

Salzlösung befördern [104, 106]. Auf diese Weise kann die Salzpermeabilität einer Mosaikmembran Werte annehmen, welche die der freien Lösung weit übertreffen [87]. Das Auftreten von Kreisströmen in der Membran hat noch eine weitere wichtige Konsequenz: Wegen der hydrodynamischen Wechselwirkung zwischen Ionen und Wassermolekülen wird in A- und K-Elementen durch die wandernden Ionen Wasser aus der verdünnten in die konzentrierte Salzlösung überführt. Bei Mosaikmembranen ist daher eine negative Osmose zu erwarten. Für den Reflexionskoeffizienten einer symmetrischen Mosaikmembran liefert die Theorie die Beziehung [102]

$$\sigma = 1 - \sqrt{1 + (X/2zc)^2} \quad (38)$$

[106] C. W. Carr u. K. Sollner, Biophysic. J. 4, 189 (1964).

σ ist erwartungsgemäß stets negativ. Für hohe Festionenkonzentrationen ($X \gg c$) gilt die Näherung $\sigma \approx -X/2zc$. Daher können an einer Mosaikmembran bei einem osmotischen Experiment Druckdifferenzen auftreten, welche die Differenz der Gleichgewichtsdrucke $\Delta\pi$ (Gl. (11) und (12)) um ein Vielfaches übertragen.

Laut Gl. (13) bestimmt der Reflexionskoeffizient σ auch das Filtrationsverhalten der Membran; bei $\sigma < 0$ wird der gelöste Stoff in der austretenden Flüssigkeit angereichert. Bei der Filtration einer verdünnten Salzlösung durch eine Mosaikmembran hoher Festionenkonzentration müsste man demnach als Filtrat eine stark konzentrierte Salzlösung erhalten. Der experimentelle Nachweis dieses interessanten Effektes steht noch aus.

Eingegangen am 22. Mai 1968 [A 678]

Hypervalente Moleküle^{**}

Von J. I. Musher[†]

Für Moleküle und Ionen mit Elementen der 5. bis 8. Hauptgruppe in ihren höheren Valenzzuständen wird eine allgemeine und einfache Theorie entwickelt. Solche „hypervalenten“ Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß in ihnen ein „Donoratom“ an zwei gleiche einwertige Liganden verschiedenartig gebunden sein kann. Dies wird durch die Einbeziehung von mit einsamen Elektronenpaaren besetzten Orbitalen in „hypervalente“ (Dreizentren-Elektronenüberschüß-)Bindungen ermöglicht, die sich – je nachdem, ob nur p- oder auch s-Elektronen verwendet werden – unterscheiden. Aus dieser Konzeption heraus lassen sich nützliche Folgerungen für die physikalisch-chemischen Eigenschaften der in Frage kommenden Verbindungen ziehen sowie präparative Richtlinien zu neuen, ungewöhnlichen Verbindungsklassen ableiten.

1. Einleitung

Die Lewis-Langmuir-Theorie der Valenz führte die Stabilität von Molekülen auf deren Fähigkeit zurück, die in chemischen Bindungen gepaarten Valenzelektronen zu „stabilen Oktetten“ anzugeordnen [1, 2]. Diese Theorie hat den Einzug der Quantenmechanik in der Form überdauert, daß an die Stelle der Elektronenpaare zweifach besetzte Molekülorbitale oder annähernd lokalisierte Bindungsorbitale traten und das „kubische Atom“ durch die gerichteten Valenzen der p-Bindungen ersetzt wurde, die bei ungestörten Bindungsverhältnissen entlang senkrecht zueinander stehenden Achsen und nicht mehr zu Tetraederecken hin

[†] Prof. Dr. J. I. Musher
Beitfer Graduate School of Science
Yeshiva University
New York, N.Y. 10033 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und vom van Leer Fund des Weizmann Institute of Science unterstützt.

[1] G. N. Lewis, J. Amer. chem. Soc. 38, 762 (1916).

[2] I. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. 41, 868 (1919).

orientiert sind. Sowohl die klassische empirisch begründete Vorstellung als auch die moderne quantenmechanische Theorie sind mit Erfolg zur Behandlung von Molekülen, die aus Atomen im niedrigsten Valenzzustand bestehen (z. B. PH₃, H₂S und Cl₂) eingesetzt, die Molekülorbital-Theorie ist mit brauchbaren Ergebnissen auch auf Koordinationskomplexe von Metallionen angewendet worden [3]. Beiden Theorien erwachsen jedoch erhebliche Schwierigkeiten im Falle von Molekülen, in denen Atome der 5. bis 8. Gruppe des Periodensystems in höheren Valenzzuständen vorkommen (z. B. PCl₅, (CH₃)₂SO und HClO₄), bei welchen die klassische Theorie von „erweiterten Oktetten“ spricht und die Quantentheorie die mit hohen Anregungsenergien verbundene Beteiligung von d-Orbitalen bei der Hybridisierung heranzieht [4]. Der

[3] Siehe bei C. A. Coulson: Valence. 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford 1961; C. J. Ballhausen u. H. B. Gray: Molecular Orbital Theory. Benjamin, New York 1964; L. Pauling: Nature of the Chemical Bond. 3. Aufl., Cornell University Press, New York 1960; R. J. Gillespie u. R. S. Nyholm, Progr. in Stereochem. 2, 261 (1958).

[4] Siehe z. B. P. Palmieri u. C. Zauli, J. chem. Soc. (London) C 1967, 813; R. J. Gillespie, ibid. 1952, 1002.

Umstand, daß die Moleküle niemals eine gründliche theoretische Behandlung erfahren haben, sondern eigentlich immer als Ausnahmen von der Regel galten, hatte leider die Konsequenz, daß viele interessante Aspekte ihrer Chemie vernachlässigt worden sind.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Molekülen aus Atomen in höheren Valenzzuständen unter einem neuartigen Gesichtspunkt, bei dem zum Unterschied vom üblichen „Valenzzustand“ die zugrundeliegende atomare Konfiguration als der die Molekülstruktur bestimmende Faktor benutzt wird. Nach der Herleitung einer zwanglosen und unkomplizierten MO-Theorie für diese Moleküle werden deren besondere physikalisch-chemischen Eigenschaften diskutiert und die Stabilität einer Anzahl neuer Moleküle und Polymeren vorhergesagt, von denen einige inzwischen schon synthetisiert wurden^[5].

Als „hypervalente“ Moleküle und Ionen werden die mit Elementen der 5. bis 8. Gruppe des Periodensystems in allen über die jeweils niedrigste stabile Wertigkeitsstufe von 3,2,1 bzw. 0 hinausgehenden Wertigkeiten gebildeten Moleküle und Ionen angesehen. Diese Verbindungen werden als hypervalent (HV) bezeichnet, weil an ihnen Atome – sogenannte Donoratome – beteiligt sind, bei denen die Anzahl der ihnen von der herkömmlichen Theorie gestatteten Valenzen überschritten wird, indem sie mehr bindende Elektronenpaare benutzen als nach der Lewis-Langmuir-Theorie zu ihrer Stabilisierung erforderlich sind. Da hypervalente Moleküle die chemische Formel und oft auch die molekulare Struktur von Additionsprodukten eines stabilen Moleküls mit zwei einwertigen oder einem zweiwertigen Liganden haben, könnte man sie auch „Hypermoleküle“ oder „Moleküle aus Molekülen“ nennen^[6].

Hypervalente Moleküle sind durchaus nicht obskur, auch wenn sie in der Literatur nur sehr unzulängliche Beachtung gefunden haben. Zu ihnen zählen mehrere Moleküle, die schon in der Frühzeit der Chemie bekannt waren, wie PCl_5 , JCl_3 und SeCl_4 , dargestellt in den Jahren 1810, 1814 und 1818 von Davy, Gay-Lussac bzw. Berzelius^[7]. Auch solche gewöhnlichen Moleküle wie Dimethylsulfoxid, Phosphinoxid oder Jodosylbenzol sowie die meisten Säuren wie Chlor-, Schwefel- und phosphorige Säure gehören dazu. Die Befasung mit einigen dieser Verbindungen veranlaßte Moffitt^[8] zu der Bemerkung, daß „die Struktur der Sulfoxide und Sulfone seit den ersten Tagen der Valenztheorie ein Streitpunkt“ gewesen sei.

Die aufsehenerregende Entdeckung der Xenonfluoride im Jahre 1962 weckte erneut das Interesse an Vertretern hypervalenter Moleküle und war Anlaß zu vielen theoretischen Arbeiten über Edelgashalogenide, wobei in einigen die Ähnlichkeit solcher Moleküle mit den klassischen Halogeniden

[5] a) W. C. Agosta, Tetrahedron Letters 31, 2681 (1965) – eine ähnliche As-Verbindung beschreiben J. T. Brauholtz u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1957, 3285; b) H. K. Livingston, J. W. Sullivan u. J. I. Musher, J. Polymer Sci., Part C 1968, 195; J. I. Musher, Bull. Amer. physic. Soc. 9, 286 (1964).

[6] J. I. Musher, Science (Washington) 141, 736 (1963).

[7] a) H. Davy, Phil. Trans. 100, 231 (1810); 101, 1 (1811); b) J. L. Gay-Lussac, Ann. chim. Physique (1) 91, 5 (1814); c) J. J. Berzelius, Acad. Handl. Stockholm 39, 13 (1818).

[8] W. Moffitt, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 200, 409 (1950).

[9] C. A. Coulson, J. chem. Soc. (London) 1964, 1442; H. H. Hyman: Noble Gas Compounds. University of Chicago Press, Chicago 1963.

PF_5 , SF_4 und ClF_3 erkannt wurde^[6, 10–12]. Unerwähnt blieben jedoch die Beziehung zu den hypervalenten Oxiden und Sulfiden sowie der bedeutsame Unterschied zwischen den p-gebundenen Molekülen SF_4 , ClF_3 und XeF_2 und den Molekülen PF_5 , SF_6 und JF_7 , die auch s-Elektronen des Donoratoms verwenden. Ebenfalls außer Acht gelassen wurde bisher die Anwendbarkeit solcher Vorstellungen auf die präparative und physikalische Chemie. Daß die Xenonfluoride auf allgemeiner Grundlage beschrieben werden können, wurde von Waters und Gray erkannt, die bemerkten, daß „sich die Edelgashalogenide zwanglos in die Reihe der Halogenide von Nichtmetallen in höheren Valenzzuständen einfügen“^[11]; und Rundle äußerte im Zusammenhang mit Polyhalogenidionen, es sei offensichtlich, daß „eine einfache Extrapolation genügt hätte, die Edelgasfluoride vorherzusagen“^[12]; er fuhr fort, daß eine solche Anwendung der Theorie nachträglich („after-the-fact“) allerdings nicht sehr eindrucksvoll sei – eine verständliche Wendung im Hinblick darauf, daß er sich zuvor gegen die Anwendbarkeit der Polyjodidionen-Theorie auf Moleküle und andere Interhalogenidionen ausgesprochen hatte^[13].

In experimenteller Hinsicht haben die Eigenschaften von hypervalenten Molekülen in den letzten Jahren besonders in den Arbeitskreisen von Muettteries^[14], Cady^[15] und Holmes^[16] Interesse gefunden, die NMR-Untersuchungen an einer Reihe neuer (und alter) HV-Verbindungen des Schwefels und Phosphors durchführten. Verschiedentlich wurden auch Elektronenbeugung^[17], IR-^[18], Raman-^[18] und Mössbauerspektroskopie^[19] auf HV-Halogenide angewendet, und in den bereits klassischen Arbeiten von Cornwell und Yamasaki^[20] wurden Jodchloridionen EQR-spektrometrisch untersucht. In der Deutung mancher Experimente mit hypervalenten Molekülen bestehen allerdings auch in der neueren Literatur noch Meinungsverschiedenheiten^[21].

In der vorliegenden Übersicht wird eine Klassifizierung der hypervalenten Moleküle entwickelt, bei der die vielen Eigenarten, die diese von „Oktett-Molekülen“ unterscheiden, in den Vordergrund gestellt werden. So können nur in HV-Molekülen zwei verschiedenartige Einfachbindungen an einem gegebenen Atom auftreten, so daß eine Isomeriemöglichkeit besteht und nur in HV-Molekülen können zwei Einfach-

[10] K. S. Pitzer, Science (Washington) 139, 414 (1963).

[11] J. H. Waters u. H. B. Gray, J. Amer. chem. Soc. 85, 825 (1963).

[12] R. E. Rundle, J. Amer. chem. Soc. 85, 112 (1963).

[13] R. J. Hach u. R. E. Rundle, J. Amer. chem. Soc. 73, 4321 (1951); vgl. dazu [12] sowie R. E. Rundle, Survey Progr. Chemistry I, 81 (1963).

[14] a) E. L. Muettteries u. W. D. Phillips, J. Amer. chem. Soc. 79, 322, 2975 (1957); b) 81, 1084 (1959); c) W. Mahler u. E. L. Muettteries, J. chem. Physics 33, 636 (1960); d) E. L. Muettteries, J. Amer. chem. Soc. 82, 1082 (1960); e) R. M. Rosenberg u. E. L. Muettteries, Inorg. Chem. 1, 756 (1962); f) E. L. Muettteries, W. Mahler u. R. S. Schmutzler, ibid. 2, 613 (1963).

[15] a) H. E. Klusdahl u. G. H. Cady, J. Amer. chem. Soc. 81, 5285 (1959); b) J. M. Shreeve u. G. H. Cady, ibid. 83, 4521 (1961); c) C. I. Merrill, S. M. Williamson, G. H. Cady u. D. F. Eggers jr., Inorg. Chem. 1, 215 (1962); d) G. H. Cady u. C. I. Merrill, J. Amer. chem. Soc. 84, 2260 (1962).

[16] a) R. R. Holmes u. W. P. Gallagher, Inorg. Chem. 2, 433 (1963); b) R. R. Holmes u. R. N. Storey, ibid. 5, 2146 (1966).

[17] K. W. Hansen u. L. S. Bartell, Inorg. Chem. 4, 1775 (1965); L. S. Bartell u. K. W. Hansen, ibid. 4, 1777 (1965).

[18] G. C. Hayward u. P. J. Hendra, J. chem. Soc. (London) A 1967, 643.

[19] C. L. Chernick et al., Physics Letters 5, 103 (1963).

[20] a) C. D. Cornwell u. R. S. Yamasaki, J. chem. Physics 27, 1060 (1957); 30, 1265 (1959); b) J. C. Evans u. G. Y.-S. Lo, Inorg. Chem. 6, 836 (1967); J. physic. Chem. 71, 2730 (1967).

