

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

RADIKALIONEN 65.¹ IONISATION UND OXIDATION VON TETRATHIAFULVALEN-DERIVATEN

Hans Bock^a; Bernhard Roth^a; Robert Schumaker^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, IBM Research Laboratory, Frankfurt(M),
BRD ^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, San Jose, California, USA

To cite this Article Bock, Hans , Roth, Bernhard and Schumaker, Robert(1984) 'RADIKALIONEN 65.¹ IONISATION UND OXIDATION VON TETRATHIAFULVALEN-DERIVATEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 21: 1, 79 — 95

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408073130

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408073130>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

RADIKALIONEN 65.¹ IONISATION UND OXIDATION VON TETRATHIAFULVALEN-DERIVATEN

HANS BOCK,^a BERNHARD ROTH^a und ROBERT SCHUMAKER^b

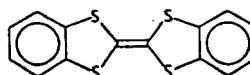
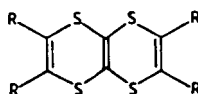
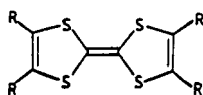
*Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,^a Niederurseler
Hang, D-6000 Frankfurt(M), BRD, und IBM Research Laboratory,^b San
Jose, California 95193, USA*

(Received April 5, 1984)

Photoelectron spectra of tetrathiafulvalene derivatives with substituents R = CH₃, SCH₃, H, Br, CF₃ and CN as well as electron spin resonance spectra of their radical cations, generated with AlCl₃ in H₂CCl₂, have been recorded. The PES and ESR/ENDOR data, supplemented by literature values and based on MNDO and PAROP-MO calculations, are comprehensively discussed as substituent effects on the tetrathiafulvalene π system. To interpret the various measurements, the easily accessible *PARAmeter OPTimized MO* results prove to be especially useful, because their correlations with experimental data yield reliable estimates of the ionization energies, the half-wave oxidation potentials and the radical cation coupling constants of sulfur-containing π systems.

Von Tetrathiafulvalen-Derivaten mit Substituenten R = CH₃, SCH₃, H, Br, CF₃ und CN wurden Photoelektronen-Spektren und von ihren mit AlCl₃ in H₂CCl₂ erzeugten Radikalkationen Elektronen-spinresonanz-Spektren aufgenommen. Die PES- und ESR/ENDOR-Meßdaten werden ergänzt durch Literaturwerte und gestützt auf MNDO- sowie PAROP-MO-Berechnungen—zusammenfassend als Substituenten-Effekte auf das Tetrathiafulvalen- π -System diskutiert. Bei der Interpretation der Messungen erweisen sich insbesondere die mit geringem Aufwand erhältlichen *PARAmeter-OP*timierten-MO-Ergebnisse als nützlich, da ihre Korrelationen mit experimentellen Daten eine verlässliche Abschätzung der Ionisierungsenergien, der Halbstufen-Oxidationspotentiale und der Radikalkation-Kopplungskonstanten von Schwefel enthaltenden π -Systemen erlauben.

Tetrathiafulvalen und seine Derivate spielen als Elektronendonator-Komponenten organischer Leiter eine wichtige Rolle.^{2,3} Aus diesem Grunde sind die Grundverbindung,^{1,4-6} das Isomere Tetrathiatetralin¹ sowie zahlreiche substituierte oder verwandte Moleküle durch ihre Photoelektronen(PE)-Spektren in der Gasphase und —nach Einelektronen-Oxidation zu den entsprechenden Radikalkationen—in Lösung durch deren Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektren charakterisiert worden, z.B.:



(1)

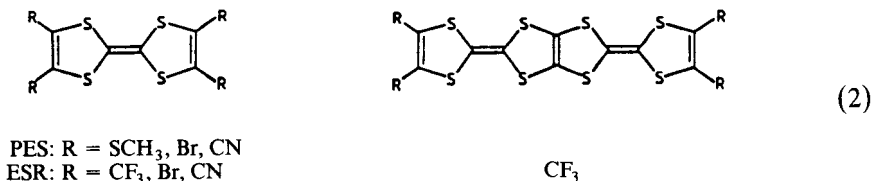
PES: R = H,^{1,4,5} CH₃,⁵ CF₃⁵
ESR: R = H,^{1,4,6} CH₃,⁷ SCH₃⁸

H¹
H¹

M^{•+}⁴

PE- und ESR-spektroskopische Untersuchungen liefern einander ergänzende Informationen über Ionisierungsenergien der Neutalmoleküle und die Spinverteilung in

den entstehenden Radikalkationen. Sie sollen daher auf weitere Derivate



ausgedehnt und die Meßdaten anhand von MO-Berechnungen interpretiert werden. Das einfach zu handhabende *PARAmeter-OPtimierungs-MO*-Verfahren wird als besonders geeignet vorgeschlagen, um Moleküleigenschaften von Tetrathiafulvalen und ihre Beeinflussung durch Substituenten-Effekte zusammenfassend zu diskutieren.

PE-Spektren und Zuordnung

Die He(I)-PE-Spektren von Tetrathiafulvalen-Derivaten mit den Substituenten R = SCH₃, Br und CN sind als repräsentative Beispiele abgebildet (Abbildung 1), die ablesbaren Ionisierungsenergien bis 12 eV finden sich mit zusätzlichen Literaturdaten in Tabelle I zusammengestellt.

Tetrathiafulvalen-Derivate C₆S₄R₄ enthalten als relativ große Moleküle zahlreiche np-Element- und 1s_H-Valenzelektronen, die nach einer nützlichen Faustregel⁹ im He(I)-Meßbereich ionisiert werden sollten. So werden für die Tetracyan-Verbindung C₆S₄(CN)₄ bereits (12 + 16 + 8 + 12)/2 = 48/2 = 24 Banden erwartet. Mit Ausnahme des Grundkörpers, der bis 16 eV insgesamt 12 aufgelöste Ionisierungsbanden zeigt,⁵ überlappen daher in den PE-Spektren der meisten Tetrathiafulvalen-Derivate jeweils zahlreiche Banden. Bei den hier gezeigten (Abbildung 1) finden sich nur im niederenergetischen Bereich 2 erkennbare Einzelbanden. Es folgen jeweils eine Bandengruppe, die nach ihrer Intensität 3–4 Ionisierungen umfaßt, und bei höheren Energien ein breiter Hügel, aus dem nur bei einzelnen Verbindungen charakteristische Maxima auftauchen. Als Beispiel sei die 13.4 eV-Bande des Tetracyan-Derivates angeführt, welche Ionisierungen aus den Cyan-Gruppen zuzuordnen ist.¹⁰

Zur Zuordnung von ungenügend aufgelösten PE-Spektren größerer Moleküle hat sich in zahlreichen Fällen das im folgenden am Tetracyan-Derivat erläuterte Vorgehen bewährt: Nach Abschätzung der im He(I)-Meßbereich insgesamt zu erwartenden Banden wird ausgehend von den Ionisierungen des unsubstituierten Grundkörpers M—(H) und der einzuführenden Substituentengruppen (H)—X das substituierte Derivat M—X nach Art eines symmetrie-bestimmten Molekülbaukastens zusammengesetzt. Innerhalb der so vorgegebenen Erwartungswerte können die PE-Spektren oder ein Teilbereich derselben zugeordnet und durch Vergleich gleichartiger Zustände von M—(H)[•] die Einflüsse der Substituenten X als Störung¹¹ diskutiert werden.

