AB\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(T) + 2K' & \delta & 0 \\ \delta & E(T) + 2(K' + K) & 0 \\ 0 & 0 & E(T) + 2K \end{pmatrix} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} |2\rangle &= \cos \beta \ ^1|A^2 + B^2\rangle + \sin \beta \ ^1|A^2 - B^2\rangle \\ |1\rangle &= -\sin \beta \ ^1|A^2 + B^2\rangle + \cos \beta \ ^1|A^2 - B^2\rangle \end{aligned} \quad (20)$$

$$\beta = \frac{1}{2} \arctan \frac{\delta}{K} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} E(S_2) &= E(T) + 2K' + K + \sqrt{K^2 + \delta^2} = E(|2\rangle) \\ E(S_0), E(S_1) &= \begin{cases} E(T) + 2K' + K - \sqrt{K^2 + \delta^2} = E(|1\rangle) \\ E(T) + 2K \end{cases} \end{aligned} \quad (22)$$

schreibt  $|1\rangle$  den  $S_0$ - und  $^1|AB\rangle$  den  $S_1$ -Zustand bzw. umgekehrt. Der in (20) verwendete Parameter  $\beta$  ist gemäß (21) ein Maß für die durch die Störung  $\delta/K$  (zur Erinnerung: Es gilt immer  $\delta \geq 0$ ) hervorgerufene Mischung von  $^1|A^2 - B^2\rangle$  und  $^1|A^2 + B^2\rangle$ . Für  $\delta = 0$  ist  $\beta = 0$ , d. h. die Funktionen mischen nicht, und die Zustandswellenfunktionen entsprechen denen eines perfekten Diradikals. Für sehr große  $\delta$  gilt  $\beta = \pi/4$ , und die Funktion  $|1\rangle$  wird dann durch  $(^1|A^2 - B^2\rangle - ^1|A^2 + B^2\rangle)/\sqrt{2} = ^1|B^2\rangle$ , die Funktion  $|2\rangle$  durch  $^1|A^2\rangle$  beschrieben. Dieser Vorgang läßt sich als Polarisierung der „hole-pair“-Wellenfunktionen  $^1|A^2 + B^2\rangle$  und  $^1|A^2 - B^2\rangle$  in Richtung der individuellen „hole-pair“-Strukturen  $^1|A^2\rangle$  und  $^1|B^2\rangle$  deuten. In diesem Grenzfall ist die einfache MO-Beschreibung des Grundzustands eines gewöhnlichen Moleküls mit beiden Elektronen im energetisch tiefer liegenden Orbital B zutreffend; MO- und VB-Beschreibung sind hier identisch. Man beachte, daß nicht  $\delta$  als Maß für den Unterschied in den Elektronegativitäten von A und B allein den Polarisierungsgrad bestimmt, sondern daß er vom Verhältnis  $\delta/K$  abhängt; d. h. je größer  $K$  wird, desto größer muß auch der Elektronegativitätsunterschied werden, um einen bestimmten Polarisierungsgrad zu erreichen. In allen vier elektronischen Zuständen eines heterosymmetrischen Diradikaloids sind die natürlichen Orbitale mit den lokalisierten Orbitalen A und B identisch. Ihre Besetzungszahlen ergeben sich aus Gleichung (12) zu

$$\left. \begin{aligned} n_B(|1\rangle) = n_A(|2\rangle) \\ n_A(|1\rangle) = n_B(|2\rangle) \end{aligned} \right\} = 1 \pm \sin 2\beta = 1 \pm [1 + (K/\delta)^2]^{-1/2} \quad (23)$$

$$n_A(^1|AB) = n_B(^1|AB) = n_A(T) = n_B(T) = 1$$

Aus (23) läßt sich wie zuvor aus (18) der allmähliche Übergang von einem perfekten Diradikal ( $n_B = n_A = 1$ ) zu einem gewöhnlichen Molekül ( $n_B \approx 2$ ,  $n_A \approx 0$ ) infolge zunehmender Störung ( $\delta/K$ ) sowie der „open-shell“-Charakter des durch die Funktion  $^1|AB\rangle$  beschriebenen Zustands auch im stark gestörten System (vgl. Charge-Transfer-Diradikale und TICT-Zustände, Abschnitt 4.3) ablesen. Die Bedeutung des Verhältnisses  $\delta/K$  für den Polarisierungsgrad wird z. B. bei **1**, einem Diradikal mit kleinem  $K$  (und damit gemäß (4) fast-entarteten Zuständen  $S_1$  und  $S_2$ ) deutlich. Hier führt bereits eine schwache Störung  $\delta$ , etwa die Pyramidalisierung eines C-Atoms oder die Nähe einer Ladung, zu einer im wesentlichen vollständigen Polarisierung von  $^1|A^2 + B^2\rangle$  und  $^1|A^2 - B^2\rangle$  in Richtung von  $^1|A^2\rangle$  und  $^1|B^2\rangle$ . Diese leichte Polarisierbarkeit von verdrehtem Ethylen im  $S_1$ -Zustand ist schon länger bekannt<sup>[28]</sup>. Für ein Diradikal mit großem  $K$  ist eine sehr viel größere Energiedifferenz zwischen A und B erforderlich, um einen ähnlichen Polarisierungsgrad zu erreichen. In einem axialen Diradikal ( $K = K'$  und daher gemäß (4) entartete Zustände  $S_0$  und  $S_1$ ) ist die vollständige Polarisierung von  $^1|A^2 + B^2\rangle$  und  $^1|A^2 - B^2\rangle$  auch bei energetisch sehr verschiedenen Orbitalen A und B nur schwer zu erreichen: Beim Übergang vom linearen zum gewinkelten  $:\text{CH}_2$  bleibt das p-Orbital A unverändert, während B durch zunehmenden s-Charakter sehr stark stabilisiert wird; dennoch ist bekannt<sup>[29]</sup>, daß der  $S_0$ -Zustand auch beim stark gewinkelten  $:\text{CH}_2$  durch eine beträchtliche Mischung von  $^1|A^2\rangle$  und  $^1|B^2\rangle$  beschrieben wird. Einige seltene Fälle von  $S_0$ - $S_1$ -Berührungen für Diradikaloide mit Geometrien relativ niedriger Symmetrie sind

bereits bekannt<sup>[17a,30]</sup>. Sie lassen sich in der hier verwendeten Terminologie durch eine geeignete Wahl der Störung  $\delta/K$  verstehen.

Ausgehend von einem beliebigen, perfekten Diradikal mit  $K' > K$  läßt sich durch eine geeignet gewählte Störung  $\delta$  eine Entartung von  $S_0$  und  $S_1$  erzwingen. Damit wird es möglich, gezielt Systeme zu entwerfen, bei denen sich die Hyperflächen von  $S_0$  und  $S_1$  berühren oder fast berühren. Die Bedeutung dieser Tatsache für die Photochemie wurde erst vor relativ kurzer Zeit erkannt<sup>[31]</sup>. Die  $S_0$ - $S_1$ -Entartung tritt genau dann auf, wenn

$$\delta = \delta_0 = 2\sqrt{K'(K' - K)} \quad (24)$$

Diese Bedingung schließt auch die Grenzfälle eines gestörten, axialen Diradikals ( $K = K' \Rightarrow \delta_0 = 0$ ) und eines gestörten Paar-Diradikals ( $K = 0 \Rightarrow \delta_0 = 2K' = J_{AA}$ ) ein. Aus (24) läßt sich eine sinnvolle Unterscheidung heterosymmetrischer Diradikaloide ableiten: 1. schwach heterosymmetrische mit  $\delta < \delta_0$ ; 2. stark heterosymmetrische mit  $\delta > \delta_0$ ; 3. kritisch heterosymmetrische mit  $\delta = \delta_0$ . Anhand von Abbildung 3b sollen diese drei Klassen nun getrennt diskutiert werden.

1. *Schwach heterosymmetrische Diradikaloide:* Für  $\delta < \delta_0$  wird der Zustand  $S_0$  ähnlich wie in einem perfekten Diradikal durch die Struktur  $^1|AB\rangle$  beschrieben, während der Zustand  $S_1$  eine Mischung der „hole-pair“-Strukturen  $^1|A^2\rangle$  und  $^1|B^2\rangle$  ist, in der die Struktur  $^1|B^2\rangle$  dominiert. Diese Beschreibung ist üblicherweise bei ungeladenen Diradikaloiden gültig, da dort die „dot-dot“-Struktur keine Formalladungstrennung beinhaltet (sie wird deshalb oft auch als kovalent bezeichnet), während die „hole-pair“-Strukturen  $^1|A^2\rangle$  und  $^1|B^2\rangle$  eine Ladungstrennung erfordern und daher oft zwitterionisch genannt werden. Beispiele sind 13 oder Systeme mit um  $90^\circ$  verdrehter, unsymmetrisch substituierter Doppelbindung wie 12.

2. *Stark heterosymmetrische Diradikaloide:* Für  $\delta > \delta_0$  beschreibt die Struktur  $^1|AB\rangle$  den  $S_1$ -Zustand, während nun der  $S_0$ -Zustand eine Mischung der „hole-pair“-Strukturen  $^1|A^2\rangle$  und  $^1|B^2\rangle$  ist, in der die – verglichen mit  $^1|A^2\rangle$  – energetisch sehr viel tiefer liegende Struktur  $^1|B^2\rangle$  dominiert. Wenn die Heterosymmetrie sehr ausgeprägt ist (großes  $\delta$ ), besetzen die beiden Elektronen im  $S_0$ -Zustand fast ausschließlich das Orbital B und werden daher oft auch als einsames Elektronenpaar bezeichnet. Für einen Wert  $\delta$  größer als  $2\sqrt{K'(K' + K)}$  ist der  $S_0$ -Zustand dann meistens weit energieärmer als der T-Zustand. Daher werden stark heterosymmetrische Diradikaloide zumindest in ihrem Grundzustand normalerweise überhaupt nicht mehr als Diradikaloide betrachtet. Wenn die „hole-pair“-Struktur  $^1|B^2\rangle$  eine Formalladungstrennung beinhaltet, spricht man häufig von Zwitterionen oder Ionenpaaren mit einer positiven Ladung am Zentrum des Orbitals A und einer negativen an dem des Orbitals B. Wirklich große Werte für  $\delta$  treten jedoch nur in Systemen auf, in denen die „dot-dot“-Struktur  $^1|AB\rangle$  zwitterionisch ist (negative Formalladung am Zentrum des Orbitals A, positive am Zentrum von B), die „hole-pair“-Struktur  $^1|B^2\rangle$  dagegen nicht. Sowohl Ladungstrennung als auch räumlich getrennte, ungepaarte Elektronen sind dann die Charakteristika des  $S_1$ -Zustands, für den die Bezeichnung Charge-Transfer-Diradikaloid vorgeschlagen wurde. Beispiele für stark heterosymmetri-

sche Diradikaloide sind Moleküle mit nicht-wechselwirkenden Donor-Acceptor-Paaren wie das um  $90^\circ$  verdrehte Aminoboran 9 und die TICT-Zustände von Verbindungen wie *p*-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril, die in Abschnitt 4.3 besprochen werden.

3. *Kritisch heterosymmetrische Diradikaloide:* Für  $\delta = \delta_0$  sagt das einfache Modell eine  $S_0$ - $S_1$ -Entartung voraus, die interessante Folgen für die Photochemie und Photophysik solcher Systeme haben sollte. Die „dot-dot“-Struktur  $^1|AB\rangle$  und die negative Linearkombination der „hole-pair“-Wellenfunktionen  $^1|A^2 + B^2\rangle$  und  $^1|A^2 - B^2\rangle$ , die recht gut durch  $^1|B^2\rangle$  approximiert werden kann, haben hier die gleiche Energie. Dies ist besonders leicht möglich, wenn weder  $^1|AB\rangle$  noch  $^1|B^2\rangle$  eine Formalladungstrennung beinhalten, sondern sich nur in der Translokation der Formalladung, die entweder positiv wie in 14 oder negativ wie in 15 sein kann, unterscheiden. Daher sind in geladenen Diradikaloiden  $S_0$ - $S_1$ -Entartungen besonders wahrscheinlich.

Damit ergibt sich eine einfache Vorschrift, um die  $S_0$ - $S_1$ -Lücke in einem perfekten Diradikal zu minimieren: Man destabilisiere das Orbital A oder stabilisiere das Orbital B, bis die Energien der Strukturen  $^1|AB\rangle$  und  $^1|B^2\rangle$  etwa gleich sind.