[21] a) R. J. Gillespie, Inorg. Chem. 5, 1634 (1966); b) L. S. Bartell, ibid. 5, 1635 (1966); c) E. L. Muettteries u. W. D. Phillips, J. chem. Physics 46, 2861 (1967); d) R. L. Redington u. C. V. Barney, ibid. 46, 2862 (1967).

bindungen tatsächlich gleichgerichtet sein. Weiterhin lassen sich bei einer Anzahl von HV-Molekülen, z. B. SF₄ und JCl₃, die Paare gleichgerichteter Bindungen zu einwertigen Liganden als Molekülorbitale – unter Benutzung eines doppelt-besetzten p-Orbitals des im Grundzustand befindlichen Donoratoms – beschreiben, so wie es nach den Vorstellungen von *Pimentel*^[22] und *Rundle*^[13] inzwischen auch bei den Xenonfluoriden üblich ist. Hieraus folgt, daß zweiwertige Liganden an diese Donoratome praktisch längs der gleichen Achse gebunden sind wie das Paar einwertiger Liganden, und man erkennt, daß die gleiche theoretische Behandlung auf beide Molekülarten anwendbar ist. Als nächstes und letztes muß beachtet werden, daß die Bindungen in Molekülen wie PF₅, SF₆, JF₇ und (CH₃)₂SO₂ nicht mit zweifachbesetzten p-Orbitalen beschrieben werden können, da die Donoratome die höchste erreichbare Wertigkeit haben und somit alle Valenzelektronen einschließlich der s-Elektronen benutzen; dabei strebt das Molekül die höchste mögliche Symmetrie an, wie es etwa beim Methan der Fall ist.

Das Klassifizierungsschema umfaßt eine große Zahl von Molekülen, die im Oktettschema überhaupt nicht oder nur unvollkommen vertreten sind, und die im Laufe der Jahre von der Quantentheorie auf verschiedenartige und unzusammenhängende Weise gedeutet wurden^[3]; es erhebt jedoch nicht den Anspruch, alle oder auch nur die meisten Moleküle einzuschließen. Die mannigfaltigen Elektronenmangel-Moleküle, Radikale etc., die fast täglich entdeckt werden, stehen wohl außerhalb eines jeden derart allgemeinen Schemas. Das beträchtliche chemische Wissen, das *Lewis* und *Langmuir* noch nicht zur Verfügung stand, läßt uns heute erkennen, daß kein einzelnes empirisches oder theoretisches Bild zur Deutung der Valenzverhältnisse aller bekannten Moleküle herangezogen oder auch strapaziert werden kann.

Wir sind jedoch mehr an den neuartigen Aspekten physikalisch-chemischer Forschung und der Synthese neuer „nichtmetall-organischer“ Moleküle, die diese Untersuchung vielleicht anregt, interessiert als an dem Klassifizierungsschema selbst. Wie nachteilig sich eine zu stark vereinfachende Theorie auswirken kann, zeigt sich exemplarisch darin, daß bis zu dem Zeitpunkt, da die Lewis-Langmuir-Theorie diese Verbindungen zu Ausnahmen erklärte, die Chemie der hypervalenten Moleküle ein intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet war, welches seither aber bis in die letzten Jahre von den meisten Chemikern gemieden worden ist.

2. Definition und Klassifizierung

Wir betrachten die Bildung chemischer Bindungen, an denen repräsentative Atome der 5. bis 8. Gruppe des Periodensystems – P, S, Br und Xe – beteiligt sind. In der einfachen quantenmechanischen Darstellung einer normalen chemischen Bindung^[3] wird je ein ein-

fach besetztes Grundzustand-Atomorbital von Donoratom und Ligand zu einem Bindungssoralbal oder lokalisierten angenäherten Molekülorbital kombiniert,

$$\psi = \psi_d + \psi_l$$

in dem die beiden Elektronen untergebracht werden. Entsprechendes gilt für die Valenzstruktur-(VB)-Methode. Stabilität wird den Molekülen vor allem dann zugeschrieben, wenn alle einfach besetzten Atomorbitale in chemische Bindungen einbezogen sind; da in diesem Fall in der Valenzschale jedes Atoms acht Elektronen sind, wird verständlich, warum *Lewis* und *Langmuir* empirisch die Elektronen-Oktette als besonders stabil fanden. Den Konfigurationen der als Beispiele dienenden Atome im Grundzustand – P(s²p_xp_yp_z), S(s²p_xp_yp_z), Br(s²p_xp_yp_z) und Xe(s²p_xp_yp_z) – sind bei Berücksichtigung der Hundschen Regeln die niedrigsten stabilen Wertigkeiten 3, 2, 1 bzw. 0 zugeordnet, und es lassen sich mit diesen Atomen Moleküle wie PF₃, SCl₂ und BrF bilden. Im folgenden wird die so zustandegekommene chemische Bindung als kovalent (CV) bezeichnet, zur Unterscheidung von den in hypervalenten Molekülen zusätzlich auftretenden Bindungstypen. Der einfachen Theorie zufolge sollten CV-Bindungen entlang ungefähr senkrecht zueinander stehenden Achsen orientiert sein, was mit den experimentell gefundenen Bindungswinkeln von 100° in PF₃ und SCl₂ sowie 93,5 und 92,1° in PH₃ und SH₂ übereinstimmt^[23].

Das hier benutzte Stabilitätskonzept bezieht sich auf die thermodynamische Stabilität mit der Einschränkung, daß die Atome sich in lokalen Energiedalen befinden, wenn auch die Systeme, etwa durch Tunnel-Effekt, unter Bildung von Ionenpaaren dissoziieren können; dagegen sollen Moleküle mit einem ungepaarten Elektron ausgeschlossen sein – was nicht ganz konsequent, in der Praxis jedoch frei von Widersprüchen ist. Wir sind somit nicht an der kinetischen Stabilität interessiert, von der die Lebensdauer von Molekülen bei bestimmten chemischen und physikalischen Bedingungen abhängt (abgesehen etwa von Feststellungen wie der, daß es wahrscheinlich der Mangel an kinetischer Stabilität ist, der Moleküle mit zweiwertigem Kohlenstoff so selten macht). Die Schlußfolgerungen beziehen sich ferner ausdrücklich auf den Grundzustand der Atome, da ja z. B. das (unbekannte) zweiatomige Molekül PF mit einer CV-Bindung zwischen Fluor und dem angeregten Atom P(s²p_xp_z), wobei alle Elektronen gepaart wären, auch als stabil angesehen werden könnte. In diesem Sinne basierte schon die Oktett-Theorie darauf, daß die Hundschen Regeln eine solche Elektronenkonfiguration nicht als Grundzustand eines Atoms zulassen. Man beachte, daß die Aussage „niedrigste stabile“ Wertigkeit nicht „wahrscheinlichste“ Wertigkeit be-

[23] Wenn nicht besonders gekennzeichnet, stammen alle in diesem Aufsatz zitierten Bindungslängen und -winkel aus L. E. Sutton: Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions u. Supplement. Spec. Publ. 11 u. 18, The Chemical Society, London 1958 u. 1965; A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry. 3. Aufl., Oxford University Press, Oxford 1962.

[22] G. C. Pimentel, J. chem. Physics 19, 446 (1951).

deuten muß, da z. B. Kohlenstoff ($s^2 p_x p_y$) die „niedrigste stabile“ Wertigkeit 2 hat, obwohl die einzigen Atome gleicher Konfiguration, die im zweiwertigen Zustand eine nennenswerte Anzahl bekannter Moleküle bilden, Zinn und Blei sind.

Bei den verbleibenden, nichtbindenden Elektronen (den „einsamen Elektronenpaaren“) der CV-gebundenen Atome $P(s^2)$, $S(s^2 p_x^2)$, $Br(s^2 p_x^2 p_y^2)$ und $Xe(s^2 p_x^2 p_y^2 p_z^2)$ fällt auf, daß sich die nichtbindenden Anteile von Schwefel, Brom und Xenon von denen des Phosphors (und aller Elemente der 1. bis 5. Gruppe des Periodensystems) darin unterscheiden, daß sie ein, zwei bzw. drei Paare doppelt besetzter p-Orbitale haben. Wenn die in Frage kommenden Atome durch Anlagerung von Liganden ihre Valenz „erweitern“, z. B. bei der Bildung von SCl_4 , BrF_3 und XeF_2 , werden die Liganden colinear und längs der Achse eines dieser p-Elektronenpaare addiert, ohne daß dabei das vorher existierende Molekül wesentlich verzerrt wird. Man kann daher annehmen, daß die Bindungen über die beiden p-Elektronen an zwei Liganden durch Bindungs-Wellenfunktionen der Form

$$\psi_1 = \psi_d + \lambda\psi_a$$

$$\psi_2 = \psi_d + \lambda\psi_b$$

gegeben sind, worin a und b die einfach besetzten Orbitale der Liganden und d das p-Orbital des Donoratoms – mit passend gewählten Vorzeichen – indizieren. Diesen Bindungstyp, der analog auch für zweiwertige Liganden gilt, nennen wir hypervalent (HV); er unterscheidet sich von kovalenten (CV) Bindungen durch die Benutzung nur eines einzigen Donororbitals zur Bildung zweier HV-Bindungen, wie es zuerst von Pimentel^[22] und Hach und Rundle^[13] in der Theorie der Polyhalogenidionen vorgeschlagen wurde. Aufgrund dieser Vorstellungen kann auch die Bildung des quadratisch-pyramidalen BrF_5 , des quadratisch-ebenen XeF_4 und des angenähert oktaedrischen^[24] XeF_6 gedeutet werden, ebenso wie die der durch Ersatz der Paare einwertiger Liganden durch einen zweiwertigen erhaltenen Moleküle – z. B. Cl_2SO ($\not CISO = 106^\circ$), $HOJO_2$ ($\not OJO = 98^\circ$) und XeO_3 ($\not OXeO \approx 103^\circ$)^[25]. Wir sind somit imstande, alle Moleküle mit Atomen der 6., 7. und 8. Gruppe in den Wertigkeiten 4 bzw. 3 und 5 bzw. 2, 4 und 6 mit Hilfe hypervalenter Bindungen, deren Theorie im Abschnitt 3 eingehender behandelt werden soll, einheitlich zu interpretieren. Solche Moleküle werden als „hypervalente Moleküle erster Ordnung“ (HV_I) bezeichnet; zu ihnen gehören die meisten, jedoch nicht alle hypervalenten Moleküle.

[24] Eine starke Betonung der scheinbaren Abweichung dieses Moleküls von der oktaedrischen Symmetrie bringt gegenwärtig keinen Vorteil. Die vorliegende Beschreibung ist nur als „Näherung nullter Ordnung“ gedacht, ohne Berücksichtigung der von Gillespie diskutierten Orbitalbeimischungen, von sterischen Einflüssen usw. Auf die Tatsache, daß Bindungswinkel praktisch immer von den idealisierten Werten 90 oder 180° abweichen, wird nicht weiter eingegangen. JCl_4^- , XeF_2 und XeF_4 , die keine Abweichungen zeigen, sind Ausnahmen.

[25] P. H. Templeton, A. Zalkin, J. D. Forrester u. S. M. Williamson, J. Amer. chem. Soc. 85, 817 (1963).

Wie leicht zu erkennen ist, können Atome ihre höchsten Wertigkeitsstufen – 5, 6, 7 und 8 für Atome der 5. bis 8. Gruppe – nicht durch Bindungen an p-Elektronenpaare allein erreichen, da bereits in niedrigen Wertigkeitsstufen – 3, 4, 5 und 6 – alle p-Elektronen in CV- oder HV-Bindungen verwendet werden, oder, was gleichbedeutend ist, weil schon Bindungen entlang jeder der drei zueinander senkrechten Achsen durch das Donoratom bestehen. So wird die Teilnahme des verbliebenen Paars ungerichteter, d.h. kugelsymmetrischer s-Elektronen bei der Bildung des letzten Bindungspaares oder der letzten Doppelbindung – z. B. in PF_5 , SF_6 , JF_7 und XeO_4 – erforderlich. (Die Donoratome befinden sich nur darum im für neutrale Atome jeder dieser Gruppen höchstmöglichen Valenzzustand, weil erfahrungsgemäß bei Nichtmetallen Elektronen der inneren Schalen anscheinend nicht in chemische Bindungen eingehen. Gerade weil die Donoratome nicht imstande sind, ihre Wertigkeit weiter zu erhöhen, können aber solche Moleküle als besonders stabil angesehen werden.) Aufgrund der hohen Symmetrie aller Moleküle dieses Typs – bezeichnet als „hypervalente Moleküle zweiter Ordnung“ (HV_{II}) – erscheint die Annahme berechtigt, daß die letzten beiden Bindungen nicht mit den zwei s-Elektronen als solchen gebildet werden, sondern daß die Molekülstruktur niedrigster Energie eine vollständige elektronische und geometrische Umordnung voraussetzt. Beispielsweise ist PF_5 , worin das Donoratom $s^2 p^3$ -Elektronen zur Bindung benutzt, eine trigonale Bi-pyramide, SO_3 und SF_6 mit $s^2 p^4$ -Elektronen sind planar bzw. oktaedrisch, JF_7 mit $s^2 p^5$ -Elektronen hat die für ein 7-Ligandsystem mit notwendigerweise dreidimensionaler Struktur höchstmögliche Symmetrie einer pentagonalen Bipyramide, und XeO_4 mit $s^2 p^6$ -Elektronen ist tetraedrisch (weitere Beispiele s. in Abschnitt 4). Man beachte, daß das Methan unter diesem Aspekt ein HV-Molekül ist, da s-Elektronen des Kohlenstoffs und eine elektronische Umordnung oder Hybridisierung zu seiner Bildung nötig sind, wie es auch eine Struktur höchstmöglicher Symmetrie besitzt und nicht leicht chemische Reaktionen eingeht^[26]; mit dem üblichen Bindungsschema für CV-Moleküle mit Atomen der 5. bis 8. Gruppe, wie es weiter oben diskutiert wurde, hat es ebenfalls wenig gemein. Im gleichen Sinn ist SiF_6^{2-} ein Ion des Typs HV_{II} mit einer ähnlichen Elektronenanordnung wie das Molekül SF_6 .

Es gibt also zwei Arten hypervalenter Moleküle und Ionen, die zusammen die von den Elementen der 5. bis 8. Gruppe in allen außer der jeweils niedrigsten stabilen Wertigkeitsstufe gebildeten Moleküle und Ionen umfassen.

Hypervalente Moleküle erster Ordnung sind solche, die aus vorhandenen Molekülen durch colineare Anlagerung zweier einwertiger Liganden oder durch Anlagerung eines zweiwertigen Liganden entstehen, wobei die Struktur des ursprünglichen Moleküls weitgehend erhalten bleibt. Für die HV-Bindun-

[26] Vgl. J. I. Musher in L. van Gerven: Magnetic Resonance and Relaxation in Solids. North-Holland, Amsterdam 1965, S. 360ff.

gen werden doppelt besetzte p-Orbitale des Donoratoms benutzt.

