

# KORRELATION ZWISCHEN PHOTOELEKTRONEN- UND ELEKTRONEN-SPEKTREN—VII<sup>1</sup>

## SEMIEMPIRISCHE BERECHNUNG PHYSIKALISCH-CHEMISCHER EIGENSCHAFTEN KONJUGIERTER $\pi$ -SYSTEME

F. MARSCHNER und H. POHLE

Institut für Organische Chemie, Fachgebiet für Theoretische Organische Chemie, der Technischen Universität Berlin Straße des 17. Juni 122-128, D-1 Berlin 12, Germany

(Received in Germany 9 February 1977; Received in the UK for publication 11 July 1977)

**Zusammenfassung**—Im Rahmen der PPP-SCF-CI-Methode wird die Modellkonzeption der partiellen Bindungskolokalisierung auf der Grundlage eines "Benzol"-Strukturmodells auf 34 ungesättigte Kohlenwasserstoffe angewendet. Es wird gezeigt, dass die experimentellen PE- und UV-Befunde, Bildungsenthalpien und Bindungsabstände dieser Verbindungen mit Abweichungen < 2% reproduziert werden können.

**Abstract**—Within the scope of the PPP-SCF-CI-method the conception of partial bond-localizing on the basis of a structural model of benzene is applied to 34 unsaturated hydrocarbons. It is shown, that the experimental PE- and UV-results, heats of formation and bond-lengths of these compounds can be reproduced with deviations < 2%.

Bei der Untersuchung der zusammenfassenden Deutung (Korrelation) von Photoelektronen (PE)- und Elektronen (UV)-Spektren konnten wir für Benzol einen neuen PPP-Parametersatz gewinnen.<sup>2</sup> Wir haben nunmehr die Anwendungsbreite dieses Parametersatzes untersucht. Zu diesem Zweck wurden die PE-, UV-Daten, Bindungsabstände und Bildungsenthalpien einer repräsentativen Anzahl organischer Moleküle (s. Abb. 1) berechnet und die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten geprüft.

### Modell-Grundlagen

Um die in Abb. 1 aufgezeigten benzenoiden und nicht-benzenoiden Kohlenwasserstoffe ohne zusätzliche Geometrie-Annahme unter Verwendung von Benzol als Referenzsystem berechnen zu können, haben wir das Modell der partiellen Bindungskolokalisierung verwendet. Diese Modellkonzeption wurde besonders von Binsch, Murrel<sup>3</sup> in der Störungsrechnung 1, und 2. Ordnung entwickelt und u.a. von Nakajima<sup>6</sup> angewendet. Unter Voraussetzung der  $\sigma/\pi$ -Trennung wird dabei angenommen,<sup>3</sup> dass der Gleichgewichtsabstand einer CC-Bindung im polaren  $\sigma$ -Gerüst durch die  $\pi$ -Elektronen gestört wird. Die günstigste Störung ist diejenige, die die Gesamtenergie zum Minimum macht. Zur Ableitung der für die Berechnung wesentlichen Gleichungen wird auf Lit.<sup>7</sup> verwiesen, die dort in der HMO-Version erfolgte. Für die Ableitungen im PPP-Formalismus haben wir die in Lit.<sup>2</sup> angegebenen abstandsabhängigen Funktionen des Resonanzparameters  $\beta_{\mu\nu}$  und des Elektronenwechselwirkungsparameters  $\gamma_{\mu\nu}$  verwendet.

Um PE- und UV-spektroskopische Messdaten numerisch reproduzieren zu können, müssen wir berücksichtigen, dass die Gleichgewichtsabstände  $r_{\mu\nu}$  eines Moleküls sich bei Elektronenanregung bzw. Photoionisation ändern können (siehe Abb. 2). Der Photoionisationsprozess wird durch (1) beschrieben. Gleichung (2) liegt die Annahme der Gültigkeit von

Koopmans Theorem zugrunde.

$$M(\Psi) \xrightarrow{h\nu} M^+(\Psi_1^{-1}) + e^- \quad (1)$$

$$I_{\nu,j} = E_{\sigma}(M^+, \Psi_1^{-1}) - E_{\sigma}(M, \Psi) = -\epsilon_i \quad (2)$$

Unter Voraussetzung von (2) liefert die Berechnung eines benzenoiden Molekülsystems M mit der "Benzol"-Geometrie und den "Benzol"-Parametern die Orbitalenergiewerte  $\epsilon_i(A)$ .

Die Differenz zwischen Benzol-Referenzabstand  $r_0$  und dem tatsächlichen Gleichgewichtsabstand  $r_{\mu\nu}$  sowie die Änderung des Gleichgewichtsabstandes im Molekulradikalkation führen zu Korrekturbeiträgen  $\delta\epsilon_i$  in den SCF-Orbitalenergien  $\epsilon_i(A)$ :

$$\delta\epsilon_i = \delta\epsilon_1 + \delta\epsilon_2 = k\pi \left(\frac{K_1}{k_{\sigma}}\right)^2 \sum_{\mu\nu} (P_{\mu\nu}^* - P_{\mu\nu})(P_{\mu\nu} - P_0) \quad (3)$$

mit Standardbindungsordnung des Benzols  $P_0 = 2/3$ , Kraftkonstante der  $\sigma$ -Bindung  $K_{\sigma} = 5 \times 10^5$  [dyn cm<sup>-1</sup>] und  $K_1$  als der ersten Ableitung der Parameterfunktionen  $\beta_{\mu\nu}$  und  $\gamma_{\mu\nu}$  nach  $\rho_{\mu\nu}$  an den Stellen  $r_{\mu\nu}$  resp.  $r_{\mu\nu}^*$  (vgl. dazu auch Lit.<sup>7</sup>).

$$\epsilon_i(B) = \epsilon_i(A) + \delta'\epsilon_i \quad (4)$$

Dabei entspricht Methode A der Berechnung mit Parametern aus Lit.<sup>2a</sup> CH<sub>3</sub>-Parametern aus Lit.<sup>2b</sup> und Methode B der Berechnung von  $\delta\epsilon_i$  nach (3) mit  $k_{\sigma} = 2.7 \times 10^6$  [dyn cm<sup>-1</sup>] (s. Tabelle 1).