### 2.3.4. Nichtsymmetrische Diradikaloide

Die Hamilton-Matrix für die Singulettzustände hat die Form (25). Die daraus ableitbaren expliziten Ausdrücke für die Zustandsenergien sind jedoch für qualitative Diskussionen nicht sehr instruktiv. Daher empfiehlt es sich, die Lösungen für  $E$  aus der Beziehung (26) graphisch zu bestimmen (siehe Anhang 3). Dort wird auch gezeigt, daß  $S_0$  und  $S_1$  nur für  $\gamma = 0$  entartet sein können. Abbildung 4 gibt die Abhängigkeit der Differenzen ( $E(S_1) - E(T)$ ) von  $\delta$  und  $\gamma$  für bestimmte, konstante Werte  $K'$  und  $K$  wieder.

$$\begin{matrix} ^1|A^2 - B^2\rangle \\ ^1|A^2 + B^2\rangle \\ ^1|AB\rangle \end{matrix} \begin{pmatrix} E(T) + 2K' & \delta & 0 \\ \delta & E(T) + 2(K' + K) & \gamma \\ 0 & \gamma & E(T) + 2K \end{pmatrix} \quad (25)$$

$$[E - E(T) - 2K' - K]^2 - \delta^2 - K^2 = 2(K - K')\gamma^2/[E - E(T) - 2K] + \gamma^2 \quad (26)$$

Für ein gestörtes, axiales Diradikal ( $K = K'$ ) als Spezialfall eines nichtsymmetrischen Diradikaloids haben die Zustandsenergien die einfache Form (27). Man erkennt, daß durch die Störung die Entartung von  $S_0$  und  $S_1$  aufgehoben wird. Die Wellenfunktionen lassen sich in der Matrix-Darstellung (28) angeben, wobei die Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  gemäß (29) definiert sind.

$$\begin{aligned} E(S_2) &= E(T) + 3K + \sqrt{K^2 + \delta^2 + \gamma^2} \\ E(S_1) &= E(T) + 2K \\ E(S_0) &= E(T) + 3K - \sqrt{K^2 + \delta^2 + \gamma^2} \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{pmatrix} |S_2\rangle \\ |S_1\rangle \\ |S_0\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \sin \beta & \cos \beta & \sin \alpha \sin \beta \\ -\sin \alpha & 0 & \cos \alpha \\ \cos \alpha \cos \beta & -\sin \beta & \sin \alpha \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} ^1|A^2 - B^2\rangle \\ ^1|A^2 + B^2\rangle \\ ^1|AB\rangle \end{pmatrix} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \alpha &= \arctan \frac{\gamma}{\delta} \\ \beta &= \frac{1}{2} \arctan \frac{\sqrt{\delta^2 + \gamma^2}}{K} \end{aligned} \quad (29)$$

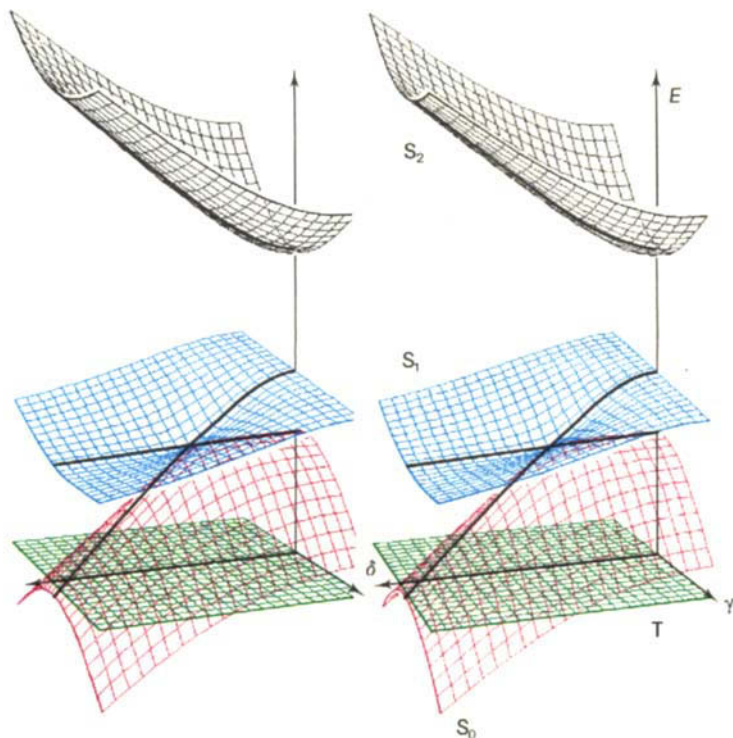


Abb. 4. Graphische Darstellung der Energiedifferenzen zwischen den Zuständen  $S_0$  (rot),  $S_1$  (blau) und  $S_2$  (schwarz) und dem Zustand T (grün) eines Diradikaloids als Funktionen von  $\delta$  und  $\gamma$  im Rahmen des  $3 \times 3$ -CI-Modells. Der Ursprung des Koordinatensystems entspricht dem Grenzfall des perfekten Diradikals. In willkürlich gewählten Energieeinheiten ist  $K=1.0$  und  $K'=1.5$ .

Im Grenzfall  $\delta=0$  (homosymmetrisches Diradikaloid) bleiben die  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustände unpolarisiert, wenn  $\gamma$  von großen negativen zu großen positiven Werten verändert wird, wie es beispielsweise bei der *cis/trans*-Isomerisierung von Ethylen der Fall ist. Sobald  $\delta \neq 0$  wird (nichtsynchronisiertes Diradikaloid), werden die Zustände polarisiert, da  $^1|A^2+B^2\rangle$  und  $^1|A^2-B^2\rangle$  mischen. Wenn der Wert von  $\delta$  etwa dem der  $S_1$ - $S_2$ -Aufspaltung bei  $\gamma=0$  (d.h.  $2K$  im gegebenen Modell) entspricht, erhält man nur für sehr kleine Werte von  $\gamma$  eine große Ladungsverschiebung. In Ethylen ist die  $S_1$ - $S_2$ -Lücke bei einer Verdrehung um  $90^\circ$  sehr klein ( $K \approx 0$ ). Daher tritt, solange  $\delta$  klein ist, die Polarisierung der  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustände sehr plötzlich auf und verschwindet wieder, wenn sich der Wert von  $\gamma$  etwas von null entfernt („sudden Polarization“<sup>[28]</sup>). Dagegen wird in Paar-Diradikalen mit großem  $\delta$  und in Diradikalen mit großem  $K$  für beliebige Werte von  $\delta$  bei Variation von  $\gamma$  diese Polarisierung sehr viel langsamer auf- und abgebaut. Aus Abbildung 4 läßt sich folgern, daß für die Suche nach Diradikaloiden mit kleiner  $S_0$ - $S_1$ -Lücke die Kriterien  $\delta \rightarrow \delta_0$  und  $\gamma \rightarrow 0$  nützlich sind.

## 2.4. Potentialhyperflächen

Zur Klassifizierung und zum Vergleich verschiedener Diradikaloid-Typen für eine bestimmte Wahl von  $K'$  und  $K$  reichen die in Abbildung 4 gezeigten Energiedifferenzen ( $E(S_i) - E(T)$ ) aus. Doch gilt dies nicht mehr, wenn für die Photochemie relevante Aussagen über die Form der Potentialhyperfläche eines Diradikaloids in Abhängigkeit von

seiner Geometrie und Umgebung gemacht werden sollen. Vielmehr muß dann die Referenzenergie  $E(T)$  als Funktion der Molekülgeometrie und der Umgebungseinflüsse ausgedrückt werden. Ausgehend von nichtorthogonalen Atomorbitalen  $A$  und  $B$  soll dies nun am Beispiel eines Systems mit einer verdrehten Doppelbindung illustriert werden.

Im Rahmen des Zweielektronen-Zweiorbitale-Modells erhält man für  $E(T)$  Gleichung (30), in der  $E_T^0$  für die Triplett-Energie bei orthogonaler Anordnung ( $\gamma=0$ ) steht [Gl. (31)].  $K'_{AB}$  und  $K_{AB}^0$  beziehen sich ebenfalls auf diese Geometrie (siehe auch Anhang 3).

$$E(T) = \frac{1}{1-S_{AB}^2} (h_{AA} + h_{BB} + \frac{J_{AA} + J_{BB}}{2} - 2K'_{AB} - K_{AB} - 2h_{AB}S_{AB})$$

$$= E_T^0 + \frac{1}{1-S_{AB}^2} [(h_{AA} - h_{AA}^0) + (h_{BB} - h_{BB}^0) + (J_{AB} - J_{AB}^0) - (K_{AB} - K_{AB}^0) + S_{AB}^2 E_T^0 - 2h_{AB}S_{AB}] \quad (30)$$

$$E_T^0 = h_{AA}^0 + h_{BB}^0 + J_{AB}^0 - K_{AB}^0 \quad (31)$$

Für qualitative Diskussionen können die Differenzterme vernachlässigt werden, und da  $h_{AB}$  ungefähr proportional zu  $S_{AB}$  ist, erhält man (32) als Näherung für  $E(T)$ , in der die Konstante  $c$  ein Maß für die mittlere Elektronegativität der Orbitale  $A$  und  $B$  ist. Ihr Wert muß positiv sein, wenn eine Abweichung von der perfekten Diradikal-Geometrie zu einer Bindung zwischen den Orbitalen  $A$  und  $B$  im Grundzustand führt, was gewöhnlich der Fall ist (z.B. bei 1).

$$E(T) = E_T^0 + c S_{AB}^2 / (1 - S_{AB}^2) \quad (32)$$

Da das Resonanzintegral zwischen den Löwdin-orthogonalisierten, lokalisierten Orbitalen  $A$  und  $B$  etwa proportional zur Überlappung der nichtorthogonalen Atomorbitale  $A$  und  $B$  ist, wird (32) zu (33), wobei die beiden Kon-

$$E(T) = E_T^0 + f [\gamma_{AB}^2 / (1 - g \gamma_{AB}^2)] \quad (33)$$

stanten  $f$  und  $g$  positiv sind. In Abbildung 5 stellt die mit T bezeichnete Fläche Gleichung (33) graphisch dar:  $E(T)$  ist gleich  $E_T^0$  für  $\gamma=0$  und wird mit zunehmendem Betrag von  $\gamma$  größer. Dieses Ergebnis ist in Einklang damit, daß die Energien von Triplettzuständen für Geometrien, bei denen die beiden einfach besetzten Orbitale nicht wechselwirken können, besonders niedrig sind: Eine Wechselwirkung führt bekanntlich dazu, daß ein Orbital stärker destabilisiert wird als das andere stabilisiert wird, so daß die Gesamtenergie des Triplettzustands dadurch zunimmt.

Nun ist noch zu untersuchen, wie sich Änderungen in der Geometrie oder in der Umgebung auf  $\delta_{AB}$  und  $E_T^0$  auswirken. In erster Näherung wird der Wert von  $\delta_{AB}$  durch den Wert von  $\delta_{AB}$  bestimmt, der wiederum von der Art der Atome, an denen  $A$  und  $B$  lokalisiert sind, und von den an sie gebundenen Substituenten abhängt. Im folgenden wird dieser Wert mit  $\delta'$  bezeichnet. Abbildung 6 zeigt die Potentialkurven der Singulettzustände für verschiedene Werte von  $\delta$ . Die Geometrieänderungen können in drei Kategorien eingeteilt werden: 1. Änderungen, die zu einer Wechselwirkung zwischen den Orbitalen  $A$  und  $B$  führen (Verdrehung); 2. Änderungen, die den Wert von  $\delta$  beeinflussen;

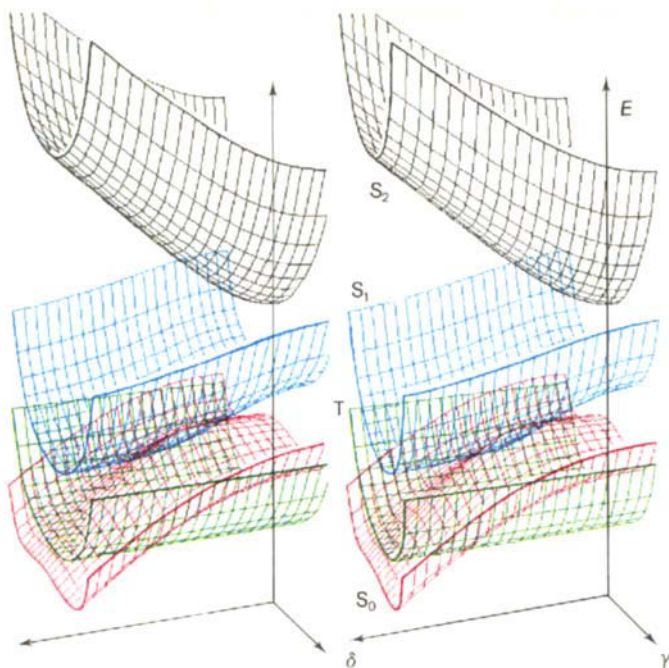


Abb. 5. Energien der Singulettzustände ( $S_0$  (rot),  $S_1$  (blau),  $S_2$  (schwarz)) und des Triplettzustands (grün) eines Systems mit einer verdrehten Doppelbindung als Funktionen von  $\delta$  und  $\gamma$  im Rahmen des  $3 \times 3$ -CI-Modells und von Gleichung (33) für  $E(T)$ . Die Rumpfenenergie,  $E_1^0$ ,  $K'$  und  $K$  wurden als konstant angenommen.

3. Änderungen, die sich auf die mittlere Elektronegativität der Orbitale A und B und damit auch auf  $E_1^0$  auswirken. Zur 2. Kategorie gehören Veränderungen, die auf ladungsstabilisierende oder -destabilisierende Einflüsse des Lösungsmittels zurückzuführen sind. Geometrieänderungen der Kategorien 2 und 3 sind normalerweise mit einer Rehybridisierung an den Zentren, an denen sich die Orbitale A und B befinden, verbunden. Eine einzelne Geometrieänderung kann allerdings zu mehr als einer dieser Kategorien gehören.

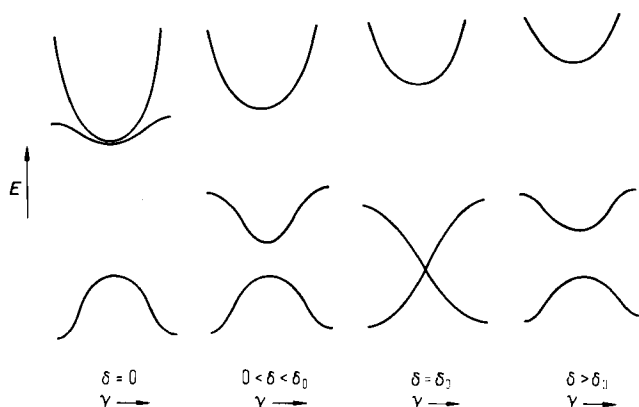


Abb. 6. Schematische Darstellung der Energien der Zustände  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_2$  eines Systems mit einer verdrehten Doppelbindung als Funktionen von  $\gamma$  für vier Werte von  $\delta$ .

Änderungen des Typs 1 sind bereits in Abbildung 5 in Form der Abhängigkeit von  $\gamma$  enthalten. Wie sehr sich Änderungen des Typs 2 oder 3 auswirken, wird z. B. durch sterische Einflüsse der Atom-Rehybridisierung oder von Veränderungen im umgebenden Lösungsmittel auf andere Bindungen im Molekül bestimmt. Ihre Auswirkungen auf

die Hyperflächen von Abbildung 5 lassen sich durch geeignete, empirische Potentiale wie  $(\delta - \delta_0)^4$  simulieren. Dies ist in den Abbildungen 7a–c für Propen ( $\delta' \approx 0$ ), protoniertes Methanimin  $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}_2^+$  ( $\delta' \approx \delta_0$ ) und Aminoboran ( $\delta' > \delta_0$ ) gezeigt. Nur im zweiten Fall ist eine  $S_0$ - $S_1$ -Berührung erreichbar. Der Einfluß von Änderungen in der mittleren Elektronegativität könnte ähnlich wiedergegeben werden, wenn in die Darstellung eine weitere Dimension einbezogen würde.

