

Das Dreizentrenintegral wurde ausreichend abgeschätzt und p variiert. Die damit erhaltenen E -Werte nach (26) sind ebenfalls in Abb. 1 graphisch dargestellt. Als Bindungsenergie ergibt sich etwa $-1,95$ eV bei einem Kernabstand von $2,3$ at. E., während die entsprechenden Werte für $E_\infty = -1,75$ eV und $R = 2,6$ at. E. betragen. Für E_0 tritt noch keine Bindung auf. Die wirklichen Werte für H_2^+ sind $-2,78$ eV und $2,0$ at. E.

Für H_2 wurde der Ansatz (27) verwendet

$$\Omega = \frac{\Phi + p \psi}{1 + p} \quad (27)$$

mit

$$\Phi = \frac{\lambda^3}{\pi} e^{-\lambda(r_{c1} + r_{c2})}, \quad \psi = \frac{e^{-(r_{a1} + r_{b2})} + e^{-(r_{a2} + r_{b1})}}{\pi \sqrt{2(1 + S^2)}},$$

$$\lambda = 1,70.$$

Der HAMILTON-Operator wurde in folgender Weise zerlegt

$$H_\infty = -\frac{1}{2} A_1 - \frac{1}{2} A_2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}}$$

bzw. $-\frac{1}{2} A_1 - \frac{1}{2} A_2 - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}},$

$$V_\infty = -\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \quad \text{bzw.} \quad -\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}}, \quad (28)$$

$$H_0 = -\frac{1}{2} A_1 - \frac{1}{2} A_2 - \frac{2}{r_{c1}} - \frac{2}{r_{c2}} + \frac{1}{r_{12}},$$

$$V_0 = \frac{2}{r_{c1}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{2}{r_{c2}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}}.$$

Damit ergab sich dann (s. Abb. 2)

$$\tilde{E} = \frac{E_0 + 2 p E_M + p^2 E_\infty}{1 + 2 M p + p^2} \quad (29)$$

mit

$$E_\infty = -1,0 + \frac{C + A}{1 + S^2},$$

$$E_0 = -2,903 + 4 \lambda \left\{ 1 - \frac{g(0, R \lambda)}{g(2 \lambda R, 0)} \right\},$$

$$E_M = -2,903 M + \sqrt{\frac{2}{1 + S^2}} \lambda^3 \left(\frac{R \lambda}{2} \right)^3 f \left(\frac{R \lambda}{2}, \frac{R}{2} \right) \cdot \left\{ \frac{R^2}{2} g \left(\frac{R \lambda}{2}, \frac{R}{2} \right) - G \right\},$$

$$G = \frac{R^5}{32} f \left(\frac{R \lambda}{2}, \frac{R}{2} \right) \left\{ \lambda^3 g(0, R \lambda) + 4 g(0, 2 R) \right\},$$

wobei

$$C = -\{R^2[g(2 R, 2 R) + g(0, 2 R)] + R^3 f(2 R, 2 R)\},$$

$$A = R^5 [a(R, R, R, R) - 2 g(R, R) f(R, R)],$$

$$a(R, R, R, R) = \int e^{-(r_{a1} + r_{b1} + r_{a2} + r_{b2}) r_{12}} d\tau_1 d\tau_2, \quad (30)$$

$$M = \sqrt{\frac{2}{1 + S^2}} \lambda^3 (R/2)^6 [f(R \lambda/2, R/2)]^2$$

und

$$W_0 = -2,903 \quad (\text{Heliumenergie}),$$

$$W_\infty = -1,000 \quad (2 \times \text{Wasserstoffenergie})$$

bedeuten.

Nach Variation von p erhält man im Minimum der Bindungsenergie $-4,71$ eV bei einem Kernabstand von $R = 1,466$ at. E. E_∞ allein liefert nur $-4,35$ eV und $1,40$ at. E.³ Die wirklichen Werte betragen $-4,72$ eV und $1,40$ at. E.

Frau I. FUNKE danke ich herzlich für die hierzu durchgeführten Rechnungen.

