

Behandlung der Strukturen 3atomiger Dublett- und Triplett-Radikale auf der Grundlage von Slater-Exponenten

Paul Machmer
Stuttgart

Received March 4, 1974/May 9, 1974

Slater-Exponents as a Guide to the Structures of Triatomic Doublet and Triplet State Radicals

The sequence of the atoms M, Q, and R in neutral triatomic radicals of formula MQR is discussed in terms of the Slater-exponent $(Z-s)/n^*$ of the atoms involved. It is shown that the atom with the relatively smallest numerical value of $(Z-s)/n^*$ occupies the central position. This result is supplemented by Walsh's rule (linearity or nonlinearity of the radicals under consideration) and *vice versa*.

Key words: Walsh's Rule – Triatomic radicals, atomic sequence in ~

1. Einleitung

Obwohl die Reihenfolge der Atome in einem Molekül meistens experimentell eindeutig feststellbar ist, tritt dennoch gelegentlich der Fall ein, daß von der Theorie her Aussagen gemacht werden müssen, da die einschlägigen experimentellen Methoden nicht zur Anwendung gebracht werden können. Beispielsweise können über die chemische Zusammensetzung und das Kerngerüst gewisser Dublett- und Triplett-Radikale, die in bestrahlten diamagnetischen Festkörpern nachweisbar sind, nur mehr oder weniger plausible Vermutungen angestellt werden. Dementsprechend vielfältig sind die Strukturvorschläge für derartige paramagnetische Zentren, ohne daß sich eine sichere experimentelle Entscheidung zwischen kontroversen Anschauungen herbeiführen läßt; denselben Schwierigkeiten begegnet man bei bestimmten Radikationen, die als Molekülfragmente im Massenspektrometer auftreten und deren Struktur keineswegs evident ist, zumal wenn Umordnungen einzelner Atome oder Ionen kurz nach dem Elektronenstoß nicht ausgeschlossen werden können. Für die Diskussion der angedeuteten Problemstellungen ist die Elektronegativität von Interesse. So wurde zum Beispiel die terminale Position des Fluoratoms in FO_2^{\cdot} mit seiner Elektronegativität, $\chi(F)$, plausibel gemacht [1]. Anhand des Radikals N–C–S überzeugt man sich jedoch, daß wegen $\chi(\text{C})=2.5$ [2] und $\chi(\text{S})=2.5$ [2] die Elektronegativität kein eindeutiges Kriterium für die Reihenfolge der Atome im Radikal N–C–S ist. Hier dürfte nun ein heuristisches Verfahren weiterführen, das an den in Slater-Funktionen eingeführten Exponenten [3] $Z-s/n^*$ anknüpft und unter de-

finierten Bedingungen gestattet, unter mehreren denkbaren Formulierungen diejenige Struktur zu identifizieren, die der Kernkonfiguration des energetisch stabilsten Molekülzustandes entspricht. Die Zuverlässigkeit dieser phänomenologischen Regel wird an 11 neutralen 3atomigen Radikalen bekannter Struktur, darunter N-C-S, demonstriert.

2. Die Hypothese

Slater-Funktionen enthalten als Exponenten u.a. auch den Ausdruck [3]

$$\alpha \equiv (Z - s)/n^* \quad (1)$$

der für jeden Zustand eines Atoms eine charakteristische Größe ist. In (1) bedeuten:

Z = Kernladungszahl,

s = Abschirmkonstante,

n^* = effektive Hauptquantenzahl.

Um den Bedenken, die gegen den Begriff der „effektiven Hauptquantenzahl n^* “ erhoben werden können, Rechnung zu tragen, berücksichtigen wir nur die Slater-Exponenten der Elemente der 2. (Li-Ne) und 3. Periode (Na-Ar), da für diese noch [3]

$$n^* = n \quad (2)$$

gilt (n = wahre Hauptquantenzahl; bezüglich des Wasserstoffs s. S. 4). Die folgenden Überlegungen basieren also ausschließlich auf den Zahlenwerten für den Ausdruck

$$\beta \equiv (Z - s)/n. \quad (3)$$

Damit ist zugleich sichergestellt, daß mit möglichst exakten Zahlenwerten argumentiert wird, denn die nicht ohne eine gewisse Willkür [3] ausgewählten Werte für die „effektive Hauptquantenzahl n^* “ dürften auch die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Slater-Exponenten ungünstig beeinflussen. Die in Tab. 1 aufgeführten Slater-Exponenten wurden von Clementi und Raimondi [4] berechnet.