Hypervalente Moleküle zweiter Ordnung liegen dann vor, wenn durch Addition zweier einwertiger oder eines einzelnen zweiwertigen Liganden an ein gegebenes Molekül das Donoratom den höchstmöglichen Valenzzustand erreicht; die Molekülgeometrie ist dann im wesentlichen durch sterische Faktoren bestimmt, und die Elektronenkonfiguration steht in keiner offensichtlichen Beziehung zu der des Ausgangsmoleküls.

Wichtig ist die Feststellung, daß in hypervalenten Molekülen zwei verschiedene Bindungsarten auftreten: HV-Bindungen, die doppelt besetzte p-Orbitale verwenden, und CV-Bindungen, an denen einfach besetzte p-Orbitale beteiligt sind; ferner die analogen pseudo-HV- (colineares Paar) und pseudo-CV-Bindungen in HV_{II}-Molekülen. Daraus folgt eine Nicht-Äquivalenz von Liganden, die in der klassischen Oktaett-Theorie keine Parallele hat, da die gewöhnlichen

mischtes Verhalten (abgesehen von der trivialen Feststellung, daß für gleiche Liganden verschiedene Bindungslängen, Bindungsenergien, Säurestärken, Reaktivitäten usw. – sowie, falls die Kerne ein magnetisches Moment besitzen, auch verschiedene chemische Verschiebungen, Spin-Spin-Aufspaltungen und Quadrupol-Kopplungskonstanten beobachtet werden):

1. besteht die einzigartige Möglichkeit zur (unimolekularen) geometrischen Isomerisierung an einem einzelnen Atom, indem durch Schwingungen oder Rotationen ein Bindungstyp in einen anderen übergeht, sowie die weniger ungewöhnliche Möglichkeit zu intermolekularen Austauschvorgängen; 2. zum Unterschied zur herkömmlichen Chemie, wo einwertige Liganden in fast jeder Kombination die entsprechende Anzahl CV-Bindungen zu praktisch jedem Donoratom ausbilden können, zeigt die bisherige Erfahrung mit HV-Molekülen, daß hier nicht alle Atome als Donoratome in Frage kommen, wie auch nicht alle ein-

Tabelle 1. Hypervalente Moleküle erster Ordnung (HV_I) mit einwertigen Liganden [a].

Donor-atom	Ligand							
	F	andere Halogene	OR	C ₆ H ₅	Fluoralkyl	NR ₂	SR	Alkyl
Xe	XeF ₂ , XeF ₄	XeCl ₂	Xe(OAc) ₂ [b]	—	—	—	—	—
Kr	KrF ₂	KrCl ₂	—	—	—	—	—	—
J	JF ₅	JCl ₃ , C ₆ H ₅ JCl ₂	C ₆ H ₅ J(OAc) ₂	(C ₆ H ₅) ₃ J, C ₆ H ₅ JCl' C ₆ H ₅	—	Benzjodazole [c]	—	—
Br	BrF ₃	[(C ₆ H ₅) ₂ BrJ]	Br(ONO ₂) ₃	[(C ₆ H ₅) ₂ BrJ]	—	—	—	—
Cl	ClF ₃	[(C ₆ H ₅) ₂ ClJ]	—	[(C ₆ H ₅) ₂ ClJ]	—	—	—	—
Te	TeF ₄	(CH ₃) ₂ TeCl'	(C ₆ H ₅) ₂ Te(ONO ₂) ₂	(C ₆ H ₅) ₄ Te	—	—	—	[(CH ₃) ₃ TeCl]
Se	SeF ₄	(C ₆ H ₅) ₂ SeBr'	C ₆ H ₅ Se(OH) ₂ ONO ₂	(C ₆ H ₅) ₄ Se	—	—	—	[(CH ₃) ₃ SeCl]
S	SF ₄	SCl ₄	(CH ₃) ₂ S(OH)ONO ₂	—	SF ₃ [(CF ₃) ₂ CF]'	—	—	—
O	—	[(C ₆ H ₅) ₃ OBr]	—	[(C ₆ H ₅) ₃ OBr]	—	—	—	—

[a] Die nicht-ionische Struktur der durch eckige Klammern bezeichneten Moleküle ist noch unbekannt. [b] J. I. Musher, noch unveröffentlicht.
[c] W. Wolf u. L. Steinberg, Chem. Commun. 1965, 449.

Moleküle mit Dreierkoordination immer trigonal oder pyramidal und diejenigen mit Viererkoordination immer tetraedrisch sind (obwohl, wie bereits bemerkt, die Frage berechtigt ist, ob es sich bei solchen Molekülen um reine CV-Bindungen handelt).

Die verschiedenen Bindungstypen lassen es zweckmäßig erscheinen, Bezeichnungen zur Unterscheidung der möglichen Isomeren einzuführen: Mit einem Apostroph wird angedeutet, daß ein einwertiger (oder zweiwertiger) Ligand HV gebunden ist, so daß z.B. die vier Isomeren von SF₂Cl₂ als SF₂Cl'₂, SCl₂F'₂ und SFCl'F'₂ (d und l) geschrieben werden können. Die Bezeichnungen „äquatorial“ und „axial“ für CV- bzw. HV-Bindungen, früher vor allem bei Molekülen mit Donoratomen der 5. Gruppe üblich, werden absichtlich gemieden: Erstens liegt dieser Kennzeichnung die Annahme zugrunde, alle diese Moleküle seien trigonal-bipyramidal [27], was zwar für PF₅ usw. zutrifft, für andere Moleküle aber nicht ohne weiteres anzunehmen ist; da „einsame Elektronenpaare“ bisher experimentell nicht beobachtet worden sind, scheint es nicht ratsam, sie in sterischer Hinsicht als Liganden anzusehen [28]. Zweitens soll einer Verwechslung der geometrischen Ungleichwertigkeit der HV- und CV-Bindungen (die ja auf einem grundsätzlich verschiedenenartigen Bindungscharakter beruht) mit derjenigen der äquatorialen und axialen C–H-Bindungen in Cyclohexan vorgebeugt werden.

Das Vorliegen zweier verschiedenartiger chemischer Bindungen in hypervalenten Molekülen hat zwei interessante und wichtige Konsequenzen für deren che-

[27] E. L. Muettteries u. R. A. Schunn, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 20, 245 (1966).

[28] Vgl. auch [17].

Tabelle 2. Hypervalente Moleküle erster Ordnung (HV_I) mit zweiwertigen Liganden.

8. Hauptgruppe	XeO ₃ , OXeF ₄
7. Hauptgruppe	C ₆ H ₅ JO, C ₆ H ₅ JO ₂ , HOJO ₂ , HOClO, HOClO ₂
6. Hauptgruppe	O ₃ [a], SO ₂ [a], (CH ₃) ₂ SO, C ₆ H ₅ Se(OH) ₂ , Cl ₂ TeO, F ₂ SNSF ₅ [b]

[a] Siehe Abschnitt 4. [b] B. Cohen, T. R. Hopper u. R. D. Peacock, Chem. Commun. 1966, 32.

Tabelle 3. Hypervalente Moleküle zweiter Ordnung (HV_{II}) mit einwertigen Liganden [a].

8. Hauptgruppe	—
7. Hauptgruppe	JF ₇
6. Hauptgruppe	SF ₆ , SF ₅ OF, SF ₅ NSF ₂ [b], SeF ₆ , Te(OH) ₆ , Te(OCH ₃) ₆
5. Hauptgruppe	PF ₅ , P(OCH ₃) ₅ , P(C ₆ H ₅) ₅ , PF ₄ CF' ₃ , As(C ₆ H ₅) ₅ , Sb(CH ₃) ₅ , Sb(CF ₃) ₃ Cl ₂ , [(CH ₃) ₃ N(OH) ₂], [(CH ₃) ₃ N(OH)J], [(CH ₃) ₄ AsCl]

[a] Die nicht-ionische Struktur der durch eckige Klammern bezeichneten Moleküle ist noch unbekannt. [b] B. Cohen, T. R. Hopper u. R. D. Peacock, Chem. Commun. 1966, 32.

Tabelle 4. Hypervalente Moleküle zweiter Ordnung (HV_{II}) mit zweiwertigen Liganden.

8. Hauptgruppe	XeO ₄
7. Hauptgruppe	OJF ₅ , HOJO ₃ , FCIO ₃ , HOClO ₃ , O ₃ ClOClO ₃
6. Hauptgruppe	SO ₃ , (HO) ₂ SO ₂ , Cl ₂ SO ₂ , (CH ₃) ₂ S(O)CH ₂ , (C ₆ H ₅) ₂ SeO ₂
5. Hauptgruppe	(CH ₃) ₂ NO, Cl ₂ PO, Cl ₂ PS, (HO) ₂ PO, (HO) ₂ HPO, (C ₆ H ₅) ₃ PCHSO ₂ CH ₃

wertigen funktionellen Gruppen in jedem Fall als HV-Liganden geeignet sind. Dies birgt eine Fülle interessanter Aspekte für physikalisch-chemische und präparative Untersuchungen, die anscheinend noch nicht wahrgenommen worden sind.

Die Tabellen 1 bis 4 enthalten typische Beispiele für die Vielfalt der HV_I-Moleküle mit ein- und zweiwertigen Liganden sowie für HV_{II}-Moleküle. Aus diesen Beispielen – vor allem aus Tabelle 1, in der an Stelle noch nicht gefundener Moleküle freie Plätze belassen wurden – ist ersichtlich, daß HV-Moleküle umso eher gebildet werden, je größer das Donoratom und je niedriger seine Gruppe im Periodensystem ist, und je größer die Liganden-Elektronegativität ist. Diese Regel ist natürlich stark vereinfacht, doch stellt sie eine relativ zuverlässige erste Näherung dar^[6,9,10]. In den Tabellen sind auch alle „Onium“-Salze zu den HV-Molekülen gerechnet worden, obgleich sehr wohl bekannt ist, daß im festen Zustand die Strukturen einiger dieser Verbindungen, besonders der Ammoniumsalze, rein ionisch mit tetraedrischer Koordination am N-Atom sind. Wir zählen sie dennoch hinzu, aus folgenden Gründen: 1. Röntgen-Untersuchungen an C₆H₅JC₆H₅Cl' haben die gleiche Struktur (dimer, T-förmige Anordnung der Liganden) wie für JCl₃ ergeben^[29]; 2. Diphenylbromonium- und -chloroniumjodid geben einige Reaktionen, die Nesmeyanov^[30] nur unter Annahme „kovalenter“ Strukturen deuten konnte; 3. (C₆H₅)₃P(OH)₂ ist nach Sidgwick^[31a] kovalent; 4. an Verbindungen wie C₆H₅JCl₂ und C₆H₅J(CH₃COO)₂, die ebenfalls üblicherweise als ionisch gelten, ist gezeigt worden, daß Bindungen des HV-Typs auftreten; 5. die Strukturen vieler dieser Verbindungen in der Gasphase oder in nichtwässriger Lösung sind unbekannt. Die Struktur von NH₄Cl⁻ im festen Zustand sollte nicht verallgemeinert werden, da Kristallkräfte die Struktur ganz erheblich verändern können: z. B. kristallisiert PCl₅ als PCl₄⁺PCl₆⁻; PCl₅ und auch (C₆H₅)₅P sind aber nicht-ionische Moleküle mit Fünferkoordination – warum sollte dann (C₆H₅)₄PCl eine Sonderstellung als „Phosphoniumsalz“ haben? Die meisten HV-Moleküle sind seit Lewis und Langmuir in der theoretischen Behandlung als Salze aufgefaßt worden, und es geht sicherlich zum Teil darauf und auf die „Onium“-Nomenklatur zurück, daß die kovalente oder hypervalente Natur dieser Moleküle nicht schon früher in Erwägung gezogen worden ist. Nunmehr erscheint es hingegen wahrscheinlich, daß auch Verbindungen mit fünffach koordiniertem Stickstoff synthetisiert werden könnten – z. B. ein Molekül analog Verbindung (9) (vgl. Abschnitt 7. und^[5a]; das J-Atom ist durch ein N-Atom zu ersetzen, dessen beide „freie“ Valenzen mit Phenylgruppen besetzt sind).

[29] T. L. Khotyanova, Doklady Akad. Nauk SSSR 110, 71 (1956).

[30] A. N. Nesmeyanov, L. G. Makarova u. T. P. Tolstaya, Tetrahedron 1, 145 (1957).

[31] a) N. V. Sidgwick: The Chemical Elements and their Compounds. Oxford University Press, Oxford 1950, S. 733; b) zur Näherungsberechnung siehe R. Manne, Theoret. chim. Acta 6, 312 (1966).

3. Theorie

Die qualitativen Bedingungen für die Bildung hypervalenter Bindungen können anhand der existierenden HV-Moleküle empirisch hergeleitet werden: zwischen dem Donoratom, dessen Valenz erhöht werden soll, und dem ein- oder zweiwertigen möglichen Liganden muß eine besonders starke „elektronische Affinität“ bestehen, damit die gepaarten Elektronen am Donoratom (eines bereits stabilen kovalenten Moleküls) entkoppelt und delokalisiert werden können. Etwas genauer ausgedrückt bedeutet dies: a) das erste Ionisierungspotential des Donoratoms muß relativ niedrig sein (weshalb Sb sehr leicht und He mit geringer Wahrscheinlichkeit als Donoratom fungiert); b) der Ligand muß eine verhältnismäßig hohe Elektronegativität haben (weshalb F mit fast allen in Frage kommenden Atomen HV-Bindungen eingeht, CH₃ aber nur mit Sb, wenn man von den „Onium-Salzen“ absieht).

Diese qualitativen Vorstellungen bilden die Grundlage für die im folgenden entwickelte einfache Theorie. Selbstverständlich gibt es noch zahlreiche weitere Faktoren, sowohl sterische wie elektronische, die in dieser allgemeinen Form nicht erfaßt werden, die aber auch von den besten gegenwärtig verfügbaren theoretischen Ansätzen nicht zusammenhängend berücksichtigt werden können. Derartige Faktoren etwa mögen die Existenz von Molekülen wie AsCl₅ oder CH₃JCl₂ trotz ihrer „theoretischen“ Wahrscheinlichkeit ausschließen – falls sie wirklich nicht darzustellen sind. Da ferner die Bildung von HV_{II}-Molekülen eine Umordnung der pseudo-CV-Bindungen selbst zur Folge hat, wird auch deren Natur einen merklichen Einfluß auf die Stabilität des entstehenden Moleküls haben, und die Bindungsenergien sind nicht mehr als additiv anzusehen.