Zur Komplanarität aromatischer Verbindungen*

Von H. PREUSS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **12 a**, 603—608 [1957]; eingegangen am 6. Juni 1957)

Mit Hilfe des sogenannten Näherungsverfahrens werden in Näherung die Winkelabhängigkeiten der Torsionsenergien von π -Elektronensystemen bei der offenen Kohlenstoffkette, beim Triphenylmethyl und beim Diphenylmethyl abgeschätzt. Während sich in dieser Form der Näherung bei der Kohlenstoffkette eine reine Cosinus-Abhängigkeit ergeben kann, ist der Zusammenhang zwischen Resonanzenergie und Torsionswinkel bei den Radikalen komplizierter und zeigt, daß eine Verdrehung der Phenyle bis etwa 40° die Resonanzenergie um rund 32%, beim Triphenylmethyl um etwa 30% vermindert.

Eine wichtige Frage in der Quantentheorie der chemischen Bindung ist die nach den bei Torsionen von Molekülen auftretenden Energien und deren Abhängigkeiten vom Drehwinkel¹. Bekanntlich benutzt man in diesem Zusammenhang in der organi-

schen Chemie den Begriff der freien Drehbarkeit, wobei dieser dann anzuwenden ist, wenn sich die Hälften eines Moleküls um die Valenzrichtung, welche sie verbindet, ohne Energieänderung gegeneinander verdrehen können. In Wirklichkeit liegt aller-

* Vorgetragen bei der 56. Tagung der Bunsengesellschaft, Kiel 1957.

¹ Als Erster hat E. HÜCKEL, Z. Phys. **60**, 423 [1930], die Frage theoretisch behandelt.



dings selten völlige freie Drehbarkeit vor, vielmehr wird immer eine Störung der Molekülhälften aufeinander vorliegen, die nicht rotationssymmetrisch um die Verbindungslinie ist und somit im allgemeinen zu einer Gleichgewichtslage Anlaß gibt, bei der die Energie des Gesamtmoleküls ein Minimum ist. Die erste theoretische Behandlung dieser Sachverhalts haben wohl TELLER und WEIGERT² beim C_2H_6 gegeben. Während aber hier die Ursache der Drehbehinderung im Bau der beteiligten Molekülhälften zu suchen ist und die Störungen vom Typ der zwischenmolekularen Kräfte sind, kennen wir noch eine andere Form der behinderten Drehbarkeit, die durch die Art der Valenzbetätigung der beiden Atome verstanden werden kann^{1,3}, die die Valenzrichtung zwischen den Molekülhälften festlegen. Hier existieren z. B. zwei Gleichgewichtszustände, die um 180° um die Verbindungsachse verschoben liegen.

So ergibt sich als chemische Erfahrung bei organischen Molekülen, daß um Einfachbindungen (σ -Bindungen) weitgehendste freie Drehbarkeit vorliegt, während die Existenz von cis-trans-Isomeren bei Doppelbindungen ($\sigma\pi$ -Bindungen) beobachtet wird. Die Frage nach dem Verhalten der dreifachen Bindung (σ, π, π) läßt sich von der Chemie her nicht beantworten, da die freie Valenzrichtung in Richtung der Achse liegt. Quantentheoretische Überlegungen ergeben jedoch eine Winkelunabhängigkeit dieses Bindungstypus³.

Im allgemeinen wird auch die anfangs erwähnte Form der behinderten Drehbarkeit ins Spiel kommen, so daß die Berücksichtigung beider Effekte nicht mehr zu einfachen Verhältnissen führt. So ergibt sich unter anderem oft eine Schwächung des Potentialberges zwischen den Gleichgewichtslagen oder zwei verschiedenen tiefen Energiemulden. Bei besonderem Bau der Molekülhälften kann auch eine Aufspaltung der Energieminima auftreten. Besitzt das Molekül dazu noch wegen seiner ebenen Form eine hohe Resonanzenergie, so taucht in diesem Zusammenhang das Problem auf, wieweit diese, durch die Störung nicht mehr mögliche ebene Lage des Moleküls verändert worden ist. Die Stabilität von organischen Radikalen mit π -Elektronensystemen hängt damit ebenfalls eng zusammen. Diese Fragen wollen wir jetzt behandeln.

