

Signifikante Elektronenstrukturen

Wolfgang Gründler

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
DDR-402 Halle/Saale, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 29. Juli 1981. Angenommen 19. August 1981)

Significant Electron Structures

π electron systems of hydrocarbons are described by linear combinations of nonorthogonal configurations, consisting of one and two-center orbitals, using the terms of mesomerism theory in a quantum-chemical interpretation. Electronic structure and stability of neutral and ionic ring systems, condensed hydrocarbons, carbenium ions and radicals are investigated within the *Huckel* approximations, comparing them with the results of VB and MO methods at an analogous level of approximation. The same method is applied to transition states of pericyclic reactions. The stability predictions of the $4n + 2$ rule of *Huckel* for ring systems and of the rules of *Woodward* and *Hoffmann* concerning the transition states of thermally allowed and forbidden pericyclic reactions are completely reproduced by the chosen local description.

(*Keywords:* π -Electron systems; Local orbitals; Nonorthogonal configurations; Pericyclic reactions)

Einleitung

Die Wellenfunktion für π -Elektronensysteme wird in den VB- und MO-Methoden als Summe von Konfigurationen dargestellt, $\Psi = \Phi \mathbf{C}$, mit $\Phi_i = N \cdot \det \{ \varphi^{(i)} \alpha, \varphi'^{(i)} \beta \}$. In der VB-AO-Methode sind φ und φ' Atomorbitale χ , und die Konfigurationen sind nichtorthogonal. In der MO-LCAO-Methode werden orthogonale Linearkombinationen von Atomorbitalen $\varphi = \chi \mathbf{c}$ gewählt, und die Konfigurationen sind orthogonal.

Die VB-AO-Methode knüpft an die Grenzformeln der Mesomerielehre an, erweitert sie und gibt ihnen eine quantenmechanische Bedeutung. Die große Zahl zu berücksichtigender Konfigurationen beschränkt ihre Anwendbarkeit. In der MO-LCAO-Methode genügt oft die Verwendung nur einer Konfiguration, aber die Orbitale haben eine

komplizierte Gestalt und stehen in keinem direkten Zusammenhang mit der chemischen Formelsprache.

Im folgenden wird eine alternative Methode für die Beschreibung des Grundzustandes von π -Elektronensystemen angegeben und mit den Näherungen des *Hückel*-Modells durchgeführt.

Methode^{1a}

Jede Konfiguration Φ_i wird durch Orbitale dargestellt, die aus Atomorbitalen $\varphi = \chi_r$ und aus Bindungsorbitalen $\varphi = (1/\sqrt{2})(\chi_s + \chi_t)$ bestehen. Das entspricht bei möglichst weitgehender Spinpaarung der Darstellung durch eine Grenzformel mit freien Elektronenpaaren und mit Bindungselektronenpaaren. Der Verwendung mehrerer Grenzformeln in mesomeren Systemen entspricht die Beschreibung durch mehrere Konfigurationen. Der Energiegewinn bei ihrer Mischung stellt die Mesomerieenergie dar. Solche Konfigurationen, die wesentlich zur Beschreibung des Grundzustandes beitragen, sollen signifikante Elektronenstrukturen heißen.

Die Orbitale verschiedener Konfigurationen i und j sind im allgemeinen nichtorthogonal, $\langle \varphi^{(i)} | \varphi^{(j)} \rangle = \mathbf{s}^{(ij)} \neq \mathbf{1}$. Daher können auch die Konfigurationen zueinander nichtorthogonal sein, $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = S_{ij}$. Die Orbitale einer Konfiguration sind auf der betrachteten Näherungsstufe orthogonal, $\langle \varphi^{(i)} | \varphi^{(i)} \rangle = \mathbf{1}$. Mit der *Hamilton*-Matrix der Konfigurationen $\mathbf{H} = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ sind die Energie des Grundzustandes und die zugehörigen Entwicklungskoeffizienten der Konfigurationen durch den tiefsten Eigenwert des Gleichungssystems $(\mathbf{H} - E\mathbf{S})\mathbf{C} = \mathbf{0}$ mit der Bedingung $\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0$ gegeben.

