

1

Molekülorbitaltheorie

1.1 Die Atomorbitale des Wasserstoffatoms

Die räumliche Verteilung des Elektrons in einem Wasserstoffatom wird für gewöhnlich durch die *Wellenfunktion* ϕ ausgedrückt, wobei $\phi^2 d\tau$ die Wahrscheinlichkeit darstellt, das Elektron im Volumen $d\tau$ aufzufinden; das Integral von $\phi^2 d\tau$ über den gesamten Raum ist Eins. Die Wellenfunktion – die zugrunde liegende mathematische Beschreibung – kann positive und negative Werte annehmen. Nur ihr Quadrat hat eine Entsprechung in der physikalischen Realität: es beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Elektron in einem gegebenen Raum aufhält. Die Quantentheorie stellt uns eine ganze Reihe von zulässigen Wellenfunktionen zur Verfügung, aber nur die mit der niedrigsten Energie, in der sich das Elektron in einem 1s-Orbital aufhält, ist für uns relevant. Dieses Orbital ist kugelsymmetrisch um den Atomkern mit einem Maximum im Zentrum und fällt zum Rand hin rasch ab, sodass die Wahrscheinlichkeit, das Elektron innerhalb einer Kugelschale mit dem Radius 1.4 Å zu finden, 90% beträgt und innerhalb 2 Å mehr als 99%. Man kann ausrechnen, dass dieses Orbital eine um 13.60 eV niedrigere Energie hat als ein vom Proton vollständig abgelöstes Elektron.

In der einfachsten Methode, uns ein Bild von der Elektronenverteilung zu machen, zeichnen wir einfach einen Kreis (Abb. 1.1a), den wir uns als Schnitt durch die kugelförmige Kontur vorstellen können, innerhalb derer das Elektron – beispielsweise – während 90% der Zeit aufgefunden werden kann. Abbildung 1.1b ist ein Schnitt durch mehrere Konturen, und Abb. 1.1c ist ein Schnitt durch eine Wolke, die entsteht, wenn wir – gedacht – unzählige Momentaufnahmen machen und jedes Mal einen Punkt an der Stelle machen, an der sich das Elektron im jeweiligen Moment befindet. Dieses Bild entspricht dem üblichen Sprachgebrauch, wonach man die Elektronenpopulation in einem bestimmten räumlichen Abschnitt auch als Elektronendichte bezeichnet. Da dieses Orbital kugelsymmetrisch ist, genügt es zur Darstellung auch, den Anteil der Elektronenpopulation außerhalb eines Radius r gegen den Radius r aufzutragen (Abb. 1.2a), wodurch der rasche Abfall der Elektronenpopulation mit zunehmender Entfernung deutlich wird. Der Van-der-Waals-Radius bei 1.2 Å hat keinerlei theoretische Bedeutung – es handelt sich um eine aus Festkörperstrukturen ermittelte, empirische Größe. Sie entspricht der Hälfte des

2 | 1 Molekülorbitaltheorie

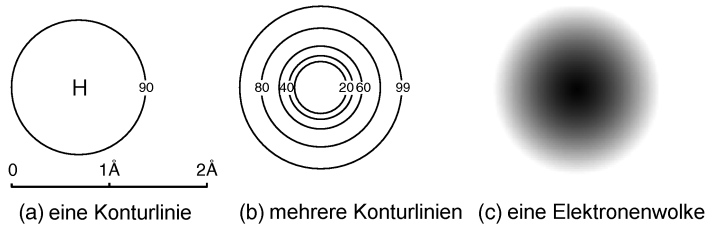


Abb. 1.1 Das 1s-Atomorbital eines Wasserstoffatoms.

Abstands von Wasserstoffatomen (in C—H-Bindungen) in benachbarten Molekülen und stellt einen Mittelwert aus zahlreichen Messungen dar. Eine weitere Methode zur angemessenen Darstellung der Elektronenverteilung ist die Auftragung der radialen Dichte. Dazu tragen wir die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron zwischen einer Kugelschale mit dem Radius r und einer zweiten mit dem Radius $r + dr$ aufzufinden, gegen den Radius r auf. Das in Abb. 1.2b gezeigte Ergebnis mit einem Maximum in einem Abstand 0.529 \AA vom Kern zeigt Folgendes: Obwohl die Wellenfunktion ein Maximum am Kern hat, ist die Wahrscheinlichkeit, das Elektron genau dort vorzufinden, nur sehr klein. Der Abstand von 0.529 \AA entspricht im Übrigen dem Radius der Umlaufbahn für das Elektron im inzwischen überholten Bohrschen Atommodell. Dieser so genannte Bohrsche Radius wird in Molekülorbitalberechnungen häufig als Längeneinheit verwendet.

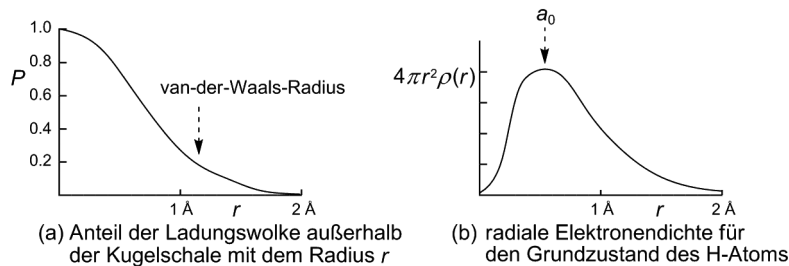


Abb. 1.2 Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das 1s-Orbital des Wasserstoffatoms.

1.2

Aus Wasserstoffatomen aufgebaute Moleküle

1.2.1

Das H_2 -Molekül

Was geschieht, wenn sich die Atomorbitale zweier Wasserstoffatome nahe genug für eine Wechselwirkung kommen? Zum Verständnis der Bindung im Wasserstoffmolekül müssen wir die Elektronenverteilung innerhalb des ganzen Moleküls kennen. Zunächst wollen wir für eine erste Näherung annehmen, dass die beiden

Atome weitgehend unverändert bleiben; das Molekül würde dann der Summe zweier isolierter Atome ähneln. Hierzu vereinen wir die zwei Atomorbitale entsprechend der in Gleichung 1.1 angegebenen Linearkombination, wobei die erhaltene Funktion σ , das *Molekülorbital* (MO), die neue Elektronenverteilung beschreibt und ϕ_1 und ϕ_2 die atomaren 1s-Wellenfunktionen an den Atomen 1 und 2 sind.

$$\sigma = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \quad \text{(Gleichung 1.1)}$$

Die Koeffizienten c_1 und c_2 geben an, in welchem Ausmaß die Atomorbitale zum Molekülorbital beitragen. Da im vorliegenden Fall beide Atome gleich sind, sind die Koeffizienten natürlich betragsmäßig gleich, sie können aber positiv oder negativ sein. Die Elektronenverteilung erhalten wir, wenn wir die Funktion in Gleichung 1.1 quadrieren; zwei Darstellungen sind in Gleichung 1.2 gegeben.

$$\sigma^2 = (c_1\phi_1 + c_2\phi_2)^2 = (c_1\phi_1)^2 + (c_2\phi_2)^2 + 2c_1\phi_1c_2\phi_2 \quad \text{(Gleichung 1.2)}$$

In der aufgelösten Form der Gleichung erkennen wir, dass sich die Elektronenverteilung σ^2 von der Summe der beiden atomaren Elektronenverteilungen $(c_1\phi_1)^2 + (c_2\phi_2)^2$ um den Term $2c_1\phi_1c_2\phi_2$ unterscheidet. Es ergeben sich also zwei Lösungen (Abb. 1.3): In der ersten, mit positivem c_1 und c_2 , sind zwei Orbitale gleichen Vorzeichens nebeneinander platziert; hier ist die Elektronenpopulation *zwischen* den Atomen erhöht (schattierter Bereich) und die negativen Ladungen der Elektronen haben eine *anziehende* Wirkung auf die positiv geladenen Kerne. Dies führt zu einem Energiegewinn, unten in Abb. 1.3 durch einen waagrechten Strich neben dem Orbital dargestellt. Alternativ können c_1 und c_2 entgegengesetzte Vorzeichen haben, wobei das unterschiedliche Vorzeichen dadurch angedeutet wird, dass eines der Orbitale schattiert gezeichnet wird. Die Fläche, die die beiden Bereiche mit unterschiedlichem Vorzeichen trennt, nennen wir Knoten(-ebene). Sind Elektronen in diesem Orbital, führt die geringere Elektronenpopulation zwischen den Kernen zu einer Abstoßung der Kerne und zu einer höheren Energie dieses Orbitals. Zusammenfassend halten wir also fest, dass bei Bindungsbildung zwischen zwei Wasserstoffatomen zwei neue Molekülorbitale σ und σ^* entstehen, ein *bindendes* und ein *antibindendes*. (Mit einem Stern kennzeichnet

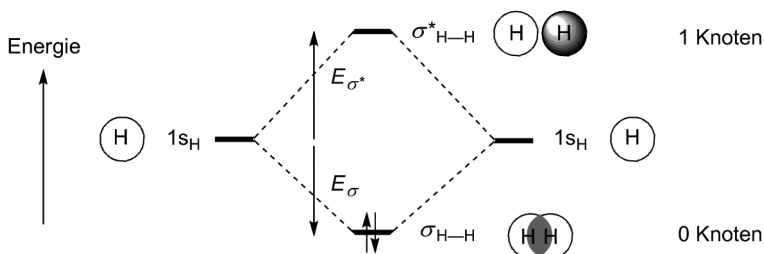


Abb. 1.3 Die Molekülorbitale des Wasserstoffmoleküls.

4 | 1 Molekülorbitaltheorie

man ganz allgemein antibindende Orbitale.) Im Grundzustand des Moleküls befinden sich zwei Elektronen im σ -Orbital. Bei Bindungsbildung ergibt sich somit ein Energiegewinn in Höhe von zweimal E_σ aus Abb. 1.3 (*zweimal*, weil das bindende Orbital zwei Elektronen enthält).

Die Kraft, mit der die beiden Atome zusammengehalten werden, hängt offensichtlich davon ab, wie stark die Überlappung der Atomorbitale im bindenden Molekülorbital ist. Wenn sich die beiden 1s-Orbitale einander nähern, beginnend bei einem Abstand von 2.5 Å, in dem es praktisch noch keine Überlappung gibt, über den bindenden Abstandsbereich bis auf einen Abstand von Null, so wird die Überlappung kontinuierlich zunehmen. Die Überlappung wird mathematisch durch das *Überlappungsintegral* S_{12} beschrieben (Gleichung 1.3). Es steigt für die Überlappung zweier 1s-Orbitale vom Wert Null bei unendlichem Abstand bis zum Wert Eins bei vollständiger Überlagerung (Abb. 1.4).

$$S_{12} = \int \phi_1 \phi_2 d\tau \quad (\text{Gleichung 1.3})$$

Die mathematische Erfassung des Beitrags der Überlappung auf die elektronische Energie ist komplex, aber einige Aspekte sollten wir dennoch näher betrachten. Die Energie E eines Elektrons in einem bindenden Molekülorbital wird durch Gleichung 1.4 gegeben, die Energie in einem antibindenden Molekülorbital durch Gleichung 1.5:

$$E = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad (\text{Gleichung 1.4})$$

$$E = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (\text{Gleichung 1.5})$$

wobei das Symbol α , das *Coulomb-Integral*, der Energie entspricht, die ein Elektron in einem isolierten Atomorbital hat. Die Funktion β trägt zur Energie eines Elektrons bei, das sich im Feld zweier Kerne befindet; es wird als *Resonanzintegral* bezeichnet. Es ist in etwa proportional zu S , das Überlappungsintegral tritt in diesen Gleichungen also zweimal auf. Es muss uns aber unbedingt klar sein, dass der Ausdruck „Resonanz“ keine Schwingung impliziert – auch bedeutet er nicht

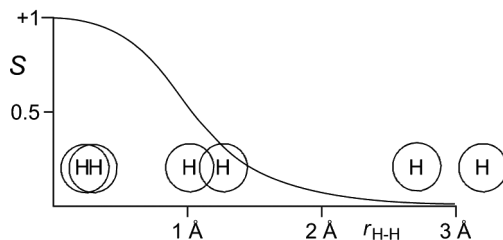


Abb. 1.4 Das Überlappungsintegral S für zwei 1s_H-Orbitale als Funktion des Kernabstands.

das gleiche wie „Resonanz“ in der Valenzbindungstheorie (valence bond theory). In beiden Fällen wird dieser Ausdruck verwendet, weil die mathematische Form der Funktion etwa die gleiche ist wie die der Funktion, die mechanisch gekoppelte Oszillatoren beschreibt. Wir sollten zur Beschreibung der durch die β -Funktion wiedergegebenen Elektronenverteilung anstelle des Begriffs Resonanz besser die Ausdrücke *Delokalisation* und *delokalisiert* verwenden; diese sind nicht irreführend und daher zu bevorzugen.

Die Funktion β ist negativ; sie verringert daher die Energie E in Gleichung 1.4 und vergrößert sie in Gleichung 1.5. In diesem Buch wird in den Energieschemata darauf verzichtet, β mit einem Vorzeichen anzugeben, da dies zu Verwirrung führen kann. Das Symbol β sollte stets als absolute Größe $|\beta|$ gelesen werden. Da die Energie in den Energieschemata immer nach oben aufgetragen wird und fast immer der Bezugswert α sichtbar ist, sollte es offensichtlich sein, welches Vorzeichen die β -Werte haben müssen, um unterhalb des α -Niveaus zu einer Verringerung und oberhalb des α -Niveaus zu einer Anhebung der Energie zu führen.

In Abb. 1.5 ist dargestellt, wie sich die Gesamtenergie des Wasserstoffmoleküls in Abhängigkeit vom Atomabstand relativ zur Energie zweier separierter Atome ändert. Wenn das bindende Orbital gefüllt ist, nimmt die sich aus dem elektronischen Beitrag (Gleichung 1.4) ergebende Energie, von der Situation zweier getrennter Atome ausgehend, bei fortschreitender Annäherung der Atome kontinuierlich ab (Kurve A). Gleichzeitig stoßen sich die Atomkerne zunehmend ab und die Energie aus dem Beitrag der Atomkerne wächst stetig an (Kurve B). Die Addition beider Beiträge liefert das bekannte Morse-Potential (Kurve C), die Abhängigkeit der Gesamtenergie vom Atomabstand, mit einem Minimum für die Bindungslänge im Wasserstoffmolekül. Wenn wir stattdessen das antibindende Orbital füllen, ergibt sich eine Kurve, in der die Energie mit der Annäherung der beiden Atome kontinuierlich größer wird. Charakteristisch für ein bindendes Orbital ist, dass es die Atomkerne zusammenhält, während ein gefülltes antibindendes Orbital dadurch

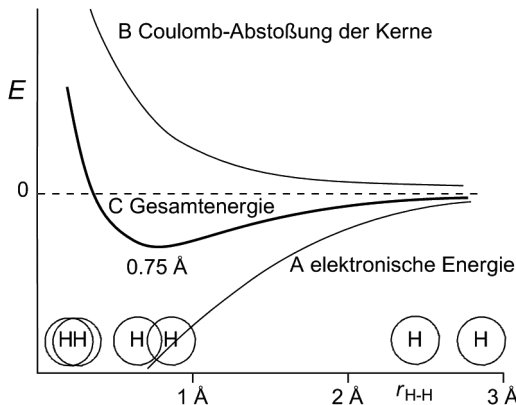


Abb. 1.5 Die elektronische Anziehung, die Abstoßung der Atomkerne und die Gesamtenergie als Funktion des Atomabstandsstands für zwei $1s_{\text{H}}$ -Atome.

6 | 1 Molekülorbitaltheorie

gekennzeichnet ist, dass es die Atomkerne auseinanderdrängt – zumindest dann, wenn es keine kompensierenden besetzten bindenden Orbitale gibt. Im Wassermolekül mit zwei gefüllten Orbitalen hätten wir eine insgesamt antibindende Situation vorliegen ohne eine Möglichkeit, diesen Zustand zu kompensieren.

Aus der Form der Gleichungen 1.4 und 1.5 ergibt sich, dass der Ausdruck α dem Energieniveau der isolierten Atome entspricht, das in Abb. 1.3 mit $1s_{\text{H}}$ bezeichnet ist, und dass der Ausdruck β der Energiereduktion entspricht, die dort mit E_{σ} bezeichnet ist (der entsprechende Energieanstieg ist mit E_{σ^*} bezeichnet). Aus den Gleichungen 1.4 und 1.5 wird noch etwas deutlich: Da der Nenner der bindenden Kombination $1 + S$ und der der antibindenden Kombination $1 - S$ ist, wird das bindende Orbital weniger stark abgesenkt als das antibindende Orbital angehoben wird. Es ist zudem anzumerken, dass die durch zwei Elektronen in einem bindenden Orbital freiwerdende Energie nicht genau doppelt so groß ist wie die, die sich für ein Elektron ergibt. Zwar dürfen wir ein Orbital mit zwei Elektronen auffüllen (solange sie entgegengesetzten Spin haben), weil aber ihre Ladungen dasselbe Vorzeichen haben und sie sich denselben Raum teilen, werden sie sich dennoch abstoßen. Wenn wir also ein zweites Elektron in das σ -Orbital zwingen, verlieren wir einen Teil der Bindung, den wir eigentlich erhalten hätten. Auch aus diesem Grund ist E_{σ} in Abb. 1.3 etwas kleiner als E_{σ^*} . Dies ist im Übrigen auch der Grund dafür, dass sich zwei Heliumatome nicht zu einem He_2 -Molekül vereinen. In diesem Molekül wären zwei Elektronen im bindenden σ -Orbital und zwei Elektronen im antibindenden σ^* -Orbital unterzubringen. Da $2E_{\sigma^*}$ größer ist als $2E_{\sigma}$, wäre zusätzliche Energie erforderlich, um die beiden Heliumatome zusammenzuhalten. Zwei Elektronen in einem Orbital können sich aber dennoch recht gut aus dem Weg gehen. Das eine kann sich am einen Ende und das andere am anderen Ende des Orbitals aufhalten, sodass der Energieverlust durch das zweite Elektron im selben Orbital nicht sehr groß ist. Diese synchrone Bewegung der Elektronen bezeichnet man als *Elektronenkorrelation*. Die sich aus der Elektronenabstoßung ergebende Anhebung der Energie ist in Berechnungen basierend auf den Gleichungen 1.4 und 1.5 automatisch berücksichtigt, man betrachtet dabei aber nur den mittleren Einfluss, den jedes Elektron auf das jeweils andere hat. Der Beitrag der Elektronenkorrelation wird häufig auch vernachlässigt, ohne dass dies einen starken Effekt auf die Genauigkeit der Berechnungen hätte. Wenn sie berücksichtigt wird, um ein genaueres Ergebnis zu erhalten, spricht man von Rechnungen mit *Konfigurationswechselwirkung*.

Sobald wir einen genaueren Blick auf die Funktionen α und β werfen, wird es mathematisch etwas komplexer. Sie ergeben sich aus der Schrödinger-Gleichung als Integrale über alle Elektronenkoordinaten (hier vereinfacht nur als $d\tau$ bezeichnet) in der folgenden Form:

$$\alpha = \int \phi_1 H \phi_1 d\tau \quad (\text{Gleichung 1.6})$$

$$\beta = \int \phi_1 H \phi_2 d\tau \quad (\text{Gleichung 1.7})$$

wobei H der Hamilton-Operator ist. Ohne allzu tief ins Detail gehen zu wollen, wird klar, dass der Term α einen Bezug zu einem *einzelnen* Atom und der Term β einen Bezug zur *Wechselwirkung* des einen Atoms mit dem anderen hat.

So wie für die Atomorbitale brauchen wir auch für Molekülorbitale eine Möglichkeit, die Elektronenverteilung bildlich darzustellen. In den meisten Fällen sind einfache Darstellungen der bindenden und antibindenden Orbitale wie in Abb. 1.3 ausreichend – wir müssen uns aber immer vor Augen halten, dass es sich dabei um starke Vereinfachungen handelt. Damit wir aber auch einmal einen genaueren Blick auf die Situation werfen können, wollen wir uns einen Schnitt durch die zwei Atome mit den sich ergebenden Konturlinien ansehen (Abb. 1.6). Im bindenden Orbital ist die Elektronenpopulation in Kernnähe in den Bereich zwischen den Atomkernen verschoben (Abb. 1.6a), weiter außen umgeben die Konturlinien die beiden Kerne elliptisch. Im antibindenden Orbital liegen die Konturlinien zwischen den Atomkernen dicht gedrängt, und die Elektronenpopulation entlang der Kern–Kern-Achse ist auf die Rückseite der Atomkerne verschoben. Genau in der Mitte zwischen den Atomkernen liegt die Knotenebene; hier ändert die Wellenfunktion das Vorzeichen, sichtbar gemacht durch Schattierung eines der beiden Orbitallappen. Wenn in diesem Orbital Elektronen wären, würden diese – mehrheitlich im Außenbereich lokalisiert – die Atomkerne auseinanderziehen. Je näher sich die Atomkerne kämen, desto stärker würden die Elektronen in den Außenbereich gedrängt.

Die Koeffizienten c_1 und c_2 in Gleichung 1.1 geben an, wie stark die jeweiligen Atomorbitale zum Molekülorbital beitragen. Wenn sich Elektronen in dem Orbital aufhalten, geben die Quadrate der Koeffizienten an, wie groß die Elektronenpopulation am jeweiligen Atom ist. Da jedes Orbital nur ein Elektron für jeden Spin-

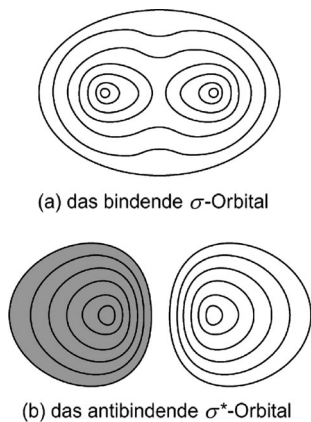


Abb. 1.6 Die Konturlinien der Wellenfunktion für die Molekülorbitale von H_2 .

8 | 1 Molekülorbitaltheorie

zustand enthalten kann, muss *in jedem Orbital* die Summe aller Quadrate der Koeffizienten gleich eins sein. In einem homonuklearen zweiatomigen Molekül wie H_2 muss $|c_1|$ gleich $|c_2|$ sein, womit die Werte für c_1 und c_2 im bindenden Orbital feststehen – sie müssen $1/\sqrt{2} = 0.707$ betragen:

	c_1		c_2	
σ^*	0.707	○ ●	-0.707	$\Sigma c^{*2} = 1.000$
σ	0.707	○ ○	0.707	$\Sigma c^2 = 1.000$
	$\Sigma c_1^2 = 1.000$		$\Sigma c_2^2 = 1.000$	

Wenn alle Molekülorbitale gefüllt sind, muss sich ein Elektron jedes Spinzustands an jedem Atom aufhalten, wodurch sich eine zweite Randbedingung für die Koeffizienten ergibt, dass nämlich die Summe aller Quadrate der Atomorbitalkoeffizienten *eines Atoms* in *allen* Molekülorbitalen gleich eins sein muss. Für das antibindende σ^* -Orbital ergeben sich dadurch zwingend die Koeffizienten $+0.707$ und -0.707 , weil nur dadurch beide Kriterien erfüllt sind.

1.2.2

Das H_3 -Molekül

Ist es möglich, mehr als zwei Wasserstoffatome zu einem Molekül zu vereinen? Zur Beantwortung dieser Frage wollen wir zunächst eine dreieckige Anordnung dreier Wasserstoffatome betrachten. Wenn wir drei Atomorbitale kombinieren, ist eine einfache Darstellung der Wechselwirkungen wie in Abb. 1.3 nicht mehr möglich. Wir können diesem Problem begegnen, indem wir zunächst aus zwei Atomorbitalen ein Wasserstoffmolekül H_2 konstruieren und dann die so erhaltenen σ - und σ^* -Orbitale auf der rechten Seite von Abb. 1.7 mit dem $1s$ -Orbital eines dritten Wasserstoffatoms auf der linken Seite kombinieren.

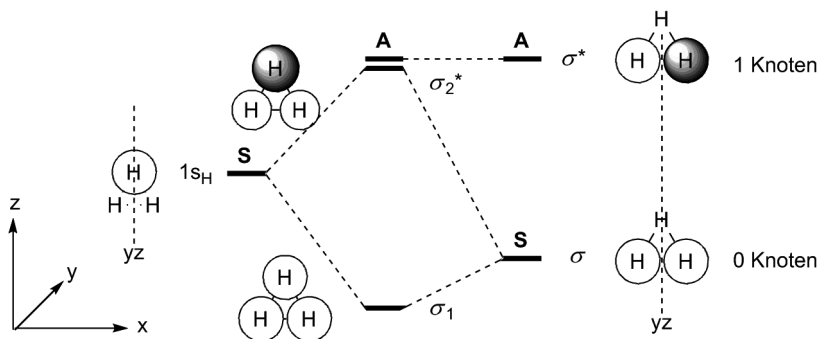


Abb. 1.7 Die Orbitale im trigonalen H_3 .

Wir begegnen nun einer wichtigen Regel zum ersten Mal: Man darf nur Orbitale miteinander kombinieren, die die gleiche Symmetrie aufweisen, und zwar bezogen auf alle Symmetrieelemente, die im Produkt und in den kombinierten Komponenten vorliegen. Diese Regel kam nicht zur Sprache, als wir eine Bindung aus zwei identischen Wasserstoffatomen gebildet haben, da diese von Natur aus dieselbe Symmetrie haben. Nun aber wollen wir unterschiedliche Gruppen von Orbitalen miteinander kombinieren. Zunächst müssen wir also die Symmetrieelemente identifizieren und die Orbitale bezüglich dieser Symmetrien klassifizieren. Weil alle hier betrachteten Orbitale s-Orbitale sind, gibt es eine triviale Symmetrieebene, die Papierebene, die wir von nun an in diesem Buch als die xy -Ebene bezeichnen wollen. Wir können sie in diesem Fall vernachlässigen, so wie wir auch andere triviale Symmetrieelemente jetzt und im Weiteren unberücksichtigt lassen wollen. Das einzige nichttriviale Symmetrieelement ist die von nun an als yz -Ebene bezeichnete Ebene, die senkrecht zum Blatt steht und vertikal von oben nach unten verläuft. Das σ -Orbital und das $1s$ -Orbital sind in Bezug auf diese Ebene symmetrisch, das σ^* -Orbital aber ist antisymmetrisch, weil die Wellenfunktion dieses Orbitals an der Knotenebene ihr Vorzeichen ändert. Wir bezeichnen die Orbitale entsprechend mit S für symmetrisch und A für antisymmetrisch.

Das σ -Orbital und das $1s$ -Orbital sind also S und können daher, wie schon in Abb. 1.3 gezeigt, wechselwirken und zwei neue Molekülorbitale σ_1 und σ_2^* bilden. Das σ_1 -Molekülorbital ist energetisch abgesenkt, da hier alle s-Orbitale in Phase sind, und σ_2^* ist angehoben wegen der neuen Knotenebene zwischen dem oberen und den beiden unteren Wasserstoffatomen. Das σ_2^* -Molekülorbital ist in der hier gewählten dreieckigen Anordnung insgesamt antibindend, da wir zwei antibindende Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffatomen haben und nur eine bindende. Es zeigt sich, dass dieses Orbital die gleiche Energie wie das σ^* -Orbital hat, auch wenn wir dies an dieser Stelle nicht begründen können. Das σ^* -Orbital bleibt im H_3 -Molekül unverändert, da es kein zweites Orbital gleicher Symmetrie gibt, mit dem es wechselwirken könnte.