Die Gleichung (3) für  $\delta\epsilon_i$  lässt sich unter Verwendung der Bindungslängen-Bindungsordnungsrelation für den Gleichgewichtsabstand des Molekulradikalkations im i-ten Zustand explizit ableiten (s. Lit.<sup>7a</sup>). Die dazu notwendige Annahme, dass die Kraftkonstanten der  $\pi$ -Bindung ( $k_{\pi}$ ) in Anregungs- und Grundzuständen gleich sind, erscheint problematisch. Infolgedessen ist es sinn-

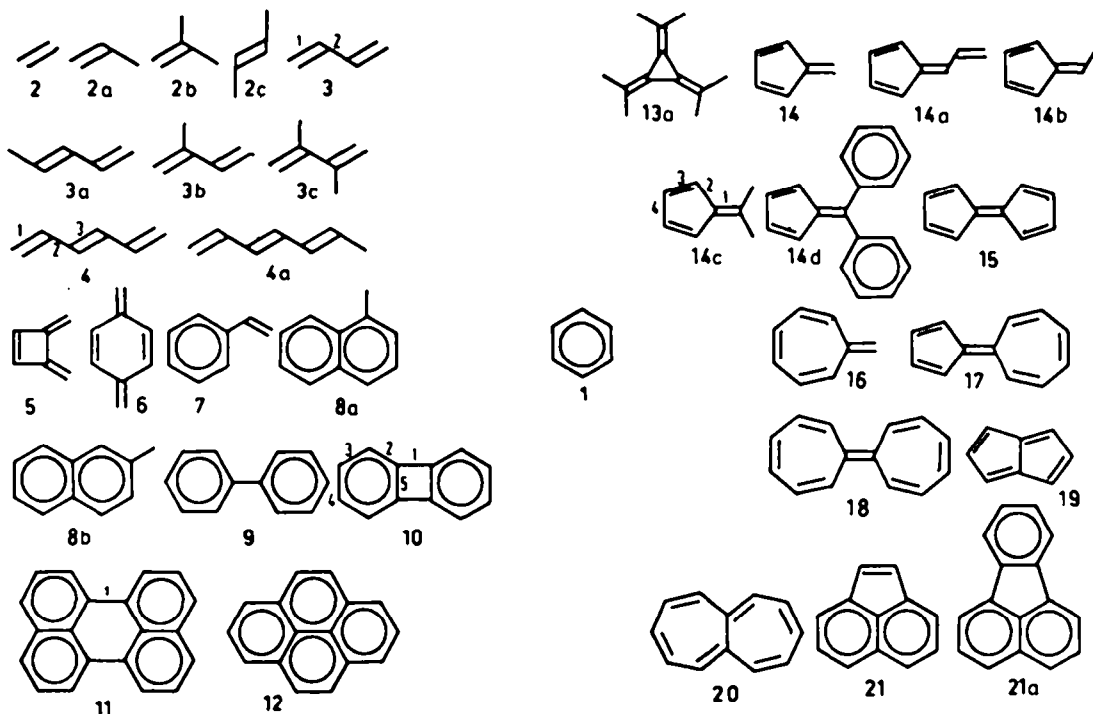
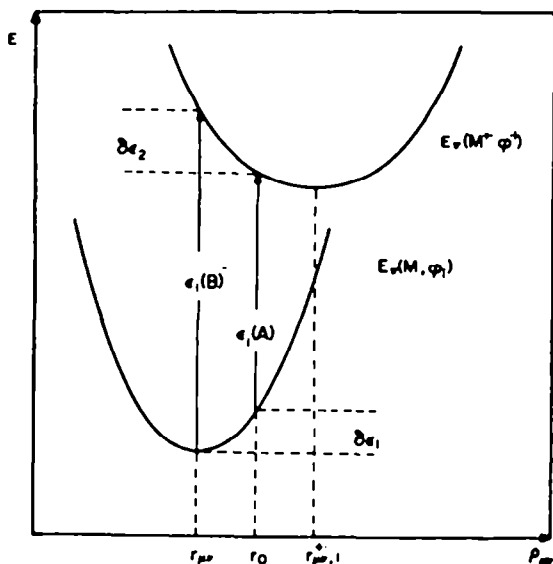


Abb. 1. Strukturformeln der untersuchten Verbindungen.

Abb. 2. Abhängigkeit der  $\pi$ -Energien des neutralen Moleküls  $M$  und des Radikalkations  $M^{\bullet+}$  vom Gleichgewichtsabstand  $r_{\pi\pi}$  (vgl. auch Lit.<sup>6</sup>).

von  $k_{\pi}$  als modellspezifischen Parameter zu behandeln.  $\Delta\epsilon_1$  ist nach (3) bei Vorgabe der Molekülsymmetrie und gleichen Bindungsabständen von 1.4 Å (Benzol) berechenbar. Da  $k_{\pi}$  a priori gegeben ist, hängen die Resultate nur noch von  $k_{\pi}$  ab. Die Bestimmung von  $k_{\pi}$  erfolgt am zweckmäßigsten mit den Mitteln einer linearen Regressions- und Varianzanalyse, wie es Brogli und Heilbronner,<sup>7</sup> sowie Götz und Heilbronner<sup>8</sup> im Rahmen von HMO mit ausgezeichnetem Erfolg getan haben.

Der Vergleich der Standardabweichungen  $SE(L_{\nu})$  bzw.  $SE(^1E_m)$  in Tabelle 1 zeigt, dass die Reproduzier-

Tabelle 1. Vergleich der mit HMO bzw. PPP-SCF-CI erzielten Standardabweichungen  $SE$  bei der Reproduktion von experimentellen vertikalen Ionisationspotentialen  $L_{\nu}$  und Singulett-Anregungsenergien  $^1E_m$ ;  $k_{\pi}$  Kraftkonstante der  $\pi$ -Bindung (Modellparameter)

	HMO	PPP-SCF-CI	
PE:	$SE(L_{\nu})$	0.171†	0.182‡ [eV]
	$k_{\pi}$	$3.1 \times 10^6$	$2.7 \times 10^6$ [dyn cm <sup>-1</sup> ]
UV:	$SE(^1E_m)$	0.184‡	0.040¶ [eV]
	$k_{\pi}$	$3.9 \times 10^6$	$10^6, 1.9 \times 10^6$ [dyn cm <sup>-1</sup> ]

Aethen<sup>8c</sup>: exp.  $k_{\pi} = 9.8 \times 10^5$  [dyn cm<sup>-1</sup>].