Die aktuellen Methoden der theoretischen Chemie sind noch nicht imstande, zuverlässige Wellenfunktionen für so komplizierte Moleküle wie es sogar die einfachsten HV-Moleküle PF₅, SF₄ und ClF₃^[31b] sind anzugeben, noch weniger diese Wellenfunktionen dann auch anhand der wenigen Valenzfunktionen zu interpretieren, auf denen unser „Verständnis“ der Moleküstruktur beruht. Es ist zweifelhaft, ob letzteres jemals in dem von Experimentalchemikern erwünschten Umfang geschehen kann. Trotzdem ist es von Nutzen, nach brauchbaren, wenn auch grob vereinfachten elektronischen Strukturen für HV-Moleküle zu suchen, um mit deren Existenz und gegenseitigen Beziehungen vertrauter zu werden; hinzu kommt, daß die einfache Theorie der HV-Bindung auch wirklich einfach ist, zum Unterschied zu den komplizierten Theorien, die z. B. zur Deutung der Strukturen der Elektronenmangelverbindungen des Bors sowie anderer ungewöhnlicher Moleküle eingeführt worden sind. Es fehlt nicht an Versuchen, auch einfache Theorien quantitativ zu gestalten und die von exakten Berechnungen zu erwartenden Ergebnisse anzunähern; wir sind allerdings der Meinung – gestützt auf Erfahrungen mit kleinen Molekülen, für die wesentlich bessere Wellenfunktionen zur Verfügung stehen, obwohl ein wirkliches „Verständnis“ z. B. des Dipolmoments von NH₃ oder des Bindungswinkels in H₂O auch hier noch fehlt – daß solche Näherungsverfahren eher Verwirrung stiften.

Die einfache theoretische Beschreibung der Bindung in hypervalenten Molekülen und Ionen basiert auf dem von Pimentel^[22] und Rundle^[13], in erweiterter

Form von *Havinga* und *Wiebenga*^[32] auf die Bindung in Polyhalogenidionen angewendeten Verfahren, das später von *Pitzer*^[10], *Rundle*^[12] und *Jortner et al.*^[33] auch auf die Xenonfluoride übertragen wurde. Wie aus den Tabellen 1 bis 4 hervorgeht, gibt es im wesentlichen vier Typen hypervalenter Verbindungen, von denen je ein Vertreter zur Erläuterung der Theorie herangezogen werden soll, z.B. die Schwefelverbindungen SF₄, F₂SO, SF₆ und SO₄²⁻. In jedem Fall wird nur die Form der Wellenfunktion angedeutet, da wir, wie bereits erwähnt, glauben, daß explizite Rechnungen „can only lead to a symbolic and not always convenient restatement of these (physical and electronic) properties when they are already known“ – um eine aus dem Zusammenhang gegriffene Bemerkung *Moffits* über VB-Berechnungen zu zitieren^[34].

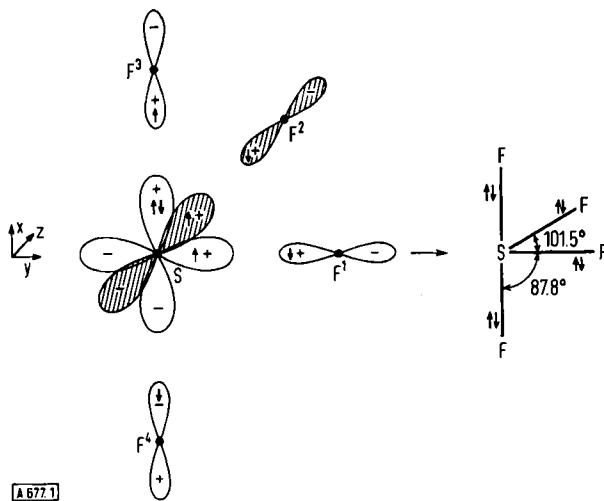


Abb. 1. Elektronenverteilung und Molekülgeometrie von SF₄.

SF₄ wird gebildet aus dem Donoratom S(s²p_x²p_yp_z) und vier mit ihren „Lücken“ oder einfach besetzten p-Orbitalen ausgerichteten Fluoratomen, zwei davon mit Positionen in der x-Achse und je eines in der y- bzw. z-Achse (Abb. 1). In der einfachen Beschreibung des CV-Moleküls SF₂ sind die p_y- und p_z-Orbitale des Schwefelatoms mit entsprechenden Orbitalen der Fluoratome unter Bildung von Bindungsorbitalen (oder bindenden „Molekülorbitalen“, MOs) kombiniert,

$$\psi_1 = \psi_{S(y)} + \mu\psi_{F1}$$

$$\psi_2 = \psi_{S(z)} + \mu\psi_{F2}$$

die zweifach besetzt sind. Der die Bindungspolarität bestimmende Parameter μ ist nach Variationsverfahren zu ermitteln, da die Funktionen gegenseitig und zu den inneren Orbitalen orthogonalisiert werden können. SF₂ enthält natürlich noch nichtbindende Elektronen, das sind diejenigen, die schon in den Atomkonfigurationen gepaart vorlagen, einschließlich der

[32] E. E. Havinga u. E. H. Wiebenga, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 724 (1959); E. H. Wiebenga, E. E. Havinga u. K. H. Boswijk, Advances inorg. Radiochemistry 3, 133 (1961).

[33] J. Jortner, S. A. Rice u. E. G. Wilson, J. chem. Physics 38, 2302 (1963).

[34] Siehe [8], S. 410.

Elektronen der inneren Schalen (core electrons). Die 3p_x-Elektronen des Schwefelatoms stehen für HV-Bindungen zu den Fluoratomen F³ und F⁴ zur Verfügung. Diese Bindungen werden durch Linearkombination des einzelnen Schwefel-p_x-Orbitals mit jedem der beiden Fluor-p_x-Orbitale unter Bildung von scheinbar gewöhnlichen polaren Bindungen (oder bindenden MOs) dargestellt,

$$\psi_3 = \psi_{S(x)} + \lambda\psi_{F3}$$

$$\psi_4 = \psi_{S(x)} + \lambda\psi_{F4}$$

die wiederum je zwei Elektronen enthalten, und deren Polaritätsparameter λ variationsmethodisch bestimmt werden kann.

Stabile HV-Bindungen treten immer paarweise auf, wie im Beispiel ersichtlich, weil beide entkoppelten p_x-Elektronen des Schwefels in Bindungen untergebracht werden müssen. Die so entstandenen Orbitale unterscheiden sich von gewöhnlichen bindenden Orbitalen nur darin, daß dasselbe Schwefelorbital, $\psi_{S(x)}$, in zwei Bindungen benutzt wird, so daß die beiden Funktionen ψ_3 und ψ_4 stärker überlappen als die CV-Bindungsfunktionen ψ_1 und ψ_2 . Wenn die Bindungsorbitale orthogonalisiert sind, wird also mehr ψ_{F4} im orthogonalisierten ψ'_3 enthalten als ψ_{F2} in ψ'_1 .

Wenn man die einfachen Orbitale ψ_3 und ψ_4 mit dem dritten, linear unabhängigen Orbital, das aus dem kleinen Satz an Grundfunktionen $\psi_{S(x)}$, ψ_{F3} und ψ_{F4} gebildet werden kann,

$$\psi_0 = \psi_{F3} + \psi_{F4}$$

kombiniert und die Matrix der Koeffizienten diagonalisiert, erhält man sogenannte delokalisierte Dreizentrenbindungsorbitale (bindend und nichtbindend), die den Funktionen in den schon genannten Arbeiten von *Rundle*^[12], *Pimentel*^[22] und *Jortner et al.*^[33] entsprechen und nach Art von MOs zweifach besetbar sind. Diese können dann in lokalisierte oder „äquivalente“ Orbitale umgeformt werden,

$$\psi'_3 = \psi_{S(x)} + \alpha\psi_{F3} - \beta\psi_{F4}$$

$$\psi'_4 = \psi_{S(x)} + \alpha\psi_{F4} - \beta\psi_{F3}$$

die die „besten“ Funktionen darstellen, die eine MO-Berechnung mit minimaler Anzahl von Grundfunktionen liefern kann (α und β sind Konstanten). *Coulson*^[9] hat ein Beispiel für derartige äquivalente Orbitale im Falle der p-Bindung in XeF₂ explizit angegeben,

$$\psi_1 = \psi_{Xe} + 1,71\psi_{F1} - 0,29\psi_{F2}$$

$$\psi_2 = \psi_{Xe} + 1,71\psi_{F2} - 0,29\psi_{F1}$$

aus dem hervorgeht, daß das Ausmaß der „Delokalisierung“ nicht sehr groß ist, die Bindungen aber ziemlich polar sind.

Man beachte die Ähnlichkeit dieser Funktionen mit den äquivalenten Orbitalen, die früher^[35] bei einer analogen Berechnung von Methan erhalten wurden,

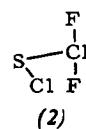
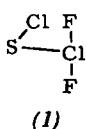
$$\psi_1 = 2,56\psi_s + 2,94\psi_p + 3,31\psi_{H1} - 0,69(\psi_{H2} + \psi_{H3} + \psi_{H4})$$

[35] C. A. Coulson, Trans. Faraday Soc. 38, 433 (1942).

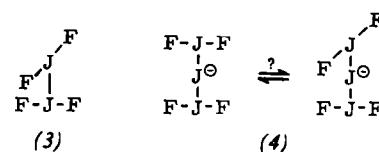
wobei das tetraedrische C—H-Bindungssoralbital durch das 2s- und tetraedrisch gerichtete 2p-Orbital des Kohlenstoffs, das Wasserstoff-1s-Orbital längs der jeweiligen Tetraederachse sowie solche längs der drei anderen Achsen ausgedrückt wurde. Dies illustriert die Tatsache, daß – wie im Falle von HV-Bindungen, bei denen die an zwei Bindungen beteiligten Atomorbitale nicht orthogonal sein müssen (es sind identische Bahnfunktionen) – auch die durch Mischung von Atomorbitalen oder Hybridisierung entstehenden Atomorbitale nicht auch nur angenähert orthogonal zu sein brauchen. Das Hybridisierungsverhältnis von s- zu p-Funktionen im Beispiel CH₄ ist 1:1,3 und nicht, wie für Orthogonalität erforderlich, 1:3. Einem ähnlichen Funktionstyp werden wir bei der Behandlung von HV_{II}-Molekülen begegnen, weshalb auf die Ähnlichkeit von CH₄ und SF₆ aufmerksam gemacht wurde, und weshalb schon früher von der Benutzung orthogonalisierter Hybride als Näherungs-Wellenfunktionen nullter Ordnung abgeraten worden ist [26].

Ob ein stabiles SF₄-Molekül entstehen kann, hängt in dieser Vorstellung von den Werten der Parameter α und β ab – wenn z. B. α sehr groß wird, werden ψ_3' und ψ_4' praktisch zu 2p_x-Orbitalen an den Fluoratomen F³⁻ und F⁴⁻ – und diese wiederum sind von den Molekülintegralen abhängig. Die Molekülintegrale selbst hängen bei etwas genauerem Vorgehen von der Wahl der Exponenten in den Atomorbitalen, der Abschätzung des Kernpotentials usw. ab, oder von den Hückel-Parametern bei den Hückel-SCF-Verfahren, die alle – wenn auch nur qualitativ – zur Elektronenaffinität von F und dem Ionisierungspotential von S in Beziehung stehen. Die Berechnung unter Benutzung verschiedener Werte für diese Parameter liefert daher keine über die von Anfang an empirisch abgeleiteten qualitativen Bedingungen hinsichtlich Elektronenaffinität und Ionisierungspotential hinausgehende Information.

Zwischen der hier zur Diskussion gestellten einfachen Bindungssorbital-Theorie und der Hartree-Fock-Theorie (der „besten“ Orbitaltheorie) oder der LCAO-MO-Theorie mit minimaler Anzahl von Grundfunktionen (der von den Theorien, die alle Elektronen berücksichtigen, am häufigsten benutzten) bestehen wahrscheinlich nur geringe qualitative Unterschiede. Diese strengeren Theorien unterscheiden sich von der einfachen Theorie hinsichtlich der HV-Bindungen vor allem darin, daß sie die doppelt besetzten $2p_x$ -Orbitale der CV-gebundenen F-Atome mit dem zweifach besetzten $3p_x$ -Orbital des S-Atoms mischen. Daraus ergeben sich drei zweifach besetzte x-Orbitale, die für HV-Bindungen in Frage kommen. Diese Orbitale können jedoch so transformiert werden, daß praktisch je eines an den Atomen S, F^1 und F^2 lokalisiert ist. Da wir aber wissen, daß das Fluoratom ein zu hohes Ionisierungspotential hat, um Elektronen in HV-Bindungen entsenden zu können, erfährt also unser qualitatives Resultat keine Änderung. Geht man hingegen vom CV-Molekül SCl_2 aus und betrachtet die Anlagerung von zwei Fluoratomen an dieses, ergibt sowohl die Bindungssorbital- als auch die strengere MO-Theorie, daß wahrscheinlich die beiden Moleküle (1) und (2)



neben $\text{SCl}_2\text{F}_2'$, dem Analogon zu SF_4 , entstehen. Es muß betont werden, daß so phantastisch anmutende Moleküle wie diese und das schon früher^[6] vorgeschlagene propellerförmige Molekül (3) sowie dessen ionischer Verwandter (4)



auf der Grundlage unserer heutigen Erfahrung zu-
mindest thermodynamisch stabil sein sollten. Im Hin-
blick auf die leichte Darstellbarkeit der meisten Inter-
halogenmoleküle wie auch deren kinetische Stabilität
sollte es durchaus möglich sein, derartige Moleküle in
Gasphasenreaktionen (vgl. Abschnitt 6) zu syntheti-
sieren. Vor allem die folgende Reaktion erscheint
realisierbar:



F_2SO ist mit SF_4 verwandt – wenn man sich die beiden HV-Fluoratome durch ein zweiwertiges Sauerstoffatom ersetzt denkt, das über die in Abbildung 2 skizzierten Orbitale an das Schwefelatom gebunden ist.