Wir erhalten also aus den drei zugrunde liegenden Atomorbitalen insgesamt drei Molekülorbitale. Ob sich nun ein stabiles „Molekül“ ergibt, hängt davon ab, wie viele Elektronen das System enthält. Wenn zwei Elektronen in einem protonierten Wasserstoffmolekül H_3^+ vorliegen, können diese das Orbital σ_1 besetzen und das Molekül hätte eine niedrigere Energie als ein Proton und ein Wasserstoffmolekül. Mit drei Elektronen in einem aus drei Wasserstoffatomen gebildeten H_3^+ würde sich ebenfalls ein stabiles „Molekül“ ergeben – zwei Elektronen in σ_1 und nur *ein* Elektron in σ_2^* würden einen in der Summe stärker bindenden als antibindenden Zustand ergeben. Erst mit vier Elektronen in einem H_3^- ergibt sich insgesamt eine antibindende Situation, da auch hier die energieerhöhende Wechselwirkung größer ist als die energieabsenkende. Diese Vorgehensweise, nach der man zunächst Molekülorbitale konstruiert und dann mit Elektronen füllt, nennt man Aufbauprinzip (im Engl. *Aufbau* method oder *Aufbau* principle).

1.2.3

Das H₄-„Molekül“

Vier Wasserstoffatome lassen sich auf verschiedene Arten kombinieren. Wir wollen uns hier aber auf eine tetraedrische Anordnung beschränken, da wir die dabei konstruierten Orbitale später noch brauchen werden. Diesmal wollen wir zwei Paare von Molekülorbitalen zweier Wasserstoffmoleküle verwenden und uns dann ansehen, welche Auswirkung es auf deren Energie hat, wenn sie sich einander auf eine Bindungsentfernung nähern.

Ein Wasserstoffmolekül sei entlang der *x*-Achse angeordnet (rechts in Abb. 1.8), das andere entlang der *y*-Achse (links in Abb. 1.8); die relevanten Symmetrieelemente sind die *xz*- und die *yz*-Ebene. Das bindende Orbital σ_x auf der rechten Seite ist bezüglich beider Ebenen symmetrisch und wird daher mit SS bezeichnet. Das antibindende Orbital σ_x^* ist symmetrisch bezüglich der *xz*-Ebene, aber antisymmetrisch bezüglich der *yz*-Ebene und wird entsprechend mit SA bezeichnet. Das bindende Orbital σ_y auf der linken Seite ist wieder symmetrisch bezüglich beider Ebenen, ist also SS. Das antibindende Orbital σ_y^* ist bezüglich der *xz*-Ebene antisymmetrisch, aber symmetrisch bezüglich der *yz*-Ebene und wird mit AS bezeichnet. Die einzigen Orbitale mit gleicher Symmetrie sind die beiden bindenden Orbitale; ihre Wechselwirkung führt zu einer bindenden Kombination σ_1 und zu einer antibindenden Kombination σ_2^* . Auch hier hat das σ_2^* -Orbital die gleiche Energie wie die unverändert bleibenden Orbitale σ_x^* und σ_y^* .

Wir erhalten also vier Molekülorbitale σ_1 , σ_2^* , σ_x^* und σ_y^* , von denen eines relativ zu den Orbitalen in den Wasserstoffmolekülen energetisch abgesenkt und eines angehoben ist. Wenn wir das System mit vier Elektronen auffüllen, ergibt sich insgesamt eine abstoßende Situation. Wegen dieser Abstoßung vereinen sich zwei Wasserstoffmoleküle H₂ *nicht* zu einem H₄-Molekül. Dies ist im Übrigen unabhängig davon, welche räumliche Anordnung wir für die Kombination der zwei Wasserstoffmoleküle wählen. Uns wird nun klar, weshalb es diskrete, d. h.

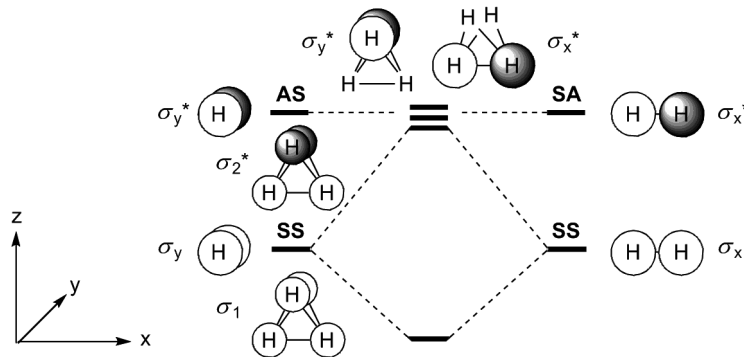


Abb. 1.8 Die Orbitale im tetraedrischen H₄.

klar abgegrenzte Moleküle gibt: Wenn sich zwei Moleküle einander nähern, führt die Wechselwirkung ihrer Molekülorbitale in der Regel zu einer Abstoßung.

1.3 C—H- und C—C-Bindungen

1.3.1 Die Atomorbitale des Kohlenstoffatoms

Kohlenstoffatome besitzen s- und p-Orbitale, wobei wir das 1s-Orbital aber sofort aus der Betrachtung nehmen können, da dessen zwei Elektronen so fest im Inneren der Elektronenschale gebunden sind, dass es keine Möglichkeit einer nennenswerten Überlappung mit diesem Orbital gibt. Diese Elektronen schirmen den Atomkern ab und reduzieren letztlich dessen positive Ladung. Es verbleiben vier Elektronen in den 2s- und 2p-Orbitalen, die wir für Bindungen nutzen können. Das 2s-Orbital ist wie das 1s-Orbital kugelsymmetrisch, aber es hat einen sphärischen Knoten mit einer Wellenfunktion entsprechend Abb. 1.9a und mit Konturen wie in Abb. 1.9b gezeigt. Da sich der Knoten in der Nähe des Kerns befindet und eine Überlappung mit dem inneren Bereich keine Rolle spielt, können wir vereinfachend annehmen, dass das 2s-Orbital so ähnlich wie das 1s-Orbital aussieht. Es wird üblicherweise einfach als Kreis gezeichnet (Abb. 1.9c). Das Überlappungsintegral S eines Wasserstoff-1s-Orbitals mit dem äußeren Teil des 2s-Orbitals im Kohlenstoff entspricht in etwa dem Überlappungsintegral zwischen zwei 1s-Orbitalen, nur dass es erstens nicht so hohe Werte erreicht, zweitens sein Maximum bei einem größeren Atomabstand liegt und drittens auch bei vollständiger Überlappung nicht gleich Eins wird. Das Kohlenstoff-2s-Orbital hat mit -19.5 eV eine um 5.9 eV niedrigere Energie als das 1s-Orbital im Wasserstoff. Wegen der sechs im Kohlenstoffkern vorhandenen Protonen werden die 2s-Elektronen relativ stark vom Atomkern festgehalten, auch wenn diese Anziehung zum Teil durch den größeren Abstand vom Atomkern und einen abschirmenden Effekt der anderen Elektronen kompensiert wird. Entsprechend den von Slater aufgestellten Regeln wird die Kernladung durch jedes der 1s-Elektronen um

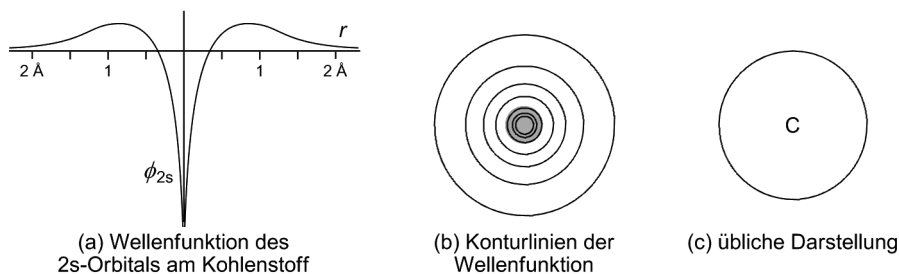


Abb. 1.9 Das 2s-Atomorbital am Kohlenstoff.

0.85 Atomladungen reduziert, und die 2s- und die 2p-Elektronen führen zu einer weiteren Reduktion um 3×0.35 Atomladungen, wodurch eine effektive Ladung von 3.25 am Atomkern verbleibt.

Die 2p-Orbitale am Kohlenstoff haben zwar ebenfalls einen Knoten, aber ein gänzlich anderes Aussehen. Sie stehen zueinander im rechten Winkel, jedes entlang einer der Raumachsen x , y und z . Eine graphische Darstellung der Wellenfunktion für das $2p_x$ -Orbital entlang der x -Achse ist in Abb. 1.10a gezeigt, und die Konturlinien in einem Schnitt durch das Orbital sind in Abb. 1.10b wiedergegeben. Eine maßstabsgerechte Abbildung der p-Orbitale basierend auf der durch die Wellenfunktion vorgegebenen Gestalt würde zu einer unübersichtlich gedrängten Darstellung führen und den Versuch, ihren Beitrag zur Bindungsbildung zu analysieren, sehr erschweren. Man zeichnet daher für gewöhnlich schmalere Orbitallappen (Abb. 1.10c). Wir wollen aber deren tatsächliche Form und Größe dennoch im Hinterkopf behalten. Die 2p-Orbitale haben mit -10.7 eV eine deutlich höhere Energie als die 2s-Orbitale, weil sie im Schnitt deutlich weiter vom Kern entfernt sind. Werden die Wellenfunktionen aller drei p-Orbitale p_x , p_y und p_z quadriert und aufaddiert, ergibt sich eine kugelförmige Gesamtelektronenpopulation, ähnlich der in den entsprechenden s-Orbitalen, nur dass ihr Schwerpunkt weiter vom Kern entfernt ist.

Bindungen zum Kohlenstoffatom können durch Überlappung von zwei s-Orbitalen entstehen, durch Überlappung von p-Orbitalen mit s-Orbitalen und – im Falle von Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen – durch Überlappung von zwei p-Orbitalen. Wenn sich das s-Orbital eines Wasserstoffatoms dem p-Orbital eines Kohlenstoffatoms geradlinig entlang der Orbitalachse nähert (Abb. 1.11a) wächst das Überlappungsintegral S mit beginnender Überlappung (D), durchläuft ein Maximum bei einem Kernabstand von etwas mehr als 0.9 \AA (C), nimmt wieder ab,

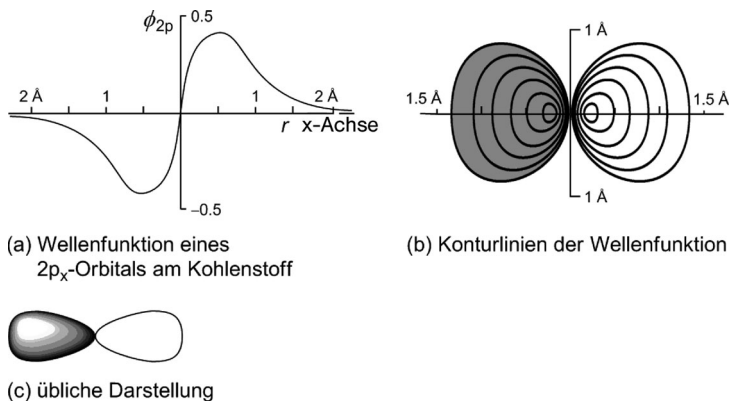


Abb. 1.10 Das $2p_x$ -Orbital am Kohlenstoff.

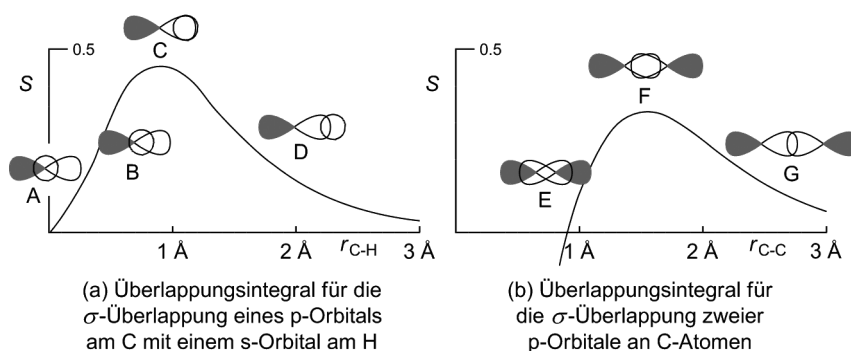


Abb. 1.11 Die Überlappungsintegrale für die σ -Überlappung mit dem p-Orbital eines Kohlenstoffatoms.

sobald das s-Orbital mit dem rückseitigen Orbitallappen des p-Orbitals überlappt (B), und wird Null, wenn das s-Orbital am Kohlenstoff zentriert ist (A). In der zuletzt genannten Anordnung wird die bindende Situation durch Überlappung des s-Orbitals mit dem p-Orbitallappen gleichen Vorzeichens – wie groß auch immer sie sein mag – exakt von der Überlappung mit dem schattierten Orbitallappen entgegengesetzten Vorzeichens in der Wellenfunktion kompensiert. Natürlich lässt sich diese Anordnung niemals erreichen, da sich die Kerne nicht durchdringen können. Das Überlappungsintegral zweier p-Orbitale, die sich einander geradlinig unter Bildung eines bindenden Zustands nähern (Abb. 1.11b), wird bei Annäherung der beiden Kerne ebenfalls zunächst ansteigen (G), wird ein Maximum beim Kernabstand von etwa 1.5 Å durchlaufen (F) und wird Null, wenn die Überlappung der jeweils vorderen Orbitallappen durch die Überlappung der vorderen mit den rückseitigen Orbitallappen ausgeglichen wird (E). Es würde schließlich bis auf -1 abfallen, wenn sich die beiden Kerne vollständig durchdringen könnten. Da die Vorzeichen der Wellenfunktionen der einzelnen s- und p-Orbitale eher verwirrend wären, wollen wir zur Verdeutlichung des Vorzeichens konventionsgemäß schattierte bzw. nicht schattierte Orbitale oder Orbitallappen verwenden.

Sowohl bei der Überlappung zwischen s und p als auch zwischen p und p ist es für eine bindende Wechselwirkung nicht erforderlich, dass die Annäherung exakt entlang der Koordinatenachsen erfolgt. Bei nicht ideal angeordneten Orbitalen ist das Integral zwangsläufig kleiner, weil die Elektronenpopulation zwischen den Atomkernen (die für den Zusammenhalt der Atomkerne verantwortlich ist) entsprechend kleiner ist. Das Überlappungsintegral für ein 1s-Orbital am Wasserstoff- und ein 2p-Orbital am Kohlenstoffatom ist proportional zum Cosinus des Angriffswinkels θ , wobei $\theta = 0^\circ$ einen geradlinigen Angriff beschreibt und $\theta = 90^\circ$ eine Annäherung des Wasserstoffatoms entlang der Knotenebene des p-Orbitals. Für nicht zu große Abweichungen von $\theta = 0^\circ$ ist der Cosinus des Winkels θ nur unwesentlich kleiner als der Maximalwert 1.

1.3.2

Methan

Für die acht Valenzelektronen im Methan, vier vom Kohlenstoffatom und je eines von den vier Wasserstoffatomen, benötigen wir vier Molekülorbitale. Um diese zu konstruieren, verbinden wir zunächst zwei Wasserstoffmoleküle zu einer H_4 -Einheit (Abb. 1.8) und kombinieren die Orbitale dieser Spezies anschließend mit den Orbitalen des Kohlenstoffs. Es ist vielleicht nicht von vornherein klar, wo im Raum die vier Wasserstoffatome positioniert werden müssen. In einer tetraedrischen Anordnung haben sie den größten Abstand voneinander und können so der gegenseitigen Abstoßung am besten ausweichen. Mit dieser Geometrie ist es möglich, bindende Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen und dem Kohlenstoffatom in allen vier Orbitalen zu bewahren – tatsächlich wird in dieser Anordnung die maximal mögliche Gesamtbindungsstärke erreicht.

Auch hier klassifizieren wir die Orbitale zunächst entsprechend ihrer Symmetrie bezüglich der xz - und der yz -Ebene. Die Symmetrien der Molekülorbitale des H_4 -„Moleküls“ entnehmen wir der Abb. 1.8. Diese Molekülorbitale sind nun energetisch näher zusammengedrückt (links in Abb. 1.12) und unterscheiden sich kaum von der Energie eines isolierten $1s_H$ -Orbitals, weil die Wasserstoffatome im Methan deutlich weiter voneinander entfernt sind, als wir bei der Erstellung des Diagramms in Abb. 1.8 zugrunde gelegt haben. Die s - und p -Orbitale des Kohlenstoffatoms sind mit ihren Symmetrien auf der rechten Seite wiedergegeben. Wir haben nun auf beiden

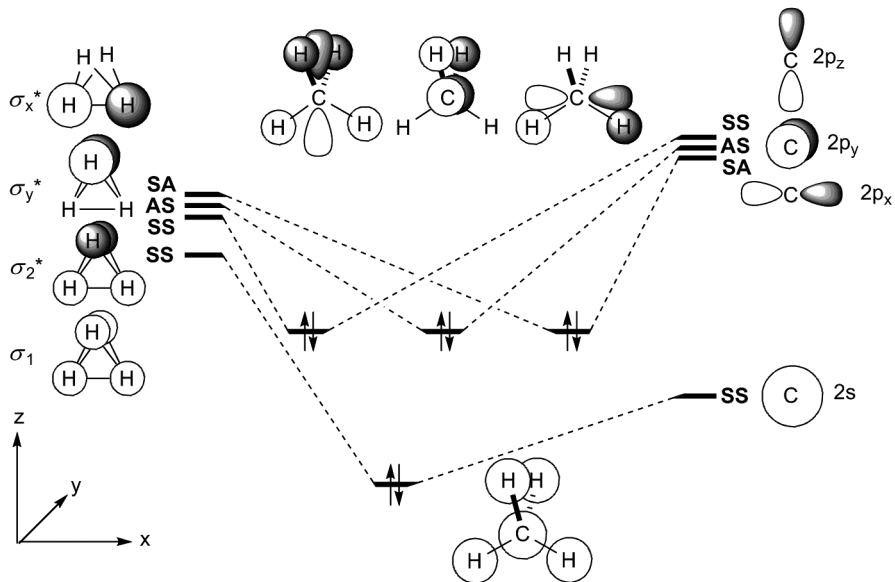


Abb. 1.12 Die Molekülorbitale des Methans, konstruiert durch Wechselwirkung der Orbitale eines tetraedrischen H_4 -„Moleküls“ und eines C-Atoms.

Seiten zwei $2s$ -Orbitale, aber das Überlappungsintegral für die Wechselwirkung zwischen dem $2s$ -Orbital am Kohlenstoff mit dem σ_2^* -Orbital ist Null – es gibt genauso viel bindende Wechselwirkung mit den unteren Orbitallappen wie es antibindende mit den oberen Orbitallappen gibt. Diese Wechselwirkung führt zu nichts. Verbleiben vier symmetrieerlaubte Wechselwirkungen, die zu vier bindenden Molekülorbitalen führen (in Abb. 1.12 dargestellt) und zu vier antibindenden Molekülorbitalen (nicht gezeigt). Eines der Orbitale hat eine niedrigere Energie als die anderen, weil es durch Überlappung mit dem deutlich tiefer liegenden Kohlenstoff- $2s$ -Orbital zustande kommt. Die drei anderen Orbitale haben tatsächlich die gleiche Energie, da sie jeweils aus der Überlappung energetisch gleicher Orbitale resultieren. Mehr als diese vier Molekülorbitale brauchen wir nicht, um die acht Valenzelektronen unterzubringen.

Nach diesem Modell wird jedes der Wasserstoffatome durch die Beiträge mehrerer Molekülorbitale an das Kohlenstoffatom gebunden. Die beiden Wasserstoffatome unterhalb des Kohlenstoffatoms in Abb. 1.12 erfahren bindende Beiträge aus dem unteren Molekülorbital, das aus der Überlappung aller s -Orbitale entstanden ist, und zudem aus den Molekülorbitalen oben links und oben rechts, die aus der Überlappung der $1s$ -Orbitale an den Wasserstoffatomen mit dem $2p_z$ - bzw. dem $2p_x$ -Orbital entstanden sind. Diese zwei Wasserstoffatome liegen in der Knotenebene des $2p_y$ -Orbitals, es gibt daher keine bindenden Beiträge durch das mittlere der oberen Molekülorbitale. Zu den Wasserstoffatomen oberhalb des Kohlenstoffatoms (eines vor, eines hinter der Blattebene) gibt es dagegen bindende Beiträge aufgrund der Überlappung der jeweiligen $1s$ -Orbitale mit den $2s$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbitalen am Kohlenstoff, nicht aber mit dem $2p_x$ -Orbital.

In Abb. 1.12 wird die übliche Darstellung genutzt, die die Konstruktion der Molekülorbitale aus Atomorbitalen demonstriert. Hierdurch wird zwar erkennbar, welche Atomorbitale zu welchem Molekülorbital beitragen, die Darstellung gibt aber kein gutes Bild der sich ergebenden Elektronenverteilung. Ein besseres Bild davon kann man sich in Jorgensens und Salems grundlegendem Buch *The Organic Chemist's Book of Orbitals* [9] machen oder mit Hilfe zahlreicher Computerprogramme, die es einem problemlos erlauben, realistische Molekülorbitale zu kons-

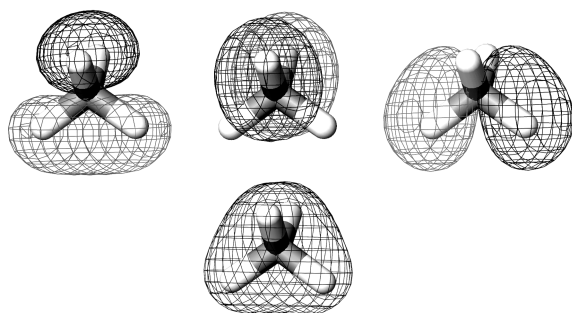


Abb. 1.13 Die Konturflächen der Wellenfunktionen für die vier besetzten Molekülorbitale von Methan.

truieren. Abbildung 1.13 wurde mit Hilfe des Computerprogramms Jaguar erstellt; sie zeigt die vier besetzten Molekülorbitale des Methans in der gleichen Anordnung wie in Abb. 1.12. Die Gitternetzlinien, mit denen die äußeren Begrenzungen der Molekülorbitale gezeichnet wurden, repräsentieren eine Konturfläche der Wellenfunktion, wobei das Vorzeichen durch hellere bzw. dunklere Linien angedeutet wird. Wir erkennen ohne Probleme die Analogie zu der Darstellung in Abb. 1.12, in der s- und p-Orbitale zur Konstruktion genutzt wurden.

1.3.3

Methylen

Das Methylen (CH_2) mit einer gewinkelten H—C—H-Einheit ist zwar kein isolierbares Molekül, aber ein bestens bekanntes Intermediat und in diesem Sinne auch ein „stabiles“ Molekül. Obwohl es einfacher aufgebaut ist als Methan, lernen wir hier erstmalig eine aufschlussreiche Besonderheit im Zusammenhang mit Orbitalwechselwirkungen kennen. Wir bedienen uns wiederum der Orbitale des Wasserstoffmoleküls aus Abb. 1.3 und platzieren sie links in Abb. 1.14, nur dass auch diesmal beide Atome weiter auseinander liegen und das bindende und das antibindende Molekülorbital entsprechend nur geringfügig unterschiedliche Energien haben. Rechts sind die Atomorbitale des Kohlenstoffatoms aufgeführt. Hier müssen wir drei Symmetrieelemente berücksichtigen: 1. die xz -Ebene, die durch die drei Atome aufgespannt wird; 2. die yz -Ebene, die das Kohlenstoffatom schneidet und die Wasserstoffatome jeweils aufeinander spiegelt; und 3. eine zweizählige Drehachse entlang der z -Koordinate, die Winkelhalbierende des H—C—H-Winkels. Die Orbitale σ_{HH} und σ_{HH}^* in Abb. 1.14 haben bezüglich dieser Symmetrie-

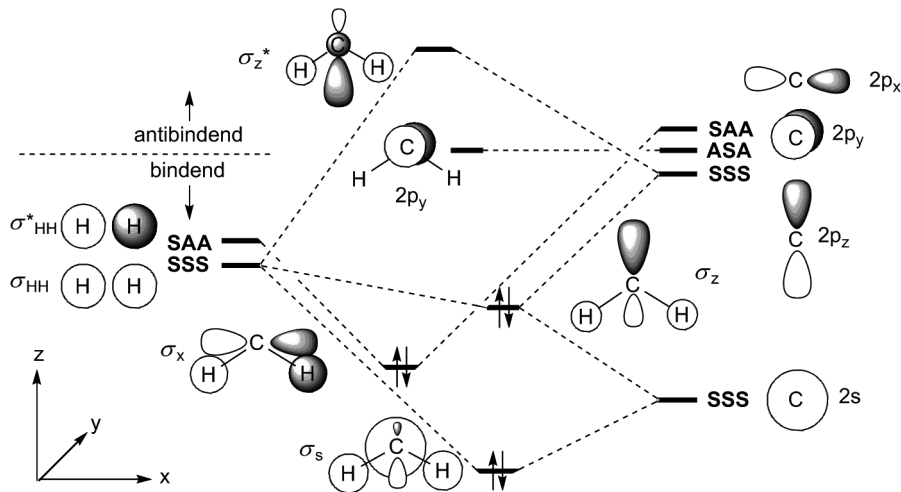


Abb. 1.14 Die Molekülorbitale des Methylen aus der Wechselwirkung der H_2 - und der Kohlenstofforbitale.

elemente die Symmetrien SSS und SAA, und die Atomorbitale des Kohlenstoffatoms haben die Symmetrien SSS, SSS, ASA und SAA. Wir haben also rechts zwei Orbitale mit SSS-Symmetrie und links eines. Da das Überlappungsintegral für die Wechselwirkung des σ_{HH} -Orbitals sowohl mit dem 2s-Orbital als auch mit dem $2p_z$ -Orbital positiv ist, können wir uns kein so einfaches Bild wie für das Methan machen, wo eine der beiden denkbaren Wechselwirkungen eine Überlappung von Null hatte.

Wir müssen also drei Molekülorbitale aus drei Atomorbitalen konstruieren. Die entsprechende Linearkombination ist in Gleichung 1.8 angegeben; sie entspricht Gleichung 1.1, nur diesmal mit drei Termen:

$$\sigma = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 \quad (\text{Gleichung 1.8})$$

Wegen der großen Energiedifferenz liefert das Orbital $2p_z$ nur einen kleinen Beitrag zum Molekülorbital σ_s mit der niedrigsten Energie in Abb. 1.14. Der Anteil des kleinen p_z -Orbitallappens ist in Phase mit dem s-Orbital des Kohlenstoffatoms. Das energetisch nächste Molekülorbital mit SSS-Symmetrie, das σ_z -Orbital, entsteht durch Mischung von Anteilen aus dem σ_{HH} -Orbital, dem 2s-Orbital am Kohlenstoff (gegenphasig) und dem $2p_z$ -Orbital. Die gegenphasige Beimischung des 2s-Orbitals vergrößert den oberen Orbitallappen und reduziert den unteren. Das dritte Molekülorbital, das sich aus Kombination dieser drei Atomorbitale ergibt, ist insgesamt antibindend, es entsteht durch Kombination des σ_{HH} -Orbitals mit gegenphasigen 2s- und $2p_z$ -Orbitalen. Wir haben also erstmalig drei Molekülorbitale aus drei Atomorbitalen konstruiert. Die andere Wechselwirkung, zwischen dem σ_{HH}^* -Orbital und seiner SAA-Entsprechung, dem $2p_x$ -Orbital, ergibt eine bindende Kombination σ_x und ein nicht abgebildetes antibindendes Orbital. Das verbleibende $2p_y$ -Orbital hat keine symmetriekorrekten Entsprechung und verbleibt unverändert – zufällig als unbesetztes Orbital.

