

# Theoretische Überlegungen zur Cyclooctatetraensynthese nach Reppe

ERNST-ALBRECHT REINSCH

Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität  
Frankfurt am Main

Eingegangen am 11. März 1968

## *On the Theory of the Cyclooctatetraene Synthesis of Reppe*

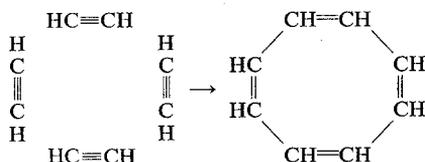
The electronic structure of a nickel(II)-acetylene complex is calculated according to the Wolfsberg-Helmholtz procedure in order to explain the catalytic action of nickel(II)-complexes in the tetramerization of acetylene. The calculations show that this action very likely arises from the partial transfer of the unpaired electrons of the nickel ion to two acetylene ligands. This transfer occurs when the appropriate ligands assume a specific geometrical position.

Die Elektronenstruktur eines Nickel(II)-Acetylen-Komplexes wird nach dem Verfahren von Wolfsberg-Helmholtz berechnet, um die katalytische Wirkung von  $Ni^{2+}$ -Komplexen bei der Tetramerisierung von Acetylen zu klären. Die Rechnungen zeigen, daß diese Wirkung wahrscheinlich auf dem teilweisen Übergang der ungepaarten Elektronen des Nickelions auf zwei Acetylen-Liganden beruht. Dieser Übergang findet statt, wenn diese Liganden eine bestimmte geometrische Lage einnehmen.

La structure électronique d'un complexe de nickel-(II)-acétylène est calculée à l'aide de la méthode Wolfsberg-Helmholtz en vue d'expliquer l'effet catalytique de complexes de  $Ni^{2+}$  dans la tétramérisation d'acétylène. D'après les calculs il semble que l'effet arrive d'une transition partielle des électrons non appariés aux ligands d'acétylène. La transition apparaît quand ces ligands sont dans une position géométrique déterminée.

## 1. Einleitung

Reppe hat bekanntlich 1948 einen vergleichsweise einfachen Zugang zu der bis dahin schwer zugänglichen Klasse der Kohlenstoffachtring-Verbindungen gefunden [1]. Bei 15–20 Atm Druck und 60–70° C wird Acetylen in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel zu Cyclooctatetraen tetramerisiert:



Als Katalysator dienen zunächst Nickel(II)-cyanid oder -rhodanid, später verschiedene organische Nickel(II)-Komplexe.

## a) Zwischenstufe

Würde die Reaktion in der Weise verlaufen, daß die Acetylenmoleküle nacheinander an das Nickel herantreten und dabei an die bereits vorhandene Kohlenstoffkette ankondensieren, so wäre zu erwarten, daß die Reaktion statt zu dem thermodynamisch instabileren Cyclooctatetraen entweder zu Polymerisationsketten oder aber zu Benzol führen würde. Schon Reppe hat deshalb vermutet, daß sich zunächst eine Zwischenstufe bildet, bei der vier Acetylenmoleküle (neben evtl. vorhandenen weiteren Liganden) lose an das Nickelion gebunden sind. Erst aus diesem Gebilde würde dann das Cyclooctatetraen entstehen.

Diese Annahme wurde durch die Arbeiten von G. N. Schrauzer bestätigt, der zeigen konnte, daß aus der Reihe von organischen Nickelkomplexen nur solche, die mindestens vier freie Plätze für weitere Liganden zur Verfügung stellen können, wirksam sind [2]. So ist z. B. das paramagnetische Nickel(II)-bis-acetylacetonat wirksam, das diamagnetische Nickel(II)-diacetyldioxim dagegen nicht. Aus der Komplexchemie ist bekannt, daß in diamagnetischen Komplexen die Liganden im allgemeinen viel fester gebunden sind als in paramagnetischen. Deshalb stehen in diamagnetischen Komplexen mit Koordinationszahl 4 nur zwei freie Plätze für weitere Liganden zur Verfügung. Ihre katalytische Unwirksamkeit spricht also für die Richtigkeit der Reppeschen Annahme.