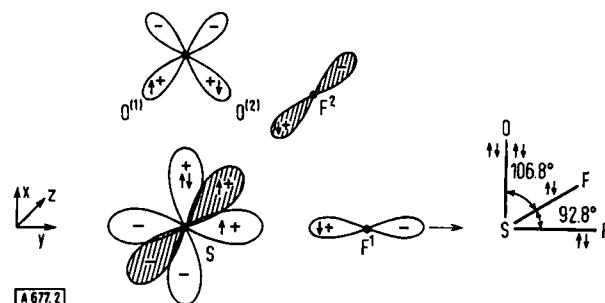


Abb. 2. Elektronenverteilung und Molekülgometrie von QSF₂

Die zwei S–O-Bindungen an das zunächst gebildete SF_2 – d.h. die HV-„Doppelbindung“, die auch als „dative“, „koordinative“, „ $\delta\pi-\delta\pi$ “- usw. Bindung bekannt ist – können daher durch

$$\begin{aligned}\psi'_3 &= \psi_{S(x)} + \alpha\psi_O^{(1)} - \beta\psi_O^{(2)} \\ \psi'_4 &= \psi_{S(x)} + \alpha\psi_O^{(2)} - \beta\psi_O^{(1)} \\ \text{mit} \quad \psi_O^{(1)} &= -2^{-1/2}(\psi_{O(x)} + \psi_{O(y)}) \\ \psi_O^{(2)} &= -2^{-1/2}(\psi_{O(x)} - \psi_{O(y)})\end{aligned}$$

beschrieben werden; die Konstanten α und β werden wie zuvor variationsmethodisch ermittelt und hängen von den Annahmen über die Molekülintegrale ab. Die entsprechenden „delokalisierten“ MO-Wellenfunktionen, wie sie in der Literatur für die Xenonfluoride zu finden sind [12, 33], setzen einfach

$$\begin{aligned}\chi_1 &= \psi_S(x) + \lambda\psi_O(x) \text{ (bindend, besetzt)} \\ \chi_2 &= \psi_O(y) \quad (\text{nichtbindend, besetzt}) \\ \chi_3 &= \lambda\psi_S(x) - \psi_O(x) \text{ (antibindend, unbesetzt)}\end{aligned}$$

Diese Beschreibung, wenn auch stark vereinfacht, läßt die polare Natur der Bindung und die notwendigerweise hohe Elektronenaffinität des Liganden gut erkennen. In diesem Sinne könnte man die ionische Struktur $\text{F}_2\text{S}^+\text{O}^-$ für gültig halten, die das Oktett-Konzept bewahrt, wie Rundle^[12] für das analoge XeF_2 hervorhob. Wir ziehen es vor, dem Argument nicht zu großes Gewicht beizumessen, da es nicht nur übermäßig einem Modell verhaftet ist, sondern auch willkürlich annimmt, daß das bindende Orbital χ_1 unpolär ist, was nicht zutrifft.

Der Organiker mag jedoch ohne Schaden auch weiterhin Ylide als $\text{R}_2\text{S}^\oplus\text{C}^\ominus\text{RR}'$ formulieren. Es ist allerdings recht umständlich, SF_4 als $\text{S}^+\text{F}_2(\text{F}^{-1/2})_2$, und darüber hinaus auch nicht eindeutig, SF_6 oder PF_5 (oder auch CH_4) in entsprechender Weise zu schreiben. Auf die Ähnlichkeiten unter den verschiedenen Oxiden von S, Se, J etc., die empirisch eine ähnliche theoretische Behandlung rechtfertigen, ist übrigens von mehreren Autoren hingewiesen worden, so von Sidgwick^[36], der erkannte, daß zwischen Diphenylselenoxid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}$ und Jodosylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}$ eine deutliche Ähnlichkeit besteht, wie auch zwischen Diphenylselenen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}_2$ und Jodylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}_2$. Es erscheint darum auch interessant, nach Yliden von Jod und Xenon in Analogie zu Schwefel- und Selenyliden zu suchen.

Während die HV_I-Moleküle einfach als „Moleküle aus Molekülen“ ohne Neuordnung oder Hybridisierung der geometrischen oder elektronischen Struktur beschrieben werden können, ist dies bei HV_{II}-Molekülen nicht mehr möglich, da ja z. B. in der Grundkonfiguration $\text{S}(\text{s}^2\text{p}^4)$ nicht drei zweifach besetzte p-Orbitale für die Ausbildung von drei Paaren colinearer Bindungen im Molekül SF_6 zur Verfügung stehen. Es sei aber daran erinnert, daß bei den HV_I-Molekülen von Anfang an die gewohnte Einschränkung, die an der Bindung zu verschiedenen Atomen beteiligten Atomorbitale müßten orthogonal sein, fallen gelassen worden war, da sogar ein einziges Orbital zur Bildung zweier Bindungen benutzt wurde. Diese Beschränkung hatte die Hinzunahme von d-Orbitalen mit ihrer hohen „Promotionsenergie“ in das traditionelle Hybridisierungsschema erforderlich gemacht^[3]. Bei einer Lockerrung der unnötigen und unerwünschten Bedingung können die Bindungssorbitale für SF_6 unmittelbar angegeben werden. Die hybridisierte „Grundkonfiguration“, die keine Anregungsenergie beinhaltet, ist $\text{S}(\text{s}^2\text{p}_x^{4/3}\text{p}_y^{4/3}\text{p}_z^{4/3})$, von der sechs nicht-orthogonale, auf die Flächen eines Oktaeders gerichtete sp^2 -Hybridorbitale konstruiert werden können:

$$\psi_{\text{S(a)}} = 3^{-1/2} (\psi_{\text{S}} + \frac{1}{2} \psi_x)$$

$$\psi_{\text{S(b)}} = 3^{-1/2} (\psi_{\text{S}} - \frac{1}{2} \psi_x), \text{ etc.}$$

Aus diesen Hybridorbitalen können die Bindungssorbitale

$$\psi_a = \psi_{\text{S(a)}} + \lambda \psi_{\text{F}^1}$$

$$\psi_b = \psi_{\text{S(b)}} + \lambda \psi_{\text{F}^2}, \text{ etc.}$$

[36] Vgl. [31], S. 964.

gebildet werden, worin ψ_{F^1} und ψ_{F^2} die p_x -Orbitale der zwei Fluoratome längs der x-Achse sind. Wenn das für den Minimalsatz an Grundfunktionen gegebene 6-Elektronen-Problem in der üblichen einfachen Weise gelöst und das Resultat in äquivalente Orbitale transformiert wird, erhält man zur Beschreibung der Bindungen Wellenfunktionen der Form

$$\psi'_a = \psi_a + \alpha \psi_b + \dots$$

oder, gleichbedeutend,

$$\psi'_a = \psi_{\text{S(a)}} + \lambda' \psi_{\text{F}^1} + \alpha' \psi_{\text{S(b)}} + \alpha'' \psi_{\text{F}^2} + \dots$$

mit relativ kleinen α -Werten. Da jedoch, sobald man Hybridisierung zuläßt, keine klare Abgrenzung zwischen reinen CV- und reinen HV-Bindungen mehr besteht, bezeichnen wir die Bindungen in SF_6 als pseudo-HV, weil sie immerhin noch colinear sind; aus dem gleichen Grund wird PF_5 als ein Molekül mit zwei pseudo-HV- und drei pseudo-CV-Bindungen angesehen.

Es gibt natürlich auch andere Beschreibungsmöglichkeiten für die Bindungen in SF_6 , ebenso wie es andere Möglichkeiten zur Beschreibung der Bindungen in HV_I-Molekülen gibt. Eine solche Möglichkeit sei durch

$$\varphi_{\text{a}}(1,2) = 3^{-1/2} [\psi_{\text{S}}(1)\psi_{\text{S}}(2) + \frac{1}{2} \psi_x(1)\psi_x(2)]$$

angedeutet. In keinem Fall treten jedoch besondere Vorteile hervor. Die exakte Wellenfunktion für SF_6 wird sich erheblich von jeder Wellenfunktion unterscheiden, die bisher – wie „streng“ auch immer – entwickelt worden ist.

Die HV-Beschreibung eines Moleküls wie SF_6 , dessen Bindungen alle identisch sind, ist relativ eindeutig, wogegen in anderen Fällen unterschiedliche Anteile an s-Hybridisierung in pseudo-CV- und pseudo-HV-Bindungen eingehen können, da diese Bindungen nicht als gleichwertig anzusehen sind. So kann z. B. bei PF_5 die „Konfiguration“ $\text{P}(\text{s}^2\text{p}_x^2\text{p}_y^{1/2}\text{p}_z^{1/2})$ zur Bildung von zwei reinen HV-Bindungen mit dem zweifach besetzten p_x -Orbital und drei pseudo-CV-Bindungen mit den nicht-orthogonalen s^2p -Hybridorbitalen verwendet werden.

$$\psi_a = 3^{-1/2} (\sqrt{2} \psi_s + \psi_z)$$

$$\psi_{\text{b,c}} = 3^{-1/2} \left(\sqrt{2} \psi_s - \frac{1}{2} \psi_z \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_y \right)$$

Oder man geht von der Konfiguration $\text{P}(\text{s}^2\text{p}_x\text{p}_y\text{p}_z)$ aus und benutzt die üblichen orthogonalen sp-Hybide für pseudo-HV-Bindungen.

$$\psi_{\text{d,e}} = 2^{-1/2} (\psi_s \pm \psi_x)$$

sowie die üblichen sp^2 -Hybide, die untereinander orthogonal, nicht aber orthogonal zu den sp-Hybiden sind, für pseudo-CV-Bindungen.

$$\psi'_a = 3^{-1/2} (\psi_s + \sqrt{2} \psi_z)$$

$$\psi'_{\text{b,c}} = 3^{-1/2} \left(\psi_s - \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_z \pm \frac{\sqrt{6}}{2} \psi_y \right)$$

Schließlich läßt sich aber auch jede dazwischenliegende Konfiguration heranziehen. Die physikalischen Eigenschaften von Molekülen wie PF_5 werden sich von denen der HV_I- oder anderer HV_{II}-Moleküle in dem

Maße unterscheiden wie die tatsächlichen Bindungsschemata im einzelnen differieren oder sich entsprechen. Man kann allenfalls hoffen, daß die „axialen“ Bindungen in PF_5 reine HV-Bindungen sind, so daß sie mit denen in HV_1 -Molekülen verglichen werden könnten – aber wie weit dies zutrifft, kann gegenwärtig nicht bestimmt werden. Übrigens spricht die Tatsache, daß die P–F-Bindungslänge in PF_3 (1,535 Å) genauso groß ist wie die pseudo-CV-Bindungslänge in PF_5 (1,534 Å)^[17] für eine, wenn auch nicht sehr weitgehende elektronische Umorientierung, da sich gleichartige CV-Bindungen in CV- und HV-Molekülen im allgemeinen um $\gtrsim 0,02$ Å unterscheiden, z.B. BrF (1,756 Å) bzw. BrF_3 (1,721 Å). (In BrF_5 beträgt die CV-Bindungslänge 1,68 Å.)

Als letztes Beispiel sei das negative Ion SO_4^{2-} angeführt, das mit der vollständig aufgefüllten M-Schale von $\text{S}^{2-}(\text{sp}^2\text{p}^2\text{p}^2)$ gebildet wird, wobei das relative Ionisierungspotential, das die Entstehung von HV-Bindungen bestimmt, ein Mittel aus den Werten für die Elektronen von S^{2-} anstelle eines aus den Ionisierungspotentialen des neutralen Schwefelatoms gebildeten Durchschnittes ist. Die zweifach besetzten S^{2-} -Orbitale können nun als orthogonale sp^3 -Hybridorbitale betrachtet werden (was im Falle des neutralen Kohlenstoffatoms unseres Erachtens nicht gerechtfertigt ist), und das einfache Schema der Bindungsortitale entspricht nun genau dem für F_2SO beschriebenen (abgesehen davon, daß $\psi_{\text{S}(\text{x})}$ durch die sp^3 -Hybridorbitale a, b, c und d ersetzt wird sowie $\psi_{\text{O}(\text{x})}$ und $\psi_{\text{O}(\text{y})}$ durch die vier Orbitalpaare $\psi_{\text{O}(\text{a})}$, $\psi_{\text{O}(\text{a},\perp)}$, etc.). Im Sinne der „delokalisierten MO“- oder „ionischen“ Beschreibungsweise, und zum Unterschied zu der Darstellung mit Bindungsortitonen oder äquivalenten Orbitalen, gilt dann

$$\chi_1 = \psi_{\text{S}(\text{a})} + \lambda \psi_{\text{O}(\text{a})}$$

$$\chi_2 = \psi_{\text{O}(\text{a},\perp)}$$

$$\chi_3 = \psi_{\text{S}(\text{b})} + \lambda \psi_{\text{O}(\text{b})}, \text{etc.}$$

In diesem Beispiel jedoch bewirken die orthogonalisierten äquivalenten Orbitale eine Mischung der „nichtbindenden“ (χ_2 , χ_4 usw.) mit den bindenden Funktionen (χ_1 , χ_3 usw.), so daß nicht die einfache Form wie für F_2SO erhalten wird. Außerdem muß an jedem Sauerstoffatom eine verschiedene Achse gewählt werden, damit die Resultate von der willkürlichen Wahl der senkrecht zueinander stehenden einfach besetzten Orbitale unbeeinflußt sind. Trotzdem kommt nichts prinzipiell Neues hinzu, und die Wellenfunktionen können nach Schema erhalten werden.

Ergründet werden müßte noch, warum so viele Moleküle und Ionen, die Atome im höchsten Valenzzustand enthalten, eine so ungewöhnlich hohe kinetische Stabilität haben. Die hier behandelte Theorie gibt keinen ausdrücklichen Hinweis darauf, daß dies so sein muß, abgesehen von der trivialen Deutung, daß diese Moleküle keine auch nur quasi-stabilen Zwischenzustände durch weitere Anlagerung bilden können, weil alle Bindungsmöglichkeiten bereits ausgeschöpft sind.

4. Geometrie einiger Ionen

Die in Abschnitt 3 diskutierten Vorstellungen können direkt auf verschiedene spezielle Probleme der anorganischen Strukturchemie angewandt werden, wie am Beispiel einiger anorganischer Ionen gezeigt werden soll. Es wird dabei angenommen, daß es sich wirklich um Ionen handelt – entweder im festen Zustand oder in einem ionisierenden Lösungsmittel – die eine oder mehrere Elementarladungen tragen. Außerdem wird bei der Bestimmung der atomaren Konfiguration vorausgesetzt, daß diese Ladung an den Donoratomen lokalisiert ist, eine Annahme, die anschließend sofort wieder fallen gelassen wird, indem den Bindungen durch den Parameter λ eine beliebige Polarität eingeräumt werden kann.

Wir betrachten als erste die beiden oktaedrischen Ionen PCl_6^- und SeBr_6^- . Die Konfiguration des Phosphoratoms ist s^2p^4 , alle Bindungen verwenden neugeordnete sp-Orbitale, und das Ion ist vom HV_{II} -Typ – analog dem SCl_6 , mit dem es isoelektronisch ist. Die Konfiguration des Selenatoms ist dagegen s^2p^6 , d.h. alle Bindungen werden über p-Orbitale geknüpft, und das Ion ist vom HV_{I} -Typ mit inertem s-Elektronen wie das isoelektronische KrBr_6 .