Die He(I)-PE-Spektren der hier betrachteten Tetrathiafulvalen-Derivate (Abbildung 1 und Tabelle I) sollten—ausgehend von den 7 π - und den 9 σ -Ionisierungen

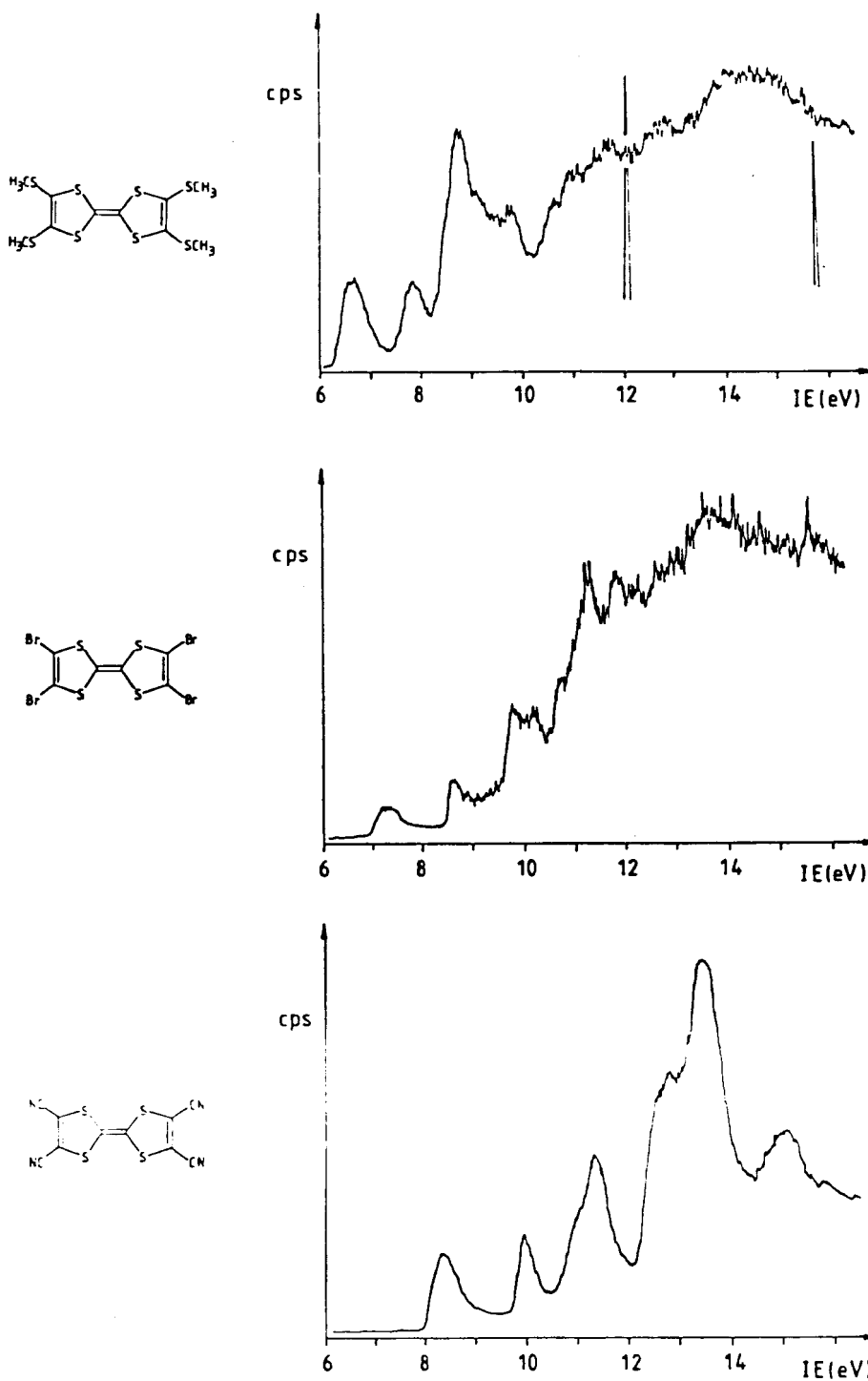
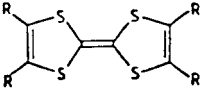


ABBILDUNG 1 He(I)-PE-Spektren von 6 eV bis 16 eV für Tetrathiafulvalen-Derivate mit Substituenten R = SCH₃, CN und Br.

TABELLE I

Vertikale Ionisierungsenergien IE_n^v (eV) und PES-Bandenmaxima von Tetrathiafulvalen und tetrasubstituierten Derivaten im Bereich von 6 eV bis 12 eV

	IE_n^v					
	n = 1	n = 2	n ≥ 3			
R = H ^{1,4,5}	6.83	8.69	9.76	10.18	10.56	11.08
R = CH ₃ ⁵	6.46	7.98	9.23	9.56	10.51	
R = CF ₃ ³	7.95	9.81	10.66	11.10	11.58	11.97
R = SCH ₃	6.66	7.92	8.89	(9.25)	(9.55)	9.89
R = Br	7.30	8.65	9.85	10.15	(10.75)	(11.2)
R = CN	8.39	9.96	(11.0)	(11.36)		

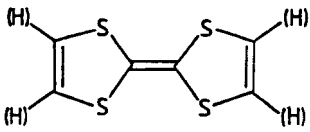
() Schultern oder überlappende Banden.

des planaren Grundkörpers C₆H₄S₄—folgende Bandenanzahlen aufweisen:

R	H	CH ₃	CF ₃	SCH ₃	Br	CN
IE(π)	7	+4	+12	+8	+4	+4
IE(σ)	9	+4	+20	+8	+4	+4 (+4)
ΣIE	16	24	48	32	24	24 (28)

(3)

Die Ionisierungsmuster des als Beispiel gewählten Tetracyan-Derivates lassen sich nach dem “molecules in molecule”-Ansatz aus Tetrathiafulvalen und 4 Cyanwasserstoffen zusammensetzen. Als Ausgangspunkt können getrennte MNDO-Rechnungen für die Untereinheiten dienen, welche für deren besetzte Molekül-Orbitale folgende Energiebereiche und irreduzible Darstellungen voraussagen:

			(H)—C≡N	
Typ	$-\epsilon_f^{\text{MNDO}}$	(D _{2h}) irred. Darstellung	Typ	(C _{∞v}) $-\epsilon_f^{\text{MNDO}}$
7π	8.4–14.6	1A _u + 3B _{1u} + 2B _{2g} + 1B _{3g}	2π _{CN}	13.4
9σ	12.3–17.5	3A _g + 3B _{1u} + 2B _{2u} + 2B _{3u}	σ	14.3
10s _{C,S}	19–38	3A _g + 3B _{1g} + 2B _{2u} + 3B _{3u}	2s _{C,N}	21.6–37.7

(4)

Beim Zusammensetzen werden die 4σ_{CH}- gegen 4σ_{CC}-Bindungen ausgetauscht. Gleichzeitig erhöht sich die Anzahl der π-Orbitale senkrecht zur Molekülebene um 4 auf 11. Die 4 koplanaren π_{CN}-Bindungen der Cyan-Gruppe sind den σ-Gerüstorbitalen hinzuzurechnen, deren Gesamtzahl durch 4 weitere σ_{CN}-Orbitale auf insgesamt 17 ansteigt (vgl. (3) und (4)).

Nach der bereits erwähnten und bewährten Faustregel⁹ können für die Diskussion der Ionisierungen im HE(I)-Meßbereich alle s-artigen Orbitale vernachlässigt werden. Im Folgenden soll die Zuordnung auf den niederenergetischen Bereich bis 11.5 eV