Genau genommen wäre es nicht nötig gewesen, die Orbitale der Wasserstoffatome vor Beginn dieser Analyse zu H_2 -Molekülorbitalen zu vereinigen. Die Kombination aller verfügbaren s- und p-Atomorbitale, resultierend in der Darstellung in Abb. 1.14, liefert die Begründung dafür, dass ein gewinkelt Methylenmolekül die niedrigste Energie hat. Methylen hat ein besetztes, mit σ_z bezeichnetes Molekülorbital mit p_z -Charakter in der Ebene der drei Atome. Das im Wesentlichen aus s-Orbitalen aufgebaute σ_s -Orbital hat die niedrigste Energie, zum einen, weil die zugrunde liegenden Atomorbitale auch vorher schon eine niedrige Energie hatten, zum anderen, weil diese Atomorbitale perfekt zueinander passen. Das unverändert gebliebene p_y -Orbital hat nichtbindenden Charakter und hat daher eine niedrigere Energie als alle antibindenden Molekülorbitale, die sich aus den besprochenen Orbitalwechselwirkungen ergeben haben.

1.3.4

Hybridisierung

Die soeben zur Erklärung der Bindungsverhältnisse im Methan und im Methylen erstellten Bilder haben den Nachteil, dass es nicht möglich ist, einzelne Orbitale jeweils einer konkreten C—H-Bindung zuzuordnen. Um diesem Nachteil zu begegnen, verwenden Chemiker oft das von Pauling vorgestellte Konzept der Hybridisierung. Man mischt hierzu die Atomorbitale des Kohlenstoffs, indem man die s- und p-Orbitale in unterschiedlichen Anteilen zusammenfügt und einen Satz von Mischorbitalen (Hybridorbitalen) erstellt, bevor diese zum Aufbau von Molekülorbitalen genutzt werden.

Wir können zum Beispiel die Hälfte eines 2s-Orbitals am Kohlenstoff mit der Hälfte eines 2p_x-Orbitals am Kohlenstoff mischen. Die zwei verschiedenen Linearkombinationen liefern dann ein entartetes (d. h. energiegleiches) Paar von Hybridorbitalen, die so genannten sp-Hybridorbitale, wobei die 2p_y- und 2p_z-Orbitale unverändert bleiben (Abb. 1.15, oben). Wir können das 2s-Orbital am Kohlenstoff auch mit dem 2p_x- und dem 2p_z-Orbital dergestalt mischen, dass wir jeweils ein Drittel des 2s-Orbitals mit einer Hälfte des 2p_x-Orbitals und einem Sechstel des 2p_z-Orbitals in zwei Kombinationen unter Bildung zweier Hybridorbitale und mit

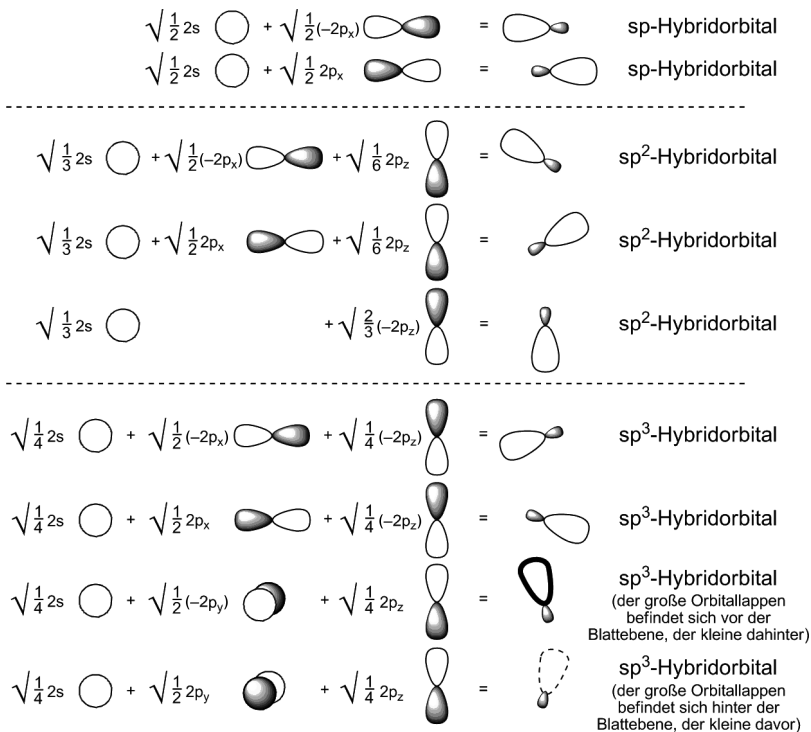


Abb. 1.15 Hybridorbitale.

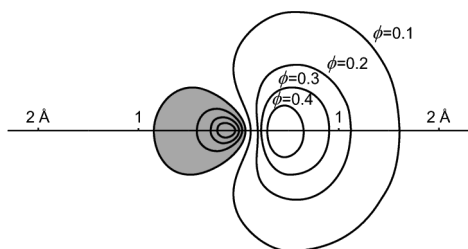


Abb. 1.16 Schnitt durch ein sp^3 -Hybridorbital am Kohlenstoffatom.

dem verbleibenden $\frac{2}{3}$ -Rest des $2p_z$ -Orbitals zu einem dritten Hybridorbital mischen. Diese trigonalen so genannten sp^2 -Hybridorbitale (Abb. 1.15, Mitte) lassen ein unverändertes $2p_y$ -Orbital zurück, das senkrecht auf den drei Hybridorbitalen, also senkrecht auf der Papierebene steht. Zur Erstellung von sp^3 -Hybridorbitalen in einem tetraedrisch koordinierten Kohlenstoffatom muss jeweils ein Viertel des $2s$ -Orbitals mit der Hälfte des $2p_x$ -Orbitals und einem Viertel des $2p_z$ -Orbitals in zwei Kombinationen unter Bildung zweier Hybridorbitale gemischt und jeweils ein Viertel des $2s$ -Orbitals mit der Hälfte des $2p_y$ -Orbitals und einem Viertel des $2p_z$ -Orbitals in zwei Kombinationen zu zwei weiteren Hybridorbitalen kombiniert werden (Abb. 1.15, unten).

Die in Abb. 1.15 verwendete übliche Darstellung der Hybridorbitale ist ebenso wenig korrekt wie die übliche Darstellung der zugrunde liegenden p -Orbitale. Ein besseres Bild eines sp^3 -Hybridorbitals geben die Konturen der Wellenfunktion in Abb. 1.16. Weil das $2s$ -Orbital im Inneren einen Knoten aufweist (Abb. 1.9a), befindet sich der Atomkern tatsächlich schon innerhalb des rückseitigen Orbitalappens und ein kleiner Teil des vorderen Orbitalappens ragt hinter den Atomkern. Dies ergibt sich daraus, dass das Hybridorbital zu einem Viertel aus der Wellenfunktion eines s -Orbitals (Abb. 1.9a) und zu insgesamt drei Vierteln aus Wellenfunktionen von p -Orbitalen gebildet wurde (Abb. 1.10a). Wir zeichnen Hybridorbitale normalerweise sehr schlank, sollten aber auch hier im Hinterkopf behalten, dass die Orbitale tatsächlich wesentlich voluminöser sind.

Die Wechselwirkung des $1s$ -Orbitals eines Wasserstoffatoms mit einem sp^3 -Hybridorbital am Kohlenstoffatom führt zu einem bindenden σ_{C-H} - und einem antibin-

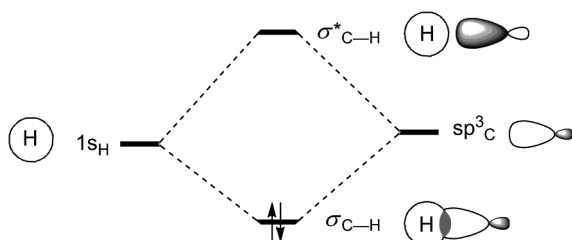


Abb. 1.17 Die bindenden und antibindenden Orbitale einer C—H-Bindung.

denden σ^*_{CH} -Orbital (Abb. 1.17). Vier dieser bindenden Orbitale, jedes besetzt mit zwei Elektronen, ragen in Richtung der Ecken eines regulären Tetraeders und bilden so die bekannte Darstellung der Bindungen im Methan (Abb. 1.18).

Dieses Modell hat gegenüber dem in Abb. 1.12 gezeigten Bild den Vorteil, dass es einen direkten Zusammenhang zwischen den C—H-Bindungen und den in konventionellen Formelbildern (Abb. 1.18b) genutzten Bindungsstrichen gibt. Beide Darstellungsweisen für die Gesamtwellenfunktion des Methans sind in der Tat gleichwertig. Sie führen zu identischen Elektronenverteilungen, wir machen beim Konzept der Hybridisierung die gleichen Näherungen, und es werden in beiden Fällen unterschiedliche Anteile der s- und p-Orbitale in verschiedenen Kombinationen genutzt.

Dennoch ist das in Abb. 1.12 gezeigte Bild in vielerlei Hinsicht realistischer. Messungen der Ionisationspotentiale z. B. zeigen, dass es zwei energetische Niveaus gibt, aus denen Elektronen entfernt werden können, was uns bei Betrachtung von Abb. 1.12 sofort einleuchtet, da wir hier gefüllte Molekülorbitale mit unterschiedlichen Energien vorliegen haben. In Abb. 1.17, in der Methan mit vier gleichwertigen Bindungen dargestellt ist, bleibt diese Information verborgen. In anderen Fällen ist es dagegen unzweifelhaft nützlicher, sich des einfachen Bildes aus dem Hybridisierungsmodell zu bedienen. So lässt es z. B. unmittelbar erkennen, dass die vier Bindungen gleichwertig sind. Wir können es verwenden, wenn es – immer wieder auch in diesem Buch – einfache Argumente für einen bestimmten Sachverhalt liefert; ansonsten ist man gut beraten, es wann immer möglich zu vermeiden. Vor allem sollten wir davon Abstand nehmen, von „Rehybridisierung“ in einem Molekül oder Atom zu reden, auch wenn dieser Begriff häufig verwendet wird – diese Rehybridisierung findet nur in unserem Modell, nicht aber tatsächlich in den Molekülen statt. Gleichermäßen unglücklich (aber leider weitverbreitet) ist die Verwendung der Begriffe sp^3 -, sp^2 - und sp -hybridisiert für Atome. Auch hier sind die Atome nicht tatsächlich hybridisiert, *wir waren es, die dieses Bild zur Beschreibung gewählt haben*. Es ist besser, sich stattdessen auf die geometrische Anordnung der Atome (tetraedrisch, trigonal, linear) zu beziehen.

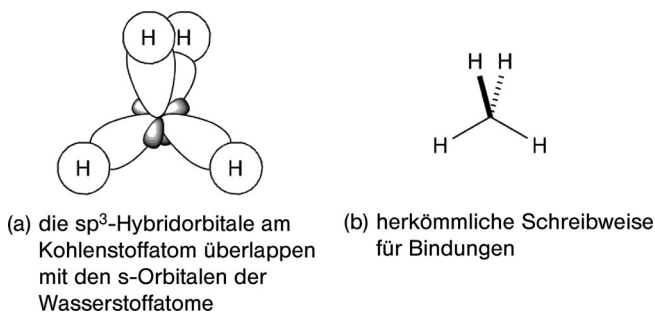


Abb. 1.18 Methan, aufgebaut aus sp^3 -hybridisierten Orbitalen.

1.3.5

C—C- σ - und π -Bindungen: Ethan

Im Ethan begegnen wir mit den 14 Valenzelektronen, die in Molekülorbitalen untergebracht werden müssen, und dem erstmaligen Auftreten einer C—C-Bindung einem deutlich komplexeren Molekül. Wir wollen hier darauf verzichten, das entsprechende Modell im Detail zu erarbeiten, und nicht näher untersuchen, welche Atomorbitale unter Berücksichtigung welcher Symmetrieelemente zu welchen Molekülorbitalen kombiniert werden. Aus der Wechselwirkung der Wasserstoff-1s-Orbitale mit den 2s-, 2p_x-, 2p_y- und 2p_z-Orbitalen der beiden Kohlenstoffatome können insgesamt sieben bindende Molekülorbitale entstehen (Abb. 1.19).

Auch hier gibt es wieder ein korrespondierendes Bild unter Nutzung von sp³-Hybridorbitalen, aber im Folgenden wird sich zeigen, dass wir darauf leicht verzichten können. Zunächst wollen wir uns auf die Orbitale konzentrieren, die die Grundlage der bindenden Kräfte zwischen den beiden Kohlenstoffatomen bilden; sie führen zur C—C-Bindung zwischen diesen Atomen. Die im Wesentlichen aus den 2s-Orbitalen an den Kohlenstoffatomen aufgebauten Molekülorbitale σ_s und σ_s' sind mit den Orbitalen im Wasserstoffmolekül vergleichbar. Der Bereich der maxi-

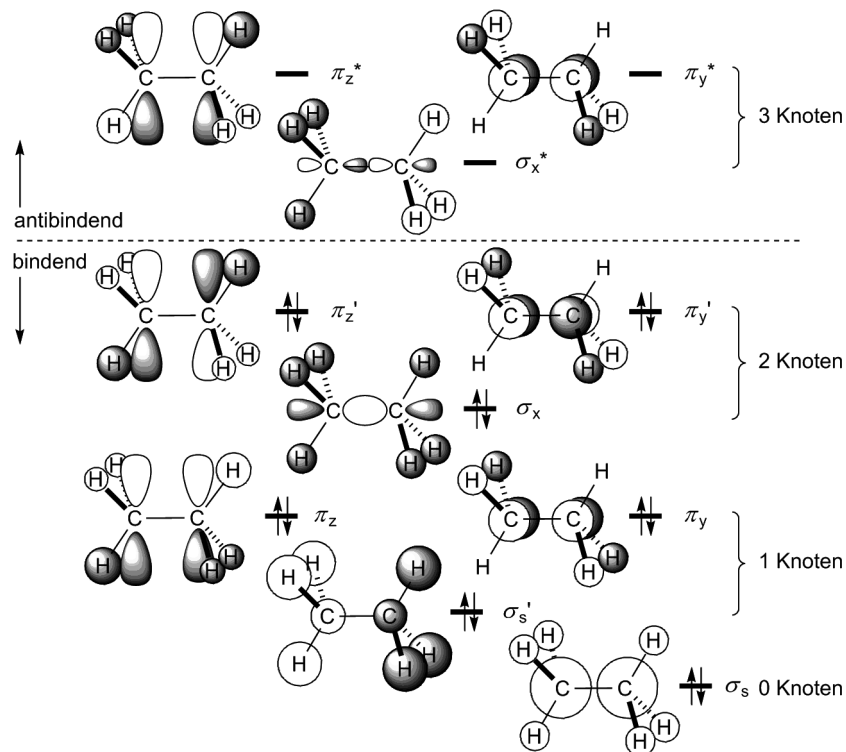


Abb. 1.19 Die bindenden und die ersten drei antibindenden Orbitale im Ethan.

malen Überlappung liegt genau auf der Verbindungslinie zwischen den beiden Kohlenstoffkernen; wir wollen diese Orbitale daher auch hier als σ -Orbitale bezeichnen. Der bindende Anteil im unteren Orbital ist sehr stark, allerdings etwas durch den antibindenden Anteil im oberen Orbital kompensiert (zumindest was die C—C-Bindung angeht). Beide sind stark bindend in Bezug auf die C—H-Bindungen. Tatsächlich enthalten diese Orbitale auch Anteile der $2p_x$ -Orbitale, so wie wir das in Abb. 1.14 mit einem $2p_z$ -Orbital gesehen haben; der überwiegende Anteil der $2p_x$ -Orbitale trägt aber zum Molekülorbital σ_x bei – ebenfalls ein σ -Orbital und in Bezug auf die C—C-Bindung stark bindend. Dieses Orbital enthält auch $2s$ -Anteile, wodurch sich die Asymmetrie des Orbitals mit einer Vergrößerung der Orbitallappen zwischen den Kohlenstoffkernen und einer Verkleinerung der äußeren Orbitallappen erklärt. In diesem Fall hat die antibindende Entsprechung, das σ_x^* -Orbital, keinen Einfluss auf die Bindungssituation im Ethan; es ist das niedrigste unbesetzte Orbital und hat antibindenden Charakter.

In den aus den $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbitalen der Kohlenstoffatome gebildeten Molekülorbitalen überlappen die Atomorbitale seitlich. Dies ist die charakteristische Eigenschaft dessen, was wir als π -Bindung bezeichnen, obwohl es uns ungewöhnlich vorkommen mag, diese Art von Bindung im Ethan vorzufinden. Wir wollen uns dennoch ansehen, wohin uns das führt. Die konventionelle Methode, die p-Orbitale zu zeichnen (Abb. 1.10c), führt zu sehr übersichtlichen Darstellungen wie der in Abb. 1.19. Diese Schreibweise werden wir daher im vorliegenden Buch durchgehend beibehalten. Wie die Orbitale realistischer gezeichnet werden können, haben wir an dem Konturdiagramm in Abb. 1.10b gesehen und haben im Gedächtnis behalten, wie die konventionellen Zeichnungen tatsächlich zu interpretieren sind. Die seitliche Überlappung der in Wirklichkeit wesentlich voluminöseren Orbitale führt zu einer größeren Elektronenpopulation zwischen den Atomkernen. Da sich diese aber nicht auf der Verbindungslinie zwischen den Atomkernen konzentriert, werden die Atomkerne dadurch nicht so stark zusammengezogen wie durch ein bindendes σ -Orbital. Wir wollen das in Abb. 1.20 dargestellte Überlappungsintegral S für zwei p-Orbitale mit einem Diederwinkel von Null mit dem entsprechenden σ -Überlappungsintegral vergleichen, das wir aus Abb. 1.11b übernommen haben. Während das σ -Überlappungsintegral ein Maximum bei etwa 1.5 Å durchläuft und dann rasch auf -1 abfällt, steigt das

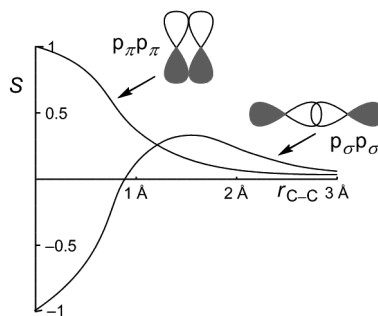


Abb. 1.20 Vergleich der Überlappungsintegrale für die π - und die σ -Bindung von p-Orbitalen des Kohlenstoffatoms.

π -Überlappungsintegral langsamer an und erreicht bei vollständiger Überlagerung den Wert 1. Bei einer typischen C—C-Bindungslänge von etwa 1.54 Å ist das Überlappungsintegral der π -Bindung etwas kleiner als das für die σ -Bindung. π -Bindungen sind daher deutlich schwächer als σ -Bindungen.

Die aus den $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbitalen gebildeten Molekülorbitale des Ethans bilden zwei Paare, einmal das bindende Paar (π_y und π_z) und das bezüglich der C—C-Bindung antibindende (aber nicht insgesamt antibindende) Paar (π_y' und π_z'). Diese Orbitale enthalten aus Symmetriegründen keinerlei $2s$ -Orbitalanteile. Da die Elektronenpopulation in diesen vier Orbitalen (π_y , π_z , π_y' und π_z') in der Nähe der Wasserstoffatome höher ist als in der Nähe der Kohlenstoffatome, tragen sie wesentlich zum bindenden Charakter der C—H-Bindungen bei. Sie haben wenig Anteil am bindenden oder antibindenden Charakter der C—C-Bindung, zumal sich diese geringen Beiträge in etwa ausgleichen. Von den hauptsächlich aus p-Atomorbitalen gebildeten Molekülorbitalen liefert somit das σ_x -Orbital den wichtigsten Einzelbeitrag zur C—C-Bindung. Ein weiterer Beitrag zur C—C-Bindung, den wir aber nicht im Detail besprechen können, ergibt sich daraus, dass der bindende Anteil aus dem σ_s -Orbital größer ist als der antibindende aus dem σ_s' -Orbital.

Wenn wir uns hier des Konzepts der Hybridisierung bedient hätten, würde sich die C—C-Bindung ganz einfach durch bindende Überlappung der sp^3 -hybridisierten Orbitale an den Kohlenstoffatomen ergeben und das Gesamtbild für die C—C-Bindung würde in etwa dem σ_x -Orbital in Abb. 1.19 entsprechen, nur dass keine bindenden Beiträge zu den Wasserstoffatomen auftreten würden. Um die Dinge einfach zu halten, werden wir die Orbitale von σ -Bindungen häufig so behandeln, als ob sie auf bindende oder antibindende Orbitale wie σ_x oder σ_x^* begrenzt werden könnten. Wir werden nicht oft auf den vollständigen Satz aller Molekülorbitale zurückgreifen müssen; nur selten wird dies aus dem einen oder anderen Grund notwendig sein. Alle Eigenschaften, die wir in Zukunft bindenden und antibindenden Orbitalen einer σ -Bindung zuordnen, als ob es diese Paare von Orbitalen tatsächlich gäbe, können jeweils auch im vollständigen Satz aller Orbitale gefunden werden, und wir können sie auch aus den Wechselwirkungen geeignet hybridisierter Orbitale ableiten.

1.3.6

C=C- π -Bindungen: Ethen

Die Orbitale im Ethen werden aus den $1s$ -Orbitalen der vier Wasserstoffatome und den $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbitalen der zwei Kohlenstoffe gebildet (Abb. 1.21). Eine Gruppe von Orbitalen, aufgebaut aus den Wasserstoff- $1s$ -Orbitalen und den $2s$ -, $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitalen der Kohlenstoffatome, ist im Wesentlichen σ -bindend, wodurch diese Orbitale eine relativ niedrige Energie haben. Diese Orbitale bilden das so genannte σ -Gerüst. Davon abgesetzt, mit höherer Energie als die Orbitale des σ -Gerüsts, liegt ein ausschließlich aus den $2p_z$ -Orbitalen der Kohlenstoffe gebildetes Orbital, in dem die p-Orbitale zu einer π -Bindung überlappen. Hier ist das π -Orbital an den Kohlenstoffatomen lokalisiert, es gibt keine Komplikation durch eine etwaige Beteiligung bindender Anteile mit den Wasserstoffatomen und

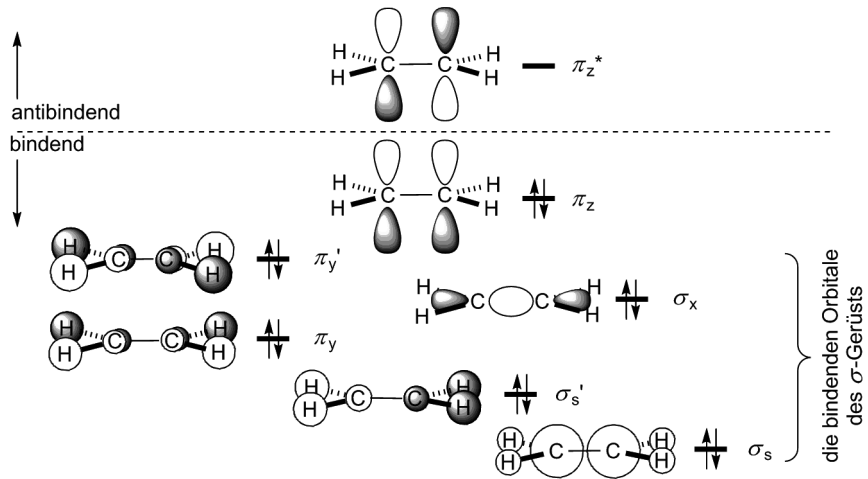


Abb. 1.21 Die bindenden und ein antibindendes Orbital in Ethen.

wir können daher ein Wechselwirkungsdiagramm wie in Abb. 1.22 zeichnen. Die C—C-Bindung wird etwas stärker durch das σ -Gerüst als durch die π -Bindung bestimmt, weil das Überlappungsintegral für die σ -Annäherung größer ist als für die π -Annäherung (Abb. 1.20).

Da wir hier ein Orbital lokalisiert an zwei Atomen vorliegen haben, ergibt sich als Konsequenz, dass die Gleichung für die Linearkombination der Atomorbitale nur aus zwei Termen besteht (Gleichung 1.1) und dass die Koeffizienten c die Werte $+0.707$ im bindenden und ± 0.707 im antibindenden Orbital haben. Den p -Orbitalen am Kohlenstoffatom wird der Energiewert α zugewiesen, welcher als Referenzgröße dient, auf die wir höhere oder niedrigere Energiewerte beziehen. Dieser Bezugspunkt wird von besonderem Nutzen sein, wenn wir uns mit anderen Elementen beschäftigen werden. Dem Energiewert E_π weisen wir das Symbol β zu; auch dieser dient uns als Referenz, um Bindungsstärken in anderen π -gebundenen Systemen vergleichen zu können. Um ein Gefühl für die Größenordnungen zu bekommen: Im Ethen hat β einen Wert von etwa 140 kJ mol^{-1} ($= 1.45 \text{ eV} =$

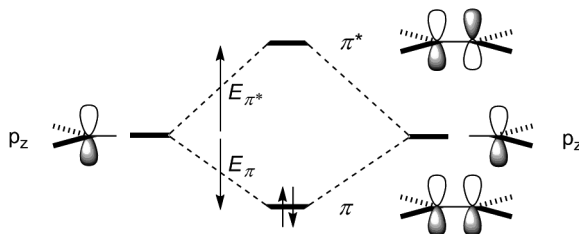


Abb. 1.22 Eine C=C- π -Bindung.

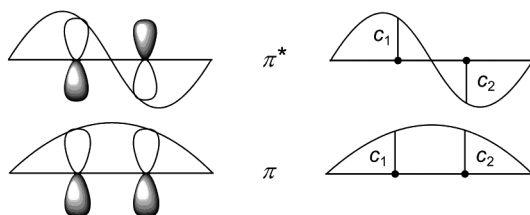


Abb. 1.23 Die π -Orbitale des Ethens und das Elektron im Kasten.

33 kcal mol⁻¹). Da hier zwei Elektronen im bindenden Orbital enthalten sind, beträgt die gesamte π -Bindungsenergie im Ethen 280 kJ mol⁻¹.

Die Trennung des σ -Gerüsts von der π -Bindung ist das wesentliche Merkmal der *Hückel-Theorie*. Weil die π -Bindung des Ethens in diesem Ansatz in sich abgeschlossen ist, können wir die in dieser Bindung enthaltenen Elektronen wie in einem fundamentalen Modell der Quantenmechanik als Elektronen (Teilchen) im Kasten behandeln. Jede molekulare Wellenfunktion ist demnach eine aus einer ganzen Folge von Sinuswellen, wobei die Grenzen des Kastens *eine Bindungslänge* außerhalb der Atome liegen, die das konjugierte System begrenzen. Wir fügen die Wellen so in den Kasten ein, dass an den Begrenzungen des Kastens jeweils Knoten zu liegen kommen. Wenn wir zwei Orbitale für das Ethen berücksichtigen müssen, kommen wir mit einer 180°-Sinuskurve für das π -Orbital und einer 360°-Sinuskurve für das π^* -Orbital aus. Diese Kurven können wir über die Orbitale legen (links in Abb. 1.23) und erkennen auf der rechten Seite der Abbildung, wie die vertikalen Linien ober- und unterhalb der Atome die weiter oben ermittelten Koeffizienten wiedergeben. Die Koeffizienten c_1 und c_2 sind im π -Orbital beide positiv und haben im π^* -Orbital unterschiedliche Vorzeichen.