†Zahl der Wertepaare  $N = 33$  für die in Lit.<sup>7</sup> angegebenen Verbindungen.

‡ $N = 84$  für die Verbindungen in Tabelle 2.

§ $N = 10$  für die längstwellige UV-Bande der in Lit.<sup>8</sup> angegebenen Verbindungen.

¶ $N = 10$  für die UV-Banden der Verbindungen in Tabelle 4:  $k_{\pi} = 10^6$  [dyn cm<sup>-1</sup>] für 2, 3, 4 und  $k_{\pi} = 1.9 \times 10^6$  [dyn cm<sup>-1</sup>] für 14, 14c, 16.

barkeit von Ionisationspotentialen mit dem Bindungsalokalisierungsmodell im HMO- und PPP-Verfahren von vergleichbarer Qualität sind. Die von uns ermittelte Kraftkonstante ist gegenüber der experimentellen des Aethens um den Faktor 2.7 zu gross. Demgegenüber werden alle Anregungsenergien im Messbereich <6.2 eV eindeutig besser mit dem PPP-Verfahren reproduziert, wenn diese mit einem reduzierten  $k_{\pi}$ -Wert berechnet werden, der dem experimentellen Wert nahezu entspricht. Die Verwendung unterschiedlicher  $k_{\pi}$ -Werte für Ionisations- und Anregungsenergien deutet darauf hin, dass bei den hier untersuchten Verbindungen Reorganisations- und Korrelationseffekte im Molekülradikalkation von Bedeutung sind. Allerdings lassen sie sich noch im Modellparameter absorbieren, wie die gefundene Standardabweichung von 0.182 eV im Ver-

gleich zum Bestimmungsfehler der vertikalen Ionisationspotentiale von 0.1–0.2 eV zeigt.

**ERGEBNISSE UND DISKUSSION**

Der Vergleich der PE-Ergebnisse in Tabelle 2 zeigt, dass die Anwendung der Modellkonzeption zu erheblichen Verbesserungen in der numerischen Übereinstimmung von experimentellen  $I_{v,j}$  und berechneten  $\epsilon_i$  führt. Sie sollte damit bestens zur Interpretation der PE-Spektren konjugierter  $\pi$ -Systeme geeignet sein.

Eine lineare Varianzanalyse nach (5)

$$-I_{v,j} = a(Y) + b(Y)\epsilon_i(Y),$$

$$Y = A \text{ oder } B \tag{5}$$

mit 84 Wertepaaren über alle Verbindungen ausser 14a, 18–20, für die bislang keine experimentellen Daten verfügbar sind, ergibt bei 90% Sicherheit hohe Signifikanz für  $Y = B$ :

$$A: a = -1.1432 \pm 0.5061, \quad b = 1.1095 \pm 0.0528$$

$$r = 0.9675, \quad SE(I_{v,j}) = 0.400 \text{ eV} \tag{6}$$

$$B: a = 0.2800 \pm 0.2306, \quad B = 0.9909 \pm 0.0241,$$

$$r = 0.9909, \quad SE(I_{v,j}) = 0.182 \text{ eV} \tag{7}$$

Besondere Aufmerksamkeit bedürfen folgende Ausreisser: bei 6 ( $-\epsilon_1 = 7.37 \pm 0.305 \text{ eV}$ ) und 10 ( $-\epsilon_1 = 8.10 \pm 0.303 \text{ eV}$ ) liegen die ersten  $I_{v,j}$ -Werte ( $I_{v,1} = 7.87 \text{ eV}$  bei 6  $I_{v,1} = 8.61 \text{ eV}$  bei 10) ausserhalb der 90% Vertrauens-

Tabelle 2. Experimentelle vertikale Ionisationspotentiale  $I_{v,j}$  und Energien der bindenden SCF-Orbitale  $\epsilon_i$  der Verbindungen aus Abb. 1 in eV. Symmetriezuordnung gemäss Punktgruppe des Moleküls, bei substituierten Verbindungen bezüglich Grundkörper bzw. angenommene  $C_{2v}$ -Symmetrie, y-Achse als Längsachse des Moleküls

Verb. Nr.	i	$-\epsilon_i(A)$	$-\epsilon_i(B)$	Symm.	$I_{v,j}$	[Lit.]
1	1	9.25	9.25	$\epsilon_{1g}$	9.25	[10, 11]
	2			$\sigma$	11.60	[10, 11]
	3	12.30	12.30	$a_{2g}$	12.30	[10, 11]
2	1	9.58	10.51	$b_{2g}$	10.51	[12]
	2a	1	9.08	9.86	$b_1$	9.86
2b	1	8.68	9.32	$b_1$	9.23	[14]
	2c	1	8.60	9.29	$a_u$	9.32
3	1	8.19	9.01	$b_g$	9.08	[11]
	2	11.25	11.44	$a_u$	11.47	[11]
3a	1	7.93	8.85	$b_g$	8.61	[14]
	2	10.92	11.04	$a_u$	11.1	[14]
3b	1	8.14	9.03	$b_g$	9.04	[14]
	2	10.81	11.01	$a_u$	11.00	[14]
3c	1	8.03	8.88	$b_g$	8.76	[14]
	2	10.39	10.56	$a_u$	10.3	[14]
4	1	7.47	8.23	$a_u$	8.29	[12]
	2	10.11	10.44	$b_g$	10.26	[12]
4a	3	11.75	11.74	$a_u$	11.6(11.9)	[12]
	1	7.34	8.27	$a_u$	8.07	[12]
	2	9.84	10.15	$b_g$	10.07	[12]
5	3	11.52	11.47	$a_u$	11.56	[12]
	1	7.99	8.70	$b_1$	8.80	[15]
	2	8.74	9.39	$a_2$	9.44	[15]
6	3			$\sigma$	11.5	[15]
	4	12.84	12.16	$b_1$	12.3	[15]
	1	6.79	7.37	$b_{1u}$	7.87	[16]
	2	9.40	9.85	$b_{2g}$	9.7	[16]
7	3	10.63	10.35	$b_{2g}$	(10.2–10.5)	[16]
	1	8.24	8.58	$b_1$	8.6	[17]
	2	9.26	9.29	$a_2$	9.3	[17]
8a	3	10.57	10.68	$b_1$	10.6	[17]
	4			$\sigma$	11.6	[17]
	5	12.63	12.40	$b_1$	12.2	[17]
	1	7.85	8.07	$a_u$	7.95	[18]
8b	2	9.03	8.79	$b_{1u}$	8.74	[18]
	3	10.00	9.87	$b_{2g}$	9.68	[18]
	4	11.05	11.07	$b_{2g}$		
9	1	7.92	8.14	$a_u$	7.93	[18]
	2	8.88	8.65	$b_{1u}$	8.63	[18]
	3	10.10	9.96	$b_{2g}$	9.83	[18]
	4	10.93	10.95	$b_{2g}$		
10	1	8.22	8.32	$b_{2g}$	8.35	[19]
	2	9.22	9.25	$b_{2g}$	9.15	[19]
	3	9.30	9.32	$a_u$		
	4	10.17	9.88	$b_{1u}$	9.85	[19]
10	1	7.59	8.10	$b_{2g}$	8.61	[20]
	2	8.75	8.82	$a_u$	8.90	[20]
	3	9.96	9.69	$b_{2g}$	9.68	[20]
	4	10.23	9.87	$b_{1u}$	10.08	[20]

