

Elektronegativität und Moleküleigenschaften

D. Bergmann und Juergen Hinze*

Der Leitgedanke, daß die Eigenschaften der Atome die Eigenschaften der aus ihnen gebildeten Moleküle prägen, wird in diesem Beitrag systematisch verfolgt. Dazu wird eine Unterscheidung zwischen drei Arten von Atomeigenschaften getroffen: a) direkt spektroskopisch meßbare, b) auf theoretischen Konzepten basierende und c) solche, die den

Atomen in ihrer Wechselwirkung in Molekülen zugeordnet werden können. Auf der Basis der Elektronegativitäten von Atomen, die aus spektroskopischen Daten bestimmt werden, zusammen mit der Annahme des Elektronegativitätsausgleichs in den Bindungen werden Partialladungen der Atome in Molekülen bestimmt. Diese Partialladungen las-

sen sich sehr gut mit ESCA-Daten und Protonenaffinitäten korrelieren. Des weiteren werden verläßliche Formeln zur Abschätzung von Bindungslängen und -energien sowie Kraftkonstanten gegeben.

Stichworte: Elektronegativität · Moleküleigenschaften · Theoretische Chemie

1. Einleitung

Das Paradigma, daß die Eigenschaften der Atome, die ein Molekül aufbauen, die Eigenschaften des Moleküls bestimmen, ist in der Chemie besonders nützlich. Im Rahmen der Valenzbindungs(VB)-Theorie zur Beschreibung der Molekülstruktur läßt es sich quantenmechanisch gut begründen, denn in der VB-Näherung wird die Wellenfunktion des Moleküls als Produkt der Zustandsfunktionen der das Molekül aufbauenden Atome dargestellt^[1, 2]. In dieser Beschreibung lassen sich die Atomcharakteristika, die die Eigenschaften des Moleküls bestimmen, leicht identifizieren. Dadurch sind auf der VB-Näherung basierende Modelle für den Chemiker intuitiv ansprechend, was beispielhaft durch die allgemeine Akzeptanz von Paulings „Nature of the Chemical Bond“^[3, 4] sowie durch die außerordentliche Nützlichkeit der Lewis-Strukturen und der darauf aufbauenden VSEPR-Regeln^[5, 6] veranschaulicht wird. Leider wird die VB-Beschreibung unübersichtlich, wenn die Näherung der Elektronenpaarbindung (tight binding approximation) nicht mehr gültig ist. Weiterhin ist die exakte Berechnung von Molekülwellenfunktionen nach der VB-Methode durch die nicht-orthogonalen Zustandsfunktionen der Atome und durch die zu verwendenden lokalisierten Orbitale erschwert^[7]. Deshalb bevorzugen Theoretiker zur Charakterisierung von Molekülen allgemein die Molekülorbital(MO)-Methode, bei der die Molekülwellenfunktion aus orthonormalen, delokalisierten Orbitalen aufgebaut ist, die einen direkten Bezug zu den elektronischen Spektren der Moleküle haben.

In der Charakterisierung von Moleküleigenschaften mit ab-initio-Methoden^[8-10] sind enorme Fortschritte auf der Grundlage der MO-Näherung gemacht worden. Dank der rapiden Entwicklung der Computer, wodurch große Rechenleistungen allgemein verfügbar geworden sind, stehen dem arbeitenden Chemiker heute wertvolle neue Programme (z.B. GAUSSIAN^[11], GAMES^[12] oder MOLPRO^[13]) für seine Forschung zur Verfügung, mit denen er Moleküle detailliert quantenmechanisch charakterisieren kann. Ohne Zweifel sind ab-initio-Rechnungen für große Moleküle möglich, jedoch sind zur Zeit zuverlässige Resultate ohne unangemessen hohen Rechenaufwand nur für kleine Moleküle zu erwarten. Daher besteht weiterhin Bedarf an praktischen, empirischen, interpretativen Modellen, die unser Verständnis der Chemie erweitern. Im Rahmen des MO-Ansatzes sind viele solche Modelle entwickelt worden^[14], z.B. die Hückel-Theorie, die Walsh-Regeln^[15] und die Grenzorbitaltheorie^[16], die zu den Woodward-Hoffmann-Regeln^[17, 18] führte.

Jedoch sind im Rahmen der MO-Theorie mit ihren delokalisierten Molekülorbitalen die Atomcharakteristika, die die Moleküleigenschaften bestimmen, schwer zu ergründen. Hier vervollständigt die VB-Näherung das Bild, da sie zusätzliche Einsichten liefert und das Potential für eine enorme Datenreduktion bietet, wenn wohldefinierte Atomeigenschaften genutzt werden, um die Charakteristika der aus ihnen gebildeten Moleküle zu bestimmen. Auf der Basis bekannter Atomeigenschaften können zuverlässige Voraussagen von Moleküleigenschaften wie Struktur, Bindungsenergien, Ladungsverteilung, Elektrophilie und Reaktivität gemacht werden.

Die dazu erforderlichen Atomeigenschaften sind: die Ionisierungsenergien (Ionisationspotentiale) und die spektroskopischen Termwerte der atomaren Zustände mit den korrespondierenden Atomkonfigurationen, -orbitalen, -orbitalenergien,

[*] Prof. J. Hinze, PhD, Dr. D. Bergmann
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 10 01 31, D-33501 Bielefeld
Telefax: Int. + 521/1066146

-elektronegativitäten und -härten sowie die kovalenten und die van-der-Waals-Radien der Atome. Allerdings können nur die Termwerte und die Ionisationspotentiale der freien Atome direkt experimentell bestimmt werden. Die Verknüpfung dieser Energien mit elektronischen Konfigurationen und Orbitalen erfordert die Näherung unabhängiger Teilchen, d. h. die Theorie der Struktur der Atome^[19, 20]. Überdies sind die elektronischen Konfigurationen der freien Atome im Grundzustand nicht gleichzusetzen mit denen der Atome in einem Molekül. Für ein Atom in einem Molekül wird die Valenzzustandskonfiguration, die abhängig vom molekularen Umfeld des Atoms ist, benötigt, und sie ist deshalb strenggenommen keine Atomeigenschaft. Glücklicherweise können die Valenzzustände eines Atoms oft leicht ermittelt und direkt in Bezug zu spektroskopisch bestimmbar Daten des freien Atoms gesetzt werden^[21–23]. Bei den kovalenten Radien^[*] der Atome ist die Situation anders. Sie können nicht direkt für die Atome bestimmt werden, vielmehr muß auf eine große Zahl von Molekülstrukturdaten zurückgegriffen werden. Daher sollten kovalente Atomradien als auf molekularer Ebene errechnete Atomeigenschaften betrachtet werden, hergeleitet mit der Absicht, Daten zu reduzieren, um die Vorhersage und das Verständnis von Molekülstrukturen zu fördern.

Durch diese Diskussion wird klar, daß in dem Bestreben, Information zu Molekülen über Atomeigenschaften mit dem Ziel der Datenreduktion und des Verständnisses der Chemie zu erhalten, drei Arten von Atomeigenschaften differenziert werden sollten:

- 1) Primäre Atomeigenschaften: Sie können experimentell für freie Atome bestimmt werden. Dies sind die Ionisationspotentiale, die Elektronenaffinitäten und die spektroskopischen Termwerte der freien Atome.
- 2) Sekundäre Atomeigenschaften: Sie erfordern zusätzlich zu den experimentell gewonnenen Größen für freie Atome theoretische Konzepte, die allgemein in Näherungen der quantenmechanischen Beschreibung der elektronischen Struktur der Atome begründet sind. Das sind die Schalenstruktur der Atome, die Orbitale, die Valenzschale, die Hybridisierung,

der Valenzzustand und die Energie, die zum Erreichen des Valenzzustands benötigt wird (Promotionsenergie).

- 3) Tertiäre Atomeigenschaften: Sie können für freie Atome nicht bestimmt werden, sind aber den Atomen bei ihrer Interaktion in Gasen, Festkörpern und Molekülen zuzuordnen. Zu nennen wären hier van-der-Waals-, ionische und kovalente Radien der Atome sowie die Energie der kovalenten Bindung. Zu ihrer Bestimmung ist die Analyse großer Datenmengen hinsichtlich der Eigenschaften von Molekülen oder dem festen Zustand notwendig.

Offensichtlich sind primäre und, da theoretische Konzepte allgemein benötigt werden, sekundäre Atomeigenschaften den tertiären Eigenschaften vorzuziehen, wenn Moleküleigenschaften qualitativ und halbquantitativ aus den Eigenschaften der Atome, die die Moleküle aufbauen, hergeleitet werden sollen.

Unter diesem Aspekt möchten wir – ohne jeden Anspruch auf Vollständigkeit – das Konzept der Elektronegativität überprüfen. Wir richten unsere Aufmerksamkeit vorrangig auf das Konzept der Orbital-Elektronegativität, das zurückgeführt werden kann auf Mullikens ursprüngliche Definition der absoluten Elektronegativität^[24]. Darüber hinaus werden wir neue Ergebnisse präsentieren, um zu zeigen, wie mit diesem Konzept, das auf primären und sekundären Atomeigenschaften basiert, nützliche und praktische Korrelationen und Voraussagen von Moleküleigenschaften, z.B. der Ladungsverteilung, von Bindungslängen und Bindungsenergien, gewonnen werden können. Sicherlich erfordern die sekundären Eigenschaften, auf die wir uns hier beziehen, z.B. Valenzzustände, Atomorbitale und Valenzstrukturen mit lokalisierten Zweielektronenbindungen Näherungen bei der theoretischen Beschreibung, die der „Tight-binding“-Näherungen der VB-Theorie eng verwandt sind^[1, 2].

2. Elektronegativitätsskalen

2.1. Paulings Definition

Seit mehr als 150 Jahren^[25] ist das Konzept der Elektronegativität als ein sinnvolles Ordnungsprinzip in der Chemie anerkannt. Mit der Definition der Elektronegativität durch Pauling^[3, 4] als „die Kraft eines Atoms, in einem Molekül

[*] „Kovalenter Radius“ wird hier als Kurzbezeichnung für den Atomradius in einer kovalenten Bindung verwendet.



Jürgen A. M. Hinze, geb. 1937 in Berlin, studierte 1957–1960 Chemie an der Technischen Universität Stuttgart, wechselte danach zur University of Cincinnati, Ohio, und promovierte dort unter der Anleitung von H. H. Jaffé 1962 mit einer Arbeit über Elektronegativität. 1962–1964 war er Postdoc bei K. S. Pitzer an der Rice University in Houston, Texas. Von 1964 bis Anfang 1966 war er als Assistent am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Stuttgart unter Leitung von T. Förster tätig. Danach wechselte er an das „Laboratory of Molecular Structure and Spectroscopy“ der University of Chicago, das von R. S. Mulliken und C. C. J. Roothaan geleitet wurde. 1967–1975 war er dort Professor im Department of Chemistry. 1973 verbrachte er ein halbes Jahr am MPI für Astrophysik in München. Im Jahr 1975 folgte er einem Ruf auf den Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Bielefeld. Seine wissenschaftliche Tätigkeit in der Theoretischen Chemie reicht von der exakten quantenmechanischen Behandlung des Dreikörperproblems über Untersuchungen von Elektron-Atom-Stoßprozessen bis zu einer qualitativen theoretischen Beschreibung chemischer Phänomene. Dies wird in einer Vielzahl von wissenschaftlichen Veröffentlichungen und sechs von ihm herausgegebenen Büchern dokumentiert.

Elektronen anziehen“ und mit der Elektronegativitätsskala der Elemente, die er aus thermochemischen Daten hergeleitet hat, ist das Konzept der Elektronegativität eines der gebräuchlichsten Ordnungsprinzipien der Chemie geworden. Die Energien der atomaren Valenzkonfigurationen, die in Beziehung zur Elektronegativität gesetzt wurden^[26], sind als notwendiger Zusatz zur Ordnungssystematik des Periodensystems betrachtet worden, da sie eine dritte Energiedimension bieten^[27], zusätzlich zu der zweidimensionalen Anordnung der Elemente in Zeilen und Spalten nach aufsteigender Kernladungszahl Z (Elektronenzahl), so daß die Spalten (Gruppen) gleichen Valenzkonfigurationen mit aufsteigenden Quantenzahlen entsprechen. Die offensichtliche Abhängigkeit vieler physikalischer und chemischer Atom- und Moleküleigenschaften von der Elektronegativität hat zu vielen Korrelationen^[28, 29] geführt, deshalb sind einige unterschiedliche Elektronegativitätsskalen vorgeschlagen worden^[30]. Dadurch ist das Konzept der Elektronegativität immer unklarer geworden, so daß sein Wert angezweifelt wurde^[31, 32], da die Elektronegativität eines Atoms oder einer funktionellen Gruppe weder direkt meßbar noch einheitlich definiert ist.

Pauling schlug ursprünglich die thermochemische Skala vor, die auf Gleichung (1) basiert^[33, 34]. Er hatte beobachtet, daß die

$$D_{AB} = \left(\frac{D_{AA} + D_{BB}}{2} \right) + \Delta_{AB} = \left(\frac{D_{AA} + D_{BB}}{2} \right) + 23(\chi_A - \chi_B)^2 \quad (1)$$

Dissoziationsenergie der Bindung zwischen den Atomen A und B, D_{AB} , als Summe aus dem arithmetischen Mittel der Bindungsenergien D_{AA} und D_{BB} und der zusätzlichen ionischen Resonanzenergie Δ_{AB} ausgedrückt werden kann. Diese ionische Resonanzenergie ist bei ihm proportional dem Quadrat des Unterschiedes zweier Atomeigenschaften, die Pauling mit den Elektronegativitäten χ_A und χ_B der Atome A bzw. B assoziierte. Pauling verwendete ursprünglich die Einheit eV für die Dissoziationsenergie und als Proportionalitätskonstante 1^[34]. Später, als Pauling kcal mol⁻¹ als Einheit für die Dissoziationsenergien in Gleichung (1) nutzte, wählte er die Proportionalitätskonstante zu 23^[3, 41], um $(\chi_A - \chi_B)^2$ von eV in kcal mol⁻¹ umzurechnen. Bei Bindungsenergien in kJ mol⁻¹ sollte die Proportionalitätskonstante heute 100 sein.