In den äußerst stabilen tetraedrischen Ionen SO_4^{2-} und JO_4^- ist die Konfiguration der Donoratome s^2p^6 . Beide Ionen gehören dem HV_{II} -Typ an und besitzen vier sp^3 -HV-Doppelbindungen. Die Donoratome haben den unter gewöhnlichen Bedingungen maximalen Valenzzustand erreicht, da sie von 16 Elektronen in einem Bindungsoktett umgeben sind; die Ionen sind isoelektronisch mit ArO_4 (und ClO_4^-) bzw. XeO_4 (und TeO_4^{2-}). Die Unterschiede zwischen PCl_6^- , SeBr_6^- und z.B. JO_4^- liegen einmal darin, daß PCl_6^- und JO_4^- HV_{II} -Moleküle sind, SeBr_6^- dagegen ein HV_{I} -Molekül ist; der Phosphor in PCl_6^- könnte zum anderen im Prinzip seine Wertigkeit erhöhen und PCl_6^{3-} bilden (wie in PO_4^{3-}), wogegen in JO_4^- der höchstmögliche Valenzzustand von Jod erreicht ist. Auf anderem Wege als es die Oktett-Theorie tut, aber in Übereinstimmung mit ihren Resultaten erklärt dies, warum Ionen wie JO_3^- nicht gebildet werden; die Energieunterschiede zwischen den Atombahnfunktionen in der atomaren Konfiguration $5s^25p^66s^2$ sind zu groß als daß diese gemeinsam verwendet werden könnten. Im Hinblick auf die Stabilität der s^2p^6 -Ionen möchte man annehmen, daß Moleküle mit achtfach koordiniertem Zentralatom und acht einwertigen Liganden nur aus sterischen Gründen nicht angetroffen werden. Aus den gleichen Gründen wie die tetraedrischen Ionen SO_4^{2-} , JO_4^- und PO_4^{3-} haben auch andere binäre Oxide und Oxo-Ionen ähnliche geometrische Verhältnisse. Beispielsweise bilden SeO_3^{2-} , XO_3^- (mit X = Cl, Br, J) und vermutlich SO_3^{2-} , die alle nur die p-Elektronen in s^2p^6 -Konfigurationen benutzen, verzerrte rechtwinkelige Pyramiden mit Bindungswinkeln von $\approx 100^\circ$. NO_3^- und das Molekül SO_3 sind beide planar, da in ihnen die Konfiguration s^2p^4 des Donoratoms unter Einbeziehung aller Elektronen umgeordnet ist, wobei symmetrische Strukturen entstehen. In ClO_2^- sind vier

Chlor-p-Elektronen an den Bindungen beteiligt; das Ion ist ungefähr L-förmig (Bindungswinkel 110°). Die weniger deutlich L-förmigen Moleküle SO₂ und O₃ (Bindungswinkel 120°) würden nicht-äquivalente Sauerstoffatome enthalten, wenn die Bindungen dem typischen HV-Schema folgten, d.h. die p_x- und p_y-Elektronen zu einer CV-Doppelbindung und die p_z²-Elektronen zur HV-Doppelbindung verwendet würden; zum Unterschied zu anderen HV-Molekülen kann sich in diesen Fällen aber anscheinend das „ionische“ Orbital am HV-gebundenen Sauerstoff mit der gewöhnlichen π-Bindung zwischen den beiden anderen Atomen so kombinieren, daß eine Umordnung der Elektronenkonfiguration stattfindet und die beobachtete symmetrische Molekülstruktur gebildet wird. Trotz der eindeutigen Planarität dieser Moleküle ist übrigens die Beteiligung von s²-Elektronen an Stelle der p²-Elektronen auszuschließen, wie ein Vergleich mit SF₄ und F₂SO zeigt, die beide planar wären, wenn die Bindungen nicht über die p_x²p_yp_z-Elektronen zustande kämen. An diesem Beispiel wird deutlich, was in dieser Arbeit von Anfang an angenommen worden ist: daß p-Bindungen leichter gebildet werden als s-Bindungen, wie auch die relativen Energien der verschiedenen atomaren Konfigurationen erwarten lassen. Man beachte, daß CO₂ linear ist, da die s-Elektronen des Kohlenstoffs im Zustand s²p² bindungsbeteiligt sind und das Molekül somit dem SO₃ analog ist, ferner, daß die Geometrie der Sulfurylhalogenide, z.B. F₂SO₂, derartig ist, daß bei Ersatz der beiden Halogenatome durch ein Sauerstoffatom in der Halbierenden des Winkels XOX genau das planare Molekül SO₃ entsteht.

Die beiden „außergewöhnlichen“ Ionen SbF₅[–]^[23] und das erst kürzlich entdeckte XeF₅⁺^[37a] sind isoelektronisch mit JF₅, und es ist deshalb nicht überraschend, daß sie wie JF₅ angenähert quadratisch-pyramidal sind, was mit der gemeinsamen Ausgangskonfiguration s²p⁵ der Donoratome bei geringer Beteiligung der s-Elektronen an der Bindung gedeutet wird. Wie bei allen HV₁-Molekülen befinden sich die Liganden nicht in idealen geometrischen Positionen, auch nicht in der Gasphase, wo keine Kristallkräfte die Verzerrung begünstigen. Unserer Ansicht nach ist die den verhältnismäßig geringfügigen Verzerrungen beigemessene Bedeutung ungerechtfertigt, wie auch die übliche Betrachtungsweise dieser Moleküle als „verzerrte Oktaeder“ mit „einsamen Elektronenpaaren“, denen Koordinationsplätze eingeräumt werden so als ob sie tatsächlich beobachtbar wären. Der Näherungscharakter auch der besten gegenwärtig verfügbaren theoretischen Berechnungen dieser Moleküle erlaubt keine sichere Aussage darüber, daß die s-Elektronen irgend etwas anderes als „praktisch inert“ sind^[24, 28, 31b].

Das nächste Beispiel betrifft ein positives und ein negatives Ion derselben chemischen Zusammensetzung, JCl₂⁺ und JCl₂[–]. Im linearen Anion hat Jod die Konfiguration s²p⁶, d.h. JCl₂[–] ist ein lineares HV₁-Ion, das sehr wahrscheinlich aus JCl₃ durch Ablösung des CV-

[37] a) N. Bartlett, F. Einstein, D. F. Stewart u. J. Trotter, J. chem. Soc. (London) A 1967, 1190; b) J. L. Huston, J. physic. Chem. 71, 3339 (1967); H. H. Claasen, E. L. Gasner, H. Kim u. J. L. Huston, J. chem. Physics 49, 253 (1968).

gebundenen Chloratoms als Cl⁺ gebildet wird. Da dies sehr leicht geschieht, muß man daraus schließen, daß die HV-Bindungen weniger ionisierbar, d.h. unter bestimmten Bedingungen weniger reaktionsfähig sind als die CV-Bindung. Im Kation dagegen hat Jod die Konfiguration s²p⁴ (wie Te), so daß JCl₂⁺ ein L-förmiges CV-Ion sein sollte, wie es auch beobachtet wird. Um linear zu sein, müßten in JCl₂⁺ HV-Bindungen von einem Atom ausgehen, dessen kovalente Valenzen noch nicht „gesättigt“ wären, was gegen alle bisherige Erfahrung ist. Zuletzt wenden wir uns F₂JO₂[–] zu, das FJF- und OJO-Bindungswinkel von 180 bzw. 100° hat, wie für ein HV₁-Ion mit der atomaren Konfiguration s²p⁶ zu erwarten ist, und das mit dem noch unbekannten F₂XeO₂ isoelektronisch ist^[37b]. Wenn die beiden Fluoratome dieses Ions durch ein zweiwertiges Sauerstoffatom ersetzt werden, weicht die Position des Sauerstoffatoms nur um 9° von der Achse der ursprünglichen Fluoratome ab, und der Winkel zwischen den übrigen Sauerstoffatomen verschiebt sich nur um etwa 1° (innerhalb der Fehlergrenze): das neue Ion JO₃[–] bildet eine symmetrische, annähernd rechtwinkelige Pyramide mit Bindungswinkeln von 99° und hat damit die gleiche Geometrie wie das Molekül XeO₃ (\neq OXeO = 100°)^[25]. Bei Aufnahme eines Protons zu HOJO₂ bleiben die Winkel praktisch unverändert (98 ± 3°) – wiederum wie erwartet.

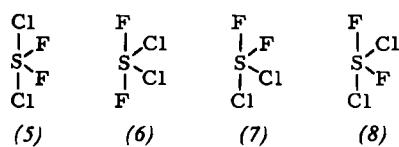
Abschließend sei darauf hingewiesen, daß es durchaus nicht die isoelektronische Beziehung untereinander oder zu stabilen Molekülen ist, die diesen Ionen analogen Strukturen und Stabilität gibt. Der Grund dafür ist vielmehr, daß – solange das zusätzliche Elektron oder die „Lücke“ als am Donoratom lokalisiert angesehen werden kann – die Addition eines Elektrons bei der Anionenbildung zur Auflösung einer CV-Bindung (oder zur Bildung einer HV-Doppelbindung aus einer CV-Einfachbindung) führt und zugleich die HV-Bindungen stabilisiert, weil das neue Ionisierungspotential niedriger ist; der Entzug eines Elektrons bei der Entstehung der Kationen läßt eine CV-Bindung anstelle von zwei HV-Bindungen treten, wodurch z.B. noch das Xe⁺ in XeF₅⁺ Elektronen in die HV-Bindungen abgeben kann. Wir stimmen also auch nicht einer Analogiebeziehung zwischen HF₂[–] und HeF₂ zu, da dem außerordentlich niedrigen Ionisierungspotential von H[–] (\approx 0,7 eV) (das – simplifiziert – die Bildung von HF₂[–] ermöglicht) das vielfach höhere von He (24 eV) gegenübersteht. Wenn das Helium tatsächlich seine Elektronen zur Bildung von HeF₂^[38] zur Verfügung stellte, was trotz aller gegensätzlichen theoretischen Ansätze nicht ausgeschlossen werden kann, dann sollten fast alle in Frage kommenden Atomkombinationen wie HeH₂ ebenfalls HV-Moleküle bilden.

5. Geometrische Isomere

Eine der interessantesten Konsequenzen aus dem Nebeneinander von zwei Bindungstypen in hypervalenten Molekülen sollte das Auftreten von geometrischen Isomeren mit unterschiedlichem Energiegehalt

sein, die ineinander überführbar sein könnten. Bis jetzt ist jedoch von keinem hypervalenten Molekül mehr als ein Isomeres aufgefunden worden, wenn auch eine intramolekulare Inversion bei den Phosphorpenta-halogeniden NMR-spektroskopisch beobachtet wurde. Die Erklärung hierfür ist sehr einfach. Da an solchen geometrischen Isomeren verschiedene Arten chemischer Bindungen beteiligt sind, im Gegensatz zu den nur in Bezug auf Nachbarwechselwirkungen unterschiedlichen Isomeren der organischen Chemie, betragen ihre Energiedifferenzen gewiß etliche kcal/mol. Bei Gleichgewichtsbedingungen wird daher kaum ein anderes als das energetisch am meisten begünstigte Isomere zugänglich sein.

Dies sei an einem Beispiel erläutert, der (hypothetischen) Gruppe von Molekülen der Zusammensetzung SF_2Cl_2 , von denen es vier Isomeren, darunter zwei Spiegelisomeren gibt.



Unter der Annahme, daß die Bindungsenergien dieser Moleküle ungefähr additiv sind, und wenn eine Abschätzung der Bindungsenergien aus Theorie oder Experiment vorläge, könnte man die Energieniveaus anordnen und damit ohne eine vollständige Berechnung aller vier Isomeren das energetisch günstigste auswählen. Leider fehlen experimentelle Daten und läßt die Genauigkeit der hier behandelten Überlegungen oder irgendeiner praktisch brauchbaren Modifikation dieser Theorie die Angabe theoretischer Bindungsenergien nicht zu, so daß wir uns auf die Andeutung der Argumente beschränken müssen, die Aussagen über die Existenzbedingungen der Isomeren ermöglichen sollten.

Wir können dabei von einer einzigen Information ausgehen, daß nämlich HV-Bindungen zwischen zwei Atomen im allgemeinen eine niedrigere Energie haben als die entsprechenden CV-Bindungen, wie sowohl theoretisch als auch anhand der wenigen experimentellen Werte verifiziert werden kann. So haben $\text{Xe}-\text{F}$ -Bindungen mit 30 kcal/mol eine niedrigere Energie als alle anderen Element-F-Bindungen, und die Bindungsenergie für die beiden pseudo-HV-gebundenen Chloratome in PCl_5 beträgt ≈ 40 kcal/mol (wenn man elektronische Umordnungsprozesse vernachlässigt) gegenüber 79 kcal/mol für die CV-Bindungsenergie in PCl_3 . Allein daraus kann noch keine Aussage über das energetisch bevorzugte Isomere abgeleitet werden. Wohl aber ist ersichtlich, daß – solange die Energien streng additiv sind – das d,l-Isomerenpaar keinesfalls eine niedrigere Energie als die beiden symmetrischen Isomeren haben kann. Wenn also nicht gerade alle Isomeren nahezu gleichen Energieinhalt haben, werden die Isomeren (7) und (8) in Gleichgewichtsgemischen nicht auftreten.

Die Energien der Isomeren (5) und (6), ausgedrückt als Summe der Bindungsenergien, sind durch

$$\epsilon_{(5)} = 2 \epsilon_{\text{CV}}(\text{S}-\text{F}) + 2 \epsilon_{\text{HV}}(\text{S}-\text{Cl})$$

$$\epsilon_{(6)} = 2 \epsilon_{\text{HV}}(\text{S}-\text{F}) + 2 \epsilon_{\text{CV}}(\text{S}-\text{Cl})$$

gegeben. Setzt man für $\epsilon_{\text{CV}}(\text{S}-\text{F})$ und $\epsilon_{\text{CV}}(\text{S}-\text{Cl})$ -110 bzw. -80 kcal/mol, d.h. etwa die für $\text{P}-\text{F}$ - bzw. $\text{P}-\text{Cl}$ -Bindungen in CV-Molekülen gefundenen Werte ein, hängen die relativen Energien nur von den Beziehungen der ϵ_{HV} - zu den ϵ_{CV} -Werten ab. An dieser Stelle müßte die Theorie zu Hilfe kommen – wenn sie könnte. Wären die Größen über einen konstanten Faktor verknüpft, z.B. $1/2$, ergäbe sich $\epsilon_{(5)} < \epsilon_{(6)}$, und das die thermodynamischen Besetzungsdichten bestimmende $\Delta\epsilon$ wäre 30 kcal/mol, d.h. das Verhältnis (5) zu (6) bei Raumtemperatur e^{-50} . Bei konstanter Energiedifferenz, z.B. $|\epsilon_{\text{CV}} - \epsilon_{\text{HV}}| = 40$ kcal/mol, was durchaus vernünftig sein kann, da in diesem Fall HV-Bindungen zwischen solchen Atomen, deren CV-Bindungsenergie kleiner als 40 kcal/mol ist (z.B. F_2), auszuschließen sind, ergäbe sich $\epsilon_{(5)} = \epsilon_{(6)}$, und die Besetzungsdichten der vier Isomeren wären gleich. Die dritte Möglichkeit, $\epsilon_{(6)} < \epsilon_{(5)}$, liegt vor, z.B. wenn $\epsilon_{\text{HV}}(\text{S}-\text{Cl}) = 0,5 \epsilon_{\text{CV}}(\text{S}-\text{Cl})$ und $|\epsilon_{\text{HV}}(\text{S}-\text{F})| > 0,64 |\epsilon_{\text{CV}}(\text{S}-\text{F})|$; wenn das letztgenannte Verhältnis 0,77 ist, beträgt $\epsilon_{\text{HV}}(\text{S}-\text{F}) -85$ kcal/mol und das Verhältnis von (5) zu (6) bei Raumtemperatur e^{-50} . Kleine Änderungen der relativen Energien der verschiedenen Bindungen haben also große Änderungen in den Besetzungsdichten zur Folge.