Tabelle 2 (Contd)

Verb. Nr.	i	$-e_i(A)$	$-e_i(B)$	Symm.	$I_{i,j}$	[Lit.]
11	1	6.86	7.06	$a_u$	7.00	[20]
	2	9.02	8.80	$b_{1u}$	8.55	[20]
	3	9.16	8.93	$b_{2u}$	8.68	[20]
	4	9.17	8.99	$b_{2u}$	8.90	[20]
	5	9.21	9.14	$b_{2u}$	9.34	[20]
	6	10.95	10.62	$b_{1u}$	10.4	[20]
12	1	7.19	7.40	$b_{2u}$	7.41	[20]
	2	8.64	8.35	$b_{2u}$	8.26	[20]
	3	9.28	9.34	$b_{1u}$	9.00	[20]
	4	9.90	9.51	$a_u$	9.29	[20]
	5	10.33	10.30	$b_{1u}$	9.96	[20]
13a	1	7.00	7.80	$e^0$	7.49(7.85)	[21]
	2			$\sigma$	9.71	[21]
	3			$\sigma$	10.45	[21]
	4	12.13	11.09	$a_2^0$	11.5	[21]
14	1	8.15	8.71	$a_2$	8.55	[15]
	2	9.06	9.37	$b_1$	9.54	[15]
	3	12.31	11.96	$b_1$	12.1	[15]
14a	1	7.96	8.49	$a_2$		
	2	8.29	8.62	$b_1$		
	3	10.89	10.99	$b_1$		
	4	12.50	12.16	$b_1$		
14b	1	7.94	8.46	$a_2$	8.31	[22]
	2	8.70	8.91	$b_1$	9.09	[22]
	3	12.00	11.62	$b_1$		
14c	1	7.76	8.23	$a_2$	8.08	[22]
	2	8.40	8.52	$b_1$	8.75	[22]
	3	11.76	11.37	$b_1$		
14d	1	7.79	7.81	$a_2$	7.96	[23]
	2	7.90	8.27	$b_1$		
	3	9.50	9.50	$a_2$	9.0	[23]
	4	9.61	9.61	$b_1$		
15	1	8.57	8.82	$b_{2u}$		
	2	8.59	9.19	$a_u$		
	3	8.90	9.21	$b_{1u}$		
	4	11.73	11.45	$b_{2u}$		
	6	12.63	12.31	$b_1$	12.30	[24]
16	1	6.88	7.72	$b_1$	7.69	[24]
	2	10.15	10.30	$a_2$	10.20	[24]
	3	10.61	10.47	$b_1$	(10.50)	[24]
	4			$\sigma$	11.25	[24]
	5			$\sigma$	(11.5)	[24]
	6			$b_1$	12.30	[24]
	7			$b_1$	7.27-7.44	[24]
	8			$a_2$	(7.5-7.9)	[24]
17	1	7.13	7.24	$b_1$	(9.8)	[24]
	2	7.21	7.60	?	10.16	[24]
	3			$b_1$	11.25	[24]
	4	10.21	10.02	$a_2$	11.90	[24]
	5	10.91	10.97	$b_1$	12.50	[24]
	6	11.79	11.34	$\sigma$	13.15	[24]
	7			$b_1$		
	8	13.47	13.15	$b_1$		
18	1	5.52	6.61	$b_{1u}$		
	2	9.04	8.95	$b_{2u}$		
	3	9.89	10.02	$a_u$		
	4	9.92	10.04	$b_{2u}$		
	5	10.69	10.40	$b_{1u}$		
	6	12.01	11.80	$b_{2u}$		
19	1	7.59	7.58	$b_{1u}$		
	2	8.88	8.48	$b_{2u}$		
	3	10.24	10.21	$b_{2u}$		
20	1	5.99	5.97	$b_{2u}$		
	2	9.29	9.30	$a_u$		
	3	10.17	9.83	$b_{1u}$		
	4	10.60	10.36	$b_{2u}$		
	5	11.61	11.49	$b_{2u}$		
21	1	8.05	8.30	$b_1$	8.22	[20]
	2	8.43	8.44	$a_2$	8.39	[20]
	3	9.07	8.87	$b_1$	8.99	[20]
	4	11.22	10.92	$b_1$	10.87	[20]
21a	1	7.84	7.99	$a_2$	7.95	[20]
	2	8.32	8.39	$b_1$	8.1	[20]

Tabelle 2 (Contd)

Verb. Nr.	i	$-\epsilon_i(A)$	$-\epsilon_i(B)$	Symm.	$I_{v,i}$	[Lit.]
	3	9.09	8.87	$b_1$	8.87	[20]
	4	9.54	9.37	$a_2$	9.50	[20]
	5	10.37	10.30	$b_1$	10.39	[20]

grenzen. Wahrscheinlich werden hier die  $\pi$ -Wechselwirkungen überschätzt, zumal eine stärkere Bindungslokalisierung zu einer weiteren Stabilisierung der korrespondierenden HOMO's führen würde. Bei 12 ( $-\epsilon_3 = 9.34 \pm 0.303$  eV,  $-\epsilon_3 = 10.30 \pm 0.303$  eV), 13m ( $-\epsilon_4 = 11.09 \pm 0.306$  eV), 14d ( $-\epsilon_3 = 9.50 \pm 0.303$  eV) und 17 ( $-\epsilon_5 = 11.34 \pm 0.308$  eV) werden die korrelierenden  $I_{v,i}$ 's ( $I_{v,3} = 9.00$  eV,  $I_{v,3} = 9.96$  eV bei 12,  $I_{v,4} = 11.5$  eV bei 13m,  $I_{v,3} = 9.00$  eV bei 14d,  $I_{v,4} = 11.9$  eV bei 17) innerhalb der 90% Vertrauensgrenzen ebenfalls nicht reproduziert, da hier das Ablesen der  $I_{v,i}$ -Werte wegen Bandenüberlagerungen problematisch wird. Der Fehler bei der Bestimmung der  $I_{v,i}$ -Werte kann dann bis zu 0.2 eV betragen.