Wenn man davon ausgeht, daß zwei Ligandenplätze von den Anionen des Katalysators besetzt bleiben, sind zwei Konformationen des Komplexes  $\text{NiX}_2 \cdot 4\text{Ac}$  möglich: die trans-Form und die von Schrauzer als aktiv angesehene cis-Form (Fig. 1). Die trans-Form dürfte zwar aus Gründen der Ladungsverteilung die thermodynamisch stabilere sein. Aber das Kalottenmodell von Cyclooctatetraen zeigt, daß es ausgeschlossen ist, innerhalb des Ringes noch ein Metallion zu plazieren. Damit scheidet die trans-Form als Zwischenstufe aus, denn sie läßt die Kontraktion des Ringes von Acetylenmolekülen zum Cyclooctatetraen nicht zu. Die cis-Form behindert diese Kontraktion weit weniger, da hier ein Abrutschen des sich bildenden Moleküls möglich sein sollte.

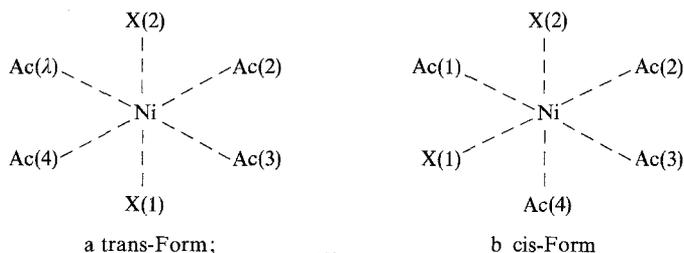
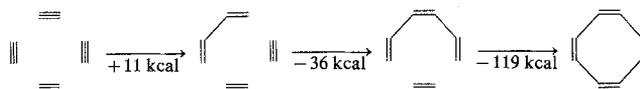


Fig. 1

## b) Fragestellung

Die Reaktion läuft bei 60–70° C, d. h. verhältnismäßig leicht, ab. (Man vergleiche dies beispielsweise mit der Trimerisierung von Acetylen zu Benzol, die 500° benötigt.) Das bedeutet, daß die oben diskutierte Zwischenstufe neben der geometrischen Präfixierung der vier Acetylenmoleküle nahe beieinander noch eine katalytische Funktion ausübt.

Schrauzer nimmt an, daß sich die vier neuen C–C-Bindungen gleichzeitig ausbilden. Andererseits ist eine absolute Synchronisation natürlich nicht zwingend. Da dies letztlich keine entscheidende Frage darstellt, für die Durchsichtigkeit der Rechnung eine gewisse Lokalisierung aber von Vorteil ist, soll im folgenden nur die Reaktion der ersten beiden Acetylenmoleküle behandelt werden. Daß die weiteren Phasen der Reaktion zunehmend unproblematischer werden, zeigt eine Energiebilanz für die folgenden Schritte:



Obwohl dieser Überschlag, der nur die Bindungsenergien<sup>1</sup> der einzelnen C–C-Bindungen berücksichtigt, sehr einfach ist, ist doch anzunehmen, daß er qualitativ das Richtige trifft, daß nämlich die Ausbildung der ersten C–C-Bindung die wesentliche Phase der Reaktion darstellt. (Rechnet man etwas genauer, nämlich mittels Bildungs- und Trennungsenergien, so ergibt sich für den ersten Schritt +20 kcal/Mol.)

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß die Aktivierung der Acetylenmoleküle durch ein Nickel-Ion auf Grund theoretischer Überlegungen sehr verständlich ist.

## 2. Rechenverfahren und Ergebnisse

Der einfachste Weg zur Beantwortung dieser Frage ist die näherungsweise Berechnung der Elektronenstruktur sowie deren Änderung, wenn die sterische Anordnung der Liganden variiert wird. Dazu wurde das Verfahren von Wolfsberg und Helmholtz [3] herangezogen. Für die Ionisierungsenergie der Valenzorbitale wurde – wie üblich – eine quadratische Abhängigkeit von der Ladung an dem betreffenden Atom angenommen. Da sich diese Ladung aber andererseits erst aus der Elektronenstruktur über eine Populationsanalyse (4) ergibt, muß man so lange iterieren, bis Ladungen und Ionisationspotentiale konsistent sind.