Unter Verwendung einer großen Zahl von thermochemischen Daten konnte mit Hilfe von Gleichung (1) eine relative Elektronegativitätsskala aufgestellt werden. Die Skala wurde normiert, indem die Elektronegativität von Wasserstoff, χ_H , gleich 2.1 gesetzt wurde; das ist der Wert, der aus der Veröffentlichung von Mulliken^[24] hervorging. Paulings Elektronegativitäten für die Elemente wurden von den Chemikern vorbehaltlos akzeptiert, da mit ihnen eine große Menge chemischer Information korreliert und verstanden werden konnte. Die Elektronegativitäten nehmen von links nach rechts im Periodensystem der Elemente zu und nehmen im allgemeinen in einer Gruppe von oben nach unten ein wenig ab. Die Werte, die Pauling erhielt, insbesondere für die Elemente der ersten Achterperiode ($\chi_{Li} = 1.0$, $\chi_{Be} = 1.5$, $\chi_B = 2.0$, $\chi_C = 2.5$, $\chi_N = 3.0$, $\chi_O = 3.5$ und $\chi_F = 4.0$), waren so beeindruckend einfach, daß Paulings ursprüngliche Werte und „Pauling units“ als Bezugsgröße für Elektronegativitäten bestehen blieben, obwohl die Dimensionen und Einheiten unnatürlich schienen. Mit einer dimensionslosen Proportionalitäts-

konstante in Gleichung (1) ist die Dimension der Pauling-Elektronegativität die Wurzel aus den „Pauling units“ der Energie, $\sqrt{\text{eV}}$. Da es keinen Grund dafür gibt, daß die Proportionalitätskonstante dimensionslos sein muß, sind andere Einheiten ebenso gerechtfertigt. Erwähnt werden sollte auch, daß Pauling später den Ersatz des arithmetischen Mittels in Gleichung (1) durch das geometrische vorschlug^[35], um das Problem der negativen zusätzlichen ionischen Resonanzenergien für Alkalimetallhydride zu überwinden. Jedoch ist dieser Vorschlag nicht für die extensive Bestimmung von Elektronegativitäten der thermochemischen Skala verwendet worden.

2.2. Mullikens Definition

Nur wenige Jahre nach Paulings Einführung des Elektronegativitätskonzeptes schlug Mulliken eine absolute Skala vor, bei der die Elektronegativität eines Atoms als das arithmetische Mittel des Ionisationspotentials IP und der Elektronenaffinität EA erhalten wird [Gl. (2)], d.h. aus Werten, die experimentell und unzweideutig für jedes Atom bestimmt werden können.

$$\chi = \frac{(IP + EA)}{2} \quad (2)$$

Mullikens Definition der Elektronegativität basiert auf der Betrachtung der Bindung zwischen den Atomen A und B im Sinne der VB-Theorie als Resonanzhybride von kovalenten und ionischen Strukturen (Schema 1). Die Energie, die nötig ist, um von der kovalenten Struktur A-B zur ionischen Struktur A⁺B⁻ zu gelangen, ist die Differenz aus IP_A und EA_B plus die Bindungsenergie der kovalenten Bindung, minus die Coulomb-Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Teilchen. Analog wird die Energie, die erforderlich ist, um von A-B und A⁻B⁺ zu gelangen, als IP_B - EA_A + kovalent - Coulomb betrachtet. Wenn A und B die gleiche Elektronegativität haben, sollten die beiden ionischen Strukturen A⁺B⁻ und A⁻B⁺ das gleiche Gewicht haben, d.h. es gelten die Gleichungen (3) und (4). Sollte

$A^+ B^- \leftrightarrow A-B \leftrightarrow A^- B^+$
Schema 1. Resonanzhybride als Basis der Elektronegativitätsdefinition durch Mulliken.

$$IP_A - EA_B = IP_B - EA_A \quad (3)$$

$$IP_A + EA_A = IP_B + EA_B \quad (4)$$

dagegen A elektronegativer als B sein, würde die Struktur A⁻B⁺ über die Struktur A⁺B⁻ dominieren, und das hätte die Bedingungen (5) und (6) zur Folge.

$$IP_A - EA_B > IP_B - EA_A \quad (5)$$

$$IP_A + EA_A > IP_B + EA_B \quad (6)$$

Aus dieser Argumentation wird aber auch klar, daß die Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten, die Gleichung (2) verlangt, nicht die des atomaren Grundzustandes sind, sondern die des Bindungszustandes und daher die der Orbitale, die die Bindung bilden (Mulliken hatte dies bereits erkannt, als er seine absolute Elektronegativitätsskala vorschlug). Diese Tatsache hat Vor- und Nachteile. Der Nachteil ist, daß die notwendigen

Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten nicht direkt gemessen werden können, sondern aus den korrespondierenden, experimentell zu erhaltenden Grundzustandswerten und den spektroskopisch ermittelbaren Termwerten der Atome^[21–23] im Rahmen der Slater-Theorie der Atomstruktur^[19, 20] errechnet werden müssen. Damit wird Elektronegativität eine hergeleitete Atomeigenschaft, die vom Valenzzustand des Atoms abhängt. Dieser ist kein stationärer Zustand des Atoms und daher experimentell nicht zugänglich, sondern abhängig von der Bindungsart des Atoms im Molekül. Dies ist aber zugleich der Vorteil von Mullikens Definition der Elektronegativität. Abhängig vom Valenzzustand, den ein Atom in einem Molekül einnimmt, werden für ein und dasselbe Atom unterschiedliche Elektronegativitätswerte möglich. Die Notwendigkeit einer solchen Abhängigkeit wurde schon früher am Beispiel des Kohlenstoffatoms erkannt, von dem bekannt war, daß es in der Ethinylgruppe (sp-Hybridisierung) elektronegativer ist als in der Methylgruppe (sp³-Hybridisierung)^[37].

Leider ist Mullikens Definition der Elektronegativität, die gut in der Quantentheorie der elektronischen Struktur der Moleküle begründet ist, in der Chemie anfänglich nicht so akzeptiert worden, wie sie es verdient hätte. Zum Teil liegt dies daran, daß die experimentelle Bestimmung der Elektronenaffinitäten erst in letzter Zeit zuverlässig möglich geworden ist^[38]. Und auch die notwendigen Valenzzustands-Promotionsenergien konnten erst aus den spektroskopischen Termwerten der Atome berechnet werden, nachdem letztere vollständiger bestimmt worden waren^[39].

2.3. Methoden zur Bestimmung von Elektronegativitätswerten im Vergleich

Pritchard und Skinner^[40] haben in ihrem hervorragenden Übersichtsartikel über das Konzept der Elektronegativität eine Reihe von Vorschlägen zur Bestimmung der Elektronegativitätswerte von Atomen kritisch bewertet. Die meisten dieser Vorschläge basieren auf empirischen Korrelationen zwischen Atom- und Moleküleigenschaften und Paulings Elektronegativitäten. Es wird jedoch klar, daß Pritchard und Skinner die Mulliken-Skala bevorzugen, da diese auf direkt zu beobachtenden spektroskopischen Daten von Atomen basiert. Es ist ihnen auch gelungen, Mullikens Elektronegativitätswerte für die meisten Atome zu berechnen, in einigen Fällen sogar für unterschiedliche Valenzzustände. Dazu verwendeten sie Ionisationspotentiale, Elektronenaffinitäten und spektroskopische Termwerte der Atome, soweit diese bekannt waren. Es ist an dieser Stelle angebracht, sich einige der früheren Vorschläge zur Bestimmung von Elektronegativitäten aus Moleküleigenschaften ins Gedächtnis zu rufen, da diese Beziehungen nützlich sein können, wenn umgekehrt Moleküleigenschaften aus bekannten Elektronegativitätswerten der Atome abgeleitet werden sollen.

Malone hat vorgeschlagen^[41], die Bindungsdipolmomente in Beziehung zu den Elektronegativitätsdifferenzen zu ersetzen, z.B. für die Bindung A–B, $\mu_{AB} = |\chi_A - \chi_B|$ zu formulieren. Diese Korrelation, obwohl sie offensichtlich scheint, erwies sich als nicht besonders gut, so daß sie nicht zur Bestimmung von Elektronegativitäten genutzt wurde. Daß eine so einfache Korrelation zwischen Elektronegativität und Dipolmoment nicht gelten

kann, ist heute wohl verstanden: Es gibt keinen Grund zu der Annahme, daß erstens die „Ionizität“ einer Bindung einfach proportional zur Elektronegativitätsdifferenz ist, zweitens das Bindungsdipolmoment allein durch die Partialladungen und die Bindungslänge bestimmt wird und drittens die elektronischen Momente freier Elektronenpaare nicht berücksichtigt werden müssen, wenn das Dipolmoment eines Moleküls über Bindungsmomente bestimmt wird.

Gordy^[42, 43] fand schon früh eine empirische Beziehung zwischen der Elektronegativität und den Kraftkonstanten [Gl. (7)],

$$k_{AB} = \left[1.67N \left(\frac{\chi_A \chi_B}{r_{AB}} \right)^{0.75} + 0.3 \right] 10^{-3} \quad (7)$$

wobei k_{AB} die „Federkraftkonstante“ der Bindung zwischen A und B in dyn Å⁻¹ und N die Bindungsordnung ist. Wie wir später sehen werden, ist eine solche Beziehung für die Bestimmung von Bindungslängen und die Ermittlung von Kraftkonstanten aus Elektronegativitäten nützlich.

Die Elektronegativitäten der Atome erlangten eine zunehmend bedeutende Rolle in der qualitativen Betrachtung der chemischen Bindung. Mit ihnen ließ sich ein großer Teil der Informationen über die Molekülbildung systematisieren und verstehen. Hiermit stieg der dringende Bedarf an zuverlässigen Elektronegativitätswerten für alle Atome des Periodensystems. Leider verhinderte der Mangel an verlässlichen thermochemischen Daten die extensive Nutzung von Paulings ursprünglicher Beziehung, um eine komplette Tabelle der atomaren Elektronegativitäten zu erhalten, obwohl umfangreiche Versuche von Haissinsky^[44, 45] und Huggins^[46] unternommen wurden. Bei der Bestimmung von Mullikens absoluten Elektronegativitätswerten ergab sich eine ähnliche Situation. Insbesondere waren die Elektronenaffinitäten der meisten Atome damals nicht bekannt, und die Definition und Berechnung der Valenzzustände und der Promotionsenergien bereitete Schwierigkeiten.

Diese Schwierigkeiten bei der Bestimmung atomarer Elektronegativitätswerte schienen durch den Vorschlag von Allred und Rochow^[47] behoben, die Elektronegativität eines Atoms aus der empirischen Beziehung (8) zu erhalten.

$$\chi = 0.359 \frac{Z_{\text{eff}}}{r^2} + 0.744 \quad (8)$$

Hier ist Z_{eff} die effektive Ladung des durch die Elektronen des Atoms abgeschirmten Kerns und entsprechend den Slater-Regeln bestimmt^[48], und r ist der kovalente Radius des Atoms, wie er von Pauling tabelliert wurde^[49]. Damit wäre die Elektronegativität eines Atoms durch die radiale Kraft, die ein Elektron an dem für kovalente Bindungen wichtigen Rand des Atoms erfährt, gegeben.

Die numerischen Koeffizienten in Gleichung (8) wurden durch die Anpassung der Kraftformel an die bereits bekannten Elektronegativitätswerte von Pauling festgelegt. Der signifikanteste Unterschied, der dabei auftrat, ist, daß in der Skala von Allred und Rochow der Elektronegativitätswert für Ge größer ist als der für Si. Allred und Rochow zeigten^[50], daß diese Umkehrung konsistent mit der chemischen Erfahrung ist; sie war im übrigen schon früher durch Sanderson bemerkt worden^[51], der sie auf die d-Schalen-Kontraktion zurückführte. Da die Werte von Z_{eff} und anscheinend die Werte für die kovalenten Radien der Atome zur Verfügung standen, war es leicht, mit Gleichung (8) die Elektronegativitäten der Atome zu berechnen.

chung (8) die Elektronegativitätswerte der meisten Atome zu bestimmen, und zwar ohne die Schwierigkeiten, die mit Paulings oder Mullikens Definitionen auftraten. Damit wurden die Elektronegativitätswerte, wie sie von Allred und Rochow bestimmt worden waren, allgemein akzeptiert. Diese Werte werden in den meisten Tabellen des Periodensystems aufgeführt, und in der Regel werden auch die kovalenten Radien der Atome angegeben. Daß der kovalente Radius eines Atoms vom Valenzzustand des Atoms abhängt, ist generell anerkannt, ergibt sich jedoch nicht aus den gegebenen Elektronegativitäten, obwohl Allred und Rochow das in ihrem ursprünglichen Artikel betont hatten.

Die verschiedenen Atom- und Moleküleigenschaften, die mit Elektronegativität korreliert werden können, haben zu den unterschiedlichen Vorschlägen zur Definition und Bestimmung von Elektronegativitätswerten geführt^[26, 28, 29, 52–71]. Das hat einige Verwirrung hervorgerufen. Wir wollen diese unterschiedlichen Vorschläge hier nicht alle im Detail diskutieren, obwohl einige Erkenntnisse aus ihnen gewonnen werden können, wenn sie auf einer extensiven Datensammlung beruhen und wenn sie eine solide theoretische Grundlage haben. Erwähnt werden sollte noch, daß in einigen theoretischen Untersuchungen, die mit MO- oder VB-Methoden durchgeführt worden sind, ein Zusammenhang zwischen den Elektronegativitätswerten entsprechend der Definition von Mulliken [Gl. (2)] und der von Pauling eingeführten zusätzlichen ionischen Resonanzenergie [Gl. (1)] hergeleitet werden konnte^[28, 36, 72–74].