### 3. Ab-initio-Modelle

#### 3.1. Allgemeines

Es stellt sich nun die Frage, ob reale Diradikal-ähnliche Spezies wirklich mit den einfachen Gleichungen, die aus dem Zweielektronen-Zweiorbitale-Modell gewonnen wurden, gut beschrieben werden können, oder, falls dies nicht zutrifft, ob die Voraussagen wenigstens qualitativ richtig sind. Ob eine  $S_0$ - $S_1$ -Entartung in einem heterosymmetrischen Diradikaloid genau bei  $\delta_0 = 2\sqrt{K'(K' - K)}$  oder zumindest nahe  $\delta_0$  auftritt, ist weniger wichtig, als daß sie überhaupt auftreten soll, wenn  $\delta$  (ausgehend von 0) größer wird.

Um die Leistungsfähigkeit eines einfachen Modells zu testen, kann man sich auf Experimente oder auf genauere Rechnungen, d. h. auf bessere Modelle, stützen. Da es so gut wie keine experimentellen Befunde zu  $S_0$ - $S_1$ -Fast-Entartungen oder -Entartungen, die nicht (wie in axialen Diradikalen) durch Symmetrie bedingt sind, gibt, müssen die Ergebnisse genauerer Rechnungen zum Vergleich herangezogen werden. Es werden zwei Klassen perfekter Diradikale (ein System mit einer verdrehten Doppelbindung und quadratisches Cyclobutadien) untersucht, in die die Störung  $\delta$  entweder durch Ersetzen eines Kohlenstoffatoms durch ein Heteroatom oder durch eine Punktladung in der Nähe des Moleküls eingeführt wird. Dabei soll geklärt werden, ob ab-initio-CI-Rechnungen für diese Systeme die aus dem einfachen Modell erwarteten Effekte qualitativ widerspiegeln.

**Unzulänglichkeiten des einfachen Modells:** Auf vielen Gebieten hat das Modell seine Eignung schon bewiesen; dabei sind aber auch zwei wichtige Unzulänglichkeiten zutage getreten, die die Reihenfolge von Zuständen betreffen, für die eine Aufspaltung um  $2K$  (mit kleinem  $K$ ) vorausgesagt wird ( $S_0$ ,  $T_1$  und  $S_1$ ,  $S_2$ ). Diese Mängel sind charakteristisch für die  $3 \times 3$ -CI-Näherung, sogar wenn sie auf ab-initio-Niveau durchgeführt wird. In perfekten Diradikalen, die dem Grenzfall eines Paar-Diradikals mit  $K=0$  nahe kommen, sollte  $T_1$  nur wenig energieärmer sein als  $S_0$ , da  $2K$  klein ist. Inzwischen weiß man jedoch<sup>[3,14]</sup>, daß es Mechanismen für eine Stabilisierung von  $S_0$  gegenüber  $T_1$  gibt, sobald mehr als zwei Elektronen korreliert sind, so daß die Reihenfolge oft umgekehrt ist. Da dies auf beide Testsysteme zutrifft, ist die Vorhersage einer  $S_0$ - $T_1$ -Kreuzung, die nach dem einfachen Modell in homsymmetrischen Diradikaloiden bei  $\gamma = 2\sqrt{K(K' + K)}$  und in heterosymmetrischen Diradikaloiden bei  $\delta = 2\sqrt{K'(K' + K)}$  auftreten sollte, hier bedeutungslos. Für Diradikale mit größerem  $K$  könnte diese Vorhersage dennoch von Nutzen sein.

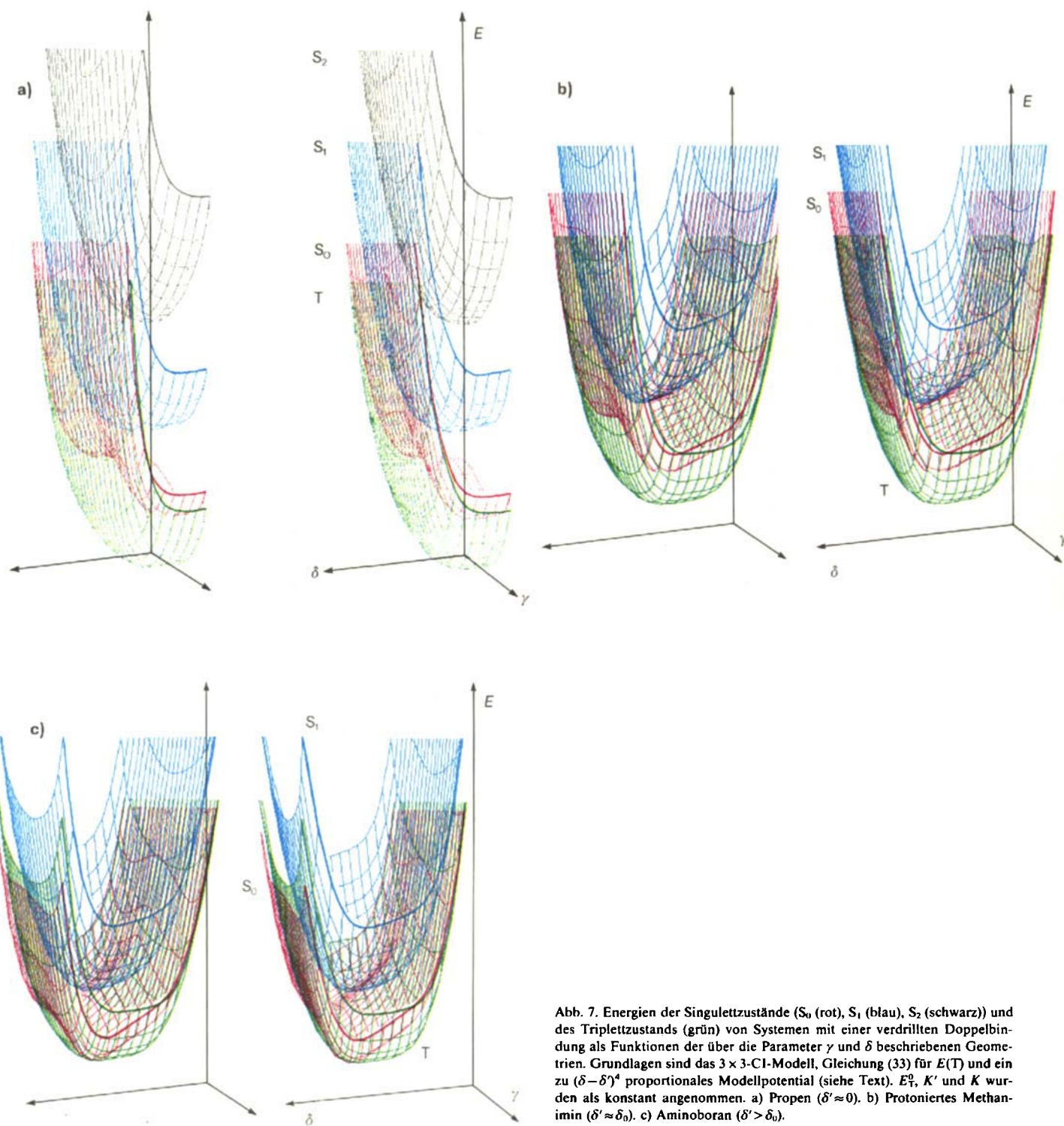


Abb. 7. Energien der Singulettzustände ( $S_0$  (rot),  $S_1$  (blau),  $S_2$  (schwarz)) und des Triplettzustands (grün) von Systemen mit einer verdrehten Doppelbindung als Funktionen der über die Parameter  $\gamma$  und  $\delta$  beschriebenen Geometrien. Grundlagen sind das  $3 \times 3$ -CI-Modell, Gleichung (33) für  $E(T)$  und ein zu  $(\delta - \delta_0)^4$  proportionales Modellpotential (siehe Text).  $E_0^2$ ,  $K'$  und  $K$  wurden als konstant angenommen. a) Propen ( $\delta' \approx 0$ ). b) Protoniertes Methanimin ( $\delta' \approx \delta_0$ ). c) Aminoborane ( $\delta' > \delta_0$ ).

Während die möglicherweise falsche  $S_0$ - $T_1$ -Reihenfolge keine wesentlichen Auswirkungen auf die in diesem Beitrag beschriebenen Untersuchungen hat, ist die Unzulänglichkeit des Modells bei der Vorhersage der  $S_1$ - $S_2$ -Reihenfolge wesentlich problematischer. Bei kleinem  $K$  sollte die  $S_1$ - $S_2$ -Lücke in einem perfekten Diradikal klein sein und der durch  $|A^2 - B^2\rangle$  beschriebene Zustand energieärmer als der durch  $|A^2 + B^2\rangle$  beschriebene. Die Gegenwart weiterer Elektronen in einem Molekül führt zu einer geringen Stabilisierung von  $|A^2 + B^2\rangle$  gegenüber  $|A^2 - B^2\rangle$ , so daß es zu einer Umkehr ihrer Reihenfolge kommen kann<sup>[18,19]</sup>. Auch dies trifft auf beide Testsysteme zu. Damit lassen die ausgewählten Beispiele das einfache Modell nicht gerade

im günstigsten Licht erscheinen. Doch der aus dem einfachen Modell abgeleitete Mechanismus, eine  $S_0$ - $S_1$ -Entartung durch Polarisierung der durch  $|A^2 + B^2\rangle$  und  $|A^2 - B^2\rangle$  beschriebenen Zustände zu erreichen (Übergang zu durch  $|A^2\rangle$  und  $|B^2\rangle$  beschriebenen Zuständen mit  $|B^2\rangle$  als energieärmerem Zustand), sollte natürlich unabhängig von der ursprünglichen energetischen Reihenfolge von  $|A^2 + B^2\rangle$  und  $|A^2 - B^2\rangle$  sein. Für große Werte von  $\delta$  wird die Information über die Reihenfolge bei  $\delta = 0$  im System nicht mehr vorhanden sein. Dies gilt für unsere Testsysteme, bei denen  $\delta_0$  ziemlich groß sein muß, da aus der großen  $S_0$ - $S_1$ -Lücke bei  $\delta = 0$  ein großer Wert für  $K'$  zu folgern ist.

### 3.2. Anwendung auf Systeme mit einer verdrehten $\pi$ -Bindung

#### 3.2.1. Ethylen im Feld einer Ladung

Der einfachste Test für die Behauptung, daß eine zunehmende Differenz zwischen den Orbitalenergien von A und B zu einer Verringerung der  $S_0$ - $S_1$ -Aufspaltung bis hin zur  $S_0$ - $S_1$ -Berührung führen sollte, ist die Berechnung der elektronischen Zustände von Ethylen im Feld einer starken Ladung. Um alle Singulettzustände gleichzeitig beschreiben zu können, wurden Multireferenz-Doppelanregungs(MRD)-CI-Rechnungen<sup>[32,33]</sup> durchgeführt.

Abbildung 8 zeigt die Energien der beiden tiefsten Singulettzustände von um  $90^\circ$  verdrehtem Ethylen als Funktionen der Stärke der positiven Ladung  $q$ , die sich  $1.85 \text{ \AA}$  vom Mittelpunkt der C-C-Bindung auf der C-C-Achse befindet. Die große  $S_0$ - $S_1$ -Aufspaltung von  $70 \text{ kcal/mol}$  geht gegen null, wenn die Störung zunimmt, wie es vom einfachen Modell vorausgesagt wurde (vgl. Abb. 3). Auch die Natur der Wellenfunktion ändert sich wie erwartet. Bei  $q = 1.735|e|$  sind beide Zustände entartet.

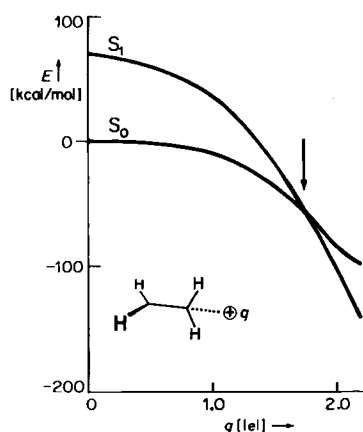


Abb. 8. Mit ab-initio-MRD-CI berechnete Energien von Singulettzuständen für um  $90^\circ$  verdrehtes Ethylen in der Nähe einer positiven Ladung der Größe  $q$ . Bindungslängen: C-C  $1.416 \text{ \AA}$ , C-H  $1.09 \text{ \AA}$ ; Bindungswinkel  $120^\circ$ . Die Ladung befindet sich auf der C-C-Achse  $1.85 \text{ \AA}$  vom Mittelpunkt der C-C-Bindung entfernt. Doppel-zeta-Basis nach Huzinaga, neun Referenzkonfigurationen außer bei der Berechnung für  $q = 1.735|e|$ , bei der vierzehn verwendet wurden. In die Diagonalisierung gingen ca. 5000 spinadaptierte Funktionen ein. Die auf den vollen MRD-CI-Raum extrapolierten Energien sind dargestellt.

Abbildung 9 zeigt die Energien der Singulettzustände des Ethylens als Funktionen des Torsionswinkels für drei ausgewählte Werte der externen Ladung. Die allmähliche Umwandlung des  $S_1$ -Minimums über eine konische Durchschneidung mit verschwindender  $S_0$ - $S_1$ -Lücke in ein anderes  $S_1$ -Minimum mit zunehmendem  $q$  ist klar zu erkennen und war auch nach dem einfachen Modell zu erwarten (vgl. Abb. 6).