Ein besseres Gefühl für die π -Überlappung zwischen zwei p-Orbitalen liefern Konturdiagramme. Es ist sinnvoll, diese im Hinterkopf zu haben, wenn wir es mit den üblichen Schreibweisen zu tun haben. Die Konturen links in Abb. 1.24 zeigen deutlich, dass die Elektronenpopulation in der bindenden Kombination zwischen den Atomkernen erhöht ist, allerdings etwas abgesetzt von der Verbindungslinie zwischen den Atomkernen. Die Gitternetzdiagramme auf der rechten Seite vermitteln ein dreidimensionales Bild der π - und π^* -Orbitale.

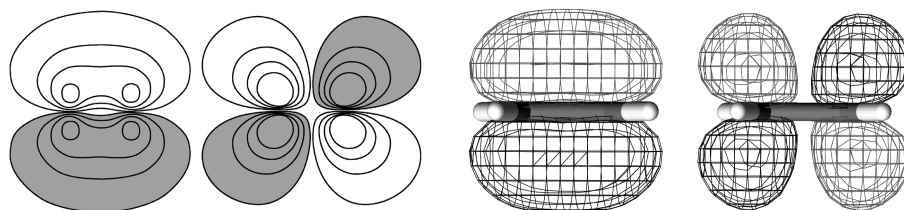


Abb. 1.24 Schnitte durch die Konturen der π - und π^* -Wellenfunktionen des Ethens und Gitternetzdarstellungen für jeweils eine Kontur.

1.4

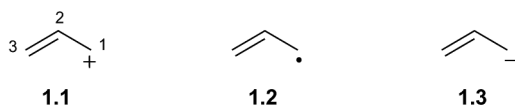
Konjugation: Die Hückel-Theorie

Die beiden p-Orbitale der Kohlenstoffatome im Ethen stehen in Konjugation zueinander, sie bilden eine π -Bindung. Um das konjugierte System zu verlängern, fügen wir ein p-Orbital nach dem anderen an die π -Bindung an und erhalten so schrittweise das Allylsystem, Butadien, das Pentadienylsystem und so weiter. Das σ -Gerüst (gebildet aus den 2s-, 2p_x- und 2p_y-Orbitalen der Kohlenstoff- und den 1s-Orbitalen der Wasserstoffatome) betrachten wir als vollständig getrennt vom π -System, das aus 2p_z-Orbitalen gebildet wird.

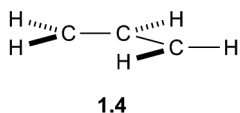
1.4.1

Das Allylsystem

Die drei Vertreter des Allylsystems sind reaktive Intermediate: das Allylkation (1.1), das Allylradikal (1.2) und das Allylanion (1.3). Sie sind aus den gleichen Orbitalen aufgebaut, enthalten aber unterschiedlich viele Elektronen.



Das σ -Gerüst 1.4 ist im Kation, im Radikal und im Anion identisch. Die 14 bindenden Molekülorbitale werden aus den 1s-Orbitalen der fünf Wasserstoffatome und entweder den 2s-, 2p_x- und 2p_y-Orbitalen der drei Kohlenstoffatome oder den entsprechenden sp²-Hybridorbitalen aufgebaut und sind mit 28 Elektronen aufgefüllt. Die Vertreter des Allylsystems sind gewinkelt; um die Diskussion zu vereinfachen, werden wir das π -System dennoch behandeln, als sei es linear.



Das π -System wird aus den drei p_z-Orbitalen der Kohlenstoffatome gebildet. Die Linearkombination dieser Orbitale hat die in Gleichung 1.9 angegebene allgemeine Form. Sie enthält drei Terme und führt zu den drei Molekülorbitalen ψ_1 , ψ_2 und ψ_3^* . Im Allylkation verbleiben nach dem Auffüllen des σ -Gerüsts zwei Elektronen für das π -System, im Allylradikal drei und im Allylanion vier.

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 \quad (\text{Gleichung 1.9})$$

Durch Verwendung des Konzepts vom Elektron im Kasten können wir ein Bild dieser Orbitale ableiten: Wir haben drei Orbitale und erhalten daher auch drei Energieniveaus. Wenn das Orbital mit der niedrigsten Energie wie üblich keine Knoten hat (außer der unvermeidlichen Ebene, die das Molekül aufspannt) und

das nächsthöhere Orbital eine Knotenebene enthält, fehlt uns noch ein Orbital mit zwei Knoten. Wir konstruieren uns dazu in der Darstellung in Abb. 1.25 eine Welle mit einem zusätzlichen Bogen in der Sinuskurve. Diese 540°-Sinuskurve erfüllt die Bedingung, dass sie zwei Knoten an den Rändern des Kastens (eine Bindungslänge außerhalb der äußeren Kohlenstoffatome) und zwei weitere Knoten innerhalb des Kastens besitzt.

Das energetisch niedrigste Orbital ψ_1 ist bindend über den gesamten Bereich des konjugierten Systems mit einer Konzentration der Elektronen in der Mitte. Das nächste Orbital ψ_2 besitzt einen Knoten in der Mitte des konjugierten Systems an einer Stelle, wo sich ein *Atom* und keine *Bindung* befindet. Wegen dieses Knotens muss der Koeffizient c_2 an C-2 Null sein, was für die Koeffizienten an C-1 und C-3 in diesem Orbital die Werte $\pm 1/\sqrt{2}$ bedingt, da sich nur so nach Quadrierung und Addition insgesamt der Wert 1 ergibt. Die Atomorbitale in ψ_2 sind räumlich deutlich voneinander getrennt; durch ihre abstoßende Wechselwirkung wird die Energie dieses Molekülorbitals bezogen auf die Energie der isolierten p-Orbitale nur unwesentlich angehoben. Dieses Molekülorbital trägt so gut wie nichts zur Gesamtbindung bei, unabhängig davon, ob es besetzt oder unbesetzt ist. Solche Orbitale werden als *nichtbindend* bezeichnet, im Unterschied zu bindenden oder antibindenden Orbitalen. Da die Summe der Quadrate der Koeffizienten von C-2 in allen Orbitalen ebenfalls 1 ergeben muss, müssen die Koeffizienten von C-1 und C-3 in ψ_1 und ψ_3^* ebenfalls $\pm 1/\sqrt{2}$ sein. Schließlich müssen die Koeffizienten von C-1 und C-3 in ψ_1 und ψ_3^* aus Symmetriegründen ebenfalls denselben Betrag haben und die Summe ihrer Quadrate muss den Wert $1 - (1/\sqrt{2})^2$ haben, wodurch sich die in Abb. 1.25 angegebenen Werte ergeben.

Aus diesem Bild der Bindungsverhältnisse erhalten wir keinen direkten Hinweis darauf, welche Energien diese Molekülorbitale im Vergleich mit denen des Ethens haben. Das nichtbindende Orbital ψ_2 entspricht eindeutig dem α -Niveau, also der Energie der p-Orbitale des Kohlenstoffatoms. ψ_1 ist durch die zusätzliche π -Bindung abgesenkt und ψ_2^* ist entsprechend angehoben. Zur Abschätzung dieser Energien

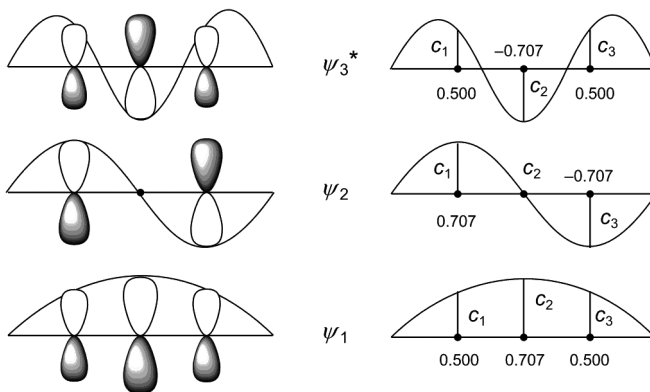


Abb. 1.25 Die π -Orbitale des Allylsystems.

gibt es für linear konjugierte Systeme eine einfache geometrische Konstruktion. Das konjugierte System, *einschließlich der (tatsächlich nicht existierenden) Dummy-Atome an den Enden der Sinuskurven*, wird vertikal einem Kreis mit dem Radius 2β eingeschrieben, womit wir der Definition des Energiewerts β aus der Bindungsenergie der π -Bindung im Ethen folgen. Die Positionen der Atome und damit der Energieniveaus entsprechen dabei dem rechten Teil eines regelmäßigen Vielecks. In Abb. 1.26 ist diese Konstruktion für Ethen und das Allylsystem gezeigt. Die Energien E der π -Orbitale können dann aus Gleichung 1.10 errechnet werden:

$$E = 2\beta \cos \frac{k\pi}{n+1} \quad (\text{Gleichung 1.10})$$

wobei n die Zahl der (realen) Atome angibt und k Werte von 1 bis n annehmen kann. Gleichung 1.10 ergibt sich einfach auf der trigonometrischen Analyse der in Abb. 1.26 dargestellten Geometrie. Das π -Orbital des Ethens, dessen Position den Wert von β definiert, liegt auf der ersten ($k=1$) von insgesamt zwei Ebenen ($n=2$), wobei wir am unteren Rand beginnen und gegen den Uhrzeigersinn weitergehen. Hieraus ergeben sich für die π -Orbitale des Allylsystems Energien von 1.414β unterhalb und 1.414β oberhalb des α -Niveaus.

Der folgende Ansatz eröffnet uns einen zusätzlichen Blickwinkel auf das Bild der π -Orbitale im Allylsystem: Anstatt die drei p-Orbitale an den Kohlenstoffatomen zu mischen, wollen wir zunächst zwei p-Orbitale unter Bildung einer π -Bindung kombinieren und uns anschließend ansehen, welche Konsequenz es hat, wenn wir ein drittes p-Orbital im Bindungsabstand einer C=C- π -Bindung positionieren. Um die Dinge dabei nicht unnötig zu komplizieren, wollen wir diesmal unberücksichtigt lassen, dass die energetische Absenkung in einem bindenden Orbital größer ist als die Anhebung in einem antibindenden. Wir wollen nun den Einfluss des p-Orbitals (rechts in Abb. 1.27) auf das π - und das π^* -Orbital des Ethens (links) untersuchen. Wenn wir *nur* die Wechselwirkung des p-Orbitals mit dem π -Orbital berücksichtigen, werden wir die Bildung zweier Orbitale erwar-

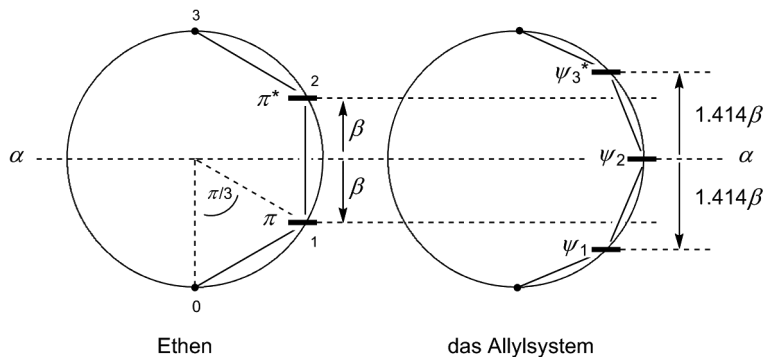


Abb. 1.26 Die Energien der π -Molekülorbitale des Ethens und des Allylsystems.

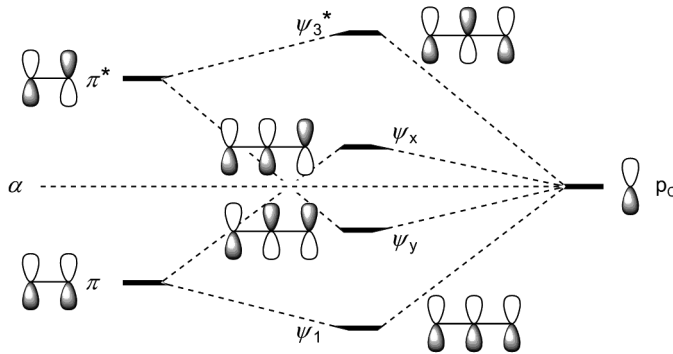


Abb. 1.27 Ein p-Orbital tritt unabhängig mit einem π - und einem π^* -Orbital in Wechselwirkung. (Die relative Größe der Atomorbitale bleibt hier unberücksichtigt.)

ten, in etwa so, wie wenn zwei $2p_z$ -Orbitale an den Kohlenstoffatomen unter Bildung einer π -Bindung in Wechselwirkung treten (Abb. 1.22). Ein Orbital ψ_1 wird eine niedrigere Energie haben und ein zweites Orbital ψ_x wird eine höhere Energie haben. Bei *ausschließlicher* Berücksichtigung der Wechselwirkung mit dem π^* -Orbital werden ebenso zwei neue Orbitale gebildet, ein Orbital ψ_y mit niedrigerer und ein Orbital ψ_3^* mit höherer Energie. Wir können aber nicht vier neue aus drei alten Orbitalen konstruieren, weil wir das p-Orbital nicht unabhängig voneinander zweimal nutzen können.

Das Orbital ψ_1 wurde aus dem p-Orbital und dem π -Orbital in einem *bindenden* Sinn gebildet (Abb. 1.27), mit zueinander passenden Vorzeichen der Wellenfunktion an den zwei benachbarten Atomorbitalen. Das Orbital ψ_3^* wurde aus dem p-Orbital und dem π^* -Orbital in einer *antibindenden* Weise gebildet; die Wellenfunktion weist an den beiden benachbarten Atomorbitalen unterschiedliche Vorzeichen auf. Das dritte Orbital, das wir benötigen, ψ_2 in Abb. 1.28, entsteht aus

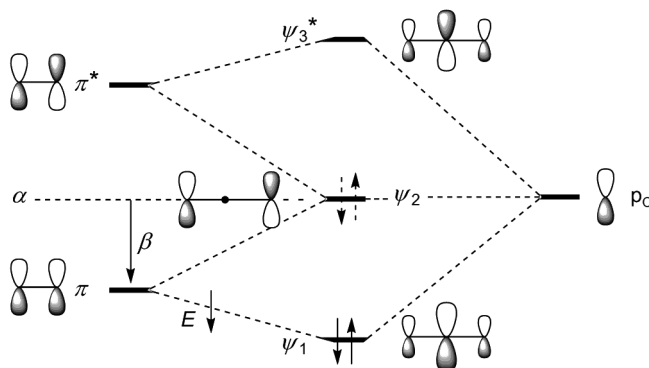


Abb. 1.28 Das Allylsystem gebildet aus der Wechselwirkung eines p-Orbitals mit einem π - und einem π^* -Orbital.

dem p-Orbital durch *antibindende* Wechselwirkung mit dem π - und *bindende* Wechselwirkung mit dem π^* -Orbital. Wir erhalten also keineswegs zwei Orbitale ψ_x und ψ_y wie in Abb. 1.27, sondern ein Orbital dazwischen, nämlich das gerade aufgeführte Orbital ψ_2 (Abb. 1.28). Mittelt man die Orbitale ψ_x und ψ_y , so heben sich die Beiträge an C-2 auf und es verbleiben große Koeffizienten an den Atomen C-1 und C-3 unter Bildung des Atomorbitals ψ_2 .

Natürlich sind wir damit bei dem schon zuvor gefundenen Bild für die Molekülorbitale angekommen, das sich aus Kombination der drei separaten p-Orbitale ergeben hat (Abb. 1.25). Die gesamte π -Energie des Allylkations, des Allylradikals und des Allylanions ist relativ zur Energie eines isolierten p-Orbitals und der des Ethens um $2E$ niedriger, was – wie wir aus Abb. 1.26 wissen – $2 \times 0.414\beta$, also ungefähr 116 kJ mol^{-1} zusätzlicher π -Bindungsenergie im Vergleich zum Ethen entspricht. Es ist im Übrigen üblich, diese Energieerniedrigung als *Energiegewinn* zu bezeichnen – in dem Sinn, dass ein Energiegewinn uns oder der Außenwelt zu Gute kommt. Ein Energiegewinn *für uns* bedeutet einen Energieverlust *für das System*, also eine stärkere Bindung.

Die Elektronenpopulation eines Molekülorbitals ergibt sich aus dem Quadrat der Atomorbitalfunktionen, sodass sich bei Quadrierung der Koeffizienten, ermittelt aus den Sinuskurven in Abb. 1.25, die Elektronenverteilung ergibt. Die π -Elektronenpopulation im Molekül insgesamt erhält man dann durch Addition der Elektronenpopulationen aller *besetzten* π -Molekülorbitale (wobei berücksichtigt werden muss, wie viele Elektronen in jedem Orbital enthalten sind). Wenn wir nur das π -System berücksichtigen, erkennen wir, dass sich die Gesamtelektronenverteilung im Allylkation ausschließlich aus den Quadraten der Koeffizienten in ψ_1 ergibt. Man kann vereinfacht sagen, dass sich jeweils etwa ein halbes Elektron (2×0.5^2) an C-1 bzw. C-3 und ein Elektron (2×0.707^2) an C-2 befindet. Dies ist in Abb. 1.29a dargestellt. Da der Atomkern eine Ladung von +1 hat, befinden sich an C-1 und C-3 Überschussladungen von jeweils +0.5 oder anders ausgedrückt: Das Elektronendefizit im Allylkation ist an seinen Enden konzentriert.

Die Elektronenpopulation im Allylanion erhalten wir durch Addition der Koeffizientenquadrate in ψ_1 und ψ_2 . Mit zwei Elektronen in jedem der beiden Orbitale ergibt sich, dass sich in etwa jeweils 1.5 Elektronen ($2 \times 0.5^2 + 2 \times 0.707^2$) an C-1 bzw. C-3 und ein Elektron (2×0.707^2) an C-2 aufhalten (Abb. 1.29b). Unter Berücksichtigung der Kernladung ergibt sich eine Überschussladung von jeweils -0.5 an C-1 und C-3; der Elektronenüberschuss ist wieder an den Enden des Allylanions konzentriert.

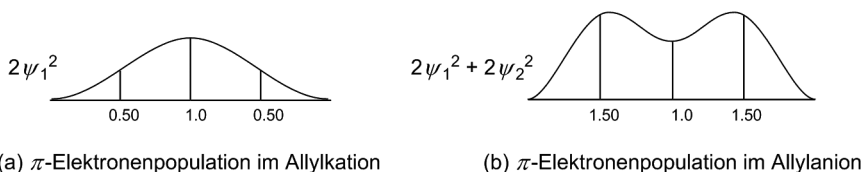
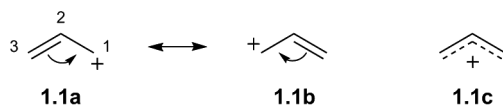


Abb. 1.29 Die Gesamt- π -Elektronenpopulation im Allylkation und -anion.

Die konventionelle Darstellung **1.1** des Allylkations ist folglich nicht unproblematisch, da sie eine positive Ladung an C-1 (also ein leeres p-Orbital) und eine Doppelbindung zwischen C-2 und C-3 andeutet. Das Allylkation **1.1a** können wir genauso als **1.1b** zeichnen, wobei die gebogenen Pfeile (Elektronenflusspfeile) symbolisieren, wie die beiden *Zeichnungen* ineinander übergeführt werden können. Mit dieser Schreibweise befinden wir uns im Herzen der Valenzbindungstheorie. Im Moment soll uns genügen, dass beide Zeichnungen Darstellungen *derselben* Spezies sind – die beiden werden *nicht* durch eine Reaktion ineinander umgewandelt, wenn auch viele Chemiker früher oder später in die Falle tappen und denken, dass eine „Resonanz“ wie **1.1a** \rightarrow **1.1b** einen Schritt in einer Reaktionssequenz darstellt. Der die beiden Formeln verbindende Doppelpfeil, der so genannte *Mesomeriepfeil*, ist ein nützliches Symbol; er sollte *nur* verwendet werden, um die Äquivalenz von Grenzformeln zu zeigen und *niemals* zur Darstellung eines Gleichgewichts. Auch das Allylradikal und das Allylanion lassen sich durch entsprechende Formelpaare darstellen.



Man kann auf irreführende Strukturen wie **1.1a** verzichten, indem man das Allylkation in der Form **1.1c** darstellt, die Delokalisierung in den p-Orbitalen durch eine gestrichelte Linie andeutet und die positive Ladung in der Mitte platziert. Problematisch an dieser Schreibweise ist, dass sie kaum mit Elektronenflusspfeilen in mechanistischen Darstellungen genutzt werden kann und dass sie die Konzentration der positiven Ladung an C-1 und C-3 nicht eindeutig anzeigt. In den meisten Fällen wird es daher besser sein, eine der beiden lokalisierten Darstellungen für das Allylkation, das Allylradikal oder das Allylanion anstelle der MO-Schreibweise **1.1c** zu verwenden, dabei aber unbedingt im Kopf zu behalten, dass jede lokalisierte Zeichnung immer auch die jeweils andere Grenzformel einschließen muss und dass die MO-Schreibweise immer ein realistischeres Bild ergibt.

Wie wir später sehen werden, sind die wichtigsten Orbitale in Bezug auf die Reaktivität eines Moleküls das höchste besetzte Molekülorbital (highest occupied molecular orbital, HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), die so genannten *Grenzorbitale*. Im Allylkation ist das LUMO ψ_2 ; die Darstellungen des Allylkations **1.1a** und **1.1b** betonen die Elektronenverteilung dieses Orbitals. Entsprechend geben die Darstellungen des Allylanions das ψ_2 -Orbital wieder, das HOMO dieser Spezies. Es ist offensichtlich, dass das LUMO des Allylkations und das HOMO des Allylanions die jeweils wichtigeren Grenzorbitale sind. Gleichmaßen beschreiben die lokalisierten Darstellungen des Allylradikals die Elektronenverteilung im einfach besetzten Molekülorbital ψ_2 (singly occupied molecular orbital, SOMO), dem wichtigsten Orbital dieses Teilchens.

Noch ein Detail zum Molekülorbital ψ_2 , das in Wirklichkeit nicht im idealen Sinn nichtbindend ist. Obwohl die beiden Atomorbitale an C-1 und C-3 räumlich

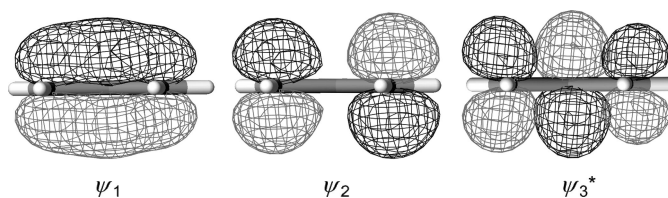


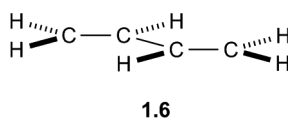
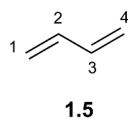
Abb. 1.30 Die π -Molekülorbitale des Allylsystems.

deutlich voneinander getrennt sind, können sie dennoch geringfügig miteinander wechselwirken. Dies kann man an der perspektivischen Gitternetzzeichnung des ψ_2 -Orbitals im nichtlinearen Allylsystem (Abb. 1.30) erkennen, in der die Orbitalappen rechts, die sich geringfügig näher beim Betrachter befinden, merklich von den Orbitalappen links abgestoßen werden. Dieses Orbital hat daher nicht genau die gleiche Energie wie die isolierten p-Orbitale – es liegt energetisch geringfügig höher.

1.4.2

Butadien

Die nächste Stufe der Komplexität erreichen wir mit vier konjugierten p-Orbitalen, mit Butadien (1.5) als dem prototypischen Vertreter. Das σ -Gerüst 1.6 enthält 36 Elektronen und die restlichen vier Elektronen sind in den vier π -Orbitalen untergebracht. Wenn wir die vier π -Orbitale für das Elektron-im-Kasten-Konzept nutzen, können wir die vier Wellenfunktionen in Abb. 1.31 konstruieren, in denen die p-Orbitale in regelmäßigen Abständen enthalten sind. So erhalten wir eine Serie von Molekülorbitalen ψ_1 , ψ_2 , ψ_3^* und ψ_4^* , die durch Gleichung 1.11, bestehend aus vier Termen, beschrieben werden.



$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 \quad (\text{Gleichung 1.11})$$

Im ψ_1 -Orbital mit der niedrigsten Energie sind alle Koeffizienten positiv; in diesem Orbital wird die größtmögliche Bindung erreicht. Im nächsthöheren Energieniveau liegt ein Knoten zwischen C-2 und C-3 vor, mit anderen Worten, c_1 und c_2 sind positiv und c_3 und c_4 negativ. Wir haben also eine bindende Situation zwischen C-1 und C-2 und zwischen C-3 und C-4 vorliegen, nicht aber zwischen C-2 und C-3. Die zwei bindenden und die eine antibindende Wechselwirkung führen zu einer insgesamt bindenden Situation. Das niedrigste Orbital des Butadiens, ψ_1 , besitzt eine hohe Elektronenpopulation in der Mitte, während das nächsthöhere Orbital ψ_2 wegen der Abstoßung zwischen C-2 und C-3, wo die Wellen-

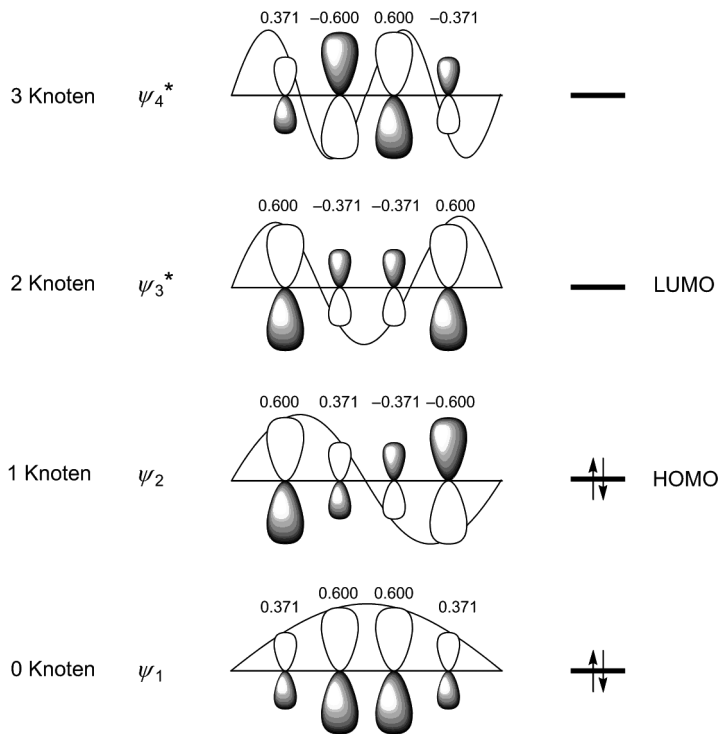


Abb. 1.31 Die π -Molekülorbitale des Butadiens.

funktion ihr Vorzeichen wechselt, ein Maximum der Elektronenpopulation an den Enden des konjugierten Systems aufweist. Insgesamt ergibt sich nach Summierung der Koeffizientenquadrate in den besetzten Orbitalen ψ_1 und ψ_2 , dass die π -Elektronen gleichmäßig über alle vier Kohlenstoffatome verteilt sind.

Es fällt leicht, die numerischen Werte der Koeffizienten des linear konjugierten Systems zu finden. Sie sind proportional zum Sinus des Winkels, der der Position des jeweiligen Atoms auf der Sinuskurve entspricht. Gleichung 1.12 ist der algebraische Ausdruck des Konzepts, die Atomorbitale entsprechend Abb. 1.31 durch Sinuskurven darzustellen:

$$c_{jr} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{rj\pi}{n+1} \quad (\text{Gleichung 1.12})$$

ergibt die Koeffizienten c_{jr} für das Atom j im Molekülorbital r eines konjugierten Systems aus n Atomen (mit j und $r = 1, 2, 3 \dots n$).