3. Elektronegativität als elektrisches Potential

Eine scheinbar strenge Herleitung atomarer und molekularer Elektronegativität wurde auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie präsentiert^[75]. Hierbei wird die Elektronegativität als das chemische Potential identifiziert und definiert als die partielle Ableitung der gesamten Energie des Systems nach der Zahl der Elektronen, d. h. der Spur der Ladungsdichte. Diese Definition, beschränkt auf den Grundzustand, ergibt den Ausdruck (9) und damit die gleiche Elektronegativität für das

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right) \quad (9)$$

gesamte System, ob Atom oder Molekül. Dieser Elektronegativitätsausgleich im ganzen Molekül scheint nicht sehr sinnvoll zu sein und im Widerspruch zur chemischen Intuition und zur Beobachtung von elektro- und nucleophilen Zentren in Molekülen zu stehen. Zu diesem globalen Ausgleich der Elektronegativität kommt es, weil die partielle Ableitung der Energie nach der Gesamtladung des Systems verwendet wird; dies würde sogar auf ein System zutreffen, das aus nicht wechselwirkenden Subsystemen besteht. Falls die partielle Ableitung nach der Änderung der Ladung in einem speziellen Volumenelement oder an einem Ort im Molekül verwendet würde, würde eine ortsabhängige Elektronegativität für Moleküle resultieren, und man erhielte so die elektro- und nucleophilen Zentren, die in der Chemie verlangt werden. Diese Ortsabhängigkeit, die in der Chemie erwünscht ist, wird durch die Definition der Fukui-Funktion $q(r)$ wiederhergestellt [Gl. (10)]^[76, 77], in der $q(r)$ die

$$f(r) = \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \quad (10)$$

Elektronendichte des betrachteten Moleküls ist. Diese Funktion zeigt die Regionen in einem Molekül an, in denen sich die Ladungsdichte im Fall einer Reaktion verändern wird. Als numerische Näherung für die partielle Ableitung in Gleichung (10) wird die Vorwärtsdifferenz im Fall des nucleophilen Angriffs verwendet, während im Fall eines elektrophilen Angriffs die Rückwärtsdifferenz eingesetzt wird. Für Radikalreaktionen wird die zentrale Differenz empfohlen. Die Funktion ähnelt der Anwendung von HOMO (highest occupied MOs) und LUMO (lowest unoccupied MOs) in der Grenzorbitaltheorie der Reaktivität^[16–18] mit dem Vorteil, daß wegen der Definition über die physikalisch reale Ladungsdichte ein Rückgriff auf den Orbitalbegriff nicht notwendig wird. Damit geht allerdings die Information über den Einfluß der Phasenbeziehungen der Orbitale auf die Reaktivität verloren.

Die Definitionen von Elektronegativität gemäß Gleichung (9) und von „Hardness“ gemäß Gleichung (11)^[78] für Atome und

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) \quad (11)$$

Moleküle in Kombination mit der Einführung der Fukui-Funktion [Gl. (10)] im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie sind sehr wirkungsvoll, da nicht auf ein Orbitalkonzept zurückgegriffen werden muß. Für die praktische Anwendung dieser Definitionen ist jedoch die Kenntnis der atomaren und molekularen Elektronendichtefunktionen erforderlich. Da diese, falls überhaupt, experimentell nur schwer zu erlangen ist, ist ein Rückgriff auf detaillierte Wellenfunktions- oder Dichtefunktionsberechnungen für die zu untersuchenden Systeme notwendig. Sicherlich können die Gleichungen (9) und (11) angenähert werden, indem man finite Differenzen statt der Differentiale verwendet und Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten einsetzt. Darüber ist 1987 ein Übersichtsartikel erschienen^[30].

Die Dichtefunktionaldefinition der Elektronegativität [Gl. (9)] ist ähnlich einer früheren Definition der atomaren Elektronegativitäten von Iczkowski und Margrave^[79] und dem Konzept der Elektronegativität lokalisierter Orbitale, eingeführt von Hinze et al.^[80]. Wir konzentrieren uns hier auf letzteres, da sich die Kombination des Bildes lokalisierter Orbitale, im Lichte der „Tight-binding“-Näherung der Valenzbindungstheorie^[1, 2], mit der Idee der Elektronegativität als elektrisches Potential als sehr fruchtbar erwies, was wir im folgenden deutlich zu machen hoffen. Mit dieser Definition wird die ursprünglich durch Mulliken eingeführte absolute Elektronegativitätsskala^[24] beibehalten und auf eine solide theoretische Grundlage gestellt (siehe Anhang A von Lit. [81]). Zusätzlich ergibt sich durch die Anwendung des Orbitalkonzeptes die zur Ermittlung elektrophiler und nucleophiler Zentren innerhalb eines Moleküls notwendige Flexibilität zwanglos. Ferner wird die Erweiterung, mit der die lokale Härte^[78] definiert wird, durch die 2. Ableitung der Energie nach der Ladung, lokalisiert in einem Orbital, beibehalten.

Die Orbital-Elektronegativität eines Atomorbitals, z.B. Orbital i , wird mit (12) definiert^[80], wobei n_i die Besetzung und q_i die

$$\chi_i = -\left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right) = \left(\frac{\partial E}{\partial q_i}\right) \quad (12)$$

Ladung im Orbital i sind. Sicherlich wird mit dieser Definition das Elektronegativitätskonzept für Atome komplexer, da sie für

ein Atom mehr als einen Elektronegativitätswert liefert. Dies ist aber erwünscht, wenn z.B. die Struktur der Elektronenschalen eines Atoms in den Elektronegativitätswerten wiedergegeben werden soll. So zeigt $E(N)$ für ein vorgegebenes Atom klare Diskontinuitäten bei $N = 2, 4, 10$ etc., was zu Schwierigkeiten bei der Verwendung von Gleichung (9) führt.

In der Chemie ist es wichtig, unterschiedliche Elektronegativitätswerte für ein Atom zu haben, abhängig vom Valenzzustand des Atoms oder, was flexibler ist, abhängig vom s-, p- oder d-Charakter des bindungsbildenden Hybridorbitals des Atoms. Die Notwendigkeit für solch eine Valenzzustandsabhängigkeit der Elektronegativität wurde aus chemischer Sicht verlangt^[37] und von Mulliken^[24] bereits in seiner ursprünglichen Definition der absoluten Elektronegativitätsskala erkannt. Die Definition von Orbital-Elektronegativitäten, die das Elektronegativitätskonzept komplexer macht, reflektiert zugleich die Vielseitigkeit eines Atoms in einem Molekül, d. h. seine Abhängigkeit von der chemischen Umgebung, realistischer. Dies wird beim Kohlenstoff besonders klar, der in gesättigten Verbindungen eine tetraedrische Umgebung hat, d. h. die Bindungen können mit sp^3 -Hybridorbitalen beschrieben werden, während er in ungesättigten Verbindungen trigonal (sp^2 -Hybridorbitale) oder digonale (sp -Hybridorbitale) umgeben vorliegt. Hier sind große Unterschiede in der Elektronegativität zu erwarten. Bei den meisten anderen Atomen ist die Variabilität und damit die Komplexität nicht so ausgeprägt. Signifikante Unterschiede können noch für Chalkogene erwartet werden, die zwei-, vier- oder sechsbindig sein können, und für Elemente der 5. Hauptgruppe, die drei- oder fünfbindig sein können. Weiterhin werden wir zeigen, daß das Konzept der Orbital-Elektronegativitäten eine konsistente Erweiterung zu Gruppen-Elektronegativitäten und zur Bestimmung der Partialladungen in Molekülen zuläßt.

Um die Definition der Orbital-Elektronegativität nutzen zu können [siehe Gl. (12)], muß man die Energie $E(q_i)$ eines Atoms als eine kontinuierliche Funktion der Ladung q_i im i ten räumlichen Valenzorbital darstellen. Aus theoretischen wie auch aus empirischen Gründen ist es sinnvoll, diese Abhängigkeit als ein quadratisches Polynom [Gl. (13)] anzusetzen. Damit ist die Orbital-Elektronegativität durch Gleichung (14) gegeben. Die so

$$E(q_i) = a + bq_i + cq_i^2 \quad (13)$$

$$\chi_i(q_i) = b + 2cq_i \quad (14)$$

erhaltene Orbital-Elektronegativität ist abhängig von der Besetzungszahl des betreffenden Orbitals. Elektronegativität soll das elektrische Potential für das Anziehen von Elektronen vor der Bindungsbildung darstellen. Somit sind die Werte für leere, einfach und doppelt besetzte Orbitale, d. h. für $q_i = 0, -1$ bzw. -2 , von besonderem Interesse. Mit der Definition von Valenzzustands-Ionisationspotential und -Elektronenaffinität für das Orbital i gemäß (15) bzw. (16) ergibt die Verwendung von Gleichung (13) unter Vernachlässigung des Orbitalindex i für die Koeffizienten b und c die Beziehungen (17) bzw. (18). Werden

$$IP_i = E(q_i=0) - E(q_i=-1) \quad (15)$$

$$EA_i = E(q_i=-1) - E(q_i=-2) \quad (16)$$

chung (13) unter Vernachlässigung des Orbitalindex i für die Koeffizienten b und c die Beziehungen (17) bzw. (18). Werden

$$b = \frac{(3IP - EA)}{2} \quad (17)$$

$$c = \frac{(IP - EA)}{2} \quad (18)$$

diese Werte in Gleichung (14) eingesetzt, so führt dies für ein einfach besetztes Orbital zur Elektronegativität (19), die der

$$\chi(-1) = \frac{(IP + EA)}{2} \quad (19)$$

Standard-Elektronegativität entspricht, was mit der ursprünglichen Definition von Mulliken^[24] übereinstimmt. Entsprechend erhält man die Elektronegativitätswerte für leere und doppelt besetzte Orbitale als (20) bzw. (21), was die Anwendung des

$$\chi(0) = \frac{(3IP - EA)}{2} \quad (20)$$

$$\chi(-2) = \frac{(3EA - IP)}{2} \quad (21)$$

Orbital-Elektronegativitätskonzeptes auch auf Donor- und Acceptorbindungen ermöglicht. Da die Orbitalbesetzung nicht kleiner als 0 und nicht größer als 2 sein kann, ist $\chi(0)$ das Potential, mit dem ein leeres Orbital Elektronen anzieht, und $\chi(-2)$ das, mit dem Elektronen festgehalten werden; nur $\chi(-1)$ beschreibt beide Eigenschaften.

Die so erhaltenen Orbital-Elektronegativitäten haben die Dimension eines elektrischen Potentials, und da Ionisationsenergie und Elektronenaffinität in eV angegeben werden (die korrespondierenden Potentiale haben die Einheit Volt), ergibt sich Volt als die Einheit für χ . Um daraus die dem Chemiker vertrauteren Pauling-Einheiten zu erhalten, kann die empirische Beziehung (22) verwendet werden, wobei χ_P die Elektronegativität in Pauling-Einheiten ist und χ_M (Mulliken) die Orbital-Elektronegativität in Volt wiedergibt. Die Proportionalitätskonstante in Gleichung (22) wurde durch eine Anpassung der Orbital-Elek-

$$\chi_P = 0.303\chi_M \quad (22)$$

tronegativitäten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die allgemein akzeptierten Werte von Allred und Rochow^[47] erhalten. Die Anpassung ist ausgezeichnet, und ein möglicher konstanter Faktor in der Anpassung erwies sich als statistisch unbedeutend. Wenn Grundzustands-Ionisationspotentiale und -elektronenaffinitäten zur Bestimmung der χ_M -Werte direkt verwendet werden, ist die Anpassung weniger zufriedenstellend und zum Teil widersprüchlich^[26].

Im Rahmen des oben entwickelten Konzeptes kann ein Härteparameter ähnlich der Hardness, die Pearson^[78] eingeführt hat, für ein Orbital gemäß (23) definiert werden. Er hat die Dimen-

$$\eta_i = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E(q_i)}{\partial q_i^2} = \frac{1}{2} \frac{\partial \chi_i(q_i)}{\partial q_i} = c_i \quad (23)$$

sion Energie pro Ladung² oder Potential pro Ladung, d. h. er ist gleich der inversen Kapazität. Da die Energie hier in eV ausgedrückt wird, sind die Hardness-Einheiten Ve^{-1} . Das Konzept der Hardness wurde kürzlich in einer Übersicht abgehandelt^[82].

In Schema 2 sind die Standard-Elektronegativitätswerte für die Elemente in Pauling-Einheiten und die Härteparameter in Ve^{-1} angegeben. Diese Werte wurden mit den Gleichungen (19) und (23) ermittelt. Die notwendigen Valenzzustands-Ionisationspotentiale und -elektronenaffinitäten wurden schon zuvor^[83, 84] bestimmt, indem die korrespondierenden Grundzustandswerte mit den Valenzzustands-Promotionsenergien,

H $\chi = 2.17$ $\eta = 6.42$							He $\chi = 2.93$ $\eta = 14.92$
Li $\chi = 0.91$ $\eta = 2.39$	Be $\chi = 1.45$ $\eta = 3.77$	B $\chi = 1.88$ $\eta = 5.06$	C $\chi = 2.45$ $\eta = 6.35$	N $\chi = 2.93$ $\eta = 7.29$	O $\chi = 3.61$ $\eta = 8.26$	F $\chi = 4.14$ $\eta = 9.19$	Ne $\chi = 3.09$ $\eta = 11.36$
Na $\chi = 0.86$ $\eta = 2.29$	Mg $\chi = 1.21$ $\eta = 3.05$	Al $\chi = 1.62$ $\eta = 3.53$	Si $\chi = 2.12$ $\eta = 4.40$	P $\chi = 2.46$ $\eta = 5.32$	S $\chi = 2.64$ $\eta = 5.34$	Cl $\chi = 3.05$ $\eta = 5.87$	Ar $\chi = 2.71$ $\eta = 6.80$
K $\chi = 0.73$ $\eta = 1.92$	Ca $\chi = 1.02$ $\eta = 2.38$	Ga $\chi = 1.77$ $\eta = 3.92$	Ge $\chi = 2.14$ $\eta = 4.49$	As $\chi = 2.25$ $\eta = 4.91$	Se $\chi = 2.46$ $\eta = 4.72$	Br $\chi = 2.83$ $\eta = 5.30$	Kr $\chi = 2.36$ $\eta = 6.19$
Rb $\chi = 0.71$ $\eta = 1.85$	Sr $\chi = 0.96$ $\eta = 2.20$	In $\chi = 1.63$ $\eta = 3.68$	Sn $\chi = 2.12$ $\eta = 3.33$	Sb $\chi = 2.15$ $\eta = 4.88$	Te $\chi = 2.29$ $\eta = 3.94$	I $\chi = 2.57$ $\eta = 4.73$	Xe $\chi = 1.99$ $\eta = 5.60$
Cs $\chi = 0.8$	Ba $\chi = 0.9$	Tl $\chi = 2.0$	Pb $\chi = 2.3$	Bi $\chi = 2.0$	Po $\chi = 2.1$	At $\chi = 2.2$	Rn $\chi = 1.8$ $\eta = 4.8$
Fr $\chi = 0.7$	Ra $\chi = 0.9$						

Sc $\chi = 1.4$	Ti $\chi = 1.5$	V $\chi = 1.6$	Cr $\chi = 1.7$	Mn $\chi = 1.6$	Fe $\chi = 1.8$	Co $\chi = 1.9$	Ni $\chi = 1.9$	Cu $\chi = 1.4$ $\eta = 3.2$	Zn $\chi = 1.5$ $\eta = 3.4$
Y $\chi = 1.2$	Zr $\chi = 1.3$	Nb $\chi = 1.5$	Mo $\chi = 2.2$	Tc $\chi = 2.3$	Ru $\chi = 2.3$	Rh $\chi = 2.3$	Pd $\chi = 2.2$	Ag $\chi = 1.4$ $\eta = 3.1$	Cd $\chi = 1.4$ $\eta = 3.4$
La $\chi = 1.1$	Hf $\chi = 1.3$	Ta $\chi = 1.4$	W $\chi = 2.3$	Re $\chi = 2.2$	Os $\chi = 2.2$	Ir $\chi = 2.2$	Pt $\chi = 2.3$	Au $\chi = 2.5$	Hg $\chi = 2.0$

Schema 2. Elektronegativitätswerte und Härteparameter der Elemente.

errechnet aus den atomaren Zustandswerten, kombiniert wurden. Tabelle 1 enthält detailliertere Informationen, darunter die für die Bestimmung der Ladungsverteilung in Molekülen notwendigen Elektronegativitätsparameter der Atome.