#### 3.2.2. Polare $\pi$ -Bindungen

Die Singulettzustände polarer Moleküle sind ein realistischeres Modell, um die Auswirkungen zunehmender Elektronegativitätsunterschiede zwischen den Orbitalen A und B auf die Größe der  $S_0$ - $S_1$ -Lücke zu untersuchen. Die

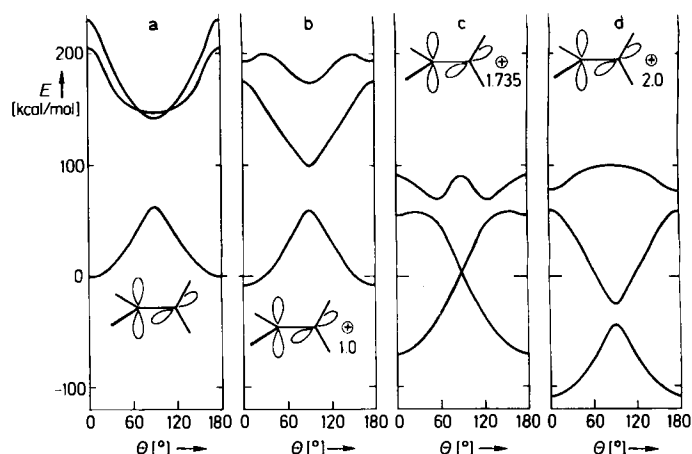


Abb. 9. Mit ab-initio-MRD-CI berechnete Energien der Singulettzustände  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_2$  von Ethylen in der Nähe einer positiven Ladung als Funktionen des Torsionswinkels (starre Drehung).  $q|e| = 0$  (a),  $1.0$  (b),  $1.735$  (c),  $2.0$  (d). Zur Rechnung siehe Legende von Abbildung 8.

ebenfalls aus MRD-CI-Rechnungen erhaltenen Ergebnisse sind bereits veröffentlicht<sup>[31]</sup>. Abbildung 10 zeigt für Ethylen, Propen, protoniertes Methanimin und Aminoboran die Energien der Singulettzustände als Funktionen des Torsionswinkels. Bei diesen vier Beispielen bestätigen sich die Vorhersagen des einfachen Modells (Abb. 6): Die  $S_0$ - $S_1$ -Lücke in einem perfekten Diradikal (verdrehtes Ethylen) ist groß und wird auch in einem schwach heterosymmetrischen Diradikaloid (verdrehtes Propen) nicht viel kleiner; in einem kritisch heterosymmetrischen Diradikaloid (verdrehtes protoniertes Methanimin) wird sie sehr klein und ist in einem stark heterosymmetrischen Diradikaloid (verdrehtes Aminoboran) wieder groß. Die hier gewählten Beispiele erlauben zwar keine kontinuierliche Darstellung wie in Abbildung 5, illustrieren dafür aber die erwarteten Phänomene an wirklichen Molekülsystemen.

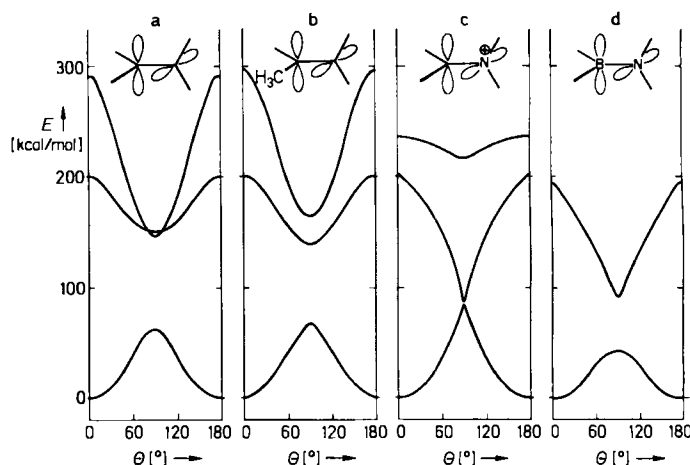
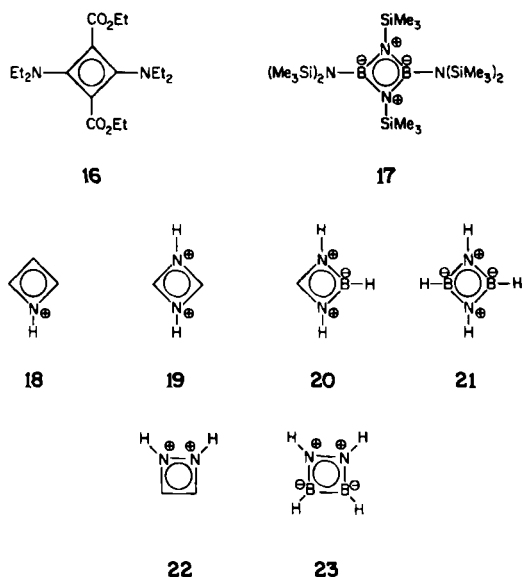


Abb. 10. Mit ab-initio-MRD-CI berechnete Energien der Singulettzustände von a) Ethylen [31a], b) Propen [28], c) protoniertem Methanimin [31a] und d) Aminoboran [31b] als Funktionen des Torsionswinkels.

Wir glauben, mit diesen Beispielen gezeigt zu haben, daß ab-initio-Rechnungen die qualitativen Konzepte, die aus dem einfachen Modell bezüglich Energien und Natur der Wellenfunktionen abgeleitet wurden, eindeutig bestätigen.

### 3.3. Anwendung auf push-pull-substituierte Cyclobutadiene

Unser zweites Beispiel für die Einführung einer Störung  $\delta$  sind Cyclobutadiene, in denen die Elektronegativität an den Zentren 1 und 3 allmählich erhöht und/oder die an den Zentren 2 und 4 erniedrigt wird. Nur durch dieses Substitutionsmuster wird ein Energieunterschied zwischen den lokalisierten Orbitalen 2 A und 2 B (Schema 1)<sup>[34, 35a]</sup> erreicht. Die relativen Energien der „hole-pair“-Strukturen  $^1A^2$ ) und  $^1B^2$ ) können entweder durch Substituenten wie CN oder N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder durch den Ersatz von Kohlenstoffatomen durch Heteroatome wie Stickstoff oder Bor verändert werden. Jede ausreichend große derartige Störung führt zu push-pull-stabilisierten Cyclobutadienen wie 16<sup>[35]</sup> und 17<sup>[36]</sup>. Dabei handelt es sich um recht stabile Moleküle mit vier gleich langen Bindungen im Ring, deren Singulett-Grundzustand durch die Struktur  $^1B^2$ ) charakterisiert werden kann<sup>[36, 37]</sup>. Während quadratisches Cyclobutadien ein ausgesprochen typisches Beispiel für ein perfektes Diradikal ist, sind die bekannten, durch push-pull-Substitution stark stabilisierten Cyclobutadiene so ausgeprägt heterosymmetrische Diradikaloide, daß man sie kaum noch Diradikaloide nennen möchte. Daher interessieren wir uns für kritisch heterosymmetrische Diradikaloide dieses Typs, an denen sich die aus dem einfachen Modell hergeleiteten Prinzipien veranschaulichen lassen sollten, obwohl noch keine solchen Verbindungen synthetisiert zu sein scheinen.



Schema 5. Gestörte Cyclobutadiene.

Abbildung 11 zeigt die Zustandsenergien einer Reihe gestörter Cyclobutadiene, die nach der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Methode berechnet wurden. Die Geometrien der einzelnen Zustände wurden nicht optimiert, da durch solche Details das Konzept nicht beeinflusst werden kann. Die Energien und Wellenfunktionen verhalten sich genau so, wie es das einfache Modell erwarten ließ: Die  $S_0$ - $S_1$ -Aufspaltung ist groß im perfekten Diradikal 2 (ca. 46 kcal/mol), verschwindet fast völlig in den kritisch heterosymmetrischen Diradikaloiden 18 und 19 (allmähliche Stabilisierung von 2 B relativ zu 2 A) und wird wieder

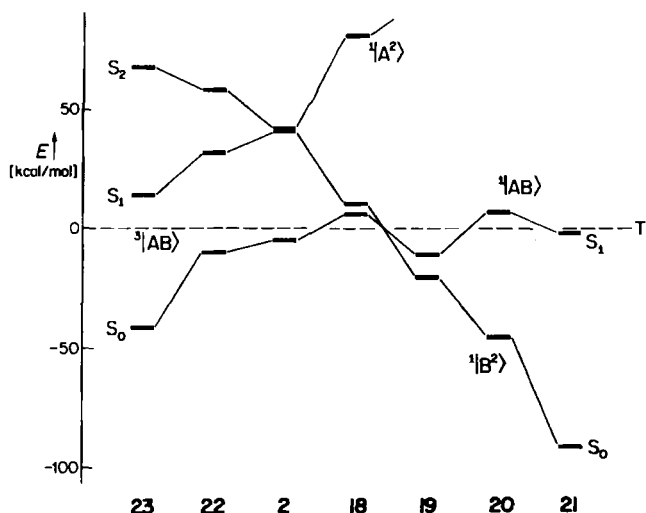


Abb. 11. Mit ab-initio-MRD-CI berechnete Energien der Singulett- und Triplettzustände folgender als quadratisch planar angenommener Systeme: 1,2,3,4-Diazadiboret 23, zweifach protoniertes 1,2-Diazet 22, Cyclobutadien 2, protoniertes Azet 18, zweifach protoniertes 1,3-Diazet 19, protoniertes 1,3,2-Diazaboret 20 und 1,3,2,4-Diazadiboret 21. Bindungslängen [Å]: 1.456 (alle C-C-, C-N- und N-B-Bindungen), 1.09 (C-H), 0.985 (N-H), 1.178 (B-H); 4-31G-Basis. Die CI-Rechnung erfolgte in zwei Schritten mit fünf bis vierzehn Referenzkonfigurationen: Zuerst wurden die Referenzkonfigurationen aus den MOs einer Triplett-SCF-Rechnung konstruiert und mit ihnen für jeden Zustand natürliche Orbitale berechnet. Die NOs wurden dann als Basis für die MRD-CI-Rechnungen verwendet. In die Diagonalisierung gingen ca. 10000 spinadaptierte Funktionen ein. Die auf den vollen MRD-CI-Raum extrapolierten Energien sind dargestellt.

groß in den stark heterosymmetrischen Diradikaloiden 20 (ca. 52 kcal/mol) und 21 (ca. 89 kcal/mol). Die Energie des Triplettzustands ähnelt immer der Energie des durch  $^1AB$ ) beschriebenen Zustands, d. h. in 2 und 18 der von  $S_0$  und in 18–21 der von  $S_1$ . (In der „zero differential overlap“-Näherung sagt das einfache Modell eine genaue Singulett-Triplett-Entartung voraus.)

Die Energien der Zustände  $S_1$  und  $T_1$  der gestörten Cyclobutadiene sollten für die quadratische oder rhombische Struktur minimal sein, während dies für die Energie des  $S_0$ -Zustands nur bei ausreichend großen Werten von  $\delta$ , etwa in 21, zu erwarten ist. (Rechnungen, um diese Annahme zu überprüfen, werden zur Zeit durchgeführt.) In kritisch heterosymmetrischen Cyclobutadienen wie 18 und sicherlich in schwach heterosymmetrischen wird der  $S_0$ -Zustand durch eine Verzerrung zu alternierenden Bindungslängen stabilisiert ( $\gamma \neq 0$ , Pseudo-Jahn-Teller-Effekt, Abb. 7).

Es ist instruktiv, die Ergebnisse für push-pull-substituierte, quadratische Cyclobutadiene ( $\delta_{AB} \neq 0$ ) und die Ergebnisse für das Substitutionsmuster mit  $\delta_{AB} = 0$  zu vergleichen. In 22 und 23 sind die lokalisierten Orbitale A, B entartet, während die delokalisierten Orbitale a, b unterschiedliche Energien haben ( $\gamma_{AB} = \delta_{ab} \neq 0$ ). Die Ergebnisse der ab-initio-CI-Rechnungen spiegeln das für diese Systeme erwartete Verhalten wider (Abb. 11): Es gibt keine  $S_0$ - $S_1$ -Kreuzung, sondern eine starke Stabilisierung von  $S_0$  und Destabilisierung von  $S_2$ . Ursache für die Abnahme der  $S_1$ - $T_1$ -Aufspaltung beim Übergang von 18 zu 22 oder 23 ist die zunehmende Lokalisierung des Orbitals a (LUMO) an den Zentren 2 und 3 sowie des Orbitals b (HOMO) an den Zentren 1 und 4. Dadurch erhält der durch  $^1AB$ ) beschriebene Zustand einen ausgeprägten Charge-Transfer-Charakter.

## 4. Diskussion photochemischer Mechanismen

### 4.1. Allgemeines

Die Folgerungen hinsichtlich der Bedingungen, die sich aus dem einfachen Modell für das Auftreten minimaler  $S_0$ - $S_1$ -Lücken und die Lage der  $S_1$ -Minima in Diradikaloiden ergeben und die an einigen Beispielen durch umfangreiche CI-Rechnungen bestätigt wurden, haben grundlegende Konsequenzen für das Verständnis photochemischer Singulett-Prozesse. Die Quantenausbeute eines bestimmten Photoprodukts ist im allgemeinen eine Funktion der Wahrscheinlichkeit, daß ein geeigneter Trichter (funnel), der zum  $S_0$ -Zustand führt, erreicht und benutzt wird und daß durch eine Rückkehr in den  $S_0$ -Zustand durch diesen Trichter dieses Produkt entsteht. Ob ein derartiger Trichter benutzt werden kann, hängt von der Höhe der Energiebarrieren ab, die die Trichtergeometrie von der durch die Anregung erreichten Geometrie trennen. Da es sich um eine ganze Reihe von Barrieren handeln kann, wird auch eine entsprechend komplexe kinetische Beschreibung erforderlich. Sieht man von anderen Einflüssen ab, so kann man erwarten, daß sich die Barrieren in der Nähe des Trichters erniedrigen und dadurch der Photoprozeß wahrscheinlicher wird, wenn der Trichter tiefer wird.

Solange wenig über die Form der Potentialhyperfläche und den für das Erreichen des Trichters geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bekannt ist, kann diese Aussage nicht mehr als eine Vermutung wiedergeben. Bevor sie für beliebige photochemische Reaktionen als gültig akzeptiert werden kann, ist eine umfassende Prüfung erforderlich. Im folgenden werden die vorgestellten Konzepte auf einige ausgewählte Probleme der organischen Photochemie angewendet, ohne daß dabei eine umfassende Berücksichtigung der dazu vorhandenen Literatur angestrebt wird.

### 4.2. *cis-trans*-Isomerisierung

Die vorliegenden Ergebnisse könnten auf drei Arten in Bezug zur photochemischen *cis-trans*-Isomerisierung an Doppelbindungen stehen.