Die berechneten und experimentellen Singulett-Anregungsenergien sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Als Basisorbitale wurden die MO's der Eigenwerte  $\epsilon_i(B)$  verwendet. Der Vergleich der experimentellen und berechneten Werte zeigt, dass die vorhandenen Literatur-Werte (mittlere Abweichung  $F = \pm 0.27$  eV, 6%) nach Methode B und einem  $k_{\pi}$ -Wert von

$2.7 \times 10^6$  [dyn cm<sup>-1</sup>] mit ( $F = \pm 0.38$  eV, 8%) reproduziert werden.

Besonders auffallend ist jedoch, dass bei Reduzierung des  $k_{\pi}$ -Parameters gegenüber Methode B die  ${}^1\Delta_{E_m}(C)$  Werte in Tabelle 4 die vorhandenen Messdaten von sechs ausgewählten Verbindungen mit ( $F = \pm 0.04$  eV, 0.8%) hervorragend reproduzieren können.

Damit erweist sich  $k_{\pi}$  auf der Grundlage des Benzolstrukturmodells als einzige modellspezifische Grösse mit der bei Variation in einem Bereich  $10^6 < k_{\pi} < 2.7 \times 10^6$  die PE- und UV-Befunde konjugierter  $\pi$ -Systeme im Rahmen experimenteller Messgenauigkeit berechenbar sind.

Ausnahmen bilden natürlich solche  $\pi$ -Elektronensysteme, bei denen infolge starker Bindungsalternanz die Symmetrie erniedrigt wird. Bei Heptalen und Pentalen muss die partielle Bindungslokalisierung 2. Ordnung berücksichtigt werden,<sup>6</sup> was über den Rahmen unseres einfachen Ansatzes hinausgeht. Auch fehlen hier noch die PE-spektroskopischen Messdaten.

Tabelle 3. Experimentelle ( ${}^1E_m$ ) und berechnete ( ${}^1\Delta E_m$ ) Singulett-Energien in eV der Verbindungen aus Abb. 1.  ${}^1\Delta E_m(B)$ : unter Verwendung der  $\epsilon_i(B)$  aus Tabelle 2 mit  $k_{\pi} = 2.7 \times 10^6$  [dyn cm<sup>-1</sup>]. Symmetriezuordnung s. Legende Tabelle 2. Oszillatorstärke gemäss<sup>14</sup>

Verb. Nr.	n	${}^1\Delta E_m(B)$	f(B)	Symm.	${}^1E_m$	[Lit.]
2	1	4.74	0	${}^1B_{2u}$	4.74	[25]
	2	5.95	0	${}^1B_{1u}$	5.95	[25]
	3	6.57	1.278	${}^1E_{1u}$	6.57	[25]
2a	1	7.85	0.715	${}^1A_1$	7.09	[26]
2b	1	7.49	0.706	${}^1A_1$	6.60	[26]
2c	1	7.51	0.731	${}^1B_u$	6.85	[26]
3a	1	6.73	1.465	${}^1B_2$	5.78	[26]
3b	1	6.81	1.306	${}^1B_2$	5.76	[26]
3c	1	6.77	1.371	${}^1B_u$	5.64	[26]
5	1	5.01	0.159	${}^1A_1$		
	2	5.13	0	${}^1B_2$		
	3	6.59	1.222	${}^1B_2$		
6	1	4.47	1.661	${}^1B_{2u}$	4.43-4.53	[28]
	2	4.53	0	${}^1B_{1g}$		
7	1	4.76	0	${}^1B_2$	4.26-4.54	[29a]
	2	5.40	0.773	${}^1A_1$	4.9-5.07	[29a]
	3	6.04	0.191	${}^1B_2$		
8a	1	4.02	0.004	${}^1B_{2u}$	3.98	[29b]
	2	4.80	0.151	${}^1B_{3u}$	4.26-4.77	[29b]
	3	5.44	0.061	${}^1A_g$		
	4	5.51	0.003	${}^1B_{1g}$		
	5	5.80	2.046	${}^1B_{2u}$	5.58	[29b]
8b	1	4.02	0.001	${}^1B_{2u}$	3.88-4.07	[29b]
	2	4.83	0.114	${}^1B_{3u}$	4.51-4.65	[29b]
	3	5.45	0.038	${}^1A_g$		
	4	5.57	0.033	${}^1B_{1g}$		
	5	5.77	2.092	${}^1B_{2u}$	5.53	[29b]
9	1	4.48	0	${}^1B_{3u}$		
	2	4.56	0	${}^1B_{1g}$		
	3	4.94	1.094	${}^1B_{2u}$	5.02	[29c]
	4	5.77	0	${}^1A_g$		
	5	5.78	0	${}^1B_{1g}$		
	6	6.07	1.101	${}^1B_{2u}$	6.17	[29c]
10	1	6.42	1.533	${}^1B_{3u}$		
	2	3.72	0	${}^1B_{1g}$	3.45-3.64	[29d]
	3	4.08	0	${}^1B_{2u}$	3.83	[29d]
	4					
	5					

Tabelle 3 (Contd)