Methode

Um zu Aussagen für die durch die $\sigma\pi$ -Bindung hervorgerufene Art der Drehbehinderung zu gelangen, bedienen wir uns des zweiten Näherungsverfahrens⁴ und wenden es auf eine Reihe von aromatischen Kohlenstoffverbindungen an. Obwohl dieses Verfahren die Wechselwirkung der Elektronen nur sehr wenig berücksichtigt und besonders für die angeregten Zustände eine grobe Näherung darstellt⁵, so wollen wir es dennoch anwenden, zumal auch hier wieder einige grundsätzliche Tatsachen hergeleitet werden können.

In diesem Verfahren wird das σ -Bindungsgerüst des Moleküls vorausgesetzt und von einer molekularen Einelektronenfunktion ψ für ein π -Elektron ausgegangen, die als Linearkombination der N normierten Atomfunktionen Φ_ν ($\nu=1, \dots, N$) angesetzt wird.

$$\psi = \sum_{\nu=1}^N C_\nu \Phi_\nu(r_\nu) \quad (1)$$

Die Berechnung der Energie führt dann auf ein Säkularproblem N -ten Grades,

$$\sum_{\nu=1}^N C_\nu (H_{k\nu} - S_{k\nu} E) = 0, \quad k=1, \dots, N, \quad (2)$$

wobei die u. a. mit dem Energieoperator H gebildeten Integrale

$$\int \Phi_k H \Phi_\nu d\tau = H_{k\nu}, \quad \int \Phi_k \Phi_\nu d\tau = S_{k\nu} \quad (3)$$

auftreten. Eine weitere Vereinfachung in diesem Verfahren, die fast immer eine leichte Lösung der Säkulargleichung gestattet, besteht in der Annahme, daß alle Integrale in (3) bis auf drei vernachlässigt werden können, so daß die Energie auf die Integrale

$$\begin{aligned} \int \Phi_k H \Phi_{k+1} d\tau &= \beta, & \int \Phi_k H \Phi_k d\tau &= \alpha \quad \text{und} \\ (\text{Austauschintegral}) & & (\text{COULOMB-Integral}) & \\ \int \Phi_k^2 d\tau &= 1 \end{aligned} \quad (4)$$

zurückgeführt wird und die ersten beiden für gleiche Atome praktisch unabhängig von k sein sollen.

Es ergibt sich ferner, daß damit die einzelnen Lösungen für E in (2) in der Form

$$E^{(l)} = \alpha + q^{(l)} \beta \quad (5)$$

angegeben werden können, wobei die N -reihige Säkular determinante D_N so dargestellt wird, daß $q^{(l)}$

² E. TELLER u. K. WEIGERT, Gött. Nachrichten, S. 218 [1933].

³ H. HELLMANN, Einführung in die Quantenchemie, Deuticke 1937, S. 159.

⁴ Vgl. auch u. a. E. HÜCKEL, Z. Phys. **70**, 204 [1931]; **72**, 310 [1931]; **83**, 632 [1933]; Z. Elektrochem. **43**, 752 [1937].

⁵ Vgl. H. HARTMANN, Z. phys. Chem. (B) **53**, 96 [1943].

die l -te Nullstelle von $D_N = 0$ bedeutet⁴. Diese Energiezustände werden dann nach dem PAULI-Prinzip besetzt. Für den Fall der offenen Kohlenstoffkette ($C_N H_{N+2}$) ergibt sich z. B. D_N zu

$$D_N(\varrho) = \begin{vmatrix} \varrho & 1 & 0 & \dots & \dots \\ 1 & \varrho & 1 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 & \dots & \dots \\ \dots & 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (6)$$

Um dieses Verfahren auch hier für den Fall der Torsion verwenden zu können, muß auf die Funktion $\Phi_\nu(r_\nu)$ näher eingegangen werden.