Interessant und größtenteils unerforscht ist nun, welches Besetzungsverhältnis in einem gegebenen Fall wirklich zutrifft. Da in den meisten HV-Molekülen der elektronegativere Substituent ein größeres ϵ_{CV} hat, kann ebensogut danach gefragt werden, ob in energetisch begünstigten Isomeren der mehr oder der weniger elektronegative Substituent HV-gebunden ist. Die auf die experimentellen Daten der Tabellen 1 bis 4 gestützte Beobachtung, daß nur starker elektronegative Substituenten HV-Bindungen eingehen, berührt diese Frage nicht, da dabei positive ϵ_{HV} -Werte für nicht-elektronegativere Substituenten vorausgesetzt werden sind, und Isomeren mithin überhaupt nicht auftreten sollten.

Der überwiegende Teil des dieses Problem berührenden experimentellen Materials stammt von HV_{II} -Molekülen des 5-wertigen Phosphors und zeigt, daß ein Isomeres mit einem pseudo-HV-Fluor und einem pseudo-CV-Chlor energetisch begünstigt ist, daß Gleiche aber auch für ein Isomeres mit einer pseudo-HV- CF_3 -Gruppe und einem pseudo-CV-Fluor gilt [14–17]. Letzteres wird auf sterische Wechselwirkungen zurückgeführt, da CF_3 weniger elektronegativ ist als F; dagegen ist die CH_3 -Gruppe nicht „sterisch behindert“ und erscheint pseudo-CV-gebunden wie in CH_3PF_4 und $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$. Von den Halogenverbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeX}_2'$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeX}_2'$ ist bekannt, daß sie HV-Halogen enthalten und nicht die Struktur $\text{X}_2\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ haben [18, 31]. Es wäre jedoch möglich, daß diese Moleküle keine Gelegenheit zur Gleichgewichtseinstellung hatten – NMR-Untersuchungen

[38] G. C. Pimentel u. R. D. Spratley, J. Amer. chem. Soc. 85, 826 (1963).

stehen noch aus – und die Synthesebedingungen gerade die Bildung der beobachteten Isomeren erlaubten.

Obwohl diese Erörterung kein eingehendes Verständnis der energetischen Verhältnisse bei HV-Molekülen vermittelt – es ist nicht einmal zwischen HV_I- und HV_{II}-Molekülen unterschieden worden – geht doch daraus hervor, daß bei der Möglichkeit zur Gleichgewichtseinstellung aus dem Fehlen eines Isomeren unter den Reaktionsprodukten nicht auf dessen Instabilität geschlossen werden kann. Eine Aussage darüber ist nur über synthetische Verfahren zu erhalten, bei denen die energetisch nicht begünstigten Isomeren direkt dargestellt und dann z. B. spektroskopisch untersucht werden, bevor sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Einige mögliche Mechanismen für intra- und intermolekulare Äquilibrierung, ferner einige Wege zur Darstellung energetisch „benachteiligter“ Isomeren (s. Abschnitt 6) sollen aufgezeigt werden.

Eine Möglichkeit zur Konformationsinversion oder intramolekularen Isomerisierung wie der Austausch eines CV-Liganden gegen einen HV-Liganden, der beispielsweise das SF₂Cl₂-Molekül (5) in die Isomeren (7) oder (8) überführt, ist ausschließlich hypervalenten Molekülen vorbehalten. Der Vorgang ist einzigartig, weil er eine beträchtliche Änderung der Elektronenverteilung in den beiden Liganden einschließt (die Elektronen einer normalen CV-Bindung werden so „verzerrt“, daß sie partiell mit den Elektronen der HV-Bindung, zu der diese colinear wird, koppeln und umgekehrt) – ganz abgesehen von den in einem derartigen Prozeß eingehenden hohen Energiebeträgen. Die von Äthan- oder Cyclohexanderivaten her geläufigen Konformationsinversionen sowie die Racemisierung optisch aktiver Kohlenwasserstoffe bewirken keine derartig drastischen Veränderungen der elektronischen Struktur, und die inbegriffenen Energiedifferenzen und Energieschwellen haben Werte nahe 1 bzw. 3 bis 12 kcal/mol, da lediglich nächst-nachbarliche Wechselbeziehungen betroffen sind, der Charakter der Bindungen aber erhalten bleibt.

Ob hypervalente Moleküle wie BrF₃, SF₄ und PF₅ unimolekular isomerisieren können, ist noch nicht theoretisch untersucht worden – in der schon klassischen Arbeit von Berry^[39] wurden die verschiedenen Bindungstypen nicht berücksichtigt – so daß wir gegenwärtig keine genaue Vorstellung von diesem Prozeß haben. Intuitiv wird man davon ausgehen, daß die „Schwelle“, wenn man sie wirklich so nennen darf, unverhältnismäßig hoch ist, so daß die Moleküle in unendlicher Verdünnung in Inertgas bei Raumtemperatur ihre Konfiguration unbegrenzt beibehalten würden. Es muß allerdings beachtet werden, daß – wie schon erwähnt – die pseudo-CV-Bindungen in PF₅ ganz verschieden von den CV-Bindungen in anderen Molekülen sind und ihre „Bindungsenergien“ sich nicht sehr stark von HV-Bindungsenergien zu unterscheiden brauchen. In diesem Fall wäre die intramolekulare Inversion „weniger unwahrscheinlich als bei anderen HV-Molekülen, begünstigt zudem durch den

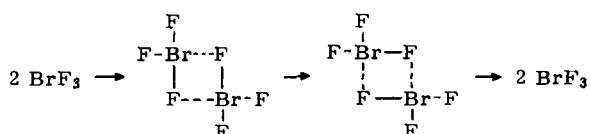
bei AB₅-Molekülen erleichterten Konfigurationswechsel im Verlauf von Vibrationen und Rotationen, auf die Berry hingewiesen hat. Die Analyse der verschiedenen „Mechanismen“, über die die Elektronenentkopplung von HV-Bindungspaaren unter Bildung von CV-Bindungen vor sich gehen kann, ist das noch ungeklärte Problem.

Auch der experimentellen Seite des Problems ist nicht sehr viel Aufmerksamkeit geschenkt worden. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen über die Aufenthaltsdauer von Liganden auf HV- und CV-Plätzen waren nicht dazu ausgelegt, zwischen unimolekularer Inversion und Platzwechsel, wobei Bindungen intermediär gelöst werden, zu unterscheiden; diese Experimente lassen sich sicherlich verfeinern. (Bei Äthan- und Cyclohexanderivaten wird NMR-spektroskopisch die unimolekulare Inversion – das „Umkappen“ – gemessen, da der Platzwechsel im Falle von Kohlenstoffbindungen zu vernachlässigen ist.) Messungen an PF₅ und dessen Derivaten erbrachten Argumente für die unimolekulare Inversion, weil die P–F-Spin-Spin-Aufspaltung nur dann gefunden wird, wenn die F(HV)–F(CV)-Aufspaltung verschwindet; das Auftreten eines dimeren Zwischenproduktes konnte allerdings nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden^[40]. Neuere Untersuchungen an PF₃H₂ und PF₄H^[16b] haben dagegen Platzwechselvorgänge nachgewiesen, während beim PF₅ selbst die „unimolekulare Inversion“ nicht weit genug verlangsamt werden konnte, um die NMR-Beobachtung der verschiedenen Liganden zu ermöglichen. Die wenigen mit BrF₃ und SF₄ durchgeföhrten Versuche ergaben eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit, die noch nicht bis zu unendlicher Verdünnung extrapoliert worden ist, die aber ein deutlicher Hinweis auf einen bimolekularen Reaktionsschritt bei der Inversion ist^[14b]. Auf Platzwechselvorgänge ist bei SF₄ auch aus der Abwesenheit von ³³S-Satelliten geschlossen worden^[21c]. Eine Auskunft über die niedrigste „Energiebarriere“ für die unimolekulare Inversion ist jedoch nur aus Hochtemperaturexperimenten an hochverdünnnten Lösungen, bei denen Platzwechsel ausgeschlossen sind, zu erwarten. Anscheinend werden derartige Experimente zur Zeit – z. B. in den Arbeitskreisen von Muettterties und von Holmes – durchgeführt, und man darf hoffen, daß manche noch offene Frage bald beantwortet werden kann.

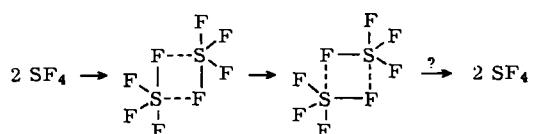
Da eine echte unimolekulare Inversion nicht wahrscheinlich ist, muß, wenn NMR-Äquivalenz experimentell festgestellt wird, eine chemische Reaktion für die Inversion verantwortlich sein, die allein den Charakter chemischer Bindungen zu verändern vermag. Die wahrscheinlichste derartige Reaktion – wie von Muettterties et al.^[14] für BrF₃ und SF₄ vorgeschlagen – verläuft über dimere Zwischenprodukte. Entsprechende dimere Strukturen wurden bei JCl₃ und (C₆H₅)J(C₆H₅)'Cl' im festen Zustand beobachtet^[29], und es gibt Hinweise darauf, daß diese Verbindungen

[39] R. S. Berry, J. chem. Physics 32, 933 (1960).

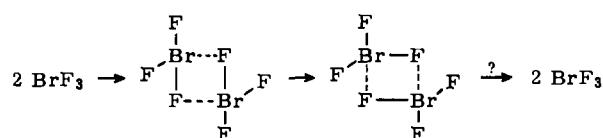
[40] Ein von S. Brownstein [Canad. J. Chem. 45, 1711 (1967)] mitgeteiltes vorläufiges Experiment macht einen intermolekularen Mechanismus für den beobachteten intramolekularen Platzwechsel von Fluoratomen in PF₅ wahrscheinlich.



auch in nichtwässrigen Lösungen dimer sind^[41]. Ein ähnlicher Mechanismus wurde schon für die Reaktion zweier Moleküle Jodosylbenzol zu Jodylbenzol und Jodbenzol vermutet^[42]. Für Platzwechselvorgänge in SF₄ müßte ein analoger Mechanismus im Zwischenzustand eine Neueinstellung nicht nur von Bindungslängen, sondern auch von Bindungswinkeln einschließen,



da die Moleküle aus dem Zwischenzustand als trigonale Pyramiden hervorgehen. Dieser Mechanismus ist dem folgenden Platzwechselschema für BrF₃ analog,



das sich von dem zuerst gezeigten Schema durch eine 90°-Drehung der ursprünglichen BrF₃-Moleküle um die Achse der HV-Bindungen unterscheidet. Derartige Mechanismen sind natürlich starke Vereinfachungen, doch meinen wir wie Muettteries^[21c], daß sie die wahrscheinlichste Deutung repräsentieren. Was PF₅ betrifft, so muß jedweder Erklärungsversuch (sowohl aufgrund von Platzwechsel als auch von intramolekularer Inversion) gegenwärtig noch als Spekulation angesehen werden, wogegen bei den nur partiell fluorierten Phosphoranen doch einige Anzeichen für Platzwechselvorgänge sprechen.

Eine weitere Möglichkeit für intramolekulare Inversion und Platzwechsel ist durch Ionisation gegeben – ein Mechanismus der vor allem in wässriger Lösung wirksam wird. So kann eine Untersuchung des Ligandenverhaltens in substituierten Diphenyljodoniumchloriden nicht in wässriger Lösung durchgeführt werden, weil im (C₆H₅)₂J⁺-Ion beide Kohlenstoff-Jod-Bindungen äquivalent werden und CV-Charakter haben (vgl. Abschnitt 4).

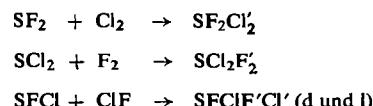
6. Synthesewege

Da nach Äquilibrierung zwischen den Isomeren hypervalenter Moleküle nur mehr ein einziges Isomeres zu beobachten ist, müssen stereospezifische Synthesen für jedes der möglichen Isomeren gefunden werden,

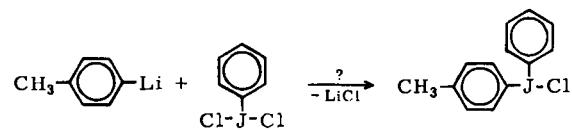
[41] F. M. Beringer u. M. Mausner, J. Amer. chem. Soc. 80, 4534 (1958).

[42] I. Masson, E. Race u. F. E. Pounder, J. chem. Soc. (London) 1935, 1669.

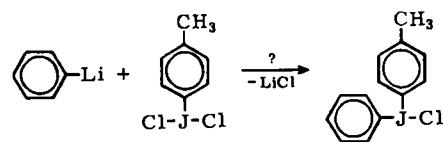
so daß sie wenigstens spektroskopisch untersucht werden können, bevor sie sich ins Gleichgewicht setzen – oder sogar durch Einfrieren in eine Edelgasmatrix der Gleichgewichtseinstellung entzogen werden können. Die Tatsache, daß in einem HV_I-Molekül zwei verschiedene Bindungstypen auftreten, von denen nur einer in dem entsprechenden CV-„Submolekül“ vorkommt, läßt vermuten, daß die „ursprüngliche“ Bindungsstruktur erhalten bleibt. Die Richtigkeit dieser Annahme und die Existenz der (z. T. hypothetischen) Reaktanden vorausgesetzt, könnten z. B. die vier SF₂Cl₂-Isomeren durch folgende Reaktionen dargestellt werden.



Daß eine solche Arbeitshypothese nicht unvernünftig ist, läßt sich vielleicht besser an der möglichen Synthese zweier isomerer Jodoniumsalze einsehen. Bei den Reaktionen von *p*-Tollyllithium mit Phenyljoddichlorid nach



und von Phenyllithium mit *p*-Tollyljoddichlorid nach



entstehen sehr wahrscheinlich unter gewissen Bedingungen die beiden angegebenen Isomeren; die Konfigurationserhaltung ist natürlich nur möglich, wenn die Reaktion so „schwach“ ist, daß sie keine intramolekulare Inversion zur Folge hat, und wenn das Reaktionsgemisch so verdünnt ist, daß eine intermolekulare Inversion über Dimerisierung oder nach anderen Mechanismen ausgeschlossen ist.