Verb. Nr.	n	${}^1\Delta E_m(B)$	f(B)	Symm.	${}^1E_m$	[Lit.]
11	3	4.52	0	${}^1A_g$	4.60-4.70	[29d]
	4	5.54	2.630	${}^1B_{2g}$	5.00-5.27	[29d]
	1	3.39	1.083	${}^1B_{2g}$	2.85-3.21	[29e]
	2	3.74	0	${}^1B_{2g}$		
	3	3.85	0	${}^1B_{1g}$		
	4	4.05	0	${}^1B_{1g}$		
	5	4.71	0	${}^1A_g$		
	6	4.83	0	${}^1B_{1g}$		
	7	4.95	0	${}^1A_g$		
12	8	5.08	0	${}^1B_{1g}$		
	9	5.39	1.936	${}^1B_{2g}$	4.91-5.06	[29e]
	10	5.77	1.201	${}^1B_{2g}$	6.01	[29e]
	1	3.45	0	${}^1B_{2g}$	3.43	[29f]
	2	3.92	0.578	${}^1B_{2g}$	3.71-4.05	[29f]
	3	4.41	0	${}^1B_{1g}$		
	4	4.66	0	${}^1B_{1g}$		
	5	4.97	1.009	${}^1B_{2g}$	4.55-4.74	[29f]
	6	5.19	0	${}^1A_g$		
	7	5.26	0	${}^1A_g$		
13a	8	5.28	0	${}^1B_{1g}$		
	9	5.38	1.958	${}^1B_{2g}$	5.15-5.36	[29f]
	1	5.58	1.018	${}^1E'$	4.09	[30]
14a	2	6.89	0.334	${}^1E'$	>6.20	[30]
	1	3.48	0.036	${}^1B_2$	3.12	[31]
14b	2	4.94	1.405	${}^1A_1$	4.20	[31]
	3	6.15	0.084	${}^1A_1$		
	4	6.33	0.484	${}^1A_1$		
	1	3.74	0.054	${}^1B_2$	3.47	[29g]
14c	2	5.18	0.602	${}^1A_1$	4.86	[29g]
	3	6.63	0.153	${}^1A_1$		
	1	2.44	0.022	${}^1B_2$	3.12	[29h]
14d	2	4.11	1.064	${}^1A_1$	3.84	[29h]
	3	4.47	0.044	${}^1B_2$		
	4	4.51	0.078	${}^1A_1$		
	5	4.89	0.460	${}^1B_2$	5.06	[29h]
	6	5.48	0.227	${}^1B_2$		
	1	2.95	0	${}^1B_{1g}$	3.00	[33]
15	2	3.43	0.036	${}^1B_{2g}$		
	3	4.93	1.072	${}^1B_{2g}$	4.00	[33]
	4	5.89	0	${}^1A_g$		
17	1	2.45	0.018	${}^1B_2$		
	2	2.80	0.029	${}^1B_2$	3.01	[24]
	3	3.37	0.978	${}^1A_1$	3.15	[24]
	4	3.61	0.034	${}^1A_1$	3.26	[24]
	5	4.93	0.271	${}^1A_1$	4.34-4.82	[24]
	6	5.19	0.049	${}^1B_2$		
18	1	2.34	0	${}^1B_{1g}$		
	2	2.96	0.030	${}^1B_{2g}$	(3.43)	[33]
	3	4.29	1.094	${}^1B_{2g}$		
	4	5.00	0	${}^1A_g$		
	5	5.28	0	${}^1B_{1g}$		
19	1	0.57	0	${}^1B_{1g}$		
	2	3.12	0.376	${}^1B_{2g}$		
	3	4.43	0.332	${}^1B_{2g}$		
	4	5.59	0	${}^1B_{1g}$		
	5	6.01	1.266	${}^1B_{2g}$		
20	1	0.40	0	${}^1B_{1g}$		
	2	2.43	0.378	${}^1B_{2g}$		
	3	3.40	0.230	${}^1B_{2g}$	3.56	[29i]
	4	4.69	0	${}^1B_{1g}$		
	5	4.88	2.132	${}^1B_{2g}$	4.90	[29i]
	6	4.94	0.138	${}^1B_{2g}$		
21	1	3.28	0.007	${}^1B_2$	3.17-3.35	[29j]
	2	3.99	0.093	${}^1B_2$	3.71	[29j]
	3	4.23	0.237	${}^1A_1$	3.84-3.99	[29j]
	4	4.89	0.006	${}^1A_1$	4.70	[29j]
	5	5.54	0.787	${}^1B_2$	5.42	[29j]
	6	5.86	0.222	${}^1A_1$		
21a	1	3.79	0.001	${}^1B_2$	3.46-3.84	[29k]
	2	4.03	0.280	${}^1A_1$		

Table 3. (Contd.)

3	4.20	0.051	<sup>1</sup> B <sub>2</sub>
4	4.71	0.522	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>
5	5.33	0.052	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>
6	5.39	0.110	<sup>1</sup> B <sub>2</sub>
7	5.55	1.181	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>
8	5.66	0.345	<sup>1</sup> B <sub>2</sub>
9	5.81	0.751	<sup>1</sup> B <sub>2</sub>

Tabelle 4. Experimentelle (<sup>1</sup>E<sub>m</sub>) und berechnete (<sup>1</sup>ΔE<sub>m</sub>) Singulett-Energien in eV einiger Verbindungen aus Abb. 1. <sup>1</sup>ΔE<sub>m</sub>(C): mit k<sub>v</sub> = 10<sup>6</sup> [dyn cm<sup>-1</sup>] für 2, 3, 4 und k<sub>v</sub> = 1.9 × 10<sup>6</sup> [dyn cm<sup>-1</sup>] für 14, 14c und 16. Oszillatorstärke gemäss Lit.<sup>34</sup> Symmetrie-Zuordnung s. Legende Tabelle 2

Verb. Nr.	n	<sup>1</sup> ΔE <sub>m</sub> (B)	f(B)	<sup>1</sup> ΔE <sub>m</sub> (C)	Symm.	<sup>1</sup> E <sub>m</sub>	[Lit.]
2	1	8.28	0.710	7.34	<sup>1</sup> B <sub>2u</sub>	7.28	[26]
3	1	6.65	1.577	5.69	<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	5.71, 5.92	[27, 26]
4	1	5.60	1.596	4.63	<sup>1</sup> B <sub>u</sub>	4.63, 5.09	[27, 26]
14	1	3.81	0.053	3.35	<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	3.42	[31]
	2	5.49	0.503	5.17	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	5.12	[31]
	3	6.82	0.121	6.66	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>		
14c	1	3.69	0.055	3.35	<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	3.45	[32]
	2	4.92	0.646	4.71	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	4.62	[32]
	3	6.52	0.172	6.46	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>		
16	1	3.42	0.048	2.98	<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	2.93–3.26	[24]
	2	4.78	0.324	4.44	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	4.44–5.08	[24]
	3	6.12	0.128	5.96	<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	5.93	[24]
	4	6.45	0.871	6.25	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>		