Diese ist eine sogenannte π -Funktion (Quantenzahl des Drehimpulses des Elektrons um die Kernverbindungsline ist $+1$) und hat damit in Polarkoordinaten die Form

$$\Phi_\nu(r_\nu) = f_\nu(r_\nu, \vartheta_\nu) \cos \varphi. \quad (7)$$

Der Winkel φ rechnet um die Kernverbindungsline, r_ν und ϑ_ν beziehen sich auf das ν -te Atom als Ursprung. $\Phi_{\nu+1}(r_{\nu+1})$ sei um den Winkel φ_0 gegenüber $\Phi_\nu(r_\nu)$ um die Verbindungsgerade der Atome ν und $\nu+1$ verdreht, so daß sich für das Austauschintegral β (α bleibt unverändert) ergibt:

$$\beta = \int f_\nu(r_\nu, \vartheta_\nu) \cdot \cos \varphi H f_{\nu+1}(r_{\nu+1}, \vartheta_{\nu+1}) \cos(\varphi + \varphi_0) d\tau. \quad (8)$$

Einsetzen von

$$\cos(\varphi + \varphi_0) = \cos \varphi \cos \varphi_0 - \sin \varphi \sin \varphi_0$$

und Ausführung der Integration über φ im zweiten Integral, welches damit wegen φ -Unabhängigkeit der Potentiale in H und wegen

$$\oint \cos \varphi \sin \varphi d\varphi = 0$$

verschwindet, führt zu

$$\beta = \cos \varphi_0 \int f_\nu(r_\nu, \vartheta_\nu) \cdot \cos \varphi H f_{\nu+1}(r_{\nu+1}, \vartheta_{\nu+1}) \cos \varphi d\tau = \beta_0 \cos \varphi_0 \quad (9)$$

und wir können (5) jetzt

$$E^{(l)} = \alpha + \varrho^{(l)} \beta_0 \quad (5a)$$

schreiben, wobei $\varrho^{(l)}$ noch vom Verdrehungswinkel φ_0 abhängt. Dieses erweiterte zweite Näherungsverfahren gestattet in dieser Form die Resonanzenergie von nichtebenen π -Elektronensystemen bei kleinen Torsionswinkeln zu diskutieren und führt bei der Anwendung auf Ringverbindungen auf Gleichungen höheren Grades in ϱ (5), deren Koeffizienten noch

vom Drehwinkel φ_0 abhängen. Es zeigte sich, daß die Resonanzenergie in komplizierter Weise vom Torsionswinkel abhängen kann.

Die Kohlenstoffkette und die Dreifachbindung

Als einfachstes Gebilde wollen wir zuerst die konjugierte Kohlenstoffkette behandeln, bei der jede π -Funktion um φ_0 gegenüber den benachbarten verdreht sein soll. In diesem Falle erhält (6) die Form

$$D_N(\varrho) = \begin{vmatrix} \varrho & \cos \varphi_0 & 0 & \dots & \dots \\ \cos \varphi_0 & \varrho & \cos \varphi_0 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & \cos \varphi_0 & \varrho & \cos \varphi_0 & 0 & \dots & \dots \\ \dots & 0 & \cos \varphi_0 & \varrho & \cos \varphi_0 & 0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & 0 & \cos \varphi_0 & \varrho & \cos \varphi_0 & 0 & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (10)$$

mit der leicht zu beweisenden Rekursionsformel

$$D_N = \varrho D_{N-1} - \cos^2 \varphi_0 D_{N-2}; \quad D_0 = 1. \quad (11)$$

Die ersten D_N seien hingeschrieben:

$$\begin{aligned} D_2 &= \varrho^2 - \cos^2 \varphi_0, \\ D_3 &= \varrho(\varrho^2 - 2 \cos^2 \varphi_0), \\ D_4 &= \varrho^4 - 3 \cos^2 \varphi_0 \varrho^2 + \cos^4 \varphi_0, \\ D_5 &= \varrho(\varrho^4 - 4 \cos^2 \varphi_0 \varrho^2 + 3 \cos^4 \varphi_0). \end{aligned} \quad (12)$$