1. Wenn ein Molekül mehrere Doppelbindungen enthält, sollte diejenige Verdrillung bevorzugt werden, die zum tiefsten Trichter führt. Unter der Voraussetzung, daß alle anderen Faktoren (z. B. die sterische Hinderung) unverändert bleiben, wird das nach dem einfachen Modell gerade die Verdrillung sein, die diejenigen lokalisierten Orbitale A und B erzeugt, für die die Energien der Strukturen  $^1|AB\rangle$  und  $^1|B^2\rangle$  ähnlich werden. Nach Berechnungen<sup>[38]</sup> und dem einfachen Modell sollte beispielsweise  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}_2^{\ominus}$  bevorzugt um die C=N- und nicht um die C=C-Bindung verdrillt werden: Da die Fragmente  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}^{\ominus}- + -\ddot{\text{N}}\text{H}_2$  und  $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}- + -\ddot{\text{N}}\text{H}_2^{\ominus}$  vergleichbare Energie haben (das erste Ionisationspotential des Allylradikals ist 8.13 eV<sup>[39]</sup>, das von Methylamin 9.64 eV<sup>[40]</sup>), erhält man für die Verdrillung um die C=N-Bindung eine Fast-Berührung von  $S_0$  und  $S_1$ <sup>[31, 38]</sup>, während die Verdrillung um die C=C-Bindung nicht zu einer Fast-Berührung von  $S_0$  und  $S_1$  führt ( $\text{CH}_2^{\ominus}- + -\text{CH}=\text{CH}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$  ist sehr viel energiereicher als  $\dot{\text{C}}\text{H}_2- + -\text{CH}=\text{CH}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2^{\ominus}$ ).

Enthält ein Molekül mehr als zwei Doppelbindungen, werden Voraussagen immer schwieriger, vor allem da be-

rücksichtigt werden muß, daß die relativen Energien der verschiedenen Kombinationen neutraler und geladener Fragmente durch ein polares Lösungsmittel oder sonstige Änderungen in der Umgebung unterschiedlich beeinflusst werden können. Es ist daher einsichtig, daß für die Spezifität der *cis-trans*-Photoisomerisierung z. B. in Rhodopsin (siehe Abschnitt 4.4) und Bacteriorhodopsin eine ganz bestimmte Kombination von Molekülstruktur und Umgebung ursächlich sein sollte.

2. Verdrillungen, die zu einem Trichter mit verschwindender  $S_0$ - $S_1$ -Lücke führen, können einen  $S_1 \rightarrow S_0$ -Sprung induzieren, sobald das Trichtergebiet erstmals erreicht wird. Dynamische Erinnerung („momentum effect“), wie sie in der Photochemie bereits wiederholt diskutiert wurde<sup>[9, 10, 41, 42]</sup>, ohne aber – vielleicht mit Ausnahme von Rhodopsin<sup>[43]</sup> – experimentell überzeugend belegt worden zu sein, könnte dann zu außergewöhnlich hohen (oder niedrigen) Quantenausbeuten führen. Die Summen der Quantenausbeuten für die durch denselben Trichter verlaufenden Prozesse könnten dann auch den Wert eins überschreiten.

3. Wie in Abschnitt 4.4 ausführlicher besprochen werden wird, könnten kritisch heterosymmetrische Diradikaloide vom Typ protonierter Schiffischer Basen in zwei Grundzustandsisomeren existieren, die sich sowohl in der Position der positiven Ladung als auch in den Positionen von Einfach- und Doppelbindungen unterscheiden. Eine Rotation um eine formale Einfachbindung ist gewöhnlich thermisch leicht zu erreichen. So könnte die *cis-trans*-Photoisomerisierung einer formalen Doppelbindung in einem der Grundzustandsisomere auch folgendermaßen ablaufen: Zunächst erfolgt die Photoumwandlung in das andere Isomer, was von einer Bindungsverschiebung begleitet ist, und dann im Grundzustand die Rotation um die jetzt formale Einfachbindung.

### 4.3. TICT-Zustände – verdrillte, zwitterionische angeregte Zustände

Zwischen der *cis-trans*-Isomerisierung einer Doppelbindung und der Existenz von TICT-Zuständen (Twisted Intramolecular Charge Transfer)<sup>[44]</sup> in Molekülen wie **9**, in denen eine  $\pi$ -Donor- (Orbital B) und eine  $\pi$ -Acceptorgruppe (Orbital A) über eine formale Einfachbindung verknüpft sind, läßt sich ein Zusammenhang herstellen. Da sich die Elektronegativitäten von A und B deutlich unterscheiden, kann der  $S_0$ -Zustand weitgehend durch die „hole-pair“-Struktur  $^1|B^2\rangle$  beschrieben werden. Dagegen werden im  $S_1$ -Zustand Geometrien mit  $\gamma_{AB}(=S_{AB})=0$  bevorzugt (Abb. 7c), so daß seine Wellenfunktion durch die „dot-dot“-Struktur  $^1|AB\rangle$  charakterisiert wird und er somit Zwitterion-Charakter mit positiv geladenem Donor und negativ geladenem Acceptor hat. Damit wird im  $S_0$ -Zustand eine planare Anordnung bevorzugt (großes  $\gamma_{AB}$ ), während die für  $S_1$  optimale Geometrie (A und B orthogonal) durch eine Verdrillung um die formale Einfachbindung zwischen Donor- und Acceptorgruppe erreicht werden kann. Dies erklärt den Namen „verdrillte Zustände mit intramolekularem Ladungstransfer“ oder einfacher „verdrillte zwitterionische Zustände“ für derartige elektronische Zustände.

Wegen der räumlichen Trennung von *A* und *B* sowie des großen Unterschieds in den von  $S_0$  bzw.  $S_1$  bevorzugten Geometrien sind optische Übergänge von  $S_0$  in TICT-Zustände schwach und daher kaum beobachtbar. Vielmehr werden TICT-Zustände normalerweise ausgehend von anderen angeregten Zuständen durch innere Umkehr (internal conversion) besetzt; sie lassen sich deshalb emissions-spektroskopisch beobachten. Da die Energie dieser dipolaren Zustände stark von der Polarität der Umgebung abhängt, sind die ihnen zuzuordnenden Banden im Fluoreszenzspektrum sofort an der Lösungsmittelabhängigkeit ihrer Lage zu erkennen.

Während eine einfache Donor-Acceptor-Kombination wie im Aminoboran **9** durch das Zweielektronen-Zweiorbitale-Modell beschrieben werden kann, trifft dies auf die meisten Verbindungen, für die TICT-Emission beobachtet wurde, nicht zu, da Donor und/oder Acceptor komplizierte Subsysteme mit eigenen tiefliegenden, elektronisch lokal angeregten Zuständen sind (z. B. substituierte Arylreste). Ein typisches Beispiel ist *p*-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril mit  $\text{NMe}_2$  als Donor- und  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$  als Acceptorgruppe. Diese zusätzlichen, nur lokal angeregten Zustände bevorzugen planare Geometrien und führen somit zu Energiebarrieren für die Verdrillung. Nur wenn der TICT-Zustand zumindest in der Nähe der Verdrillung um  $90^\circ$  mit dem ersten angeregten Zustand  $S_1$  identisch ist, kann er möglicherweise im Fluoreszenzspektrum beobachtbar sein (Abb. 12). Da ein TICT-Zustand in einer polaren Umgebung begünstigt wird, ist die auf ihn zurückzuführende Emission am ehesten in polaren Lösungsmitteln zu messen.

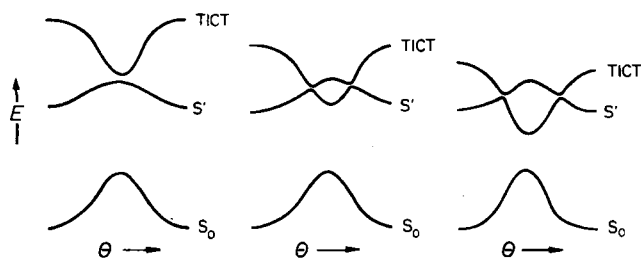


Abb. 12. Schematische Darstellung dreier typischer Fälle für die relativen Energien eines nur lokal angeregten Zustands ( $S'$ ) und eines TICT-Zustands in Abhängigkeit vom Torsionswinkel. Änderungen bei den Donor- oder Acceptorgruppen und/oder bei der Polarität des Lösungsmittels können Ursache für die Abnahme der Energie des TICT-Zustands von links nach rechts sein.

Auch andere einfache Donor-Acceptor-Systeme mit zwitterionischen angeregten Zuständen können im Rahmen des Zweielektronen-Zweiorbitale-Modells diskutiert werden, z. B. Systeme, in denen Donor- und Acceptoreinheit überhaupt nicht miteinander verbunden sind (Radikationenpaare), und solche, in denen sie durch eine gesättigte Kohlenwasserstoffkette verbunden sind<sup>[45]</sup>. Somit ist der Begriff „zwitterionische diradikaloide Zustände“ allgemeingültiger als der Begriff „TICT-Zustände“.

#### 4.4. Protonentranslokation und der Sehvorgang

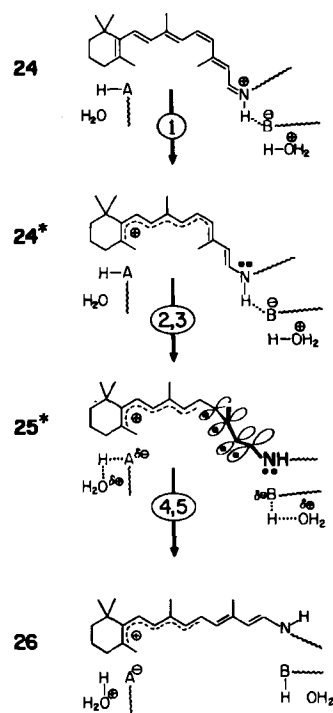
In geladenen Diradikaloiden wie **14** und **15** sind die „dot-dot“-Struktur  $^1|AB\rangle$  und die „hole-pair“-Struktur  $^1|B^2\rangle$  durch eine Ladungsverschiebung und nicht wie bei

den in Abschnitt 4.3 besprochenen Systemen durch eine Ladungstrennung verknüpft. Um beide eindeutig zu unterscheiden, wird der Transport einer positiven oder negativen Ladung von einem Teil des Moleküls zu einem anderen als Ladungstranslokation bezeichnet. In kritisch heterosymmetrischen Diradikaloiden sind die beiden Strukturen energetisch entartet, doch wird bereits eine kleine Änderung der Elektronegativitätsdifferenz, was eine Änderung von  $\delta$  bewirkt, diese Entartung aufheben. Eine geringe Zunahme von  $\delta$ , z. B. durch Umgebungseinflüsse, die die positive Ladung am Zentrum des Orbitals *A* oder die negative Ladung am Zentrum von *B* stabilisieren, wird zu einem nicht-entarteten Grundzustand  $S_0$  führen, der durch die „hole-pair“-Struktur  $^1|B^2\rangle$  beschrieben wird. Dagegen bewirkt eine geringe Abnahme von  $\delta$ , z. B. als Folge der Umorientierung von Lösungsmittelmolekülen, durch Stabilisierung der positiven Ladung am Zentrum von *B* und der negativen Ladung an dem von *A*, daß die „dot-dot“-Struktur  $^1|AB\rangle$  den nicht-entarteten Grundzustand  $S_0$  beschreibt. In Abbildung 13 werden diese Effekte dann am Beispiel von Rhodopsin veranschaulicht. Solvatisierte, geladene Diradikaloide dieses Typs können möglicherweise in zwei Grundzustandsisomeren existieren, die sich durch eine Ladungstranslokation und durch eine externe Störung des eigentlichen Diradikaloids unterscheiden. Typischerweise wird die Geometrie dieser Diradikaloide im Grundzustand so verändert sein, daß neben  $\delta$  auch  $\gamma$  von null verschieden wird. Wenn dies sowohl mit einer *cis*- als auch mit einer *trans*-Geometrie von **14** und **15** erreichbar ist, sind bis zu vier getrennte Minima auf der  $S_0$ -Hyperfläche möglich.

Wenn die Geometrieänderung mit dem Ziel, ein großes  $|\gamma|$  zu erreichen, die Planarität von **14** und **15** zur Folge hat, werden die Strukturen  $^1|AB\rangle$  und  $^1|B^2\rangle$  wechselwirken, so daß die Ladung delokalisiert sein wird. In Lösung wird es dann für das System mit großer Wahrscheinlichkeit nur ein „*cis*“- und ein „*trans*“-Minimum geben. Wie die später ausführlich besprochene Abbildung 13 zeigt, kann durch eine elektronische Anregung, sei es  $S_0 \rightarrow S_1$  oder  $S_0 \rightarrow S_n \rightarrow S_1$ , jede Form des solvatisierten Diradikaloids in die anderen isomeren Formen umgewandelt werden, und zwar durch den Trichter auf  $S_1$  bei  $\delta_0$ . Hier berühren sich die Hyperflächen von  $S_1$  und  $S_0$  exakt für  $\gamma=0$  bzw. fast für  $\gamma \neq 0$ , aber klein. Für eine solche Isomerisierung sind zwei Veränderungen notwendig: eine Geometrieänderung im Diradikaloid, die zu  $\gamma=0$  führt, etwa eine Verdrillung um die Doppelbindung bis zur Orthogonalität, und eine Änderung im Molekül oder in der Umgebung derart, daß  $\delta$  den kritischen Wert  $\delta_0$  annimmt.

Es läßt sich darüber spekulieren, ob solche distabilen, geladenen Diradikaloide für die Funktion des Sehpigments Rhodopsin von Bedeutung sein könnten. Das Chromophor **24**, die protonierte Schiff'sche Base von 11-*cis*-Retinal (Schema 6), ist vermutlich in eine ziemlich starre Umgebung eingebettet. Der erste Schritt ist wahrscheinlich eine Anregung in den  $S_1$ -Zustand **24\***; ihm folgt eine Verdrillung um die *cis*-Doppelbindung (und möglicherweise weitere Kettenbewegungen, wie sie beispielsweise im „Hula twist“ vorkommen), was zu einer geladenen, diradikaloiden Spezies **25\*** führt, die in den  $S_0$ -Zustand des *trans*-Isomers **26**, protoniertes Bathorhodopsin (= Prälimrhodopsin) übergehen kann; dieses ist 35 kcal/mol energiereicher als Rhodopsin<sup>[46]</sup>. All das geschieht in wenigen

Picosekunden; die anschließenden, langsameren Änderungen im Grundzustand modifizieren die Proteinstruktur, so daß schließlich ein Nervenimpuls entsteht.



Schema 6. Phototransformation von Rhodopsin zu Bathorhodopsin. 1) Vertikale Anregung. 2) Verdrillung zur Orthogonalität. 3) Erste Hälfte der Protonenwanderung. 4) Verdrillung zur Planarität. 5) Zweite Hälfte der Protonenwanderung.