Bei der Berechnung von Grundzustandseigenschaften wie Bildungsenthalpien oder Bindungsabstände wurde bislang in der Literatur<sup>34</sup> zwischen einem Grund- und Anregungszustandsresonanzparameter unterschieden. Diese Unterscheidung ist notwendig, solange nur dieser Parameter zur Justierung verwendet wird. Dewar und Mitarbeiter<sup>35,36</sup> haben auch die σ-Bindungsenergien als unabhängige Parameter betrachtet, indem sie ihr σ-Bindungsenergieinkrementsystem und den Resonanzparameter an den Verbrennungswärmen einzelner Bezugssysteme wie Benzol, Aethen und Butadien justierten. Die Genauigkeit, mit der sie auf diese Weise experimentelle Bildungsenthalpien reproduzieren konnten, beträgt 2–5 kcal/mol, entsprechend 0.1–0.2 eV/mol. Da aufgrund der σ/π-Trennung die Aufteilung in σ- und π-Bindungsanteile willkürlich ist, ist es nun möglich, unter Verwendung unserer berechneten π-Bindungsenergien (E<sub>π</sub>) (Definition nach Dewar<sup>36</sup>) ein σ-Bindungsenergieinkrementsystem zu entwickeln, das ebenfalls eine Reproduktionsgenauigkeit experimenteller Bildungsenthalpien von 0.1–0.2 eV ermöglicht.

	Polyene	Aromaten	
E <sub>v</sub> (C–C)	3.224	3.135	
E <sub>v</sub> (C–H)	4.307	4.219	in eV

Als Referenzsysteme wurden 2 und 3 in der Polyen-Reihe sowie 1 und Naphthalin für die Aromaten verwendet. Tatsächlich werden die Bildungsenthalpien im Gaszustand (–ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>) der hier untersuchten Verbindungen mit der erwarteten Qualität (Tabelle 5) reproduziert, wie die mittlere Abweichung von F = ±0.07 eV (ohne 10, 21 und 21a) zeigt. Ausnahmen sind natürlich Moleküle wie Biphenylen 9 oder die Acenaphthylene 21, 21a, bei denen die Voraussetzung eines konstanten σ-Rumpfpotentials nicht mehr zutrifft. Hier müssen Ringspannungen mitberücksichtigt werden, die zu Korrekturen in den σ-Bindungsenergien Anlass geben. Mit beiden E<sub>v</sub>-

Bindungsenergien für die Polyene lassen sich auch die Bildungsenthalpien methylysubstituierter Verbindungen berechnen; sogar die Bildungsenthalpie von Methan ist mit dem abgeleiteten E<sub>v</sub> (CH)-Wert reproduzierbar (exp. ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup> = 17.24 eV,<sup>37</sup> ber. ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup> = 17.23 eV).

Die Bindungslängen wurden mit der allgemeinen Regressionsgeraden aus den Bindungsordnungen ermittelt. Eine lineare Regressions- und Varianzanalyse nach (8) ergab für die in Abb. 1 bezifferten Bindungen der Verbindungsauswahl (3, 4, 10, 11, 14c) bei 15 Wertepaaren folgende Ergebnisse:

$$r_{m,v} = n(Y) + m(Y)P_{m,v}(Y) \quad (8)$$

$$A: n = 1.578 \pm 0.014, \quad -m = 0.265 \pm 0.021 \\ r = -0.9601, \quad SE(r_{m,v}) = 0.016 \text{ \AA} \quad (9)$$

$$B: n = 1.541 \pm 0.010, \quad -m = 0.209 \pm 0.015 \\ r = -0.9663, \quad SE(r_{m,v}) = 0.015 \text{ \AA} \quad (10)$$

Der Vergleich der Korrelationskoeffizienten und Standardabweichungen zeigt, dass die Verwendung des Bindungsalokalisierungsmodells, (Methode B, keine signifikante Verbesserung gegenüber der Berechnung ohne Lokalisierung liefert. Jedoch entspricht die Steigung m im Fall B dem von Coulson<sup>37</sup> und anderen Autoren verwendeten Wert von –0.2 Å, sowie der Achsenabschnitt n dem Bindungsabstand von 1.54 Å im Diamant.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Grundzustandseigenschaften mit dem Bindungsalokalisierungsmodell nicht signifikant besser beschrieben werden als mit herkömmlichen PPP-Parametern. Anregungsenergien und Ionisierungsenergien werden dagegen eindeutig besser reproduziert. Insgesamt zeigen unsere Resultate, dass sich das PPP-SCF-CI-Verfahren so universell parametrisieren lässt, dass ohne grossen Aufwand sehr genaue Aussagen

Tabelle 5. Experimentelle und berechnete Standardbildungsenthalpien im Gaszustand  $\Delta H_f^\circ$  einer Verbindungsauswahl.  $E_{\sigma\sigma}$  SCF- $\pi$ -Bindungsenergie definiert wie in Lit.<sup>6a</sup> und nach Methode A berechnet. Alle Werte in eV

Verb. Nr.	$E_{\sigma\sigma}$	exp.	$-\Delta H_f^\circ$		Diff.	[Lit.]
			ber.			
1	13.064	57.16	57.19	0.03	[4b]	
2†	3.869	23.32	23.32	0	[35]	
2a	3.262	35.57	35.55	-0.02	[35]	
2b	3.655	47.90	47.78	-0.12	[35]	
2c	3.628	47.85	47.76	-0.09	[35]	
3†	6.538	42.05	42.05	0	[35]	
3a	7.029	54.34	54.38	0.04	[35]	
3b	6.998	54.34	54.35	0.01	[35]	
3c	7.377	66.59	66.57	-0.02	[35]	
4	10.306		60.88			
7	16.718	75.83	75.95	0.12	[35]	
8	22.370	90.61	90.61	0	[4b]	
8a	22.783	102.90	102.90	0	[35]	
8b	22.776	102.91	102.90	-0.01	[35]	
9	26.855	109.76	109.80	0.04	[4b]	
10	26.907	102.00	104.55	2.55	[4b]	
11	43.413	172.13	172.28	0.15	[35]	
12	36.921	138.88	138.68	-0.20	[4b]	
14c	12.558	80.49	80.53	0.04	[35]	
14d	39.529	160.86	161.29	0.43	[35]	
19	16.472		70.00(70.53)		[5b]	
20	24.274		107.22(108.15)		[5b]	
21	27.150	104.33	104.79	0.46	[4b]	
21a	37.112	138.11	138.87	0.76	[4b]	

†Referenzsysteme.

sowohl über Grundzustandseigenschaften als auch über spektroskopische Eigenschaften isokonjugierter  $\pi$ -Systeme gemacht werden können.