Tabelle 1. Slater-Exponenten $\beta \equiv (Z - s)/n$ [4] ausgewählter neutraler Atome, die sich im Grundzustand befinden








Atom	Elektronenkonfiguration	$\beta \equiv (Z - s)/n$ [4]
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	1.21
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	1.56
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	1.91
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	2.22
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	2.55
P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	1.62
S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	1.82
Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	2.03

Die zu prüfende Hypothese lautet nun, daß die Strukturen 3atomiger neutraler Radikale als Korrelat die Slater-Exponenten derjenigen Atome besitzen, aus denen sich die Radikale konstituieren. Um einen Einblick in die vermutete Regel zu erhalten, verfahren wir induktiv und vergleichen die experimentellen Strukturdaten mit den relevanten Slater-Exponenten. In Tab. 2 sind also den Kerngerüsten 3atomiger heteronuklearer Radikale die Zahlenwerte für

$$\beta \equiv (Z - s)/n$$

gegenübergestellt, um die Erkennung eines durchgehenden „pattern“ zu erleichtern.

Tabelle 2. Vergleich der Slater-Exponenten mit der Reihenfolge der Atome in ausgewählten Radikalen

Radikal	Grundzustand	Slater-Exponenten der relevanten Atome		
	2B_1	2.22 (O)	... (Cl)	2.03 ... 2.22 (O)
	2B_1	2.55 (F)	... (N)	1.91 ... 2.55 (F)
 [5]	2B_1	2.55 (F)	... (P)	1.62 ... 2.55 (F)
 [6]	2B_1	2.03 (Cl)	... (P)	1.62 ... 2.03 (Cl)
	2A_1	2.22 (O)	... (N)	1.91 ... 2.22 (O)
 [7]	2A_1	2.55 (F)	... (B)	1.21 ... 2.55 (F)
 [8]	2A_1	2.55 (F)	... (C)	1.56 ... 2.22 (O)
N-C-O	${}^2\Pi$	1.91 (N)	... (C)	1.56 ... 2.22 (O)
N-C-S [9]	${}^2\Pi$	1.91 (N)	... (C)	1.56 ... 1.82 (S)
O-B-O [10]	${}^2\Pi$	2.22 (O)	... (B)	1.21 ... 2.22 (O)
C-C-O [11]	${}^3\Sigma$	1.56 (C)	... (C)	1.56 ... 2.22 (O)

Wie die genauere Durchsicht der Tab. 2 zeigt, ist

$$\frac{\beta_{\text{terminal}}}{\beta_{\text{zentral}}} \geq 1. \quad (4)$$

β_{terminal} = Slater-Exponent der terminalen Atome in M–Q–R,

β_{zentral} = Slater-Exponent des Zentralatoms Q.

Die in Tab. 2 zusammengestellten experimentellen Befunde sprechen dafür, daß das Atom mit dem relativ kleinsten Slater-Exponenten als Zentralatom fungiert; eine Differenzierung zwischen linearen und gewinkelten Radikalen ist anhand der Slater-Exponenten nicht möglich. Dies leistet jedoch die Regel von Walsh [12, 13], in der die Summe der Valenzelektronen der drei Atome M, Q und R mit der Gestalt des Radikals M–Q–R in Beziehung gesetzt wird. Gemäß der Regel von Walsh [12, 13] ist ein Molekül der Zusammensetzung M–Q–R bzw. M–M–R linear, wenn die Summe der Valenzelektronen < 17 oder > 21 ist; bei 17 bis 21 Valenzelektronen sollte M–Q–R bzw. M–M–R gewinkelt sein. Der Nachteil dieser Methode [12, 13] besteht darin, daß Informationen über die Reihenfolge der Atome M, Q und R auf diese Weise nicht zu gewinnen sind. Wie bereits ausgeführt, ist dies jedoch auf der Basis von Slater-Exponenten möglich. Die Aussagen der beiden Regeln können also einander in wesentlichen Punkten ergänzen; Voraussetzung dafür ist die kritische Einschätzung ihrer Leistungsfähigkeit. Diese Aufforderung zu einer kritischen Einstellung ist schon deshalb geboten, weil Walsh im Verfolg seines Gedankenganges dazu geführt wurde, für $\text{CH}_3\cdot$ die unzutreffende pyramidale Struktur anzunehmen; der Erfolg in den meisten anderen Fällen bleibt davon unberührt.