In *Hückel*-Näherung ist der *Hamilton*-Operator als Summe aus gleichen Eielektronen-Operatoren darstellbar, $\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i)$. Für Konfigurationen mit abgeschlossenen Schalen [$\varphi^{(i)} = \varphi'^{(i)}$] ist bei Zählung über die doppelt besetzten Orbitale die Energie der Konfiguration i

$$H_{ii} = 2 \text{spur } \mathbf{h}^{(ii)},$$

das Wechselwirkungsintegral zwischen zwei Konfigurationen

$$H_{ij} = 2 \det \mathbf{s}^{(ij)} \text{spur} [\mathbf{h}^{(ij)} (\mathbf{d}^{(ij)})^T]$$

und das Nichtorthogonalitätsintegral zwischen ihnen

$$S_{ij} = (\det \mathbf{s}^{(ij)})^2.$$

Darin ist

$$\mathbf{h}^{(ij)} = \langle \varphi^{(i)} | \hat{h} | \varphi^{(j)} \rangle,$$

$$\mathbf{s}^{(ij)} = \langle \varphi^{(i)} | \varphi^{(j)} \rangle,$$

und $\mathbf{d}^{(ij)}$ ist die Matrix der algebraischen Komplemente zu den Elementen von $\mathbf{s}^{(ij)}$, die für $S_{ij} \neq 0$ durch

$$(\mathbf{d}^{(ij)})^T = (\det \mathbf{s}^{(ij)}) \cdot (\mathbf{s}^{(ij)})^{-1}$$

ausgedrückt werden kann².

Für Konfigurationen mit offenen Schalen erhält man

$$\begin{aligned} H_{ii} &= \text{spur } \mathbf{h}^{(ii)\alpha} + \text{spur } \mathbf{h}^{(ii)\beta} \\ H_{ij} &= \det \mathbf{s}^{(ij)\beta} \text{spur} [\mathbf{h}^{(ij)\alpha} (\mathbf{d}^{(ij)\alpha})^T] + \det \mathbf{s}^{(ij)\alpha} \text{spur} [\mathbf{h}^{(ij)\beta} (\mathbf{d}^{(ij)\beta})^T] \text{ bzw.} \\ H_{ij} &= S_{ij} \{ \text{spur} [\mathbf{h}^{(ij)\alpha} (\mathbf{s}^{(ij)\alpha})^{-1}] + \text{spur} [\mathbf{h}^{(ij)\beta} (\mathbf{s}^{(ij)\beta})^{-1}] \} \text{ und} \\ S_{ij} &= \det \mathbf{s}^{(ij)\alpha} \cdot \det \mathbf{s}^{(ij)\beta}. \end{aligned}$$

Die Formeln für die Einbeziehung von Zweielektronenoperatoren sind angegeben^{2,3}.

Führt man für zwei Konfigurationen i und j mit $H_{ii} \leq H_{jj}$ die Größe $V_{ij} = H_{ij} - H_{ii} \cdot S_{ij}$ ein, so ist bei gleicher Energie der beiden Konfigurationen der Energiegewinn bei ihrer Mischung $\Delta E_{ij} = V_{ij} / (1 + S_{ij})$. Haben die beiden Konfigurationen sehr verschiedene Energie, so ergibt eine Störungsrechnung 2. Ordnung $\Delta E_{ij} = V_{ij}^2 / (H_{ii} - H_{jj})$, und das Mischungsverhältnis der Konfigurationen kann durch $|C_j / C_i|^2 = [V_{ij} / (H_{ii} - H_{jj})]^2$ ausgedrückt werden. Die Mischung der Konfigurationen führt nur für $V_{ij} \neq 0$ zu einem Energiegewinn.

Diejenigen Orbitale ($\varphi^{(i)0}$, $\varphi^{(j)0}$), welche in beiden Konfigurationen gleich sind, tragen zu V_{ij} , S_{ij} und $H_{ii} - H_{jj}$ nicht bei. Nur die unterschiedenen Orbitale ($\varphi^{(i)*}$, $\varphi^{(j)*}$) sind für die Wechselwirkungsgrößen wesentlich:

$$\begin{aligned} S_{ij} &= S_{ij}^0 \cdot S_{ij}^* = S_{ij}^*, \\ H_{ij} &= H_{ii}^0 \cdot S_{ij}^* + H_{ij}^* \text{ und daher} \\ V_{ij} &= H_{ii}^0 \cdot S_{ij}^* + H_{ij}^* - (H_{ii}^0 + H_{ii}^*) S_{ij}^* = H_{ij}^* - H_{ii}^* \cdot S_{ij}^*, \\ H_{ii} - H_{jj} &= H_{ii}^* - H_{jj}^*. \end{aligned}$$

Das Auftreten einer größeren Anzahl unterschiedlicher Orbitale führt zu sehr kleinen Werten von S_{ij} und V_{ij} . Daher sind die vielen denkbaren Wechselwirkungsfälle praktisch auf eine geringe Zahl von Standardwechselwirkungen reduzierbar. Darüber hinaus gestattet die Symmetrie des Verknüpfungsschemas der Konfigurationen oft eine gruppentheoretische Zerlegung des Gleichungssystems.