**Danksagung**—Herrn Prof. Dr. E. Heilbronner und seinem Arbeitskreis (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel) danken wir sehr herzlich für die Überlassung unpublizierter experimenteller Daten, sowie die wertvollen Anregungen und Diskussionen. Dem Fonds der chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin danken wir für die Förderung und Unterstützung.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>6. Mitteilung: R. Dreckschmidt, H. Kessel und F. Marschner, *Tetrahedron* 33, 101 (1977).  
<sup>2</sup>F. Marschner und H. Goetz, *Ibid.* 30, 3159 (1974); <sup>3</sup>Vgl. F. Marschner, *Ibid.* 31, 2303 (1975).  
<sup>3</sup>G. Binsch, E. Heilbronner und J. N. Murrell, *Molec. Phys.* 11, 305 (1966).  
<sup>4</sup>M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York (1969); <sup>5</sup>S. 167; <sup>6</sup>S. 170.  
<sup>7</sup>J. N. Murrell und J. A. Harget, *Semi-empirical Self-consistent-field Molecular-orbital Theory of Molecules*. Wiley, New York (1972). <sup>8</sup>S. 20, <sup>9</sup>S. 74, <sup>10</sup>S. 44.  
<sup>11</sup>T. Nakajima, *Fortschr. Chem. Forsch.* 32, 1 (1972).

- <sup>12</sup>F. Brogli und E. Heilbronner, *Theor. Chim. Acta* 26, 289 (1972).  
<sup>13</sup>H. Götz und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 44, 1365 (1961).  
<sup>14</sup>A. L. H. Chung und M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.* 42, 756 (1965).  
<sup>15</sup>A. Carlson und C. P. Anderson, *Chem. Phys. Letters* 10, 561 (1971).  
<sup>16</sup>D. W. Turner, A. D. Baker, C. R. Baker und C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, S. 264. Wiley-Interscience, London (1970).  
<sup>17</sup>M. Beez, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 56, 1028 (1973).  
<sup>18</sup>P. Mollère, H. Bock, G. Becker und G. Fritz, *J. Organometal. Chem.* 46, 89 (1972).  
<sup>19</sup>R. A. Wieleck und T. Koenig, *Tetrahedron Letters* 28, 2429 (1974).  
<sup>20</sup>E. Heilbronner, R. Gleiter, H. Hopf, V. Hornung und A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* 54, 783 (1971).  
<sup>21</sup>T. Koenig, R. Wieleck, W. Snell und T. Balle, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3225 (1975).  
<sup>22</sup>P. A. W. Johnstone und F. A. Mellon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 69, 1155 (1973).  
<sup>23</sup>E. Heilbronner, V. Hornung und F. H. Pinkerton, *Helv. Chim. Acta* 55, 289 (1972).  
<sup>24</sup>T. Koenig und M. Tuttle, *J. Org. Chem.* 39, 1308 (1974).  
<sup>25</sup>R. Boshi, E. Clar und W. Schmidt, *J. Chem. Phys.* 60, 4406 (1974).  
<sup>26</sup>Th. Bally und E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* 58, 321 (1975).  
<sup>27</sup>F. Brogli, P. A. Clark, E. Heilbronner und M. Neuenchwander, *Angew. Chem.* 85, 414 (1973).  
<sup>28</sup>K. N. Houk, J. K. George und R. E. Duke, Jr., *Tetrahedron* 30, 523 (1974).  
<sup>29</sup>E. Heilbronner, unveröffentlichte Ergebnisse.  
<sup>30</sup>H. B. Klevens und J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* 17, 470 (1949).  
<sup>31</sup>N. L. Allinger, J. Chow Tai und T. W. Stuart, *Theoret. Chim. Acta* 8, 101 (1967).  
<sup>32</sup>W. C. Price und A. D. Walsh, *Proc. Roy. Soc. (London)* A174, 220 (1940); W. C. Price und A. D. Walsh, *Ibid.* A185, 182 (1946).  
<sup>33</sup>I. Tanaka, *Nipponkagaku Zasshi* 75, 218, 320 (1954).  
<sup>34</sup>*DMS-UV-Atlas Organischer Verbindungen*, Butterworth/London und Verlag Chemie/Weinheim (1967); <sup>35</sup>M. Pestemer, I D10/1; <sup>36</sup>K. F. Lang, III, E1/19, E1/20; <sup>37</sup>E. A. Johnson, II, D10/2; <sup>38</sup>C. J. Timmons, II, D10/78; <sup>39</sup>H.-H. Perkampus, III, E6/14; <sup>40</sup>wie c: III, E6/5; <sup>41</sup>K. Hafner und E. Sturm, II, F4/1; <sup>42</sup>G. Kresze, III, F4/5; <sup>43</sup>H. J. Dauben, Jr., D. J. Bertelli und J. D. Wilson, III, F3/1; <sup>44</sup>V. Bertoli und P. H. Plesch, III, E6/12; <sup>45</sup>wie c: III, E6/13.  
<sup>46</sup>E. Heilbronner, *Theor. Chim. Acta* 1, 64 (1966).  
<sup>47</sup>P. A. Straub, D. Meuche und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 49, 517 (1966).  
<sup>48</sup>D. Meuche, *Ibid.* 49, 1278 (1966).  
<sup>49</sup>R. D. Brown, F. R. Burden und G. R. Williams, *Aust. J. Chem.* 21, 1939 (1968).  
<sup>50</sup>R. S. Mulliken und C. A. Rieke, *Rep. Progr. Physics* 8, 231 (1941).  
<sup>51</sup>J. D. Cox und G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*. Academic Press, New York (1970).  
<sup>52</sup>M. J. S. Dewar und J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 692 (1965).  
<sup>53</sup>u.a. C. A. Coulson und A. Golebiewski, *Proc. Phys. Soc.* 78, 1310 (1961).