

CHARAKTERISTIKA DIRADIKALER ÜBERGANGSZUSTÄNDE  
VON SIGMATROPEN UMLAGERUNGEN  
II. ELEKTRONISCHE ASPEKTE

von w. w. Schoeller

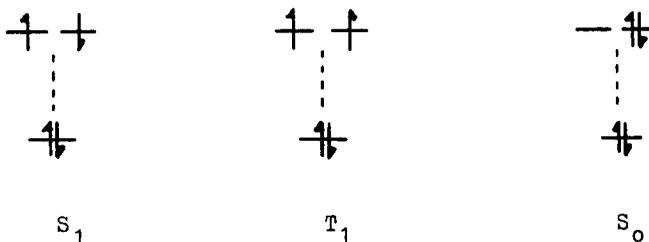
Abteilung für Chemie der Ruhruniversität

463 Bochum, Postfach 2148

West Germany

(Received in Germany 22 March 1973; received in UK for publication 25 April 1973)

DIRADIKALE Strukturen<sup>1</sup> können entsprechend ihren Eigenschaften mit drei verschiedenen Elektronenkonfigurationen beschrieben werden, wie in folgendem Schema veranschaulicht:

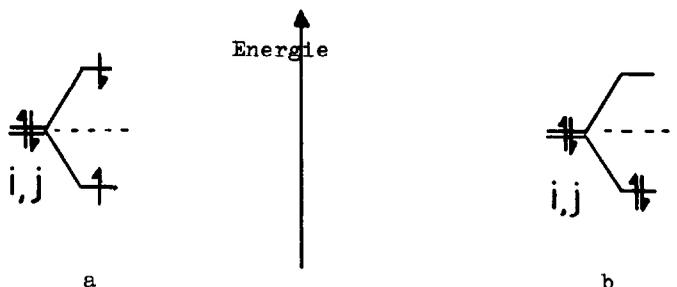


Hierbei stellen  $i$  und  $j$  den entarteten Satz an den höchst besetzten MO's im diradikalen System dar.

Bei der Bildung einer offenen Schale werden  $i$  und  $j$  mit je einem Elektron aufgefüllt. Die Spins der einzelnen Elektronen richten sich entweder parallel ( $T_1$ ) oder antiparallel ( $S_1$ ) zueinander aus.

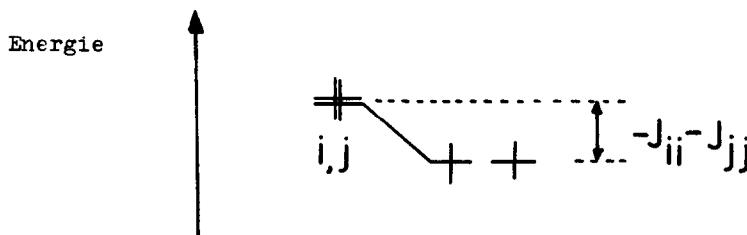
Überlegungen nach der Störungstheorie lassen 3 wesentliche Faktoren erkennen<sup>2</sup>, die diradikale Strukturen in der Energie beeinflussen.

1. Wechselwirkung der MO's i und j begünstigt eine Aufspaltung unter Bildung je eines Niveaus tieferer und höherer Energie<sup>3</sup>.



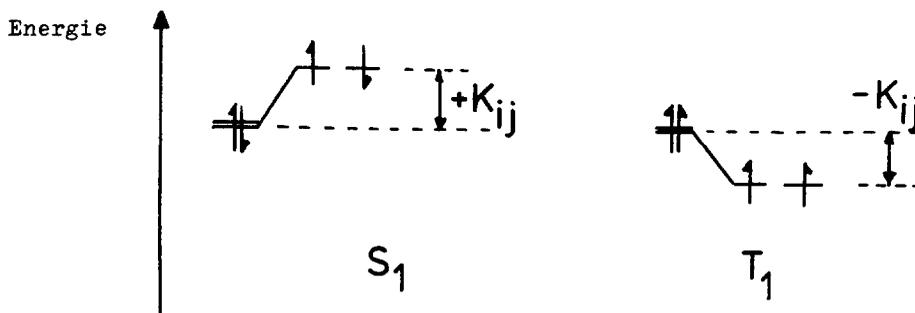
Energie wird nur gewonnen, wenn eine Paarung beider Elektronen und damit eine Besetzung des tieferen Niveaus möglich ist (Fall b).