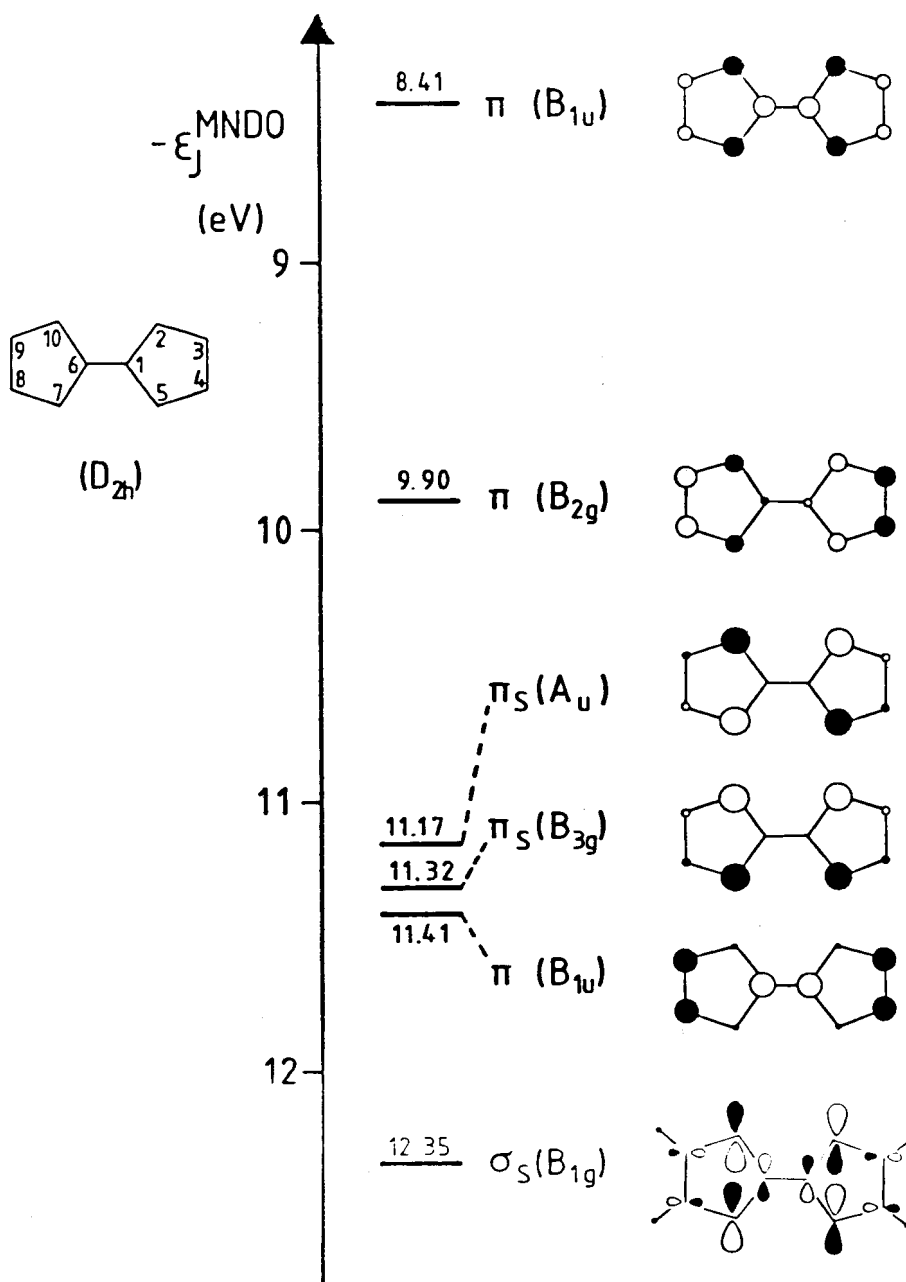


ABBILDUNG 2. MNDO-Eigenwerte und Orbitaldiagramme für die 6 obersten besetzten Molekülorbitale von Tetrathiafulvalen.

beschränkt werden, in welchem die PE-Spektren (Abbildung 1) abgesetzte Banden erkennen lassen.

Geeigneter Ausgangspunkt für Störungsbetrachtungen¹¹ sind die 6 obersten besetzten Molekülorbitale aus einer MNDO-Rechnung für unsubstituiertes Tetrathiafulvalen (Abbildung 2).

Für die Zuordnung der PE-Spektren von Tetrathiafulvalen sowie seinen Derivaten im Bereich bis 11.5 eV (Abbildung 1) und für die Substituenten-Störungen¹¹ der zugehörigen Molekülorbitale (Abbildung 2) lassen sich durch Vergleich der experimentellen Ionisierungsmuster folgenden Auskünfte gewinnen:

(1) Die ersten Ionisierungen sind jeweils den π -Molekülorbitalen der Symmetrie B_{1u} und B_{2g} zuzuordnen, welche an den Substitutionszentren 3, 4, 8 und 9 verschiedenen große Koeffizienten aufweisen (Abbildung 2). Bei Donor-Substituenten, z.B. mit $R = SCH_3$ oder CH_3 , wird das Molekülorbital $\pi(B_{2g})$ nach Störung 1. Ordnung, $\delta\epsilon_j = \sum_{\mu} c_{j\mu}^2 \cdot \delta\alpha_{\mu}$,¹¹ entsprechend der Summe der Koeffizienten-Quadrate an den C-Zentren $\mu = 3, 4, 8$ und 9 stärker angehoben als $\pi(B_{1u})$. Für Akzeptor-Substituenten wie $R = CF_3$ wird infolge negativer Störung $-\delta\alpha_{\mu}$ ein Absenken von $\pi(B_{1u})$ und $\pi(B_{2g})$ erwartet und gefunden; ein numerischer Vergleich der Differenzen $IE_2 - IE_1$ zeigt, daß zusätzlich Störungsterme höherer Ordnung¹¹ zu berücksichtigen sind.

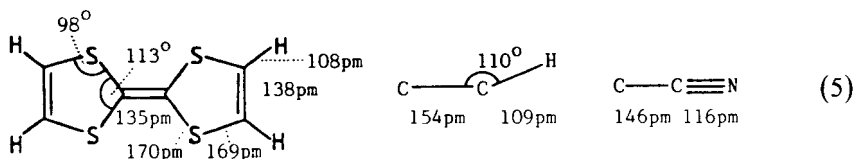
(2) Die 3. PES-Bande von Tetrathiafulvalen-Derivaten (Abbildung 1) ist einer Gruppe von 3–4 Ionisierungen zuzuordnen, die nach Abbildung 2 mindestens die Schwefel- π -Elektronenpaar-Kombinationen $\pi_s(A_u)$ und $\pi_s(B_{3g})$ sowie den durch 3 getrennte Ethen-Untereinheiten repräsentierten zweiten $\pi(B_{1u})$ -Zustand enthalten sollte. Im MO-Modell sind $\pi(A_u)$ und $\pi(B_{3g})$ nahezu entartet, zusätzliche "through space"-Wechselwirkung destabilisiert $\pi(A_u)$ geringfügig. Wegen der geringen Differenzen der PES-Ionisierungsenergien kann die Reihenfolge dieser eng benachbarten Orbitale nicht festgelegt werden. Bei Donor-Substitution durch CH_3 oder SCH_3 sollte $\pi(B_{1u})$ infolge hoher Koeffizientenwerte an den Zentren 3, 4, 8 und 9 angehoben werden und dann der 3. Ionisierung entsprechen.

(3) Eine sichere Zuordnung höherer Ionisierungen wie z.B. der durch die Schwefel- σ -Elektronenpaar-Kombination $\sigma(B_{1g})$ repräsentierten (Abbildung 2) gelingt bei Tetrathiafulvalen-Derivaten wegen Überlappung der zugehörigen Banden meist nicht. So könnte die $\sigma(B_{1g})$ -Ionisierung (Abbildung 2) im PE-Spektrum des H_3CS -Derivates entweder der Schulter bei 9.89 eV oder bei 10.7 eV zuzuweisen sein; eine eindeutige Zuordnung wird jedoch durch die zusätzlich in diesem Bereich zu erwartenden Schwefelelektronenpaar-Ionisierungen der H_3CS -Gruppen verhindert.

Bei der PE-Spektrenzuordnung für größere Moleküle ist die Anwendung von Koopman's Theorem, $IE_n^v = -\epsilon_j^{SCF}$, durch die in manchen IE^v -Bereichen auftretenden Zustandsdichten und die unzureichende Genauigkeit semiempirischer oder mit ungesättigten Basissätzen durchgeführter ab initio Berechnungen, in die zahlreiche weitere Vernachlässigungen eingehen,¹² eingeschränkt. Qualitative Betrachtungen, in denen ein Grundsystem näherungsweise durch Substituenten erweitert und gestört wird, führen zum Vergleich gleichartiger Zustände und erlauben so, die Rechenergebnisse zu rationalisieren. Für die Tetrathiafulvalen-Derivate wurden aus diesem Grund sowohl MNDO- als auch PAROP-MO¹³-Rechnungen durchgeführt.