Das Problem, verschiedene Verfahren zur Darstellung von HV_{II}-Molekülen wie PCl_xF_{5-x} zu finden, ist schwieriger, da die naheliegende Annahme einer Konfigurationserhaltung hier eine CV-Bindung einbezieht, die als pseudo-CV-Bindung in einer gedrungenen Bi-pyramide erscheinen soll. Trotzdem sollte es eine bestimmte Verteilung der ursprünglichen CV-Bindungen innerhalb der schließlich entstehenden pseudo-CV-Bindungen geben, die die gezielte Synthese von Isomeren aus geeigneten PCl_xF_{3-x}-Molekülen und ClF, F₂ oder Cl₂ erlauben könnte.

Bis jetzt ist nur eine schmale experimentelle Basis für solche Reaktionen vorhanden. Dazu zählen kinetische Untersuchungen der beiden Gasphasenreaktionen^[15a]

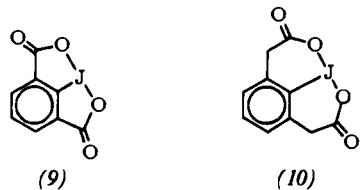


[43] J. Fischer u. R. K. Steunenberg, J. Amer. chem. Soc. 79, 1876 (1957).

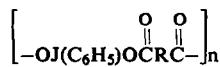
die zeigen, daß die HV-Moleküle BrF_5 und JF_7 bei einem Zweierstoß entstehen – eine der Voraussetzungen für die hier vorgeschlagenen Synthesereaktionen. Wir haben jedoch keine Vorstellung vom Ausmaß der Konfigurationserhaltung, noch davon, wie allgemeingültig dieser kinetische Befund ist. Es liegt auch eine Arbeit über die Addition von Cl_2 an PCl_3 , den Austausch von Cl_2 mit PCl_5 und über die Reduktion von PCl_5 mit Hg vor^[44]. Die Resultate der Experimente über die Cl_2 -Addition waren zwar „nicht ganz eindeutig“, doch sprachen sie zweifelsfrei für eine irgendwie geartete Anlagerung an der pseudo-CV-Position. Es wäre von Interesse, eine ähnliche Untersuchung mit einem Molekül wie $\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$ durchzuführen, für das eine intramolekulare Inversion mit größerer Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

7. Neue Moleküle

Zu den spektakulärsten Folgerungen aus der vorliegenden Untersuchung gehört wohl die Wahrscheinlichkeit der Bildung umfangreicher Klassen von HV-Verbindungen „nichtmetall-organischer“ Natur, die bisher selten oder nie in Erwägung gezogen worden sind. Obwohl es im allgemeinen als unpassend gilt, die Existenz außergewöhnlicher Moleküle vor deren Darstellung zu postulieren, wollen wir es an dieser Stelle doch tun, um die außerordentlichen Möglichkeiten bei hypervalenten Verbindungen aufzuzeigen. Dies erscheint bis zu einem gewissen Grad dadurch gerechtfertigt, daß einige der in einer früheren Fassung dieser Überlegungen diskutierten Moleküle und Polymeren mit dreiwertigem Jod inzwischen synthetisiert und charakterisiert werden konnten^[5]. Als Beispiel für andere Entwicklungsmöglichkeiten sollen hier Analoga der von Agosta^[5a] dargestellten Moleküle (9) und (10) erörtert werden.



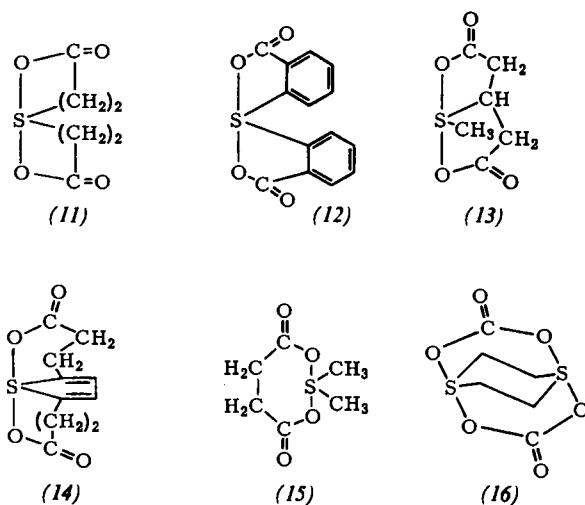
Eine Anzahl von Polymeren, die den kürzlich synthetisierten [5b] jodhaltigen Polymeren der Form



entsprechen, ist schon beschrieben worden.

[44] J. J. Downs u. R. E. Johnson, J. chem. Physics 22, 143 (1954); J. Amer. chem. Soc. 77, 2098 (1955). In der Diskussion ihrer Resultate stellten die Autoren fest, daß „daher die theoretische Berücksichtigung von Bindungshybridisierung zweifelhaft und unbefriedigend ist“. Vgl. dazu [20a], S. 1065ff; R. D. Burbank u. F. N. Bensey, J. chem. Physics 21, 602 (1953). Vgl. auch J. I. Musher, Advances Magnetic Resonance 2, 177 (1966), wo auf die Schwierigkeiten aufmerksam gemacht wird, die bei der Interpretation von NMR-Parametern im Sinne einer Unterscheidung von „ionischer“ und „kovalenter“ Bindung in hypervalenten Molekülen entstehen.

Ohne unseren Vorhersagen übermäßiges Gewicht beizumessen – aber unter Hinweis darauf, daß sie nicht so eigenartig sind wie sie scheinen – halten wir die Moleküle (11) bis (16) für darstellbar.



Alle diese Verbindungen sind mit dem bisher unbekannten 2-Thia(rv)-isopropyliden-diacetat $(CH_3)_2S(OAc)_2$ verwandt, so wie sich (9) und (10) auf das bekannte Phenyljodoniumdiacetat $C_6H_5J(OAc)_2$ zurückführen lassen. Die Tatsache, daß (9) und (10) verglichen mit dem viel weniger beständigen $C_6H_5J(OAc)_2$ so ungewöhnlich stabil gegenüber siedendem Wasser sind, mag als Argument für wahrscheinliche Stabilität im Falle der Moleküle (11) bis (16) gelten, auch wenn das entsprechende Diacetat noch nicht isoliert werden konnte. Den Tabellen 1 und 2 nach ist zu erwarten, daß Schwefel HV-Bindungen zu $OC(O)$ -Gruppen bilden kann, und falls dies doch nicht zutreffen sollte, dann zumindest Selen oder Tellur. Man beachte, daß (11) bis (14) optisch aktiv sein werden, und daß eine unimolekulare Racemisierung wenig wahrscheinlich ist (vgl. Abschnitt 5); Molekül (14) ist durch eine Brücke an der Racemisierung gehindert [45].

8. Schlußbemerkung

Mit Hilfe der einfachen Beschreibung von hypervalenten Bindungen ist versucht worden, ein allgemeines Schema für die mit Atomen in höheren Valenzzuständen gebildeten Moleküle und Ionen zu finden. Es hat sich herausgestellt, daß eine solche Beschreibungsweise in hohem Maße brauchbar ist und zahlreiche Folgerungen für die Chemie dieser hypervalenten Verbindungen zuläßt, daß aber die für ein eigentliches Verständnis des physikalisch-chemischen Verhaltens notwendigen experimentellen Informationen mangelhaft sind. Der vorliegende Beitrag^[46] möge weitere

[45] K. Mislow, persönliche Mitteilung.

[46] Vgl. R. J. Gillespie, Angew. Chem. 79, 885 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 819 (1967); R. F. Hudson, Angew. Chem. 79, 756 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 749 (1967). Hin gewiesen sei noch auf die Untersuchungen hypervalenter Moleküle von Hellwinkel et al., z. B. D. Hellwinkel u. G. Fahrbach, Chem. Ber. 101, 574 (1968).

Bemühungen in diesem sehr interessanten, aber bis jetzt arg vernachlässigten Bereich der Chemie anregen.

Ich habe zahlreichen Fachkollegen für Diskussionen der hier dargelegten Ideen zu danken. Mein Dank gilt insbesondere E. J. Corey, P. Laszlo, R. Mechoulam sowie meinem Vater S. Musher, ohne den diese Vorstellungen wohl nicht Gestalt angenommen hätten; ebenso W. C. Agosta und H. K. Livingston, die die ersten dadurch

angeregten HV-Moleküle synthetisierten. Das Manuskript entstand während eines Gastaufenthaltes am Weizmann-Institut, Rehovot (Israel), im Sommer 1964; die endgültige Fassung wurde im gleichen Institut im Sommer 1967 fertiggestellt. Auch für die mir dort durch S. Lifson, D. Samuel und ihren Kollegen erwiesene Gastfreundschaft möchte ich mich bedanken.

Eingegangen am 20. Juni 1968 [A 677]
Übersetzt von Dr. K. W. Böddeker, Karlsruhe

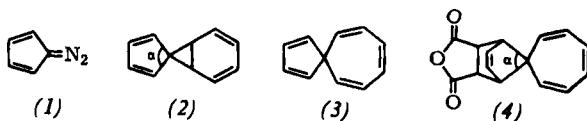
ZUSCHRIFTEN

Ein Spiroderivat des Norcaradiens

Von D. Schönleber^[*]

Die Belichtung von 3,0 g Diazo-cyclopentadien (1)^[1] in 300 ml Benzol mit einem Philips-Hochdruckbrenner HPK 125 W bei +15 °C setzte in 3–4 Std. 90% der berechneten Stickstoffmenge in Freiheit. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Pentan (+20 → -78 °C) erhielt man in 30 bis 40-proz. Ausbeute einen kristallinen, aber leicht polymerisierenden Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{10}$ vom $F_p = 25-28^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\max} = 267 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3,84$).

Nach dem NMR-Spektrum kommt von den valenzisomeren Formen (2) und (3) überraschenderweise nur die des Spiro-[2,4-cyclopentadien-1,7'-norcaradiens] (2) in Frage, denn außer den Signalen für acht olefinische Protonen ($\tau = 3,95$) findet sich ein Multiplett bei höherem Feld ($\tau = 6,40$), das zwei Protonen an gesättigten C-Atomen zukommen muß.



(2) liefert mit Maleinsäureanhydrid in Essigester in exothermer Reaktion ein 1:1-Addukt vom $F_p = 200-202^{\circ}\text{C}$. Nach Aussage des NMR-Spektrums leitet sich dieses aber nicht von (2), sondern von der Tropiliden-Form (3) ab. Die Struktur (4) wurde NMR-spektroskopisch bewiesen. Außer den Signalen bei $\tau = 6,75$ und $6,25$, deren Lage der der vergleichbaren Protonen im Spektrum des Cyclopentadien-Maleinsäureanhydrid-Adduktes entspricht, finden sich nur Signale im olefinischen Bereich bei $\tau = 4,54, 3,65$ und $3,18$ (2:2:2:4:2)^[1a].

Die Lage des Norcaradien-Tropiliden-Gleichgewichts^[2] scheint in den vorliegenden Beispielen von der Größe des Winkels α abzuhängen. Ein kleiner „Gegenwinkel“ am Spiro-C-Atom begünstigt aber die Norcaradien-, ein großer die Tropiliden-Form. Interessanterweise liegt auch dem Spirokohlenwasserstoff von Jones^[3] die Norcaradienstruktur zu Grunde.

Der Versuch, bei höherer Temperatur ein Gleichgewicht (2) \rightleftharpoons (3) nachzuweisen, scheiterte daran, daß schon bei 70°C irreversible Isomerisierungen eintreten.

Eingegangen am 6. November 1968 [Z 903a]

[*] Dipl.-Chem. D. Schönleber
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee
[1] W. von E. Doering u. C. H. De Puy, J. Amer. chem. Soc. 75, 5955 (1953).

[1a] TMS als innerer Standard in CDCl_3 .

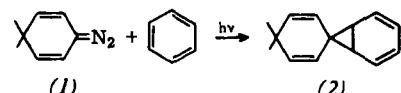
[2] G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 402 (1967).

[3] M. Jones jr., Angew. Chem. 81, 83 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 1 (1969).

Ein stabiles Spironorcaradien^[1]

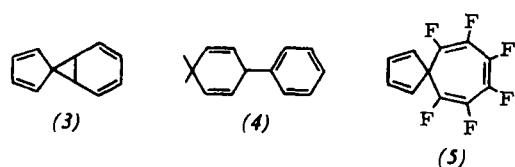
Von M. Jones jr.^{[*][2]}

Norcaradienderivate^[3] sollten durch Reaktion von Carbenen mit Benzol zugänglich sein, entzogen sich aber wenigstens in den einfachsten Fällen der Isolierung, weil sie in einer Gleichgewichtsreaktion in die bevorzugten Cycloheptatrienlderivate übergingen. Bis jetzt blieb das von Ciganek^[4,5] hergestellte 7,7-Dicyan-norcaradien das einzige Beispiel für ein Norcaradien, das nicht durch Verbrückung oder Ankondensation eines Benzolrings stabilisiert und nicht von seinem Tropiliden-isomeren begleitet wird. Wir berichten über ein weiteres Beispiel, 4,4-Dimethylspiro[cyclohexadien-1,7'-norcaradien](2).



Bei Untersuchungen über 4,4-Dimethyl-cyclohexadienylienen^[6] stellten wir fest, daß eines der Photolyseprodukte der Diazoverbindung (1) in Benzol das Addukt (2) war. So entstanden bei der Belichtung einer Lösung von 200 mg (1) in 1 l entgastem Benzol mit anschließender Entfernung des Lösungsmittels durch Verdampfen im Vakuum und sorgfältiger gaschromatographischer Reinigung^[7] etwa 30 mg einer niedrigschmelzenden Verbindung ($F_p = 40-43^{\circ}\text{C}$), $\lambda_{\max} \approx 285 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2300$), die als (2) identifiziert wurde. Die hochauflösende Massenspektrometrie^[8] ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}$.

Das NMR-Spektrum^[9a] läßt sich nur mit der Struktur (2) vereinbaren: Zwischen $\tau = 3,6$ und $4,9$ erscheint ein Quartett, das einem komplizierten Multiplett überlagert ist. Diese Signalgruppe entspricht acht H-Atomen und ist – mit Ausnahme des Quartetts – dem entsprechenden Teil des Spektrums des 7,7-Dicyan-norcaradiens^[9] sehr ähnlich. Bei $\tau = 8,94$ erscheint ein Singulett für sechs H-Atome, das den beiden äquivalenten Methylgruppen zukommt. Sehr aufschlußreich ist das bei $\tau = 6,47$ erscheinende symmetrische Multiplett, das zwei H-Atomen entspricht. Die chemische Verschiebung ist fast identisch mit derjenigen der analogen Signale in der Dicyanverbindung ($\tau = 6,53$)^[4] und in Spiro-[2,4-cyclopentadien-1,7'-norcaradien] (3) ($\tau = 6,40$)^[5]. Die Cycloheptatrienform muß deshalb ausgeschlossen werden.



Einen weiteren Strukturbeweis liefert die Umwandlung von (2) in (4), sowohl bei unvorsichtigem gaschromatographischen Arbeiten als auch beim Erhitzen auf 100°C während 86 min.