



# Ein Molekül, zwei Atome, drei Ansichten, vier Bindungen?\*

Sason Shaik,\* Henry S. Rzepa\* und Roald Hoffmann\*

Was könnte einfacher sein als  $C_2$ , ein wohlbekanntes zweiatomiges Molekül mit der zweitstärksten homonuklearen Bindung (bezüglich Atomisierung)? Nun, es stellt sich heraus, dass dieses Molekül – wie der vorliegende Dialog zeigt – in einem Mikrokosmos viele Fragen zur chemischen Bindung vereint, die (auf kreative Art) Chemiker beschäftigen. Alles begann, als einer der Autoren zwei lebhaft Artikel zur Bindung in  $C_2$  publizierte. Ein zweiter Autor wurde einbezogen, als er in einem Blog (etwas Neomodisches in der Chemie) über ein isoelektronisches Molekül schrieb. Mehrere Arbeiten des dritten Autors, dessen Lieblingsmolekül dieses seit mehreren Jahrzehnten ist, wurden in beiden Beiträgen ignoriert – und wie Sie sich vorstellen können, beschwerte er sich irgendwann. In dem engagierten Austausch, der daraufhin erfolgte, diskutieren die Autoren Multikonfigurationszustände, eine Vierfachbindung zwischen Hauptgruppenelementen, Mullikens Voraussicht, die Nützlichkeit von Valenzstruktur-Ansichten, anorganische Strukturen die jenes kleine organische Stück beinhalten, was ein Diradikal ausmacht, die Irrelevanz von Atomisierungsenergien bezüglich Reaktivität und thermodynamischer Stabilität, und vieles mehr. Es ist erstaunlich, wie viel Hitze (und Licht) von einem einfachen Molekül erzeugt werden kann, dessen Spektrum wir alle gesehen haben, aber welches Sie nie in einer Ampulle in der Hand halten werden.

**Roald:**  $C_2$  ist eines meiner Lieblingsmoleküle, denn dieses zweiatomige Molekül verkörpert viele der fundamentalen Fragen in der Chemie.

Keiner von uns hat je eine Flasche von  $C_2$  in der Hand gehalten. Aber... jeder von uns hat  $C_2$  in Aktion gesehen – die herrliche blaue Farbe in heißen Flammen von Kohlenwasserstoffen rührt zum Großteil von Emissionen angeregter  $C_2$ -Moleküle her, in ihrem Übergang zu Asche oder  $CO_2$  (OH- und CH-Emissionen tragen ebenfalls zu dieser Farbe bei).

Wie auch immer, ich bin allem Neuem  $C_2$  gegenüber aufgeschlossen. Ich sah einen Artikel von meinen Freunden, Sason Shaik und Philippe Hiberty, zusammen mit vier Mitautoren.<sup>[1]</sup>

**Sason:** Mir war nie bewusst, dass solch ein kleines Molekül so viel Leidenschaft hervorrufen könnte, Roald. Wir benannten unseren Artikel „Bindungsrätsel im  $C_2$ -Molekül: eine Valenzstruktur-Untersuchung“ [„Bonding Conundrums in the  $C_2$  Molecule: A Valence Bond Study“]. Ich fand es schon immer merkwürdig, dass  $C_2$  angeblich durch zwei hängende  $\pi$ -Bindungen gebunden sein sollte, die wie zwei Hälften eines Sandwiches mit nichts in der Mitte in der Luft schwebten. Ihr könnt diese Beschreibung, die auf naiver Abzählung der Bindungsordnung beruht, immer noch in Lehrbüchern finden.<sup>[2]</sup>

**Henry:** Nicht so schnell Sason, Du springst mitten in das Problem hinein, und niemand weiß, wovon Du eigentlich sprichst!

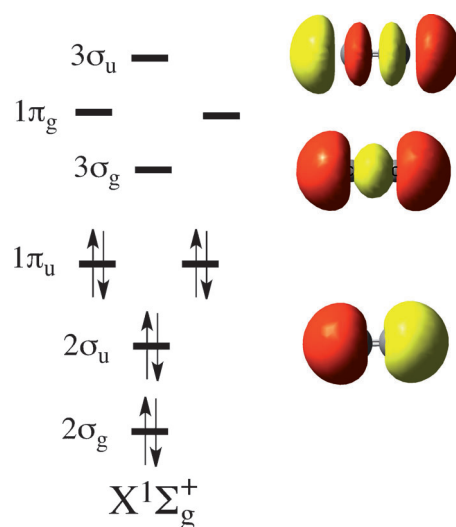
**Roald:** Darf ich den Hintergrund erhellen?

**Sason:** Wie könnte ich Dich davon abhalten?

**Roald:** Ich mag die Dinge einfach. Die Zustände von  $C_2$  kommen von der Besetzung der sogenannten kanonischen Molekülorbitale.

**Sason:** Ganz so einfach ist es nicht.

**Roald:** Du wirst Deine Chance bekommen, Sason, uns zu erklären warum nicht. Hier sind die MOs eines jedweden zweiatomigen homonuklearen Moleküls; jeder kennt sie (Abbildung 1).



**Abbildung 1.** Die Valenz-Molekülorbitale von  $C_2$ . Die Energieachse ist schematisch; der Abstand insbesondere zwischen  $3\sigma_g$  und  $1\pi_u$  ist klein;  $1\sigma_g$  und  $1\sigma_u$ , die in dieser Darstellung fehlen, sind Kombinationen der  $1s$ -Orbitale.

[\*] Prof. Dr. S. Shaik  
Institute of Chemistry and The Lise Meitner-Minerva Center for Computational Quantum Chemistry  
Hebrew University of Jerusalem, 91904, Jerusalem (Israel)  
E-Mail: sason@yfaat.ch.huji.ac.il

Prof. Dr. H. S. Rzepa  
Department of Chemistry, Imperial College London  
South Kensington Campus, London, SW7 2AZ (UK)  
E-Mail: h.rzepa@imperial.ac.uk

Prof. Dr. R. Hoffmann  
Baker Laboratory, Department of Chemistry and Chemical Biology  
Cornell University, Ithaca, NY 14853-1301 (USA)  
E-Mail: rh34@cornell.edu

[\*\*] Wir danken Don Truhlar, Eugen Schwarz, Phil Shevlin, Philippe Hiberty, David Danovich und Dasari Prasad für hilfreiche Kommentare sowie Catherine Kempf für Hilfe bei der Anfertigung des Manuskripts.

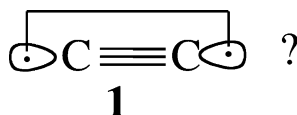
In  $C_2$  besetzen acht Valenzelektronen die vier niedrigsten MOs. Aber... die Zustände  $3\sigma_g$  und  $1\pi_u$  müssen energetisch sehr nah beieinander liegen<sup>[3]</sup> – der niedrigste Triplett-Zustand des Moleküls, erzeugt durch die Anregung eines Elektrons von  $1\pi_u$  nach  $3\sigma_g$ , liegt nur  $716\text{ cm}^{-1}$  ( $2\text{ kcal mol}^{-1}$ ) über dem Grundzustand.<sup>[4]</sup>

**Henry:** Das dadurch vermittelte Bild der Bindung, das Sason stört, ist die Annahme, dass  $2\sigma_g$  bindend ist,  $2\sigma_u$  antibindend, und damit die Besetzung von beiden Orbitalen insgesamt eine Bindung von null ergibt. Und mit vier Elektronen im  $1\pi_u$  hat man netto eine  $\pi$ -Doppelbindung. Ohne  $\sigma$ -Bindung.

**Sason:** Es interessiert mich mehr als dass es mich stört. Und es stecken eine ganze Menge Annahmen hinter der „Anregung“ eines Elektrons von  $1\pi_u$  nach  $3\sigma_g$ .

**Roald:** Das werden wir noch herausfinden, oder? Aber zumindest ist jetzt der Hintergrund ausgebreitet. Und ich habe meinen Anteil Lehre eingebracht.

**Sason:** Um zu meiner Geschichte zurückzukommen – in jenem ersten Artikel haben wir uns, als Valenzstruktur-Anhänger (auf Englisch „valence bond“, oder VB), mit Wei Wu zusammengetan, um zu überprüfen ob VB-Rechnungen diese schwebenden  $\pi$ -Bindungen reproduzieren können. Und auch, um einige seltsame Zacken in Potentialenergiekurven auszumerzen, die von angeblich guten Ab-initio-Rechnungen stammten. Aus 78 VB-Strukturen schlussfolgerten wir, dass das Molekül am besten als dreifach gebundene Struktur beschrieben ist. Obwohl wir einen Singulett-Zustand erhielten, in dem alle acht Elektronen gepaart waren, haben wir in jenem Artikel von 2011 die Anwesenheit des vierten Elektronenpaares übersehen. Lasst es mich also hier (**1**), vorerst, mit einem Fragezeichen versehen.



Wir konzentrierten uns auch zu sehr auf Paper mit sehr akkuraten Rechnungen von  $C_2$ , und übersahen daher viele interessante Arbeiten. Zum Beispiel übersahen wir Roalds Beiträge zu  $C_2$  und den Festkörper-Carbiden, und wir übersahen ein Paper von Paul Schleyer et al., wo die Autoren über eine mögliche Vierfachbindung in  $C_2$  nachdachten. Ich werde später auf Pauls Arbeit zurückkommen.

Nach einer gewissen Zeit widmeten wir unsere Aufmerksamkeit jenem vierten Elektronenpaar und seinem potenziellen Beitrag zur Bindung in  $C_2$ . Als wir diese spannendere Untersuchung von  $C_2$  begannen, wurden wir auf das Blog von Henry Rzepa verwiesen.<sup>[5]</sup> Henry ist bei uns, er schreibt Blogbeiträge. Er ist davon überzeugt, dass Blogs in der Zukunft ein wichtiges Instrument zur Vermittlung von Wissenschaft sein werden, und ich sah das damals noch nicht (ironischerweise sitze ich inzwischen im Editorial Board der Blog-Zeitschrift *Computational Chemistry Highlights*<sup>[6]</sup>). Aber, da wir beide Bindungen lieben, gab Henry niemals auf, mich auf sein Blog hinzuweisen. In diesem speziellen Fall argumentierte er mit seinen Lesern über Vierfachbindungen in  $CN^+$ .

**Henry:** Ich habe das Glück, mich jede Woche mit Gruppen von bis zu acht jungen und aufmerksamen Geistern zu treffen, in was wir hier „Undergraduate Tutorials“ nennen. Oftmals fragen sie mich aus heiterem Himmel ganz unerwartete Dinge. Und so war es am 16. Dezember 2010. Ich hatte versucht, ihnen zu erklären, warum das Nitryl-Kation  $NO_2^+$  ein weitverbreiteter Reaktant für aromatische elektrophile Substitutionsreaktionen ist, während es das „Cyan“-Kation,  $CN^+$ , nicht ist. Man beginnt diese Diskussion (dies waren „frische“ Studenten, erst zwei Monate an der Uni), indem man nach einem Freiwilligen fragt, der die VB-Struktur dieser Spezies zeichnen soll.  $NO_2^+$  kam schnell richtig heraus, aber als Gruppe grübelten wir recht lange über  $CN^+$ .

**Roald:**  $CN^+$ ? Henry, wie bist Du überhaupt auf so ein seltsames Molekül gestoßen?

**Henry:** Es ist nicht so seltsam, wie Du denkst.  $CN^+$  ist Bestandteil einiger organischer Reaktionen<sup>[7]</sup> und Du kannst es in Kometschweifchen finden.<sup>[8]</sup>

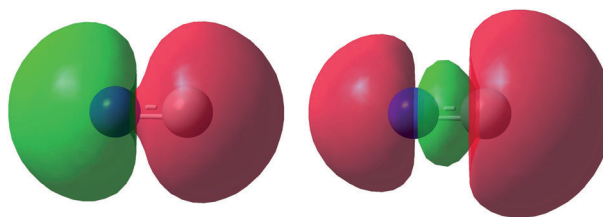
An jenem Abend entschied ich mich, einige meiner Gedanken in meinem Blog zusammenzufassen, mit dem Hintergedanken dass die neugierigeren Studenten weitere Fragen zu diesem Tutorial haben könnten (ich hatte mich darin verbissen, weil ich über die Finkelstein-Reaktion geschrieben hatte, was sich als mein bis dato populärster Blogbeitrag herausstellte).<sup>[9]</sup>

**Roald:** Das Besondere an Henrys Blog ist, dass es nicht nur aus Worten besteht. Zuerst macht er, was ich all meinen Doktoranden empfehle – ihr habt ein Programm, um Gottes Willen nutzt es, spielt damit herum, macht eine Rechnung zu allen kleinen Problemen, die etwas mit eurer Aufgabenstellung zu tun haben. Lernt von diesen Rechnungen. Sie sind so einfach! Henry macht genau das. Und er mag Grafiken, daher sind seine Einträge Gesamtkunstwerke, in denen man eingeladen ist, sich in einer Grafik zu vertiefen, oft auf mehreren Ebenen, oder auch einer Animation.

**Henry:** Vielen Dank, Roald! Als ich am 16. Dezember nach Hause kam, tat ich genau das, steckte  $CN^+$  in das Spielzeug (sorry, das Programm). Und dachte über eine Vierfachbindung in diesem Molekül nach. Das HOMO dieses Moleküls, aus einer naturgemäß recht naiven MO-Rechnung, ist von entartetem  $\pi$ -Typ.

**Roald:** Es freut mich, dass das MO-Diagramm aus Abbildung 1 für etwas gut ist.

**Henry:** Sogar für heteronukleare Moleküle! Das MO, das mir ins Auge fiel, war das HOMO–2 (ich zeige es links in Abbildung 2), denn es ist die antibindende Kombination, die vom Überlapp der  $2s$ -AOs stammt, mit gehöriger Einmischung der  $2p_z$ -AOs (wobei  $z$  die Molekülachse ist).



**Abbildung 2.** Das HOMO–2 (links) und das LUMO (rechts) von  $CN^+$ , im Rahmen eines einfachen MO-Bildes.

**Sason:** Es stammt vom  $3\sigma_g$  des homonuklearen Pendants (siehe Abbildung 1).

**Henry:** Ja. Der Knoten, der zwangsläufig bei dieser Kombination auftreten muss, scheint vom Mittelpunkt der Bindung abgewandert und sich am Stickstoffatom eingenistet zu haben. Da es schwierig sein kann, ein Gefühl für diesen Sachverhalt aus einer (statischen) Darstellung wie in Abbildung 2 links zu bekommen, habe ich in meinem Blog drehbare Orbitaloberflächen eingeführt, um den Forscherdrang meiner Leser zu befriedigen, und sie sind dazu angehalten, das selbst auszuprobieren (ich habe der Rechnung auch einen DOI-artigen Verweis<sup>[10]</sup> gegeben, falls jemand nach Details zu der Rechnung selbst sucht).