Für die MNDO-Rechnungen wird vorteilhaft von MNDO-optimierten Strukturdaten für Tetrathiafulvalen, ergänzt um Standard-Parameter für die einzelnen

Substituenten, ausgegangen:



Für die PES-Banden bis 11.5 eV von Tetrathiafulvalen und den als Beispiel ausgewählten Derivaten mit $R = \text{CH}_3$ und CN ergeben sich als Koopmans-Zuordnungen:

	Donator-Substituenten	$R = \text{CH}_3$	IE_n^v	6.46	7.98	9.23	9.56	10.51
			$-\epsilon_j^{\text{MNDO}}$	8.30	9.67	11.00	11.04	11.19
			Symmetrie	B_{1u}	B_{2g}	$(B_{1u},$	$A_u,$	$B_{3g})$
		$R = \text{H}$	IE_n^v	6.83	8.69	9.76	10.18	10.56
			$-\epsilon_j^{\text{MNDO}}$	8.41	9.90	11.17	11.32	11.41
			Symmetrie	B_{1u}	B_{2g}	A_u	B_{3g}	B_{1u}
Akzeptor-Substituenten		$R = \text{CN}$	IE_n^v	8.39	9.96	(11.36)		
			$-\epsilon_j^{\text{MNDO}}$	9.57	10.98	12.21	12.24	12.29
			Symmetrie	B_{1u}	B_{2g}	$(B_{1u},$	A_u	$B_{3g})$

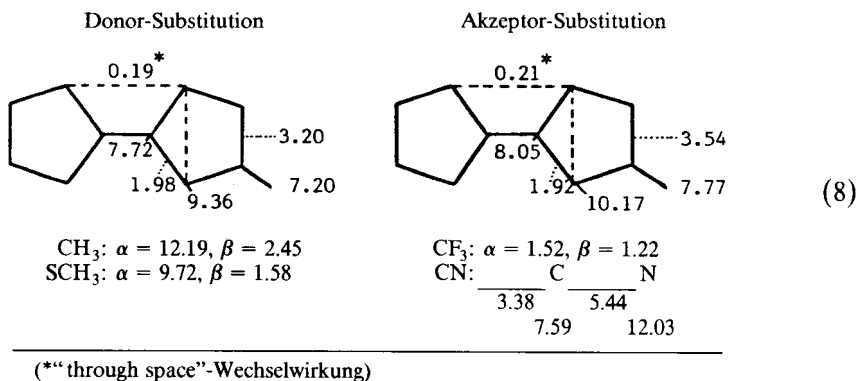
Obwohl die resultierende Koopmans-Korrelation

$$\text{IE}_n^v = -2.465 - 1.102(-\epsilon_j^{\text{MNDO}}); \text{SE} = 0.31 \quad (7)$$

wie auch für zahlreiche andere Schwefel-Verbindungen^{4,14} eine zufriedenstellende Standardabweichung aufweist, sollen die MNDO-Ergebnisse (6) wie folgt kommentiert werden: Die Zuordnungen von Radikalkation-Grundzustand $\tilde{X}(^2B_{1u})$ und 1. Anregungszustand $\tilde{A}(^2B_{2g})$ lassen sich für alle Derivate reproduzieren und damit zugleich die diskutierten Substituenten-Störungen stützen. Bereits bei der 3. PES-Bande ist jedoch Vorsicht geboten; die berechneten geringen Eigenwert-Differenzen erlauben nicht mehr, die Zustandssequenzen eindeutig festzulegen. Es fällt auf, daß nicht nur bei Donor- sondern auch bei Akzeptor-Substitution ($R = \text{CN}$) das $\pi(B_{1u})$ -Molekülorbital trotz großer Koeffizienten an den substituierten Zentren über die Schwefel- π -Elektronenpaare angehoben ist. Des weiteren wird das Schwefel- σ -Elektronenpaar-Orbital $\sigma(B_{1g})$ relativ zum zu gering berechneten Methylgruppen-Donatoreffekt von den Cyan-Akzeptorgruppen zu drastisch abgesenkt (6).

Die mit Störungsargumenten teils nicht nachvollziehbaren MNDO-Ergebnisse waren Anlaß, zusätzliche Berechnungen mit dem einfacheren und schnelleren *PAR*ameter-*OP*timierungs-*HMO*-Verfahren¹³ (vgl. Exp. Teil) durchzuführen. Hierzu werden zunächst in zwei getrennten Rechengängen jeweils für Tetrathiafulvalen und seine Donor- oder Akzeptor-substituierten Derivate die HMO-Parameter durch das *PAROP*-MO-Programm auf eine optimale Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Ionisierungsenergien hin variiert und folgende Werte α und β

(in eV) erhalten:



Die PAROP-MO-Parametersätze (8), spiegeln sowohl induktive wie konjugative Substituenteneinflüsse wider und führen zu einer nahezu numerisch korrekten Wiedergabe der π -Ionisierungen in den PE-Spektren von Tetrathiafulvalen und seinen Derivaten (Tabelle II).

Die aus Werten der Tabelle II folgenden Koopmans-Korrelationen für Tetrathiafulvalen und Donator- oder Akzeptor-substituierte Derivate

$$\begin{aligned}
 \text{(D)} \quad & IE_n^v = 0.0013 + 0.9998(-\epsilon_J^{\text{HMO}}); \text{ SE} = 0.09 \\
 \text{(A)} \quad & IE_n^v = 0.036 + 0.997(-\epsilon_J^{\text{HMO}}); \text{ SE} = 0.17
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

weisen gegenüber der MNDO-Korrelation (7) verringerte Standardabweichungen SE auf und belegen insbesondere mit ihren Regressions-Parametern $a \sim 0$ und $b \sim 1$ die Vorzüge von PAROP-MO-Berechnungen für gleichartige π -Radikalkation-zustände chemisch verwandter Verbindungen. Im einzelnen sei zu den PES-Zuordnungen (Tabelle II) angemerkt: Auch die PAROP-MO-Eigenwerte, welche im Vergleich zu den MNDO-Werten (6) vernachlässigbar kleine Koopmans-Defekte aufweisen, bestätigen für die beiden niedrigsten Radikalkation-Zustände von Tetrathiafulvalen^{1,4,5} und allen hier untersuchten Derivaten die Kennzeichnung $\tilde{X}(^2B_{1u})$ und $\tilde{A}(^2B_{2g})$. Ausgehend von der numerisch nahezu perfekten Wiedergabe der Ionisierungsenergien (Tabelle II) können die den Rechnungen zugrundeliegenden Parameter (8) als Maß für die Substituenten-Störungen herangezogen werden, ein weiterer Vorteil des PAROP-MO-Verfahrens. Als Beispiel seien die Coulomb-Parameter für H₃C- und F₃C-Gruppen angeführt (8): für den Donator-Substituenten liegen sie unter denen der Tetrathiafulvalen-C-Zentren, für den Akzeptor-Substituenten weit darüber. Mit den Substituenten-Störungen in Einklang sind z.B. die gegenüber MNDO (6) resultierenden PAROP-MO-Sequenzen der Schwefel- π -Elektronenpaare A_u und B_{3g} relativ zum $\pi_{CC}(B_{1u})$ -Orbital (Abbildung 2): Durch Donator-Substituenten wird B_{1u} über A_g und B_{3g} angehoben, durch Akzeptor-Substituenten jedoch relativ zu Tetrathiafulvalen noch stärker unter dieselben abgesenkt. Des weiteren wird mit Ausnahme des H₃CS-Derivates, welches zusätzliche Schwefel- π -Elektronenpaare aufweist, nach den ersten Ionisierungen eine deutliche Lücke vorausgesagt, ein Befund, der die Zuordnung der dritten Bandengruppe (Abbildung 2) und des darauffolgenden $\sigma(B_{1g})$ -Zustandes stützt.