Behandelt wurde das System, bestehend aus

1. den acht Valenzelektronen des Ni<sup>2+</sup>,
2. den Elektronenpaaren der beiden Liganden X, die die Bindung zum Zentralatom bilden und
3. den vier  $\pi$ -Elektronenpaaren, die in den Acetylenmolekülen die auf das Zentralatom weisenden  $\pi$ -Zustände besetzen.

An Atomzustandsfunktionen wurden in die Rechnung einbezogen

1. die 4s-, 4p- und 3d-Zustände des Nickels,
2. ein sp-Hybrid für jeden Liganden X,
3. von Acetylen 1 und 4<sup>2</sup> je ein bindender  $\pi$ -Zustand, d. h. die normierte Pluskombination der beiden entsprechend orientierten 2p-Kohlenstoffzustände und

<sup>1</sup> C–C: 83, C=C: 147, C–C: 194 kcal/Mol. (L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung, S. 182. Weinheim: Verlag Chemie 1962).

<sup>2</sup> Numerierung siehe Fig. 1 b.



Das Ergebnis der Rechnung entspricht der Erwartung. Fig. 2 zeigt die Einzelteilchen-Energieniveaus sowohl der separierten Bausteine als auch des vereinigten Komplexes. Danach existieren sechs schwach bindende Zustände, die im wesentlichen aus den Ligandenzuständen und zwei  $3d$ -Zuständen des Nickels aufgebaut sind. Über ihnen liegen die übrigen  $3d$ -Zustände des Nickels, die praktisch nicht kombinieren (nicht bindende Zustände). Es folgen die ersten Liganden-lockernden Zustände, in denen  $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$  von Nickel besonders stark vertreten sind. Dies sind die beiden einfach besetzten MOs. Schließlich

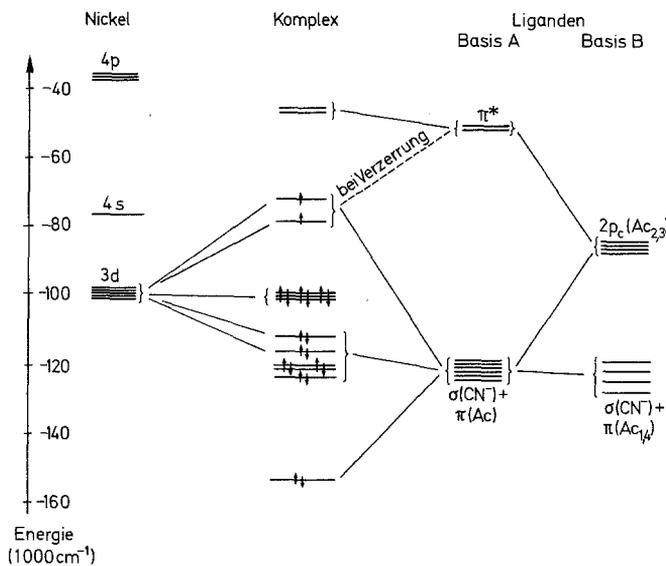


Fig. 2. Schema für die Energieniveaus im Acetylen-Nickel-Komplex. (Die Schrägstriche sollen andeuten, welche Komponenten für die jeweiligen MOs von Bedeutung sind)

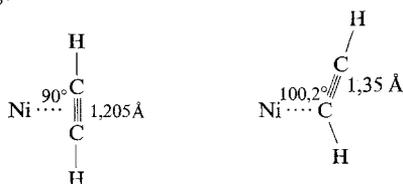
kommen die beiden ersten unbesetzten Zustände, die hauptsächlich aus den beiden in die Rechnung einbezogenen  $\pi^*$ -Zuständen von Ac(2) und Ac(3) bestehen.

Die Rechnung wurde sowohl mit Basis A als auch mit Basis B durchgeführt, um nachzuweisen, daß die Ionisierungsenergien von  $\pi_{Ac}$  und von  $2p_C$  konsistent gewählt sind. Es zeigt sich, daß bei Basis B die einzelnen  $2p_C$ -Zustände von Ac(2) und Ac(3) – wie zu erwarten – zu bindenden und lockernden  $\pi_{Ac}$ -Zuständen kombiniert erscheinen, ohne daß sich viel an der sonstigen Struktur der MOs oder deren Energien ändert.