Nun, jenes Orbital sah mir nicht sehr antibindend aus. Es schien möglich, dass es den positiven Beitrag der bindenden Kombination nicht vollständig negieren würde, und die Konsequenz wäre eine Bindungsordnung höher als zwei. Das LUMO (Abbildung 2 rechts) resultiert vom gleichphasigen Überlapp der 2p-AOs, und jeder (Multireferenz-)Beitrag aufgrund einer Besetzung dieses Orbitals muss ebenfalls die Bindungsordnung erhöhen.

**Sason:** Es stellte sich als glückliche Fügung heraus, ein Treffen gleichartiger Geister. Während unsere Gruppe ihre Untersuchung von  $C_2$  fortsetzte, nunmehr mit der vierten Bindung im Mittelpunkt, zeigte Henrys Blog, dass es möglicherweise viele andere Moleküle, isoelektronisch zu  $C_2$ , geben könnte, die alle potenziell durch Vierfachbindungen gebunden sind. Es war eine Erleichterung, dass wir mit unserer „verrückten“ Idee nicht alleine waren, und daher machte es Sinn, ihn in dieser zweiten Studie einzubeziehen.

**Roald:** So sollte Wissenschaft funktionieren – jemand bringt Dir eine gute Idee, und Du beziehst ihn als Coautor ein.

**Sason:** Wir bezogen Henry mit ein, und wir zweifelten niemals an dieser Entscheidung.

**Henry:** Wissenschaft in Kollaborationen bezieht oftmals Leute aus „left field“ mit ein, oder aus einer unerwarteten Richtung, die Du selbst nicht verfolgt hättest. Ich hatte andere Methoden zur Beschreibung von Bindungen untersucht, z.B. den ELF-Deskriptor. Aber es wurde klar, dass diese es nicht wirklich erlaubten, die einzelnen Komponenten einer Bindung auseinanderzunehmen. Ich emailte Sason (er und ich hatten zuvor Emails über sein Konzept der Ladungstransferbindungen ausgetauscht, angewandt auf [1.1.1]-Propellan<sup>[11]</sup>), wohlwissend dass seine Gruppe Experten in VB-Theorie waren, und fragte ihn nach seiner Meinung über meinen Blog-Eintrag.<sup>[5]</sup> Ich hatte komplett versagt, die Verbindung zwischen  $CN^+$  oder  $C_2$  und [1.1.1]-Propellan zu sehen, meine Denkprozesse dazu waren in zwei verschiedenen Schubladen untergebracht (und offensichtlich war ich nicht Querdenker genug). Ich hatte keine Ahnung, dass Sason und seine Gruppe schon dort angekommen waren! Aber dazu befragt man Kollegen, um Verbindungen herzustellen.

**Roald:** Henry, ich mag Deine Blogs sehr, aber... ist das einfach Dein Versuch, die ach so freundlichen Kommentare der Gutachter zu vermeiden?

**Henry:** Dazu gibt es zwei Ansichten. Gutachter von Artikeln sind anonym, und es gibt letztlich keinen Weg herauszufinden, von welchen Faktoren ihre Kommentare beeinflusst werden. Blogs können ebenfalls Kommentare hervorrufen;

eine Anzahl meiner Einträge hat weit mehr Kommentare als jeder Peer-Review-Artikel. Die meisten Kommentatoren sind freundlich (nicht zuletzt weil sie nicht anonym sind), und oftmals ist der Charakter des sich anschließenden Dialogs konstruktiver und positiver als das anonyme System.

**Roald:** Interessant, denn das ist *nicht*, was man gewöhnlich in den Kommentaren zu YouTube-Videos oder in Internet-Threads findet. Dort wird ein Haufen Gift verspritzt; vielleicht weil Identitäten verschleiert sind. Aber Du hast recht – Blogs initiieren Konversation, Artikel in Zeitschriften oftmals nicht.

**Sason:** Meine Herren, ihr gebt euch Abschweifungen hin... Lasst uns zu unserem Molekül zurückkommen. In unserem zweiten Artikel<sup>[12]</sup> (derjenige mit Henry) fanden wir in der Tat, dass die Kohlenstoffatome im Grundzustand von  $C_2$  durch eine vierte Bindung gebunden sind, eine schwache „invertierte“ Bindung, mit einer Stärke von  $12\text{--}17\text{ kcal mol}^{-1}$ . Das war ein Sieg für das Lewis-Modell gepaarter Elektronen. Lasst mich auch anmerken, dass ich Chemievorlesungen für Geisteswissenschaftler gehalten habe, und letztes Jahr kam einer an die Tafel und zeichnete  $C_2$  mit vier Bindungen. Als er das tat, dachte ich mir, „lern von den Kindern“.

**Roald:** Frei nach Matthäus 21:16.

**Henry:** Der Psalm 8:2 zitiert.

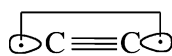
**Sason:** Ich bezweifle, dass der Student Matthäus oder die Psalmen gelesen hatte, aber sicherlich, er wandte Lewis' Idee an, die ja so einfach anzuwenden ist! Sie macht das Konzept einer Bindung so klar.

So, und nun entferne ich das Fragezeichen von Struktur 1.

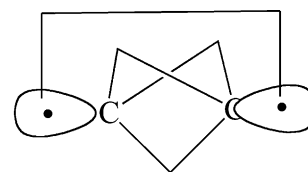
**Roald:** Halt, halt. Es gab nicht den Hauch einer vierten Bindung in Deinem ersten Artikel zu diesem Molekül.

Versetze Dich einmal für einen Moment in einen Betrachter von außen, und wie sich die Situation für ihn darstellt – einen organischen Chemiker, der um Verständnis ringt. Hier sind drei moderne Meister der Valenzstrukturtheorie – Sason Shaik, Philippe Hiberty und Wei Wu. Sie schreiben ein gründliches Paper über  $C_2$  und finden nur eine Dreifachbindung. Dann schreiben sie ein zweites Paper und plötzlich sehen sie eine vierte Bindung. Wenn die Experten eine Bindung nicht beim ersten Mal vor ihrer Nase sehen, wie sollen normale Chemiker sie sehen?

**Sason:** Du hast recht. Wir haben sie übersehen, weil wir uns an der Frage der schwebenden Doppelbindung aufhingen, und an den technischen Schwierigkeiten, eine vernünftige Potentialenergieoberfläche für  $C_2$  zu bekommen. Ich denke, der Grund warum die vierte Bindung ursprünglich ignoriert wurde, war die „invertierte“ Beziehung zwischen den sp-Keulen am Kohlenstoff (siehe 2). Aber die Untersuchung<sup>[11]</sup> der invertierten Bindung in [1.1.1]-Propellan hat uns eine wertvolle Lektion erteilt, nämlich dass invertierte Bindungen (siehe 3) eine signifikante Bindungsenergie haben können.



2



3

Die [1.1.1]-Propellan-Geschichte ließ mich über die Möglichkeit von Vierfachbindungen nachdenken, und ich schlug meinen Mitautoren vor, dass wir die Bindungsenergie der invertierten Bindung in  $C_2$  berechnen sollten. Valenzstrukturtheorie (VB-Theorie) kann Dir jene nette Größe liefern, die wir In-situ-Bindung nennen, und sie tut dies für jede einzelne Elektronenpaar-Bindung. Aber das Problem ist, dass wenige Leute an VB-Theorie glauben, und daher sagte ich zu meinem Mitarbeiter David, lass uns eine Full-Configuration-Interaction(FCI)-Rechnung machen. Ich bin mir nicht sicher, ob ihr jemals den Output einer FCI-Rechnung studiert habt. Er sieht aus wie ein Telefonbuch. Ich habe von Roald gelernt, Outputs zu lesen.

**Roald:** Oh, das waren die guten alten Zeiten, Sason. Heutzutage weiß niemand mehr, wie man ein Orbital von der Wellenfunktion ausgehend zeichnet.

**Sason:** Du musst immer unterbrechen, Roald; einmal ein Lehrer, immer ein Lehrer, nehme ich an. Wie auch immer, nach einer gründlichen Analyse war mir klar, dass wir die FCI-Wellenfunktion in eine verallgemeinerte VB(GVB)-Wellenfunktion mit vier Elektronenpaaren transformieren konnten. Lewis, wo auch immer er jetzt ist, muss sehr glücklich sein. Der Geisteswissenschaftler, der das vierfach gebundene  $C_2$  zeichnete, wäre bestimmt entzückt, dass seine Anwendung der Elektronenpaar-Idee, die er an die Tafel schrieb, in der Tat korrekt und für viele Chemiker aufregend/besorgniserregend ist.

**Roald:** Okay, aber ich wünschte Du hättest es einfach zugegeben und in einfache Worte verpackt, à la „Wir haben eine Untersuchung zu  $C_2$  publiziert. Aber wir haben dort etwas übersehen, die Möglichkeit einer vierten Bindung. Wir hätten es nicht übersehen sollen, denn Henry hatte davon gesprochen, und Paul Schleyer hatte einen interessanten Artikel darüber geschrieben. Jetzt haben wir uns das Molekül noch einmal angeschaut, und Menschenskind, diese Herren haben nicht ganz Unrecht. Oder vielmehr, es ist komplizierter als wir oder sie uns gedacht hatten...“

**Sason:** Roald, ich denke Deine fiktive Einleitung zu unserem Paper entwertet seine Leistung etwas und verdreht die tatsächliche Abfolge ein bisschen. Lass mich eine alternative und realistischere Beschreibung geben. In dem ersten Artikel (Lit. [1]), hinter dem ein Haufen Arbeit steckt, ackerten wir durch die technischen Schwierigkeiten der Berechnung von  $C_2$  und zeigten, dass Schlussfolgerungen auf der Basis der Bindungsordnung falsch waren. Nach der Veröffentlichung schauten wir noch einmal auf die VB-Daten und erkannten, dass wir ein Juwel übersehen hatten – die vierte Bindung in  $C_2$  war in den VB-Rechnungen versteckt. Und trotz der relativ schwachen Bindung war sie sehr wichtig; sie hatte das Potenzial, fundamentale Ansichten zur chemischen Bindung zu ändern, und nicht nur in diesem Molekül. Die Diskussionen mit Henry überzeugten uns noch mehr, dass diese Entdeckung nicht auf  $C_2$  beschränkt war, sondern dass es noch mehr Moleküle gab, die potenziell Vierfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen aufwiesen. Die Aufregung über diese Entdeckung spiegelt sich, wie es sein sollte, in der Einleitung zum zweiten Artikel (Lit. [12]) wider. Ich erinnere mich noch lebhaft an diese Aufregung. Und so läuft es mit der

Wissenschaft, wenn jemand denkt dass er/sie eine Entdeckung gemacht hat, oder?

Im übrigen könnte man vermuten, dass man mithilfe von Bindungsordnungen die Stärke jener Bindung abschätzen könnte. Henry und wir benutzten verschiedene Arten von Bindungsordnungen, die völlig verschiedene Resultate liefern – ich schicke Dir gerne eine Tabelle, aus der Du jede Dir beliebige Bindungsordnung für  $C_2$  herauslesen kannst. Bindungsordnungen sind vielleicht quantitativ, aber sie zählen Bindungen inkorrekt.

**Henry:** Ich hatte diese Erfahrung ebenfalls gemacht. Das Problem mit jeder Bindungsordnung ist, dass es nicht einfach ist ein Experiment zu finden, das sie direkt misst.

**Roald:** Ich auch! Für eine kürzlich erschienene Untersuchung von  $H_2$  unter Druck berechneten wir Mullikens Überlappladungen, Wiberg- und Meyer-Bindungsindizes...

**Sason:** Allein die Tatsache, dass es so viele verschiedene Indizes gibt, verbunden mit den Namen vieler genialer Forscher, sagt Dir schon etwas.

**Henry:** Eugen Schwarz und H. Schmidbaur erwähnen noch mehr Beispiele dieses Sammelsuriums von Ladungs- und Bindungsdefinitionen, in einem wunderbaren und durchdachten Artikel, der Theoretiker anmahnt, mit der Gering-schätzung chemischer Intuition vorsichtig zu sein.<sup>[13]</sup>

**Roald:** ... und die beiden bekommen sehr stark streuende Resultate. Ich zeige das gern Leuten die behaupten, es gäbe eine gute Definition der chemischen Bindung. Natürlich sagen sie mir dann, ich solle eine QTAIM-Analysis machen.

**Sason:** Das solltest Du besser definieren.

**Henry:** Quantum Theory of Atoms in Molecules, QTAIM, eine Methode basierend auf der Topologie der Elektronendichte  $\rho$ ,<sup>[14]</sup> hat ihren Nutzen.

**Roald:** Ich meinte das mit einem Zwinkern, Henry. Ich bin kein großer Fan von QTAIM – in den hunderten QTAIM-Artikeln in der Literatur habe ich noch immer keinen gefunden, der eine chemische Vorhersage macht, oder ein Experiment vorschlägt.

**Sason:** Du schweifst ab, wie immer. So, es gab also keine Möglichkeit, die vierte Bindung in  $C_2$  aus einer MO- oder DFT-Rechnung herauszuholen. Überhaupt keine! Was wir taten, war eine „tour de force“, die von den VB- und FCI-Enden begann und die beiden Ansichten zusammenbrachte. Ich bin sehr stolz auf diese Leistung, und ich bin mir sicher Henry ebenso. Sogar Paul, dessen Artikel wir ursprünglich vernachlässigt hatten zu zitieren, nannte es einen „Durchbruch“ in seinem Interview mit *Chemistry World*.<sup>[15]</sup>

Vielleicht ist hier ein gutes Wort für all unsere Coautoren angebracht, Roald.

**Roald:** In der Tat, eine meisterhafte Leistung. Man sieht FCI-Rechnungen nicht oft, vor allem solche nicht, die mit Verständnis gemacht wurden.

**Sason:** Lass mich jetzt etwas über Paul Schleyers Artikel sagen.<sup>[16]</sup> Ich bewundere Paul, und es tut mir *wirklich* leid, dass wir seinen Artikel übersehen hatten, und ich bin so froh, dass wir es geschafft haben, ihn durch „Notes added in proof“ doch noch zu zitieren.<sup>[12]</sup> Allerdings, wenn man sein Paper gründlich liest, wird klar, dass Paul die Idee einer Vierfachbindung aufbringt nur um zu schlussfolgern, dass es so etwas in  $C_2$  nicht gibt („Einige Ideen werden überdauern. CC-



Vierfachbindung wird es nicht.“; „Some ideas will survive. Quadruple CC bonding does not.“). Er wiederholt diese Schlussfolgerung in einem Kommentar zu Henrys Blogbeitrag am 25. Januar 2012.

**Roald:** Paul hatte Unrecht. Ihr habt diese vierte Bindung gefunden.

**Sason:** Du stimmst also mit uns überein?

**Roald:** Erwischt. Ja und Nein. Aber bitte setze fort.

**Sason:** Nun ja, die endgültige Version unseres Artikels zitiert viele Arbeiten zu  $C_2$  nicht, die wir leider entfernen mussten, um die Maximalzahl erlaubter Referenzen in *Nature Chemistry* einzuhalten.<sup>[12]</sup> Eine von diesen ist die Arbeit von Jemmis, Pathak, King und Schaefer.<sup>[17]</sup> Jemmis und seine Coautoren sind gute Freunde von uns, und ich habe das Zitat ihrer Arbeit nur ungern entfernt.