TABELLE II

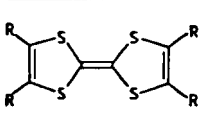
PAROP-MO-Eigenwerte $-\epsilon_f^{\text{HMO}}$ (eV) und Zuordnung der π -Ionisierungen in den PE-Spektren von Tetrathiafulvalen und seinen Derivaten zwischen 6 eV und 11.5 eV

<div><div><div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div><div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div><div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div></div><div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div><div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div></div> <div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div></div></div>
--

Mit dem PAROP-MO-Verfahren (vgl. Exp. Teil) steht—wie die Übereinstimmung der Rechenergebnisse mit den Meßdaten (Tabelle II) demonstriert—eine zur Interpretation der Moleküleigenschaften von Tetrathiafulvalen-Derivaten geeignete und wenig aufwendige Methode zur Verfügung. Ihre Anwendung auf weitere Verbindungsklassen¹³ wäre auch aus dem Grund wünschenswert, um einen möglichst umfassenden Satz von Störungsparametern für verschiedenartige Schwefelzentren in verschiedenartigen π -Systemen zu gewinnen.

Einelektronen-Oxidation und ESR / ENDOR-Spektren von Tetrathiafulvalen-Radikalkationen

Die Gegenüberstellung der (vertikalen) ersten Ionisierungsenergien von Tetrathiafulvalen-Derivaten (Tabelle I) mit literaturbekannten (adiabatischen) Halbstufen-Oxidationspotentialen

R	CH ₃ ¹⁵	SCH ₃ ¹⁶	H ^{6,15}	CF ₃ ¹⁵	CN ^{15,17}	
	IE ₁ (eV)	6.46	6.66	6.83	7.95	8.39
	E _{1/2} ^{Ox} (V)	0.27	0.47	0.33	1.08	1.12

(10)

zeigt, daß diese mit Ausnahme des H_3CS -Derivates einander parallel laufen. Bei letzterem könnten unter adiabatischen Meßbedingungen mögliche Strukturänderungen des entstehenden Radikalkations wie z.B. eine Änderung der Thiomethylgruppen-Konformation für die Abweichung verantwortlich sein. Für die restlichen Tetrathiafulvalen-Derivate ergibt sich als Regression:

$$E_{1/2}^{\text{Ox}} (\text{V}) = 0.498 \cdot \text{IE}_1^{\text{v}} - 2.987; \text{SE} = 0.11 \quad (11)$$

Diese erlaubt aufgrund der relativ geringen Standardabweichung für weitere Thiafulvalen-Derivate wahlweise Näherungswerte der Halbstufen-Oxidationspotentiale aus ersten Ionisierungsenergien oder umgekehrt abzuschätzen. Mit PAROP-MO-Eigenwerten (Tabelle II) resultiert die ebenfalls zufriedenstellende und daher zu Voraussagen heranziehbare Korrelation:

$$E_{1/2}^{\text{Ox}} (\text{V}) = 0.545 \cdot (-\epsilon_J^{\text{HMO}}) - 3.326; \text{SE} = 0.05 \quad (12)$$

Für die Oxidation von Tetrathiafulvalen-Derivaten zu ihren Radikalkationen^{1,4,6-8} bietet sich das selektive, sauerstoff-freie Einelektronentransfer-System $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ an,^{18,49} welches sich allgemein für Schwefel-Verbindungen mit ersten Ionisierungsenergien unter 8 eV eignet.^{4,20-26} Erwartungsgemäß lassen sich mit Ausnahme des Tetracyano-Derivates (Tabelle I: $\text{IE}_1 = 8.39$ eV) aus den untersuchten Substanzen (10) mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ Radikalkationen erzeugen und durch ihre ESR/ENDOR-Spektren charakterisieren (Abbildungen 3, 4, 5).

Die ESR/ENDOR-Spektren der Tetrathiafulvalen-Radikalkationen mit Substituenten $\text{R} = \text{CH}_3$, SCH_3 und CF_3 (Abbildungen 3, 4, 5) lassen sich wie folgt beschreiben: Für die 12 äquivalenten Wasserstoffe des Tetramethyl-Derivates wird ein Tridezett erwartet, von dem wegen des Intensitätsverhältnisses 1 : 924 zwischen Rand- und Mittellinie bei normaler Verstärkung nur 11 Signale beobachtet werden (Abbildung 3). Beim Tetrakis-methylthio-substituierten Thiafulvalen-Radikalkation überlappen die Signale der 12 Methylwasserstoffe (Abbildung 4: A) und die Kopplungskonstanten müssen daher über Computer-Simulation des ESR-Spektrums (Abbildung 4: B) ermittelt werden. Das ESR-Spektrum des F_3C -substituierten Radikalkations (Abbildung 5: A) zeigt die 13 Signale der 12 äquivalenten ^{19}F -Kerne

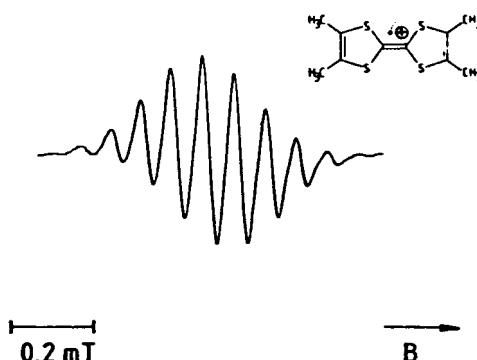


ABBILDUNG 3. ESR-Spektrum von Tetramethyl-tetrathiafulvalen-Radikalkation bei 210 K.

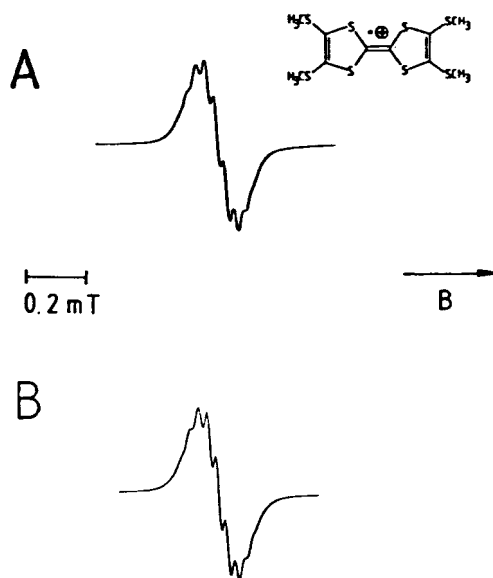


ABBILDUNG 4. ESR-Spektrum von Tetra(thiomethyl)tetrathiafulvalen-Radikalkation bei 210 K A und seine Computer-Simulation B.

($I = 1/2$), die sich im ENDOR-Spektrum (Abbildung 5; C) als Linienpaar wiederfinden, welches um die Frequenz des freien ^{19}F -Kerns $\nu_{\text{F}} = 13.86 \text{ MHz}$ ²⁷ im Abstand von $1.94 \text{ MHz} = 0.069 \text{ mT}$ zentriert ist. In den ESR-Spektren aller Radikalkationen wird bei etwa 50-facher Randlinien-Verstärkung jeweils ein Satellitenpaar sichtbar (vgl. Abbildung 5; B), das nach den Signalhöhen entweder einer Kopplung von ^{13}C -Isotopen (nat. Häufigkeit 1.11%, $I = 1/2$) an 2 äquivalenten Positionen oder von ^{33}S -Kernen (nat. Häufigkeit 0.76%, $I = 3/2$) an 4 äquivalenten Positionen zuzuordnen ist; die Größe der Kopplung spricht für ^{33}S -Satelliten. Die ESR/ENDOR-Daten aller untersuchten Tetrathiafulvalen-Radikale sind in Tabelle III zusammengefaßt; für das Tetracyan-Derivat sowie die zweikernige Verbindung wird jeweils nur ein einziges unaufgelöstes Signal registriert.

Die g-Faktoren werden von der innerhalb einer Gruppe des Periodensystems mit steigender Elementnummer zunehmenden Spin/Bahn-Kopplungskonstanten beeinflusst.^{28,29} Für Tetrathiafulvalen-Radikalkationen liegen sie erheblich über dem Wert $g = 2.00232$ für das freie Elektron²⁹ und belegen damit die S-Beteiligung am Radikalkation-Grundzustand, welche sich auch in den relativ großen ^{33}S -Kopplungskonstanten widerspiegelt (Tabelle III).

