

## Zurück zur Benzolstruktur

Von R. Janoschek\*

In einer Zuschrift mit dem Titel „Zur Struktur von Benzol“ zeigte Ermer<sup>[1]</sup> kürzlich auf eindrucksvolle Weise, daß die zur Zeit umstrittenen Eigenschaften von Benzol bis zurück zu bisher sicher geglaubten Fundamenten, wie etwa der  $D_{6h}$ -Symmetrie der Struktur, reichen. Insbesondere, so wird argumentiert, kann bisher weder aufgrund von experimentellen noch von theoretischen Kenntnissen eine Struktur mit CC-Bindungsalternanz ( $D_{3h}$ -Symmetrie) mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Das Wort „Zurück“ in der Überschrift soll aber noch in einem anderen Sinn verstanden werden – und das sei als Ergänzung zu Ermers Zuschrift gedacht. Offensichtlich kehren gewisse Themen im Rhythmus des Generationenwechsels und dem damit verbundenen Auf und Ab des Bewußtseins turnusmäßig wieder. Denn um die Mitte der sechziger Jahre war es Rogowski<sup>[2]</sup>, dessen Aufsätze und Vorträge um das  $D_{6h}$ - $D_{3h}$ -Problem zu heftigen Debatten führten, obgleich die entsprechenden Elektronenbeugungsexperimente stets als falsch oder mindestens falsch gedeutet bezeichnet wurden. Auch Rogowski rief damals die Quantenchemie zu Hilfe. Entsprechende Rechnungen wurden auch durchgeführt und publiziert<sup>[3]</sup>. Eine  $D_{3h}$ -Struktur konnte zwar nicht gefunden werden, aber der geringe und glatte Energieanstieg von  $D_{6h}$  (1.39/1.39 Å) nach  $D_{3h}$  (1.35/1.43 Å) von nur 4.6 kcal mol<sup>-1</sup> war bemerkenswert.

Der neuerliche Ruf nach quantenchemischen Rechnungen zur Klärung der Benzolstruktur kommt nicht ganz zu

Unrecht, denn solche Rechnungen können heute mit größerer Genauigkeit durchgeführt werden als vor 20 Jahren. Die gewünschten Rechnungen wurden wie folgt angelegt: Ausgehend von der optimierten  $D_{6h}$ -Struktur wurden Geometrien mit CC-Bindungsalternanz dadurch erzeugt, daß eine gewählte Länge der drei kurzen CC-Bindungen jeweils vorgegeben wurde und alle anderen Geometrieparameter optimiert wurden. Auf diese Weise erhält man den optimalen Energieverlauf für eine Verzerrung von  $D_{6h}$  zu  $D_{3h}$ , der für die Fragestellung aufschlußreicher ist als die Berechnung des vollständigen Satzes harmonischer Kraftkonstanten<sup>[4]</sup>, im besonderen der der  $B_{2u}$ -Schwingung, der eine  $D_{6h}$ -Struktur eindeutig nachweist, aber eine  $D_{3h}$ -Struktur nicht ausschließen kann.

C=C <sub>kurz</sub> (gewählt) [Å]	1.383	1.370	1.340	1.325
C-C <sub>lang</sub> (optim.) [Å]	1.383	1.388	1.402	1.409
$\Delta E$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	0.0	0.2	2.4	4.5

Die ab-initio-Rechnungen, die auf SCF-Niveau mit der 3-21G\*-Basis (spd) durchgeführt wurden, geben erneut keinen Hinweis auf ein Energieminimum, das einer  $D_{3h}$ -Symmetrie entspräche. Verwendet man für Benzol in  $D_{3h}$ -Symmetrie den CC-Abstand von Ethylen (1.339 Å) und den C-C-Abstand von Butadien (1.483 Å), so begeht man hinsichtlich  $D_{6h}$  (1.396 Å) einen energetisch nur geringen Fehler von 8 kcal mol<sup>-1</sup>.

[\*] Prof. Dr. R. Janoschek  
Institut für Theoretische Chemie der Universität  
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

[1] O. Ermer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 782.

[2] F. Rogowski, *Dtsch. Apoth.-Ztg.* 105 (1965) 1334; U. Krüger, F. Rogowski, *Z. Naturforsch. B* 19 (1964) 1157.

[3] R. Janoschek, H. Preuß, G. Dierksen, *Int. J. Quantum Chem.* 1 S (1967) 209.

[4] P. Pulay, G. Fogarasi, J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 3999.

## NEUE BÜCHER

**The Chemistry of the Actinide Elements.** 2. Auflage. Herausgegeben von J. J. Katz, G. T. Seaborg und L. R. Morss. Chapman and Hall, London 1986. Bd. 1: XII, S. 1-886, geb. Bd. 2: XII, S. 887-1674, geb. Preis je Band: £ 95.00. – ISBN 0-412-10550-0 bzw. 0-412-27370-5

Die „erste Auflage“ des vorliegenden zweibändigen Werks datiert noch aus der Pionierzeit der Transuranforschung (1957) als das bis heute mit Abstand bekannteste Lehrbuch der Chemie der Actinoide; als Autoren zeichneten damals nur J. J. Katz und G. T. Seaborg. Während vor 30 Jahren nicht nur das Schlußelement der eigentlichen Actinoide (im Sinne von Seaborgs längst etablierter Actinoiden-Hypothese) fehlte, sondern auch die Existenz seines Vorgängers Nobelium noch nicht endgültig bestätigt war, sind bis heute außer No und Lr auch die Transactinoide mit den Ordnungszahlen 104 bis 110 künstlich hergestellt worden. Die Neuauflage bezieht trotz des unveränderten Titels außer den 15 Elementen Ac-Lr auch alle Translawrencium-Elemente mit ein.

Ohne Behandlung der Elemente Ac, Th, Pa und U (die im vorliegenden Werk zusammen 430 Seiten beanspru-

chen) war es noch 1971 C. Keller gelungen, die *Chemie der Transurane* in einem Band (675 Seiten) darzustellen. Fortschritte auf fast allen Teilgebieten der Actinoidenchemie haben zur Umgestaltung des alten *Katz/Seaborg* (506 Seiten) in eine wohlgeordnete Sammlung von 24 Kapiteln aus der Feder von insgesamt 33 namhaften Fachleuten aus den USA und Westeuropa geführt; einer der vier Europäer ist der im Oktober 1986 verstorbene Münchner F. Weigel.

Die sehr sinnvolle Zweiteilung in die systematische Beschreibung der einzelnen Elemente (Teil I) und die Behandlung ausgewählter Eigenschaften oder Verbindungsklassen aller Actinoide (Teil II) folgt dem Aufbau des Buches von Keller und der – im Ansatz schon entsprechend konzipierten – 1. Auflage. Die drei Herausgeber verfaßten außer der historisch orientierten Einleitung (Kapitel I, 11 Seiten) und anderen Beiträgen auch das besonders vielseitige Kapitel 14 (summary and comparative aspects of the actinides, 74 Seiten), das als Einführung für Teil II gedacht ist und kurze Abschnitte über so unterschiedliche Themen wie natürlich vorkommende Transurane, Supraleitung, Oxidationsstufen, Organometallverbindungen, Kernreak-