Da  $C_2$  ein solch kleines und beliebtes Molekül ist, wäre es ein Wunder gewesen, wenn wir nicht viele theoretische Artikel übersehen hätten.

Genau genommen hättest Du uns auch dafür zurecht weisen müssen, die Arbeit von Christine Wu und Emily Carter nicht zu erwähnen, die korrelationskonsistente CI-Rechnungen ausgehend von einer GVB-Wellenfunktion durchführten,<sup>[18]</sup> und auch wenn sie die vierte Bindung in  $C_2$  nicht im Detail diskutieren, so beschreiben sie doch das Molekül durch vier Elektronenpaare, die die Kohlenstoffatome zusammenhalten.

Wir haben auch Frank Weinhold und Clark Landis übersehen, die in ihrem Buch<sup>[19]</sup> eine neuartige zweiatomige Bin-

dung besprechen, die  $v$ -Bindung. Wenn man sich die  $\sigma$ -Bindung in  $C_2$  anschaut, dann hat man am Anfang ungepaarte Elektronen in  $2s$  und  $2p_z$  an jedem Kohlenstoffatom. Man kann dann zwei Bindungen aufbauen, durch die Paarung von  $2s$  an einem Kohlenstoff mit  $2p_z$  am anderen und umgekehrt, d.h. zwei  $v$ - $\sigma$ -Bindungen, die zusammen mit der  $\pi$ -Doppelbindung eine Vierfachbindung ergeben. Ich finde diese Idee sehr ansprechend, und wenn man sie akzeptiert, dann muss man die Anwendung von MO-Bindungsordnungen mit ihren bindenden und antibindenden Orbitalen aufgeben. Aber ich muss noch eine weniger erfreuliche Anmerkung machen. Wir haben die Weinhold-Landis-Wellenfunktion im Rahmen der VB-Theorie ausprobiert. Sie ist instabil und kollabiert zu der vierfach gebundenen Darstellung mit identischen Hybriden. Im Moment müssen wir also dieses einfache Bild aufgeben.

**Roald:** Weißt Du was? Die erste Person, die eine Vierfachbindung für  $C_2$  niederschrieb, war... Robert S. Mulliken. Hier (Abbildung 3) ist eine Tabelle aus einem seiner Artikel aus dem Jahr 1939, zwei Jahre vor meiner Geburt.<sup>[20]</sup> Er untersucht die Bindungslängen in den angeregten Zuständen von  $C_2$ , und entwickelt einen empirischen Zusammenhang...

**Henry:** Im Jahr 1939 gab es noch keine Bindungsindices, aber Lewis' ursprüngliche Punkt-Notation<sup>[21]</sup> hat sich zu diesem Zeitpunkt schon dazu weiterentwickelt, vier Bindungen als vier Linien zwischen zwei Atomen darzustellen.

**Roald:** ... der die Bindungslängen mit der Besetzung bindender (stark oder schwach) und antibindender Orbitale verknüpft. Er entscheidet sich dann, dieselbe Formel auf

## ELECTRONIC STATES OF DIATOMIC CARBON

779

TABLE I. Approximate energy and  $r_0$  values for low energy electron configurations of  $C_2^-$  and  $C_2^+$ .

$\sigma_u$	$\pi_u$	$\sigma_g$	$\pi_g$	EST. MEAN ENERGY* (eV)	STATES	NO. OF C-C BONDS	$r_0$ VALUES (Å)	
							CALC.	OBS.
2	4			0	$1\Sigma_g^+$	2	1.24	1.243
2	3	1		0	$3\Pi_u, 1\Pi_u$	2	1.32	1.313, 1.318
2	2	2		0	$3\Sigma_u^-, 1\Delta_g, 1\Sigma_g^+$	2	1.40	
1	4	1		3	$3\Sigma_u^+, 1\Sigma_u^+$	3	1.18	1.240
1	3	2		3	$3\Pi_g, 1\Pi_g$	3	1.26	1.266, 1.257
2	3	0	1	6	$3, 1\Sigma_u^+, 3, 1\Delta_u, 3, 1\Sigma_u^-$	1	1.46	
2	2	1	1	6	$3, 1\Phi_g, 5, 3, 3, 3, 1, 1, 1, 1\Pi_g$	1	1.54	1.541
2	1	2	1	6	$3, 1\Sigma_u^+, 3, 1\Delta_u, 3, 1\Sigma_u^-$	1	1.62	
0	4	2		6	$1\Sigma_g^+$	4	1.12	
0	4	2			$C \equiv C$	4	1.12	
(1)	4	(1)			$-C \equiv C-$	3	1.18	1.20
(1)	2+(1)	(1)	(1)		$> C = C <$	2	1.40	1.34
(1)	(2)	(1)	(2)		$\geq C - C \leq$	1	1.62	1.54
2	3			0	$2\Pi_u$	$1\frac{1}{2}$	1.35	
2	2	1		0	$4, 2\Sigma_u^-, 2\Delta_g, 2\Sigma_g^+$	$1\frac{1}{2}$	1.43	
2	1	2		0	$2\Pi_u$	$1\frac{1}{2}$	1.51	
1	4			3	$2\Sigma_u^+$	$2\frac{1}{2}$	1.21	
1	3	1		3	$4, 2, 2\Pi_g$	$2\frac{1}{2}$	1.29	
1	2	2		3	$4, 2\Sigma_u^-, 2\Delta_u, 2\Sigma_u^+$	$2\frac{1}{2}$	1.37	
2	2	0	1	6	$2\Phi_g, 4, 2, 2, 2\Pi_g$	$1\frac{1}{2}$	1.57	
2	1	1	1	6	$4, 2, 2(\Sigma_u^-, \Delta_u, \Sigma_u^+)$	$1\frac{1}{2}$	1.65	
2	0	2	1	6	$2\Pi_g$	$1\frac{1}{2}$	1.73	
0	4	1		6	$2\Sigma_g^+$	$3\frac{1}{2}$	1.15	
0	3	2		6	$2\Pi_u$	$3\frac{1}{2}$	1.23	

Abbildung 3. Tabelle aus einem Artikel von R. S. Mulliken von 1939.<sup>[20]</sup>

Varianten von  $C_2$  innerhalb organischer Moleküle anzuwenden (ich werde darauf noch zurückkommen).

Und da steht es, direkt über Acetylen! Aber kein Wort darüber im Text, kein einziges...

Darf ich träumen? Ich wünschte, Mulliken hätte seine Meinung über  $C_2$  ausgesprochen (mehr als nur eine Zeile in einer Tabelle). Und dass Linus Pauling ihm beigeppflichtet hätte und darauf hingewiesen hätte, dass es selbst im Grundzustand von  $C_2$  eine schwache vierte Bindung geben könnte.

**Henry:** Ein kurzer Abstecher zu Abbildung 1. Mullikens Vierfachbindung entspricht sicherlich, in jenem einfachen Einzelreferenz-MO-Schema der Doppelanregung aus seinem  $\sigma_u$ -Zustand, den wir  $2\sigma_u$  nennen, in sein  $\pi\sigma_g$ , den wir  $3\sigma_g$  nennen.

**Roald:** Ja, Mulliken weiß, dass das vierfach gebundene  $C_2$  ein energetisch hochliegender Zustand ist.

**Sason:** Roald, ich wünschte dies alles wäre klarer... Aber ehrlich gesagt denke ich, Du verwendest hier eine talmudische Logik, um aus Mullikens Paper einen neuen Text herauszuholen. Er versucht, ein Spektroskopieproblem zu lösen, und ordnet die 2300 Å-Linie einem  $\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_g^+$ -Übergang zu, aber sein  $\Sigma_g^+$ -Anregungszustand ist nicht derjenige, auf den Du verweist.

In seinem Artikel versucht Mulliken ebenfalls, eine Gleichung zur Vorhersage von Gleichgewichtsbindungsängen abzuleiten, die mit Paulings Gleichung konkurrieren kann, und er verwendet in seiner Herleitung verschiedene elektronische Konfigurationen mit ihren beobachteten und berechneten Bindungsängen. Da er die Bindungsordnung benutzt, um die Bindungen abzuzählen, zeigt er uns alle möglichen Bindungsvielfachheiten von  $C_2$  in dessen verschiedenen Konfigurationen. Der „vierfach gebundene  $C_2$ -Zustand“ in seiner Tabelle 1 ist seiner Ansicht nach nicht realistisch, und deshalb diskutiert er ihn nicht weiter.

Wie auch immer, ich würde dies nicht als angeregten Zustand bezeichnen, denn er wird in hohem Maße mit anderen  $\Sigma_g^+$ -Zuständen mischen (es gibt mehr als 140 solche Zustände). Die Rechnungen von Kirby und Liu von 1979<sup>[22]</sup> zeigen, dass der  $3^1\Sigma_g^+$ -Zustand, der diesem „vierfach gebundenen“ Zustand zugrunde liegt, ca. 7 eV über dem Grundzustand liegt, mit einer Dissoziationsenergie von gerade einmal ca. 33 kcal mol<sup>-1</sup>. In der Tat, wie die Autoren mithilfe von Herzbergs Daten folgern, könnte dies ein Rydberg-Zustand sein; er hat nichts mit Vierfachbindung zu tun. Dies ist ein Multireferenzproblem, und man kann nicht auf einzelne Konfigurationen schauen und Bindungen zählen.

Es gibt in Wirklichkeit einen tiefer liegenden  $\Sigma_g^+$ -Zustand, von Varandas als  $B'\Sigma_g^+$  bezeichnet.<sup>[23]</sup> Dieser Zustand mischt erheblich mit dem Grundzustand von  $C_2$  bei 1.6 Å, aufgrund eines „avoided crossing“, enthält aber weniger  $\pi$ -Bindung als der Grundzustand. Wir diskutierten dies in unserem ersten Artikel<sup>[1]</sup> und benutzten diesen Zustand als Erklärung,<sup>[12]</sup> warum die Kraftkonstante im  $C_2$ -Grundzustand obgleich der Vierfachbindung kleiner ist als die der Dreifachbindung in Acetylen. Wie ich schon mehrfach sagte, MO-basierte Bindungsordnungen sind kein gutes Maß für Bindungen, besonders in Multireferenzfällen.

**Roald:** Sason, ich denke Du bist Mulliken gegenüber etwas unfair – das war 1939, und auch wenn man schon wusste, dass CI die Wellenfunktion verbessern würde, so war von der Idee einer Multikonfigurations-Wellenfunktion noch nichts zu sehen.

**Sason:** Ich denke nicht, Roald. Ich zolle Mulliken das Lob, das ihm auf jeden Fall gebührt; er kannte die Regeln von CI von vorn bis hinten. Weil der „vierfach gebundene Zustand“ an sich gar kein richtiger Zustand war, hat er nichts weiter über ihn gesagt, außer ihn für die Kalibrierung seiner Bindungsordnung/Bindungslänge-Beziehung zu nutzen. Ich bin mir sicher, Du denkst Dir jetzt „erst beschuldigt er mich des talmudischen Lesens, und jetzt praktiziert er es selbst“.

**Roald:** Nein, nein. Ich stimme völlig damit überein, wie Du Mullikens Verwendung dieses Zustandes beschreibst. Und ich war im Unrecht zu postulieren, dass er ihn als einen echten angeregten Zustand sieht.

**Henry:** Sason, Deine Rechnungen zeigen, dass meine einfache Analyse nichts als eine Näherung einer tiefergehenden ist. Die Wibergsche Bindungsordnung für den stabilen Singulett-Zustand ist ca. 3,6, und Weinhold und Landis' NBO-Analyse verweist auf vier bindende Orbitale vom BD-Typ, aber wir sehen solche Lösungen in der VB-Theorie nun als instabil oder irreführend.

**Sason:** Der Wiberg-Index der SCF-Wellenfunktion ist in der Tat nahe 4. Es kann sein, dass  $\nu$ -Bindungen dafür verantwortlich sind, so wie von Weinhold und Landis vorgeschlagen.<sup>[19]</sup> Aber wenn man zu korrelierten Wellenfunktionen übergeht, verringert sich die Bindungsordnung (BO) auf 3, und in einigen Fällen (mit Mayers Bindungsindex) sogar zu noch kleineren Werten. Das ist alles einfach zu verstehen – eine Reihe von Zuständen, die in die verbesserte Wellenfunktion einmischen, besetzen antibindende Zustände. Und damit verringert sich die Bindungsordnung, so wie sie definiert ist, gegenüber dem SCF-Wert.

Andererseits denke ich, dass die Bindungsordnung als qualitatives Konzept im Allgemeinen nützlich ist, z.B. gibt der Vergleich von Ethan, Ethylen und Acetylen einen guten Überblick über die relative Bindungsstärke. BO funktioniert in vielen Fällen wunderbar, wird aber bei Molekülen wie  $C_2$ , wo Multireferenzcharakter die Ursache für die vierte invertierte Bindung ist, versagen. Unser Freund Philippe Hiberty hat die Bindungsdissoziationsenergie (BDE)  $C_2 \rightarrow 2C$  des Einzelreferenz-MO-Zustandes berechnet. Sie ist nur 11 kcal mol<sup>-1</sup>! Im Gegensatz dazu führen seine Berechnungen der BDEs für Acetylen und  $N_2$ , die beide weitgehend durch einen einzelnen Zustand beschrieben werden können, zu Werten, die in recht guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten stehen. Bei  $C_2$  kann man nicht mit der einfachen Theorie arbeiten. Man muss zu besseren Theorien übergehen, z.B. FCI oder VB.

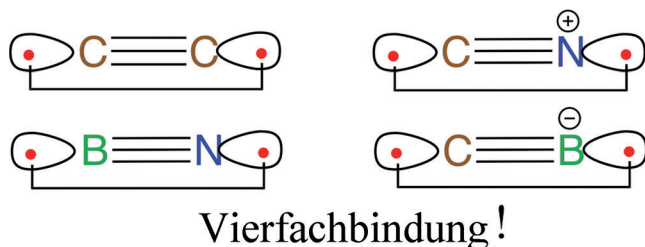
**Roald:** Das gefällt mir, das kleine Molekül, das für die Theorie schwieriger ist als seine großen Verwandten.

**Sason:** Nun, manchmal sind es Atome selbst, die am kompliziertesten zu berechnen sind...

**Henry:** Aber liege ich richtig in der Annahme, dass grundsätzlich (also aufgrund von Symmetrie) nichts dagegen spricht, die AOs im Singulett von  $C_2$  so zu kombinieren, dass die Bindungsordnung größer als 3 ist? Ich hätte gedacht, man

könnte Lewis<sup>[21]</sup> und auch Langmuirs<sup>[24]</sup> Ideen so zusammenfassen, dass die maximale Bindungsordnung von MOs mit  $\sigma$ - und  $\pi$ -Symmetry jeweils zwei ist, und somit ist die maximale Bindungsordnung von Hauptgruppenelementen vier.