Alle hier genannten Parameter wurden mit Hilfe aktuellerer spektroskopischer Daten neu berechnet (für detailliertere Informationen siehe Lit.^{[81, 83, 84])} und entsprechen einer Aktualisierung älterer Mulliken-Elektronegativitätsskalen^[40, 85–88]. Die angegebenen Werte sind direkt aus den atomaren spektroskopischen Daten und der Definition der atomaren Valenzzustände, die chemisch wohl begründet sind, abgeleitet. Bei den Elementen der 1.–4. Hauptgruppe wurden die Orbitale s, sp, sp² und sp³ für die Ermittlung der genannten Standardwerte verwendet. Beim Kohlenstoff ist die Elektronegativität des π -Orbitals, $\chi_{\pi} = 1.73$, von Interesse sowie die Werte $\chi_{di} = 3.17$ und $\chi_{tr} = 2.69$ für die sp- und sp²-Hybridorbitale. Das zeigt, daß abhängig vom Bindungstyp Kohlenstoff recht unterschiedliche Elektronegativitäten haben kann. Diese Abhängigkeit ist bei den meisten anderen Elementen nicht so drastisch.

Für die Bestimmung der Standard-Elektronegativitäten der Elemente der 5.–7. Hauptgruppe wurden 15, 10 bzw. 5% s-Charakter für die jeweiligen Bindungsorbitale angenommen. Für die Berechnung dieser Werte wurden die b- und c-Parameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zur Anpassung an die direkt berechneten Werte interpoliert. Zwar kann aus chemischen Gründen davon ausgegangen werden, daß sich der s-Charakter der Bindungsorbitale bei den schwereren Elementen dieser Gruppen verringert, jedoch wäre der Einfluß auf die entsprechenden Elektronegativitäten minimal. Das ändert sich, wenn die Elemente nicht drei-, zwei- bzw. einbindig sind, wie es für die in Schema 2 angegebenen Standardwerte angenommen wurde. Zum Beispiel wird die Elektronegativität für fünfbindigen Phosphor, unter Verwendung von sp³d(pe)-Hybridorbita-

Tabelle 1. Atomare Elektronegativität. Die Parameter b⁰, b¹ in V und c in V e⁻¹ sind durch Gleichung (34) definiert. In den letzten beiden Spalten sind die Mulliken- und Pauling-Elektronegativitätswerte χ_M bzw. χ_P angegeben.

Atom [a]	IP	EA	b ⁰	b ¹	c = η	χ_M	χ_P
H(s)	13.599	0.755	20.021	0.000	6.422	7.18	2.17
He [b]	54.402	24.578	69.314	0.000	14.912	9.67	2.93
Li(s)	5.392	0.620	7.778	0.000	2.386	3.01	0.91
Be(di)	8.552	1.018	12.319	6.307	3.767	4.79	1.45
B(tr)	11.250	1.130	16.310	8.823	5.060	6.19	1.88
C(te)	14.423	1.719	20.775	10.741	6.352	8.07	2.45
C(tr)	15.447	2.315	22.013	10.677	6.566	8.88	2.69
C(di)	17.277	3.677	24.077	10.596	6.800	10.48	3.17
C(π)	11.036	0.400	16.354	11.026	5.318	5.72	1.73
N(15% s)	16.974	2.390	24.266	12.900	7.292	9.68	2.93
O(10% s)	20.166	3.644	28.427	14.792	8.261	11.91	3.61
F(5% s)	22.853	4.469	32.045	0.000	9.192	13.66	4.14
Ne [b]	44.274	21.558	55.632	0.000	11.358	10.20	3.09
Na(s)	5.144	0.560	7.436	0.000	2.292	2.85	0.86
Mg(di)	7.029	0.929	10.079	5.070	3.050	3.98	1.21
Al(tr)	8.860	1.806	12.387	6.118	3.527	5.33	1.62
Si(te)	11.384	2.580	15.786	7.225	4.402	6.98	2.12
P(15% s)	13.431	2.785	18.754	8.816	5.323	8.11	2.46
S(10% s)	14.049	3.377	19.385	10.524	5.336	8.71	2.64
Cl(5% s)	15.921	4.183	21.790	0.000	5.869	10.05	3.05
Ar [a]	29.357	15.755	36.158	0.000	6.801	8.95	2.71
K(s)	4.341	0.501	6.261	0.000	1.920	2.42	0.73
Ca(di)	5.747	0.997	8.122	4.108	2.375	3.37	1.02
Cu(s)	7.726	1.226	10.976	0.000	3.250	4.48	1.36
Zn(di)	8.254	1.407	11.678	5.781	3.424	4.83	1.46
Ga(tr)	9.762	1.926	13.680	6.474	3.918	5.84	1.77
Ge(te)	11.544	2.564	16.034	7.397	4.490	7.05	2.14
As(15% s)	12.350	2.534	17.258	9.572	4.908	7.44	2.25
Se(10% s)	12.831	3.401	17.546	9.833	4.715	8.12	2.46
Br(5% s)	14.653	4.057	19.951	0.000	5.298	9.36	2.83
Kr [b]	26.376	13.996	32.566	0.000	6.190	7.81	2.36
Rb(s)	4.176	0.484	6.022	0.000	1.846	2.33	0.71
Sr(di)	5.369	0.979	7.564	3.837	2.195	3.17	0.96
Ag(s)	7.756	1.303	10.713	0.000	3.137	4.44	1.35
Cd(di)	7.790	1.091	11.140	5.645	3.350	4.44	1.35
In(tr)	9.073	1.707	12.756	6.017	3.683	5.39	1.63
Sn(te)	10.346	3.680	13.679	5.986	3.333	7.01	2.12
Sb(15% s)	11.983	2.217	16.866	7.628	4.883	7.10	2.15
Te(10% s)	11.483	3.607	15.421	8.712	3.938	7.54	2.29
I(15%)	13.197	3.741	17.925	0.000	4.728	8.47	2.57
Xe [b]	23.320	12.128	28.916	0.000	5.596	6.53	1.99

[a] In Klammern ist jeweils die Art des Hybridorbitals angegeben. s = s-, di = sp-, tr = sp²-, te = sp³-Orbital, π = für π -Bindung verfügbares p-Orbital. [b] Für die Edelgase sind die Elektronegativitätswerte der doppelt besetzten Orbitale angegeben.

len, mit $\chi_{pe} = 3.07$ signifikant höher als der Standardwert. Ähnlich verhält es sich für vier- und sechsbindigen Schwefel, wenn man von pentagonalen (pe) bzw. oktaedrischen (oh) Hybridorbitalen ausgeht. Man erhält dann folgende Elektronegativitäten: $\chi_{pe} = 3.22$ und $\chi_{oh} = 3.19$. Es ist jedoch nicht sicher, ob die Erweiterung der Valenzschalen dieser Atome auf die Beteiligung von d-Orbitalen zurückzuführen ist oder auf Dreizentrenbindungen. Auf diese Problematik wollen wir hier nicht weiter eingehen. Die meisten relevanten chemischen Verbindungen können mit den in Schema 2 aufgeführten Standardwerten für die Elektronegativitäten der Atome, erweitert durch Werte für häufig auftretende Valenzzustände, erklärt werden. Nur in wenigen Fällen wird es notwendig sein, auf die ausführliche Tabellierung der möglichen Valenzzustände, die wir der Vollständigkeit halber vorher durchgeführt haben, zurückzugreifen, z.B. auf die über vierzig Valenzzustände für Schwefel^[81].

Die Elektronegativitäten in Pauling-Einheiten sind aus den Originalergebnissen, errechnet in V, mit Hilfe der empirischen

Beziehung (22) erhalten worden. Sie sind ausreichend für die meisten qualitativen Betrachtungen. Die mit drei signifikanten Stellen angegebenen Werte haben durch die Übertragung von Volt in Pauling-Einheiten und wegen der Ungenauigkeit im s-, p- oder d-Charakter der Bindungorbitale eine Ungenauigkeit von ± 0.04 (95% Vertrauensniveau und Intervall). Die letztere Unsicherheit und der Mangel an hinreichenden atomaren spektroskopischen Daten sind für die Übergangsmetalle und für die Elemente der letzten Zeilen des Periodensystems noch ausgeprägter, weshalb die Werte für diese Elemente nur mit zwei signifikanten Stellen angegeben sind, wobei die Ungenauigkeit ± 0.1 beträgt. Viele dieser Daten konnten nicht aus atomaren spektroskopischen Daten ermittelt werden. Darüber hinaus wurde für diese Elemente kein Härteparameter η bestimmt, und die angeführten Elektronegativitätswerte sind die von Allred^[89]. Die nicht angegebenen Elektronegativitäten der Lanthanoide und Actinoide können nur näherungsweise aus atomaren Daten errechnet werden. Für diese Elemente werden Elektronegativitätswerte von 1.0 oder 1.1 empfohlen, mit einem leichten Anstieg der Werte in einer Reihe von links nach rechts. Die in Schema 2 und Tabelle 1 angegebenen Werte für Edelgase sind die Werte für doppelt besetzte p-Orbitale, $\chi(-2)$ [siehe Gl. (21)], außer bei Helium, bei dem der Wert für das s-Orbital angegeben ist.

4. Elektronegativitätsausgleich und Ladungsverteilung

Wenn das Konzept der Orbital-Elektronegativität auf die Bestimmung der Elektronegativitätswerte von Atomen, wie sie in Tabelle 1 gegeben sind, beschränkt wäre, würde es nur wenige neue Erkenntnisse liefern, denn die Elektronegativitätswerte, die direkt aus atomaren spektroskopischen Daten bestimmt werden, unterscheiden sich nur unbedeutend von den konventionell ermittelten. Beweis dafür ist die gute Korrelation zwischen der Orbital-Elektronegativitätsskala in V und der wesentlich indirekter abgeleiteten konventionellen Pauling-Skala. Die wenigen zusätzlichen Werte, die einigen wichtigen Valenzzuständen von Kohlenstoff, Phosphor oder Schwefel entsprechen, würden ein neues Elektronegativitätskonzept nicht rechtfertigen. Die Situation ändert sich jedoch, wenn das neue Konzept zum Verständnis der Bindungsbildungsprozesse und der damit einhergehenden Ladungsübertragung führt, was die Möglichkeit eröffnet, die Ladungsverteilung in einem Molekül ohne extensive quantenmechanische Berechnungen zu bestimmen. Somit kann ein besseres Verständnis der Moleküleigenschaften, abgeleitet aus den Elektronegativitätswerten der Atome, erlangt werden.

Mit der Definition der Orbital-Elektronegativität als elektrisches Potential [Gl. (12)] erreicht man sofort ein Verständnis des Elektronegativitätsausgleichs zwischen zwei Orbitalen, die eine Zweielektronenbindung eingehen (siehe Sanderson^[54, 90, 91]). Wenn das Orbital i am Atom A eine Bindung mit dem Orbital j am Atom B eingeht, ereignet sich eine Ladungsübertragung Δq vom geringer zum stärker elektronegativen Orbital, bis sich die zwei Elektronegativitäten angleichen, d.h. bis Gleichung (24) gilt. Hier ist q^0 die Referenzladung der Orbitale vor der Bin-

dungsbildung, und Δq ist die Ladung, die vom Orbital j_B auf das Orbital i_A übertragen wird. Mit dieser Ladungsübertragung korrespondiert eine Energieerniedrigung in der Bindung, bis die beiden Elektronegativitäten gleich sind, vorausgesetzt, daß in diesem Ladungsübertragungsprozeß keine anderen energetischen Effekte eine Rolle spielen. Solche Effekte sind ausgiebig untersucht und diskutiert worden. Glücklicherweise tendieren die beiden wichtigsten Effekte – eine zusätzliche Energieerniedrigung, die durch die Coulomb-Anziehung zwischen den partiell negativ bzw. positiv gewordenen Zentren A und B zustandekommt, und ein Energieanstieg durch die Schwächung der kovalenten Bindung – dazu, sich bei Bindungen zwischen einfach besetzten Orbitalen gegenseitig aufzuheben. Im Fall von Donor-Acceptor-Bindungen, bei denen beide Effekte energiesenkend wirken, ist eine andere Situation zu erwarten.

Wenn in einer Bindung der volle Elektronegativitätsausgleich als Arbeitshypothese angenommen wird, erhält man die Ladungsübertragung vom Orbital j zum Orbital i , indem man Gleichung (14) mit Gleichung (24) zu (25) kombiniert^[80, 92]. Die Netto-Energieänderung durch eine solche Ladungsübertragung ist durch (26) definiert^[28, 92].

$$\Delta q = \frac{\chi_j(q_j^0) - \chi_i(q_i^0)}{2(c_j + c_i)} \quad (25)$$

$$\Delta E = -\frac{[\chi_j(q_j^0) - \chi_i(q_i^0)]^2}{4(c_j + c_i)} \quad (26)$$

Die Energiereduzierung, die sich aus der Ladungsübertragung ergibt, erinnert an die zusätzliche ionische Resonanzenergie [Gl. (1)], die Pauling ursprünglich zur Herleitung seiner relativen Elektronegativitätsskala^[33] eingeführt hat. Sowohl Untersuchungen zum Konzept des Elektronegativitätsausgleichs^[93] als auch MO-Ableitungen dieses Konzeptes^[28] scheinen zu beweisen, daß die Gleichungen (25) und (26) zusätzlich die Coulomb-Anziehung zwischen den induzierten Partialladungen berücksichtigen sollten. Da diese Werte entfernungsabhängig wären, würde für ihre Einbeziehung zur Bestimmung der Teilladungen zusätzlich zur einfachen Bindungsinformation auch Information über die Molekülstruktur benötigt. Deshalb werden wir hier mit dem einfacheren Modell fortfahren und diese Beiträge vernachlässigen. Die Frage, inwieweit die Einbeziehung dieser Effekte die im folgenden gezeigten Korrelationen zwischen Elektronegativitäten sowie Partialladungen und Moleküleigenschaften verbessert, bleibt Gegenstand weiterer Forschung.