Die Matrizen $\mathbf{h}^{(ij)}$ und $\mathbf{s}^{(ij)}$ werden mit den Näherungen des *Hückel*-Modells berechnet: $\langle \chi_r | \hat{h} | \chi_r \rangle = \alpha_r$, $\langle \chi_r | \hat{h} | \chi_s \rangle = \beta_{rs}$, $\langle \chi_r | \chi_s \rangle = \delta_{rs}$, wobei in üblicher Weise für die π -Elektronensysteme von Kohlenwasserstoffen mit $\alpha_r = \alpha \rightarrow 0$ und $\beta_{rs} = \beta \rightarrow 1$ die Energieskala definiert ist.

Ergebnisse

1. Benzen und Cyclobutadien^{1b}

Den beiden *Kekulé*-Strukturen von Benzen (Benzol) entsprechen die Verknüpfungsschemata

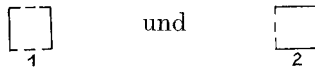


mit je drei Bindungsoptionalen, aus denen bei vollständiger Spinpaarung die Konfigurationen Φ_1 und Φ_2 aufgebaut werden. Ihre Energie ist in der vereinbarten Skala $H_{11} = H_{22} = 6$. Die Matrizen $\mathbf{h}^{(12)}$, $\mathbf{s}^{(12)}$ und $(\mathbf{s}^{(12)})^{-1}$ sind

$$\mathbf{h}^{(12)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{s}^{(12)} = (1/2) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\mathbf{s}^{(12)})^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Daraus folgt $S_{12} = 1/16$, $H_{12} = 3/4$, $V_{12} = 3/8$, und der Energiegewinn bei der Mischung der beiden Konfigurationen ist $\Delta E = (3/8)/[1 + (1/16)] = 6/17$. Die Wellenfunktion des π -Elektronensystems von Benzen ist $\Psi = (8/17)^{1/2} (\Phi_1 + \Phi_2)$. Sieht man die Mesomerieenergie $\Delta E = 0,87 \text{ eV}$ als zutreffend an⁴, so folgt $\beta \approx -2,5 \text{ eV}$.

Ein anderes Resultat erhält man für das π -Elektronensystem von Cyclobutadien. Für die den Strukturen



entsprechenden Konfigurationen ist

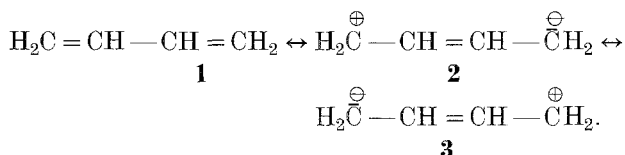
$$\mathbf{h}^{(12)} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{s}^{(12)} = (1/2) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{d}^{(12)} = (1/2) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Daraus folgt $S_{12} = 0$, $H_{12} = 0$ und $V_{12} = 0$. Die Mischung der beiden Konfigurationen ist nicht mit einem Gewinn an Mesomerieenergie verbunden.

Während die VB-AO-Methode auf einer ähnlichen Näherungsstufe den Stabilitätsunterschied beider Systeme nicht wiederzugeben vermag, führen in der hier gewählten Beschreibung die topologischen Eigenschaften der Bindungsoptionalen zum gewünschten Resultat. Im

Gegensatz zur HMO-Methode ist der Wert des Resonanzintegrals mit den für die Wiedergabe spektroskopischer Befunde zweckmäßigen Werten verträglich.

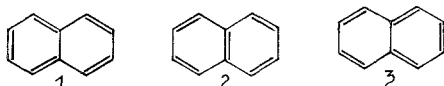
Energiereichere Strukturen können in gleicher Weise mit einer Grundstruktur gemischt werden. Für Butadien sind die den Grenzformeln der Mesomerielehre entsprechenden Strukturen



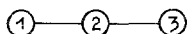
Werden die ionischen Strukturen 2 und 3 der Grundstruktur 1 durch eine Störungsrechnung zugemischt, so ist der Energiegewinn $\Delta E = 1/16$ (Lit.^{1c}). Man wird jedoch erwarten, daß auf der Ebene der Hückel-Näherungen die ionischen Strukturen zu großes Gewicht erhalten.