Die Nullstellen von $D_N = 0$ ergeben sich dann allgemein zu⁶

$$\varrho^{(l+1)} = -2 \cos \left[\pi \frac{l+1}{N+1} \right] \cos \varphi_0 \quad (0 \leq l \leq N-1), \quad (13)$$

so daß damit die Energieterme $E^{(l)}$ wegen (5a) bekannt sind. Um die Gesamtenergie E_0 des π -Elektronensystems zu erhalten, werden die Energiestufen, entsprechend dem PAULI-Prinzip, sukzessiv mit der tiefsten beginnend, aufgefüllt

$$E_0 = N \alpha - 4 \beta_0 \cos \varphi_0 \sum_{l=0}^{\leq [(N/2)-1]} \cos \left[\pi \frac{l+1}{N+1} \right]. \quad (14)$$

Die Summe läuft bis zur letzten ganzen Zahl

$$l \leq (N/2) - 1.$$

Die Torsionsenergie geht also mit dem Cosinus, wie dies auch schon in (9) erhalten worden war. Es beruht einfach darauf, daß jede π -Funktion nur mit der benachbarten in Wechselwirkung tritt, die immer ihr gegenüber um φ_0 verdreht ist. Sind dagegen nur einige der benachbarten π -Funktionen gegeneinander tordiert, so kann die Winkelabhän-

⁶ $\varphi_0 = 0$ siehe E. HÜCKEL, Z. Phys. **76**, 628 [1932].

gigkeit der Gesamtenergie eine andere sein, weil dann nur einige Energiezustände von φ_0 abhängig sind und D_N nicht mehr wie (10) nur ϱ und $\cos \varphi_0$, sondern auch 1 enthält, so daß eine Lösung $\varrho = \text{const} \cos \varphi_0$ nicht aufzutreten braucht.

Nach diesem Verfahren sei auch die $\sigma\pi\pi$ -Bindung behandelt. In diesem Fall lautet (1)

$$\psi = \sum_{r=1}^{\nu} C_r \varphi_r(r_r) \quad (15)$$

mit

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= f_1(r_1, \vartheta_1) \cos \varphi, & \varphi_3 &= f_3(r_3, \vartheta_3) \cos(\varphi - \varphi_0), \\ \varphi_2 &= f_1(r_1, \vartheta_1) \sin \varphi, & \varphi_4 &= f_3(r_3, \vartheta_3) \sin(\varphi - \varphi_0). \end{aligned}$$

Wie in (8) erläutert worden ist, treten jetzt wegen

$$\begin{aligned} \cos(\varphi - \varphi_0) &= \cos \varphi \cos \varphi_0 + \sin \varphi \sin \varphi_0 \quad \text{und} \\ \sin(\varphi - \varphi_0) &= \sin \varphi \cos \varphi_0 - \cos \varphi \sin \varphi_0 \end{aligned}$$

zwei β -Integrale auf

$$\beta = \begin{cases} \cos \varphi_0 \left[\int f_1(r_1, \vartheta_1) \cos \varphi H f_3(r_3, \vartheta_3) \cos \varphi d\tau \right], \\ \sin \varphi_0 \left[\int f_1(r_1, \vartheta_1) \cos \varphi H f_3(r_3, \vartheta_3) \sin \varphi d\tau \right], \end{cases} \quad (16)$$

so daß sich die Säkular determinante schreibt:

$$D_4(\varrho) = \begin{vmatrix} \varrho & 0 & \cos \varphi_0 & -\sin \varphi_0 \\ 0 & \varrho & \sin \varphi_0 & \cos \varphi_0 \\ \cos \varphi_0 & \sin \varphi_0 & \varrho & 0 \\ -\sin \varphi_0 & \cos \varphi_0 & 0 & \varrho \end{vmatrix}. \quad (17)$$