In alternierenden Systemen (solchen, die keine ungeradzahigen Ringe enthalten) werden die Beträge der Koeffizienten $|c|$ aufeinander abgebildet, einerseits durch Spiegelung an einer horizontalen Spiegelebene zwischen dem HOMO und

dem LUMO (für das Butadien zwischen ψ_2 und ψ_3^*) und andererseits durch Spiegelung an einer vertikalen Spiegelebene in der Mitte des Moleküls (hier zwischen C-2 und C-3). Für das Butadien müssen daher nur vier der 16 Koeffizienten in Abb. 1.31 errechnet werden, alle anderen können über die vorliegenden Symmetrien abgeleitet werden.

Wir können das konjugierte System des Butadiens aufbauen, indem wir zwei isolierte π -Bindungen in Bindungsabstand zueinander bringen und wechselwirken lassen. Wir wollen uns zunächst ansehen, was geschieht, wenn jeweils energieähnliche Orbitale miteinander wechselwirken. Zwischen ihnen ist tatsächlich eine starke Wechselwirkung zu erwarten. (Wie der energetische Unterschied zwischen wechselwirkenden Orbitalen mit der Stärke der Wechselwirkung zusammenhängt, wird in Verbindung mit den Gleichungen 1.13 und 1.14 in Abschnitt 1.7.2 diskutiert.) Das erste Molekülorbital ψ_1 entsteht durch die bindende Wechselwirkung der beiden π -Orbitale und wird dadurch im Vergleich zu den π -Orbitalen energetisch abgesenkt. Die antibindende Wechselwirkung der beiden π -Orbitale führt zum energetisch entsprechend angehobenen Molekülorbital ψ_2 . In gleicher Weise führt die Wechselwirkung der beiden π^* -Orbitale in bindender Weise zum Molekülorbital ψ_3^* und in antibindender Weise zum Molekülorbital ψ_4^* . Welche Konsequenz haben nun die schwächeren Wechselwirkungen zwischen den π -Orbitalen einerseits und den π^* -Orbitalen andererseits? Die Wechselwirkung von π mit π^* in bindender Kombination erniedrigt die Energien von ψ_1 und ψ_2 , und die antibindende Kombination führt zu einer Anhebung der Energien von ψ_3^* und ψ_4^* . Mischt man beide Gruppen von Molekülorbitalen und berücksichtigt dabei, dass die Gruppe, die aus der stärkeren Wechselwirkung entstanden ist, den größeren Beitrag liefert, erhalten wir einen endgültigen Satz von Molekülorbitalen (Abb. 1.32), der genau dem in Abb. 1.31 entspricht. Insgesamt ergibt sich, dass das ψ_1 -Orbital energetisch unter das π -Niveau abgesenkt wurde und das ψ_2 -Orbital zwar über das π -Niveau, nicht aber bis zum α -Niveau angehoben wurde. Ebenso

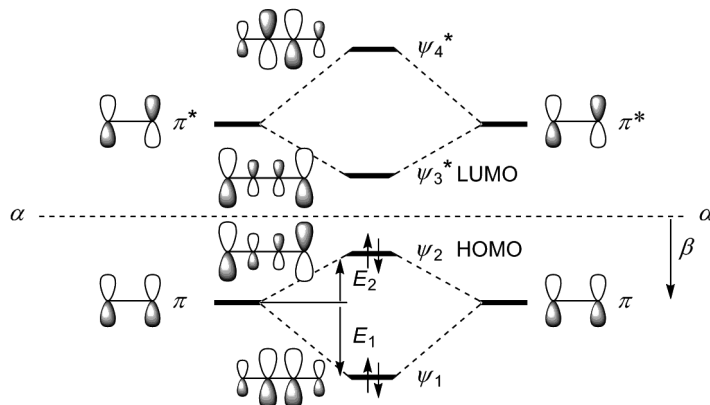


Abb. 1.32 Die Energien der π -Molekülorbitale von Ethen und Butadien aus der Orbitalwechselwirkung.

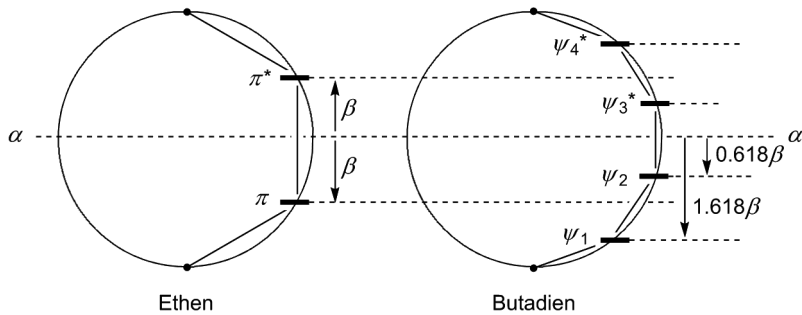


Abb. 1.33 Die Energien der π -Molekülorbitale von Ethen und Butadien aus dem geometrischen Modell.

wird ψ_3^* abgesenkt, verbleibt aber oberhalb des α -Niveaus. In einer nochmals anderen Sichtweise könnten wir sagen, dass sich die Orbitale ψ_1 und ψ_2 und die Orbitale ψ_3^* und ψ_4^* gegenseitig abstoßen.

Wir sind nun in der Lage, den wohlbekannten Befund zu erklären, dass konjugierte Systeme meistens – wenn auch nicht immer – eine niedrigere Energie als nichtkonjugierte Systeme haben. Der Grund ist, dass ψ_1 energetisch stärker abgesenkt wird, als ψ_2 angehoben wird (E_1 in Abb. 1.32 ist größer als E_2). Die bei Entstehung von ψ_1 freigesetzte Energie E_1 resultiert aus der Überlappung zwischen den Atomorbitalen an C-2 und C-3; diese Überlappung existiert in den isolierten π -Orbitalen nicht. Sie reduziert die Energie von ψ_1 besonders effektiv, da hier die Koeffizienten an C-2 und C-3 sehr groß sind. Im Gegensatz dazu ist der durch die Abstoßung zwischen C-2 und C-3 begründete Energieanstieg von ψ_2 nicht so groß, da hier die Koeffizienten an diesen Atomen kleiner sind. Die bei der Bildung von ψ_1 freiwerdende Energie im System ist also größer als die Energie, die zur Konstruktion von ψ_2 benötigt wird, und die Gesamt- π -Energie des Systems im Grundzustand ($\psi_1^2\psi_2^2$) ist geringer. Das gleiche Ergebnis und in etwa gleiche Zahlenwerte ergeben sich aus der geometrischen Vorgehensweise.

Aus Abb. 1.33 wird deutlich, dass ψ_2 um 0.382β über π angehoben wird und ψ_1 um 0.618β gegenüber π abgesenkt wird. Insgesamt ergibt sich also durch die *zusätzliche* Konjugation ein Energiegewinn von $(2 \times 0.618 + 2 \times 1.618) - 4 = 0.472\beta$ oder etwa 66 kJ mol^{-1} . Zum Abschluss mag es nützlich sein, einen Blick auf

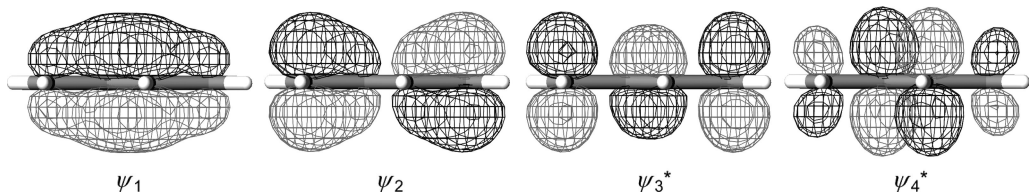


Abb. 1.34 Die π -Molekülorbitale des Butadiens.

dieselben π -Orbitale in einer Gitternetzdarstellung zu werfen, um ein genaueres Bild der Elektronenverteilung in den π -Molekülorbitalen zu erhalten (Abb. 1.34).

1.4.3

Längere konjugierte Systeme

Die π -Orbitale längerer linear konjugierter Systeme lassen sich im Wesentlichen analog konstruieren. Die Energien und Koeffizienten der π -Molekülorbitale aller sechs Systeme vom isolierten p-Orbital bis zum Hexatrien sind in Abb. 1.35 zusammengefasst. Da in dieser Darstellung der Blick direkt von oben auf die p-Orbitale fällt, erscheinen diese kreisförmig. Dies ist eine übliche Vereinfachung, die wohl nicht dazu führen wird, dass p-Orbitale mit s-Orbitalen verwechselt werden; wir werden diese Darstellung in diesem Buch durchgängig verwenden.

Je länger das konjugierte System, desto niedriger ist die Energie von ψ_1 , aber mit jeder schrittweisen Verlängerung des konjugierten Systems wird die zusätzliche Energieabsenkung geringer ausfallen. Die maximale Absenkung von 2β erreichen wir im Unendlichen. Unter den geradzahligen Spezies steigt die Energie des HOMOs mit der Länge des konjugierten Systems und die Energie des LUMOs sinkt gleichermaßen. Der Energieabstand zwischen beiden wird also immer kleiner. In Polyenen mit einem kleinen HOMO/LUMO-Abstand wird nur wenig Energie benötigt, um ein Elektron vom HOMO ins LUMO anzuheben; die Absorption von UV-Strahlung bzw. von sichtbarem Licht kann also bei immer längeren Wellenlängen erfolgen.

Der einfachen Hückel-Theorie folgend würde der HOMO/LUMO-Abstand eines unendlich langen Polyens auf Null absinken, da die Sekanten in Diagrammen entsprechend Abb. 1.33 unendlich klein würden. Ein solches Polyen hätte zwischen allen benachbarten Kohlenstoffatomen jeweils gleiche Bindungslängen und der Abstand zwischen HOMO und LUMO wäre Null.

Ein HOMO/LUMO-Abstand von Null ist zwar charakteristisch für einen metallischen Leiter, aber lange Polyene besitzen in Wirklichkeit alternierende Einfach- und Doppelbindungen. Die Umwandlung dieser Bindungstypen ineinander würde einem Stromfluss entlang der Kette entsprechen, erfordert allerdings Energie. Die theoretische Beschreibung dieser Modifikation der einfachen Hückel-Theorie kennen Physiker als Peierls-Übergang. Er hat für Chemiker eine Entsprechung in der Jahn–Teller-Verzerrung, die z. B. im Cyclobutadien auftritt, in dem eine Verzerrung des Moleküls (zur Vermeidung von gleichen Bindungslängen in einem quadratischen Molekül und unter Bildung von alternierenden Doppel- und Einfachbindungen) das Vorliegen von entarteten Orbitalen und damit einen antiaromatischen Zustand vermeidet (siehe Abschnitt 1.5.2). Das einfache Bild der Hückel-Theorie versagt, wenn wir zu extrem langen konjugierten Systemen übergehen. Wir können uns die hier vorliegende Situation erklären, indem wir uns vorstellen, dass sich HOMO und LUMO umso stärker abstoßen, je näher sie sich energetisch kommen – so wie sich auch gefüllte und ungefüllte Orbitale des Butadiens abstoßen (Abb. 1.32).

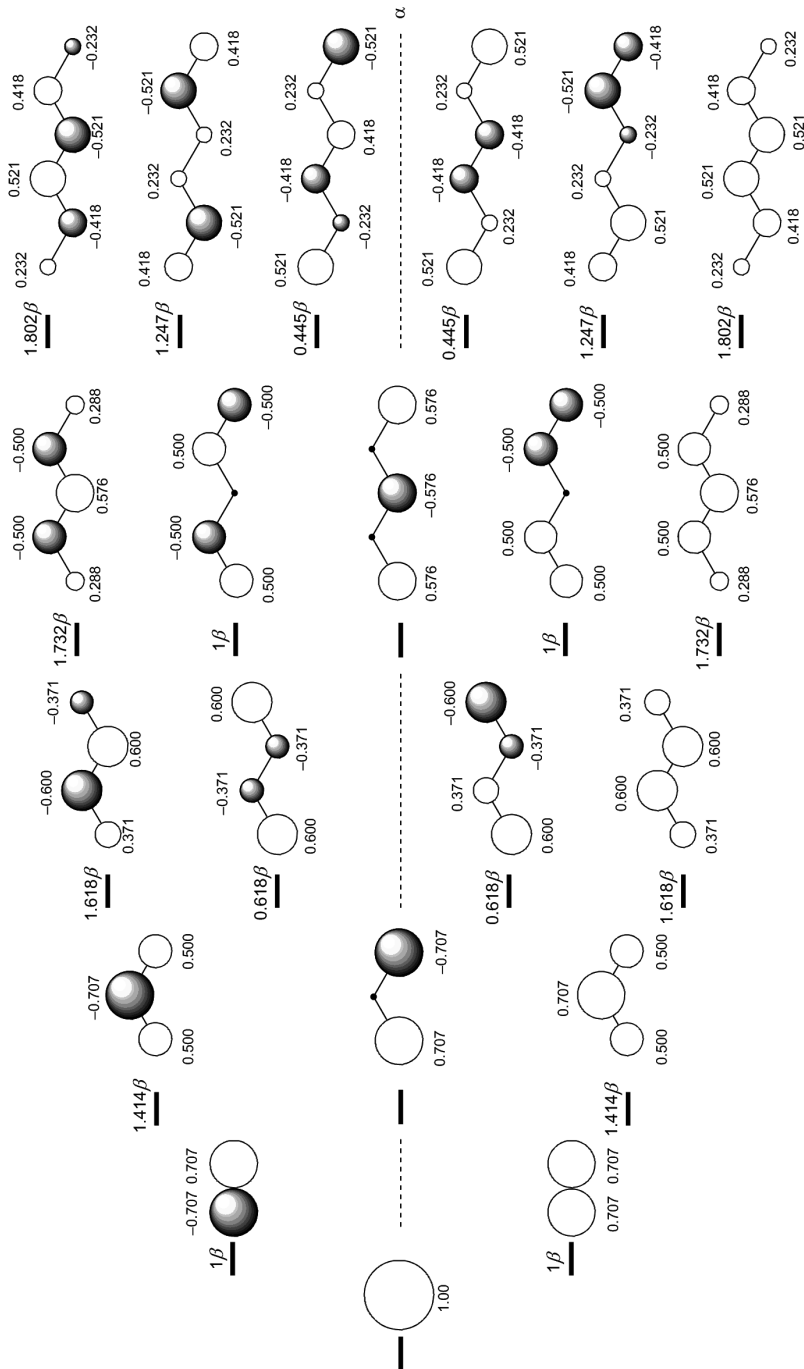


Abb. 1.35 Die Energien und Koeffizienten der π -Molekülorbitale kurzer konjugierter Systeme.

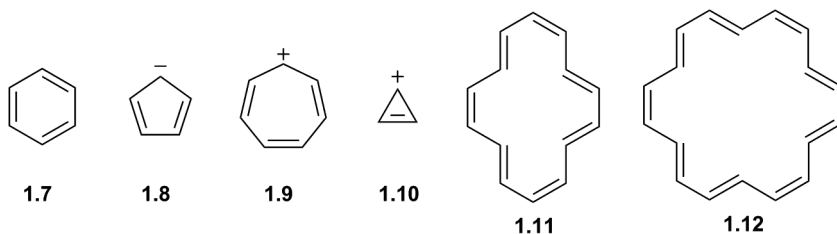
1.5

Aromatizität

1.5.1

Aromatische Systeme

Eine der herausragendsten Eigenschaften konjugierter Systeme ist die besondere Stabilität, die wir in einer Gruppe von Molekülen finden, den so genannten Aromaten, mit Benzol (1.7) als dem bekanntesten Vertreter. Hückel sagte vorher, dass Benzol mit seinen Eigenschaften keineswegs alleinstehend ist, sondern dass cyclisch konjugierte Polyene generell immer dann eine besonders niedrige Energie haben, wenn die Gesamtzahl der π -Elektronen durch den Ausdruck $(4n + 2)$ darstellbar ist, wobei n jede ganze Zahl inklusive Null sein kann. Andere cyclische 6π -Elektronensysteme wie das Cyclopentadienylanion (1.8) und das Cycloheptatrienylkation (1.9) gehören ebenso in diese Kategorie wie das Cyclopropenylkation (1.10, $n = 0$), das [14]Annulen (1.11, $n = 3$), das [18]Annulen (1.12, $n = 4$) und viele weitere über die Jahre entdeckte Systeme. Anders als bei der Konjugation in Polyenen bleibt der aromatische Charakter allerdings in unendlich ausgedehnten konjugierten cyclischen Systemen nicht erhalten, auch dann nicht, wenn sie $(4n + 2)$ π -Elektronen enthalten.



Wodurch ist diese bemerkenswerte Stabilität begründet? Wir können uns der Beantwortung dieser Frage im Wesentlichen genauso nähern, wie wir es auch für die Konstruktion der Molekülorbitale konjugierter Polyene getan haben. Wir beginnen mit dem σ -Gerüst aus C—C- und C—H-Bindungen. Anschließend müssen wir ableiten, wie viele und welche Knoten die Molekülorbitale aufweisen müssen, die wir aus sechs p-Orbitalen ringförmig konstruieren. Die Molekülorbitale sind in Drauf- und in Seitenansicht in Abb. 1.36 dargestellt. Das energetisch niedrigste Orbital ψ_1 hat wie üblich keinen Knoten, weil hier aber die Konjugation im Kreis verläuft, anstatt wie bei den linear konjugierten System am Rand auszulaufen, sind die Koeffizienten an allen sechs Atomen gleich. Eine Besonderheit im vorliegenden System ist zudem, dass es zwei energiegleiche (entartete) Molekülorbitale ψ_2 und ψ_3 mit jeweils einem Knoten gibt, da der Knoten in zwei symmetrisch unterschiedlichen Orientierungen vorliegen kann – entweder horizontal in ψ_2 oder vertikal in ψ_3 . Völlig analog gibt es zwei antibindende Orbitale ψ_4^* und ψ_5^* mit gleicher Energie, die jeweils zwei Knoten aufweisen. Schließlich existiert noch ein antibindendes Orbital ψ_6^* mit drei Knoten.

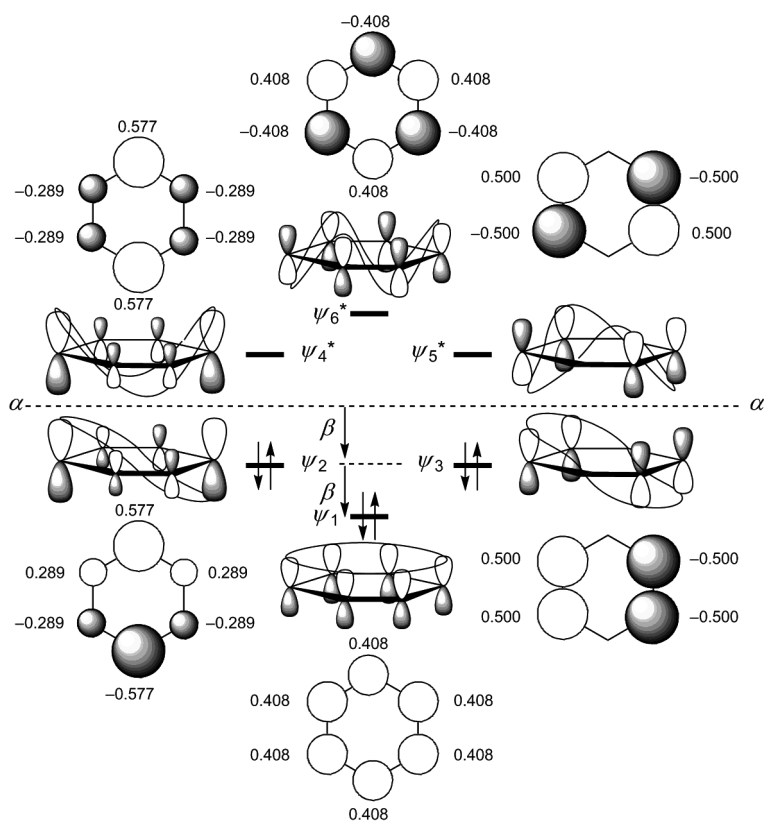


Abb. 1.36 Die π -Molekülorbitale des Benzols.

Die Energien der Molekülorbitale lassen sich ableiten, indem man das konjugierte System mit einer Spitze nach unten in einen Kreis mit dem Radius 2β einbeschreibt. Wir benötigen diesmal keine Dummy-Atome, da hier die Sinuskurven dem Kreis folgen können; das sich ergebende Bild ist in Abb. 1.37 gezeigt. Die Energieabsenkung von ψ_2 und ψ_3 ist genauso groß wie für die π -Bindung im Ethen (β) und die vollständig bindende Überlappung der sechs Atomorbitale in ψ_1 entspricht energetisch zweimal der Energie, die eine π -Bindung in Ethen wert ist. Die gesamte π -Bindungsenergie beträgt somit $2 \times 4\beta$, also um 2β mehr als für drei *isolierte* π -Bindungen. Zudem ist Benzol bezüglich der π -Energie um $1 \times \beta$ stärker abgesenkt als drei *linear* konjugierte π -Bindungen. Unter Berücksichtigung der Zahlen aus Abb. 1.35 errechnet sich für das Hexatrien insgesamt eine π -Bindungsenergie von $2 \times (1.802 + 1.247 + 0.445)\beta = 7\beta$.

Neben der deutlichen π -Energieabsenkung ist eine der auffälligsten mit der Aromatizität einhergehenden Eigenschaften die für Ringsysteme dieses Typs charakteristische diamagnetische Anisotropie. Die offensichtlichste Ausprägung

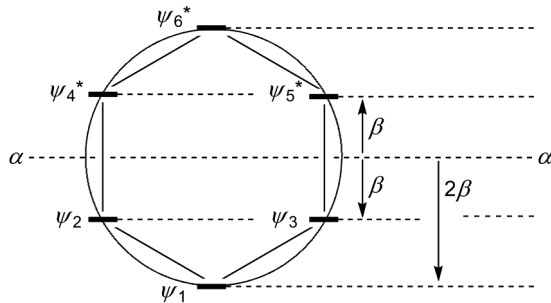


Abb. 1.37 Die Energien der π -Molekülorbitale des Benzols.

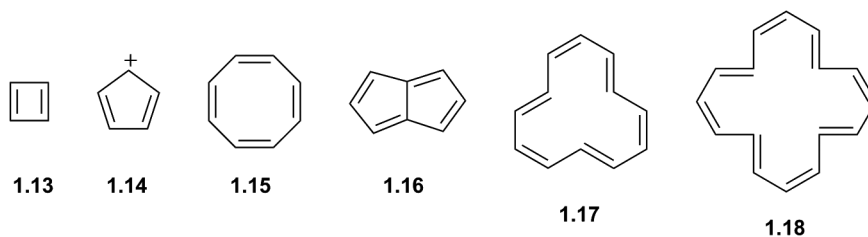
dieses Phänomens ist die Tieffeldverschiebung von Protonen an aromatischen Ringen in der NMR-Spektroskopie, möglicherweise noch eindrucksvoller zu beobachten in der Hochfeldverschiebung von Protonen, die sich *innen* in größeren Annulenen befinden. Die entsprechende Theorie geht über den Umfang dieses Buches hinaus, sie steht aber in direktem Zusammenhang mit den Eigenschaften der Molekülorbitale in diesen Systemen. Man mag sich als Begründung für die diamagnetische Anisotropie vereinfacht vergegenwärtigen, dass sich die Elektronen kreisförmig und *uneingeschränkt* – wie in einem leitenden Draht – um den Ring bewegen können; ein Indiz dafür ist auch, dass alle C—C-Bindungen in Aromaten im Idealfall gleich lang sind.

Wir haben früher gesehen, dass Polyene selbst bei sehr großer Zahl konjugierter Doppelbindungen niemals einen Zustand erreichen, in dem alle C—C-Bindungen gleich lang sind. In ähnlicher Weise lässt sich voraussagen, dass die einfache $(4n + 2)$ -Regel zur Aromatizität für große Werte von n ihre Gültigkeit verliert und zunehmend Bindungsalternanz einsetzt. Allerdings ist nicht klar, bei welchem Wert von n dieser Zustand eintritt; weder theoretische noch experimentelle Befunde lassen eine eindeutige Aussage hierüber zu. Frühere Voraussagen, wonach [22]- oder [26]Annulen die größtmöglichen aromatischen Systeme seien, erwiesen sich als zu pessimistisch; das Ringstromkriterium nutzend ergibt sich, dass die Aromatizität wohl zwischen dem [34]- und dem [38]Annulen ausläuft.

1.5.2

Antiaromatische Systeme

Moleküle mit $4n$ π -Elektronen im Ring, in denen die Molekülorbitale aus $4n$ p-Orbitalen aufgebaut sind, zeigen diese zusätzliche Stabilisierung nicht. Zu dieser Klasse von Molekülen zählen das Cyclobutadien (1.13) und das Cyclopentadienylkation (1.14, $n = 1$), das Cyclooctatetraen (1.15) und das Pentalen (1.16, $n = 2$), das [12]Annulen (1.17, $n = 3$) und das [16]Annulen (1.18, $n = 4$).



Am leichtesten ist der Grund hierfür erkennbar, wenn wir einen Blick auf die Molekülorbitale des quadratischen Cyclobutadiens in Abb. 1.38 werfen. Auch hier hat das energetisch niedrigste Orbital ψ_1 keinen Knoten und wie im Benzol gibt es aus Symmetriegründen zwei energetisch exakt gleiche Orbitale mit einem Knoten, ψ_2 und ψ_3 . Die Bindung in ψ_1 führt zu einer Energieabsenkung um 2β (unter der Voraussetzung, dass die p-Orbitale durch das σ -Gerüst im selben Abstand gehalten werden). Im Gegensatz dazu werden die bindenden Wechselwirkungen sowohl in ψ_2 als auch in ψ_3 vollständig durch die jeweiligen antibindenden Wechselwirkungen kompensiert; es findet keine energetische Absenkung unter das α -Niveau statt, also das energetische Niveau isolierter Kohlenstoff-p-Orbitale. Die Molekülorbitale ψ_2 und ψ_3 sind somit nichtbindende Orbitale und die insgesamt resultierende energetische Absenkung durch die π -Bindung im Cyclobutadien beträgt nur $2 \times 2\beta$. Auch hier lässt sich die Energie der vier Molekülorbitale geometrisch ableiten, wenn wir das konjugierte System in einen Kreis einbeschreiben, mit einer Spitze des Quadrats nach unten. Die sich insgesamt ergebende π -Stabilisierung von $2 \times 2\beta$ ist nicht besser als die Stabilisierung in zwei isolierten π -Bindungen. Tatsächlich ist Cyclobutadien weniger stabilisiert als zwei *konjugierte* Doppelbindungen – die gesamte π -Bindung im Butadien beträgt entsprechend den Werten aus Abb. 1.33 4.5β , während die π -Bindung in Cyclobutadien nur 4β wert ist.