Die oben entwickelten Ideen sind hinreichend, um die Ladungsübertragung in einer einzelnen Zweielektronenbindung zu berechnen. Eine Erweiterung dieses Konzeptes ist notwendig, um Moleküle im allgemeinen zu behandeln, bei denen das gleiche Atom mehrere Bindungspartner haben kann. Betrachtet man ein Atom, das m -Orbitale zur Bildung von m lokalisierten Zweielektronenbindungen verwendet, dann wird es wegen des Orbital-Elektronegativitätsausgleichs in jedem der bindungsbildenden Orbitale die Ladung Δq_k , $k = 1 - m$, übertragen haben. Die Gesamtladung an dem betrachteten Atom ergibt sich danach gemäß (27).

$$Q = \sum_{k=1}^m \Delta q_k \quad (27)$$

$$\chi_{iA}(q^0 + \Delta q) = \chi_{jB}(q^0 - \Delta q) \quad (24)$$

Es ist zu erwarten, daß die Elektronegativität eines Orbitals dieses Atoms von den Ladungen abhängen wird, die in all den anderen Orbitalen des Atoms übertragen worden sind. Betrachtet man nun ein Orbital i , so wird die Elektronegativität dieses Orbitals, χ_i , eine Funktion von $q_i = q_i^0 + \Delta q_i$ sein, wie dies durch Gleichung (14) gegeben ist, aber sie wird auch von der Restladung r_i [Gl. (28)] abhängen, die von der Ladungsübertra-

$$r_i = \sum_{k \neq i} \Delta q_k = Q - \Delta q_i \quad (28)$$

gung in all den anderen Bindungen des betrachteten Atoms herrührt. Daher muß Gleichung (14) verallgemeinert werden zu Gleichung (29), wobei die Parameter b und c von der Restla-

$$\chi_i(r_i, q_i) = b_i(r_i) + 2c_i(r_i)q_i \quad (29)$$

dung r_i abhängen. Glücklicherweise wird diese Restladung im allgemeinen klein sein ($|r_i| < 1$), und der Parameter $c = (IP - EA)/2$, der nur schwach von dieser Restladung abhängen wird, kann als konstant angesehen werden, während für den Parameter b eine lineare Näherung [Gl. (30)] hinreichend sein wird. Die Beziehung (31) ergibt b^0 gemäß (32) und b^1 gemäß (33).

$$b(r) = b^0 + b^1 r \quad (30)$$

$$b = (3IP - EA)/2 = IP - c \quad (31)$$

$$b^0 = IP^0 + c \quad (32)$$

$$b^1 = \frac{\partial IP}{\partial r} \quad (33)$$

Die Parameter b^1 können für die einzelnen Valenzorbitale aus atomaren spektroskopischen Daten bestimmt werden, ganz analog wie die Parameter b^0 und c . Geringfügig verschiedene b^1 -Werte würden erhalten werden in Abhängigkeit davon, aus welchen Orbitalen die Restladung stammt. Da diese Abhängigkeit die Betrachtungen unnötig verkomplizieren würde und da sie äußerst schwach ist, wurden nur geeignet gemittelte b^1 -Werte für die Hauptgruppenelemente bestimmt. Mit diesen Werten ist es möglich, die Orbital-Elektronegativitäten in ihrer Abhängigkeit von der Ladung im betrachteten Orbital sowie von der Restladung, die von der Ladungsübertragung in den anderen Orbitalen desselben Atoms herrührt, anzugeben. Diese Orbital-Elektronegativität [Gl. (34)] für ein Orbital i kann nun verwen-

$$\chi_i(r_i, q_i) = b_i^0 + b_i^1 r_i + 2c_i q_i \quad (34)$$

det werden, um die Ladungsübertragung Δq_i zu berechnen, wenn dieses Orbital eine lokalisierte Zweielektronenbindung mit einem Orbital j eines anderen Atoms bildet. Aus der Bedingung des Elektronegativitätsausgleichs und da in diesem Fall $\Delta q_i = -\Delta q_j$ gelten muß, ergibt sich eine Gleichung der Form (35) für jede Bindung in einem Molekül. Für ein Molekül mit N Bindungen werden N Gleichungen des Typs (35) erhalten.

$$\chi_i(r_i, q_i^0 + \Delta q_i) = \chi_j(r_j, q_j^0 - \Delta q_i) \quad (35)$$

Setzt man in Gleichung (35) Gleichung (34) ein und ersetzt die r_i -Werte durch Δq [Gl. (27) und (28)], ergibt dies für ein Molekül mit N Bindungen ein System von N linearen Gleichungen, die leicht nach den N Unbekannten aufgelöst werden können (siehe Lit. [81] für Details). Das ist eine einfache Methode, um die

Partialladungen, die Q -Werte der Gleichung (27), in einem Molekül zu erhalten. Notwendig dafür sind nur die Orbital-Elektronegativitätswerte, die Parameter b und c für die Valenzorbitale der Atome, die in Tabelle 1 und in größerer Ausführlichkeit in Lit. [81, 83, 84] aufgeführt sind, sowie die Lewis-Strukturen des Moleküls. Keine Daten zur geometrischen Struktur des Moleküls sind erforderlich, und die Ermittlung der Ladungsverteilung ist so sehr viel einfacher als eine analoge quantenmechanische Berechnung; es ist nur notwendig, ein lineares Gleichungssystem, dessen Dimension der Zahl der Bindungen entspricht, zu lösen. Dies bereitet auch für große Moleküle auf kleinen Rechnern (PCs) kein Problem.

Nicht nur die Ladungsverteilung, die mit einer Vielzahl experimentell zugänglicher Daten korrelieren sollte und die von grundlegender Bedeutung für detaillierte Molekülmechanikrechnungen ist, kann auf diese Art bestimmt werden. Vielmehr ist es ebenso einfach, Orbital-Elektronegativitäten für freie Radikale und von nicht an Bindungen beteiligten doppelt besetzten oder leeren Orbitalen zu bestimmen. Um diese Werte zu erhalten, ist es notwendig, Gleichung (34) zusammen mit den r_i -Werten, die aus einer Ladungsverteilungsrechnung für die Molekülgruppe erhalten wurden, zu verwenden.

Weiterhin ist es möglich, die Orbital-Härteparameter [Gl. (9)] für Molekülgruppen zu erhalten. Jedoch ist es hierbei nicht hinreichend, die c_i -Werte der korrespondierenden Atomorbitale direkt zu verwenden, da die Restladung r_i des betrachteten Orbitals einen signifikanten Einfluß auf die Härte haben wird. Daher ist es notwendig, eine Finite-Differenzen-Näherung zu verwenden, um die partielle Ableitung der korrespondierenden Orbital-Elektronegativitäten der Gruppe zu erhalten. Damit ergibt sich der Härteparameter einer Molekülgruppe als (36). Es sind also

$$\eta_i = \frac{1}{2} \frac{\partial \chi_i(r_i, q_i)}{\partial q_i} \approx \frac{1}{4} \frac{\chi_i(r_i^+, q_i^0 + \Delta q_i) - \chi_i(r_i^-, q_i^0 - \Delta q_i)}{\Delta q_i} \quad (36)$$

zwei Ladungsverteilungsberechnungen, so wie oben beschrieben, für die Molekülgruppe notwendig: eine mit der Orbitalladung $q_i^0 + \Delta q_i$, um r_i^+ zu bestimmen, und eine zweite mit $q_i^0 - \Delta q_i$, um r_i^- zu bestimmen. Wir haben gefunden, daß $\Delta q = 0.1$ hinreichend ist, um die Härte eines freien Orbitals in einer Molekülgruppe richtig wiederzugeben.

Auf zwei Probleme, die bei der Berechnung der Ladungsverteilung auftreten, sollte hingewiesen werden: 1) Bei der Behandlung von Doppel- oder Dreifachbindungen ist es notwendig, die σ - und π -Bindungen zusammen als lokalisierte Vier- bzw. Sechselektronenbindungen zu betrachten, mit entsprechend gemittelten b - und c -Parametern, da sich sonst die σ -Donorbindung und die damit einhergehende π -Rückbindung unrealistisch verstärken. 2) Bei Molekülen, für die zwei oder mehr energetisch gleiche oder fast gleiche Lewis-Strukturen angegeben werden können, lassen sich die Ladungsverteilungen für jede der Resonanzstrukturen getrennt berechnen, und das Gesamtergebnis kann durch eine geeignet gewichtete Summe der Einzelergebnisse erhalten werden. Damit ist die Möglichkeit gegeben, Konjugation im Rahmen einer Beschreibung mit Hilfe lokalisierter Orbitale zu berücksichtigen, allerdings wird im Falle energetisch unterschiedlicher Resonanzstrukturen eine Willkür bezüglich der Gewichtung der Strukturen in Kauf genommen. Wir haben jedoch gefunden, daß sich die Ergebnisse für mehrere vernünftig angenommene Wichtungen nur wenig unterscheiden.

Damit kann die theoretische Entwicklung des Konzeptes der Orbital-Elektronegativität und des Elektronegativitätsausgleichs in einer Bindung abgeschlossen werden. Es sollte jedoch noch erwähnt werden, daß es eine Reihe anderer Vorschläge gibt, durch partiellen^[94] oder vollständigen^[91, 95–100] Elektronegativitätsausgleich in einem Molekül die resultierende Ladungsverteilung zu bestimmen. Inwieweit diese empirischen Ansätze, die auf dem Paradigma gründen, daß Atomeigenschaften, hier die atomaren spektroskopischen Daten, nützlich sind, mußte noch gezeigt werden. Dazu ist es notwendig, verlässliche Korrelationen zu finden zwischen den berechneten Orbital-Elektronegativitäten oder Ladungsverteilungen und anderen Moleküleigenschaften, vorzugsweise solchen, die experimentell bestimmt werden können.

5. Vorhersage von Moleküleigenschaften

In diesem Abschnitt berichten wir über einige Ergebnisse, die wir bisher erhalten hatten, indem wir die in den Abschnitten 3 und 4 aufgeführten Konzepte und Atomdaten verwendet haben. Natürlich können die Korrelationen, die wir zwischen berechneten und experimentellen Daten gefunden haben, ebenso verwendet werden, um Eigenschaften, die noch nicht bekannt sind, vorherzusagen. Bisher war es unser Hauptinteresse, Molekülstrukturdaten zu erhalten, um diese Information in der Parametrisierung der Potentiale von Molekülmechanikmodellen^[101–108] zu verwenden und so die Zahl der scheinbar unabhängigen Parameter dieser Modelle zu reduzieren. Wir sind jedoch sicher, daß in Zukunft noch weitere nützliche Korrelationen gefunden werden können und werden.

5.1. Die Ladungsverteilung in Molekülen

Löst man die Gleichungen (35) für den Elektronegativitätsausgleich in lokalisierten Bindungen für alle Bindungen in einem Molekül unter Berücksichtigung der Gleichungen (27), (28) und (34), so erhält man partielle Ladungen für alle Atome des Moleküls. Diese Methode ist einfach, und nur primäre und sekundäre Atomdaten sind dafür zusammen mit der Lewis-Struktur des Moleküls notwendig. Des weiteren kann man auf diese Art auch die Gruppen-Elektronegativitäten und Härteparameter für Molekülfragmente erhalten. Leider ist es damit jedoch nicht möglich, die in den Abschnitten 3 und 4 vorgestellten Konzepte zu bestätigen, da die Partialladungen in einem Molekül nicht direkt experimentell bestimmt werden können. Die Verteilung der Partialladungen steht in Zusammenhang mit der eindeutig definierten Ladungsdichtefunktion $\rho(r)$, der reduzierten Elektronendichtefunktion erster Ordnung, die für ein n -Elektronensystem gemäß (37) als ein Funktional der elektronischen Wellenfunktion eines bestimmten Zustandes des Systems definiert ist. Hierbei ist über die Spinkoordinate σ_1 eines Elektrons und über die Raum- und Spinkoordinaten τ_i aller anderen Elektronen zu integrieren. Um die Dichtefunktion derartig zu erhalten, ist eine vollständige quantenmechanische oder Dichtefunktionalbe-

$$\rho(r) = n \int d\sigma_1 d\tau_2 \dots d\tau_n |\Psi(\tau_1 \dots \tau_n)|^2 \quad (37)$$

rechnung der Elektronenstruktur des Moleküls notwendig. Im Prinzip könnte die Ladungsdichtefunktion auch experimentell durch Röntgen- oder Elektronenbeugung bestimmt werden, jedoch ist bisher die Genauigkeit, die mit diesen Methoden erreicht werden kann, noch unbefriedigend. Momente der Ladungsverteilung, d.h. Dipol- oder Quadrupolmomente, sind leichter zugänglich.

Doch auch wenn die vollständige Ladungsverteilungsfunktion $\rho(r)$ bekannt ist, scheint es bisher noch keine eindeutige Methode zu geben, die Ladungsverteilung in ihre Atombeiträge zu zerlegen und so Partialladungen, die für die Interpretation von Moleküleigenschaften von Interesse sind, zu erhalten. Das Problem dabei ist die Schwierigkeit, den das Molekül aufbauenden Atomen Raumregionen zuzuordnen. Mehrere Vorschläge für eine derartige Partitionierung sind gemacht worden^[109–120], die meisten davon sind jedoch nicht eindeutig, außer der Vorschlag von Bader^[121, 122], dessen physikalische Bedeutung allerdings noch nicht ergründet worden ist. All diese Methoden verlangen zunächst eine vollständige quantenmechanische Charakterisierung des Moleküls, nach der eine Analyse der Ladungsverteilung nur noch von begrenztem Wert ist.