Im primären Photoprodukt **26** ist das Stickstoffatom der Schiffchen Base noch protoniert, so daß die Verlangsamung der *cis-trans*-Isomerisierung um einen Faktor sieben durch H/D-Austausch am Protein rätselhaft war. Außerdem scheinen bei sehr tiefen Temperaturen Protonen zu tunneln<sup>[47]</sup>. Aufgrund des Konzepts der Bistabilität geladener Diradikaloide wurde der Reaktionsverlauf in Schema 6 (siehe auch Abb. 13) vorgeschlagen. Er berücksichtigt implizit die Kopplung einer Verdrillung des Moleküls mit der Bewegung der Wasserstoffatome in der Umgebung sowie die große gespeicherte Energiemenge. Für die Darstellung haben wir bestimmte Lagen saurer und basischer Gruppen in der Umgebung des Chromophors angenommen, aber auch andere Positionen oder kompliziertere saure und basische Zentren sind leicht vorstellbar. Für **26** wurde eine besonders einfache Konformation der Polyenkette gewählt, doch sind auch andere Konformationen wie die *10-s-cis* mit dem vorgeschlagenen Ablauf vereinbar.

Bei der vertikalen Anregung wird die positive Ladung sehr wahrscheinlich vom protonierten Stickstoff auf die Polyenkette übertragen, am ausgeprägtesten wohl in dem um 90° verdrillten Molekül **25\***<sup>[48]</sup>. Diese Translokation positiver Ladung wird die Säure-Base-Eigenschaften von Proteingruppen in der Nähe der beiden Enden des Chromophors ändern. Die mehr oder minder gleichzeitige Protonierung einer Base nahe der Ammoniumgruppe und Deprotonierung einer Säure nahe dem Iononring wird die energetische Reihenfolge der Strukturen <sup>1</sup>|AB> und <sup>1</sup>|B<sup>2</sup>> vertauschen; dabei geht das System durch den Berüh-

rungspunkt der Hyperflächen von S<sub>1</sub> und S<sub>0</sub> bei δ<sub>0</sub>. Wie aus Abbildung 13 zu entnehmen ist, ist dann die Protonenbewegung für die Rückkehr zu S<sub>0</sub> verantwortlich, was den Deuterierungseffekt und das Tunnelverhalten bei niedrigen Temperaturen erklärt. In diesem Bild unterscheiden sich **24** und **26** nicht nur in der Geometrie bezüglich der C<sup>11</sup>,C<sup>12</sup>-Doppelbindung und möglicherweise einer oder mehrerer Einfachbindungen, sondern auch in der Position der Ladungen in der Umgebung, was der höheren Energie und dem verschobenen Absorptionsspektrum von **26** Rechnung trägt. Es wird vorgeschlagen, daß die Änderungen bei den Wasserstoffbrücken und in der Proteinstruktur eine Folge der Ladungsverschiebungen und des vermutlich schlechteren Hineinpassens des all-*trans*-Chromophors in seine „Tasche“ sind.

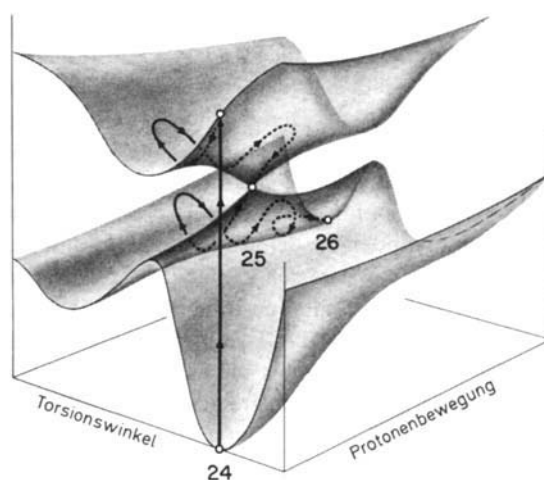


Abb. 13. Schematische Darstellung der Hyperflächen der Zustände S<sub>0</sub> und S<sub>1</sub> in Rhodopsin als Funktionen des Torsionswinkels und der Protonenbewegung in der Umgebung (siehe auch Text).

Die thermische Rückumwandlung von **26** in **24**, unterstützt durch Deprotonierung der nahe der Ammoniumgruppe neugebildeten Säure und durch Protonierung der nahe dem Iononring neugebildeten Base, ist vermutlich durch die all-*trans*-Geometrie der Polyenkette blockiert, denn die räumliche Nähe von Stickstoffatom und neugebildeter saurer Gruppe ist so nicht mehr gewährleistet. Daher können andere Prozesse schneller ablaufen.

Der Vorschlag, daß eine Änderung in dem das Chromophor umgebenden Protein einen Wechsel im Charakter der S<sub>0</sub>- und S<sub>1</sub>-Wellenfunktionen bewirken könnte, wurde bereits früher gemacht<sup>[28c, 49]</sup>; die hier vorgestellte Formulierung ist jedoch spezifischer und berücksichtigt auch die beobachteten Deuterierungseffekte. Möglicherweise lassen sich auch die Vorgänge bei der Anregung von Bacteriorhodopsin mit einem ähnlichen Mechanismus (Kopplung von Verdrillung und Protonentranslokation) erklären, obgleich die Deuterierungseffekte dort sehr viel kleiner sind<sup>[47]</sup>.

Wenn diese Vorstellungen prinzipiell richtig sind, und wenn distabile (oder tetrastabile), geladene, kritisch heterosymmetrische Diradikaloide erzeugt und in geeigneter Orientierung in eine Membran eingebaut werden können, dann sollte es möglich sein, ein künstliches, Ladungen pumpendes Photosystem zu bauen. Dies sollte auf Bestrah-

lung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge mit pH-Erniedrigung auf der einen Seite und pH-Erhöhung auf der anderen Seite der Membran reagieren, und eine Bestrahlung mit einer anderen Wellenlänge sollte genau das Umgekehrte bewirken.

#### 4.5. Singulett-Photocycloaddition

Für Singulett-Photocycloadditionen, die im Grundzustand verboten und im angeregten Zustand erlaubt sind, wie die  $[2s+2s]$ -Photocycloaddition zweier Olefine (Abb. 14), wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen<sup>[19]</sup>:

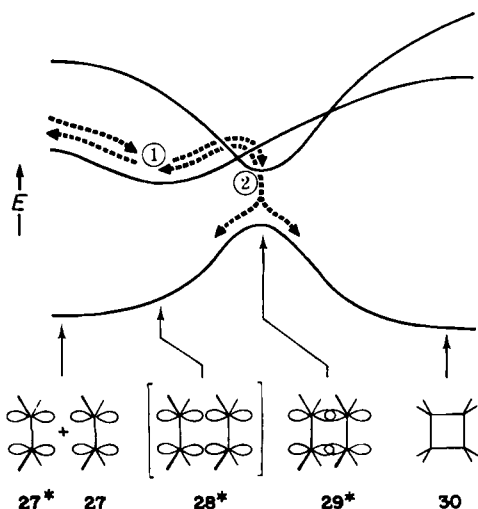
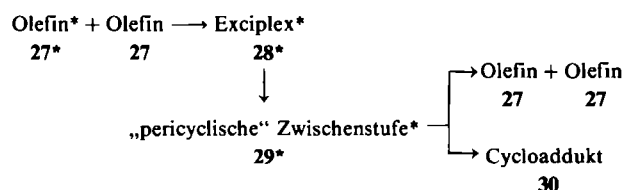
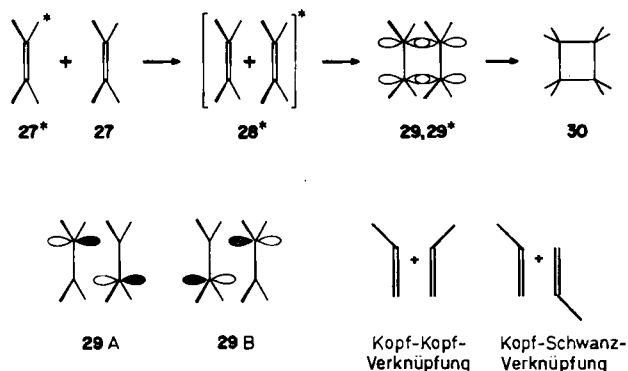


Abb. 14. Schematische Darstellung der Energien der Zustände  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_2$  für eine konzertierte Cycloaddition zweier Olefine. ① = Excimer- oder Exciplex-Minimum, ② = „pericyclisches“ Minimum.

Das System kehrt bei der Geometrie der „pericyclischen“ Zwischenstufe vom  $S_1$ - in den  $S_0$ -Zustand zurück. 29 ist mit einem antiaromatischen Annulen wie quadratischem Cyclobutadien isokonjugiert, d.h. die vier an der Photocycloaddition beteiligten Zentren bilden einen Ring. Dadurch wird die stereochemische Information bewahrt, so daß die Cycloaddition stereospezifisch verläuft. Da Photocycloadditionen sowohl mechanistisch als auch präparativ von großem Interesse sind, wäre es wichtig, Vorhersagen über die Struktur des Produkts machen zu können, wenn mehr als eine regiochemische (Kopf-Kopf, Kopf-Schwanz) und/oder stereochemische (*exo*, *endo*) Möglichkeit der Verknüpfung besteht. Drei der vielen Faktoren, die den Ausgang der Reaktion beeinflussen können, sind die Energien von  $28^*$  und  $29^*$  sowie die Höhe der Energiebarriere zwischen ihnen.

Einfache störungstheoretische Überlegungen zeigen, daß die elektronischen Faktoren immer die Kopf-Kopf-Verknüpfung und die *syn*- oder *cis*-Konfiguration in einem

Excimer begünstigen<sup>[50]</sup>. Basierend auf diesen Überlegungen und auf einer Abschätzung der Energie von  $29^*$  aus den Triplett-Energien der beiden Reaktionspartner wurde versucht vorauszusagen, welche Cycloadditionen ablaufen können und welche nicht<sup>[51]</sup>. Tatsächlich werden bei der Singulett-Photodimerisierung von Olefinen im allgemeinen die *syn*- oder *cis*-Addukte gebildet. Einige Singulett-Photocycloadditionen, z. B. von substituierten Acenaphthylenen und Anthracenen, führen allerdings zu Kopf-Schwanz-verknüpften Produkten, auch wenn dafür auf den ersten Blick keine sterischen oder sonstige Gründe zu erkennen sind<sup>[52]</sup>.



Schema 7. Regiochemie einer  $[2+2]$ -Photocycloaddition.

Aus den in diesem Beitrag vorgestellten Ergebnissen und aus der Analogie von 29 zu gestörten Cyclobutadienen läßt sich ein Vorschlag zur Lösung dieses Dilemmas ableiten (Schema 7): Die lokalisierten, nichtbindenden Orbitale der pericyclischen Zwischenstufe 29 A und 29 B haben bei einer Kopf-Kopf-Cyclodimerisierung die gleiche Energie ( $\delta_{AB} = 0$ ), bei einer Kopf-Schwanz-Cyclodimerisierung hingegen unterschiedliche Energien ( $\delta_{AB} > 0$ ). Ein  $\delta_{AB} > 0$  sollte den  $S_1$ -Zustand des Diradikaloids stabilisieren und zu einem tieferen pericyclischen Minimum führen. Wenn unsere qualitativen Vorstellungen stimmen, sollte dies auch die Barrieren in der Nähe des Minimums erniedrigen und so die Bildung von  $29^*$  aus dem Excimer begünstigen. Im Excimer 28 wird also die Kopf-Kopf-Geometrie günstiger sein, in der „pericyclischen“ Zwischenstufe 29 die Kopf-Schwanz-Geometrie (Abb. 15); für die Struktur

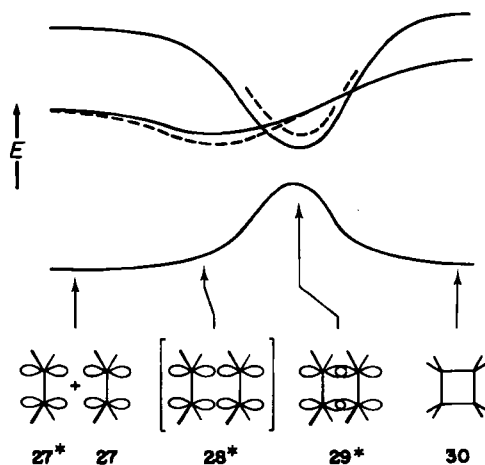


Abb. 15. Regiochemie einer konzertierte Singulett-Photocycloaddition: schematische Darstellung der Energien der Zustände  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_2$  für eine Kopf-Kopf- (---) und Kopf-Schwanz-Verknüpfung (—).

des bevorzugt gebildeten Produkts kann die von **28\*** oder die von **29\*** entscheidend sein.

Ähnliche Überlegungen für pericyclische Reaktionen von Molekülen in angeregten Singulettzuständen lassen vermuten, daß sie wohl kaum entlang des Wegs höchster Symmetrie ablaufen, für den bisher die meisten Rechnungen durchgeführt wurden (z. B. Butadien  $\rightleftharpoons$  Cyclobuten<sup>[7,23]</sup>), obwohl – anders als bei den entsprechenden Reaktionen aus Triplettzuständen – entlang des Reaktionswegs eine cyclische Bindung entsteht, die auch beibehalten wird.

## 5. Zusammenfassung

Ausgehend von einem einfachen Zweielektronen-Zweiorbitale-Modell und einem Vergleich mit ab-initio-Rechnungen an ausgewählten Beispielen haben wir versucht, einen systematischen Überblick über das gesamte Gebiet Diradikal-ähnlicher Spezies zu geben, das sich von perfekten Diradikalen bis zu Systemen mit polaren, geladenen, kovalenten und dativen Bindungen erstreckt. Besondere Beachtung wurde den Bedingungen gewidmet, die zu einer  $S_0$ - $S_1$ -Berührung führen, da ihr in der Photochemie eine Schlüsselposition zukommen dürfte. Es wurden Vorschläge zu verschiedenen photophysikalischen und photochemischen Vorgängen, darunter auch zum Primärprozeß des Sehvorgangs, formuliert.