$\varrho^{(l)}$ bestimmt sich dann aus

$$\begin{aligned} \varrho^4 - \varrho^2 \{ \cos^2 \varphi_0 + \sin^2 \varphi_0 \} + \{ \cos^2 \varphi_0 + \sin^2 \varphi_0 \} &= \varrho^4 - 2\varrho^2 + 1 = 0 \end{aligned}$$

$$\text{zu } \varrho^{(1)} = \varrho^{(2)} = +1, \quad \varrho^{(3)} = \varrho^{(4)} = -1. \quad (18)$$

Die Energie ist in dieser Näherung, wie zu erwarten, vom Drehwinkel unabhängig. Es beruht darauf, daß die zwei Paare von Elektronen Funktionen mit entgegengesetzter Winkelabhängigkeit besitzen. Damit verschwindet das resultierende Impulsmoment und die gesamte Bindung wird rotationssymmetrisch³.

Triphenylmethyl ($C_{19}H_{15}$)

Dieses Radikal, das bei einem Zerfall des Hexaphenyläthans entsteht, hat schon oft im Mittelpunkt

des Interesses gestanden⁴, da es im Gegensatz zu den freien Alkylradikalen stabil ist. Man führt dies darauf zurück, daß es ein konjugiertes System ist (π -Elektronen sind mit 1, 2, ..., 6, 1', 2', ..., 6', 1'', 2'', ..., 6'' und 0 bezeichnet; Abb. 1),

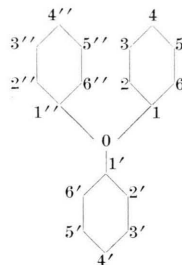


Abb. 1.

deren Resonanzenergie größer oder nahezu gleich der Trennenergie seines Ausgangsproduktes ist. Dieses Molekül ist nach dem zweiten Näherungsverfahren für den ebenen Fall berechnet worden^{4,7}, doch läßt sich einsehen, daß wegen der sterischen Behinderung der H-Atome in den Orthostellungen das Radikal propellerartig gebaut sein muß⁸, so daß sich die Frage erhebt, inwieweit noch Resonanz auftritt und ob diese noch ausreicht, die Stabilität zu erklären.

Verdrehen wir die π -Funktionen 1, 1', 1'' um den Winkel φ_0 gegenüber der π -Funktion am C-Atom, die unter der Annahme eines sp^2 -Hybrids am Zentralatom, senkrecht auf den drei Bindungen zu den Phenylen steht, so ergibt sich, nach dem oben gesagten für die Säkular determinante der folgende Ausdruck (s. S. 607 oben), der sich mit Hilfe der Säkulargleichung des Benzols D_B

$$D_B = \begin{vmatrix} \varrho & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & \varrho & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho \end{vmatrix} \quad \text{und} \quad D^* = \begin{vmatrix} \varrho & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \varrho & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \varrho & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho \end{vmatrix} \quad (20)$$

schreiben läßt:

$$D_N = D_B^2 \{ D_B \varrho - 3 \cos^2 \varphi_0 D^* \} = 0. \quad (21)$$

⁷ TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **43**, 667 [1937]; C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc., Lond. (A) **164**, 383 [1938].

⁸ W. THEILACKER u. M. L. EWALD, Naturwiss. **31**, 302 [1943].

$$D_N = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 1' & 2' & 3' & 4' & 5' & 6' & 1'' & 2'' & 3'' & 4'' & 5'' & 6'' \\ 0 & \varrho \cos \varphi_0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cos \varphi_0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cos \varphi_0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \cos \varphi_0 & \varrho & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 6 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1' & \cos \varphi_0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varrho & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 5' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 6' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1'' & \cos \varphi_0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varrho & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 2'' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3'' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 & 0 \\ 4'' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 \\ 5'' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 \\ 6'' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho \end{vmatrix} = 0.$$