**Sason:** In der Tat, Henry. Das ist es, was wir in  $C_2$  und der isoelektronischen Reihe in Abbildung 4 fanden; die Vierfachbindung beruht auf der Lewis-Paarung von acht Valenz-



**Abbildung 4.** Schematische Darstellungen der Vierfachbindung in isoelektronischen zweiatomigen Hauptgruppenmolekülen. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [12].

elektronen. Und doch dürfen wir nicht vergessen, dass sich Bindungen, die den gleichen Raum belegen, so wie die interne und die invertierte  $\sigma$ -Bindung in  $C_2$ , abstoßen, und damit stehen wir mit einer starken und einer schwachen Bindung da. Im Nachhinein ist das alles so einfach!

**Roald:** Wirklich erstaunlich, wohin einen das Nachdenken über einen elektrophilen Reaktanten führen kann!

**Sason:** Vielleicht sollten wir alle mehr von Henrys Blogs lesen, und mehr über VB-Theorie...

**Roald:** Oder, wie ich vorhin schon sagte, all diese wunderbare Software ausnutzen, die wir in unseren Händen halten. Sorry, in unseren Computern. Bezüglich der maximalen Anzahl von Bindungen, Henry, die man aus einem Satz von Orbitalen herausholen kann, erinnere ich mich an die faszinierende Geschichte von  $Cr_2$ , mit Behauptungen von Sechsfachbindungen im Molekül.<sup>[25]</sup>

Kann ich die Diskussion auf die anderen Geheimnisse von  $C_2$  lenken, die wir noch nicht angesprochen haben? Zum Beispiel gibt es einen Zustand von  $C_2$  der, wenn auch nicht mit einer vierten Bindung gesegnet, mehr Bindungsstärke als der Grundzustand aufweist, nach zumindest einem der Maße, mit denen Bindungen gemessen werden.

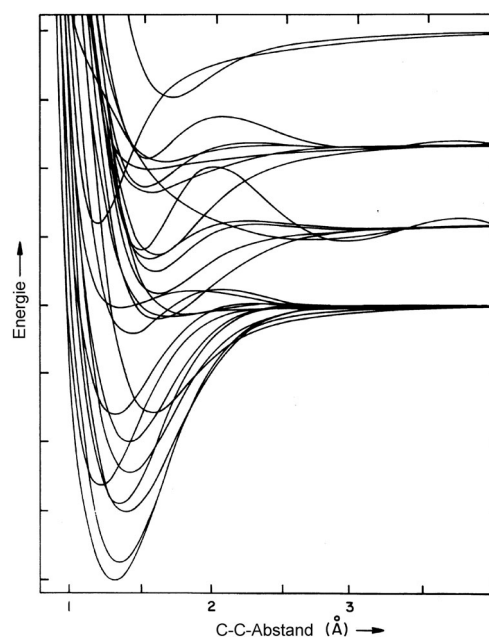
**Henry:** Das erinnert mich an folgenden berühmten Austausch:<sup>[26]</sup>

Oscar Wilde: „Ich wünschte, ich hätte das gesagt.“

James Whistler: „Sie werden, Oscar, Sie werden.“

Ich glaube ich weiß, welchen Zustand Du meinst; genau genommen ist es ein Paar von Zuständen,  $^1,3\Sigma_u^+$ ; der Triplett-Zustand ist bekannt, mit einer CC-Bindungslänge, die um Haaresbreite kürzer ist als der Abstand im Grundzustand. Es ist der fünfte Zustand von unten in diesem theoretischen Graphen (Abbildung 5) der Potentialenergiekurven von  $C_2$ .

**Roald:** Ja. Eine klassische Verletzung von Badgers Regel – jener alten Weisheit, die kurze Bindungen mit starken Bindungen und hohen quadratischen Kraftkonstanten gleich-



**Abbildung 5.** Theoretische Potentialenergieverläufe für den Grund- und mehrere angeregte Zustände von  $C_2$ . Die Kurven wurden von R. Hoffmann nach frühen Berechnungen von Fougere und Nesbet gezeichnet.<sup>[27]</sup> Markierungen der Ordinate sind 1.36 eV voneinander entfernt.

setzt. Dieser Zustand hier hat eine kürzere Bindungslänge als der Grundzustand, ist aber definitiv schwächer gebunden.

**Henry:** Eine ähnliche Abschweifung: Sason und seine Mitarbeiter<sup>[28]</sup> überzeugten ja bekanntermaßen die Welt davon, dass die  $\pi$ -Bindungen in Benzol verzerrend sind, was sich in einer Verringerung der Wellenzahl der Kekulé-Normalmode niederschlägt (jene, die die Doppelbindungen verschiebt, also zwischen den zwei Kekulé-Resonanzstrukturen wechselt). Und ich mag ergänzen, dass im niedrigsten angeregten Quintett-Zustand von Benzol, auch wenn die C-C-Bindungen länger als bei Benzol sind, die Frequenz eben jener Kekulé-Mode gegenüber dem Grundzustand erhöht ist.<sup>[29]</sup>

**Sason:** Henry, das ist doch mal eine Abschweifung, die mir gut gefällt, und Du hast sicherlich recht. Benzol ist eine interessante Geschichte weil, wie Du sagst, die C-C-Streckfrequenz,  $\omega(b_{2u})$ , niedriger ist als dieselbe Frequenz in jenem angeregten Zustand, und auch, bekanntermaßen, als im ersten angeregten Zustand ( $^1B_{2u}$ ). Der Grund- und erste angeregte Zustand haben  $D_{6h}$ -Symmetrie, und der angeregte Zustand hat längere CC-Abstände und weniger C=C-Bindung.<sup>[30]</sup> Ich denke, man kann viele Fälle finden, in denen der dreifache Zusammenhang zwischen Bindungslänge–Bindungsenergie–Kraftkonstante (Frequenz) verletzt ist.<sup>[31]</sup> Aus ebendiesen Fällen lernen wir etwas über die Anfälligkeit unserer Regeln, und über den Zwang sie zu verbessern.

**Roald:** Um zu  $C_2$  zurückzukommen – ziemlich beeindruckend, eine Bindung im angeregten Zustand eines Moleküls, die kürzer ist als der Gleichgewichtsabstand im Grundzustand! Und wisst ihr auch warum?

**Sason:** Nur zu, mein Freund. Du bist doch nur darauf aus, wieder einmal die Überlegenheit von MO-Theorie gegenüber VB zu demonstrieren. Und ich werde, in aller Freundschaft, anderer Meinung sein...

**Roald:** Zweifelsohne wirst Du das. Im  $^{1,3}\Sigma_u^+$ -Zustand ist ein  $2\sigma_u$ -Elektron (antibindend, wenn auch noch so geringfügig, siehe Abbildung 1) in die  $3\sigma_g$ -Kombination eines freien Elektronenpaares angeregt, die leicht bindend ist. Man kann in der Tat die richtigen Trends für die Bindungslängen der meisten der 22 angeregten Zustände von  $C_2$  herleiten,<sup>[4]</sup> indem man sich die Besetzung der MOs und deren jeweils bindenden oder antibindenden Charakter anschaut. Das ist es, was Mulliken für die im Jahr 1939 bekannten Zustände machte. Ich glaube, die Spektroskopie-Community war vom Erfolg dieser Methode wirklich beeindruckt. Aber die organischen Chemiker waren noch nicht bereit dafür...

**Sason:** Selbst wenn die Zustände nicht gut durch eine einzelne Konfiguration beschrieben werden können? Nicht nur einer, sondern viele der  $C_2$ -Zustände sind inhärent multikonfigurationell. Allein im Grundzustand bringt das Einmischen des zweifach angeregten ( $2\sigma_u \rightarrow 3\sigma_g$ ) Zustandes in die MO-Grundzustandskonfiguration ca. 53 kcal mol<sup>-1</sup>, wie von David Danovich bestimmt, während die Grundzustandskonfiguration nur gerade so gebunden ist (11 kcal mol<sup>-1</sup>). Wie kann man solch eine große Resonanzenergie ignorieren? Es gab gute Gründe, warum ich dieses FCI-Telefonbuch durchkämmte. Vergiss nicht, dass dieses scheinbar einfache Argument für den Grundzustand versagt, der vierfach gebunden ist.

**Roald:** Ich verstehe das selbst nicht so genau, aber auch wenn die Zustände multikonfigurationell sind, funktioniert das einfache MO-Argument doch. Vielleicht, weil jeweils eine einzelne Konfiguration den bestimmenden Anteil hat. Vielleicht... nun, lass mich hier ein wunderbares Statement eines bemerkenswerten Spektroskopisten meiner Generation, Chr. Klixbüll Jørgensen, zitieren:

„[Wir verweisen hier auf] die Tendenz, dass die überwiegende Elektronenkonfiguration, geeignet gewählt, die Symmetrietypen des Grundzustands und der niedrigsten angeregten Zustände *korrekt klassifiziert*... Die paradoxe Situation ist, dass diese Klassifikation funktioniert, obwohl wir wissen dass [die Wellenfunktion]  $\Psi$  von Vielelektronensystemen nicht wohldefinierten Konfigurationen entspricht. Die ganze Theorie solcher Konfigurationen ist eine Maskerade der Natur; es scheint *als ob* die überwiegenden Konfigurationen taxologisch gültig sind.“<sup>[32]</sup> [Kursiv im Original]

Du musst Jørgensens Buch lesen um herauszufinden, was seine Wortschöpfung „Taxologie“ bedeutet.

**Sason:** Er klingt wie ein interessanter Mensch. Ich wünschte, ich hätte ihn gekannt, Roald. Nun, ich bin nicht gegen Deine bindenden/antibindenden Argumente, aber wenn das Argument für einen Zustand versagt, sollten wir nicht untersuchen, ob es für andere Zustände gültig ist? Ich stimme auch zu, dass die  $^{1,3}\Sigma_u^+$ -Zustände interessant sind. In der Tat glaube ich, eine Erklärung für die kurze Bindungslänge in diesen Zuständen zu haben, die auf VB-Theorie dieser angeregten Zustände basiert... Der  $^{1^1}\Sigma_u^+$ -Zustand, zum Beispiel, ist ionisch:  $\cdot\text{C}\equiv\text{C}^+ \leftrightarrow \text{C}\equiv\text{C}^-\cdot$ . Die Coulomb-Anziehung wird die Bindung verkürzen, aber der ionische Charakter wird die Energie erhöhen, resultierend in einem angeregten Zustand mit einer kürzeren Bindungslänge als der Grundzustand. Ist das nicht eine nützliche physikalische Ansicht?

Ein Merkmal, das Dich stören sollte ist, dass diese Zustände energetisch höher liegen als der Grundzustand, und deshalb nicht wirklich „mehr Bindungen“ haben können... Ich denke, wir sollten BO-Bindungs/Energie-Zusammenhänge für die  $C_2$ -Zustände nicht benutzen.

**Roald:** Oh, Sason. Chemie ist nicht Mathematik, und auch wenn es einige Leute stört, es gibt keine Theoreme in der Chemie.<sup>[33]</sup> Argumente in der Chemie werden nicht durch Ausnahmen widerlegt. Oder durch einen Vorbehalt, als welches ich das Multikonfigurations-Argument ansehe. Dass Mulliken den Bindungslängen in vielen angeregten Zuständen von  $C_2$  Sinn geben konnte, müheles, das steht fest. Und dass diese Art des Denkens überall in der organischen und anorganischen Chemie Sinn macht – dass Tendenzen von Bindungslängen ionisierter oder angeregter Zustände einfach verstanden werden können – das hat die Wissenschaft wirklich voran gebracht.

Es gibt viele Maße für Bindungen – Abstände, Energien, Kraftkonstanten, Kopplungskonstanten, Elektronendichten, Dichtedifferenzen, verschiedene magnetische und spektroskopische Kriterien. Ich mag es, mich auf den Gleichgewichtsbindungsabstand als primäres experimentelles Kriterium einer Bindung zu konzentrieren.

**Sason:** Du bist mein Lehrer, Roald, und Du weißt, dass ich viele Deiner wissenschaftlichen Werte teile. Zum Beispiel denke ich, genau wie Du, dass es eine wichtige Rolle der Theorie ist, aus numerischen Resultaten einleuchtende Trends herzuleiten, und neue Fenster aufzustoßen. Aus diesem Grund verstehe ich Deine Abneigung gegen hochpräzise Rechnungen nicht, die wir durchführen, um daraus einleuchtende Bilder zu erhalten. Läuft das nicht auf das Gleiche hinaus? In jedem Falle bin ich froh, dass Du meinen Vorschlag akzeptierst, und den Zusammenhang mit der Bindungsenergie für diese angeregten Zustände verworfen hast.

**Roald:** Es macht mich sicherlich stutzig, dass der  $^{1,3}\Sigma_u^+$ -Zustand eine kürzere Bindungslänge hat, aber eine kleinere Dissoziationsenergie. Ist das aufgrund eines „avoided crossing“, also eines Einmischens einer anderen Konfiguration bei großen Abständen?

**Sason:** Ja. Zumindest der  $^{1^1}\Sigma_u^+$ -Zustand hat ein „avoided crossing“ mit  $B^{1^1}\Sigma_u^+$ . Schau Dir nur Abbildung 1 im Paper von Kirby und Liu an.<sup>[22]</sup> In Wirklichkeit gibt es viele  $^{1^1}\Sigma_u^+$ -Zustände, die miteinander mischen. Der  $^{3^1}\Sigma_u^+$ -Zustand scheint nicht so sehr von dieser beträchtlichen Mischung von Konfigurationen betroffen zu sein. Ich habe noch immer keine einfache VB-Erklärung für seinen kurzen Gleichgewichtsabstand. Das wird schon noch werden... Aber ich will nicht leugnen, dass ich letztendlich vielleicht zugeben muss, dass diese VB-basierten Lösungen nicht so übertragbar sein werden wie das bindend/antibindend-Prinzip, das Du uns allen gelehrt hast. Das ist okay. Alternative Erklärungen basierend auf höheren Theorien sind wichtig, denn sie verbreitern unser Verständnis von Molekülen.

**Roald:** Es gibt noch einen anderen angeregten Zustand, der sehr interessant ist, und das ist der  $^3\Pi_g$ -Zustand (es sollte einen entsprechenden Singulett-Zustand geben), mit einem sehr langen Bindungsabstand von 1.535 Å. Du kannst aus Mullikens Tabelle ersehen,<sup>[20]</sup> dass dieser Zustand vor über



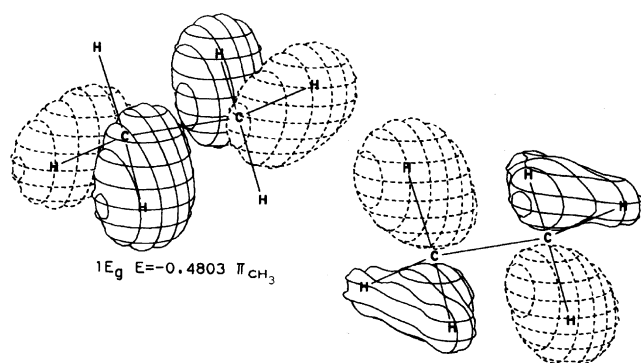
70 Jahren bekannt war. Der lange Bindungsabstand kommt von der Besetzung des antibindenden  $\pi^*$ -MOs.

