

Parsorbitalmethode, 6. Mitt.:¹ Charakterordnungen angeregter Zustände²

Oskar E. Polansky

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abteilung Strahlenchemie, Mülheim (Ruhr)(Z. Naturforsch. **29** a, 529–530 [1974];
eingegangen am 12. Dezember 1973)*Character Orders of Excited States*

In spite of the complete neglect of spins in HMO theory different character orders are obtained for the lowest excited singlet and triplet states. Since ${}^3Q_L^* > {}^1Q_L^*$, possibly the typical reaction paths of triplets are mainly determined by electronic factors.

Charakterordnungen^{3, 4, 5} sind Reaktionsindices, die dem Analogieprinzip entsprechen. Sie geben zahlenmäßig an, wie weit eine Teilstruktur L (z. B. eine konjugiert ungesättigte C₄-Kette) eines größeren Moleküls M sich dem dieser Teilstruktur entsprechenden Molekül (im gegebenen Beispiel: Butadien) analog verhält. In mehreren Arbeiten^{1, 3} wurden die Charakterordnungen verschiedener Teilstrukturen einiger Stoffklassen berechnet und mit NMR-Kopplungskonstanten¹, magnetische Suszeptibilitäten⁶, Halbstufenpotentialen⁴, Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten^{7, 8} u. a. m. erfolgreich korreliert.

Für die HMO-Charakterordnungen Q_L einer Teilstruktur L wurde hergeleitet³:

$$Q_L = -1 + \frac{1}{\|\text{norm}\|} \sum_r \sum_s p_{rs} \cdot p_{rs}^L \quad (1)$$

Darin bezeichnen r und s Zentren, die in der betrachteten Teilstruktur L liegen; p_{rr} und p_{rr}^L die π -Ladungsdichten am Zentrum r und p_{rs} und p_{rs}^L die π -Bindungsordnungen zwischen den Zentren r und s im betrachteten Molekül M bzw. in dem der Teilstruktur L entsprechenden Molekül; die Summierung erstreckt sich in (1) über alle Kombinationen von zwei Atomen ($r=s$ und $r \neq s$), auch über jene ($r \neq s$), die keiner direkten Bindung entsprechen. Unterscheidet man, Lit.^{5, 9} folgend, durch ${}^{\alpha}p_{rs}$ und ${}^{\alpha}p_{rs}^L$ bzw. ${}^{\beta}p_{rs}$ und ${}^{\beta}p_{rs}^L$ die Beiträge der Elektronen mit α - bzw. β -Spin zu p_{rs} und p_{rs}^L

$$\begin{aligned} {}^{\alpha}p_{rs} &= \sum_{\substack{v \\ \text{besetzt}}} (c_{rv} c_{sv})_{\alpha}, & {}^{\alpha}p_{rs}^L &= \sum_{\substack{v \\ \text{besetzt}}} (c_{rv}^L c_{sv}^L)_{\alpha}, \\ {}^{\beta}p_{rs} &= \sum_{\substack{v \\ \text{besetzt}}} (c_{rv} c_{sv})_{\beta}, & {}^{\beta}p_{rs}^L &= \sum_{\substack{v \\ \text{besetzt}}} (c_{rv}^L c_{sv}^L)_{\beta}, \end{aligned} \quad (2)$$

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Oskar E. Polansky, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, D-4330 Mülheim (Ruhr), Stiftstraße 34 bis 36.

so erhält man einerseits die üblichen π -Bindungsordnungen als Summen dieser Beiträge

$$p_{rs} = {}^{\alpha}p_{rs} + {}^{\beta}p_{rs}, \quad p_{rs}^L = {}^{\alpha}p_{rs}^L + {}^{\beta}p_{rs}^L, \quad (3)$$

und – falls die π -Elektronen nicht abgeschlossene Schalen bilden – einen von Null verschiedenen Ausdruck für die Differenz dieser Beiträge:

$$u_{rs} = {}^{\alpha}p_{rs} - {}^{\beta}p_{rs}, \quad u_{rs}^L = {}^{\alpha}p_{rs}^L - {}^{\beta}p_{rs}^L. \quad (4)$$

Für Q_L leitet sich dann her

$$Q_L = -1 + \frac{1}{\|\text{norm}\|} \sum_r \sum_s \{p_{rs} \cdot p_{rs}^L + u_{rs} \cdot u_{rs}^L\}. \quad (5)$$

Da, trotz der generellen Vernachlässigung des Spins im Falle eines einfach angeregten Zustandes eines π^{2n} -Systems M, u_{rs} für die Singulett-(¹M*) und für die Triplettkomponente (³M*) dieses Systems verschieden ist, nämlich (mit den in Abb. 1 benutzten Bezeichnungen¹⁰)

$$\begin{aligned} {}^1u_{rs} &= c_{r\mu} c_{s\mu} - c_{r\lambda} c_{s\lambda}, \\ {}^3u_{rs} &= c_{r\mu} c_{s\mu} + c_{r\lambda} c_{s\lambda}, \end{aligned} \quad (6)$$

– analoge Ausdrücke erhält man für ${}^1u_{rs}^L$ und ${}^3u_{rs}^L$ –, resultieren für ¹M* und ³M* unterschiedliche Charakterordnungen.