Die aus den aufgelösten ESR-Spektren ermittelten Kopplungskonstanten lassen sich wie folgt diskutieren: Auch hier sind PAROP-MO-Berechnungen eine wesentliche Hilfe. Beispielweise kann die ^1H -Kopplung im Tetrathiafulvalen-Radikalkation mit den optimierten Parametern (8) zufriedenstellend reproduziert werden: Einsetzen des HMO-Koeffizienten für die Positionen 3, 4, 8 oder 9 im $\pi(\text{B}_{1u})$ -Orbital (Abbildung 2) in die McConnell-Beziehung²⁹ liefert mit dem für π -Systeme gebräuchlichen Proportionalitätsfaktor $|Q| \sim 2.5 \text{ mT}$ ²⁹

$$a_{\text{H}}^{\text{ber.}} = |Q|c_{j\mu}^2 = 25 \cdot 0.066^2 = 0.108 \text{ mT} \quad (13)$$

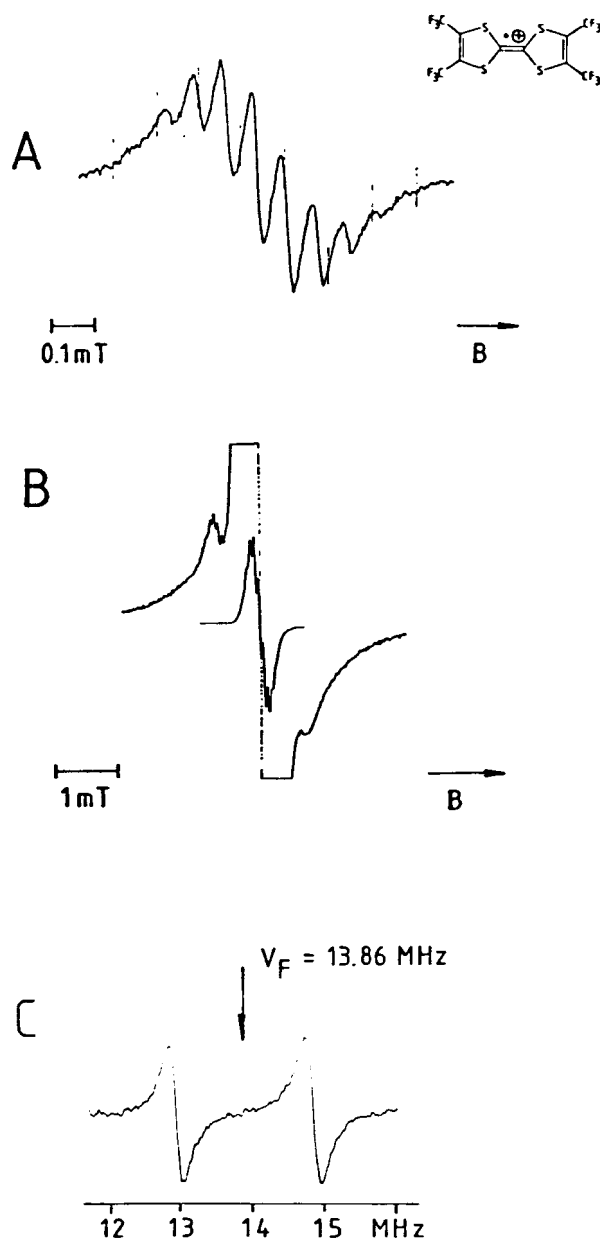
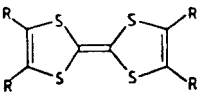
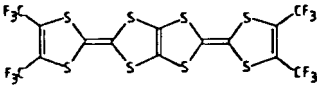


ABBILDUNG 5. Tetrakis(trifluormethyl)tetrathiafulvalen-Radikalkation bei 200 K: A ESR-Spektrum mit B 50-facher Verstärkung sowie C ENDOR-Spektrum.

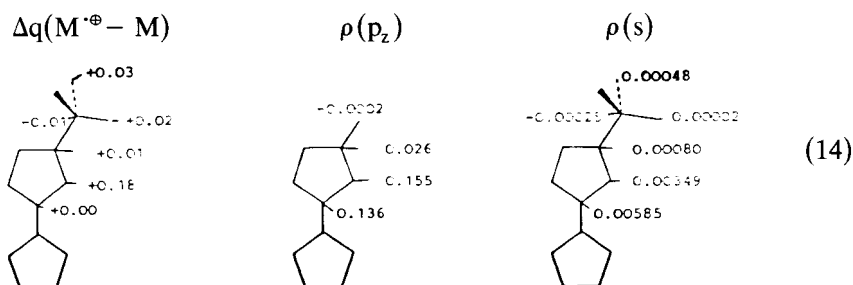
TABELLE III

g-Faktoren und Kopplungskonstanten a_X (mT), für Radikalkationen von Tetrathiafulvalen-Derivaten

$M^{\bullet\oplus}$	g-Faktor	Kopplungen:	
		$a_{H,F}$	$a_{^{33}S}$
	R = H ^{1,4,6}	2.0081	0.124 (4)
	R = CH ₃ ⁷	2.0078	0.074 (12)
	R = SCH ₃ ⁸	2.0077	0.026 (12)
	R = CF ₃	2.0070	0.069 (12)
	R = Br	2.0077	—
	R = CN	2.0077	Signalbreite: 0.3 mT ^a
	2.0069		0.1 mT

^aErzeugt mit SbCl₅/H₂CCl₂.

in nahezu numerischer Übereinstimmung mit der ESR-Kopplungskonstanten $a_H = 0.124$ mT (Tabelle III). Ein Vergleich mit der Methyl-¹H-Kopplung des Tetramethyl-Radikalkations $a_H^{CH_3} = 0.074$ mT (Tabelle III) läßt eine Abweichung von der häufig bestätigten Regel²⁹ erkennen, wonach Kopplungen von Methylgruppen-Wasserstoffen größer als die von Ring-Wasserstoffen in gleicher Position sein sollten. Nach MNDO-Ladungsdifferenzen $\Delta q(M^{\bullet\oplus} - M)$ zwischen Radikalkation- und Neutalmolekül-Grundzustand sowie MNDO-open shell Spindichten $\rho(p_z)$ und $\rho(s)$, berechnet ausgehend von der um Standardparameter ergänzten Geometrie des Tetrathiafulvalen-Radikalkations:¹



läßt sich der unerwartete Befund $a_{H,3}^{Ring} > a_{H,3}^{CH_3}$ auf eine weitgehende Lokalisierung der positiven Ladung und der Spindichte im S₂C=CS₂-Molekülzentrum zurückführen. Aus den MNDO-Spindichten ergeben sich mit literaturbekannten³¹ Proportionalitätsfaktoren $A_0(^1H) = 51$ mT und $A_0(^{33}S) = 97$ mT als Kopplungen für das unsubstituierte und für das methylierte Tetrathiafulvalen-Radikalkation:

$M^{\bullet\oplus}$	$a_{^1H}$	$a_{^{33}S}$
R = H	-0.094	0.339
R = CH ₃	0.016	0.339

(15)

Wie beim Vergleich mit den experimentellen Werten (Tabelle III) ersichtlich, wird

$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$ zu klein berechnet und bei den Kopplungen a_{S} zwischen den beiden Derivaten nicht differenziert. Demgegenüber liefern die PAROP-MO-Berechnungen mit den Parametern (8) HMO- π -Spindichten $c_{\text{JS}}^2 = \rho_{\text{S}}^{\pi}$, welche eingesetzt in die zu (13) analoge McConnell-Beziehung³⁰ folgende ^{33}S -Kopplungskonstanten ergeben:

$$a_{\text{S}} = Q_{\text{S}} \rho_{\text{S}}^{\pi} = 3.3 \text{ mT } \rho_{\text{S}}^{\pi} \left[\begin{array}{cc} \text{M}^{\oplus} & a_{\text{S}} \\ \text{R} = \text{H} & 0.47 \\ \text{R} = \text{CH}_3 & 0.41 \\ \text{R} = \text{SCH}_3 & 0.42 \end{array} \right] \quad (16)$$