Warum denke ich, dass er interessant ist? Weil damit der Umfang an CC-Bindungslängen in Grund- und angeregten Zuständen von  $C_2$  1.23–1.54 Å ist. Das ist ungefähr der Umfang von CC-Bindungen in organischen Molekülen, von 1.21 Å in Dreifachbindungen bis zu 1.53 Å in Ethan.

**Sason:** Aber wie Du weißt, ist es einfach, diesen Zustand mittels VB-Theorie zu verstehen. Ich bin mir sicher, dass Du über all diese Zustände schon einmal nachgedacht hast, und gesehen hast, dass VB viele der unterliegenden Tendenzen erläutern kann.

**Roald:** Ja! VB ist der Ansatz um zu erklären, wie das kleine  $C_2$ -Molekül mit seinen angeregten Zuständen die gesamte Skala von CC-Bindungslängen aus 60 Millionen organischen Verbindungen abdeckt. Und zwar so: Lass uns aus  $C_2$ , unter Zusatz von sechs, vier oder zwei Wasserstoffen, Ethan, Ethylen und Acetylen formen. Um mit den Wasserstoffen in verschiedener Weise zu binden, werden verschiedene Hybride benötigt. Um diese Hybride zu erhalten, benötigt man eine Mischung spektroskopischer Zustände von  $C_2$  (einige beobachtet, andere nicht). Ich wette, dass die  $C_2$ -Konfiguration, die stark in die sechs Hybride von Ethan einmischet, Elektronen in die  $\pi_g$ -Orbitale angeregt hat.

Ein Grund warum ich das weiß ist, dass ich mir das HOMO von Ethan angeschaut habe (damit wieder zurück zu MOs, ich mag dieses Hin und Her, genauso wie Sason). Ich zeige das  $e_g$ -HOMO von gestaffeltem Ethan in Abbildung 6.



**Abbildung 6.** HOMO von gestaffeltem Ethan, nach Jørgensen und Salem.<sup>[34]</sup>

Und an den Kohlenstoffen ist es  $\pi$ -artig, und C-C-antibindend. Ein Teil des C-C-antibindenden  $\pi_g$ -MO von  $C_2$  ist im HOMO von Ethan!

**Sason:** Roald, Du bist mit diesem Lego-Prinzip so erfolgreich, weil Du zwischen MO- und VB-Denken hin und her springst. Das macht viel Spaß, weil jede Methode ihre eigenen Einsichten bringt. Ich erinnere mich noch, wie Du an der Tafel die Isolobalanalogie hergeleitet hast (heute haben wir nur noch Whiteboards), indem Du mit den kanonischen MOs anfingst, dann die Liganden abpflücktest, lokalisierte Hybride erzielst, und diese schließlich neu zusammensetzttest, um symmetrieangepasste Orbitale zu formen, die zu verschiedenen Bindungsschemata fähig waren. Ich wünschte wir könn-

ten allen Chemikern diese Kunst des Reisens zwischen den Welten lehren. Ich bin gerade von einem VB-Workshop in Paris zurückgekommen, auf dem alle Teilnehmer, einschließlich DFT-, MO- und MRCI-Kennern, VB und lokale Interpretation der Wellenfunktionen nutzten.

**Roald:** Es stellt sich heraus, dass es eine noch andere Klasse von Molekülen gibt, diese stark anorganisch, in denen  $C_2$  auftaucht. Festkörpercabride enthalten Kohlenstoff in genau drei Formen – als atomare (ionische, formal  $C^{4-}$ ) Zwischen-gitteratome in Refraktärmetallen, so wie WC, als zweiato-mige  $C_2$ -Einheit und (nur ein paar) als  $C_3$ . Die Familie der  $C_2$ -Carbide ist uns allen durch  $CaC_2$  bekannt.

**Henry:** Ich erinnere mich daran! Nasses Acetylen in Carbidlampen hat diesen charakteristischen Geruch, den ich beim Höhlenwandern in Mexiko einmal selbst erlebt habe. Wikipedia lehrt mich, dass das aufgrund von etwa 20 % Verunreinigung des Calciumcarbids mit  $CaO$ ,  $Ca_3P_2$ ,  $CaS$ ,  $Ca_3N_2$  und  $SiC$  ist, und dass der Geruch von den daraus erzeugten  $PH_3$ ,  $NH_3$  und  $H_2S$  kommt.

**Sason:** Ich erinnere mich, dass wir als Kinder Calciumcarbid benutzt haben, um aus Dosen Raketen zu bauen. Ein bisschen Wasser auf das Carbid, eine Blechdose darüber, und dann rannten wir wie die Verrückten in Deckung. Die Blechdose wird in die Luft gehen. Einmal fiel sie jemand auf den Kopf.

**Roald:** In der Tat gibt es eine Reihe von Carbiden, die  $C_2$  enthalten, besonders aus der Arbeit von Wolfgang Jeitschko hervorgehend.<sup>[35]</sup> Ihr werdet diese niemals in einem Chemielehrbuch für Studienanfänger finden – weder Student noch Lehrer wollen diese wundersame Komplexität sehen. Und auch nicht in der Standardvorlesung zur Anorganischen Chemie, so sehr wie diese Strukturen von Molekularchemie geprägt sind. Tabelle 1 zeigt eine Auswahl dieser Carbide. Die  $C_2$ -Einheiten sind nicht nackt; sie formen Polyanionen verschiedener Dimensionalität mit den Übergangsmetallen in der Struktur.

**Tabelle 1:** CC-Abstände in einigen kristallinen Carbiden mit  $C_2$ -Einheiten. Dies ist eine Auswahl von längeren Tabellen in W. Jeitschko et al.<sup>[35]</sup> und J. Li und R. Hoffmann.<sup>[36]</sup> Die Kristallstrukturen haben unterschiedliche Qualität; alle Abstände wurden willkürlich auf drei signifikante Stellen gerundet.

Verbindung	CC-Abstand [Å]	Verbindung	CC-Abstand [Å]
$CaC_2$	1.19	$U_2Cr_2C_5$	1.34
$Ho_2C_3$	1.24	$DyCoC_2$	1.37
$Sc_3C_4$	1.25	$CeRhC_2$	1.39
$ScCoC_2$	1.26	$CeNiC_2$	1.41
$YbC_2$	1.29	$U_2NiC_3$	1.43
$Gd_{24}Ru_{15}C_{40}$	1.31	$Th_2Ru_6C_5$	1.46
$Er_2FeC_4$	1.33	$UCoC_2$	1.48

Beachtet den Umfang an CC-Bindungslängen, 1.19–1.48 Å. Ziemlich nah dran an der Bandbreite von Bindungslängen in allen organischen Molekülen und am Umfang von CC-Abständen in Grund- und angeregten Zuständen von  $C_2$ .

**Sason:** Die Carbide, die Du uns zeigst, sind in der Tat großartig. So viele  $C_2$ -Einheiten.  $C_2$ -Chemie, und ein Kosmos kreiert allein aus  $C_2$ -Einheiten! Ich hoffe, das wird irgendwo gelehrt...

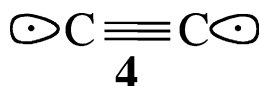
**Henry:** Ich stelle mir die  $C_2$ -Einheit in  $CaC_2$  immer als  $C_2^{2-}$  vor, isoelektronisch zum Stickstoffmolekül, was den kurzen C-C-Abstand erklärt. Wahrscheinlich können die Bindungslängen der anderen  $C_2$ -Einheiten durch eine Ladung  $4^-$  oder  $6^-$  am  $C_2$  erklärt werden, so wie in deprotoniertem Ethylen oder Ethan.

**Roald:** Ja, aber beachte auch die Stetigkeit der Bindungslängen, nicht nur 1.21, 1.34, 1.40, 1.53 Å. Eine detaillierte Analyse (wir haben einige dieser Carbide untersucht)<sup>[36]</sup> zeigt, dass es einen Elektronentransfer zum  $C_2$  gibt, und damit eine Besetzung, ganz oder nur partiell, von elektronischen Bändern spezifischer  $C_2$ -Zustände.

**Sason:** Das sieht aus wie eine Mischung von Valenzzuständen, gefolgt von fraktionellem Ladungstransfer.

**Roald:** Das stimmt; das ist ein guter VB-Ansatz, diese negativ geladenen  $C_2$  anzusehen, die in einem Meer von Kationen feststecken.

Es gibt da noch eine Sache, die ich bezüglich  $C_2$  diskutieren möchte, eine Sache, in der Sason und ich verschiedener Meinung sind. Sason, Du sagst  $C_2$  sei kein Diradikal. Ich hatte es mir immer als ein Singulett-gekoppeltes Diradikal vorgestellt, 4:



Das half mir, mit der Reaktivität und kinetischen Labilität von  $C_2$  klarzukommen. Organische Di- oder Biradikale (z.B. Methylen, Cyclobutadien, Trimethylenmethan, *m*- oder *p*-Dehydrobenzol) zeigen bestimmte charakteristische Reaktionen, als Konsequenz ihrer mehr oder weniger ungepaarten Elektronen (abhängig vom Spin-Zustand) und ihrer hoch und niedrig liegenden partiell besetzten und unbesetzten Orbitale. Typischerweise a) sind sie in einem Spin-Gleichgewicht – zwei Spin-Zustände sind energetisch nicht weit voneinander entfernt. Manchmal ist das Singulett höherliegend als das Triplett (Methylen), manchmal tieferliegend (*p*-Dehydrobenzol); b) neigen sie zu oftmals stark exothermer Dimerisierung oder Polymerisierung, d.h. die Aktivierungsenergien für solche Reaktionen sind klein; c) sind sie sehr reaktiv, und typische Reaktionen sind H- oder Cl-Auslösung oder der Einschub (mit geringer Barriere) in C-H-Bindungen.<sup>[37]</sup>

Ich sehe  $C_2$ , in der einfachen Valenzstruktur, die ich oben gezeichnet habe (ich weiß, ich sehe die vierte Bindung bewusst nicht als Bindung, sondern als die Singulett-Kopplung zweier wechselwirkender Orbitale), als ein Diradikal. Also warum sagst Du, dass  $C_2$  kein Diradikal ist?

**Sason:** Eine gute Frage, Roald. Lass mich zuerst anmerken, dass Du keine MO-Theorie mehr benutzt. Wie bist Du auf diese dreifach gebundene Struktur mit dem Diradikalcharakter gekommen? Doch sicherlich von VB her!

**Roald:** Touché. Dieses Diradikal kommt aus meinem verworrenen VB-MO-Denken. Ich schaue mir  $C_2$  an, und ich sehe ganz klar drei Bindungen, deren MO-Darstellung  $2\sigma_g$  und  $\pi_u$  sind. Ich sehe  $3\sigma_g$  und  $2\sigma_u$  als die delokalisierte Entsprechung zweier lokalisierter freier Elektronenpaare an. In  $N_2$  sind beide besetzt. In einer Einzelkonfigurationsbeschreibung von  $C_2$  ist nur eine Kombination der freien Elek-

tronenpaare besetzt, und damit komme ich zu einem Diradikal.

**Sason:** Es ist einfacher, von VB auszugehen: Du formst  $sp$ -Hybride an beiden Kohlenstoffatomen, dann formst Du eine innere Dreifachbindung zwischen den Kohlenstoffatomen, und hast zwei invertierte  $sp$ -Hybride übrig, beide mit je einem Elektron, und fügst diese zu einem Singulett-Paar zusammen.

**Roald:** Ich denke, der einzige Unterschied zwischen uns ist, dass Du Dich entscheidest, diese Kopplung eine vierte Bindung zu nennen. Und ich nicht: ich schaue auf  $C_2$ 's Reaktivität, und ich sehe ein Diradikal bei der Arbeit.

**Sason:** Und ich nicht. Warum sage ich,  $C_2$  ist kein Diradikal? Wenn Du Dir Abbildung 4 in unserem Artikel anschaust,<sup>[12]</sup> wirst Du sehen, dass der Überlapp zwischen den GVB-Orbitalen der invertierten vierten Bindung zwischen 0.44 in  $C_2$  und 0.53 in BN liegt. Das sind wirklich signifikante Überlapps (für die  $\pi$ -Bindung ist der entsprechende Überlapp 0.77), was bedeutet, dass die invertierte Bindung neben der Spin-Kopplung in der kovalenten „Diradikal-Struktur“ eine signifikante Resonanzenergie (RE) aufgrund ionisch-kovalenter Einmischung genießt. Diese RE ist 33 % in  $C_2$  und 47 % in BN. Das ist recht ähnlich zu vielen gleichpoligen kovalenten Bindungen, z.B.  $\approx 29\%$  in der C-C-Bindung von Cyclopropan,<sup>[38]</sup> und es könnte der Beginn einer Konvergenz hin zu der prozentualen Verteilung in Ladungstransferbindungen sein, z.B. in [1.1.1]-Propellan. Und schlussendlich ist die Stärke dieser Bindung nach unserer Rechnung mit 12–17 kcal mol<sup>-1</sup> recht signifikant und damit stärker als die meisten  $\delta$ - und  $\varphi$ -Bindungen in Übergangsmetallen und auf einer Höhe mit den gekrümmten  $\pi$ -Bindungen in den *trans*-angeordneten Analoga zu Acetylen aus den höheren Perioden.<sup>[39]</sup>

Wegen diesen Eigenschaften ist die vierte Bindung in  $C_2$  kein Diradikal, auch wenn die Abgrenzung recht schwammig definiert ist. Lass mich ein Beispiel einer „Diradikalbindung“ anführen; das ist die  $\delta$ -Bindung in  $Re_2Cl_8^{2-}$ , so bezeichnet von vielen in der Community. Der GVB-Paarüberlapp ist hier 0.130, und die CI-Koeffizienten für die fundamentale MO-Konfiguration ( $\sigma^2\pi^4\delta^2$ ) und den zweifach angeregten Zustand ( $\sigma^2\pi^4\delta^*\delta^2$ ) sind sehr ähnlich. Diese sehr ähnlichen Koeffizienten machen aus der  $\delta$ -Bindung ein Singulett-gekoppeltes Diradikal, ohne viel kovalent-ionischer Resonanzenergie. Tatsächlich zeigen die Besetzungszahlen der  $\delta$ - und  $\delta^*$ -Orbitale, 1.39 und 0.68, den hochgradig diradikalischen Charakter.<sup>[40,41]</sup>

**Roald:** Und in  $C_2$ ?

**Sason:** Wenn man nur die Doppelkonfigurations-Wellenfunktion benutzt, sind die Besetzungen von  $2\sigma_u$  und  $3\sigma_g$  jeweils 1.73 und 0.27.

Aber zurück zu  $Re_2Cl_8^{2-}$ . Die Singulett-Triplett-Anregung ist, so weit ich sie der Literatur entnehmen konnte, 9.2–10.6 kcal mol<sup>-1</sup>, was eine Bindungsenergie für die  $\delta$ -Bindung von 4.6–5.3 kcal mol<sup>-1</sup> ergibt, 50 % kleiner als die Werte der invertierten vierten Bindung in  $C_2$  und seiner isoelektronischen Reihe. Als was sollen wir also die vierte Bindung bezeichnen? Es ist eine Bindung, wenn auch eine schwache. Genau gesagt, wie ich Dich gleich überzeugen werde, ist die *experimentelle* Bindungsenergie der vierten Bindung in  $C_2$  ca. 17 kcal mol<sup>-1</sup>. Das ist ein Wert, den man nicht ignorieren darf, sondern mit dem man sich auseinandersetzen muss!