2. Kondensierte Kohlenwasserstoffe

Für die π -Elektronensysteme von Kohlenwasserstoffen, die aus kondensierten Sechsringen bestehen, sind die aus der Mesomerielehre bekannten Strukturen mit maximaler Bindungszahl auch die signifikanten Elektronenstrukturen. Die Wechselwirkungen zwischen ihnen sind sehr unterschiedlich stark. Nur diejenigen, welche auf die Wechselwirkung zwischen den beiden *Kekulé*-Strukturen von Benzen reduzierbar sind, tragen wesentlich zur Gesamtenergie bei und werden daher allein betrachtet. Für diese ist $S_{12} = 1/16$ und $V_{12} = 3/8$. So entspricht der Wechselwirkung zwischen den drei Strukturen des Naphthalins



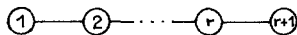
das Verknüpfungsschema



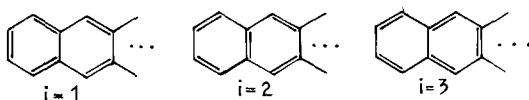
Dagegen wäre $S_{13} = 1/256$ und $V_{13} = 6/128$. Die Lösung des entsprechenden Gleichungssystems ergibt $\Delta E = 6\sqrt{2}/(16 + \sqrt{2}) = 0,487$ und eine Beteiligung der drei Strukturen von 25:50:25%. Die Mesomerieenergie von Dewar⁴ $\Delta E = 1,32$ eV wird mit $\beta \approx -2,7$ eV reproduziert.

Die linear annelierten Acene sind einer allgemeinen Behandlung zugänglich. Ist die Zahl der Ringe r , so erhält man aus dem Ver-

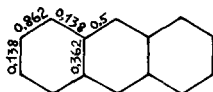
knüpfungsschema



$\Delta E = x V_{12} / (1 + x S_{12}) = 6x / (16 + x)$ mit $x = 2 \cos \frac{\pi}{r+2}$, und die Anteile der Strukturen sind durch $\frac{2}{r+2} \left(\sin \frac{i\pi}{r+2} \right)^2$ gegeben, wobei i die Strukturen in der folgenden Weise numeriert:



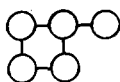
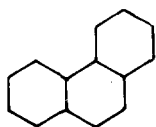
Für Anthracen ergeben sich so die Anteile 13,8 : 36,2 : 36,2 : 13,8%, die zu den folgenden Bindungsgradzahlen führen.



Die Mesomerieenergie beträgt $\Delta E = 0,551$. Für die betrachteten Strukturen ist der Maximalwert der Mesomerieenergie der Acene für $r \rightarrow \infty$, wegen $x \rightarrow 2$, $\Delta E = 2/3$.

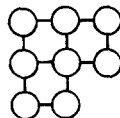
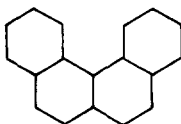
Für andere kondensierte Kohlenwasserstoffe sind die Verknüpfungsschemata ebenfalls leicht angebar, wenn man nur die Benzen-analogen Wechselwirkungen berücksichtigt. Einige Beispiele mögen dies zeigen.

Phenanthren



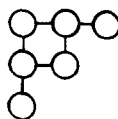
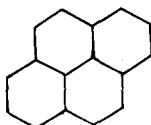
$$\Delta E = 0,707$$

3,4-Benzphenanthren



$$\Delta E = 0,860$$

Pyren

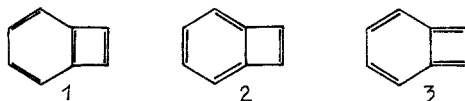


$$\Delta E = 0,736$$

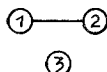
Da für diese Systeme alle von Null verschiedenen Nichtdiagonalelemente von \mathbf{H} bzw. \mathbf{S} gleich sind, erhält man die Mesomerieenergie aus dem tiefsten Eigenwert x der topologischen Matrix wie oben mit $\Delta E = 6x/(16+x)$.

Die Mesomerieenergie dieser Polycyclen kann ohne Lösung der entsprechenden Gleichungssysteme abgeschätzt werden, wenn man allen Strukturen gleiches Gewicht beimißt. Gibt es im Verknüpfungsschema M Strukturen, zwischen denen N Wechselwirkungen vorkommen, so ist $\Delta E = 2N V_{12}/(M + 2N S_{12}) = 6N/(8M + N)$. So erhält man z. B. für Naphthalin $\Delta E = 0,462$ (vgl. 0,487), auch der Stabilitätsunterschied von Anthracen ($M = 4, N = 3, \Delta E = 0,514$) und Phenanthren ($M = 5, N = 5, \Delta E = 0,667$) wird schon auf diese einfache Art wiedergegeben.