Vom PAROP-MO-Verfahren wird die ESR-spektroskopisch ermittelte Reihenfolge (Tabelle III) näherungsweise wiedergegeben. Für eine Abschätzung der ^{13}C -Kopplung aus HMO-Parametern sind jeweils auch die π -Spindichten der Nachbarzentren zu berücksichtigen:³²

$$a_{\text{CX}} = Q_{\text{C}} \rho_{\text{CX}}^{\pi} + \sum_y Q_{\text{CC}} \rho_{\text{Cy}}^{\pi} + \sum_z Q_{\text{CS}} \rho_{\text{Sz}}^{\pi}$$

$$Q_{\text{C}} = 3.1 \text{ mT} \quad Q_{\text{CC}} = -1.4 \text{ mT} \quad Q_{\text{CS}} = -0.8 \text{ mT} \quad (17)$$

In deutlicher Diskrepanz zu den viel zu hohen ^{13}C -Kopplungskonstanten, die sich mit $A_0(^{13}\text{C}) = 111 \text{ mT}$ ³¹ und den MNDO-s-Spindichten (14) nach $a_{\text{C}}^{\text{HMO}} = A_0(^{13}\text{C}) \cdot \rho_{\text{C}} \sim 0.65 \text{ mT}$ ergeben, liefert das PAROP-MO-Verfahren über die Beziehung (17) Kopplungen $a_{\text{C}} < 0.1 \text{ mT}$, welche die getroffene Zuordnung der Satellitenpaare zu ^{33}S -Isotopen-Satelliten rechtfertigen.

Zusammenfassend sei festgestellt: Radikalkationen von Tetrathiafulvalen-Derivaten sollten sich mit dem eleganten Einelektronenoxidiations-Reagenz $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ immer dann erzeugen lassen, wenn ihre erste Ionisierungsenergie unter 8 eV liegt. Die ESR/ENDOR-Spektren sind meist hinreichend aufgelöst, und lassen sich—wie die PE-Spektren und die Halbstufen-Oxidationspotentiale von Schwefel enthalten—den π -Systemen—vorteilhaft anhand *PARAMeter-OP*timierten-MO-Berechnungen³ interpretieren. Versuche, akzeptor-substituierte Tetrathiafulvalene mit Kalium in THF zu reduzieren, blieben erfolglos: Da für $\text{R} = \text{CN}$ im Reduktionsgemisch das Tetracyanethen-Radikalanion an seinem charakteristischen Stickstoff-Nonett mit $a_{\text{N}} = 0.157 \text{ mT}$ identifiziert werden kann, liegt die Vermutung nahe, daß z.B. das Radikalanion von Tetracyan-tetrathiafulvalen nicht persistent³³ ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Tetrathiafulvalen-Derivate wurden nach publizierten Vorschriften synthetisiert.³⁴ Die Reinheit der Proben, die auch aus den aufgeführten Messungen hervorgeht, wurde mittels Schmelzpunkt sowie IR- und NMR-Spektren überprüft³⁴.

HE(I)-PE-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer PS-16-Spektrometer mit beheiztem Einlaß aufgenommen. Die Eichung erfolgte mit Xe ($^2\text{P}_{3/2}$: 12.13 eV) und Ar ($^2\text{P}_{3/2}$: 15.76 eV).

Die Herstellung der ESR/ENDOR-Proben erfolgte in einer mit seitlichen Ansätzen versehenen ESR-Meßküvette: Zunächst werden unter N_2 jeweils etwa 0.1 g Substanz und AlCl_3 vorgelegt, anschließend an einer Hochvakuum-Anlage evakuiert und aus einer Falle das Lösungsmittel CH_2Cl_2 (aufbewahrt über AlCl_3) aufkondensiert. Nach Abschmelzen wird die Oxidation durch Auftauen des Lösungsmittels in einem Kühlbad von etwa -50°C in Gang gebracht und gegebenenfalls durch gelindes Erwärmen beschleunigt. Die entstehende Lösung des zugehörigen Radikalkations ist bei Raumtemperatur längere Zeit beständig. Oxidationen mit SbCl_5 werden analog vorgenommen. Die Herstellung von Radikal-

anionen wurde durch Reduktion an einem Kalium-Spiegel in THF bei tiefen Temperaturen versucht. Strukturell unveränderte Radikalanionen konnten nicht erhalten werden.

ESR-Spektren wurden mit einem VARIAN E 9 sowie einem BRUKER 220 D-Spektrometer registriert. Zur Feldeichung und g-Faktor-Bestimmung am Varian E9-Gerät diente das Perylen-Radikalanion in THF;²⁹ am Bruker-Gerät ein Gaußmeter.

Das ¹⁹F-ENDOR-Spektrum wurde mit der Zusatzausrüstung des Bruker 220 D-Spektrometers aufgenommen. Die Radiofrequenz-Einstrahlung erfolgte im Bereich 2–20 MHz bei etwa 150 W Leistung.

ESR-Spektrensimulation konnte mit Hilfe des Programmes ESPLIT^{35,36} an der DEC 1091 des Hochschulrechenzentrums erzielt werden; die Aufzeichnung erfolgte mit einem Hewlett Packard 7220 S-Plotter.

MNDO-closed und open shell-Berechnungen konnten mit einer an die DEC 1091 des Hochschulrechenzentrum sowie an die VAX 11/750 des Arbeitskreises adaptierten Version des MNDO-Programmes von M. J. S. Dewar und W. Thiel³⁷ durchgeführt werden.

HMO-Rechnungen zur näherungsweisen Wiedergabe von PES-Ionisierungen und ESR-Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Programms PAROP¹³ an der DEC 1091 des Hochschulrechenzentrums durchgeführt. Das PAROP-Programm bestimmt ausgehend entweder von Standard-HMO-Parametern^{14,38} oder von experimentellen Ionisierungsenergien oder Kopplungskonstanten denjenigen Parameter-Satz, der die jeweiligen Meßwerte am besten reproduziert. Die Ionisierungsenergien werden den HMO-Eigenwerten (in eV) via Koopmans' Theorem gleichgesetzt,³⁹ die ESR-Kopplungskonstanten nach der McConnell-Beziehung⁴⁰

$$a_X = Q_X \rho_X + \sum_Y Q_{XY} \rho_Y \quad (18)$$

aus HMO- oder McLachlan⁴¹-Spindichten ρ_X , ρ_Y berechnet. Als Kriterium der Übereinstimmung dient die Fehlerquadratsumme zwischen gemessenen und berechneten Größen, die nach einem Gradienten-Suchverfahren⁴² optimiert wird. Für die hier untersuchten Tetrathiafulvalen-Derivate eignen sich folgende Parameter als Startwerte:

$$\begin{array}{ll} h_C = 7.5 & k_{CC} = 2.8 \\ h_S = 9.0 & k_{CS} = 2.0 \\ h_{CH_3} = 13.0 & k_{CCH_3} = 2.4 \\ h_{CF_3} = 1.5 & k_{CCF_3} = 1.2 \\ h_{SCH_3} = 10.0 & k_{CSCH_3} = 1.5 \\ \text{CN-Gruppe: } h_N = 12.0 & k_{CN} = 5.0 \\ & h_C = 7.5 \quad k_{CCN} = 2.8 \end{array} \quad (\text{eV}) \quad (19)$$

Sie können im einzelnen wie folgt interpretiert werden:

— k_{CC} entspricht der Differenz der ersten und zweiten Ionisierungsenergie von Benzol (12.2–9.25 eV). Für die untersuchten Donor- und Akzeptor-substituierten Tetrathiafulvalen-Derivate liefert die PAROP-Optimierung eine Erhöhung dieses Wertes (vgl. (19) und (8): 2.8 eV und ca. 3.3 eV). Dies kann als Ausdruck einer Bindungsverkürzung gegenüber der Benzol-Bindungslänge von 138 pm gedeutet werden (vgl. (5)).

—Die übrigen Bindungsparameter k_{CX} sind gegenüber k_{CC} geeignet zu verkleinern, etwa der parameter k_{CS} um einen Faktor 0.6...0.8^{43,44}. Der demgegenüber verdoppelte Parameter k_{CN} wie auch die übrigen HMO-Daten der Cyan-Gruppe entsprechen den Angaben der Literatur.⁴⁵

—Für den Atomparameter h_C wird hier eine Vergrößerung gegenüber dem bei aromatischen Ringsystemen üblichen Wert von 6.5–6.8 eV errechnet, welcher aus der Differenz der 1. Ionisierungsenergie von Benzol (9.25 eV) und dem Bindungsparameter k_{CC} resultiert.