3. Gültigkeitsbereich

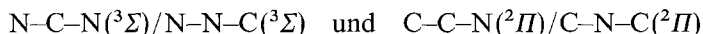
Bedingung für die Anwendung der Regel über die Reihenfolge der Atome ist die Erfüllung folgender Voraussetzungen:

1. M–Q–R = neutrales Dublett- oder Triplett-Radikal.
2. $M \neq Q \neq R \neq$ Wasserstoff (oder Deuterium bzw. Tritium).

Radikale, die Wasserstoffatome enthalten, können nicht unter die angegebene Regel subsumiert werden; dieses Faktum ist nicht ganz unerwartet, da wegen der Elektronenstruktur des Wasserstoffatoms die Abschirmkonstante s entfällt. Dieser Parameter ist aber ein integrierender Bestandteil des Slater-Exponenten.

3. M, Q, R \equiv Atome der Elemente der 2. und 3. Periode; die Gründe, die zu dieser Beschränkung zwingen, wurden auf S. 2 erläutert.

Die Anwendung der Regel auf die Isomerenpaare



muß solange zurückgestellt werden, bis anhand zusätzlicher Kriterien – eventuell thermodynamischer Art – geklärt werden kann, welches Isomere unter die Regel

fällt. Diese Schwierigkeit besteht bei $\text{O} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ nicht, da ClOO nur formal dessen Isomeres ist. In Wirklichkeit [14] besteht ClOO aus einem Chloratom

und einem Sauerstoffmolekül: die Bindung zwischen diesen beiden Spezies ist so schwach (≈ 8 kcal/Mol), daß der Zusammenhalt nur in einer kristallinen Matrix und bei Temperaturen $< 20^\circ\text{K}$ [14] gewährleistet ist. Auch in FOO ist das Fluoratom nur schwach an das Sauerstoffmolekül gebunden [15]. LiO_2 ist als die ionogene Verbindung $\text{Li}^+ \text{O}_2^-$ aufzufassen. Abgesehen von den beiden noch nicht entschiedenen Fällen von Isomerie ist dem Verfasser keine Ausnahme von der aufgezeigten Regel bekannt, nachdem nachgewiesen wurde [16], daß Angaben über C–N–O nicht zutreffen [17].

Obwohl die Regel auf viele 3atomige diamagnetische Moleküle¹ anwendbar

ist, darf dennoch nicht übersehen werden, daß $\text{Cl} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ aus ihr herausfällt; offensichtlich stoßen wir auf die Grenzen ihrer Gültigkeit bei Molekülen, deren Elektronengrundzustand ein Singulett ist.

4. Anwendung

Abschließend soll die Regel versuchsweise auf 3atomige heteronukleare Radikale angewendet werden, deren Strukturen experimentell nicht untersucht wurden; dazu gehören 3 Radikalspezies der mutmaßlichen Zusammensetzung S_2Cl , ClCO und NCl_2 .

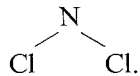
a) S_2Cl : Wenn das in *loc.cit.* [18] postulierte Radikal die Zusammensetzung S_2Cl hat, läßt sich den Slater-Exponenten für Schwefel (1.82) und Chlor (2.03) der Hinweis entnehmen, daß ein Schwefelatom die zentrale Position in S_2Cl einnehmen sollte. Die Summe der Valenzelektronen beträgt 19; demgemäß sollte S_2Cl gewinkelt sein [12, 13]. Für S_2Cl wird also folgendes Molekülmodell zur

Diskussion gestellt: $\text{Cl} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{S} \end{array}$.

b) ClCO : Wenn tatsächlich dem in *loc.cit.* [19] beschriebenen Radikal die Formel ClCO zukommt, dann sollte das Kohlenstoffatom aufgrund seines relativ kleinsten Slater-Exponenten (1.56) als Zentralatom fungieren. Da in ClCO insgesamt 17 Valenzelektronen vorhanden sind, sollte ClCO gewinkelt sein [12, 13].