Vierringe in kondensierten Ringsystemen wirken sich in charakteristischer Weise aus. Für Benzocyclobutadien sind 3 Strukturen zu betrachten,



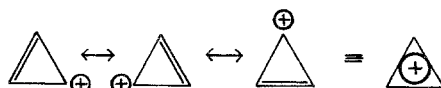
von deren Wechselwirkungen nur die zwischen 1 und 2 auf eine Benzenanaloge Wechselwirkung reduzierbar ist, während $S_{13} = H_{13} = V_{13} = 0$ und $S_{23} = H_{23} = V_{23} = 0$ ist:



Der Grundzustand des Moleküls wird also ohne Beteiligung der Struktur 3 durch die zu gleichen Teilen beitragenden Strukturen 1 und 2 beschrieben. Die daraus folgenden Bindungsgradzahlen entsprechen den gefundenen Bindungslängen⁵.

3. Cyclische Kohlenwasserstoff-Ionen

Das π -Elektronensystem des Cyclopropenylkations ist durch die Linearkombination von 3 Konfigurationen wiederzugeben, die den Strukturen



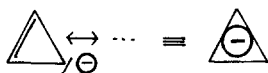
entsprechen und gleichermaßen an der Beschreibung des Grundzu-

standes beteiligt sind. Die Matrizen \mathbf{s} , \mathbf{s}^{-1} und \mathbf{h} enthalten nur ein Element,

$$\mathbf{s} = 1/2, \mathbf{s}^{-1} = 2, \mathbf{h} = 3/2,$$

daraus folgt für die Wechselwirkungsgrößen $S = 1/4$, $H = 3/2$ und $V = 1$. Mit der Wellenfunktion $\Psi = (\sqrt{2}/3)(\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3)$ beträgt die Mesomerieenergie $\Delta E = 2V/(1 + 2S) = 4/3$.

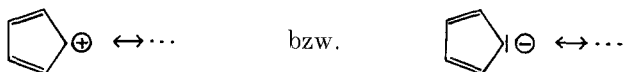
Für das Cyclopropenylianion dagegen führt die Wechselwirkung zwischen den 3 Konfigurationen des Typs



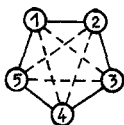
$$\text{mit } \mathbf{s} = (1/2) \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}, \mathbf{s}^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & -1 \end{pmatrix}, \mathbf{h} = (1/2) \begin{pmatrix} 3 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 2 \end{pmatrix}$$

zu $S = 1/4$, $H = 1/2$ und $V = 0$. Für das Anion tritt also kein Energiegewinn ein.

In gleicher Weise führt die Behandlung des Cyclopentadienylkations und -anions mit je 5 Strukturen des Typs



zu dem Verknüpfungsschema der in gleichem Maße beteiligten Konfigurationen

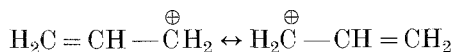


mit $S_{12} = 1/4$, $V_{12} = 1/2$, sowie für das Kation $S_{13} = 1/16$, $V_{13} = 1/8$ bzw. für das Anion $S_{13} = 1/16$, $V_{13} = 3/8$. Aus $\Delta E = 2(V_{12} + V_{13})/(1 + 2S_{12} + 2S_{13})$ folgt für das Kation $\Delta E = 10/13$ und für das mehr stabilisierte Anion $\Delta E = 14/13$.

Für das Siebenring-Kation bzw. -Anion sind die Verhältnisse wieder umgekehrt. Für alle neutralen oder geladenen Ringe werden genau die Stabilitätsaussagen erhalten, die auch aus einer HMO-Beschreibung folgen.

4. Carbeniumionen

Im einfachsten Fall des Allylkations führen die beiden Strukturen

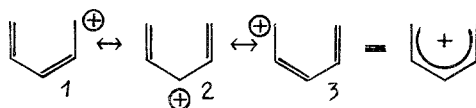


zu den Wechselwirkungsgrößen

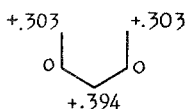
$$s = 1/2, s^{-1} = 2, h = 1$$

und $S_{12} = 1/4$, $H_{12} = 1$, $V_{12} = 1/2$, $\Delta E = 2/5$. Die so erhaltene Mesomerieenergie von etwa 1,0 eV erscheint plausibel.