### b) Eine verzerrte Konformation

Bindungen in  $\pi$ -Komplexen sind verhältnismäßig schwach, was man unter anderem den Raman- oder Infrarotspektren entnehmen kann. Dies gilt natürlich erst recht für ein so instabiles Exemplar wie das hier behandelte Gebilde. Man kann also mit Recht annehmen, daß die Acetylenmoleküle am Nickelkern ziemlich leicht beweglich bleiben. Es sind nun Rechnungen für schwach abgeänderte Ligandenstellungen durchgeführt worden, von denen eine zu einem interessanten

Einblick führt. In ihr nehmen nicht mehr alle Acetylenmoleküle die oben beschriebene Normalstellung ein sondern sind nach oben oder unten verschoben und leicht zurückgelegt:



Dabei ist außerdem die C–C-Bindung auf 1,35 Å gedehnt worden. Diese Dilatation sollte durchaus ohne allzu großen Energieaufwand zu erreichen sein: der Umkehrpunkt für das zweite angeregte Schwingungsniveau ist bereits 1,31 Å. Die neue räumliche Struktur des Komplexes wird in Fig. 3 gezeigt. Und zwar ist die eben beschriebene Bewegung mit Ac(2) nach oben und mit Ac(3) nach unten durchgeführt worden. Außerdem ist der Winkel zwischen ihnen von 90° auf 99,6° vergrößert worden.

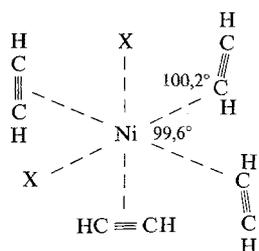


Fig. 3. Verzernte Konformation

Diese Anordnung mag zunächst reichlich willkürlich anmuten; eine Begründung, warum gerade sie gewählt wurde, wird weiter unten gegeben werden.

Die Rechnung, die in diesem Fall nur mit Basis B durchgeführt wurde, ergibt im Prinzip ähnliche Resultate wie die für die Grundkonformation. Ein wesentlicher Unterschied besteht aber darin, daß die beiden  $2p_C$ -Funktionen an den verzerrten Acetylenmolekülen nicht mehr einfach mit nahezu betragsgleichen Koeffizienten in die MOs eingehen (d. h. zu bindenden und lockernden  $\pi$ -Zuständen kombiniert erscheinen). Vielmehr ist der Nickel-nahe  $2p_C$ -Zustand in den Liganden-bindenden Zuständen stärker betont. Dieses ungleiche Gewicht der beiden  $2p_C$ -Zustände innerhalb eines Acetylenliganden ist bei den ersten Liganden-lockernden MOs noch wesentlich ausgeprägter, denn diese kombinieren viel stärker mit den unmittelbar über ihnen liegenden  $\pi_{Ac}^*$ -Zuständen. Das Resultat ist, daß das vorher dominierende Gewicht der  $3d$ -Zustände des Zentralatoms reduziert wird und die Nickel-fernen  $2p_C$ -Zustände stark hervortreten. Im Endeffekt erhalten auf diese Weise die einfach besetzten Molekülzustände, die bislang vornehmlich am Nickel lokalisiert waren, eine ganz neue Gestalt: In ihnen sind nun die eben erwähnten Nickel-fernen  $2p_C$ -Zustände stark vertreten. Die wichtigsten Koeffizienten dieser MOs sind in der Tabelle zusammengestellt.

## c) Eine Variante dieser Struktur

Dreht man die beiden verzerrten Liganden um ihre Bindung zum Zentralatom aufeinander zu (Fig. 4), so ändern sich die Koeffizienten der einfach besetzten MOs bis zu einem Drehwinkel von etwa  $60^\circ$  praktisch überhaupt nicht, weil die Nickel-fernen  $2p_C$ -Zustände, die ja dabei allein ihre Lage verändern, noch ziemlich weit voneinander entfernt sind.