Die 19 Nullstellen von D_N ergeben sich dann zu

$$\begin{aligned} \varrho^{(1)} &= -\sqrt{\frac{1}{2}[(5+3\cos^2\varphi_0)+\sqrt{3}(3-2\cos^2\varphi_0+3\cos^4\varphi_0)]} = -g_+(\cos\varphi_0), \\ \varrho^{(2)} &= -\sqrt{\frac{1}{2}[(5+3\cos^2\varphi_0)-\sqrt{3}(3-2\cos^2\varphi_0+3\cos^4\varphi_0)]} = -g_-(\cos\varphi_0), \\ \varrho^{(3)} = \varrho^{(4)} &= -2, \quad \varrho^{(5)} = \dots \varrho^{(9)} = -1, \quad \varrho^{(10)} = 0, \quad \varrho^{(11)} = \dots \varrho^{(15)} = +1, \quad \varrho^{(16)} = \varrho^{(17)} = +2, \\ \varrho^{(18)} &= +\sqrt{\frac{1}{2}[(5+3\cos^2\varphi_0)-\sqrt{3}(3-2\cos^2\varphi_0+3\cos^4\varphi_0)]} = g_+(\cos\varphi_0), \\ \varrho^{(19)} &= +\sqrt{\frac{1}{2}[(5+3\cos^2\varphi_0)+\sqrt{3}(3-2\cos^2\varphi_0+3\cos^4\varphi_0)]} = g_-(\cos\varphi_0). \end{aligned} \quad (22)$$

Werden die Energiezustände nach (5 a), mit dem tiefsten beginnend, aufgefüllt, so erhalten wir die Gesamtenergie E_0

$$E_0(\varphi_0) = 19\alpha - 18\beta_0 - 2\beta_0(g_+ + g_-), \quad (23)$$

die, wie zu erwarten, für $\varphi_0 = 0$ in die bekannte Energie des ebenen Moleküls übergeht⁴:

$$E_0(0) = 19\alpha - \beta_0 \left[18 + 2\sqrt{4+\sqrt{3}} + 2\sqrt{4-\sqrt{3}} \right]_0. \quad (23a)$$

Für $\varphi_0 = 90^\circ$ resultieren neben 19α die drei Benzolresonanzenergien

$$E_0(90) = 19\alpha - 3 \times 8\beta_0. \quad (23b)$$

Betrachten wir die Resonanzenergiedifferenz bezüglich der 90° -Verdrehung

$$\varepsilon(\varphi_0) = E_0(\varphi_0) - E_0(90), \quad (24)$$

so stellt $\varepsilon(\varphi_0)$ den Energiebetrag dar, um den das Radikal gegenüber der Energie von 3 Benzolringen vermindert ist.

φ_0°	$\cos \varphi_0$	ε/β_0
0°	1,0	-1,80
$11,5^\circ$	0,98	-1,75
37°	0,80	-1,25
60°	0,50	-0,55
90°	0	0

Tab. 1.

Tab. 1 enthält $\varepsilon(\varphi_0)/\beta$ für einige Verdrehungswinkel.

Wir erkennen daraus, daß bei einer Verdrehung der Phenyle um 37° die Resonanzenergie des Radikals nur um etwa 30% verringert wird. Nimmt man β zu etwa 18–20 kcal/Mol an, so vermindert sich in diesem Falle die Energie um maximal 11 kcal/Mol, d. h. auch bei dieser Winkelverdrehung ist das Radikal noch erheblich durch Resonanz der Elektronen stabilisiert.

Bei dieser groben Form der Näherung ergibt sich also eine Winkelabhängigkeit von

$$\varepsilon(\varphi_0) = 2 \left\{ 3 - \sqrt{\frac{1}{2}[(5 + 3 \cos^2 \varphi_0) + \sqrt{3(3 - 2 \cos^2 \varphi_0 + 3 \cos^4 \varphi_0)}]} \right. \\ \left. \sqrt{\frac{1}{2}[(5 + 3 \cos^2 \varphi_0) - \sqrt{3(3 - 2 \cos^2 \varphi_0 + 3 \cos^4 \varphi_0)}]} \right\} \beta_0. \quad (25)$$

Diphenylmethyl ($C_{13}H_{11}$)

Abschließend sei noch als Beispiel das Diphenylmethyl behandelt.