Wegen dieser Schwierigkeiten ergibt ein Vergleich der einfach empirisch, wie oben aufgeführt, aus Atomdaten hergeleiteten partialladungen mit „ab-initio-Resultaten“ nur eine beschränkte Bestätigung der verwendeten empirischen Konzepte. Obwohl die Korrelation zwischen den mit mehr oder minder strengen ab-initio-Methoden ermittelten Partialladungen allgemein zufriedenstellend ist^[123], sind die absoluten Werte häufig recht verschieden. Es scheint daher nützlicher, experimentell bestimmbare Moleküleigenschaften, von denen erwartet werden kann, daß sie mit Partialladungen in Beziehung stehen, mit den einfach aus Atomdaten erhaltenen Werten zu vergleichen. Dadurch können die dargelegten Konzepte bestätigt werden, und sie können sich als eine nützliche operationale Definition der Partialladungen in einem Molekül erweisen. Weiterhin werden dadurch Beziehungen erhalten, die es ermöglichen, beobachtbare Moleküleigenschaften aus Atomdaten vorherzusagen.

Wegen dieser Schwierigkeiten ergibt ein Vergleich der einfach empirisch, wie oben aufgeführt, aus Atomdaten hergeleiteten partialladungen mit „ab-initio-Resultaten“ nur eine beschränkte Bestätigung der verwendeten empirischen Konzepte. Obwohl die Korrelation zwischen den mit mehr oder minder strengen ab-initio-Methoden ermittelten Partialladungen allgemein zufriedenstellend ist^[123], sind die absoluten Werte häufig recht verschieden. Es scheint daher nützlicher, experimentell bestimmbare Moleküleigenschaften, von denen erwartet werden kann, daß sie mit Partialladungen in Beziehung stehen, mit den einfach aus Atomdaten erhaltenen Werten zu vergleichen. Dadurch können die dargelegten Konzepte bestätigt werden, und sie können sich als eine nützliche operationale Definition der Partialladungen in einem Molekül erweisen. Weiterhin werden dadurch Beziehungen erhalten, die es ermöglichen, beobachtbare Moleküleigenschaften aus Atomdaten vorherzusagen.

5.2. Chemische Verschiebungen in ESCA-Spektren

Die in ESCA-Spektren beobachteten chemischen Verschiebungen ΔE bezüglich einer Referenzverbindung sollten nach dem Potentialmodell mit den atomaren Partialladungen Q entsprechend (38) korrelieren^[124], wobei R_{AB} die Abstände des

$$\Delta E = c_1 Q_A + c_2 \sum_{B \neq A} \frac{Q_B}{R_{AB}} \cdot c_3 \quad (38)$$

Kernes A, dessen K-Schalenenergie beobachtet wird, zu den anderen Kernen des Moleküls sind. Die Parameter c sind globaler Art und müssen festgelegt werden, wobei c_3 durch das verwendete Referenzmolekül bestimmt wird.

Wir haben Gleichung (38) verwendet, um 37 chemische Verschiebungen von Kohlenstoffatomen in Molekülen relativ zu der von Methan an die mit obigen Methoden bestimmten Partialladungen anzupassen. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 2 wiedergegeben; dabei sind die Kohlenstoffatome, deren K-Verschiebung betrachtet wurde, unterstrichen. Im Fall von Hexafluorocyclobuten ist der vierbindige Kohlenstoff mit dem

Tabelle 2. ESCA-C_{1s}-Verschiebungen in eV relativ zu der von CH₄.

Molekül	exp.	ber.	Molekül	exp.	ber.
CH ₄	0.000	0.190	C ₂ H ₆	-0.200	0.519
C ₂ H ₄	-0.100	-0.196	CH ₃ F	2.800	2.127
CH ₂ F ₂	5.600	4.492	CHF ₃	8.280	7.257
CF ₄	11.000	10.503	CH ₃ CH ₂ F	0.200	0.571
CH ₃ CH ₂ F	2.400	2.516	CH ₃ CF ₃	1.100	0.639
CH ₃ CF ₃	7.600	7.574	CH ₃ OH	1.600	1.988
CH ₃ OCH ₃	1.400	1.927	H ₂ CO	3.300	2.690
CH ₃ CHO	0.600	-0.547	CH ₃ CHO	3.200	3.383
CH ₃ COCH ₃	0.500	0.570	CH ₃ COCH ₃	3.100	4.344
CH ₃ CHF ₂	0.660	0.627	CH ₃ CHF ₂	5.090	4.897
CF ₃ CF ₃	8.890	8.502	CH ₂ CHF	0.140	0.298
CH ₂ CHF	2.520	1.935	CH ₂ CF ₂	0.370	0.829
CH ₂ CF ₂	5.140	4.699	CHF ₂ CF ₂	2.910	3.448
CHF ₂ CF ₂	5.290	5.505	CF ₂ CF ₂	5.580	6.419
cyclo-C ₄ F ₆ (te) [a]	6.320	6.627	cyclo-C ₄ F ₆ (tr) [a]	3.920	4.177
cyclo-C ₄ F ₈	6.290	6.439	CF ₃ CHCH ₂	7.760	7.991
CF ₃ CHCH ₂	1.070	0.549	CF ₃ CHCH ₂	0.600	0.445
CF ₃ CF ₂ CF ₂	8.640	8.634	CF ₃ CF ₂ CF ₂	3.720	4.507
CF ₃ CF ₂ CF ₂	6.020	6.235			

[a] Siehe Text.

Symbol te und der dreibindige mit tr bezeichnet. Die erhaltene Anpassung ist mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.984$ und einer Standardabweichung von $\sigma = 0.56$ eV zufriedenstellend (Abb. 1). Die so ermittelten Parameter sind $c_1 = 20.4$ V, $c_2 = -5.6$ VÅ und $c_3 = 1.77$ eV. Diese Parameter

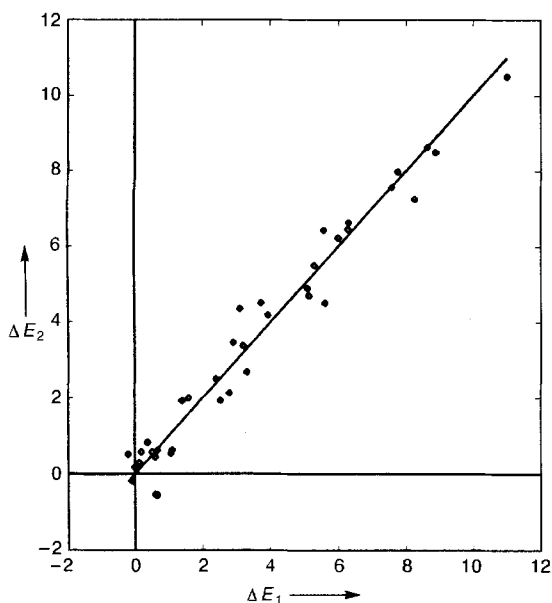


Abb. 1. Korrelation zwischen experimentell ermittelten (ΔE_1) und berechneten ESCA-C_{1s}-Verschiebungen (ΔE_2) in eV.

können zusammen mit den einfach aus Atomdaten zu berechnenden Partialladungen in Gleichung (38) verwendet werden, um die auf Methan bezogenen chemischen Verschiebungen von Kohlenstoffatomen relativ verlässlich vorherzusagen. Ähnliche Ergebnisse sind auf der Basis von weniger Daten auch schon von Gasteiger und Marsili^[94] erhalten worden, die einen partiellen Elektronegativitätsausgleich in den Bindungen verwendet haben, um die Partialladungen zu berechnen.

5.3. Protonenaffinitäten

Die Protonenaffinität PA einer Spezies M in der Gasphase ist definiert als die Enthalpie der Reaktion (39). Bei den meisten Systemen ist es schwierig, diese direkt zu messen. Dagegen sind relative Protonenaffinitäten leichter zugänglich. Auf der Grundlage der Messung einiger Absolutwerte konnten Lias et al.^[125] die „Absolut“-werte für mehr als 700 Verbindungen zusammenstellen. Da die Reaktionsenthalpie der Reaktion (39)



betragsmäßig der Energie der Assoziation zwischen einem Proton und einer Lewis-Base entspricht, erwarten wir im Fall von Aminen mit dem nichtbindenden Elektronenpaar am Stickstoff eine Korrelation mit den für dieses freie Elektronenpaar berechneten Orbital-Elektronegativitäten $\chi(-2)$ aus Gleichung (21). Wir haben die experimentellen Protonenaffinitäten für solche Systeme, bei denen das basische Zentrum ein freies Elektronenpaar am Stickstoff ist, mit den berechneten Orbital-Elektronegativitäten dieser zweifach besetzten Orbitale korreliert. Die einfache Korrelation (40), die wir gefunden haben, ist mit einem

$$PA = a + b\chi(-2) \quad (40)$$

Korrelationskoeffizienten von $r = 0.93$ und einer Standardabweichung von $\sigma = 27$ kJ mol⁻¹ hinreichend gut. In Tabelle 3 sind die PA- und $\chi(-2)$ -Werte zusammengefaßt. Die Parameter für Stickstoffbasen sind $a = 966$ kJ mol⁻¹ und $b = -59$ kJ mol⁻¹ V⁻¹. Es sei noch erwähnt, daß eine früher versuchte Korrelation mit den Partialladungen am Stick-

Tabelle 3. Protonenaffinitäten [kJ mol⁻¹] und Orbital-Elektronegativitäten [V] von Stickstoffbasen.

Molekül	PA	$\chi(-2)$	Molekül	PA	$\chi(-2)$
CH ₃ NH ₂	896	0.674	C ₂ H ₅ NH ₂	908	0.668
<i>n</i> -C ₃ H ₇ NH ₂	912	0.673	<i>n</i> -C ₄ H ₉ NH ₂	914	0.675
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ NH ₂	916	0.677	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ NH ₂	916	0.677
<i>n</i> -C ₇ H ₁₅ NH ₂	916	0.677	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ NH ₂	922	0.677
<i>i</i> -C ₃ H ₇ NH ₂	915	0.663	(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)NH	932	0.573
(CH ₃) ₃ N	942	0.503	(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)N	952	0.503
(C ₂ H ₅) ₂ NH	945	0.570	<i>tert</i> -C ₄ H ₉ NH ₂	924	0.659
<i>s</i> -C ₄ H ₉ NH ₂	922	0.667	<i>i</i> -C ₄ H ₉ NH ₂	915	0.676
(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅) ₂ N	962	0.502	(CH ₃) ₂ (<i>i</i> -C ₃ H ₇)N	961	0.512
(C ₂ H ₅) ₂ (<i>i</i> -C ₃ H ₇)NH	951	0.568	<i>tert</i> -C ₅ H ₁₁ NH ₂	930	0.663
<i>neo</i> -C ₅ H ₁₁ NH ₂	917.5	0.679	(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂	946	0.416
cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	925.5	0.681	(C ₂ H ₅) ₃ N	972	0.501
(CH ₃) ₂ (<i>tert</i> -C ₄ H ₉)N	971	0.502	(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ NH	963	0.566
(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ NH	952	0.578	(CH ₃) ₂ SiCH ₂ N(CH ₃) ₂	968	0.483
(C ₂ H ₅) ₂ (<i>n</i> -C ₃ H ₇)N	971	0.505	(CH ₃) ₂ (<i>neo</i> -C ₅ H ₁₁)N	962	0.512
(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ (C ₂ H ₅)N	984	0.500	(<i>tert</i> -C ₄ H ₉) ₂ NH	976	0.563
(<i>s</i> -C ₄ H ₉) ₂ NH	970	0.573	(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂ NH	956	0.584
(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ NH	956	0.583	CH ₂ FCH ₂ NH ₂	888	0.833
(CHF ₂)CH ₂ NH ₂	868	1.011	CF ₃ CH ₂ NH ₂	847	1.204
NC-CH ₂ NH ₂	826	1.281	CH ₃ N=NCH ₃	866	1.431
(CH ₃) ₂ N-NH ₂	920	1.094	F(CH ₂) ₃ NH ₂	911	0.736
CF ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂	881	0.879	HC≡CCH ₂ NH ₂	882	1.017
NC(CH ₂) ₂ NH ₂	866	0.905	NCCH ₂ NH(CH ₃)	862	1.089
H ₂ C=C(CH ₃)NH ₂	947	0.901	H ₂ C=CHCH ₂ NH ₂	903	0.768
H ₃ CC(H)=N(C ₂ H ₅)	932	0.905	CF ₃ CH ₂ NHCH ₃	878	1.026
CH ₂ (CN) ₂	735	4.055	H ₂ NNH ₂	856	1.279
NH ₃	835.5	0.819	<i>i</i> -C ₃ H ₇ CN	813	3.370
CH ₃ CN	788	3.415	ClCH ₂ CN	751	3.413
BrCN	746	3.480	CCl ₃ CN	735.5	3.714
ClCN	735	4.158	HCN	717	4.065
CF ₃ CN	695	4.948			

stoff nicht so gut war^[84], was auf einen bedeutenden Einfluß der Hybridisierung des Orbitals für das freie Elektronenpaar auf dessen Basizität hinweist. Sicherlich würden sich andere Parameter a und b für Nichtstickstoffatome als basische Zentren ergeben.