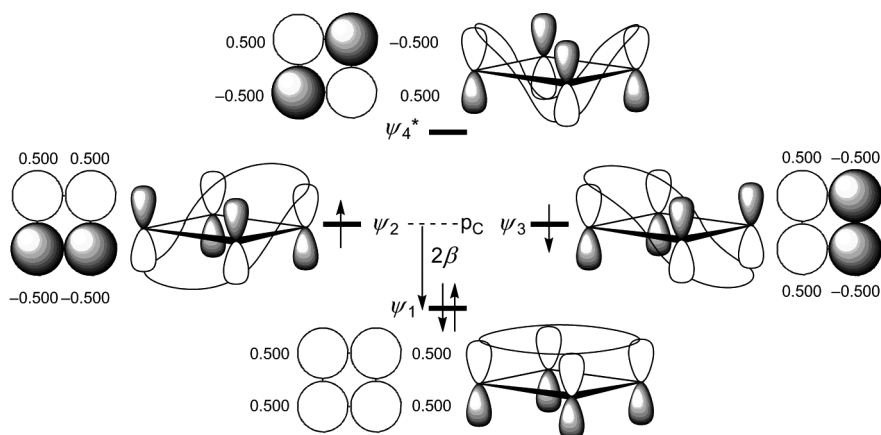


Abb. 1.38 Die π -Molekülorbitale des Cyclobutadiens.

Es gibt zahlreiche Belege dafür, dass cyclisch konjugierte Systeme mit $4n$ π -Elektronen wesentlich reaktiver sind als die entsprechenden offenkettigen Polyene. Es wird vielfach vermutet, dass es ihnen nicht nur an Stabilisierung fehlt, sondern dass sie tatsächlich sogar destabilisiert sind. Sie werden als „antiaromatisch“ bezeichnet, um sie von den nichtaromatischen Verbindungen abzugrenzen. Cyclobutadien dimerisiert bei außergewöhnlich niedriger Temperatur (>35 K). Cyclooctatetraen ist nicht planar und verhält sich wie ein Alken. Zwingt man es wie in Pentalen in die Planarität, wird es instabil und dimerisiert bei 0 °C. Auch [12]Annulen und [16]Annulen sind relativ instabil und gehen bereits unterhalb 0 °C elektrocyclische Reaktionen ein. Wir haben gesehen, dass die lineare Konjugation effektiver zur Stabilisierung führt als die cyclische Konjugation von $4n$ π -Elektronen. Dieser Befund kann uns dazu dienen, das Konzept der Antiaromatizität auf eine physikalische Grundlage zu stellen. Dass $4n$ -Systeme überaus reaktiv sind, ist auch mit einer Argumentation basierend auf den Grenzorbitalen erklärbar. Das HOMO (für das Cyclobutadien auf dem nichtbindenden α -Niveau) liegt in diesen Systemen ungewöhnlich hoch für ein neutrales Molekül, deutlich höher als die HOMOs linear konjugierter Kohlenwasserstoffe. Das LUMO hat entsprechend eine sehr niedrige Energie.

Der Darstellung in Abb. 1.38 folgend, würde man erwarten, dass ein quadratisches Cyclobutadien mit je einem Elektron in ψ_2 und ψ_3 ein Diradikal sein sollte, da es energetisch ungünstiger ist, ein zweites Elektron in ein bereits einfach besetztes Orbital zu füllen, als das erste Elektron in dieses oder ein energetisch gleichwertiges Orbital zu setzen. Das Vorliegen eines Diradikals wird durch Experimente nicht gestützt, die vielmehr ergeben haben, dass Cyclobutadien rechteckig ist, alternierende Doppel- und Einfachbindungen aufweist und kein Signal in der Elektronenspinresonanz (ESR) zeigt.

Es lässt sich sehr einfach erklären, weshalb die rechteckige Struktur eine niedrigere Energie hat als die quadratische. Bisher sind wir in unseren Überlegungen davon ausgegangen, dass alle π -Bindungen gleichermaßen mit einem bestimmten β -Wert zu jeder π -Bindung beitragen. Die Unterschiede in den β -Werten und damit auch die Unterschiede in den Bindungsstärken hängen davon ab, wie nahe sich die p-Orbitale kommen. In der rechteckigen Struktur des Cyclobutadiens, in der die oberen beiden Kohlenstoffatome etwas weiter von den unteren beiden entfernt sind als in der quadratischen Struktur, sind die beiden linken aber etwas näher an den beiden rechten befinden, ist die Symmetrie reduziert und die beiden den ψ_2 - und ψ_3 -Orbitalen entsprechenden Molekülorbitale haben nicht mehr die gleiche Energie (Abb. 1.39). Die Gesamtbindung in ψ_1 ändert sich dadurch so gut wie nicht im Vergleich mit der quadratischen Struktur. Weil sich C-1 und C-2 (sowie C-3 und C-4) in ψ_1 nähern, erhöht sich zwar die Bindung zwischen diesen Atomen, was allerdings dadurch kompensiert wird, dass sich die jeweils anderen Kohlenstoffatome voneinander entfernt haben und hier die Bindung geringer wird. Im zweiten gefüllten Orbital ψ_2 führt die gleiche geometrische Verzerrung mit der größeren Entfernung zwischen C-1 von C-4 sowie zwischen C-2 und C-3 dazu, dass zwischen diesen Atompaaren die antibindende π -Wechselwirkung geringer wird – das Orbital wird energetisch abgesenkt. Ein analoger

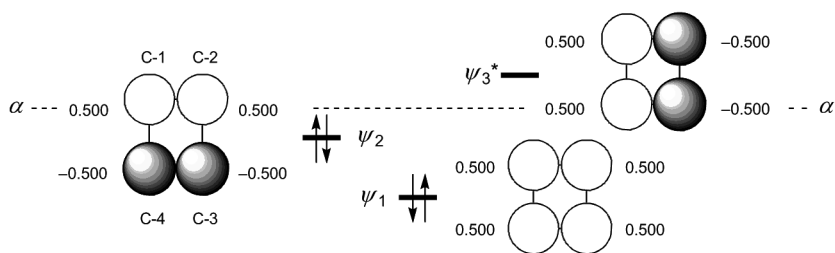


Abb. 1.39 Die drei energetisch niedrigsten π -Molekülorbitale des rechteckigen Cyclobutadien-Moleküls.

Gedankengang beschreibt die energetische Anhebung des Molekülorbitals ψ_3 unter Bildung des antibindenden Orbitals ψ_3^* . Wenn ein π -Orbital energetisch abgesenkt und das andere angehoben wird, bleibt die gesamte π -Energie im Wesentlichen gleich und alle vier Elektronen können in bindenden Orbitalen untergebracht werden. Diese Abweichung von der quadratischen Struktur ist als Jahn-Teller-Verzerrung bekannt. Einen derartigen Effekt muss man stets in Betracht ziehen, wenn HOMO und LUMO sehr ähnliche Energien haben und sich daher abstoßen können.

1.5.3

Cyclopentadienylanion und -kation

Durch Einbeschreiben eines Fünfecks in einen Kreis mit einer Spitze nach unten erhalten wir die Molekülorbitale des Cyclopentadienylanions und -kations (Abb. 1.40). Die gesamte π -Bindungsenergie beträgt $2 \times 3.236\beta$ für das Anion, in dem sich zwei Elektronen in ψ_1 , zwei Elektronen in ψ_2 und zwei in ψ_3 befinden. Es ist eindeutig aromatisch, da sein offenkettiges Analogon, das Pentadienylanion, nur eine π -Bindungsenergie von $2 \times 2.732\beta$ aufweist (Abb. 1.35). Das Cyclopentadienylanion (1.8), ein $4n + 2$ -System, ist außerordentlich stabil, worauf auch der für

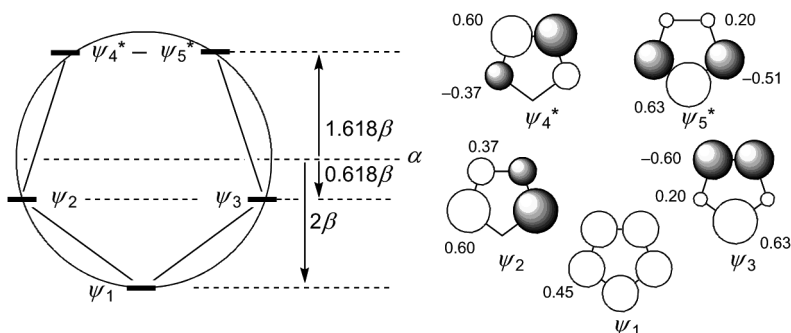


Abb. 1.40 Die Energien und Koeffizienten der π -Molekülorbitale des Cyclopentadienylsystems.

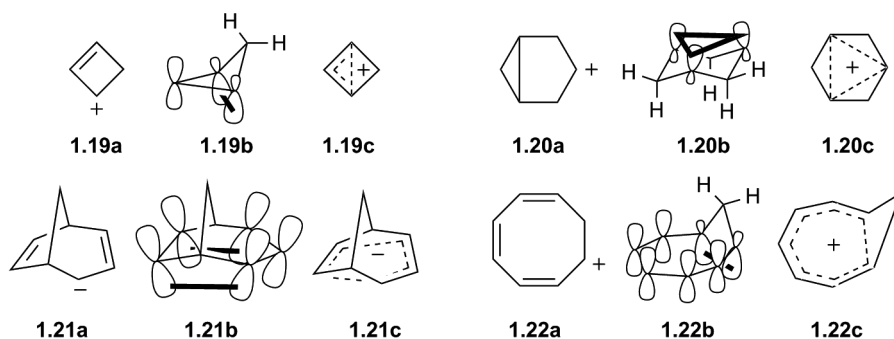
einen Kohlenwasserstoff ungewöhnlich niedrige pK_S -Wert von 16 für das Cyclopentadien hinweist. Das Kation **1.14** indessen hat eine π -Bindungsenergie von $2 \times 2.618\beta$, während sein offenkettiges Analogon, das Pentadienylkation, um $2 \times 2.732\beta$ stabilisiert ist. Das Cyclopentadienylkation lässt sich unter Solvolysbedingungen nicht aus seinem Iodid freisetzen, während selbst das nichtkonjugierte Cyclopentylid leicht ionisiert.

Ein augenfälliger Unterschied zwischen allen aromatischen und antiaromatischen Systemen ist der *Energieabstand* zwischen HOMO und LUMO. Die aromatischen Systeme besitzen eine erhebliche Energielücke zwischen den Grenzorbitalen, während die antiaromatischen Systeme, selbst nach Jahn–Teller-Verzerrung, nur eine sehr kleine Energielücke zeigen. Die nahezu entarteten Grenzorbitale der $4n$ -Annulene erlauben einen nur wenig Energie erfordernden Einelektronenübergang zwischen HOMO und LUMO mit einem magnetischen Moment senkrecht zum Ring; dies ist in den Aromaten nicht möglich. Hieraus resultiert für die antiaromatischen Ringe mit $4n$ Elektronen ein paramagnetischer Ringstrom – die Protonen an der Außenseite eines $4n$ -Annulens erscheinen im NMR bei hohem Feld, die Protonen auf der Innenseite des Rings sind demgegenüber tieffeldverschoben.

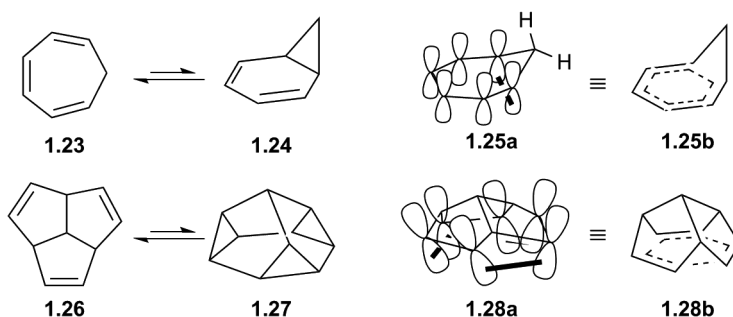
1.5.4

Homoaromatizität

Das Aromatizitätskonzept lässt sich auch auf Verbindungen ausweiten, in denen das konjugierte System durch eine Methylengruppe oder ein anderes isolierendes Strukturelement unterbrochen ist – vorausgesetzt, die Überlappung zwischen den p -Orbitalen des π -Systems kann dennoch durch den Raum erfolgen. Wenn eine solche Überlappung energiereduzierend ist und sich in entsprechenden Eigenschaften der Verbindung äußert, bezeichnet man das Phänomen als Homoaromatizität. Beispiele hierfür sind das Homocyclopropenylkation (**1.19**), das Trishomocyclopropenylkation (**1.20**), das Bishomocyclopentadienylanion (**1.21**) und das Homocycloheptatrienylkation (**1.22**). In jeder dieser Verbindungen gibt es klare Anzeichen für transannuläre Überlappung, dargestellt durch hervorgehobene Linien zwischen den Orbitalen in den Formelbildern **1.19b**, **1.20b**, **1.21b** und **1.22b**.



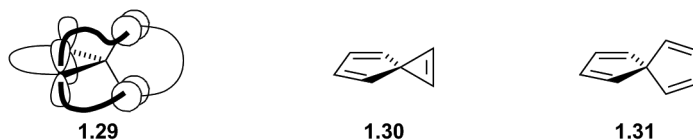
In neutralen Verbindungen scheint Homoaromatizität dagegen nicht aufzutreten. Homobenzol (Cycloheptatrien, **1.23**) und Trishomobenzol (Triquinazen, **1.26**) zeigen keinerlei aromatische Eigenschaften, obwohl eine transannulare Überlap-
 parung der Orbitale möglich erscheint. In beiden Fällen haben die konventionellen
 Strukturen **1.23** und **1.24** sowie **1.26** und **1.27** niedrigere Energien als die homo-
 aromatischen Strukturen **1.25** und **1.26**, die wohl eher den Übergangszuständen in
 den vorliegenden Gleichgewichten entsprechen.



1.5.5

Spirokonjugation

p-Orbitale können nicht nur im Sinne einer σ - oder einer π -Überlappung wechsel-
 wirken, sondern auch in anderer Weise – zwar nicht so effektiv in Bezug auf die
 resultierende Energieminderung, aber durchaus nachweisbar. Wenn in einer Spiroverbindung **1.29** ein konjugiertes System im rechten Winkel zu einem
 zweiten π -System steht, können die p-Orbitale des einen mit den p-Orbitalen
 des anderen Systems überlappen, angedeutet durch die hervorgehobenen Linien
 an den vorderen Orbitallappen. (Die Wechselwirkung auf der Rückseite ist aus
 Gründen der Übersicht nicht dargestellt.) Die Überlappung von Molekülorbitalen
 mit passender Symmetrie wird die Orbitalenergien in üblicher Weise anheben
 oder absenken, wobei das Überlappungsintegral hier nur vergleichsweise klein
 sein wird. Die Kohlenwasserstoffe **1.30** und **1.31** sind hierfür typische Vertreter.



Für das Spiroheptatrien (**1.30**) sind in Abb. 1.41 links und rechts zunächst die
 ungestörten Orbitale der isolierten π -Teilsysteme abgebildet. Die einzigen zur
 Wechselwirkung befähigten Orbitale sind ψ_2 auf der linken und π^* auf der rechten
 Seite, für alle anderen gibt es keine Partner mit passender Symmetrie. Beispiels-
 weise ist die Wechselwirkung der oberen Orbitallappen von ψ_1 mit dem vorderen

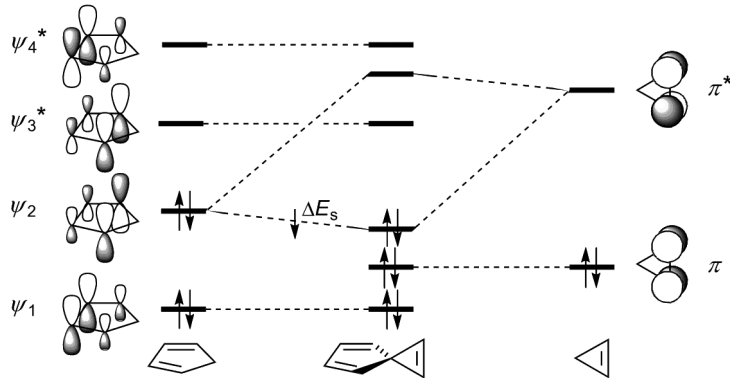


Abb. 1.41 Die π -Molekülorbitale des „aromatischen“ Spiroheptatrien (1.30).

Orbitallappen des oberen p-Orbitals im π -Orbital auf der rechten Seite in Phase, mit dem hinteren dagegen gegenphasig. Beide Wechselwirkungen heben sich daher exakt auf. Ein analoges Bild ergibt sich aus der Wechselwirkung der vorderen π -Orbitallappen mit dem vorderen rechten p-Orbital des ψ_1 -Orbitals. Aus den beiden zur Wechselwirkung befähigten Orbitalen aber entsteht das übliche Paar neuer Orbitale, eines abgesenkt, eines angehoben. Da nur das abgesenkte Orbital mit zwei Elektronen aufgefüllt wird, wird auch die Gesamtenergie des konjugierten Systems abgesenkt. Die Energiedifferenz ΔE_s ist klein – einerseits weil die Überlappung schlecht ist und andererseits, weil die beiden wechselwirkenden Orbitale sehr unterschiedliche Energien haben. Wir können auch für Spirosysteme dem allgemeinen Prinzip folgen und ableiten, dass sie mit $(4n + 2)$ π -Elektronen stabilisiert sind; in diesem Fall sprechen wir von Spiroaromatizität. Das Spirononatetraen 1.31 ist entsprechend spiroantiaromatisch.

1.6

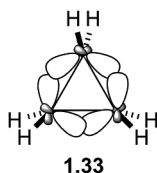
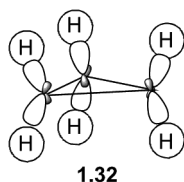
Gespannte σ -Bindungen: Cyclopropane und Cyclobutane

Eine andere Art unvollkommener seitlicher Überlappung – diesmal in σ -Bindungen – findet sich in gespannten Molekülen wie Cyclopropanen und Cyclobutanen.

1.6.1

Cyclopropane

Es gibt mehrere Möglichkeiten, die σ -Bindungen im Cyclopropan zu beschreiben. In der einfachsten Vorgehensweise konstruiert man die C—H-Bindung wie üblich aus sp^3 -Hybridorbitalen der Kohlenstoff- und $1s$ -Orbitalen der Wasserstoffatome (1.32) und baut die C—C-Bindungen aus den verbleibenden, allerdings nicht ideal angeordneten sp^3 -Hybridorbitalen auf (1.33).



In einer exakteren Vorgehensweise können wir die Orbitale zu bindenden und antibindenden Kombinationen kombinieren und auf diese Weise einen vollständigen Satz von Molekülorbitalen aufbauen, wobei wir aber auch ohne diese Konstruktion erkennen können, dass die C—C-Bindungen irgendwo zwischen einer σ -Bindung (frontale Überlappung) und einer π -Bindung (seitliche Überlappung) einzuordnen sind. Wir können folglich erwarten, dass diese C—C-Bindungen Eigenschaften beider Bindungstypen zeigen, was auch der allgemeinen Erkenntnis entspricht, dass Cyclopropane bezüglich ihrer Reaktivität und ihrer Neigung, in Konjugation treten zu können, den Alkenen auffallend ähnlich sind. Cyclopropane sind zwar im Vergleich mit Alkenen deutlich weniger reaktiv gegenüber Elektrophilen wie Brom, aber immerhin reagieren sie – im Gegensatz zu Ethan. Die Konjugation einer Doppelbindung oder eines Aromaten mit einem Cyclopropylsubstituenten ist ähnlich der Konjugation mit einem Alken, wenn auch weniger effektiv.

Ein anderer Zugang zum Verständnis der C—C-Bindungen in Cyclopropanen unterstreicht vor allem die Fähigkeit von Cyclopropylsubstituenten, an π -Bindungen teilzunehmen. In dieser als Walsh-Modell bezeichneten Beschreibung, die der für die Bindung im Ethan ohne Nutzung des Konzepts der Hybridisierung entspricht (Abb. 1.19), werden die sechs C—H-Bindungen im Wesentlichen aus den s-Orbitalen an den Wasserstoffatomen und den s-, p_x - und p_z -Orbitalen der Kohlenstoffatome gebildet, wobei die x-, y- und z-Achsen lokal an jedem Atom definiert sind. Das Bild für die C—H-Bindungen kann man vereinfachen, indem man sp -Hybridorbitale aus den s- und den p_x -Orbitalen konstruiert, die großen sp -Orbitallappen nach außerhalb des Rings ragen lässt und die drei p_z -Orbitale für die C—H-Bindungen verwendet (Abb. 1.42). Einige dieser Orbitale, insbesondere das σ_{CH}, π_{CC} -Orbital, tragen auch zu den C—C-Bindungen bei. Der wesentliche Beitrag hierzu kommt aber einerseits von der Überlappung der drei sp -Hybridorbitale, die mit ihren großen Orbitallappen in Richtung der Ringmitte ragen und eine bindende Kombination σ_{CC} bilden und andererseits von den drei p_y -Orbitalen, die unter Bildung zweier bindender π_{CC} -Orbitale gemischt werden – jedes mit einem Knoten und mit Koeffizienten, die insgesamt die Gleichwertigkeit der drei C—C-Bindungen garantieren.

Ein Vorteil dieses Bildes ist, dass das hohe Maß an π -Bindung in den C—C-Bindungen sofort offensichtlich wird und dass es die Konstruktion eines besetzten p-Orbitals mit hoher Energie erlaubt (des π_{CC} -Orbitals rechts oben), das im Wesentlichen an C-1 konzentriert ist und die richtige Symmetrie hat, um mit anderen konjugierten Systemen überlappen zu können (siehe Abschnitt 2.2.1.1).

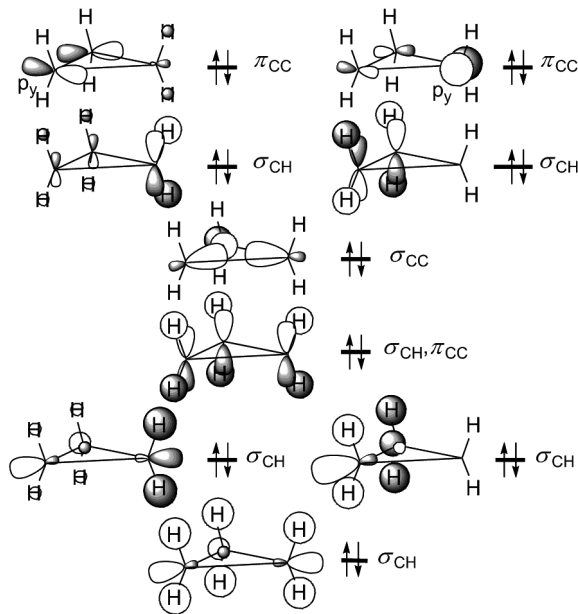
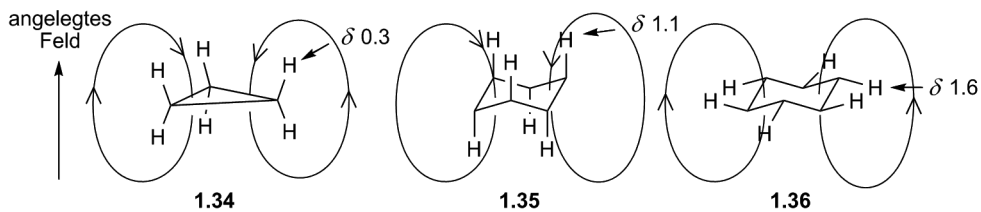


Abb. 1.42 Ein vereinfachtes Bild der besetzten Walsh-Orbitale von Cyclopropan.

Eine auffallende Eigenschaft von Cyclopropanen ist ihre magnetische Anisotropie, die dazu führt, dass die Protonen in NMR-Spektren *hochfeldverschoben* erscheinen, typischerweise um 1 ppm im Vergleich zu Methylenprotonen eines offenkettigen Alkans. Dieser für die Verhältnisse der ^1H -NMR-Spektroskopie sehr große Effekt ist auffälligerweise genau das Gegenteil des Effekts, den wir aus den ansonsten ähnlichen Eigenschaften von Cyclopropanen und Alkenen erwarten würden. Die Anisotropie lässt sich mit Hilfe der in Abb. 1.42 gezeigten Orbitale erklären: Die beiden σ_{CH} -Orbitale direkt unterhalb der höchsten besetzten Niveaus haben zusammen mit dem $\sigma_{\text{CH}}, \pi_{\text{CC}}$ -Orbital offensichtlich das gleiche Muster von Knotenebenen wie die gefüllten π -Orbitale des Benzols, und dieses Muster wiederholt sich noch einmal in den drei energetisch niedrigsten Orbitalen des Cyclopropanes. Dieses Muster kann man anschaulich mit der Fähigkeit assoziieren, einen Ringstrom auszubilden, wobei die Protonen im Cyclopropan aber anders als im Benzol an einer Stelle liegen, an der sie ein reduziertes Magnetfeld spüren (1.34).

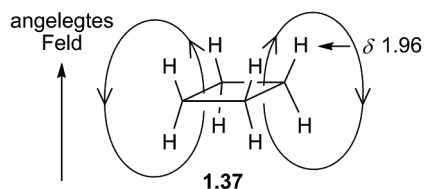


Die gleiche Erklärung – wenn wir uns auch hier nicht die entsprechenden Molekülorbitale ansehen wollen – kann man nutzen, um in Cyclohexanen den kleinen Unterschied in den chemischen Verschiebungen axialer und äquatorialer Protonen zu erklären, die man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Cyclohexan bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ messen kann. Bei dieser Temperatur ist das rasche Gleichgewicht zwischen den beiden Sesselkonformationen unterbunden. Die axialen Protonen zeigen eine Verschiebung von $\delta = 1.1$ (1.35), während die äquatorialen Protonen tieffeldverschoben bei $\delta = 1.6$ liegen (1.36).

1.6.2

Cyclobutane

Die Molekülorbitale von Cyclobutanen zeigen viele der Eigenschaften, die wir auch für das Cyclopropan kennengelernt haben, wenn auch weniger stark ausgeprägt. Auch Cyclobutane sind reaktiver als einfache Alkane, allerdings weniger reaktiv gegenüber Elektrophilen als Cyclopropane. Zudem sind Cyclobutylgruppen im Vergleich zu Cyclopropylgruppen auch weniger geeignet, stabilisierend auf elektronenziehenden Zentren zu wirken. Der auffälligste Unterschied ist jedoch, dass Cyclobutylprotonen in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren im Vergleich zu Methylengruppen in offenkettigen Alkanen *tieffeldverschoben* erscheinen. Der Effekt ist mit etwa 0.5 ppm nicht sehr ausgeprägt – im Cyclobutan selbst beträgt die Verschiebung der Protonen beispielsweise 1.96 ppm, während die Protonen im Cyclohexan bei einer Verschiebung von 1.44 ppm liegen. Das Muster der Orbitale ähnelt dem von Cyclobutadien (Abb. 1.38 und 1.39) – auch hier sind die höchsten besetzten Orbitale entartet und Jahn–Teller-verzerrt.



Entsprechend tritt ein genau entgegengesetzter Ringstrom auf, der in der Mitte des Rings additiv zum angelegten Feld wirkt; die Protonen erfahren somit ein höheres Feld (1.37). Dieser Effekt ist in Cyclobutanen deutlich weniger ausgeprägt als in Cyclopropanen, da der Cyclobutanring flexibel ist und der planaren Struktur ausweichen kann. Dadurch wird für die C–H-Bindungen die vollständig ekliptische Anordnung vermieden. Die energetisch ungünstige ekliptische Anordnung der C–H-Bindungen im Cyclopropanring ist zwar unvermeidlich, wird aber durch den gerade festgestellten aromatischen Charakter ausgeglichen.