Von den Wechselwirkungen der 3 Strukturen des Pentadienylkations

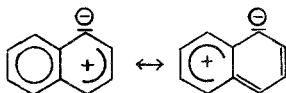


sind diejenigen zwischen 1 und 2 bzw. 2 und 3 auf eine Allylkation-analoge Wechselwirkung reduzierbar, und die nichtreduzierbare zwischen 1 und 3 ergibt $S_{13} = 1/16$, $H_{13} = 1/2$, $V_{13} = 1/4$. Aus der Lösung des entsprechenden Eigenwertgleichungssystems folgen $\Psi = 0,468 (\Phi_1 + \Phi_3) + 0,534 \Phi_2$, $\Delta E = 0,609$, sowie die π -Nettoladungen



Zur Interpretation der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit der einzelnen Positionen eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs bei einem elektrophilen Angriff ist die relative Stabilität der durch Lokalisierung eines Elektronenpaares am Reaktionszentrum entstehenden Carbeniumionen zu beurteilen. Als Beispiel wird Naphthalin betrachtet.

Bei Lokalisierung in α -Position wird ein kationisches System gebildet, das durch 7 Strukturen beschrieben werden kann, die in verkürzter Schreibweise angegeben sind.

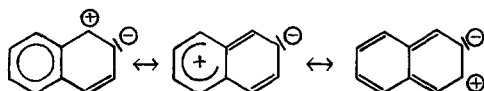


Von den zwischen ihnen auftretenden Wechselwirkungen führen nur diejenigen zu einem wesentlichen Energiegewinn, die auf Allylkation-analoge (A) und Benzen-analoge (B) Wechselwirkungen reduzierbar sind. Durch Abzählen erhält man $N_A = 6$, $N_B = 2$. Mit der verein-

fachenden Annahme, daß alle Strukturen gleichmäßig an der Beschreibung beteiligt sind, ist

$$\Delta E = 2 [6 \cdot (1/2) + 2 \cdot (3/8)] / [7 + 12 \cdot (1/4) + 4 \cdot (1/16)] = 30/41 = 0,732.$$

Bei Lokalisierung in β -Position sind die 6 Strukturen

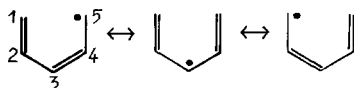


zu betrachten. Mit $N_A = 5$ und $N_B = 1$ ist $\Delta E = 2/3 = 0,667$. Mit der größeren Stabilität des Carbeniumions beim Angriff in α -Stellung erhält man also die gleiche Aussage wie aus der Lokalisierungsenergie in der HMO-Methode.

Auf ähnliche Weise können auch Carbanionen untersucht werden, und man erhält, auch hier in Übereinstimmung mit der HMO-Methode, die gleichen Aussagen wie für Carbeniumionen.

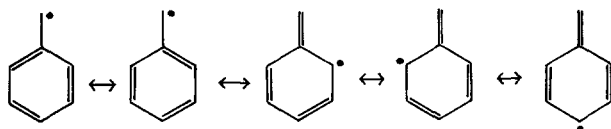
5. Radikale

Zur Behandlung von Radikalen sind die oben angegebenen Formeln für open shell-Konfigurationen zu verwenden. Für das Pentadienyl-Radikal sind, wie beim Kation, die Strukturen niedrigster Energie



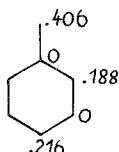
deren Wechselwirkungsgrößen ebenfalls denen des Kations entsprechen. Wie dort für die π -Nettoladungen erhält man hier für die Spindichten an den Atomen 1 und 5 den Wert 0,303 und am Atom 3 0,394. Dem so berechneten Verhältnis der Spindichten von 0,77 steht ein gemessenes Verhältnis von 0,69 gegenüber⁶. Dagegen führt die HMO-Behandlung in allen drei Positionen zur Spindichte 1/3.