Natürlich heißt das nicht, dass ich erwarte, dass  $C_2$  grundsollide ist. Das ist es nicht. Aber der beste Weg, seine Reaktivität zu eichen, ist a) die Barriere der Dimerisierung  $2C_2 \rightarrow C_4$ , verglichen mit der Dimerisierung von Radikalen, wo die Barriere null ist; und b) die Reaktivität von  $C_2$  zur H-Auslösung mit einem Radikal wie  $CH_3$  zu vergleichen, für Reaktionen mit demselben thermodynamischen Gradienten. Der Unterschied in den Barrieren kann direkt in die Bindungsenergie der vierten Bindung übertragen werden.

**Roald:** Da sowohl  $C_2$  als auch  $C_4$  in der Gasphase ziemlich gut bekannt sind, kennt man ihre Bildungsenthalpien. Diese Dimerisierung ( $2C_2 \rightarrow C_4$ ) ist exotherm mit nicht weniger als  $169 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>[42]</sup> Der Grund für diese große Bildungswärme ist, denke ich, dass die mittlere Bindung im linearen  $C_4$  wesentlich stärker ist als eine C-C-Einfachbindung.

**Sason:**  $C_4$  kann nicht durch eine einfache Dimerisierung zweier Singulett- $C_2$ -Moleküle erzeugt werden! Es hat eine kumulierte Struktur,  $:C=C=C=C:$  und einen Triplett-Grundzustand. Dieser Triplett-Produktzustand von  $C_4$  stammt nicht vom Singulett-Zustand von  $C_2$ . Das bedeutet, dass der Prozess der Kopplung zweier Singulett- $C_2$ -Moleküle ein Singulett- $C_4$ -Diradikal ergibt, wahrscheinlich mit einer nicht vernachlässigbaren Barriere und einer weniger vorteilhaften Bildungswärme, was gerade die Stärke der vierten Bindung berücksichtigt.

**Henry:** Ich habe schon angefangen, mit dem Übergang  $2C_2 \rightarrow C_4$  herumzuspielen.

**Sason:** Ich würde vorschlagen, dass man eine Multireferenzstudie der Reaktion zweier Singulett- $C_2$ -Moleküle zu Singulett- $C_4$  benötigt.

**Roald:** Das sollte in der Tat gemacht werden. In der Zwischenzeit haben wir aber einige experimentelle Daten. Aufgrund seines intermediären Charakters in Flammen, und aufgrund astrochemischen Interesses, haben Leute viele Reaktionen sowohl des  $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustands als auch des niedrig liegenden Triplets  $^3\Pi_u$ <sup>[43]</sup> der nur  $718 \text{ cm}^{-1}$  (etwas mehr als  $2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) über dem Grundzustand liegt, studiert. Beide reagieren bereitwillig mit allem, was nur möglich ist. Genau gesagt: Die Reaktion des Triplett-Zustands mit  $CH_4$  hat eine Aktivierungsenergie von  $5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>[44]</sup> Die Reaktion des  $C_2$ -Grundzustands mit Methan (und mit  $H_2$  oder Ethan) ist viel schneller;<sup>[45]</sup> diese Reaktionen, durchgeführt mit Temperaturen so niedrig wie  $24 \text{ K}$ , sind nah am Kollisionslimit.<sup>[46]</sup>  $C_2$  reagiert bereitwillig mit Alkenen bei  $77 \text{ K}$ , und ergibt scheinbar den Anfang eines Diradikals.<sup>[47]</sup>  $C_2$  reagiert in Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen in beiden niedrig liegenden elektronischen Zuständen barrierefrei mit Butenin.<sup>[48]</sup>

Brauchst Du noch mehr Belege, dass  $C_2$  in seinem Grundzustand die Reaktivität eines Radikals oder Diradikals hat?

**Sason:** Chemiker sind einmalig, wie sie es schaffen, die Reaktivität so vieler flüchtiger Stoffe zu bestimmen! Die Belege, die Du hier anführst, Roald, sind in der Tat sehr interessant. Sie zeigen, dass die vierte Bindung schwach ist, so wie wir es auch fanden. Aber zeigen sie wirklich, dass man hier ein Diradikal hat? Ich denke nicht. Lass mich ein paar Gegenargumente anbringen:

Wenn man das Paper von Pasternack und McDonald<sup>[45]</sup> liest, zeigt sich, dass die Reaktionen, jeweils vom  $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand und vom  $^3\Pi_u$ -Zustand ausgehend, unterschiedlich ablaufen; sie könnten sich im Reaktionspfad unterscheiden; darin, ob das Produkt ein CCH-Radikal im Grund- oder angeregten Zustand ist; und in der Reaktionswärme. Der zuletzt erschienene Artikel von Páramo et al.<sup>[46]</sup> zeigt außerdem, dass die Reaktionen komplex sein können, manchmal Einschubreaktionen wie Carbene benutzen, in anderen Fällen H-Auslösung, und weist auch auf einige Unterschiede zwischen verschiedenen experimentellen Studien hin. Andere Untersuchungen von Skell et al.<sup>[47]</sup> argumentieren hinsichtlich einer Cycloadditionsreaktion mit mehreren Bindungen, und mit Diradikal-Zwischenzuständen. Ich denke diese Untersuchungen sind wunderbar, aber noch nicht mechanistisch schlüssig. Sie offenbaren vielleicht die Schwäche der vierten Bindung, aber sie bestimmen sicherlich nicht den „Diradikal“-Charakter des Grundzustands.

Es ist nicht einfach zu sagen, was durch Reaktivität bestimmt ist und was nicht. Fluoratome brechen sehr leicht die H-H-Bindung auf – ist die H-H-Bindung also ein Diradikal? Natürlich nicht, diese Reaktion ist sehr schnell, weil sie so stark exotherm ist. Ein anderes Beispiel, über das sich grübeln ließe, ist Singulett-Methylen, das nur gepaarte Elektronen hat und dennoch viel reaktiver als Triplett-Methylen ist, das ein Diradikal ist. Dublett-CH ist ein Monoradikal, aber es reagiert so schnell wie Singulett-Carbene (beim Einschub in C-H-Bindungen), während Quartett-CH, welches ein Triradikal ist, langlebig ist. Die Gründe sind klar, aber sie haben nichts mit dem ursprünglichen Zustand des Reaktanten zu tun. Es gibt auch noch den Übergangszustand, über den man nachdenken muss...

Lasst uns ein anderes Beispiel anschauen: Silaethylen und Disilen haben eine  $\pi$ -Bindung (wenngleich schwach, aber doch stärker als die vierte Bindung in  $C_2$ ). Trotzdem dimerisieren beide Moleküle ohne nennenswerte Barriere, vermutlich über Diradikale, denn die Reaktion ist formal verboten. Das gleiche trifft auf dreifach gebundene Moleküle mit schweren Ionen zu. Beweist die hohe Reaktivität von Silaethylen oder die Präsenz von diradikalen Zwischenzuständen während der Cycloaddition, dass es im Grundzustand ein Diradikal ist? Ich denke nicht. Wenn jedes reaktive Molekül als Diradikal definiert werden wird, könnten recht wenige Bindungen übrig bleiben...

Um zusammenzufassen: Obwohl ich die Experimente zur Reaktivität von  $C_2$  faszinierend finde, enthüllen sie doch nicht den „Diradikal“-Charakter des Moleküls. Reaktivität, wie ich schon seit Jahren sage, hängt nicht nur von der Natur des Grundzustands ab, sondern auch von der Natur des angeregten Zustands, der zusammen mit ersterem den korrelierten Produktzustand ergibt.

Der beste Weg, den Einfluss der vierten Bindung auf die Reaktivität zu überprüfen, ist, die Reaktivität von  $C_2$  und  $CH_3$  bezüglich der H-Auslösung in identischen Prozessen, von HCC bis  $CH_4$ , zu vergleichen. Mithilfe meiner jüngsten VB-Modellierung dieser Reaktion,<sup>[49]</sup> und mit dem niedrigsten Wert der BDE der vierten Bindung ( $12 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), kann ich vorhersagen, dass die Barriere zur H-Auslösung durch  $C_2$   $4.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher ist als für die Auslösung durch  $CH_3$ .

**Roald:** Eine letzte Sache, die ich bezüglich  $C_2$  anmerken möchte: es ist das beste Beispiel für die *Unwichtigkeit* von Atomisierungsenergien in der Chemie. Hier haben wir das zweistabilste – bezüglich Atomisierung – zweiatomige homonukleare Molekül, direkt nach  $N_2$ . Man benötigt  $150 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $6.5 \text{ eV}$  pro Molekül, um  $C_2$  in zwei Kohlenstoffatome zu zerlegen. Aber die Bildungswärme von  $C_2$  ist  $+200 \text{ kcal mol}^{-1}$ !<sup>[42]</sup> Anders ausgedrückt, man braucht  $150 \text{ kcal mol}^{-1}$ , um  $C_2$  in zwei C-Atome aufzubrechen. Aber Kohlenstoff (als Diamant oder Graphit) ist so stabil, dass die Bildung von C (Graphit) aus C-Atomen enthalpisch viel stärker bevorzugt ist ( $350 \text{ kcal mol}^{-1}$  pro C-Atompaar).

Freunde, es gibt viel zu viele Artikel in der Literatur, von Theoretikern verfasst, die implizit oder explizit Behauptungen zur Stabilität (im Sinne, dass eine Verbindung in einem Reagenzglas existieren kann) aufstellen, einzig auf der Basis von großen Atomisierungsenergien.  $C_2$  zeigt gerade, wie unsinnig solche Behauptungen sind. Was in der Chemie die entscheidende Rolle spielt, ob es sich um ein Hohltier im Meer oder eine Chemikalie im Reagenzglas handelt, ist kinetische Beständigkeit.

Und  $C_2$  mangelt es an kinetischer Beständigkeit.

**Sason:** Dem stimme ich zu, und es ist Pech, dass gerade das Kohlenstoffmolekül mit einer Vierfachbindung kinetisch instabil ist.

**Roald:** Damit musst Du leben. Genauso wie wir damit leben müssen, dass das dunkle, rutschige Graphit stabiler ist als brillanter, teurer Diamant.

**Sason:** Und doch, ich wette dass  $CH_3\cdot$  weniger stabil ist, aber wir wissen dennoch so viel über seine Eigenschaften, sogar die Barriere der Austauschreaktion  $CH_3 + CH_4$  ist bestimmt worden.<sup>[50]</sup> Und Cyclobutadien...!<sup>[51]</sup> Instabil bedeutet nicht uninteressant.<sup>[52]</sup> Instabile Moleküle sind der Grund für das Altern. Andere (wie  $H_2O_2$ ) können Stammzellen zur Umwandlung in Neuronen im alternden Gehirn bringen. Wiederum andere werden von unserem Immunsystem benutzt. Würdest Du diese Moleküle/Spezies als unwichtig für uns erachten?

**Roald:** Du hast recht, Sason – Katalysatoren und Zwischenprodukte, wo viel Feintuning der Reaktivität die thermodynamische Metastabilität und kinetische Labilität gegeneinander ausspielt.

**Sason:**  $C_2$  ist trotz seiner kinetischen Instabilität wichtig, denn es lehrt uns etwas Neues über die chemische Bindung; etwas, das sich uns jahrelang entzogen hat!

**Henry:** Ich stimme zu, dass neutrales  $C_2$  allein eine sehr kurzlebige Substanz ist, wahrscheinlich nur spektroskopischen Untersuchungen der Gasphase zugänglich. Aber man könnte sich fragen, ob die Aussichten für eines seiner ionischen isoelektronischen Brüder, so wie  $CN^+$ , besser stehen, vielleicht in Verbindung mit einem nicht-koordinierenden/nicht-oxidierenden Anion,<sup>[53]</sup> so wie  $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ ? Ich nahm mir vor, Energien der folgenden Reaktionen zu berechnen, um zu sehen, wie die Aussichten stehen, etwas beständigere Oligomere von, sagen wir mal,  $CN^+$ , zu isolieren:

$C_2 \rightarrow C_4$  (linear) oder  $C_4$  (cyclisch)  $\rightarrow C_6$  (cyclisch)

$CN^+ \rightarrow C_2N_2^{2+}$  (nicht cyclisch) oder  $C_2N_2^{2+}$  (cyclisch)  $\rightarrow C_3N_6^{3+}$  (cyclisch)

Die Resultate (siehe Abbildung 7 für die optimierten Strukturen von  $CN^+$ , die von  $C_2$  sind symmetrischer) könnten uns Anhaltspunkte zur Überlebensfähigkeit geben.<sup>[54]</sup> In der Tat ist die Dimerisierung von  $C_2$  zu einem linearen  $C_4$  *exo-*

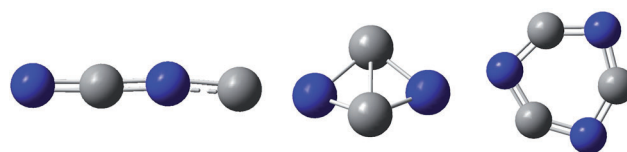


Abbildung 7. Mögliche Dimere und Trimere von  $CN^+$ .

*therm* ( $\Delta G_{298} = -114.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), und ebenso zu cyclischem  $C_4$  ( $\Delta G_{298} = -125.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) (auf CCSD(T) Coupled-Cluster-Niveau und mit 6-311G(d)-Basissatz). Und die Trimerisierung ist exotherm mit  $-255.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Im Gegensatz dazu ist  $CN^+$  *endotherm* bezüglich Dimerisierung zu einem nicht-cyclischen ( $+43.5$ ) oder cyclischen ( $+79.5$ ) Produkt, und auch bezüglich des Trimers ( $+182.7$ ). Aber der echte Test für  $CN^+$  ist vielleicht, ob seine Elektronenaffinität nicht so groß ist, dass es nicht sofort Elektronen von benachbarten Gegenionen abzieht.

**Roald:** Die große Diskrepanz zwischen der Oligomerisierung von  $C_2$  und  $CN^+$  stimmt damit überein, was man von Elektrostatik erwartet. Ich will auch anmerken, dass die Exothermie der  $C_2$ -Dimerisierung stark vom experimentellen Wert abweicht (auch wenn wir genauer nachschauen müssen, woher die NIST-Tabellen ihre Werte beziehen).