2. Besetzung der MO's i und j mit je einem Elektron vergrößert deren Bewegungsraum.



Es verringert sich nach der 1. Hundt'schen Regel<sup>4</sup> somit die Abstoßungsenergie (Coulombenergie)<sup>5</sup>.

3. Gegenseitige Wechselwirkung der Elektronen in den MO's i und j ist abhängig von ihrer Spineinstellung.

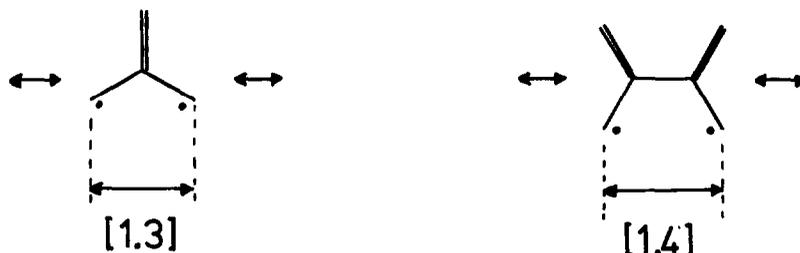


Während der Triplettzustand ( $T_1$ ) durch eine Austauschwechselwirkung einen Energiegewinn erlangt, verliert der Singulettzustand ( $S_1$ ) dadurch an Stabilität.

Diese Austauschwechselwirkung stellt somit ein Maß für den Energieunterschied korrespondierender offener Singulett- ( $S_1$ ) beziehungsweise Triplettzustände ( $T_1$ ) dar.

In den Strukturen  $\underline{1-4}$  der vorangegangenen Mitteilung<sup>6</sup> dominieren die Faktoren 2 und 3<sup>7</sup>. Infolge der Verdrillung einer Methylen- oder Allylgruppe wird die Energie von  $S_1$  erniedrigt (bzw. angehoben) und die des entsprechenden  $T_1$  angehoben (bzw. erniedrigt). Demnach richtet sich der Gradient der Energiehyperflächen nach der Änderung der Austauschwechselwirkung.

In den Valenzbondstrukturen von  $\underline{1-4}$  stehen sich in  $\underline{1}$  die Radikalelektronen in (1.3)- in  $\underline{4}$  in (1.4)-Stellung gegenüber<sup>8</sup>.



Dementsprechend sind die radikalen Elektronen in  $\underline{1}$  einander räumlich näher als in  $\underline{4}$ <sup>9</sup>. Dies findet einen entsprechenden Ausdruck in den Energiehyperflächen.

Literatur

1. L. Salem, C. Rowland, Angew. Chem., 84, 86 (1972); Intern. Ed. Engl., 11, 92 (1972)
2. W. W. Schoeller, unpublizierte Ergebnisse
3. Dies ergibt sich bereits aus der Einelektronen-Störungstheorie.
4. F. L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", McGraw-Hill, New York, N. Y., 1968
5. Die Faktoren 2 und 3 sind durch nichtklassische Wechselwirkungen bedingt. Die schematisch aufgezeigte Energieänderung gilt korrekterweise nur für die totale Energie des diradikalen Systems.
6. W. W. Schoeller, Tetrahedron Letters, voranstehend
7. Eine Ausnahme bildet 2a. Konformationsänderung verursacht hier ebenfalls starke Beteiligung von Faktor 1.
8. Entsprechende Überlegungen gelten ebenso für 2b und 3.
9. Mit sinkender Entfernung der radikalen Elektronen steigt deren Austauschenergie.