Bei der Berechnung des Benzyl-Radikals sind die 5 Strukturen



zu verwenden. Die Wechselwirkungen zwischen ihnen sind größtenteils reduzierbar (z. B. $1 \leftrightarrow 2$: Benzen-analog, $1 \leftrightarrow 4$: Allylradikal-analog, $1 \leftrightarrow 5$: Pentadienylradikal-analog). Nicht reduzierbar sind die Wechselwirkungen $1 \leftrightarrow 3$ und $2 \leftrightarrow 4$. Die Lösung des zugehörigen Eigenwert-

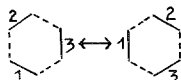
gleichungssystems ergibt die Wellenfunktion $\Psi = 0,367(\Phi_1 + \Phi_2) + 0,353(\Phi_3 + \Phi_4) + 0,378\Phi_5$ und als Mesomerieenergie $\Delta E = 0,8933$. Aus dem Gewicht der Strukturen folgen die Spindichten



Erteilt man allen Strukturen gleiches Gewicht, so ändert sich die Mesomerieenergie kaum ($\Delta E = 0,8926$), und die Spindichten erhalten die Werte $2/5$ bzw. $1/5$.

6. Übergangszustände pericyclischer Reaktionen^{1d}

Die Übergangszustände von Synchronreaktionen lassen sich stets auch durch Grenzstrukturen im Sinne der Mesomerielehre beschreiben. Die aus einer MO-Beschreibung abgeleiteten Regeln von *Woodward* und *Hoffmann*⁷ über erlaubte und verbotene Reaktionswege bei thermischen pericyclischen Reaktionen lassen sich, wie *Dewar* gezeigt hat⁸, auf die Stabilitätskriterien cyclischer π -Elektronensysteme zurückführen. Die für diese richtige Stabilitätsaussage bei einer Beschreibung durch signifikante Elektronenstrukturen führt zwangsläufig auch zu den *Woodward-Hoffmann*-Regeln, zunächst für den Fall, daß sich die Partner einander im Sinne eines suprafacialen Angriffs nähern. So entsprechen den Benzen-analogen Strukturen

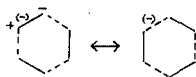


die Übergangszustände von sigmatropen $[3s, 3s]$ - und $[1s, 5s]$ -Umlagerungen, die disrotatorische elektrocyclische $[6z - 6e]$ -Reaktion und die $[4s + 2s]$ -Cycloaddition. Ein dem Cyclopentadienylanion analoger Übergangszustand tritt z. B. für eine anionische $[1s, 4s]$ -Umlagerung und für die $[4s + 2s]$ -Cycloaddition eines Allylanion-analogen und eines Ethylensystems ein.

Während für Moleküle die Bindungsorbitale stets in der Form $\varphi = (1/\sqrt{2})(\chi_s + \chi_t)$ gewählt werden können, kann bei der Beschreibung von Übergangszuständen der vorgegebene Reaktionsweg zu einer solchen Orientierung benachbarter Atomorbitale führen, daß für sie das Resonanzintegral ein entgegengesetztes Vorzeichen erhält (hier $\beta = -1$) und daher deren bindende Linearkombination $\varphi = (1/\sqrt{2})(\chi_s - \chi_t)$ ist. Das kann z. B. bei einem konrotatorischen

Ringschluß oder bei einer antarafacial verlaufenden Cycloaddition oder Umlagerung eintreten.

Die beiden Strukturen



(die Stelle des Vorzeichenwechsels und die Vorzeichen der entsprechenden Atomorbitale sind angegeben) entsprechen dem Übergangszustand der sigmatropen $[3s, 3a]$ - und $[1a, 5s]$ -Umlagerungen, der konrotatorischen elektrocyclischen $[6z - 6e]$ -Reaktion und der $[4s + 2a]$ -Cycloaddition. Man erhält in diesem Fall (mit der gleichen Numerierung der Bindungorbitale wie in Abschnitt 1)

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}, \mathbf{s} = (1/2) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}, \mathbf{d} = (1/4) \begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}.$$

Daraus folgt $S_{12} = 0$, $H_{12} = 0$ und $V_{12} = 0$, es tritt kein Energiegewinn ein, der Reaktionsweg ist als verboten einzuordnen. Für die Cyclobutan-analogen und Cyclopentadienyl-analogen Übergangszustände ändert sich beim Auftreten eines Vorzeichenwechsels ebenfalls die Stabilitätsaussage, während ein weiterer Vorzeichenwechsel wieder die ursprünglichen Stabilitätsverhältnisse erzeugt.

Das Ergebnis kann verallgemeinert werden. Bezeichnet man die Zahl beteiligter Elektronen mit e und die Zahl der Wechselwirkungen von Atomorbitalen unterschiedlichen Vorzeichens mit w , so ist für die thermisch erlaubten Reaktionswege $e + 2w = 4n + 2$ und für die thermisch verbotenen $e + 2w = 4n + 4$ ($n = 0, 1, \dots$).