5.4. Bindungslängen

Die Struktur von Molekülen ist grundlegend für das Verständnis ihres Verhaltens. Dabei sind die Kernabstände und insbesondere die Bindungslängen von herausragender Bedeutung. Mehrere Vorschläge wurden gemacht, um Bindungslängen aus Atomdaten vorherzusagen. Einer der ersten und einfachsten Vorschläge von Pauling und Huggins^[126] ist die Beziehung (41), d. h. die Bindungslänge d_{AB} als Summe der ko-

$$d_{AB} = r_A + r_B \quad (41)$$

valenten Radien r_A und r_B zu berechnen. Dadurch ist die tertiäre Atomeigenschaft, der kovalente Radius eines Atoms, definiert. Die entsprechenden Werte lassen sich durch eine Korrelation vieler Bindungslängen mit Gleichung (41) ermitteln. Eine bessere Vorhersage von Bindungslängen wurde durch einen Vorschlag von Shomaker und Stevenson erreicht^[127] [Gl. (42)], bei

$$d_{AB} = r_A + r_B - \beta | \chi_A - \chi_B | \quad (42)$$

dem die Verkürzung der Bindung durch ionische Beiträge in Heterozweikernbindungen durch den Zusatzterm der Elektronegativitätsdifferenz multipliziert mit dem globalen Parameter β berücksichtigt wird. Dieser Vorschlag ist im Detail von Polansky und Derflinger^[128] untersucht worden. Sie schlugen mehrere Werte für den β -Parameter vor, je nach dem Bindungstyp. 1976 hat Sanderson^[54] vorgeschlagen, in Gleichung (41) Atomradien zu verwenden, die entsprechend (43) von der Partialladung der Atome abhängen. Wie in Gleichung (43) ange-

$$r = r^0 + b Q = r^0 + \left(\frac{\partial r}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q \quad (43)$$

deutet, kann dieser Ansatz als eine nach dem ersten Glied abgebrochene Taylor-Reihen-Entwicklung der Atomradien, die eine Funktion der Ladung sind, verstanden werden. Sanderson hat mit diesem Ansatz erstaunlich gute Ergebnisse erzielt, jedoch werden dabei zusätzlich zu den kovalenten Radien die ersten Ableitungen, d. h. die Parameter b , als tertiäre atomare Größen für jedes Atom benötigt. Um diese Verdoppelung der tertiären Atomparameter zu vermeiden, führen wir die Idee ein, daß der Parameter b , die partielle Ableitung des Atomradius nach der Ladung, von der „Weichheit“, d. h. der Inversen des atomaren Härteparameters η , abhängen sollte. Das ergibt Gleichung (44),

$$\left(\frac{\partial r}{\partial Q} \right)_{Q=0} = c_0 + c_1 \frac{1}{\eta} \quad (44)$$

wobei c_0 und c_1 globale Parameter sein sollten, die für alle Atome gleich sind. Weiterhin haben wir gefunden, daß es wichtig ist, unterschiedliche Radien je nach Hybridorbital zu verwenden. Damit erhalten wir für die Radien, die in Gleichung (41) verwendet werden sollten, den Ausdruck (45), wobei der Index A_i

$$r_{A_i} = r_{A_i}^0 + \left(c_0 + \frac{c_1}{\eta_{A_i}} \right) Q_A \quad (45)$$

das Orbital vom Hybridtyp i am Atom A bezeichnet. Verwendet man diese Radien in Gleichung (41) zusammen mit einem zusätzlichen Term, der den Einfluß der Coulomb-Anziehung oder -Abstoßung zwischen den Partialladungen auf die Bindungslänge berücksichtigt, erhält man (46) als Modell für die Bindungs-

$$d_{AB} = r_{A_i}^0 + r_{B_j}^0 + c_0 (Q_A + Q_B) + c_1 \left(\frac{Q_A}{\eta_A} + \frac{Q_B}{\eta_B} \right) + c_2 \frac{Q_A Q_B}{(\eta_A + \eta_B) d_{AB}} \quad (46)$$

längen, wobei für die Radien und Härten die Parameter der bindungsbildenden Orbitale zu verwenden sind. Mit dem letzten Term, mit dem die Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt wird, sind ein weiterer globaler Parameter, c_2 , und eine Nichtlinearität eingeführt worden. Glücklicherweise ist dieser Term im allgemeinen klein (jedoch wichtig), so daß es in der Regel hinreichend ist, für das d_{AB} im Nenner nur die Summe der kovalenten Radien, so wie sie durch Gleichung (45) gegeben sind, zu verwenden.

Die Längen von 543 Bindungen sind verwendet worden, um mit Gleichung (46) die Parameter zu bestimmen^[83], d. h. 51 kovalente Radien und die drei globalen Parameter c_0 , c_1 und c_2 . Die dazu verwendeten Daten stammten ausschließlich von spektroskopisch in der Gasphase untersuchten Strukturen^[129–132], da Kristallstrukturen auch durch Packungseffekte beeinflusst sind, die nicht Teil des Modells sind. Die Bindungslängen der homonuclearen zweiatomigen Moleküle H_2 und F_2 und der Alkalimetallmoleküle wurden bei der Regression nicht berücksichtigt, da sie stark von der Summe der kovalenten Radien abweichen, wahrscheinlich wegen der starken Coulomb-Abstoßung zwischen den Atomrümpfen oder den freien Elektronenpaaren, die in Gleichung (46) nicht berücksichtigt sind. Die erhaltene Regressionsgerade (Abb. 2) ist ausgezeichnet, mit einem Korrelationskoeffizienten r von 0.997, einer Standardabweichung σ von 0.028 Å und einem relativen Fehler von 1.3 %.

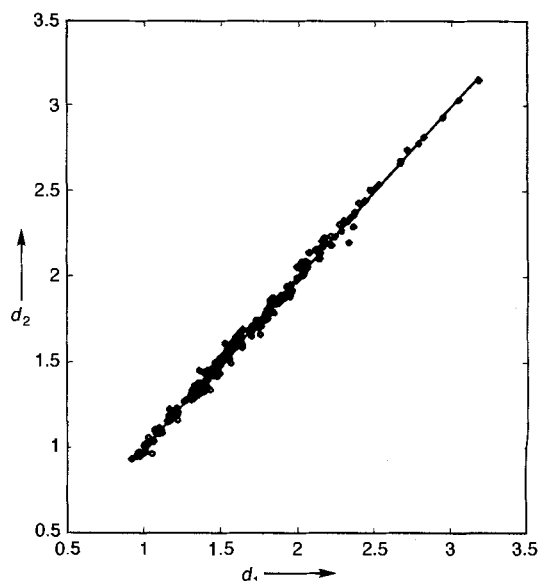


Abb. 2. Korrelation zwischen spektroskopisch bestimmten (d_1) und mit Gleichung (46) berechneten Bindungslängen (d_2) [Å].

Tabelle 4. Kovalente Atomorbitalradien in Å und die globalen Parameter c_0 , c_1 und c_2 [Gl. (46)].

Atom	Hybrid-orbital-typ	$r(A_i)$ [Å]	Atom	Hybrid-orbital-typ	$r(A_i)$ [Å]	Atom	Hybrid-orbital-typ	$r(A_i)$ [Å]
B ⁻	te	0.880	B	tr	0.831	B	di	0.831
B	di π	0.619	C	te	0.763	C	tr	0.747
C	tr π	0.664	C	di	0.710	C	di π	0.617
C	di π π	0.603	N	te	0.695	N ⁺	te	0.767
N	tr	0.686	N	tr π	0.601	N	di π	0.562
O	te	0.686	O	tr π	0.552	F	te	0.726
F	p	0.569	Na	p	1.793	Si	te	1.106
Si	p	1.002	P	te	1.018	P ⁺	te	1.022
P	te π	0.905	P	p	1.097	P	pe	1.006
S	oh	1.029	S	te	1.016	S	te π	0.883
S	p	1.023	S	p π	0.944	Cl	te	0.974
Cl	p	0.988	K	p	2.198	Ge	te	1.192
Ge	p π	1.082	As	p	1.220	Se	p	1.157
Se	p π	1.074	Br	te	1.084	Br	p	1.135
Rb	p	2.374	Sn	te	1.379	Sn	p π	1.278
Sb	p	1.394	Te	p π	1.275	I	te	1.284
I	p	1.338						
c_0 [Å e ⁻¹]		0.075	c_1 [V Å e ⁻²]		-0.844	c_2 [V Å ² e ⁻³]		14.558

Die erhaltenen kovalenten „Orbital“-radien sind zusammen mit den c -Parametern in Tabelle 4 aufgeführt. Man beachte dabei die unterschiedlichen kovalenten Radien für ein und dasselbe Atom, je nachdem welches Hybridorbital zur Bindungsbildung verwendet wird und ob es sich um Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindungen handelt. Mit den Daten aus Tabelle 4, den Orbitalhärten und -partialladungen ist es möglich, unter Verwendung von Gleichung (46) Bindungslängen mit einem Fehler von weniger als 2% vorherzusagen; setzt man nur die kovalenten Orbitalradien ein, ergeben sich Fehler von etwa 5%.

5.5. Kraftstoffkonstanten für Streckschwingungen

Der letzte, nichtlineare Term in Gleichung (46) für die Bindungslängen folgt aus einer VB-Analyse von Polanski und Derflinger^[128]. Deren Analyse ergab den Vorschlag, die Summe der kovalenten Radien durch einen Term, der von der Kraftkonstante abhängt, zu ergänzen und die Bindungslänge durch die Beziehung (47) anzunähern; dabei ist f_{AB} die Kraftkonstante für

$$d_{AB} = r_A^0 + r_B^0 - \frac{\lambda^2 e^2}{f_{AB} d_{AB}^2} \quad (47)$$

die Streckschwingung der Atome A und B. Wir erhielten den letzten Term in Gleichung (46), indem wir $-\lambda^2 e^2$ mit dem Produkt der Partialladungen, $Q_A \cdot Q_B$, identifizierten und die Kraftkonstante zu den Härteparametern η über (48) in Beziehung brachten. Hierbei ist c wieder ein globaler Parameter.

$$f_{AB} = c \frac{\eta_A + \eta_B}{d_{AB}} \quad (48)$$

Die Korrelation, die wir zwischen den experimentellen Kraftkonstanten für 65 Bindungen^[128] und den mit Gleichung (48) berechneten erhalten haben, ist in Abbildung 3 dargestellt. Der Korrelationskoeffizient r ist mit 0.98 hinreichend gut. Der globale Parameter in Gleichung (48) wurde zu $c = 0.5 \text{ mdyne V}^{-1}$ bestimmt, womit sich Kraftkonstanten in der Einheit mdyn Å^{-1}

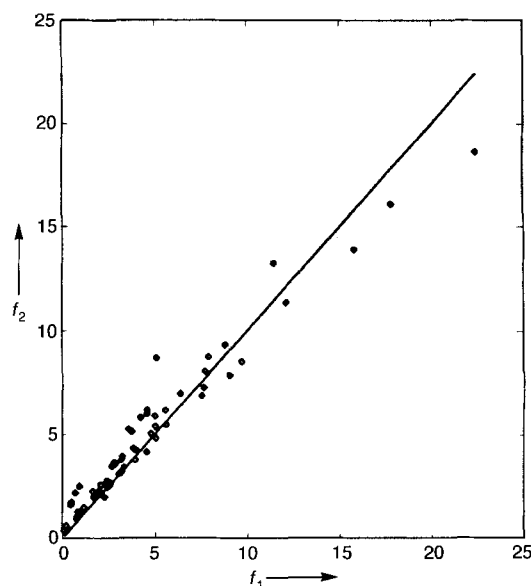


Abb. 3. Korrelation zwischen gemessenen (f_1) und berechneten Kraftkonstanten (f_2) in mdyn Å^{-1} für die Bindung A-B.

ergeben. Da sich Bindungsstreck-Kraftkonstanten experimentell nur schwierig und mit Unsicherheiten behaftet bestimmen lassen, kann die Beziehung (48) effektiv zur Interpretation von IR-Spektren herangezogen werden sowie als Grundlage in Kraftfeldern der Molekülmechanik^[83] dienen.

5.6. Bindungsdissoziationsenergien

Auf der Grundlage der ursprünglichen Definition der Elektronegativität von Pauling^[33] über die zusätzliche ionische Resonanzenergie ist ein Zusammenhang zwischen der Elektronegativität und der Bindungsdissoziationsenergie zu erwarten. Da die Orbital-Elektronegativitäten direkt aus atomaren spektroskopischen Daten bestimmt werden können, scheint es natürlich, diese Werte zur Vorhersage von Bindungsdissoziationsenergien zu verwenden. Wir haben so, indem wir die hergeleitete Beziehung (26) für die zusätzliche ionische Resonanzenergie verwendet haben, eine gute Anpassung mit der Beziehung (49)

$$D_{AB} = \frac{1}{2}(D_{AA} + D_{BB}) + c_3 \frac{(x_A - x_B)^2}{4(\eta_A + \eta_B)} + c_4 \frac{Q_A Q_B}{d_{AB}} \quad (49)$$

erhalten. Abgesehen von dem letzten Term, der den Beitrag der Coulomb-Anziehung oder -Abstoßung zu Bindungsenergie berücksichtigt, stimmt diese Beziehung mit Paulings ursprünglichem Vorschlag eng überein. Anhand der Modellansätze, die wir getestet haben^[83], haben wir herausgefunden, daß dieser Coulomb-Term wichtig ist, insbesondere wenn zwei identische Gruppen aneinander gebunden sind. Dies betrifft beispielsweise die N-N- oder die O-O-Bindung in Molekülen wie N_2H_4 bzw. H_2O_2 . In diesen Fällen wäre die zusätzliche ionische Resonanzenergie Null, während der Coulomb-Term recht groß sein kann.

Die Korrelation, die wir für 124 Bindungsdissoziationsenergien^[133] zwischen den experimentellen und den nach Gleichung (49) berechneten Werten erhalten haben, ist in Abbildung 4 dargestellt. Sie ist mit einem Korrelationskoeffizienten r von 0.987 recht gut. Die Standardabweichung, die sich zu

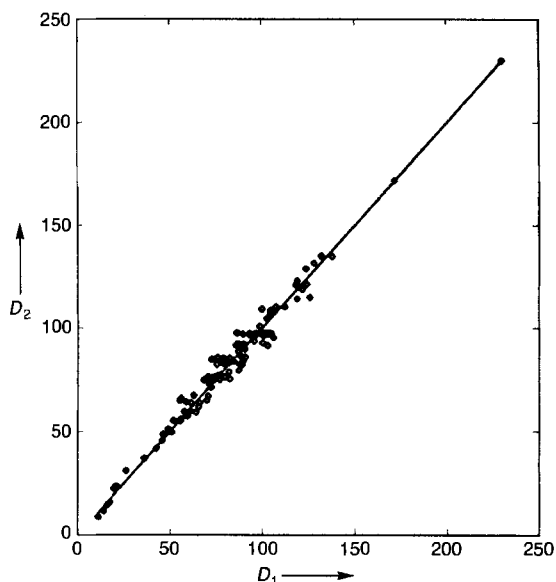


Abb. 4. Korrelation experimenteller (D_1) und berechneter Bindungsenergien (D_2) in kcal mol^{-1} für die Bindung A-B.

$\sigma = 5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ergab, ist für eine derart einfach formulierte Beziehung sehr befriedigend. Die tertiären Atomdaten, die Bindungsenergien der kovalenten Bindungen, die durch die Anpassung bestimmt wurden, sind in Tabelle 5 zusammen mit den Werten für die globalen Parameter c_3 und c_4 aufgeführt. Wieder sind diese Bindungsenergien spezifisch für den Hybridorbitaltyp, der zur Bindungsbildung verwendet wird. Die Unschärfen in den angegebenen Werten sind etwa 4 kcal mol^{-1} , außer für C(tr), für welches die statistische Anpassung einen Wert von $D_{AA} = 75.455$ ergab, was unsinnig niedrig ist. Der Grund für diese Abweichung kann sein, daß in dem zur Verfügung stehenden Datensatz nur vier C-H-Bindungen dieses Typs enthalten waren und von diesen waren drei Aldehyde, für die die C-H-Bindungsenergie recht niedrig angegeben war.