Daraus ergibt sich folgender Strukturvorschlag: $\text{Cl} \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{O} \end{array}$.

c) NCl_2 : Wenn ein in *loc.cit.* [20] diskutiertes Radikal aus zwei Chloratomen und aus einem Stickstoffatom besteht, dann sollte das N-Atom wegen seines im Vergleich mit Cl kleineren Slater-Exponenten das Zentralatom sein. Nach Walsh [12, 13] sollten die 19 Valenzelektronen des NCl_2 zu einem gewinkelten Molekül führen. Demnach ist für NCl_2 folgende Struktur in Betracht zu ziehen:



¹ Z. B.: N–S, N–S, O–N, O–N, N–N–O, S–S, O–S, Cl–S, S–C–S, S–C–O, O–C–O, F–C–N, Cl–C–N, F–C, Cl–C, F–C, F–O, F–Si.

Eine mathematisch-deduktive Begründung der angegebenen Regel erscheint wegen des komplexen Mehrkörperproblems, das ihr zugrunde liegt, wenig aussichtsreich. Es läßt sich jedoch am Spezialfall von Radikalen, die nur Atome enthalten, die in derselben Periode stehen, plausibel machen, daß die Coulombsche Abstoßung⁻ zwischen den Kernen am geringsten ist, wenn die beiden Atome mit den größeren Slater-Exponenten die terminalen Positionen in M–Q–R einnehmen. Natürlich kann nur der sich künftig wiederholende Erfolg erweisen, ob die vorgetragene These berechtigt ist. Erst dann dürfte es sinnvoll sein, die Frage zu prüfen, ob auch Santrys und Segals [21] Orbital-Exponenten ein Korrelat der Molekülstruktur sind. Aus den angeführten Beispielen dürfte jedoch bereits jetzt ersichtlich sein, daß sich eine Möglichkeit abzeichnet, das Problem der Atom-anordnung in 3atomigen Radikalen durch Betrachtung der Slater-Exponenten zu fördern. Es besteht die Absicht, bei gegebener Gelegenheit die vorgetragenen Überlegungen durch Modellrechnungen nach dem CNDO-Verfahren (Complete Neglect of Differential Overlap) zu stützen und zu ergänzen.

Literatur

1. Bower, H.J., Symons, M.C.R., Tinling, D.J.A.: In: Kaiser, E.T., Kevan, L. (Eds.): Radical ions, p. 435. New York-London-Sydney: Interscience Publishers 1968
2. Pauling, L.: Die Natur der chemischen Bindung, 2. Aufl., p. 89. Weinheim: Verlag Chemie 1964
3. Slater, J.C.: Phys. Rev. **36**, 57 (1930)
4. Clementi, E., Raimondi, D.L.: J. Chem. Phys. **38**, 2687 (1963)
5. Wei, M.S., Current, J.R., Gendell, J.: J. Chem. Phys. **52**, 1592 (1970)
6. Andrews, L., Frederick, D.L.: J. Phys. Chem. **73**, 2774 (1969)
7. Nelson, W., Gordy, W.: J. Chem. Phys. **51**, 4710 (1969)
8. Milligan, D.E., Jacox, M.E., Bass, A.M., Comeford, J.J., Mann, D.E.: J. Chem. Phys. **42**, 3187 (1965)
9. Dixon, R.N., Ramsay, D.A.: Can. J. Phys. **46**, 2619 (1968)
10. Johns, J.W.: Can. J. Phys. **39**, 1738 (1961)
11. Jacox, M.E., Milligan, D.E., Moll, N.G., Thompson, W.E.: J. Chem. Phys. **43**, 3734 (1965)
12. Walsh, A.D.: J. Chem. Soc. (London) 2266 (1953)
13. Takahata, Y., Schnuelle, G.W., Parr, R.G.: J. Am. Chem. Soc. **93**, 784 (1971)
14. Arkell, A., Schwager, I.: J. Am. Chem. Soc. **89**, 5999 (1967)
15. Spratley, R.D., Turner, J.J., Pimentel, G.C.: J. Chem. Phys. **44**, 2063 (1966)
16. Herzberg, G., Travis, D.N.: Nature (London) **204**, 988 (1964)
17. McGrath, W.D., Morrow, T.: Nature (London) **203**, 619 (1964)
18. McGrath, W.D.: J. Chem. Phys. **33**, 297 (1960)
19. Adrian, F.J., Cochran, E.L., Bowers, V.A.: J. Chem. Phys. **56**, 6251 (1972)
20. Clark, T.C., Clyne, M.A.: Trans. Faraday Soc. **65**, 2994 (1969)
21. Santry, D.P., Segal, G.A.: J. Chem. Phys. **47**, 160 (1967)

Dr. Paul Machmer
D-7000 Stuttgart 1
Roetestraße 57
Bundesrepublik Deutschland