In Tab. 1 sind als Beispiel die butadienoiden Charakterordnungen, welche für die C₄-Teilstrukturen von Benzol, Naphthalin und Anthracen berechnet wurden, zusammengestellt. Mit Q_L sind die

Tab. 1. Butadienoidie Charakterordnungen von Benzol, Naphthalin und Anthracen^a.

Verbindung Zentren in L	Q_L	Q_L^*	${}^1Q_L^*$	${}^3Q_L^*$
Benzol				
1.2.3.4	0,820	0,559	0,577	0,646
Naphthalin				
1.2.3.4	0,860	0,611	0,741	0,741
2.3.4.10	0,731	0,742	0,374	0,548
3.4.10.5	0,731	0,606	0,586	0,652
3.4.10.9	0,731	0,631	0,444	0,469
4.10.9.8	0,629	0,671	0,265	0,527
1.9.10.4	0,690	0,609	0,484	0,565
Anthracen				
1.2.3.4	0,873	0,729	0,636	0,636
2.3.4.11	0,715	0,728	0,419	0,531
2.1.9.8	0,766	0,669	0,466	0,520
2.1.9.10	0,715	0,661	0,437	0,445
1.9.8.7	0,675	0,622	0,416	0,421
1.9.10.5	0,596	0,564	0,453	0,558
1.9.10.4	0,670	0,626	0,467	0,467
9.12.11.10	0,741	0,586	0,592	0,536
11.12.9.13	0,664	0,614	0,406	0,429

^a Bezüglich der Bedeutung der Abkürzungen Q_L , Q_L^* , ${}^1Q_L^*$ und ${}^3Q_L^*$ siehe Text.

jenigen Charakterordnungen bezeichnet, welche die Grundzustände von L und M, mit ${}^1Q_L^*$ diejenigen, welche die Singulettzustände ${}^1L^*$ und ${}^1M^*$, mit ${}^3Q_L^*$ diejenigen, welche die Triplettzustände ${}^3L^*$ und ${}^3M^*$

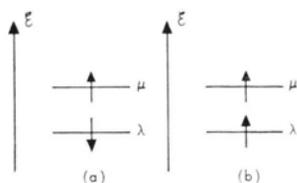


Abb. 1. Singulett-(a) und Triplettbesetzung (b) bei zwei ungepaarten Elektronen. $\lambda, \mu \dots$ Laufnummern der HMO. \uparrow symbolisiert α -Spin, \downarrow symbolisiert β -Spin.

zueinander in Beziehung setzen, während Q_L^* angibt, wie weit sich der Grundzustandscharakter von L im angeregten ${}^1,{}^3M^*$ erhalten hat.

In der Regel sind $Q_L^* < Q_L$ und ${}^1Q_L < {}^3Q_L^*$. Ersteres bedeutet, daß die „dunkelchemische“ Reaktivität der betreffenden Teilstruktur durch Lichtanregung verringert wird. Letzteres weist darauf hin, daß die reaktiven Eigentümlichkeiten der zu einem Triplettzustand angeregten Moleküle nicht ausschließlich auf die längere Lebensdauer dieser Zustände zurückgehen, sondern möglicherweise durch die mit den Charakterordnungen ausgedrückten elektronischen Faktoren verursacht werden. Ein ausführlicher Bericht ist in Vorbereitung.

¹ H. Sofer u. O. E. Polansky, *Monatsh. Chem.* **102**, 256 [1971].

² Herrn Prof. Dr. Günther O. Schenck zum 60. Geburtstag gewidmet.

³ O. E. Polansky u. G. Derflinger, *Internat. J. Quant. Chem.* **1**, 379 [1967].

⁴ H. Sofer, Dissertation, Universität Wien 1969.

⁵ G. Rasch, *Monatsh. Chem.* **100**, 1372 [1969].

⁶ G. Ege u. H. Vogler, *Theor. Chim. Acta* **26**, 55 [1972].

⁷ H. Sofer, O. E. Polansky u. G. Derflinger, *Monatsh. Chem.* **101**, 1318 [1970].

⁸ M. Zander, *Liebigs Ann. Chem.* **723**, 27 [1969].

⁹ G. Derflinger, Privatmitteilung, zitiert in ⁵.

¹⁰ Es kann gezeigt werden, daß die Betrachtung einer einzigen Spinkonfiguration (z. B. die der Abb. 1) auch im Falle der einfachen Besetzung entarteter HMO zu denselben Resultaten führt wie die LC aus allen möglichen Spinkonfigurationen.