## Anhang

### 1. Orbitaltransformationen

Eine allgemeine unitäre Transformation der Orbitale  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  in ein neues Orbitalpaar  $\mathcal{A}_{\omega\phi}$ ,  $\mathcal{B}_{\omega\phi}$  ist durch einen Drehwinkel  $\omega$  und eine komplexe Phase  $\phi$  definiert [Gl. (A1)]. Die neuen Wellenfunktionen ergeben sich gemäß (A2) aus den ursprünglichen Funktionen. Für den Fall, daß  $\mathcal{A} = A$  und  $\mathcal{B} = B$  interessieren besonders die Transformationen mit  $\phi = 0$ ,  $\omega = \pi/4$  ( $\mathcal{A}_{\omega\phi} = a$ ,  $\mathcal{B}_{\omega\phi} = b$ ) und  $\phi = \pi/2$ ,  $\omega = \pi/4$  ( $\mathcal{A}_{\omega\phi} = c^*$ ,  $\mathcal{B}_{\omega\phi} = ic$ ).

$$(\mathcal{A}_{\omega\phi}, \mathcal{B}_{\omega\phi}) = (\mathcal{A}, \mathcal{B}) \begin{pmatrix} \cos \omega & -e^{-i\phi} \sin \omega \\ e^{i\phi} \sin \omega & \cos \omega \end{pmatrix} = (\mathcal{A}, \mathcal{B}) U(\omega, \phi) \quad (A1)$$

$$\begin{pmatrix} {}^3|\mathcal{A}_{\omega\phi} \mathcal{B}_{\omega\phi}\rangle \\ {}^1|\mathcal{A}_{\omega\phi}^2 + \mathcal{B}_{\omega\phi}^2\rangle \\ {}^1|\mathcal{A}_{\omega\phi} \mathcal{B}_{\omega\phi}\rangle \\ {}^1|\mathcal{A}_{\omega\phi}^2 - \mathcal{B}_{\omega\phi}^2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - 2\sin^2 \phi \sin^2 \omega & i \sin \phi \sin 2\omega & -i \sin 2\phi \sin^2 \omega \\ 0 & i \sin \phi \sin 2\omega & \cos 2\omega & -\cos \phi \sin 2\omega \\ 0 & i \sin 2\phi \sin^2 \omega & \cos \phi \sin 2\omega & \cos 2\omega + 2\sin^2 \phi \sin^2 \omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} {}^3|\mathcal{A} \mathcal{B}\rangle \\ {}^1|\mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2\rangle \\ {}^1|\mathcal{A} \mathcal{B}\rangle \\ {}^1|\mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle \end{pmatrix} \quad (A2)$$

Im folgenden beschränken wir uns auf orthogonale Transformationen der Orbitale ( $\phi = 0$ ), so daß nur  ${}^1|\mathcal{A} \mathcal{B}\rangle$  und  ${}^1|\mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle$  mischen. Die dann auftretenden Transformationen lassen sich in der Form von (A3) zusammenfassen.

$$\begin{aligned} ((K'_{\omega} - K_{\omega}), \gamma_{\omega}^{-}) &= ((K' - K), \gamma^{-}) U(4\omega, 0) \\ (\delta_{\omega}, \gamma_{\omega}) &= (\delta, \gamma) U(2\omega, 0) \end{aligned} \quad (A3)$$

Hier und im folgenden beziehen sich Größen ohne Indizes auf die ursprünglichen Orbitale  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$  ( $\omega = 0$ ) und indizierte Größen auf die um  $\omega$  gedrehten Orbitale, d. h. beispielsweise  $J$  steht für das Abstoßungsintegral  $J_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$  und

$J_{\omega}$  für  $J_{\mathcal{A}_{\omega\phi} \mathcal{B}_{\omega\phi}}$ . Die Größen  $E_0$ ,  $(K' + K)$ ,  $(J - K)$ ,  $(\gamma^2 + \delta^2)$  und  $[(K' - K)^2 + (\gamma^{-})^2]$  sind bezüglich einer orthogonalen Transformation invariant. Für die Ableitungen der von  $\omega$  abhängigen Größen in (A3) nach  $\omega$  ergibt sich (A4). Die Ableitungen  $dK_{\omega}/d\omega$  und  $dJ_{\omega}/d\omega$  haben für  $\gamma_{\omega}^{-} = 0$  den Wert null. Dies zeigt, daß die vollständig lokalisierten Orbitale  $A, B$  ( $J_{\omega}$  und  $K_{\omega}$  minimal) ebenso wie die vollständig delokalisierten Orbitale  $a, b$  ( $J_{\omega}$  und  $K_{\omega}$  maximal) die Bedingung  $\gamma^{-} = 0$  erfüllen. Dasselbe gilt für den Orbitalsatz  $c, c^*$ .

$$\begin{aligned} \frac{dK'_{\omega}}{d\omega} &= -\frac{dK_{\omega}}{d\omega} = -\frac{dJ_{\omega}}{d\omega} = 2\gamma_{\omega}^{-} \\ \frac{d\gamma_{\omega}^{-}}{d\omega} &= 4(K_{\omega} - K'_{\omega}) \end{aligned} \quad (A4)$$

$$\frac{d\gamma_{\omega}}{d\omega} = -2\delta_{\omega}$$

$$\frac{d\delta_{\omega}}{d\omega} = 2\gamma_{\omega}$$

Für den Drehwinkel  $\omega$ , der willkürlich gewählte Orbitale  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$  entweder in  $A, B$  oder in  $a, b$  transformiert, gilt (A5). Diese Gleichung hat in dem ausschließlich interessierenden Bereich  $-\pi/4 \leq \omega \leq \pi/4$  zwei Lösungen ( $\omega_{+} > 0$  und  $\omega_{-} < 0$ , die über  $\omega_{+} - \omega_{-} = \pi/4$  miteinander verknüpft sind. Da für die zweite Ableitung von  $K_{\omega}$  nach  $\omega$  (A6) gilt, transformiert eine der Lösungen  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$  in die lokalisierten Orbitale  $A, B$  ( $K'_{\omega} \geq K_{\omega}$ ) und die andere in die delokalisierten Orbitale  $a, b$  ( $K'_{\omega} \leq K_{\omega}$ ).

$$\omega = \frac{1}{4} \arctan \frac{\gamma^{-}}{K' - K} \quad (A5)$$

$$\frac{d^2 K_{\omega}}{d\omega^2} = 8(K'_{\omega} - K_{\omega}) \quad (A6)$$

Aus  $[dK_{\omega}/d\omega]_{\omega=0} = 2\gamma^{-}$  folgt, daß für  $\gamma^{-} > 0$   $\omega_{-}$  zu  $A, B$  und  $\omega_{+}$  zu  $a, b$  führt und daß für  $\gamma^{-} < 0$  das Umgekehrte zutrifft. Wenn  $\gamma^{-} = 0$  und  $K' > K$  ist, sind die Orbitale  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$  mit den Orbitalen  $A, B$  ( $\omega = 0$ ) identisch, für  $\gamma^{-} = 0$  und  $K' < K$  sind sie es mit den Orbitalen  $a, b$ , die durch eine Transformation mit  $\omega = \pm \pi/4$  in  $A, B$  überführt werden. Für  $\gamma^{-} = (K' - K) = 0$  sind alle möglichen Orbitale

nach unseren Kriterien gleichermaßen lokalisiert oder delokalisiert, da  $[(K' - K)^2 + (\gamma^{-})^2]$  invariant ist.

### 2. Dichtematrizen und natürliche Orbitale

Für eine beliebige orthonormale Basis  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$  ist ein Eielektronen-Anregungsoperator  $E$  durch seine Elemente  $E_{\mathcal{P}\mathcal{Q}}$  gemäß (A7) definiert<sup>[53]</sup>. Seine Wirkung auf die Wellenfunktionen  ${}^1|\mathcal{A}^2 \pm \mathcal{B}^2\rangle$  und  ${}^{1,3}|\mathcal{A} \mathcal{B}\rangle$  ist in Tabelle 3 zusammengefaßt. Für jeden der Singulettzustände läßt sich damit die Zustandsdichtematrix in der in Gleichung (8) (Abschnitt 2.2) angegebenen Form ableiten. Da dazu keine weiteren Annahmen hinsichtlich  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  nötig sind,

ergibt sich daraus auch, daß beliebige orthonormale Orbitale  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  identisch mit den natürlichen Orbitalen des Systems sind. Für die sechs Übergangsdichtematrizen erhält man die Ausdrücke (A8) bis (A10).

$$E\mathcal{P} = |Q(1)\rangle\langle P(1)| + |Q(2)\rangle\langle P(2)| \quad P, Q = \mathcal{A}, \mathcal{B} \quad (\text{A7})$$

$$\langle \mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2 | E | \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2 \rangle = \langle \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2 | E | \mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2 \rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{A8})$$

$$\langle \mathcal{A}\mathcal{B} | E | \mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2 \rangle = \langle \mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2 | E | \mathcal{A}\mathcal{B} \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A9})$$

$$\langle \mathcal{A}\mathcal{B} | E | \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2 \rangle = -\langle \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2 | E | \mathcal{A}\mathcal{B} \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A10})$$

Tabelle 3. Wirkung des Operators  $E$  auf die vier Zweielektronenbasisfunktionen des  $3 \times 3$ -CI-Modells.

|                           | $^1 \mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2\rangle$ | $^1 \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle$ | $^1 \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$ | $^3 \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$ |
|---------------------------|---|---|------------------------------------|------------------------------------|
| $E\mathcal{A}$            | $\sqrt{2} \mathcal{A}^2\rangle$           | $\sqrt{2} \mathcal{A}^2\rangle$           | $^1 \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$ | $^3 \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$ |
| $E\mathcal{B}$            | $\sqrt{2} \mathcal{B}^2\rangle$           | $-\sqrt{2} \mathcal{B}^2\rangle$          | $^1 \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$ | $^3 \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$ |
| $E\mathcal{A}\mathcal{B}$ | $^1 \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$        | $^1 \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$        | $\sqrt{2} \mathcal{B}^2\rangle$    | 0                                  |
| $E\mathcal{B}\mathcal{A}$ | $^1 \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$        | $-^1 \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$       | $\sqrt{2} \mathcal{A}^2\rangle$    | 0                                  |

Der Zusammenhang, der laut (A10) zwischen den Übergangsdichtematrizen  $\langle \mathcal{A}\mathcal{B} | E | \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2 \rangle$  und  $\langle \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2 | E | \mathcal{A}\mathcal{B} \rangle$  besteht, garantiert, daß sich für jeden Zustand, der durch eine Linearkombination der Wellenfunktionen  $^1|\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$  und  $^1|\mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle$  beschrieben wird, als Zustandsdichtematrix eine Diagonalmatrix gemäß Gleichung (8) ergibt. Für beliebige nach Gleichung (10) definierte Singulettzustände  $|S_i\rangle$  und  $|S_j\rangle$  erhält man für die Übergangsdichtematrix den Ausdruck (A11), aus dem die Ausdrücke für die Eielektronendichtematrix von perfekten Diradikalen [Gl. (8)] und von Diradikaloiden [Gl. (11)] abgeleitet werden können.

$$\langle S_i | E | S_j \rangle = \begin{pmatrix} \langle S_i | S_j \rangle + (C_{i,+} + C_{j,-} + C_{i,-} - C_{j,+}) & C_{i,+} + C_{j,0} + C_{i,0} C_{j,-} + C_{i,0} C_{j,+} - C_{i,-} - C_{j,0} \\ C_{j,+} + C_{i,0} + C_{j,0} C_{i,+} + C_{j,0} C_{i,-} - C_{j,-} - C_{i,0} & \langle S_i | S_j \rangle - (C_{i,+} + C_{j,-} + C_{i,-} - C_{j,+}) \end{pmatrix} \quad (\text{A11})$$

$$\text{mit } \langle S_i | S_j \rangle = C_{i,+} + C_{j,+} + C_{i,-} - C_{j,-} + C_{i,0} C_{j,0}$$

### 3. Zustandsenergien eines nichtsymmetrischen Diradikaloids

1. *Orthogonale Orbitale  $\mathcal{A}, \mathcal{B}$* : Graphische Lösungen der Gleichung (26) für  $E$  werden gemäß (A12) aus den  $x$ -

$$\begin{pmatrix} ^1|\mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle \\ ^1|\mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2\rangle \\ ^1|\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (1 - S_{AB}^2)^{-1} E_T^0 + 2K'_{AB} & (1 - S_{AB}^4)^{-1/2} \delta_{AB} & (1 - S_{AB}^4)^{-1/2} \gamma_{AB} \\ (1 - S_{AB}^4)^{-1/2} \delta_{AB} & (1 + S_{AB}^2)^{-1} E_T^0 + 2(K'_{AB} + \kappa_{AB}) & (1 + S_{AB}^2)^{-1} \gamma_{AB} \\ (1 - S_{AB}^4)^{-1/2} \gamma_{AB} & (1 + S_{AB}^2)^{-1} \gamma_{AB} & (1 + S_{AB}^2)^{-1} E_T^0 + 2\kappa_{AB} \end{pmatrix} \quad (\text{A13})$$

Koordinaten der Punkte erhalten, in denen sich die Parabel  $y = x^2 - (\delta^2 + K^2)$  und die beiden Äste der Hyperbel  $y = 2(K - K')\gamma^2 / (x - K + 2K') + \gamma^2$  schneiden.

$$E = x + E(T) + 2K' + K \quad (\text{A12})$$

Wie Abbildung 16 zu entnehmen ist, ist der  $x$ -Wert für den Zustand  $S_0$  immer kleiner als der für die Asymptote ( $x = K - 2K'$ ), die  $x$ -Werte für die Zustände  $S_1$  und  $S_2$  dagegen sind größer als der Asymptotenwert. Wenn das Produkt  $(K - K')\gamma^2$  gegen null geht, nähern sich die Lösungen

für die Zustände  $S_0$  und  $S_1$ , vorausgesetzt die Parabel schneidet die Asymptote  $y = \gamma^2$  nahe der  $x$ -Asymptote. Die beiden Lösungen können nur dann zusammenfallen, wenn zwei Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind: 1. Die Hyper-

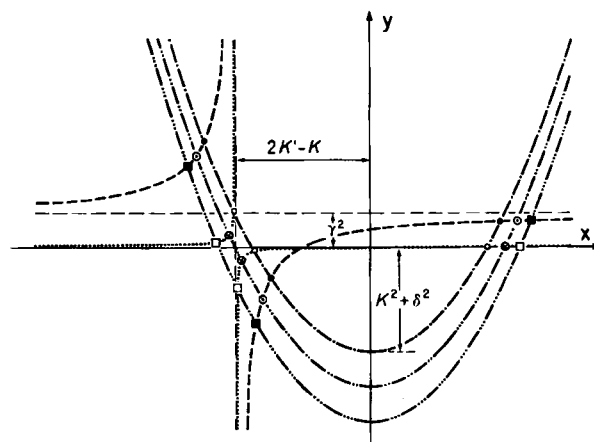


Abb. 16. Graphische Lösungen von Gleichung (26) für zwei Werte von  $\gamma^2$  (0 und  $\neq 0$ ; zwei Hyperbeln) und drei Werte von  $(\delta^2 + K^2)$  (drei Parabeln). Für jede der sechs damit möglichen Kombinationen werden drei Lösungen erhalten: die  $x$ -Koordinaten der gekennzeichneten Schnittpunkte.

bel entartet in ein Linienpaar; 2. die Parabel schneidet die  $y$ -Asymptote bei  $x = K - 2K'$ . Bedingung 1 wird von  $\gamma = 0$  und/oder  $K = K'$  erfüllt, Bedingung 2, wenn  $4K'(K' - K) = \delta^2 + \gamma^2$ . Wenn  $K = K'$  ist, werden beide Bedingungen von perfekten, axialen Diradikalen ( $\delta = \gamma = 0$ ) erfüllt. Wenn  $K \neq K'$  gilt, dann erfüllen nur kritisch heterosymmetrische Diradikaloiden ( $\gamma = 0, \delta = \delta_0 = 2\sqrt{K'(K' - K)}$ ) beide Bedingungen.