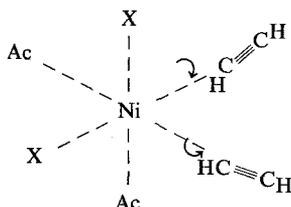


Fig. 4. Drehung zweier Liganden

Tabelle. MO-Koeffizienten der beiden einfach besetzten Zustände<sup>a</sup>

MO Räumliche Anordnung von Ac(2) und Ac(3)	Tieferer Zustand			Höherer Zustand		
	4a <sup>b</sup>	4b <sup>b</sup>	4c <sup>b</sup>	4a <sup>b</sup>	4b <sup>b</sup>	4c <sup>b</sup>
$d_{z^2}$	+0,141	+0,279	+0,165	-0,649	-0,468	-0,606
$d_{x^2-y^2}$	+0,737	+0,552	+0,551	+0,157	+0,274	+0,116
CN(2)	-0,074	-0,053	-0,025	+0,366	+0,372	+0,366
CN(1)	-0,223	-0,154	-0,136	-0,292	-0,323	-0,293
Ac(1)	+0,433	+0,390	+0,342	-0,177	-0,051	-0,214
Ac(2) Ni-nah <sup>c</sup>	-0,218	-0,049	-0,179	-0,338	-0,159	-0,043
Ac(2) Ni-fern <sup>c</sup>	-0,232	-0,243	-0,394	-0,247	-0,634	-0,554
Ac(3) Ni-nah <sup>c</sup>	+0,350	+0,143	+0,187	-0,095	+0,105	+0,018
Ac(3) Ni-fern <sup>c</sup>	+0,354	+0,621	+0,611	-0,196	-0,216	-0,214
Ac(4)	-0,099	-0,277	-0,185	+0,504	+0,298	+0,386

<sup>a</sup> Die Koeffizienten der weniger wichtigen Atomzustände (Ni-4s, -4p und -3d( $\tau$ )) sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden. Die Nummern in Klammern nach den Liganden beziehen sich auf Fig. 1 b.

<sup>b</sup> Konformationen, beschrieben in den Abschnitten 4 a, 4 b, 4 c.

<sup>c</sup> Die Bezeichnungen Ni-nah und Ni-fern haben nur für die Konformationen 4 b und 4 c Bedeutung.

### 3. Die Ausbildung der neuen C—C-Bindung

Auf Grund der berechneten Elektronenstruktur ist es nun verständlich, daß es zu einer Bindungsbildung zwischen zwei Acetylenmolekülen kommen kann. Wenn nämlich zwei benachbarte Acetylenliganden im Verlauf ihrer Schwingungen in eine geometrische Lage kommen, die der in Fig. 3 oder 4 gezeigten ähnlich ist, sind die ungepaarten Elektronen nicht mehr am Nickel sondern überwiegend an den beiden Nickel-fernen Kohlenstoffatomen lokalisiert. Führt man die Drehung, die von der in Fig. 3 gezeigten Stellung zu der in Fig. 4 wiedergegebenen

führt, um weitere  $30^\circ$  aus, so kommen die Liganden Ac(2) und Ac(3) in die  $xy$ -Ebene zu liegen (Fig. 5). Die vier Kohlenstoffatome befinden sich dann in genau der gleichen Anordnung wie im *cis*-Butadien. Das war der Grund, warum gerade die in Abschnitt 4b beschriebene Struktur gewählt worden war.

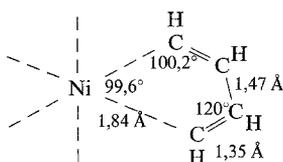


Fig. 5. Liganden nach Bindungsbildung

Es erscheint plausibel, daß sich nun infolge der relativ hohen Spindichte an den beiden mittleren Kohlenstoffatomen zwischen ihnen eine neue C-C-Bindung ausbilden kann. Damit wäre die erste Stufe im Reaktionsablauf erreicht; alle weiteren Schritte sollten leichter ablaufen, wie eingangs erläutert wurde. Die Frage nach dem Grund der Aktivierung der Acetylenmoleküle im Nickelkomplex, wie er als Zwischenstufe in Betracht kommt, hat damit – wenigstens im Rahmen dieses Modells – eine gewisse Antwort gefunden.