**Henry:** Ja, die NIST-Tabellen können Fehler enthalten; Stewart<sup>[55]</sup> hat für 34 Einträge (eine zugegeben sehr kleine Zahl) mit semi-empirischen Methoden thermodynamische Größen berechnet, und aus den High-End-Rechnungen, den so genannten W1-4-Theorien<sup>[56]</sup> routinemäßig Moleküle erhalten, für die eine „Neuvermessung angebracht sein könnte“. Die NIST-Tabellen haben<sup>[57]</sup>  $\Delta G_{298} = -156.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  für die Dimerisierung von  $C_2$ , und sind damit  $30.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  mehr exotherm als mein erster Versuch der Berechnung dieser Größe, siehe oben. Das bedeutet entweder, dass  $C_2$  als um  $15.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  zu stabil berechnet wird, oder  $C_4$  um  $30.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  zu instabil berechnet wird. Für eine Rechnung basierend auf dem Variationsprinzip kann die erste Möglichkeit nicht zutreffen, und somit verbleiben zwei andere Möglichkeiten; 1) die Rechnung für  $C_4$  ist fehlerbehaftet, oder 2) die experimentellen Messungen von  $\Delta G_{298}$  der Dimerisierung sind fehlerhaft. Ersteres könnte von zwei prinzipiellen Effekten herrühren; unzureichende Extrapolation zum Basissatz- und Einzelreferenz-Korrelationslimit, und Vernachlässigung der Multireferenzcharakters sowohl in  $C_2$  als auch in  $C_4$ . Wir können ersteren Effekt durch Neuberechnung mithilfe der oben erwähnten W1-Theorie zusammenfassen,<sup>[58]</sup> was eine etwas bessere Exothermie von  $-136.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  für die Dimerisierung von  $C_2$  ergibt, besser als der vorherige Wert, aber immer noch um  $19.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  unzureichend exotherm.

**Roald:** All diese Unsicherheiten, Henry, und Du gibst uns Größen auf eine Zehntel  $\text{kcal mol}^{-1}$  genau!



**Henry:** Du ziehst mich auf, Roald, aber andere wollen diese Rechnungen vielleicht reproduzieren, und für sie ist die extra Dezimalstelle von Nutzen!

**Sason:** Henry, diese Proberechnungen sind wunderbar, und Deine Anmerkungen zu experimentellen Fehlern in der NIST-Datenbank faszinierend. Aber wie ich oben schon sagte,  $C_2$  hat einen Multikonfigurations-Grundzustand.  $C_4$  wahrscheinlich ebenso. Außerdem muss man, um die Stärke der vierten Bindung zu erhalten, die Energie der Umwandlung von  $2C_2$  in Singulett- $C_4$  berechnen, was die Stärke der vierten Bindung verraten könnte. Aber es gibt einen einfacheren Weg. Wartet nur ab...

**Henry:** Es stellt sich heraus, dass Massó und Mitarbeiter sich dieses Problem angeschaut haben.<sup>[59]</sup> Es scheint, das fehlende Glied der Kette könnte der Triplett- (nicht Singulett-) Grundzustand von  $C_4$  sein, und dieses Resultat kann in der Tat nur aus Multireferenz-Untersuchungen erhalten werden. Ihnen zufolge, auf cc-pVTZ/MRCI+Q Niveau, liegt der lineare Triplett-Zustand für  $C_4$  um 21.4 kcal mol<sup>-1</sup> tiefer als der cyclische Singulett-Zustand. Das ist mehr als genug, um obige Diskrepanz zu erklären. Und es bestärkt was Sason sagt, dass eine gut balancierte Multireferenzstudie sowohl der Singulett- als auch Triplett- von  $C_2$  und  $C_4$  vonnöten ist; nicht trivial, selbst für solch kleine Moleküle! Aber wenigstens haben wir eine experimentelle Größe identifiziert, gegen die wir die Eigenschaften dieser winzigen Moleküle messen können.

**Sason:** Lasst mich meine letzten Worte über die Bindung in  $C_2$  sagen. Ich hatte euch einen experimentellen Wert für die BDE von  $C_2$  versprochen. Diese Idee kam mir in einem langweiligen Moment auf einer Konferenz (welche, wird hier nicht verraten...). Hier ist sie.

Es ist eigentlich ganz einfach, wenn man die zwei aufeinanderfolgenden BDEs von Acetylen bestimmen könnte, denn ihre Differenz ist gerade die BDE der vierten Bindung. Diese Werte wurden bestimmt:<sup>[18]</sup> Die erste BDE (für  $HCCH \rightarrow HCC + H$ ) ist 130–134 kcal mol<sup>-1</sup>, und die zweite BDE (für  $HCC \rightarrow C_2 + H$ ) ist 110–117 kcal mol<sup>-1</sup>. Von diesen Resultaten ausgehend ist die vierte Bindung in  $C_2$  14–23 kcal mol<sup>-1</sup> stark, was sehr nett unsere VB-Resultate einklammert. Die vierte Bindung kann also entweder durch sehr gute Experimente oder sehr akkurate Rechnungen untersucht werden. Ich bin von diesen Aussichten sehr begeistert.

**Roald:** Es gibt allerdings noch eine andere Sichtweise auf dieses Problem. In Tabelle 2 sind einige Bildungswärmen

**Tabelle 2:** Einige Bildungswärmen, in kcal mol<sup>-1</sup>. Quelle: NIST Chemistry WebBook.

C	171	$C_2$	200
CH	142	HCCH	54
$CH_2$	92	$H_2CCH_2$	12
$CH_3$	35	$H_3CCH_3$	-20

aufgeführt (wir wissen, dass diese unpräzise sind, insbesondere bin ich mir nicht sicher, welche Spin-Zustände für  $CH_2$ , CH und C benutzt wurden).

Mit diesen Bildungswärmen kann die nötige Wärme zum Aufbrechen der folgenden CC-Bindungen berechnet werden (in Einheiten von kcal mol<sup>-1</sup>):



Die ersten drei Einträge machen Sinn, relativ zueinander – eine  $\pi$ -Bindung ist schwächer als eine  $\sigma$ -Bindung, und eine zweite  $\pi$ -Bindung ist schwächer als die erste. Aber was passiert mit  $C_2$ ? Wenn die vierte Bindung in  $C_2$  so stark ist wie Du oben gezeigt hast, sind die unterliegenden  $\sigma$ -CC- und  $\pi$ -CC-Bindungen in  $C_2$  schwächer als in Acetylen? Um mehr als 80 kcal mol<sup>-1</sup>? Die Bindung ist nur 0.03 Å länger...

**Sason:** Du hast unseren Artikel nicht sorgfältig genug gelesen.

**Roald:** Ich werde alt; falls Du es erklärt hast, habe ich es einfach vergessen. Sag mir, was mit obiger Argumentation falsch ist.

**Sason:** Du benutzt BDEs, die Dir die Energie der Dissoziation eines Moleküls in seine Bestandteile im Grundzustand geben. Allerdings muss man, wie wir in Abbildung 2e und einem eigenen Unterabschnitt in Lit. [12] diskutieren (benannt „Die Vierfachbindung in  $C_2$  verglichen mit der Dreifachbindung in HCCH“, „Comparing the quadruple bond in  $C_2$  to the triple bond in HCCH“), die einzelnen Bestandteile *nicht* im Grundzustand, sondern in speziell präparierten Zuständen betrachten, falls man die Bindungsstärke ordentlich messen möchte. Das HC-Fragment von HCCH ist annähernd im  $^4\Sigma^-$ -Zustand (und damit fähig, eine Dreifachbindung einzugehen), während sein Grundzustand  $^2\Pi$  ist. Genauso ist das C-Fragment von  $C_2$  im  $^3S$ -Zustand (und somit fähig, eine Vierfachbindung einzugehen), während sein Grundzustand  $^3P$  ist. Die Anregungsenergie  $^3P \rightarrow ^5S$  ist 96.4 kcal mol<sup>-1</sup> pro C-Fragment. Wenn man die Moleküle adiabatisch dissoziiert, wird diese Anregungsenergie „freigegeben“, und da diese für C sehr groß ist im Vergleich mit HC, ist die BDE( $C_2$ ) kleiner als die BDE(HCCH). Diese BDEs stellen nicht die *Stärke der Wechselwirkung zwischen den Fragmenten* dar, welche wir die In-situ-Bindungsenergie ( $D_{in}$ ) nennen und welche aus der Summe von BDE und Anregungsenergie ( $\Delta E_{prom}$ ) besteht. Einfache Arithmetik zeigt, dass  $D_{in}(C_2) > D_{in}(HCCH)$ .

Die oben zitierte korrelationskonsistente Dissoziationsmethode<sup>[18]</sup> zeigt, dass man die Fragmente in ihren präparierten Zuständen erhält, wenn man die Moleküle in korrelationskonsistenter Weise auseinander zieht. Um die BDE zu erhalten, muss man von dieser Bindungsstärke die Anregungsenergien der Fragmente abziehen.

**Roald:** Ich verstehe. Die BDE von  $C_2$  (um es in zwei C-Atome im Grundzustand zu zerlegen) ist 142–150 kcal mol<sup>-1</sup>. Um das Molekül in zwei für die Bindung „präparierte“ C-Atome (meine Anführungszeichen, nicht Deine) zu zerlegen, Dein  $D_{in}$ , benötigt man  $142 + 2(96) = 334$  kcal mol<sup>-1</sup>. Habe ich das richtig verstanden?

**Sason:** Ja. Wir haben in der Tat  $D_{in}$  als 303 kcal mol<sup>-1</sup> berechnet, ohne spezifische Valenzzustände der Fragmente anzunehmen. Vielmehr zeigen Davids Populationsanalysen der CASSCF- und MRCI-Wellenfunktionen, dass der Valenz-

zustand des Kohlenstoffs in  $C_2$  dem  $^5S$ -Zustand sehr ähnlich ist.

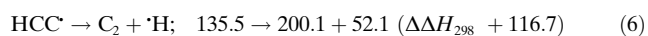
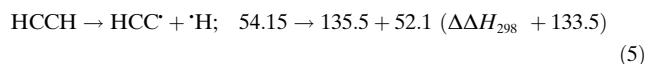
**Roald:** Okay, ich würde respektvoll anmerken, im Geiste des Artikels von Schwarz und Schmidbaur,<sup>[13]</sup> dass eure In-situ-Bindungsenergie, mehr als das Doppelte der BDE, irgendwie nicht mit chemischer Intuition vereinbart werden kann. Sie ist in ihrer Größe zu weit weg vom Praktischen, der BDE, der Energie, die man benötigt, um ein Molekül in zwei Atome aufzubrechen.

**Sason:** Ja, aber wir brauchen diese präzise Definition, falls Bindungsbeziehungen jemals wirklich Sinn ergeben sollen. Glücklicherweise ist die Anregungs-/Abregungsenergie der Fragmente, die letztlich die Bindung eingehen, in den meisten Fällen klein, z. B. in der Reihe  $H_nCCH_n \rightarrow 2H_nC$  ( $n=1-3$ ). In solchen Fällen können wir die relativen BDEs heranziehen, um die Bindungsstärken abzuschätzen. Aber das ist nicht die Regel. Die großartigen Untersuchungen von Bill Goddard und Emily Carter<sup>[60]</sup> und von George Trinquier und Jean Paul Malrieu<sup>[61]</sup> haben den Einfluss der Anregungs-/Abregungsenergien auf die BDEs von  $C=C$ -Bindungen gezeigt.

Ein wunderschönes Beispiel ist Tetraazafulvalen, das von Taton und Chen isoliert wurde.<sup>[62]</sup> Das Molekül ist stabil und hat eine  $C=C$ -Bindungslänge von 1.337 Å, so wie jede starke  $C=C$ -Bindung. Aber die gemessene BDE ist nur  $4 \pm 3$  kcal mol<sup>-1</sup>! Die BDE ist so klein, weil die  $C=C$ -Trennung zu zwei Arduengo-Carbenen führt, deren Singulett-Grundzustand 85 kcal mol<sup>-1</sup> unter dem Triplett-Zustand liegt; und letzterer ist der für die Doppelbindung präparierte Zustand. Wie Chen erklärt, rührt die kinetische Stabilität von einem „avoided crossing“ zwischen den bindenden präparierten Triplett-Zuständen und dem Grundzustand her, der zu den Singulett-Arduengo-Carbenen führt. Er zeigt weiterhin, dass die BDE das Gleichgewicht zwischen der In-situ-Bindungsenergie von 172 kcal mol<sup>-1</sup> und der Summe der Anregungsenergien,  $2 \times 85$  kcal mol<sup>-1</sup>, darstellt, und letztlich den mickrigen Wert  $BDE = 2$  kcal mol<sup>-1</sup> hat. Eine sehr ineffiziente Nutzung von Energie hier...

Ich bin mir sicher, Henry erinnert sich an jene Zeit der industriellen Revolution im 18. Jahrhundert, einige noch bis in die Gegenwart aktiv. Trotz allen Könnens der Ingenieure waren diese nie effizienter als ca. 25 %. Es benötigte die allersorgfältigste Definition von Arbeit und Wärme, Thermodynamik, um zu erklären warum das so war.

**Henry:** Darf ich betonen, dass Sason in seiner Ableitung der BDE der vierten Bindung *experimentelle* Schätzungen zitiert. Von den drei Spezies war die Thermodynamik von  $HCC^*$  am wenigsten gesichert, aber bis 2005 wurden die Fehlerbalken für diese Spezies ebenfalls verringert,<sup>[63]</sup> auf ungefähr  $\pm 0.4$  kcal mol<sup>-1</sup>, und daher denke ich ist es nützlich, noch einmal die momentan besten Abschätzungen der experimentellen Werte für  $\Delta H_{298}$  (in kcal mol<sup>-1</sup>) von  $HCC^*$  zu zitieren:



Damit kann der Wert der Enthalpie der vierten Bindung

auf 16.8 kcal mol<sup>-1</sup> geschätzt werden; Sasons Fehlerbalken von  $\pm 4.5$  kcal mol<sup>-1</sup> ist vielleicht sogar großzügig gewählt.

**Sason:** Ich habe keine Probleme mit Elektronenpaar-Bindungen. Kovalente Bindungen sind für mich relativ klar: Falls es Elektronenpaarung gibt, und falls diese die Energie um mehr als eine Wasserstoffbrückenbindung senkt, dann haben wir eine Bindung.  $C_2$  hat eine vierte Bindung, die nicht als ein schwach gekoppeltes Diradikal oder irgendeine andere Variante eines Diradikals abgetan werden kann. Eine Bindung ist eine Bindung ist eine Bindung...

**Henry:** Ich habe mir überlegt, wie man diese vierte Bindung z. B. einem organischen Synthetiker erklären würde (in der Tat sind mehrere in den letzten Monaten in mein Büro gekommen und haben eine gewisse Skepsis gegenüber jener Bindung geäußert). Es scheint klar, dass der Grund, warum diese Bindung so versteckt war, und ihre Existenz erst vor kurzem entdeckt wurde, eng mit (dynamischer) Elektronenkorrelation zusammen hängt. Ein (zu?) einfacher Gedankengang ist, dass die Korrelation zur Folge hat, dass eine vierte Bindung die anderen drei Elektronenpaare „vermeiden“ würde, die bereits starke Bindungen zwischen den Atomkernen aufbauen, und dass sich diese vierte Bindung daher aus Notwendigkeit außerhalb der Atomkerne niederlässt. Dort wirkt es immer noch als Bindung, wenngleich als eine schwache. Könnte es sein, dass die vierte Bindung in  $C_2$  das bis dato beste Beispiel einer Bindung ist, deren Ursprung (fast) komplett in Elektronenkorrelationseffekten zu suchen ist, und es daher kaum verwunderlich wäre, dass sie Eigenschaften und eine Energie besitzt, die recht verschieden von normalen Bindungen sind?