2. *Nichtorthogonale Orbitale  $A, B$* : Die Triplettenergie  $E_T^0$  ist in Gleichung (31) angegeben. Für die Hamilton-Matrix der Singulettzustände erhält man (A13), wobei die Größen  $\kappa$  und  $\gamma'$  gemäß (A14) bzw. (A15) definiert sind.

$$\kappa_{AB} = K_{AB} + 2h_{AB}S_{AB} \quad (\text{A14})$$

$$\gamma'_{AB} = \gamma_{AB} + S_{AB}(h_{AA} + h_{BB})/2 \quad (\text{A15})$$

V. B.-K. und J. K. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für ihre Unterstützung. J. M. dankt für die Unterstützung durch die National Science Foundation und für ein Guggenheim-Stipendium.

Eingegangen am 19. Dezember 1985 [A 593]

Übersetzt von Dr. Gerhard Hirsch, Wuppertal, und Prof. Dr. Vlasta Bonačić-Koutecký, Dipl.-Chem. K. Schöffel, Berlin

- [1] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* 84 (1972) 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 92.
- [2] J. Michl, *Mol. Photochem.* 4 (1972) 257.
- [3] W. T. Borden (Hrsg.): *Diradicals*, Wiley, New York 1982.
- [4] L. Salem: *Electrons in Chemical Reactions*, Wiley, New York 1982.
- [5] G. Herzberg, H. C. Longuet-Higgins, *Discuss. Faraday Soc.* 1963, 77.
- [6] H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1566; *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 312.
- [7] W. T. A. M. van der Lugt, L. J. Oosterhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 6042.
- [8] R. C. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 7187.
- [9] J. Michl, *Mol. Photochem.* 4 (1972) 243.
- [10] J. Michl, *Top. Curr. Chem.* 46 (1974) 1.
- [11] M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty: *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum, New York 1975.
- [12] W. G. Dauben, L. Salem, N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 41.
- [13] N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, New York 1978.
- [14] H. Kollmar, V. Staemmler, *Theor. Chim. Acta* 48 (1978) 223.
- [15] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* 9 (1975) 75.
- [16] W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4587.
- [17] a) D. Döhnert, J. Koutecký, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1789; b) J. Koutecký, D. Döhnert, P. E. S. Wormer, J. Paldus, J. Čížek, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 2244.
- [18] C. M. Meerman-van Benthem, H. J. C. Jacobs, J. J. C. Mulder, *Nouv. J. Chim.* 2 (1978) 123.
- [19] W. Gerhartz, R. D. Poschusta, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6427; J. Michl, *Photochem. Photobiol.* 25 (1977) 141; *Pure Appl. Chem.* 41 (1975) 507.
- [20] Komplexe Orbitale eignen sich besonders für die Berechnung axialer Diradikale, deren Symmetrie durch Punktgruppen mit drei- oder höher-zähligen Symmetrieachsen beschrieben wird und für die gilt  $K_{AB}^+ = K_{AB}^-$ . Wenn die Orbitale A und B entartet sind, transformieren sich c und c\* gemäß den Darstellungen  $\epsilon_n$  und  $\epsilon_n^*$ . Für  $\epsilon_n \neq \epsilon_n^*$  folgt sofort, daß die Konfigurationen  $|c^2\rangle$  und  $|c^2\rangle$  nicht wechselwirken können. Sie bilden vielmehr die beiden Komponenten der entarteten Zustände  $S_0$  und  $S_1$  (Tabelle 2). Im Sauerstoffmolekül z. B. ist  $c = \pi_+$ ,  $c^* = \pi_-$ , und  $c^2$  sowie  $c^{*2}$  beschreiben zusammen den entarteten Zustand  ${}^1\Delta$ . Entsprechendes gilt für Methylnitren  $\text{CH}_3\text{-N}$  mit  $c = 2p_+$ ,  $c^* = 2p_-$ . Die komplexen MOs des  $\pi$ -Systems regulärer [n]Annulene von  $D_{nh}$ -Symmetrie mit 4N-Elektronen (7) sind Ausgangspunkt einer kürzlich entwickelten Klassifikation elektronisch angeregter Zustände cyclischer  $\pi$ -Systeme, die von diesen Perimetern ableitbar sind [21] (z. B. Biphenyl, 9b-Azaphenalen, Heptalen). Diese Klassifikation ist mit der klassischen  $L_n, L_n, B_n, B_n$ -Nomenklatur für die angeregten Zustände aromatischer  $\pi$ -Systeme verwandt; vgl. das Perimetermodell von Platt für (4N+2)e-Perimeter: J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 484; W. Moffitt, *ibid.* 22 (1954) 320, 1820; E. Heilbronner, J. N. Murrell, *Mol. Phys.* 6 (1963) 1; M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 138; J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6801, 6812.
- [21] U. Höweler, J. Michl, unveröffentlicht.
- [22] C. R. Flynn, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 3280.
- [23] D. Grimbert, G. Segal, A. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6629.
- [24] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 57; H. E. Zimmerman, G. A. Epling, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8749; H. E. Zimmerman, D. Armesto, M. G. Amezu, T. P. Gannett, R. P. Johnson, *ibid.* 101 (1979) 6367.
- [25] Das Adjektiv „diradikaloid“ wird in der Bedeutung „von einem Diradikal“ oder „von einem Diradikaloid“ gebraucht.
- [26] Dieses Ergebnis ergibt sich aus der Form der  $S_0$ -Wellenfunktion, wenn  $(\delta_{AB}^2 + \gamma_{AB}^2)$  sehr groß wird: Sowohl diese Summe als auch  $C_{0,+}$  sind invariant bezüglich einer unitären Transformation der Orbitalbasis [(A2) und (A3)]; wählt man nun eine Transformation gemäß (A1) mit  $\omega = 1/2 \arctan(\gamma_{AB}/\delta_{AB})$ , die die vollständig lokalisierten Orbitale A, B in das Paar  $\mathcal{A}_\omega, \mathcal{B}_\omega$  überführt, für das  $\gamma_{\mathcal{A}_\omega\mathcal{B}_\omega} = 0$  ist, und beachtet zudem, daß  $\gamma_{\mathcal{A}_\omega\mathcal{B}_\omega}$  und  $2K_{\mathcal{A}_\omega\mathcal{B}_\omega}$  im Grenzfall gegenüber  $\delta_{\mathcal{A}_\omega\mathcal{B}_\omega}$  vernachlässigbar sind, so sieht man, daß sich  $C_{0,+} \rightarrow 1/\sqrt{2}$ ,  $C_{0,-} \rightarrow -1/\sqrt{2}$  und  $C_{0,0} \rightarrow 0$  nähert. Die  $S_0$ -Wellenfunktion läßt sich dann durch  ${}^1|\mathcal{B}_\omega\rangle$  beschreiben. In einem System mit  $\gamma_{AB} = 0$  ist  $\mathcal{B}_\omega = B$ , d. h. beide Elektronen befinden sich im stabileren lokalisierten Orbital B. Dagegen ist in einem System mit  $\delta_{AB} = 0$   $\mathcal{B}_\omega = b$ , so daß beide Elektronen im bindenden delokalisierten Orbital b sind.
- [27] C. Doubleday, Jr., J. W. McIver, Jr., M. Page, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6533; A. H. Goldberg, D. A. Dougherty, *ibid.* 105 (1983) 284.
- [28] a) C. E. Wulfman, S. Kumei, *Science* 172 (1971) 1061; b) V. Bonačić-Koutecký, P. Bruckmann, P. Hiberty, J. Koutecký, C. Leforestier, L. Salem, *Angew. Chem.* 87 (1975) 599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 575; c) L. Salem, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 87; d) R. J. Buenker, V. Bonačić-Koutecký, L. Pogliani, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 1836; e) V. Bonačić-Koutecký, L. Pogliani, M. Persico, J. Koutecký, *Tetrahedron* 38 (1982) 741.
- [29] C. F. Bender, H. F. Schaefer III, D. R. Franceschetti, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6888.
- [30] W. Gerhartz, R. D. Poschusta, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4263; E. R. Davidson, W. T. Borden, J. Smith, *ibid.* 100 (1978) 3299.
- [31] a) V. Bonačić-Koutecký, J. Köhler, J. Michl, *Chem. Phys. Lett.* 104 (1984) 440; b) V. Bonačić-Koutecký, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1765.
- [32] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta* 35 (1974) 33; R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, W. Butscher, *Mol. Phys.* 35 (1978) 771; die Rechnungen wurden mit dem Bonn-Wuppertaler MRD-CI-Programmpaket durchgeführt, das den „Table-CI“-Algorithmus für die Bestimmung der Hamilton-Matrixelemente benutzt: R. J. Buenker in R. Carbo (Hrsg.): *Studies in Physical and Theoretical Chemistry (Current Aspects of Quantum Chemistry Vol. 21)*, Elsevier, Amsterdam 1982, S. 17–34; *Proc. Workshop Quantum Chem. Mol. Phys.* (Wollongong, Australien 1980); R. J. Buenker, R. A. Phillips, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 123 (1985) 291.
- [33] V. Bonačić-Koutecký, M. Persico, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3388.
- [34] R. Hoffmann, *Chem. Commun.* 1969, 240.
- [35] a) R. Gompper, G. Seybold in T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, I. Murata (Hrsg.): *Topics in Non-benzenoid Aromatic Chemistry. Vol. II*, Hirokawa, Tokyo 1977; b) R. Gompper, J. Kroner, G. Seybold, H. U. Wagner, *Tetrahedron* 32 (1976) 629.
- [36] V. H. Hess, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 2342.
- [37] N. C. Baird, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 473.
- [38] V. Bonačić-Koutecký, J. Köhler, unveröffentlicht.
- [39] F. A. Houle, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3290.
- [40] S. Katsumata, T. Iwai, K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 3391.
- [41] E. Teller, *J. Phys. Chem.* 41 (1937) 109.
- [42] R. M. Weiss, A. Warshel, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6131; H. E. Zimmerman, R. E. Factor, *ibid.* 102 (1980) 3538; V. Bonačić-Koutecký, J. Michl, *Theor. Chim. Acta* 68 (1985) 45.
- [43] T. Suzuki, R. H. Callender, *Biophys. J.* 34 (1981) 261.
- [44] Z. R. Grabowski, J. Dobkowski, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 245; W. Rettig, M. Zander, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87 (1983) 1143; Übersicht: W. Rettig, *Angew. Chem.* 98 (1986) 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 971.
- [45] A. Weller, H. Staerk, R. Treichel, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 78 (1984) 271, 332; H. Staerk, W. Kühnle, R. Treichel, A. Weller, *Chem. Phys. Lett.* 118 (1985) 19.
- [46] M. Ottolenghi, *Adv. Photochem.* 12 (1980) 97; W. Stoeckenius, R. A. Bogomolni, *Annu. Rev. Biochem.* 52 (1982) 587; A. G. Doukas, M. R. Junnarkar, R. R. Alfano, R. H. Callender, T. Kakitani, B. Honig, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 81 (1984) 4790; R. R. Birge, A. F. Lawrence, T. M. Cooper, C. T. Martin, D. F. Blair, S. I. Chan in W. R. Adey, A. F. Lawrence (Hrsg.): *Nonlinear Electrodynamics in Biological Systems*, Plenum, New York 1984; R. S. H. Liu, A. E. Asato, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 82 (1985) 259; R. S. H. Liu, D. T. Browne, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 42; J. K. Lanyi, *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* 15 (1986) 21; R. A. Mathies, S. O. Smith, I. Palings in T. G. Spiro (Hrsg.): *Biological Applications of Raman Spectroscopy*, Wiley, New York, im Druck.
- [47] P. M. Rentzepis, *Prog. Clin. Biol. Res.* 102 (1982) 461.
- [48] L. Salem, P. Bruckmann, *Nature (London)* 258 (1975) 526; L. Salem, *Science* 191 (1976) 822.
- [49] A. Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 75 (1978) 549.
- [50] W. C. Herndon, *Top. Curr. Chem.* 46 (1974) 141.
- [51] R. A. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4004; R. A. Caldwell, K. Mizuno, P. E. Hansen, L. P. Vo, M. Frentrop, C. D. Ho, *ibid.* 103 (1981) 7263.
- [52] a) J.-P. Desvergne, C. Courseille, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 50 (1979) 59; b) H. Bouas-Laurent, A. Castellani, J.-P. Desvergne, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 2633; c) J. Bendig, J. Fischer, D. Kreyssig, *Tetrahedron* 37 (1981) 1397; d) T. Wolff, N. Müller, G. von Büna, *J. Photochem.* 22 (1983) 61.
- [53] J. Koutecký, A. Laforgue, *Int. J. Quantum Chem.* 11 (1977) 505; F. A. Matsen, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 8 (1974) 379.