Die skizzierten Überlegungen basieren auf der Elektronenkonfiguration  $d^8$  und können auf andere Konfigurationen nicht ohne weiteres übertragen werden, weil dort diejenigen Zustände, auf die es in diesem Rahmen ankommt, unbesetzt oder doppelt besetzt sind.  $d^8$  liegt in der dritten Periode bei den Ionen  $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^+$  und  $\text{Fe}^0$  vor, von denen in Lösung nur  $\text{Ni}^{2+}$  ausreichend stabil ist, um für die beschriebene Rolle in Frage zu kommen. Elemente höherer Perioden dürften wegen ihres größeren Atomradius aus sterischen Gründen ausscheiden.

Die Tatsache, daß gerade  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen bei der Acetylentetramerisierung eine so hervorragende katalytische Wirkung entfalten, findet auf diese Weise eine zwanglose Erklärung. Dies schließt natürlich andere Mechanismen bei ähnlichen Reaktionen nicht aus. Beispielsweise ist bekannt, daß die Di-, Tri- und Tetramerisierung von Acetylen (zu Vinylacetylen und längeren Ketten) durch  $\text{Cu(I)-Cl/NH}_4\text{Cl}$  [5], die Tri- und Tetramerisierung (zu Benzol und Styrol) mit Hilfe von Nickel-carbonyl-phosphinen [6] oder Nickel-bis-acrylnitril [7] katalysiert wird.

In letzterem Fall entstehen übrigens neben anderen Produkten auch kleine Mengen Cyclooctatetraen. Es handelt sich in all diesen Fällen wahrscheinlich um tetraedrische Komplexe als aktive Stufen, die sich von der Konfiguration  $d^{10}$  am Zentralatom herleiten und die diamagnetisch sind. Das zeigt, daß auch andere Wege für Acetylenpolymerisationen existieren.

Herrn Professor Dr. H. Hartmann möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, sein reges Interesse für sie und für seine häufigen Diskussionen danken. Auch Herr Priv.-Doz. Dr. Karl Hensen und Herr Dipl.-Chem. E. Schwarz haben mit ihrer Bereitschaft, auftretende Probleme zu erörtern, wesentliche Beiträge geleistet, für die ich ihnen dankbar bin. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die notwendigen finanziellen Mittel für die Rechnungen, die im DRZ in Darmstadt durchgeführt worden sind, zur Verfügung gestellt.

## Anhang

### 1. Zustandsfunktionen

Es wurden Slaterfunktionen mit ganzzahligen  $r$ -Potenzen

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N}} Y_l^m r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

gewählt. Die Exponenten  $\zeta$  in den Ligandenfunktionen sind an SCF-Funktionen für Kohlenstoff von Clementi [8] justiert worden:

$$\zeta_s = 1,6083; \quad \zeta_p = 1,5679.$$

Da das Wolfsberg-Helmholtz-Verfahren im wesentlichen auf den Überlappungsintegralen aufbaut, wurden die Exponenten der Nickel-Funktionen nicht analog justiert sondern deren Überlappungsintegrale. Und zwar wurden die  $\sigma$ -Überlappungsintegrale mit den  $2p_C$ -Funktionen der Liganden möglichst gut an die entsprechenden Werte der Nickel-SCF-Funktionen [9] angepaßt. Im Fall der  $3d$ -Funktionen werden dann die übrigen Überlappungsintegrale (solche mit  $2s$ -Liganden-Funktionen sowie  $\pi$ -Integrale) bis zu 10% zu klein und die für die  $4s$ -Funktionen etwa 5% zu groß. Solche Abweichungen sind für Rechnungen der gewählten Form tragbar. Auf diesem Wege ergibt sich

$$\zeta_{3d} = 3,07 \quad \text{und} \quad \zeta_{4s} = 1,39.$$

Für die  $4p$ -Funktionen wurden die gleichen Werte wie für die  $4s$ -Funktionen verwendet (vgl. dazu [10]).