Es ist wichtig zu erkennen, daß die Korrekturterme, mit denen der ionische Beitrag zur Bindung berücksichtigt wird, und die, die Partialladungen enthalten – in Gleichung (49) für die Dissoziationsenergien und in Gleichung (46) für die Bindungslängen – allgemein klein sind, außer bei sehr stark ionischen Bindungen. Es ist daher häufig möglich, diese Beiträge zu erhalten, indem man mit chemischem Verständnis recht grob abgeschätzte Partialladungen verwendet, wodurch die Notwendigkeit für deren detaillierte Berechnung vermindert wird.

Tabelle 5. Bindungsenergien von homonuclearen Bindungen in kcal mol^{-1} e und die globalen Parameter c_3 und c_4 [Gl. (49)].

Atom	Hybrid-orbital-typ	D_{AA}	Atom	Hybrid-orbital-typ	D_{AA}	Atom	Hybrid-orbital-typ	D_{AA}
H	s	107.5	Li	s	33.0	C	te	85.6
C	tr	(103.)	C	tr π	174.9	C	di	139.2
C	di $\pi \pi$	235.8	N	te	778.2	O	p	46.9
F	p	49.7	Na	s	16.2	Si	te	75.9
P	p	57.3	S	p	63.2	Cl	p	62.2
K	s	10.6	Ge	te	62.4	Br	p	44.6
Rb	s	7.1	Sn	te	45.7	Sb	te	23.2
I	p	37.1						
$c_3 \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot \text{eV}} \right)$		18.51	$c_4 \left(\frac{\text{kcal} \cdot \text{Å}}{\text{mol} \cdot \text{e}^2} \right)$		-451.4			

6. Zusammenfassung

Wir haben einen Überblick über die Begriffe Orbital-Elektronegativität und -härte gegeben, die so häufig in der qualitativen Beschreibung der Chemie Verwendung finden, und konnten zeigen, wie die Elektronegativitätswerte und Härteparameter für die meisten interessierenden Atome aus primären Atomdaten erhalten werden können, d.h. aus atomaren spektroskopischen Daten, vorausgesetzt, man verwendet das Konzept von Atomorbitalen und Valenzzuständen. Durch Annahme des Elektronegativitätsausgleichs in einer Bindung wurde es möglich, die Partialladungen an den Atomen eines Moleküls zu bestimmen.

Mit den so berechneten Werten konnten vernünftige Korrelationen mit Moleküleigenschaften, wie ESCA-Daten und Protonenaffinitäten, erhalten werden. Durch das zusätzliche Einführen von tertiären Atomeigenschaften, wie kovalenten Radien und Bindungsenergien kovalenter Bindungen, war es möglich, einfache Modelle zu entwickeln, durch die mit erstaunlicher Verlässlichkeit Bindungslängen, Kraftkonstanten und Bindungsenergien vorhergesagt werden können. In diesen Ansätzen werden die Elektronegativitäts- und Härteparameter zusammen mit den daraus berechneten Partialladungen verwendet. Es ist erstaunlich und ermutigend, wie gut die experimentellen Daten durch diese einfachen Modelle nullter Ordnung wiedergegeben werden, obwohl die Abstoßung zwischen freien Elektronenpaaren sowie van-der-Waals- und Coulomb-Wechselwirkungen mit Nachbarn zweiter Ordnung noch nicht berücksichtigt sind. Dies könnte in molekülmechanikartigen Rechnungen getan werden, für die die Kraftfeldparameter zum großen Teil auf der Basis der hier vorgestellten Konzepte hergeleitet werden können. Solch ein Bemühen verspricht ein Kraftfeld, das verlässlich ist, obwohl es weit weniger Parameter enthält als die Kraftfelder, die heute verwendet werden, und – was ebenso wichtig ist – die meisten der Parameter sind auf Atomeigenschaften zurückgeführt, die für die freien Atome experimentell bestimmt werden können. Damit wird deutlich, daß die Moleküleigenschaften zu einem großen Teil durch die Eigenschaften der die Moleküle aufbauenden Atome geprägt sind, die Zusammenhänge müssen nur gefunden werden. Es ist zu hoffen, daß künftige umfangreiche Untersuchungen in dieser Richtung, bei denen eine viel größere Datenbasis Verwendung finden muß, noch mehr derartige Beziehungen ergeben werden und darüber hinaus eine Verfeinerung der vorgestellten Modelle, ohne sie unnötig zu komplizieren.

Die Autoren danken Udo Welz für die vielfältigen Hilfen beim Erstellen des Manuskriptes und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung der Arbeiten.

Eingegangen am 24. April 1995 [A 40]

- [1] R. McWeeny, *Coulsons Valence*, Oxford University Press, Oxford, 1979.
- [2] R. McWeeny, *Coulsons Chemische Bindung*, 2. Aufl., Hirzel, Stuttgart, 1984.
- [3] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1939.
- [4] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.
- [5] R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand, London, 1972.
- [6] R. J. Gillespie, *Molekülgeometrie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
- [7] J. Gerratt, D. L. Cooper, M. Raimondi in *Valence Bond Theory and Chemical Structure* (Hrsg.: D. J. Klein, N. Trinajstić), Elsevier, Amsterdam, 1990, S. 287.

- [8] H.-J. Werner, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, 69, 1.
- [9] R. Shepard, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, 69, 63.
- [10] B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, 69, 399.
- [11] J. A. Pople et al., *GAUSSIAN Series of Programs*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1990**.
- [12] W. M. Schmidt et al., *GAMES Users Guide*, Iowa State University, Ames, IA, **1990**.
- [13] H.-J. Werner, P. J. Knowles, *Users Manual for MOLPRO*, University of Sussex, Falmer, Brighton, Großbritannien, **1991**.
- [14] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.
- [15] A. D. Walsh, *Prog. Stereochem.* **1954**, 1, 1.
- [16] K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer, Berlin, **1975**; *Angew. Chem.* **1982**, 94, 852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 801.
- [17] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1970**; *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711.
- [18] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1972**.
- [19] J. Slater, *Phys. Rev.* **1929**, 34, 1293.
- [20] E. U. Condon, G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, Cambridge, **1953**.
- [21] J. H. V. Vleck, *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 20.
- [22] W. Moffitt, *Rep. Prog. Phys.* **1954**, 17, 173.
- [23] A. L. Companion, F. O. Ellison, *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 1.
- [24] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 782.
- [25] J. J. Berzelius, *Lehrbuch der Chemie, Band 1*, Arnoldsche Buchhandlung, Dresden, **1835**, S. 163 (übersetzt von F. Wöhler).
- [26] L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9003.
- [27] L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1510.
- [28] J. Hinze, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1968**, 93, 448.
- [29] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, Harper & Row, New York, **1978**.
- [30] "Electronegativity": *Struct. Bonding (Berlin)*, **1987**, 66.
- [31] V. P. Spiridonov, V. M. Tatevskii, *Zh. Fiz. Khim.* **1963**, 37, 994, 1236, 1583, 1973, 2174.
- [32] V. M. Tatevskii, V. P. Spiridonov, *Zh. Khim.* **1964**, 39, 1284.
- [33] L. Pauling, D. M. Yost, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1932**, 18, 414.
- [34] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3570.
- [35] L. Pauling, J. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 1450.
- [36] W. Moffitt, *Proc. R. Soc. London A* **1950**, 202, 548.
- [37] A. D. Walsh, *Discuss. Faraday Soc.* **1947**, 2, 18.
- [38] H. Hotop, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1975**, 4, 539.
- [39] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, National Bureau of Standards, Washington, DC, **1959**, Band I–III und Nachträge.
- [40] H. O. Pritchard, H. A. Skinner, *Chem. Rev.* **1955**, 55, 745.
- [41] J. G. Malone, *J. Chem. Phys.* **1933**, 1, 197.
- [42] W. Gordy, *Phys. Rev.* **1946**, 69, 130.
- [43] W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **1946**, 14, 305.
- [44] M. Haissinsky, *J. Phys. (Paris)* **1946**, 7, 7.
- [45] M. Haissinsky, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1949**, 46, 298.
- [46] M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4123.
- [47] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 5, 264.
- [48] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1930**, 36, 57.
- [49] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 542.
- [50] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 5, 269.
- [51] R. T. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4792.
- [52] R. T. Sanderson, *J. Chem. Educ.* **1952**, 29, 539.
- [53] R. T. Sanderson, *J. Chem. Educ.* **1954**, 31, 2, 238.
- [54] R. T. Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy*, Academic Press, New York, **1976**.
- [55] W. Gordy, *Phys. Rev.* **1946**, 69, 604.
- [56] R. T. Sanderson, Gordy, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 272.
- [57] W. Gordy, J. O. Thomas, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 439.
- [58] S. J. Li, *Acta Chim. Sin. (Engl. Ed.)* **1957**, 23, 234.
- [59] X.-H. Gao, *Acta Chim. Sin. (Engl. Ed.)* **1961**, 27, 190.
- [60] J. C. Phillips, *Covalent Bonding in Crystals, Molecules and Polymers*, University of Chicago Press, Chicago, IL, **1969**.
- [61] S. John, A. N. Bloch, *Phys. Rev. Lett.* **1974**, 33, 1095.
- [62] G. Simon, M. E. Zandler, E. R. Talaty, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7869.
- [63] P. R. Wells, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1968**, 6, 111.
- [64] C. Mande, P. Deshmukh, *J. Phys. B* **1977**, 10, 2293.
- [65] N. Inamoto, S. Masuda, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3287.
- [66] N. Inamoto, S. Masuda, K. Tori, Y. Yoshimura, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4547.
- [67] R. J. Boyd, G. E. Markus, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 3585.
- [68] Y. H. Zhang, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3886.
- [69] S. M. William, W. F. Reynolds, R. W. Taft, R. D. Topsom, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 959.
- [70] H. C. Yuan, *Acta Chim. Sin. (Engl. Ed.)* **1964**, 30, 341.
- [71] Y.-R. Luo, S. W. Benson, *Acc. Chem. Res.* **1962**, 25, 375.
- [72] R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys.* **1949**, 46, 497.
- [73] J. Hinze, *Phys. Chem.* **1970**, 5, 173.
- [74] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie, Band 2*, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**, S. 118.
- [75] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 801.
- [76] R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4049.
- [77] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1988**, 163, 305.
- [78] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512.
- [79] R. P. Iczkowski, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3547.
- [80] J. Hinze, M. A. Whitehead, H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 148.
- [81] D. Bergmann, J. Hinze, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, 66, 145.
- [82] "Chemical Hardness": *Struct. Bonding (Berlin)* **1993**, 80.
- [83] D. Bergmann, Dissertation, Universität Bielefeld, **1992**.
- [84] D. Bergmann, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **1985**.
- [85] J. Hinze, H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 540.
- [86] J. Hinze, H. H. Jaffé, *Can. J. Chem.* **1963**, 41, 1315.
- [87] S. G. Bratsch, *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 34.
- [88] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 734.
- [89] A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 17, 215.
- [90] R. T. Sanderson, *Science* **1951**, 114, 670.
- [91] R. T. Sanderson, *Polar Covalence*, Academic Press, New York, **1983**.
- [92] J. Hinze, Dissertation, University of Cincinnati, OH, **1962**.
- [93] J. Gasteiger, M. Marsili, *Tetrahedron* **1980**, 36, 3219.
- [94] siehe Lit. [93].
- [95] R. T. Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy*, Academic Press, New York, **1987**.
- [96] R. F. Nalewajski, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 944.
- [97] W. J. Mortier, S. K. Ghosh, S. Shankar, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4315.
- [98] W. J. Mortier, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, 66, 145.
- [99] T. K. Ghanty, S. K. Ghosh, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 6512.
- [100] T. K. Ghanty, S. K. Ghosh, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1992**, 276, 83.
- [101] C. Altona, D. H. Faber, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1974**, 45, 1.
- [102] "The Consistent Force Field: A Documentation": S. R. Niketic, K. Rasmussen, *Lect. Notes Chem.* **1977**, 3.
- [103] "Bonding Forces": O. Ermer, *Struct. Bonding (Berlin)* **1976**, 27, 163.
- [104] "Molecular Mechanics": U. Burkert, N. L. Allinger, *ACS Monogr.* **1982**, 177.
- [105] N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1976**, 13, 1.
- [106] "Potential Energy Functions in Conformational Analysis": K. Rasmussen, *Lect. Notes Chem.* **1985**, 37.
- [107] E. M. Engler, J. D. Andose, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 8005.
- [108] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8551.
- [109] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833.
- [110] R. E. Christoffersen, K. A. Baker, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, 8, 4.
- [111] K. Jug, *Theor. Chim. Acta* **1971**, 23, 183.
- [112] K. R. Roby, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 81.
- [113] R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, 42, 33.
- [114] M. Yanez, R. F. Pople, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 34, 641.
- [115] F. L. Hirsfeld, *Theor. Chim. Acta* **1977**, 44, 129.
- [116] P. Politzer, R. R. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6451.
- [117] D. L. Grier, J. A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3556.
- [118] R. Daudel, *C. R. Hebd. Seance Acad. Sci.* **1953**, 237, 601.
- [119] S. Srebnik, R. Paunz, H. Weinstein, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 32, 420.
- [120] R. G. A. R. MacLagan, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, 8, 114.
- [121] R. F. W. Bader, P. M. Beddall, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 3320.
- [122] "Atoms in Molecules, A Quantum Theory": R. F. W. Bader, *Int. Ser. Monogr. Chem.* **1990**, 22; *Angew. Chem.* **1994**, 106, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 620.
- [123] J. Meister, W. H. E. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 8245.
- [124] U. Gelius, *Phys. Scr.* **1974**, 9, 133.
- [125] S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, 13, 695.
- [126] L. Pauling, M. L. Huggins, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **1934**, 87, 205.
- [127] V. Shomaker, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 37.
- [128] O. E. Polansky, G. Derflinger, *Theor. Chim. Acta* **1963**, 1, 308.
- [129] Landoldt-Boernstein, *Structure Data of Free Polyatomic Molecules, Vol. II/7, New Ser.*, Springer, Berlin, **1976**.
- [130] Landoldt-Boernstein, *Structure Data of Free Polyatomic Molecules, Vol. II/15, New Ser.*, Springer, Berlin, **1987**.
- [131] F. J. Lovas, E. Tiemann, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1974**, 3, 609.
- [132] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, NJ, **1950**.
- [133] E. R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 68. Aufl., CRC, Boca Raton, FL, **1988**.