1.7

Heteronukleare C—M-, C—X- und C=O-Bindungen

Bislang haben wir unser Augenmerk ausschließlich auf homonukleare Bindungen zwischen identischen Atomen und auf Bindungen zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen gerichtet. Wir haben die maßgeblichen Wechselwirkungsdiagramme durch Kombination von Atomorbitalen mehr oder weniger *gleicher* Energie konstruiert und auch die Koeffizienten c_1 und c_2 in den Molekülorbitalen waren in etwa gleich groß. Die Bildung von C—H-Bindungen – sei es mit oder ohne Hybridisierung – erforderte zwar die Überlappung von Atomorbitalen zweier verschiedener Elemente, der Unterschied in den Elektronegativitäten und damit der jeweiligen Atomorbitalenergien dieser beiden Elemente war aber nicht so groß, dass er in den bisherigen Diskussionen eine entscheidende Rolle gespielt hätte. Die Wechselwirkung von Orbitalen unterschiedlicher Energie wird aber unausweichlich, wenn wir uns mit Molekülen wie Methylchlorid oder Methyllithium beschäftigen. Beiläufig wurde schon erwähnt, *dass die Wechselwirkung von Orbitalen mit unterschiedlicher Energie zu einer geringeren energetischen Absenkung bzw. Anhebung der resultierenden Molekülorbitale führt als die Wechselwirkung von Orbitalen vergleichbarer Energie.*

1.7.1

Atomorbitalenergien und Elektronegativitäten

Die relativen Energien der Atomorbitale unterschiedlicher Elemente lassen sich z. B. mit Hilfe einer der verschiedenen *Elektronegativitätsskalen* abschätzen. Die Pauling-Skala wurde empirisch aus den Unterschieden in den Dissoziationsenergien der Moleküle XX, YY und XY abgeleitet. Seit diese Skala im Jahre 1932

H und 1. Achterperiode	Hybridorbitale an C	2. Achterperiode	3. Achterperiode	4. Achterperiode
0.91 — Li		0.87 — Na	0.73 — K	0.71 — Rb
		1.29 — Mg	1.03 — Ca	0.96 — Sr
1.58 — Be		1.61 — Al	1.76 — Ga	1.66 — In
2.05 — B		1.92 — Si	1.99 — Ge	1.82 — Sn
2.30 — H	2.3 — sp^3	2.25 — P	2.21 — As	1.98 — Sb
2.54 — C	2.6 — sp^2	2.59 — S	2.42 — Se	2.16 — Te
		2.87 — Cl	2.69 — Br	2.36 — I
3.07 — N	3.1 — sp			
3.61 — O				
4.19 — F				

Abb. 1.43 Allen-Elektronegativitätswerte für einige Hauptgruppenelemente und Mullay-Werte für hybridisierte Kohlenstoffatome.

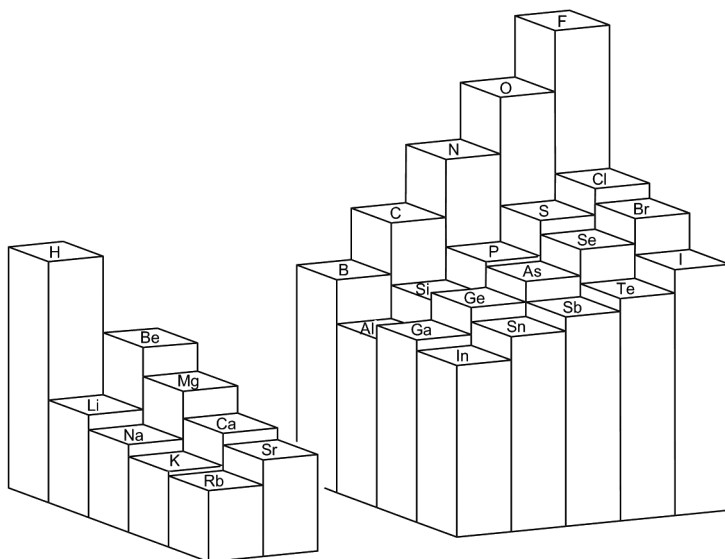


Abb. 1.44 Elektronegativität als dritte Dimension über dem Periodensystem (angepasst mit Genehmigung aus L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9003. Copyright 1989 American Chemical Society).

veröffentlicht wurde, wurden zahlreiche Verfeinerungen daran vorgenommen. Eine gute, verbesserte Version von Allen ist maßstäblich in Abb. 1.43 wiedergegeben, zusammen mit Mullay-Werten für Kohlenstoffatome in Methyl-, Vinyl- und Ethinylgruppen. Obwohl das für die organische Chemie überaus nützliche Kon-

Tabelle 1.1 Valenz-Atomorbitalenergien für s-, p- und ausgewählte Hybridorbitale in eV (1 eV = 96.5 kJ mol⁻¹ = 23 kcal mol⁻¹)

H							
1s	-13.6						
	Li	Be	B	C	N	O	F
2s	-5.4	-9.4	-14.7	-19.4	-25.6	-32.4	-40.1
sp				-19.3	-19.3	-24.2	-29.4
sp ²				-17.1	-17.1	-21.4	-25.8
sp ³				-16.1	-16.1	-20.0	-24.4
2p	-3.5	-6.0	-5.7	-10.7	-12.9	-15.9	-18.6
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
3s	-5.2	-7.6	-11.3	-15.0	-18.4	-20.9	-25.3
3p			-6.0	-7.8	-9.8	-11.7	-13.7

zept der Elektronegativität ständig angewendet wird, wird die Elektronegativität von Elementen so gut wie nie in Periodensystemen angegeben. Diesem Mangel begegnet die in Abb. 1.44 gezeigte Darstellung von Allen, in der die Elektronegativitätswerte in der dritten Dimension über dem Periodensystem anschaulich aufgeführt sind. Einen anderen Zugang zu den relativen Energien der Atomorbitale unterschiedlicher Elemente bieten die in Tabelle 1.1 zusammengestellten, berechneten Werte, die auch durch Messungen der Ionisationspotentiale (IP) gestützt werden.

1.7.2

C—X- σ -Bindungen

So ausgestattet können wir uns nun daran machen, ein Wechselwirkungsdiagramm für eine Bindung zu konstruieren, die durch Überlappung von Atomorbitalen unterschiedlicher Energie entsteht. Wir wollen uns zunächst eine C—Cl- σ -Bindung ansehen, in der das Chloratom das elektronegativere Element darstellt. Wenn keine anderen Faktoren ins Spiel kommen, ist die Energie eines Elektrons in einem Atomorbital des elektronegativeren Elements niedriger als die eines Elektrons im elektropositiveren Element.

Wie bisher auch können wir das Problem mit oder ohne das Konzept der Hybridisierung angehen. Im Methylchlorid gibt es mehrere die C—X-Bindung beschreibende Orbitale, die zu den bindenden Kräften zwischen den beiden Atomen beitragen – so wie wir es auch für die C—C-Bindung im Ethan gesehen haben. Wir können aber auch hier (für die C—Cl- σ -Bindung wie zuvor für die C—C-Bindung) zwei geeignete Atomorbitale für die Konstruktion eines typischen Wechselwirkungsdiagramms heranziehen. Diese zur Bildung einer kovalenten Bindung zwischen Kohlenstoff und Chlor geeigneten Orbitale (Abb. 1.45) sind das $2p_x$ -Orbital am Kohlenstoff und das $3p_x$ -Orbital am Chlor, zwei Orbitale *unterschiedlicher* Energie (-10.7 eV für C und -13.7 eV für Cl, aus Tabelle 1.1). Wir könnten das Wechselwirkungsdiagramm anstatt mit den p-Orbitalen auch unter Verwendung der sp^3 -Hybridorbitale am Kohlenstoff- und am Chloratom zeichnen. Die C—Cl-Bindung ist allerdings nicht mehr symmetrisch, das Chloratom hat einen größeren Anteil an der Elektronenpopulation als das Kohlenstoff-

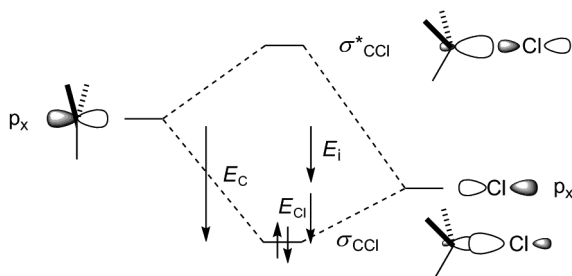


Abb. 1.45 Der wesentliche Beitrag zur C—Cl- σ -Bindung.

atom. Mit anderen Worten: Für das bindende Orbital $\sigma_{\text{C-Cl}}$ ist der Koeffizient am Chlor größer als der am Kohlenstoff. Aus der Bedingung, dass die Summe der Quadrate aller Koeffizienten in den Molekülorbitalen an jedem Atom gleich Eins sein muss, folgt, dass die Koeffizienten im entsprechenden antibindenden $\sigma^*_{\text{C-Cl}}$ -Orbital umgekehrte Größenverhältnisse aufweisen müssen: Der Koeffizient am Kohlenstoff wird größer sein als der am Chlor.

In Abb. 1.45 wurde ein großer Anteil des energetisch tiefer liegenden Atomorbitals rechts in bindender Weise mit einem kleinen Anteil des energetisch höheren Orbitals auf der linken Seite gemischt. Hierdurch wurde ein neues, bindendes Molekülorbital gebildet, das dem Atomorbital mit vergleichbarer, also niedrigerer Energie (rechts) ähnlicher ist als dem Atomorbital mit höherer Energie (links). Außerdem wurde ein großer Anteil des energiereicheren Orbitals in antibindender Weise mit einem kleinen Anteil des energieärmeren Atomorbitals gemischt. Das dabei gleichzeitig resultierende, antibindende Molekülorbital entspricht ebenfalls eher dem energetisch vergleichbaren Atomorbital, in diesem Fall also dem Atomorbital höherer Energie. Wenn die Koeffizienten verschieden sind, führt die Überlappung eines kleinen Orbitallappens mit einem größeren Orbitallappen zu einer geringeren Energieabsenkung für das bindende Orbital, als wenn zwei Atomorbitale vergleichbarer Größe überlappen würden (siehe Abschnitt 6.5.2.2). Wenn Bindungen unter Beteiligung von N-, O- oder F-Atomen gebildet werden, entspricht das Überlappungsintegral S im Wesentlichen dem für eine C—C-Bindung (Abb. 1.11b und 1.20), wenn auch zunehmend verschoben in Richtung kürzerer Bindungslängen (die Bindungslänge einer typischen C—F-Bindung beträgt 1.38 Å). Der Grund hierfür ist, dass die Orbitale der Elemente in der ersten Achterperiode zwar ähnliche Gestalt haben, die Elektronen in elektronegativen Elementen aber stärker in Kernnähe gehalten werden.

Wir wollen nun alle besetzten Orbitale für das Methylchlorid zusammen mit einigen der unbesetzten Orbitale schematisch darstellen (Abb. 1.46a). Das Orbital, das den wesentlichen Anteil an der C—Cl-Bindung ausmacht, ist mit $\sigma_{\text{C-Cl}}$ bezeichnet. Der aus der Überlappung der s-Orbitale resultierende bindende Anteil überwiegt gegenüber dem antibindenden Charakter – in den Orbitalen, in denen eine π -Bindung zwischen Kohlenstoff und Chlor besteht, werden sich allerdings bindende und antibindende Anteile in etwa die Waage halten. Einen bindenden Charakter im gleichen Ausmaß erkennen wir auch, wenn wir die C—Cl-Bindung aus Hybridorbitalen (Abb. 1.46b) aufbauen, wobei die Bindung hier ausschließlich aus der Überlappung von sp^3 -Orbitalen resultiert.

Wir könnten uns nun dazu versteigen, festzustellen, dass diese Bindung schwächer sei als eine C—C-Bindung. Mit einer solchen Aussage zu Bindungsstärken muss man aber sehr vorsichtig sein. Für eine C—Cl-Bindung findet man einen Wert von 352 kJ mol^{-1} (84 kcal mol^{-1}) tabelliert, während eine typische C—C-Bindung eine Bindungsenergie von 347 kJ mol^{-1} (83 kcal mol^{-1}) aufweist. Tatsächlich ist die C—Cl-Bindung stark, wenn wir versuchen, sie homolytisch unter Bildung zweier Radikale zu brechen; die C—C-Bindung lässt sich homolytisch leichter brechen und diesen Beobachtungen tragen die Werte 352 und 347 kJ mol^{-1} Rechnung.

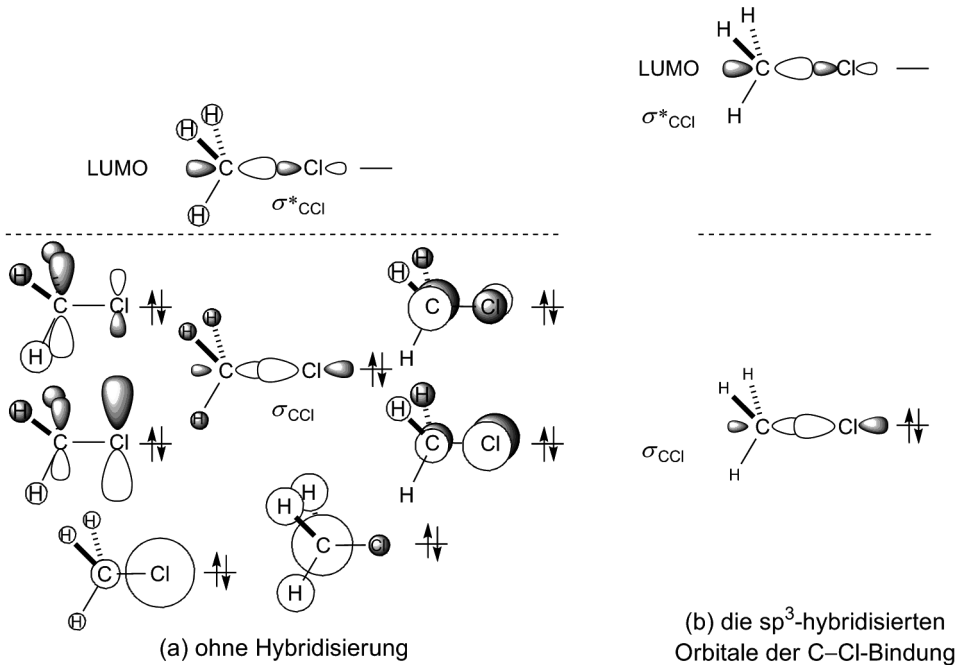


Abb. 1.46 Die besetzten und die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale des Methylchlorids.

Nur ein Teil der Bindungsstärke in der C–Cl-Bindung liegt in der rein kovalenten Bindung begründet (in Abb. 1.45 als $2E_{Cl}$ angegeben). Ein zusätzlicher Beitrag zur C–Cl-Bindung kommt von der elektrostatischen Anziehung zwischen der großen Elektronenpopulation am Chlor und dem mit vergleichsweise wenig Elektronendichte ausgestatteten Kohlenstoffkern. Wir bezeichnen solche Bindungen als *polarisiert* oder sprechen von Bindungen mit *ionischem Charakter*. Tatsächlich ist es wesentlich leichter, eine C–Cl-Bindung heterolytisch in ein Kation (am Kohlenstoff) und ein Anion (am Chlor) zu spalten, als dies für eine C–C-Bindung der Fall ist. Die Energie der ionischen Bindung steht in Beziehung zu dem Wert E_i in Abb. 1.45, was offensichtlich wird, wenn wir den Sachverhalt ins Extreme übertreiben: Ein $2s$ -Orbital eines Lithiumatoms und ein $2p$ -Orbital eines Fluoratoms, mit Orbitalenergien von -5.4 bzw. -18.6 eV, werden nur vernachlässigbar kovalent überlappen. Das bei Annäherung entstehende Molekül wird am ehesten durch separat an den Atomen lokalisierte Orbitale beschrieben, wobei das energetisch höhere Orbital sein Elektron an das energieärmere Orbital abtritt. Mit anderen Worten, es werden zwei Ionen, Li^+ und F^- , entstehen. Die kovalente Bindung wird nicht der Rede wert sein und der Energieverlust, der beim Übergang von den zwei Radikalen zu einem Anion und einem Kation auftritt, entspricht hier dem Energieunterschied zwischen den beiden Orbitalen, entsprechend dem Wert E_i in Abb. 1.45.

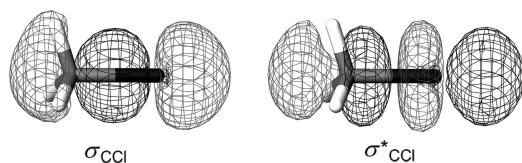


Abb. 1.47 Das für die C—Cl-Bindung entscheidende Molekülorbital und das LUMO im Methylchlorid.

Es sei nochmals hervorgehoben und betont, dass die Wechselwirkung zweier Orbitale verschiedener Energie zu einer geringeren Energieabsenkung führt als die Wechselwirkung von Orbitalen ähnlicher Energie. Im Gegensatz dazu ist es für einen Elektronentransfer günstig, wenn das Elektron zunächst in einem energetisch hochliegenden Orbital sitzt und das „Loch“ in einem energiearmen Orbital vorliegt. Ein wenig mehr ins Detail gehend sehen wir, dass die Energieabsenkung E_{Cl} eine Funktion des Überlappungsintegrals S ist (siehe Abschnitt 1.2.1). Wenn Orbitale mit deutlich unterschiedlicher Energie wechselwirken, ist der Energiegewinn in etwa proportional zu S^2 und nicht zu S . Die Energieabsenkung ist zudem umgekehrt proportional zur Energiedifferenz E_i . Die Ausdrücke für die Energien der abgesenkten und angehobenen Orbitale in Abb. 1.45 nehmen die in den Gleichungen 1.13 und 1.14 gezeigte Form an; wir erkennen, dass die Energiedifferenz im Nenner erscheint.

$$E_{\sigma_{\text{CCl}}} = E_{p_{\text{Cl}}} + \frac{(\beta_{\text{CCl}} - E_{p_{\text{Cl}}} S_{\text{CCl}})^2}{E_{p_{\text{Cl}}} - E_{p_{\text{C}}}} \quad (\text{Gleichung 1.13})$$

$$E_{\sigma^*_{\text{CCl}}} = E_{p_{\text{C}}} + \frac{(\beta_{\text{CCl}} - E_{p_{\text{C}}} S_{\text{CCl}})^2}{E_{p_{\text{C}}} - E_{p_{\text{Cl}}}} \quad (\text{Gleichung 1.14})$$

Ein Bild von der Elektronenverteilung in den σ -Orbitalen zwischen Kohlenstoff und Chlor vermitteln die Gitternetzzeichnungen für das Methylchlorid in Abb. 1.47, die jeweils eine Kontur des für die C—Cl-Bindung entscheidenden Orbitals σ_{CCl} und des LUMOs σ^*_{CCl} zeigen. Wenn wir diese mit den schematischen Zeichnungen in Abb. 1.46 vergleichen, wird deutlich, dass der rückseitige Orbitalappen im σ_{CCl} -Orbital auch etwas Überlappung mit den s-Orbitalen an den Wasserstoffen einschließt und dass der innere σ^* -Orbitallappen am Kohlenstoff ein bisschen hinter den Kohlenstoffkern ragt und auf diese Weise ebenfalls mit den s-Orbitalen der Wasserstoffatome überlappt.

1.7.3

C—M- σ -Bindungen

In einer Bindung zwischen Kohlenstoff und einem elektropositiven Element wie Lithium ist der Kohlenstoff das elektronegativere Atom. Die stärkste Wechselwirkung ergibt sich zwischen dem 2s-Orbital des Lithiumatoms und dem $2p_x$ -Orbital am Kohlenstoff; sie ist in Abb. 1.48 unter Berücksichtigung der Orbital-

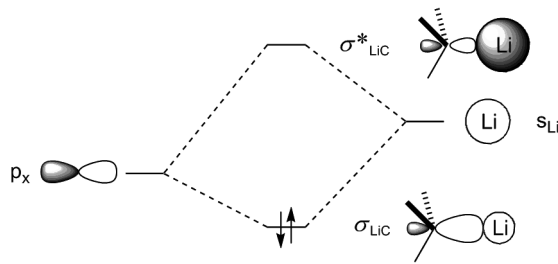


Abb. 1.48 Der entscheidende Beitrag zur Li—C- σ -Bindung.

energien von -5.4 eV für das Lithium-2s-Orbital und -10.7 eV für das Kohlenstoff-2p-Orbital dargestellt. Das bindende σ_{LiC} -Orbital ist in Richtung des Kohlenstoffatoms polarisiert und das antibindende σ^*_{LiC} -Orbital in Richtung des Lithiumatoms. Organische Chemiker betrachten Organolithiumverbindungen häufig als Anionen, aber wir sollten auf jeden Fall im Kopf behalten, dass es sich für gewöhnlich zwar um stark polarisierte, aber gleichwohl kovalente Verbindungen handelt. Desweiteren treten sie nur sehr selten als monomere Spezies auf, sondern liegen meist als Oligomere vor, in denen die Lithiumatome von mehr als einem Kohlenstoffatom koordiniert sind. Das lässt die im Folgenden gezeigte Molekülorbitalbeschreibung unangemessen vereinfacht erscheinen.

Die gefüllten und ein leeres Orbital des monomeren Methyllithiums sind in Abb. 1.49 gezeigt. Das Orbital mit der niedrigsten Energie wird im Wesentlichen aus dem 2s-Orbital des Kohlenstoffs und den 1s-Orbitalen der Wasserstoffatome gebildet, mit einem unwesentlichen Beitrag aus dem 2s-Orbital von Lithium und einem noch geringeren Anteil des 2p-Orbitals. Die zwei energetisch nächsten Orbitale sind größtenteils π -Mischungen aus den $2p_z$ - und den $2p_y$ -Orbitalen am Kohlenstoff mit

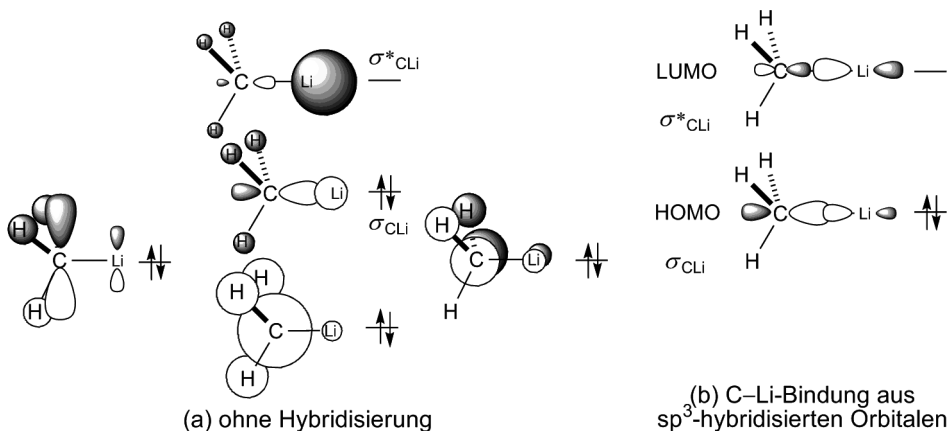


Abb. 1.49 Die gefüllten und ein leeres Molekülorbital im Methyllithium.

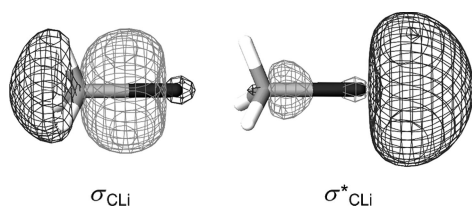


Abb. 1.50 HOMO und LUMO von Methyllithium in der Gasphase.

kleinen Beiträgen der $2p_z$ - und $2p_y$ -Orbitale am Lithium und auch hier mit Anteilen der Wasserstoff-1s-Orbitale. Die $2p_z$ - und $2p_y$ -Orbitale des Lithiums haben nicht die richtige Symmetrie, um mit dem Kohlenstoff-2s-Orbital überlappen zu können. Als nächstes kommen die zwei Orbitale, die wir bereits in Abb. 1.48 gesehen haben: Das $2p_x$ -Orbital am Kohlenstoff kann wirksam mit dem 2s-Orbital des Lithiums wechselwirken und bildet dabei das höchste der besetzten Orbitale, das σ_{CLi} -Orbital, das zudem noch Anteile der Wasserstoff-1s-Orbitale und einen Beitrag aus dem $2p_x$ -Orbital des Lithiums enthält, wobei der letztgenannte Beitrag in Abb. 1.49 durch eine Verschiebung des Orbitals am Lithium in Richtung des Kohlenstoffatoms angedeutet wird. Das nächste Orbital ist das niedrigste unbesetzte Orbital (σ^*_{CLi}), es bildet das Gegenstück zum gerade genannten HOMO. Es entsteht aus den 2s- und $2p_x$ -Orbitalen am Lithium – wiederum angedeutet durch eine Verschiebung des Orbitals, diesmal vom Kohlenstoff weg – und einem kleineren, gegenphasigen Anteil vom $2p_x$ -Orbital des Kohlenstoffs.

Die Elektronenverteilung in den σ -Orbitalen zwischen Kohlenstoff und Lithium ist in Abb. 1.50 gezeigt. Die Gitternetzdarstellungen zeigen jeweils eine Kontur des σ_{CLi} - und des σ^*_{CLi} -Orbitals im Methyllithium, hier völlig unrealistisch als Monomer in der Gasphase dargestellt. Im Vergleich mit Abb. 1.49 erkennen wir hier besser, wie die s- und p_x -Orbitale des Lithiums die Elektronenpopulation zwischen den Kernen im σ_{CLi} -Orbital in die Höhe treiben und im σ^*_{CLi} -Orbital fast verschwinden lassen.

1.7.4

C=O- π -Bindungen

Die Analyse der C=O- π -Bindung ist vergleichsweise unkompliziert, weil es in der Hückel-Theorie für die p-Orbitale im π -System keine die Diskussion erschwerenden Beiträge von s-Orbitalen gibt. Das p_x -Orbital des Sauerstoffs ist in Abb. 1.51 auf einem Niveau dargestellt, das etwas mehr als 1β unterhalb des Kohlenstoff- p_x -Orbitals liegt. Die Energie eines Sauerstoff-p-Orbitals beträgt -15.9 eV und die des Kohlenstoff-p-Orbitals liegt bei -10.7 eV (Tabelle 1.1). Die Anhebung des π^* -Orbitals und die Absenkung des π -Orbitals über bzw. unter das Niveau der p-Atomorbitale fallen (wie immer in π -Bindungen) geringer aus als für eine C—O- σ -Bindung und auch geringer als für eine π -Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Sowohl das $\pi_{\text{C=O}}$ - als auch das $\pi^*_{\text{C=O}}$ -Orbital haben niedrigere Energien als

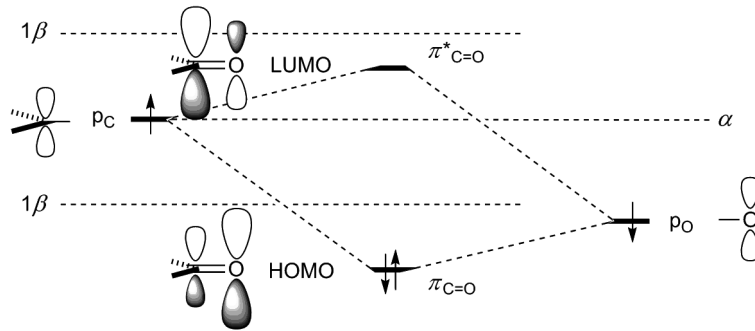


Abb. 1.51 Eine C=O- π -Bindung.

die $\pi_{C=C}$ - und $\pi^*_{C=C}$ -Orbitale im Ethen, die definitionsgemäß 1β unterhalb bzw. oberhalb des α -Niveaus liegen.