Für die Wellenfunktionen der einsamen Elektronenpaare am Cyanidkohlenstoff wurde ein  $sp$ -Hybrid

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2s} + \psi_{2p})$$

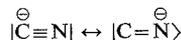
angesetzt. Bei den Strukturen 4b und 4c, wo der NiCC-Winkel statt  $90^\circ$   $100,2^\circ$  beträgt, wurde der Zustand am Nickel-nahen Kohlenstoffatom ein Hybrid mit entsprechendem Bindungswinkel verwendet:

$$\psi = 0,1790\psi_{2s} + 0,9838\psi_{2p}.$$

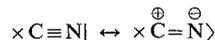
### 2. Ionisationspotentiale (alle Werte in $1000 \text{ cm}^{-1}$ )

Für *Nickel* wurden die Valence Orbital Ionization Potentials (VOIP) von Basch, Viste und Gray [11] verwendet. Dabei wird das Ionisationspotential als ein Polynom 2. Grades in  $q$ , der Ladung an dem betreffenden Atom, angesetzt. Es ist für jedes Valenzorbital verschieden und hängt außerdem noch von der Elektronenkonfiguration ab (vgl. auch [12]).

Für das  $sp$ -Hybrid am *Cyanidkohlenstoff* lassen sich die Werte nicht unmittelbar aus den oben genannten Tabellen entnehmen. Der Koeffizient des  $q^2$ -Terms liegt für alle in Frage kommenden Zustände und Konfigurationen des Kohlenstoffs zwischen 27,78 und 28,03 und wurde deshalb einfach gleich 28,0 gesetzt. Zur Bestimmung der beiden anderen Koeffizienten benötigt man die erste und zweite Ionisierungsenergie des  $sp$ -Hybrids. Sie sind, da die experimentellen Werte nicht bekannt sind, aus den VOIP-Werten auf einfache Weise abgeschätzt worden. Dazu legt man für die erste Ionisierungsenergie die mesomeren Grenzformen



zugrunde, die die Konfigurationen  $s^{1,5}p^{3,5}$ , bzw.  $s^{1,5}p^{2,5}$  am Kohlenstoff besitzen. Man mittelt dann über die VOIPs für  $s^2p^3$ ,  $sp^4$ ,  $s^2p^2$  und  $sp^3$  und außerdem jeweils über  $s$ - und  $p$ -Ionisierung, wobei sich etwa 85 ergibt. Für die zweite Ionisierungsenergie kann man von



ausgehen und sonst analog verfahren. Fehlende Daten müssen interpoliert werden. Man erhält etwa 180.

Das Verfahren ist natürlich roh. Es ist dabei aber zu bedenken, daß diese Werte letzten Endes nur den Ladungsabfluß von den Liganden X regeln, was die hier diskutierte Frage nur indirekt berührt. Die Reaktion verläuft ja mit den verschiedensten Liganden X, was beweist, daß deren Ionisationspotential keine kritische Größe sein kann. Das kann man auch durch Rechnung bestätigen, indem man die Ionisationspotentiale variiert. Solche Versuche zeigen, daß die Ergebnisse nur geringfügig und die wesentlichen Aussagen gar nicht geändert werden.

Es verbleiben die entsprechenden Zahlen für die bindenden und lockernden  $\pi$ -Zustände am Acetylen, bzw. die  $2p_C$ -Zustände bei Verwendung von Basis B. Hier muß man etwas sorgfältiger vorgehen, weil erstens infolge der wahlweisen Verwendung von  $\pi$ - oder  $2p$ -Zuständen die Werte konsistent sein müssen und weil zweitens die Fragestellung gerade diese Zustände betrifft.

Für die  $\pi$ -Zustände des Acetylen ist der experimentelle Wert für die erste Ionisierungsenergie bekannt (92,06, [13]) und eine Überschlagsrechnung für die zweite liefert 240. Damit lassen sich, wenn der  $q^2$ -Koeffizient wieder gleich 28,0 gesetzt wird, die beiden übrigen Koeffizienten bestimmen. Auch hier ist der Wert für die 2. Ionisierungsenergie nicht sicher. Da sich in den Resultaten die Ladung am Acetylen nicht allzu stark von Null unterscheidet, beeinflußt er die Rechnung aber nicht sehr. Vorsichtshalber wurde das auch in diesem Fall durch Variieren nachgeprüft.