Diskussion

Sowohl für π -Elektronensysteme cyclischer Kohlenwasserstoffe als auch für Übergangszustände pericyclischer Reaktionen werden die richtigen Stabilitätsaussagen erhalten, die bisher in Gestalt der $4n + 2$ -Regel von *Hückel* bzw. der *Woodward-Hoffmann*-Regeln als das Resultat einer delokalisierten MO-Beschreibung erschienen. Sie ergeben sich aus den topologischen Eigenschaften miteinander wechselwirkender Konfigurationen, die aus lokalen Strukturelementen bestehen.

Neben den hier dargestellten Anwendungen auf Carbeniumionen und Radikale zeigen Untersuchungen zu nichtalternierenden π -

Elektronensystemen^{9a}, zur Stabilität von Bicyclen^{9b}, zum Ionencharakter von Bindungen und zum elektromeren Effekt^{9c} sowie zahlreiche weitere Befunde¹⁰, daß der Anwendungsbereich dieser Betrachtungsweise auf die Eigenschaften des Grundzustandes von Molekülen und auf Übergangszustände thermisch verlaufender Reaktionen dem der HMO-Methode nicht nachsteht.

Im Vergleich zur VB-AO-Methode auf ähnlicher Näherungsstufe ist die Zahl betrachteter Konfigurationen wesentlich geringer, sie geht nicht über diejenigen hinaus, welche in den bisherigen qualitativen Anwendungen der Mesomerielehre verwendet wurden¹¹. Im Gegensatz zur VB-AO-Methode wird richtig zwischen stabilisierenden und nicht mit einem Energiegewinn verbundenen Wechselwirkungen der Strukturen unterschieden. Die Methode der signifikanten Elektronenstrukturen geht über die von Herndon angewendete Methode der Abzählung von Resonanzstrukturen¹² wesentlich hinaus, indem deren intuitive Elemente vermieden und den Strukturen explizit angebbare Konfigurationen zugeordnet werden.

Die dargestellte Methode kann leicht auf Systeme mit Heteroatomen ausgedehnt werden, indem entsprechend den Hückel-Näherungen den Atomorbitalen Coulombintegrale $\alpha_x = \alpha_C + \delta_x$ zugeordnet werden, welche in die Matrizen \mathbf{h} eingehen¹³. Sie ist nicht auf diese Näherungsstufe beschränkt, sondern kann auch ohne vereinfachende Näherungen formuliert werden.

Die Stellung der Methode zwischen VB- und MO-Methoden sichert offensichtlich durch die Beschränkung auf Ein- und Zweizentrenorbitale auch auf einer Näherungsstufe, welche die Elektronenwechselwirkung nicht explizit enthält, ein ausgewogenes Verhältnis zwischen dem Energiegewinn durch Delokalisierung und der vergrößerten Elektronenrepulsion. Die Methode der signifikanten Elektronenstrukturen bedient sich vollständig der Sprache und der Symbolik der Mesomerielehre und stellt eine Möglichkeit ihrer quantenchemischen Interpretation dar.

Literatur

- ¹ Gründler W., Z. Chem. a) **18**, 351 (1978); b) **19**, 236 (1979); c) **18**, 422 (1978); d) **19**, 391 (1979).
- ² McWeeny R., Sutcliffe B. T., Methods of Molecular Quantum Mechanics. New York: Academic Press. 1969.
- ³ Löwdin P. O., Phys. Rev. **97**, 1474 (1955).
- ⁴ Dewar M. J. S., de Llano C., J. Amer. Chem. Soc. **91**, 789 (1969).
- ⁵ Winter W., Straub H., Angew. Chem. **90**, 142 (1978).
- ⁶ Fessenden R. W., Schuler R. H., J. Chem. Phys. **38**, 773 (1963).
- ⁷ Woodward R. B., Hoffmann R., Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Weinheim: Verlag Chemie. 1970.

- ⁸ Dewar *M. J. S.*, Tetrahedron, Suppl. 8, Part I, 75 (1966).
⁹ Gründler *W.*, Z. Chem. a) **19**, 266 (1979); b) **20**, 391 (1980); c) **20**, 425 (1980).
¹⁰ Gründler *W.*, unveröffentlicht.
¹¹ Eistert *B.*, Chemismus und Konstitution. Stuttgart: G. Thieme. 1948.
¹² Herndon *W. C.*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2404 (1973); **97**, 6631 (1974) und folgende Arbeiten.
¹³ Gründler *W.*, Tetrahedron, im Druck.