**Sason:** Korrelation verbirgt die Physik/Chemie. Es ist ein Elektronenpaar, und daher eine Bindung.

**Henry:** Eine Bindung ist eine Bindung ist eine Bindung...

**Roald:** Sogar ich beginne anzunehmen, dass dort eine Bindung ist. Nicht dass ich meine Vorstellung von einem Diradikal aufgeben werde.

Ein letzter Piep von mir: Selbst als ich seinerzeit zwei prägende Sommer im damaligen National Bureau of Standards verbrachte, hatte ich mir nie vorgestellt, die NIST-Tabellen so sehr zu benutzen wie für diese Arbeit hier. Wie die BDE zeigt, ist die  $\pi$ -Bindung in Ethylen „weniger wert“ als die  $CC$ - $\sigma$ -Bindung in Ethan. Die zweite  $\pi$ -Bindung, in Acetylen, bringt noch einmal ungefähr genauso viel. In der Zwischenzeit, während man Wasserstoffe entfernt, bewegen sich diese Spezies hin zu höheren Bildungswärmen (siehe Tabelle 2). Sie werden hochenergetisch. Acetylene sind der „sweet spot“ organischer Chemiker – eine Klasse von Verbindungen, die sowohl energiereich als auch kinetisch beständig sind. Sie sind dazu da, neue Bindungen zu formen.

**Sason:** Nur ein Kommentar, Roald: Ich habe gerade diskutiert, warum diese Serie sich so gutmütig verhält: kleine Anregungs-/Abregungsenergien, die die relativen BDEs zu einem guten Indikator der Bindungs-Vielfachheit machen.

Es ist Zeit, unseren Dialog zu Ende zu bringen. Wollen wir aufhören, einander über MO und VB aufzuziehen? Du und ich, Roald, wir wissen beide, wie man zwischen den Theorien hin und her wandern muss. Wir erkennen beide an, und ich bin mir sicher auch Henry stimmt damit überein, dass die Quantenchemie uns zwei wunderbare Werkzeuge gege-

ben hat, um über Chemie zu argumentieren, und eines von beiden abzulehnen hieße, diese Fähigkeit zu verringern. Ich bin mir sicher, dass wir zumindest darin übereinstimmen...

**Roald:** Absolut! Es gibt einen Unterschied – ich nutze den Pfad zwischen MO und VB intuitiv. Du und Philippe ebenfalls, aber – und das ist der Unterschied – euer Spaziergang durch die Landschaft des Verstehens ist mehr... professionell. Diese Full-CI-Rechnung zu  $C_2$ , und ihre Umwandlung in das VB-Bild, erlauben euch, Dinge mit Sicherheit zu sagen.

**Sason:** Vielen Dank Roald, Dein Kompliment sieht mich entwaffnet...

### Abschließende Bemerkungen

Wir haben einen weiten Weg zurückgelegt, ausgehend von den zwei Artikeln von Shaik, Hiberty, Wu und ihren Mitarbeitern. Was für eine Menge Lärm um ein einfaches zweiatomiges Molekül! Nun, dieser Lärm, erhitzt und freundschaftlich – ist ein Fingerzeig, dass unsere Wissenschaft *lebt*.  $C_2$  in seinem Grund- und seinen vielen bekannten Anregungszuständen, versteckt in nahezu jedem organischen Molekül, und in einigen sehr anorganischen, ausgedehnten, teilweise ionischen Strukturen – dieses winzige Molekül, so thermodynamisch metastabil wie es nun einmal ist, hat die Aufmerksamkeit, mit der wir es überschütten, redlich verdient.

Und falls unsere Meinungen auseinandergehen, darüber ob es eine Vierfachbindung hat oder nicht, nun, dann sagt uns das auch eine Menge über den Menschen, Untergruppe theoretischer Chemiker. Und über den Zustand der theoretischen Chemie. Einige werden sagen, dass wir uns das Leben unnötig schwer machen, dass es eindeutige Wege gibt, eine Bindung zu definieren. Andere werden sagen, dass wir mit diesen Rechnungen besser werden (amüsanterweise werden sie oftmals sagen „die Rechnungen werden besser“), und dann würden wir die Wahrheit wissen.

Und wenn Roald und Sason miteinander diskutieren, berühren ihre gegensätzlichen Ansichten (die nicht wirklich so verschieden sind) der elektronischen Struktur dieses kleinen Moleküls quasi jeden Aspekt der Chemie – Spektroskopie, Struktur, Bindungen, Stabilität, Reaktivität.  $C_2$  ist ein Mikrokosmos unserer Wissenschaft. Und Henrys mutige Rechnungen – die einfachen für seine Studenten, die anspruchsvollen, um die Fakten richtig hinzubekommen – zeigen uns den Weg, wie Chemiker die Werkzeuge, die menschliche Vorstellungskraft im IT-Zeitalter uns in die Hand gegeben hat, benutzen können und werden.<sup>[64]</sup>

$C_2$  ist für uns durch unsere Debatte lebendig geworden. Kommen Sie mit uns, zünden Sie eine Kerze an. So wie es Faraday tat. Sehen Sie die Anregungen von  $C_2$ !

Eingegangen am 12. Oktober 2012

Online veröffentlicht am 30. Januar 2013

Übersetzt von Andreas Hermann, Ithaca

**Stichwörter:**  $C_2$  · Diradikale · Multikonfigurationelle Systeme · Valenzbindung · Vierfachbindung

- [1] P. Su, J. Wu, J. Gu, W. Wu, S. Shaik, P. C. Hiberty, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 121–130.
- [2] Siehe u.a. I. N. Levine, *Quantum Chemistry* (6<sup>th</sup> Edition), Prentice Hall, Upper Saddle River, **2008**.
- [3] Die energetische Ordnung von  $1\pi_u$  und  $3\sigma_g$  ändert sich entlang der ersten Periode des PES von links nach rechts (und als Funktion der Ladung): für  $N_2$  und weiter rechts liegt  $3\sigma_g$  über  $1\pi_u$ .
- [4] Für einen Übersichtsartikel zu experimentellen spektroskopischen Kenntnissen von  $C_2$ , siehe M. Martin, *J. Photochem. Photobiol. A* **1992**, 66, 263–289.
- [5] H. S. Rzepa, <http://www.ch.imperial.ac.uk/rzepa/blog/?p=3065> (Archiviert von WebCite unter <http://www.webcitation.org/5zBSjBjhM>).
- [6] <http://www.compchemhighlights.org/>.
- [7] Siehe Z. Li, V. Gevorgyan, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2860–2862; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2808–2810 für eine Diskussion von Bromcyan, welches unter gewissen Umständen als Äquivalent von  $CN^+$  agieren kann.
- [8] K. S. Krishna-Swamy, *Astron. Astrophys.* **1981**, 97, 110–113.
- [9] H. S. Rzepa, <http://www.ch.imperial.ac.uk/rzepa/blog/?p=439> (Archiviert von WebCite unter <http://www.webcitation.org/67oxNNmHN>).
- [10] Siehe <http://dx.doi.org/10042/to-6255>. Zu Details dieses Verzeichnisses, siehe: J. Downing, P. Murray-Rust, A. P. Tonge, P. Morgan, H. S. Rzepa, F. Cotterill, N. Day, M. J. Harvey, *J. Chem. Inf. Model.* **2008**, 48, 1571–1581.
- [11] W. Wu, J. Gu, J. Song, S. Shaik, P. C. Hiberty, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1435–1438; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1407–1410.
- [12] S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P. Su, H. S. Rzepa, P. C. Hiberty, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 195–200.
- [13] W. H. E. Schwarz, H. Schmidbaur, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 4470–4479.
- [14] a) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**; b) P. L. A. Popelier, *Atoms in Molecules: An Introduction*, Prentice-Hall, London, **2000**; c) R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 7431–7444.
- [15] A. Extance, <http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2012/January/carbon-carbon-quadruple-bond.asp>.
- [16] P. v. R. Schleyer, P. Maslak, J. Chandrasekhar, R. Grev, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6387–6390.
- [17] E. D. Jemmis, B. Pathak, R. B. King, H. F. Schaefer III, *Chem. Commun.* **2006**, 2164–2166.
- [18] C. J. Wu, E. A. Carter, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8352–8363.
- [19] F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**.
- [20] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1939**, 56, 778–781.
- [21] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 762–785.
- [22] K. Kirby, B. Liu, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 893–901.
- [23] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 234103–234116.
- [24] I. Langmuir, *Science* **1921**, 54, 59–67.
- [25] a) Y. Kitagawa, Y. Nakanishi, T. Saito, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 109, 3315–3324; b) B. Xu, Q.-S. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6, 735–746.
- [26] Für das ursprüngliche, englischsprachige Zitat, siehe [http://en.wikiquote.org/wiki/James\\_McNeill\\_Whistler](http://en.wikiquote.org/wiki/James_McNeill_Whistler).
- [27] P. F. Fougere, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 285–299. Für modernere Potentialenergiekurven, siehe A. J. C. Varandas in Lit. [21]; C. D. Sherrill, P. Piecuch, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 124104–124121.
- [28] S. Shaik, A. Shurki, D. Danovich, P. C. Hiberty, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1501–1540.

- [29] H. S. Rzepa, <http://www.ch.imperial.ac.uk/rzepa/blog/?p=485> (Archiviert von WebCite unter <http://www.webcitation.org/67p51WWIk>).
- [30] S. Shaik, A. Shurki, D. Danovich, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 666–671.
- [31] M. Kaupp, B. Metz, H. Stoll, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4780–4782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4607–4609.
- [32] C. K. Jørgensen, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer, Berlin, **1969**, S. 268.
- [33] Primo Levi fragt in seiner wunderbaren Biographie, in einem Moment der Desillusion mit der Chemie, „Wo sind die Theoreme der Chemie?“. P. Levi, *The Periodic Table*, Shocken Books, New York, **1984**, S. 52.
- [34] W. L. Jorgensen, L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, New York, **1973**, S. 99–102.
- [35] W. Jeitschko, M. H. Gerst, R. Hoffmann, S. Lee, *J. Less-Common Met.* **1989**, *156*, 397–412, zit. Lit.
- [36] J. Li, R. Hoffmann, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 83–101; H.-J. Meyer, R. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 57–71; J. R. Long, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, H.-J. Meyer, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 839–846; H. Deng, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1991–1996; E. F. Merschrod, S. H. Tang, R. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 322.
- [37] *Diradicals* (Hrsg.: W. T. Borden), Wiley, New York, **1982**.
- [38] S. Shaik, Z. Chen, W. Wu, A. Stanger, D. Danovich, P. C. Hiberty, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 2658–2669.
- [39] E. Ploshnik, D. Danovich, P. C. Hiberty, S. Shaik, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 955–968.
- [40] P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7007–7017.
- [41] N. Takagi, A. Krapp, G. Frenking, *Can. J. Chem.* **2010**, *88*, 1079–1093.
- [42] NIST Webbook: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [43] C<sub>2</sub> ist auch sehr an der Bildung von Fullerenen beteiligt; siehe u. a. A. Rodríguez-Forte, S. Irle, J. M. Poblet, *WIREs Computational Molecular Science* **2011**, *1*, 350–367, zit. Lit.
- [44] L. Pasternack, A. P. Baronavski, J. R. McDonald, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 3508–3511.
- [45] L. Pasternack, J. R. McDonald, *Chem. Phys.* **1979**, *43*, 173–182.
- [46] A. Páramo, A. Canosa, S. Le Picard, I. R. Sims, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9591–9600.
- [47] P. S. Skell, L. M. Jackman, S. Ahmed, M. L. McKee, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4422–4429; G. H. Jeong, K. J. Klabunde, O.-G. Pao, G. C. Paul, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8784–8990.
- [48] R. I. Kaiser, M. Goswami, P. Maksyutenko, F. Zhang, Y. S. Kim, A. Landera, A. M. Mebel, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10251–10258.
- [49] W. Lai, C. Li, H. Chen, S. Shaik, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5652–5676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5556–5578.
- [50] a) G. A. Creak, F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Trans. Faraday Soc.* **1962**, *58*, 326–329; b) F. S. Dainton, K. J. Ivin, F. Wilkinson, *Trans. Faraday Soc.* **1959**, *55*, 929–936; c) T. A. Wildman, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *126*, 325–329; d) siehe auch: S. M. Remmert, S. T. Banks, D. C. Clary, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 4255–4264, zit. Lit.
- [51] Diese Spezies kann hergestellt und (fortdauernd) in einer geeigneten Kavität eingeschlossen werden: D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1048–1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1024–1027.
- [52] Solch instabile Spezies können, vielleicht unvermeidbar, kreative Diskussionen zwischen Experimentatoren und Theoretikern anstoßen: Y. M. Legrand, A. van der Lee, M. Barboiu, *Science* **2010**, *329*, 299–302; H. S. Rzepa, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1851–1853.
- [53] R. T. Boéré, S. Kacprzak, M. Keßler, C. Carsten Knapp, R. Riebau, S. Riedel, T. L. Roemmele, M. Rühle, H. Scherer, S. Weber, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 572–575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 549–552.
- [54] Berechnungen relativer freier Energien (298 K) auf (Single-Referenz) CCSD(T)/6-311G(d)-Niveau wurden digital abgelegt, mit Zugang über <http://dx.doi.org/10042/N>, wobei N folgende Werte annimmt: to-13897 (C<sub>2</sub>), to-13898 (C<sub>4</sub>, linear), to-13899 (C<sub>4</sub>, cyclisch), to-13903 (C<sub>6</sub>, cyclisch); to-13900 (CN<sup>+</sup>), to-13905 (C<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>2+</sup>, linear), to-13901 (C<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>2+</sup>, cyclisch), to-13904 (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub><sup>3+</sup>, cyclisch).
- [55] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.* **2004**, *10*, 6–12.
- [56] A. Karton, I. Kaminker, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7610–7620.
- [57] Unter <http://kinetics.nist.gov/janaf/html/C-113.html> und <http://kinetics.nist.gov/janaf/html/C-143.html>.
- [58] J. M. L. Martin, G. de Oliveira, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1843–1857; S. Parthiban, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6014–6030.
- [59] H. Massó, M. L. Senent, P. Rosmus, M. Hochlaf, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 234304–234312.
- [60] E. A. Carter, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998–1001.
- [61] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303–5315.
- [62] T. A. Taton, P. Chen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1098–1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1011–1013.
- [63] P. G. Szalay, A. Tajti, J. F. Stanton, *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 2159–2168.
- [64] Dasari Prasad schrieb in einem Kommentar zu unserem Artikel: „Gott schuf C<sub>2</sub>. Aber Gott hat uns nicht mitgegeben, wie viele Bindungen es zwischen zwei Kohlenstoffatomen in C<sub>2</sub> gibt! Vielleicht solltet ihr Psalme 8:5 und 6 zitieren.“