Für die  $2p_C$ -Zustände ist das VOIP gegeben [11]. Berechnet man damit unter der Voraussetzung  $q=0$ , und zwar ebenfalls nach Wolfsberg-Helmholtz, die Ionisierungsenergie von Acetylen, so erhält man 107 statt 92,06. Der Zusammenhang von  $\epsilon_\pi$ ,  $\epsilon_{\pi^*}$  und  $\epsilon_{2p}$  in diesem Rahmen ist

$$\epsilon_\pi = \epsilon_{2p} \frac{1 + \kappa S}{1 + S} = 1,224 \epsilon_{2p}$$

$$\epsilon_{\pi^*} = \epsilon_{2p} \frac{1 - \kappa S}{1 - S} = 0,526 \epsilon_{2p}$$

Berechnet man aber mit dem richtigen Wert für  $\epsilon_\pi$  umgekehrt  $\epsilon_{2p}$ , so ergibt sich 75,2 (und für  $\epsilon_{\pi^*}$  39,56). Man muß offenbar berücksichtigen, daß die einer Doppel- oder Dreifachbindung benachbarte C-H-Bindung in der Richtung  $C^{\delta-}-H^{\delta+}$  polarisiert ist und also der Kohlenstoff vom  $\sigma$ -Gerüst her einen Überschub negativer Ladung besitzt, und zwar ergibt sich mit dem Wert 75,2 und der VOIP-Formel  $q' = -0,107e$  für den Acetylenkohlenstoff. Bei Berechnung der Ionisierungsenergie von  $2p_C$ -Zuständen an Acetylenkohlenstoff wurde deshalb immer diese Ladung zu der vom behandelten Elektronensystem herrührenden addiert.

Für die hybridisierten Zustände  $c_s \psi_s + c_p \psi_p$  wurde

$$IP_{\text{Hybrid}} = c_s^2 IP_s + c_p^2 IP_p$$

verwendet.

Die  $\pi^*$ -Zustände (bei Basis A) gehen praktisch nicht in die besetzten Zustände ein, weil sie in bezug auf die Energie ziemlich hoch liegen, so daß die zugehörigen Ionisierungsenergien keine sonderlich kritische Größen sind. Für  $q=0$  wurde deshalb einfach der oben berechnete Wert von 39,56 angenommen und für die  $q$ -Abhängigkeit

$$IP_{\pi^*}(q) = \frac{IP_{\pi^*}(q=0)}{IP_\pi(q=0)} IP_\pi(q) = \frac{39,56}{92,06} IP_\pi$$

### 3. Der Wolfsberg-Helmholtz-Parameter

Für ihn wurde ein Wert von 1,85 angenommen, was im üblichen Rahmen liegt. In Testrechnungen wurde er zwischen 1,60 und 2,00 variiert, ohne daß die wesentlichen Resultate beeinflußt worden wären.

## Literatur

1. Reppe, W., O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel: Liebigs Ann. Chem. **560**, 1 (1948); vgl. auch J. W. Reppe, Acetylen Chemistry. New York: C. A. Meyer & Co 1949.
2. Schrauzer, G. N.: (insbes.) Angew. Chemie **76**, 28 (1964).
3. Wolfsberg, M., and L. Helmholtz: J. chem. Physics **20**, 837 (1952).
4. Mulliken, R. S.: J. chem. Physics **23**, 1833 (1955).

5. Nieuwland, J. A., W. S. Calcott, F. B. Downing, and A. S. Carter: *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 4197 (1931).
6. Reppe, W., u. W. J. Schweckendiek: *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 104 (1948).
7. Schrauzer, G. N.: *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5310 (1959).
8. Clementi, E., and D. L. Raimondi: *J. chem. Physics* **38**, 2686 (1963).
9. Watson, R. E.: *Physic. Rev.* **119**, 1934 (1960).
10. Zerner, M., and M. Gouterman: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **4**, 44 (1966).
11. Basch, H., A. Viste, and H. B. Gray: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **3**, 458 (1965).
12. Ballhausen, C. J., and H. B. Gray: *Molecular orbital theory*, p. 125. New York: W. A. Benjamin Inc. 1964.
13. Al Joboury, M. I., and D. W. Turner: *J. chem. Soc. (London)* **1964**, 4434.

Dr. Ernst-Albrecht Reinsch  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
6000 Frankfurt am Main 1, Robert-Mayer-Str. 11