—Die Heteroatom-Parameter h_X liegen meist in der Nähe der 1. Ionisierungsenergien von Verbindungen mit nur einem π -Zentrum X:

$$\begin{array}{lll} \text{CH}_4 & 13.646 & \text{H}_2\text{S} \quad 10.48^{46} \text{ (eV)} \\ & & \text{CH}_3\text{SH} \quad 9.4^{47} \\ & & (\text{H}_3\text{C})_2\text{S} \quad 8.67^{48} \end{array} \quad (20)$$

—Für die CF₃-Gruppe wurde hier ein Akzeptor-Modell verwendet: Der Wert $h_{CF_3} = 1.5$ entspricht der Lage eines unbesetzten Orbitals der CF₃-Gruppe, k_{CCF_3} der Größe der Störung.

Für die beiden Reihen von Donor- und Akzeptor-substituierten Derivaten liefert die Parameter-Optimierung differierende Endwerte (vgl. (8)), wobei sich die höheren Atomparameter $h_{C,X}$ für die CF_3 - und CN-Verbindung mittels induktiver Störung erklären lassen.

DANK

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert.

LITERATUR

1. Part 64: H. Bock, B. Roth und M. P. Cava, *Phosphorus and Sulfur*, vorangehend.
2. Vgl. die Übersichtsartikel von J. H. Perlstein, *Angew. Chem.*, **89**, 534 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **16**, 519 (1977) oder J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 79 (1979) und die dort zitierte Literatur.
3. Als Beispiel für neuere Entwicklungen sei angeführt H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, T. Enoki und H. Inokuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 297 (1983) und Lit. zit.
4. H. Bock, G. Brähler, U. Henkel, R. Schlecker und D. Seebach, *Chem. Ber.*, **113**, 289 (1980) und Lit. zit.
5. R. Gleiter, M. Kobayashi, J. Spanget-Larssen, J. P. Ferraris, A. N. Bloch, K. Bechgaard und D. O. Cowan, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.*, **79**, 1218 (1975).
6. F. B. Bramwell, R. C. Hoddon, F. Wudl, M. L. Kaplan und J. H. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4612 (1978) und Lit. zit.
7. F. Wudl, A. A. Kruger, M. L. Kaplan und R. S. Hutton, *J. Org. Chem.*, **42**, 768 (1977).
8. R. P. Moses und J. Q. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 945 (1974).
9. Vgl. hierzu z.B. H. Bock und B. G. Ramsey, *Angew. Chem.*, **85**, 773 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **12**, 734 (1973).
10. Vgl. die Zusammenfassung "Photoelectron Spectra of Cyano Compounds" von H. Stafast und H. Bock in "The Chemistry of Functional Groups" Supplement C (Ed. S. Patai und Z. Rappoport), Wiley and Sons Ltd., Chichester 1983, pp. 137–185.
11. Eine Einführung in Störungen 1. und 2. Ordnung von π -Systemen durch Substituenten findet sich in E. Heilbronner und H. Bock "Das HMO-Modell und seine Anwendung" Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 131–205. Vgl. auch die englische, japanische und chinesische Ausgabe: Wiley & Sons, London 1976, pp. 156–239; Hirokawa, Tokyo 1973, pp. 130–203 und Kirin University Press, pp. 178–273.
12. Vgl. z.B. H. Bock "Molekülzustände und Molekülorbitale", *Angew. Chem.*, **89**, 631 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **16**, 613 (1977).
13. Das PAROP-MO-Programm (Author: Dr. B. Roth) steht Interessenten auf Anfrage zur Verfügung.
14. Vgl. z.B. H. Bock, T. Hirabayashi und S. Mohmand, *Chem. Ber.*, **115**, 492 (1982), H. Bock, S. Mohmand, T. Hirabayashi und A. Semkow, *Chem. Ber.*, **115**, 1339 (1982), oder H. Bock, S. Mohmand, T. Hirabayashi, G. Maier und H. P. Reissenauer, *Chem. Ber.*, **116**, 273 (1983).
15. B. A. Scott, F. B. Kaufman und E. M. Engler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 4342 (1976).
16. P. R. Moses und J. Q. Chambers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 945 (1974).
17. M. G. Miles, J. D. Wilson, D. J. Dahm und J. H. Wagenknecht, *Chem. Comm.*, **1974**, 751.
18. Vgl. H. Bock und W. Kaim, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 9 (1982) und Lit. zit.
19. Eine Übersicht über den Anwendungsbereich des $AlCl_3/H_2CCl_2$ -Oxidationssystems findet sich in H. Bock, G. Brähler, W. Kaim, M. Kira, B. Roth, A. Semkow, U. Stein und A. Tabatabai "Novel Radical Ions: Generation and Properties" in "Computational Methods in Chemistry" (ed. J. Bargon), Plenum Publ. Co, New York 1980, S. 103–132.
20. H. Bock, U. Stein und A. Semkow, *Chem. Ber.*, **113**, 3208 (1980).
21. H. Bock, G. Brähler, D. Dauplaise und J. Meinwald, *Chem. Ber.*, **114**, 2629 (1981).
22. H. Bock, W. Schulz und U. Stein, *Chem. Ber.*, **114**, 2632 (1981).
23. H. Bock, U. Stein und P. Rittmeyer, *Angew. Chem.*, **94**, 540 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **21**, 533 (1982).
24. J. Giordan und H. Bock, *Chem. Ber.*, **115**, 2548 (1982).
25. J. Giordan, H. Bock, M. Eiser und H. W. Roesky, *Phosphorus and Sulfur*, **13**, 19 (1982).
26. H. Bock und B. Roth, *Phosphorus and Sulfur*, **14**, 211 (1983).
27. Vgl. H. Kurreck, B. Kirste und M. Lubitz, *Angew. Chem.*, **96**, 171 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 173 (1984) und Lit. zit.

28. So nehmen die g-Faktoren der iso(valenz)elektronischen 1,8-dichalcogen-überbrückten Naphthalin-Radikalkationen in der Reihenfolge $S < Se < Te$ steigender Spin/Bahn-Kopplungskonstanten zu; vgl.²¹ und Lit. zit.
29. Vgl. z.B. K. Scheffler und H. B. Stegmann, "Elektronenspinresonanz", Springer Verlag, Berlin 1970, S. 216f., 173 bzw. 398.
30. P. D. Sullivan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 3618 (1968).
31. Vgl. z.B. P. B. Ayscough, "Electron Spin Resonance in Chemistry", Methuen and Co., London 1967, S. 438.
32. F. Gerson, C. Wydler und F. Kluge, *J. Magn. Res.*, **26**, 271 (1977).
33. D. Griller und K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 13 (1976).
34. R. R. Schumaker und E. M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6651 (1980) und Lit. zit.
35. S. Richter, C. Daul und A. v. Zelewsky, *Inorg. Chem.*, **15**, 943 (1976).
36. W. Kaim, Dissertation, Frankfurt 1977.
37. M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).
38. A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley & Sons, New York 1967.
39. T. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1933).
40. H. McConnell und D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.*, **28**, 107 (1958).
41. A. D. McLachlan, *Mol. Phys.*, **3**, 233 (1960).
42. R. Fletcher und M. J. D. Powell, *Comput. J.*, **6**, 163 (1963).
43. G. Brähler, Dissertation, Frankfurt 1978.
44. Vgl. z.B. P. D. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3618 (1968) sowie G. F. Pedulli, M. Tiecco, A. Alberti und G. Martelli, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (**1973**), 1916.
45. P. H. Rieger und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2795 (1962).
46. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yanazaki und S. Iwata, "Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules", Japan Scientific Societies Press, Tokyo 1980.
47. A. Katrib, T. P. Debies, R. J. Colton, T. H. Lee und J. W. Rabalais, *Chem. Phys. Lett.*, **22**, 196 (1973).
48. P. Mollère, H. Bock, G. Becker und G. Fritz, *J. Organomet. Chem.*, **61**, 127 (1973).