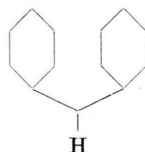


Abb. 2.

In diesem Falle ergibt sich nach (20) $D_N = D_B \{ {}_Q D_B - 2 \cos^2 \varphi_0 D^* \} = 0$ (26)

und

$$\varepsilon(\varphi_0) = 2 \left\{ 3 - \sqrt{\frac{1}{2}[(5 + 2 \cos^2 \varphi_0) + \sqrt{9 - 4 \cos^2 \varphi_0 + 4 \cos^4 \varphi_0}]} \right. \\ \left. + \sqrt{\frac{1}{2}[(5 + 2 \cos^2 \varphi_0) - \sqrt{9 - 4 \cos^2 \varphi_0 + 4 \cos^4 \varphi_0}]} \right\} \beta_0. \quad (27)$$

φ_0	$\cos \varphi_0$	ε/β_0
0°	1,0	-1,30
$11,5^\circ$	0,98	-1,25
37°	0,80	-0,88
60°	0,50	-0,38
90°	0	0

Tab. 2.

In Tab. 2 sind wiederum für einige Torsionswinkel die ε/β_0 -Werte berechnet worden.

Bemerkenswert ist, daß bei einer Verdrehung der Phenyle um 37° die Resonanzenergie sich um mehr als 32% vermindert, d. h. etwas mehr als beim Triphenylmethyl.

Diskussion

Wir fassen noch einmal zusammen: Indem wir das β -Integral des zweiten Näherungsverfahrens (HÜCKEL'Sches Verfahren) vom Winkel φ_0 zweier gegeneinander verdrehter π -Funktionen abhängig machten, konnten wir diese Methode auch auf die Fragen der Komplanarität von aromatischen Verbindungen ausdehnen. Als Beispiel wurden die offene Kohlenstoffkette, das Triphenylmethyl und das Diphenylmethanol berechnet. In diesem Modell ergab sich bei der Kette, wenn alle π -Funktionen um φ_0 gegenüber ihren benachbarten verdreht waren, sowie auch beim β -Integral selbst, eine Cosinusabhängigkeit der Torsionsenergie, während bei den Radikalen die Winkelabhängigkeiten komplizierter waren.

Beim Triphenylmethyl insbesondere änderte sich die Resonanzenergie um etwa 30%, wenn die Phenyle um rund 40° gegenüber der π -Funktion des zentralen C-Atoms verdreht wurden. Es ist daher anzunehmen, daß trotz der propellerartigen Form des Moleküls, die wegen der Behinderung der H-Atome in den Orthostellungen angenommen werden muß, die Mesomerie nach wie vor beträchtlich ist und zur Stabilität führt. Wenn man dazu noch annimmt, daß die drei C-Atome, die unmittelbar am Zentralatom liegen, bei Drehung der Phenyle ihre Mischungen energiegünstig umbauen, um die Überlappung ihrer eigenen mit den π -Funktionen ihrer Nachbarn möglichst groß zu lassen, so ist unter Umständen mit einer noch geringeren Abnahme der Resonanz vom Verdrehungswinkel zu rechnen. Die obenstehenden Rechnungen setzen an allen C-Atomen die trigonale sp^2 -Mischung voraus.

Da das zweite Näherungsverfahren für die ebenen Fälle im allgemeinen die wesentlichsten Züge richtig wiedergibt und sich damit eine Reihe von Erscheinungen theoretisch quantitativ erfassen lassen, besonders dann, wenn der berechnete Energieanteil groß ist gegenüber anderen energetischen Effekten, ist zu erwarten, daß auch hier im nichtebenen Falle die grundsätzlichen Züge qualitativ erhalten worden sind.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für Diskussionen sei Herrn Prof. WIRTZ herzlichst gedankt.