Die Konturzeichnungen in Abb. 1.52 zeigen die Elektronenverteilung im Detail. Um solche Konturflächen ableiten zu können, müssen wir Hückel-Berechnungen an den isolierten π -Systemen durchführen, d. h. wir brauchen α - und β -Werte auch für die elektronegativen Elemente. Fundierte α - und β -Werte für elektronegative Elemente gibt es aber nicht, sondern höchstens Näherungswerte; die Energien und die Koeffizienten, die sich aus einfachen Rechnungen ergeben, dürfen wir nur als groben Richtwert nehmen. In der einfachen Hückel-Theorie wird der α -Wert für das betreffende Element X nach Gleichung 1.15 aus dem Referenzwert α_0 für Kohlenstoff angepasst. Gleichmaßen sind die gewünschten β -Werte für C=X-Bindungen durch Anpassung der β_0 -Werte (für die C=C-Bindung im Ethen) zugänglich (Gleichung 1.16).

$$\alpha_X = \alpha_0 + h_X \beta_0 \quad (\text{Gleichung 1.15})$$

$$\beta_{CX} = k_{CX} \beta_0 \quad (\text{Gleichung 1.16})$$

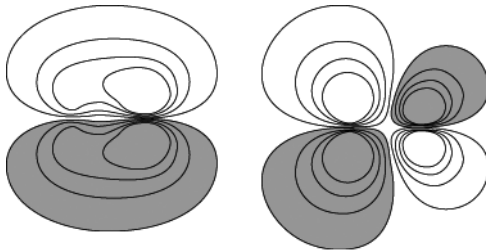


Abb. 1.52 Die Konturen der Elektronenpopulation für die π - und π^* -Orbitale des Formaldehyds.

Tabelle 1.2 Parameter für einfache Hückel-Rechnungen für Bindungen mit Heteroatomen.

Element		<i>h</i>	<i>k</i>	Element		<i>h</i>	<i>k</i>
B	trigonal	-0.45	0.73				
C	trigonal	0	1	Si	trigonal	0	0.75
N	trigonal	0.51	1.02	P	trigonal	0.19	0.77
N	tetraedrisch	1.37	0.89	P	tetraedrisch	0.75	0.76
O	trigonal	0.97	1.06	S	trigonal	0.46	0.81
O	tetraedrisch	2.09	0.66	S	tetraedrisch	1.11	0.69
F	tetraedrisch	2.71	0.52	Cl	tetraedrisch	1.48	0.62

Die Korrekturparameter *h* und *k* berücksichtigen die Trends in den Elektronegativitäten, hängen aber nicht direkt mit den Zahlen in Abb. 1.43 und Tabelle 1.1 zusammen. *h*-Werte für einige gebräuchliche Elemente und *k*-Werte für die entsprechenden C=X- π -Bindungen, die zur Verwendung in den Gleichungen 1.15 und 1.16 vorgeschlagen wurden, finden sich in Tabelle 1.2.

Das bindende Orbital der Carbonylgruppe ist vom Kohlenstoff in Richtung des Sauerstoffs polarisiert; für das entsprechende antibindende Orbital gilt genau das Gegenteil. Die Gitternetzdarstellungen in Abb. 1.53 vermitteln ein realistischeres Bild von den äußeren Konturflächen dieser Orbitale im Formaldehyd. Man beachte, dass die Gestalt der äußeren Konturen in den Abb. 1.52 und 1.53 nur *scheinbar* darauf hindeutet, dass die Elektronenpopulation im bindenden Orbital an Kohlenstoff und Sauerstoff sehr ähnlich ist. Die zusätzliche Konturlinie um das Sauerstoffatom in Abb. 1.52 macht deutlich, dass dies tatsächlich nicht der Fall ist. Als Konsequenz der höheren Kernladung am Sauerstoffatom ist die Elektronenverteilung dort einfach kompakter.

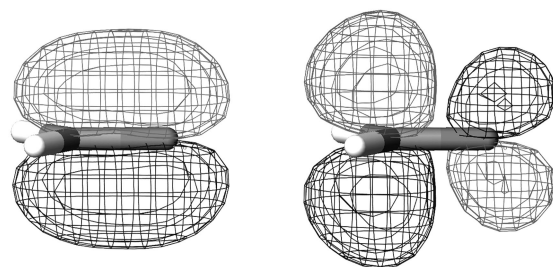


Abb. 1.53 Gitternetzdarstellung der π - und π^* -Orbitale von Formaldehyd.

1.7.5

Heteroaromatische Systeme

Das Konzept der Aromatizität ist nicht auf Kohlenwasserstoffe beschränkt. Heterocyclische Systeme sind bestens bekannt, sowohl vom Pyrrol-Typ (1.38) mit einem trigonal koordinierten Stickstoffatom anstelle einer C=C-Doppelbindung als auch vom Pyridin-Typ (1.39) mit einem trigonal koordinierten Stickstoffatom anstelle eines Kohlenstoffatoms. Die π -Orbitale des Pyrrols sind denen des Cyclopentadienylanions ähnlich, und die des Pyridins ähneln denen des Benzols, wenn auch jeweils wegen der elektronegativen Heteroatome energetisch verschoben. Die Energien und Koeffizienten solcher Systeme mit Heteroatomen können nicht mit Hilfe der einfachen Vorgehensweise erarbeitet werden, die wir für die linear und monocyclisch konjugierten Kohlenwasserstoffe genutzt haben. Die in Abb. 1.54 angegebenen Werte stammen aus einfachen Hückel-Rechnungen unter Verwendung von Parametern wie den in Tabelle 1.2 aufgeführten und von Beziehungen,

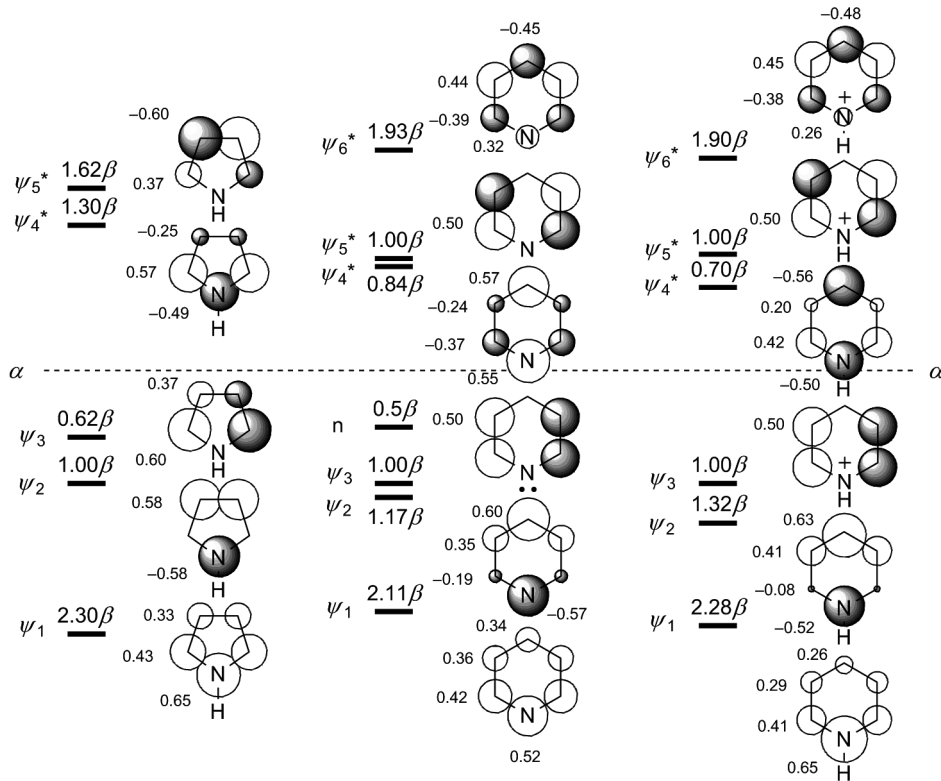
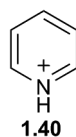
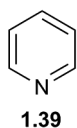
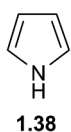


Abb. 1.54 Die π -Molekülorbitale des Pyrrols, des Pyridins und des Pyridiniumkations (berechnet unter Verwendung von $h = 1$ und $k = 1$ für Pyrrol, $h = 0.5$ und $k = 1$ für Pyridin und $h = 1$ und $k = 1$ für das Pyridiniumkation).

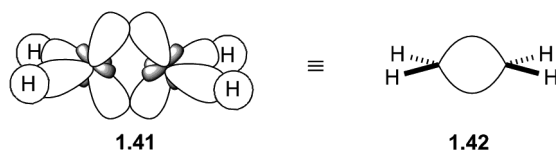
die den Gleichungen 1.15 und 1.16 ähneln. Die gesamte π -Energie wird durch die cyclische Konjugation erniedrigt. Das energieärmste Orbital ψ_1 ist jeweils in Richtung des elektronegeren Atoms polarisiert und das energetisch nächste Orbital ψ_2 (sowie auch das höchste unbesetzte Orbital) ist umgekehrt polarisiert. Diese Polarisation ist im Pyridiniumkation (**1.40**) stärker ausgeprägt, da sich der protonierte Stickstoff gewissermaßen wie ein noch elektronegeres Atom verhält. Das HOMO des Pyridins ist als freies Elektronenpaar am Stickstoff lokalisiert. Die ψ_2 - und ψ_3 -Orbitale sind hier nicht mehr entartet, auch wenn der Energieunterschied klein ist. In den Orbitalen, in denen eine Knotenebene durch das Heteroatom verläuft, sind die Energien und Koeffizienten mit denen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe identisch, so z. B. in den ψ_3 - und ψ_5^* -Orbitalen des Pyrrols, des Pyridins und des Pyridiniumkations.



1.8

Das Tau-Bindungsmodell

Die Hückel-Version der Molekülorbitaltheorie, in der das σ -Gerüst und das π -System getrennt voneinander betrachtet werden, ist nicht die einzige Methode, mit der die Bindungssituation in Alkenen erklärt werden kann. Pauling konnte zeigen, dass die Elektronenverteilung in Alkenen und konjugierten Polyenen auch unter ausschließlicher Verwendung sp^3 -hybridisierter Kohlenstoffatome erklärt werden kann. Anstatt im Ethen sp^2 -Hybridorbitale zum Aufbau des σ -Gerüsts heranzuziehen und die p-Orbitale einzig zum Aufbau der π -Bindung zu nutzen, können zwei sp^3 -Hybridorbitale auch unter Bildung einer Bindung überlappen (**1.41**), die zwischen einer σ - und einer π -Bindung anzusiedeln ist. Die Gesamtverteilung der Elektronen ist nach diesem Modell genau dieselbe wie die, die aus der Kombination von σ - und π -Bindung nach dem herkömmlichen Hückel-Modell resultiert. Dieses Modell, in dem man die Bindungen üblicherweise als bogenförmige Linien, sogenannten τ -Bindungen (**1.42**) zeichnet, hat wenig Anhänger gefunden und es hat auch weniger zum Verständnis der Zusammenhänge beigetragen als das Hückel-Modell. Dennoch ist es nützlich in Erinnerung zu behalten, dass dieses Modell ein völlig korrektes Bild ergibt; bei Gelegenheit wird es uns bei der Erklärung einiger stereochemischer Aspekte von Nutzen sein.



1.9

Spektroskopische Methoden

Etlche physikalische Methoden werden von der Molekülorbitaltheorie gestützt oder haben ihrerseits eine experimentelle Basis für die Ergebnisse der Molekülorbitaltheorie geliefert. Elektronenaffinitäten korrelieren einigermaßen gut mit berechneten Energiewerten für LUMOs, Ionisationspotentiale entsprechen in etwa den berechneten Orbitalenergien von HOMO, und auch spektroskopische Methoden lassen Besonderheiten erkennen, die die Molekülorbitaltheorie unterstützen.

1.9.1

Ultraviolett-spektroskopie (UV/Vis-Spektroskopie)

Wenn Licht einer geeigneten Wellenlänge mit einer organischen Verbindung in Wechselwirkung tritt, kann ein Elektron aus einem tiefliegenden Orbital in ein energetisch höheres Orbital angehoben werden, wobei der Übergang vom HOMO ins LUMO die geringste Energie erfordert. Auswahlregeln bestimmen, welche Übergänge erlaubt und welche verboten sind. Eine Regel legt beispielsweise fest, dass sich der Elektronenspin nicht ändern darf, eine andere, dass die beiden Orbitale nicht orthogonal zueinander sein dürfen. Die verbleibenden Auswahlregeln basieren auf den Symmetrien der am Übergang beteiligten Orbitale. In den meisten Fällen sind die Auswahlregeln zu kompliziert, um hier in einfacher Weise wiedergegeben werden zu können. Die Gruppentheorie hat sich für die Identifikation erlaubter Übergänge als außerordentlich nützlich erwiesen; dies ist typischerweise auch die erste Anwendung der Gruppentheorie, der ein Chemiker bei seiner Suche nach einem tieferen Verständnis der Zusammenhänge begegnet. Ein Sonderfall lässt sich aber auch hier einfach behandeln: der Fall von Molekülen mit einem Symmetriezentrum – wie z. B. dem *s-trans*-Butadien (der Buchstabe „s“ beschreibt eine Konformation an einer von zwei π -Systemen flankierten Einfachbindung). In punktsymmetrischen Molekülen gibt es erlaubte Übergänge zwischen (bezüglich der Punktsymmetrie) symmetrischen und antisymmetrischen Orbitalen. Zum Beispiel ist das HOMO (ψ_2) symmetrisch bezüglich einer Punktspiegelung an dem zwischen C-2 und C-3 gelegenen Inversionszentrum und das LUMO (ψ_3^*) ist antisymmetrisch (Abb. 1.35). Der Übergang ist daher erlaubt und stark – wie im Übrigen auch die entsprechenden Übergänge aller längeren Polyene.

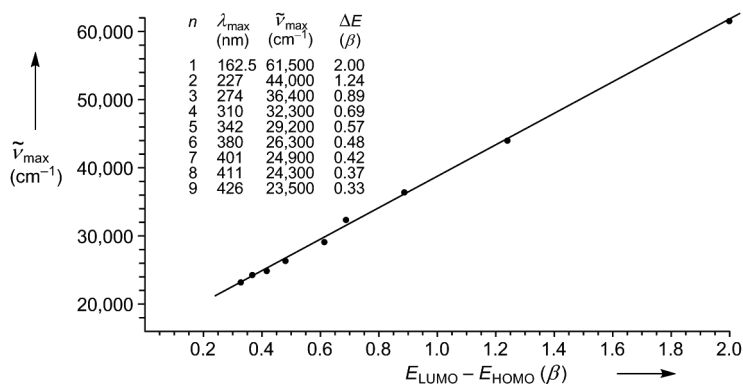


Abb. 1.55 Die Wellenzahlen der langwelligsten π, π^* -Übergänge für ausgewählte Polyene $R(\text{CH}=\text{CH})_nR$ aufgetragen gegen $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$.

In Abb. 1.55 sind die experimentell bestimmten λ_{\max} -Werte für die langwelligsten Absorptionsmaxima einiger Polyene $R(\text{CH}=\text{CH})_nR$ (umgerechnet in Wellenzahlen) gegen die berechneten Werte von $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ in β -Einheiten aufgetragen. Die Korrelation ist erstaunlich gut, wenn man berücksichtigt, welche Vereinfachungen in der Hückel-Theorie gemacht werden. Ähnlich eindrucksvolle Korrelationen lassen sich auch für aromatische und α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen erzielen. Allerdings lassen sich mit dieser Spektroskopie nicht die absoluten Energien messen und die für den π, π^* -Übergang benötigte Energie, gemessen mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie, kann auch nicht ohne weiteres als Maß für den HOMO/LUMO-Abstand genutzt werden. Wir erkennen das daran, dass die Ausgleichsgerade in Abb. 1.55 nicht wie in der Hückel-Theorie erwartet durch den Ursprung geht, sondern die Ordinate bei $15\,500\text{ cm}^{-1}$ schneidet, was einer Energie von 185 kJ mol^{-1} (44 kcal mol^{-1}) entspricht.

1.9.2

Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) misst die Energien (Tabelle 1.3) gefüllter Orbitale und überwindet damit das Problem, dass die UV/Vis-Spektroskopie keine guten absoluten Werte für die Energien von Molekülorbitalen liefert.

Wenn wir von einer isolierten Doppelbindung (Eintrag 6) zu einer konjugierten Doppelbindung (Eintrag 10) übergehen, steigt die Energie des HOMO. Auch der Übergang von einer einfachen Carbonylgruppe (Eintrag 9) zu einem Amid (Eintrag 14) führt zu einer Erhöhung der HOMO-Energie. Das ist zu erwarten, da das Amid isoelektronisch zum Allylanion ist, das ebenfalls ein angehobenes HOMO besitzt. Die Wechselwirkung einer $\text{C}=\text{C}$ -Bindung (π -Energie -10.5 eV) und einer $\text{C}=\text{O}$ -Bindung (π -Energie -14.1 eV) führt zu einer niedrigeren HOMO-Energie (-10.9 eV , Eintrag 16), als wenn zwei $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen in Konjugation stehen

Tabelle 1.3 Die Energien der HOMOs ausgewählter Moleküle, bestimmt durch PES (1 eV = 96.5 kJ mol⁻¹ = 23 kcal mol⁻¹).

Eintrag	Molekül	Orbitaltyp	Energie (eV)
1	:PH ₃	n	-9.9
2	:SH ₂	n	-10.48
3	:NH ₃	n	-10.85
4	:OH ₂	n	-12.6
5	:ClH	n	-12.8
6	CH ₂ =CH ₂	π	-10.51
7	HC≡CH	π	-11.4
8	:O=CH ₂	n	-10.88
9		π	-14.09
10	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	ψ ₂	-9.1
11		ψ ₁	-11.4 oder -12.2
12	HC≡C-C≡CH	ψ ₂	-10.17
13	H ₂ NCH=O:	n	-10.13
14		π	-10.5
15	CH ₂ =CH-CH=O	n	-10.1
16		π	-10.9
17	Furan	π	-8.9
18	Benzol	π	-9.25
19	Pyridin	π	-9.3
20		n	-10.5

(-9.1 eV, Eintrag 10). Abschließend lässt sich festhalten, dass die HOMO-Energie mit zunehmender Elektronegativität des Elements abnimmt (Einträge 1–5).

1.9.3

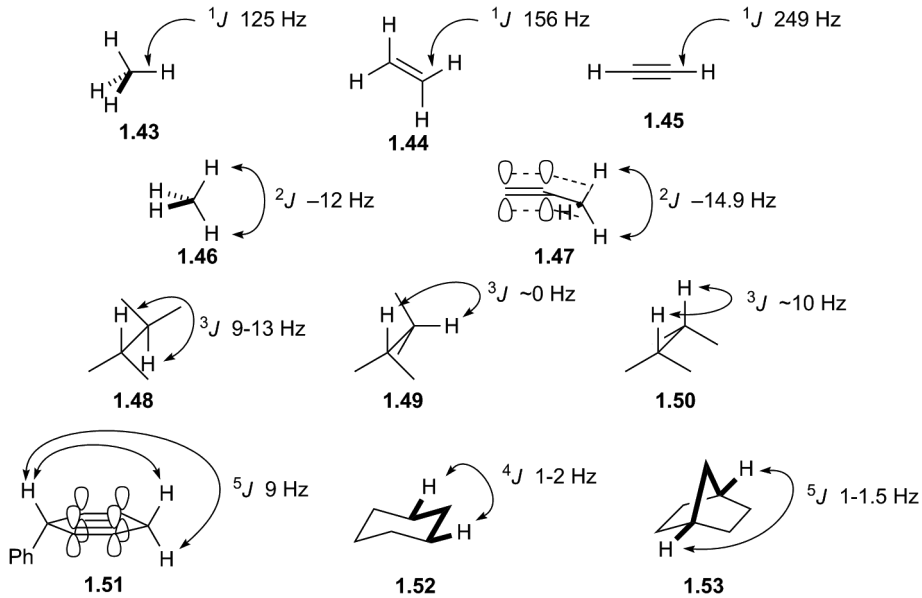
Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die chemische Verschiebung wird im Wesentlichen durch die Elektronenpopulation bestimmt, die den betreffenden Kern umgibt und die ihn vom angelegten Feld abschirmt. Chemische Verschiebungen lassen sich also zur Messung der *Gesamtelektronenpopulation* nutzen. Die Bandbreite chemischer Verschiebungen für Protonen ist sehr klein, so dass aromatische Ringströme und andere Anisotropieeffekte solche Messungen mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektren unzuverlässig machen; die Korrelation zwischen berechneten und beobachteten chemischen Verschiebungen für ¹³C-Atome ist aber sehr gut.

Die Kopplungskonstanten *J* messen die Effizienz, mit der Spin-Informationen von einem Kern zu einem anderen übertragen werden. Dies geschieht normalerweise nicht durch den freien Raum, sondern durch Wechselwirkung mit den Elektronen der dazwischenliegenden Orbitale. Die Wechselwirkung zwischen

dem kernmagnetischen Moment und den Elektronen kann nur über s-Orbitale erfolgen (nur s-Orbitale haben eine Elektronenpopulation am Kern), aber p- und π -Orbitale können die Spin-Information weiterleiten, wenn das die Information tragende s-Orbital nicht orthogonal zu dem p-Orbital oder π -System ist. Die Weiterleitung der Information über eine magnetische Orientierung von einem Kern zum anderen hängt daher davon ab, wie gut die dazwischenliegenden Elektronen zunächst mit dem Kern und dann untereinander wechselwirken. In einer ersten Näherung hängen sowohl das Vorzeichen als auch die Größe der Kopplungskonstante von der Anzahl der dazwischenliegenden Bindungen ab. Auch wenn die Vorzeichen der Kopplungskonstanten das Erscheinungsbild des ^1H -NMR-Spektrums nicht beeinflussen, so haben sie doch einen Einfluss darauf, wie sich strukturelle Veränderungen auf die Größe der Kopplungskonstanten auswirken. Im Allgemeinen, wenn auch durchaus nicht immer, haben 1J -Kopplungen über eine Bindung und 3J -Kopplungen über drei Bindungen ein positives Vorzeichen, während 2J - und 4J -Kopplungen über zwei bzw. vier Bindungen ein negatives Vorzeichen besitzen. Eine umfassende Behandlung des Themas würde den Rahmen dieses Buches sprengen, Orbitalwechselwirkungen werden aber in zahlreichen, bestens bekannten Merkmalen von NMR-Spektren offensichtlich.

Auch 1J -Werte für ^1H , ^{13}C -Kopplungen sind positiv, sie korrelieren mit dem s-Charakter am Kohlenstoff (1.43–1.45). Die 2J -Kopplungen zwischen geminalen Protonen sind negativ und betragsmäßig größer, wenn beide C—H-Bindungen in Konjugation zu derselben π -Bindung stehen (1.47) als wenn dies nicht der Fall ist (1.46). Vicinale Wasserstoffatome haben 3J -Kopplungskonstanten mit großen positiven Werten, wenn sie durch eine antiperiplanare (1.48) oder synperiplanare (1.50) Anordnung in Konjugation zueinander stehen; ihre Kopplungskonstante wird nahezu Null, wenn die Bindungen orthogonal zueinander stehen (1.49). Dieser Zusammenhang wird durch die Karplus-Kurve wiedergegeben. Kopplungskonstanten zwischen Protonen mit einer dazwischenliegenden π -Bindung sind meist größer, mit *trans*- und *cis*- 3J -Kopplungskonstanten in Alkenen von typischerweise 15 bzw. 10 Hz für die 180° - bzw. 0° -Diederwinkel. Langreichweitige (Long-Range-)Kopplungen werden dann messbar, wenn eine oder mehrere der dazwischenliegenden Bindungen π -Bindungen sind, was sich am deutlichsten durch die 5J -Kopplungen in 1,4-Cyclohexadienen (1.51) belegen lässt, für die beeindruckende 8–10 Hz gemessen werden. Die stärksten langreichweitigen Kopplungen ohne Beteiligung von π -Bindungen treten auf, wenn die dazwischenliegenden σ -Bindungen unter Fixierung der Konformation so orientiert sind, dass sie effektiv über eine 4J -W-Kopplung in Konjugation treten können (1.52 und 1.53).



1.9.4

Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR-Spektroskopie)

Eine letzte Messtechnik, die sowohl einige unserer Schlussfolgerungen bestätigt als auch brauchbare quantitative Daten für die Grenzorbitalanalyse liefert, ist die ESR-Spektroskopie, die ungepaarte Elektronen in Radikalen nachweist. Die Wechselwirkung des Elektronenspins mit den magnetischen Atomkernen (^1H , ^{13}C , usw.) führt zu einer Aufspaltung des Resonanzsignals, wobei die Stärke der Aufspaltung proportional zur Elektronenpopulation am Kern ist. Wir wissen bereits, dass die Koeffizienten c der Atomorbitale unmittelbar mit der Elektronenpopulation zusammenhängen und erwarten daher einen einfachen Zusammenhang zwischen diesen Koeffizienten und den beobachteten Kopplungskonstanten. Der am häufigsten untersuchte Kern ist das Proton (^1H), und zur Ermittlung eines Koeffizienten in einem Atomorbital wird ein an den entsprechenden Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom vermessen.

Die McConnell-Gleichung (Gleichung 1.17) beschreibt den Zusammenhang zwischen der beobachteten Kopplungskonstante a_{H} und der Population ρ_{C} von ungepaarten Spins am benachbarten Kohlenstoffatom.

$$a_{\text{H}} = Q_{\text{CH}}^{\text{H}} \rho_{\text{C}} \quad (\text{Gleichung 1.17})$$

Die Konstante Q unterscheidet sich je nach der Umgebung des Elektrons; wenn ein Elektron in einem p_z -Orbital an einem trigonalen Kohlenstoffatom mit einem

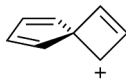
benachbarten Wasserstoffatom koppelt, hat sie beispielsweise einen Wert von -24 G. In aromatischen Kohlenwasserstoffen, in denen es besonders leicht ist, Radikal-anionen und -kationen zu erzeugen, findet man eine gute Korrelation zwischen den Kopplungskonstanten und den errechneten Koeffizienten. Die übliche Methode zur Erzeugung von Radikalen für ESR-Messungen besteht darin, einem Molekül entweder ein Elektron zuzuführen oder ein Elektron daraus zu entfernen. Im ersten Fall wird das ungepaarte Elektron im ehemaligen LUMO platziert, und im zweiten Fall verbleibt ein ungepaartes Elektron im HOMO. Da diese Orbitale die wichtigsten für die chemische Reaktivität von Molekülen sind, ist es ein glücklicher Umstand, dass wir mit Hilfe der ESR-Spektroskopie häufig in der Lage sind, ihre Koeffizienten zu bestimmen.

Übungen

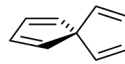
- 1.1. In der Diskussion des H_3 -Moleküls hätten wir die drei Atome auch linear anordnen können. Zeigen Sie, dass dies zu einem reduzierten bindenden Charakter im σ - und im σ_2^* -Orbital und zu einem geringeren antibindenden Charakter im σ_1^* -Orbital führen würde.
- 1.2. Berechnen Sie die Koeffizienten der Grenzorbitale des Heptatrienylkations mit Hilfe von Gleichung 1.12.
- 1.3. Konstruieren Sie ein Diagramm entsprechend dem in Abb. 1.26, um die Grenzorbitalenergien des Heptatrienylkations zu berechnen.
- 1.4. Spiroaromatizität (siehe Abschnitt 1.5.5) ist kaum nachweisbar. Erklären Sie, warum für das Spirokation **1.54** eine stärkere π -Stabilisierung durch Spirokonjugation zu erwarten ist als für Spiroheptatrien (**1.30**).



1.30



1.54



1.31

- 1.5. Verwenden Sie ein aus Abb. 1.41 angepasstes Diagramm, um zu zeigen, dass das Spiroheptatrien (**1.31**) spiroantiaromatisch ist.

