

Kapitel 4

4. HMO-Theorie: π -Elektronensysteme

- 4.1. Die Annahmen der HMO-Theorie, Strukturmatrix
- 4.2. Butadien als Beispiel
- 4.3. Analytische Lösung für lineare Ketten
 - UV-vis-Absorption: HMO und Freies Elektronen Modell
- 4.4. Analytische Lösung für zyklische Systeme
- 4.5. MO-Koeffizienten und Energie
- 4.6. Heteroatome und Reaktivitätsparameter
- 4.7. Hückel-Störungstheorie
- 4.8. Bedeutung dieser Lösungen für Festkörper - Bandstruktur

Literatur:

- [1] R. Hoffmann, Solids and surfaces, VCH, Weinheim, 1988.
ISBN 3-527-26905-3 VCH Verlagsgesellschaft
- [2] W. Kutzelnigg, Einführung in die Theoretische Chemie, Bd. 2, Verlag Chemie
- [3] J. Reinhold, Quantentheorie der Moleküle, Teubner, Stuttgart 1994
- [4] A. Streitwieser, C.H. Heathcock, E. M. Kosower, Organische Chemie, VCH 1994.
- [5] A. P. Sutton, The electronic structure of materials, Oxford University Press, 1993.

© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 4 • Folie 1

Das HMO-Modell

Annahmen (Postulate):

- (1) Separation zwischen σ - und π -Zuständen möglich
(für nicht-planare Kohlenwasserstoffe ist das eine Näherung)

p_z -Orbital: π -Symmetrie, p_x, p_y, s : σ -Symmetrie
Die MO werden nur aus p_π -Orbitalen aufgebaut:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = c_{ia} \cdot \chi_a(\mathbf{r}) + c_{ib} \cdot \chi_b(\mathbf{r}) + c_{ic} \cdot \chi_c(\mathbf{r}) + c_{id} \cdot \chi_d(\mathbf{r})$$

- (2) Die Fock-Matrix wird durch die Hückel-Matrix H_{ab} ersetzt, mit folgenden Eigenschaften:

- (a) $\forall H_{aa} = \alpha$ (alle C-Atome werden als identisch angenommen)
- (b) $S_{ab} = 0$ ($a \neq b$) (Widerspruch zu (d))
- (c) $H_{ab} = 0$, wenn a und b nicht benachbart
- (d) $\forall H_{ab} = \beta$, wenn a und b benachbart
(alle C-C-Bindungen werden als gleich angenommen)

© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 4 • Folie 2

N-membered Polyene Chain

$$E_k = \alpha + 2\beta \cdot \cos \frac{k\pi}{N+1}$$

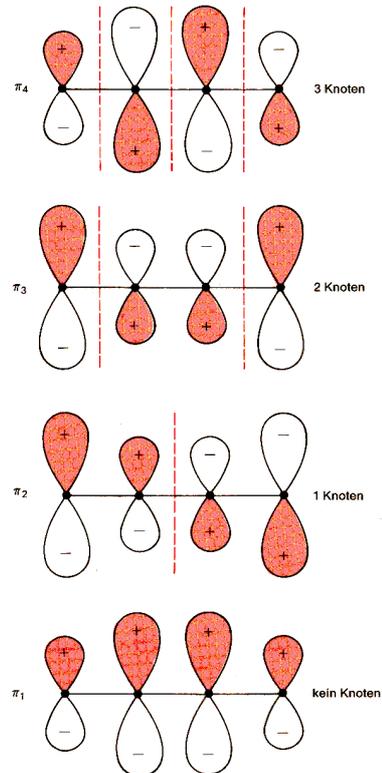
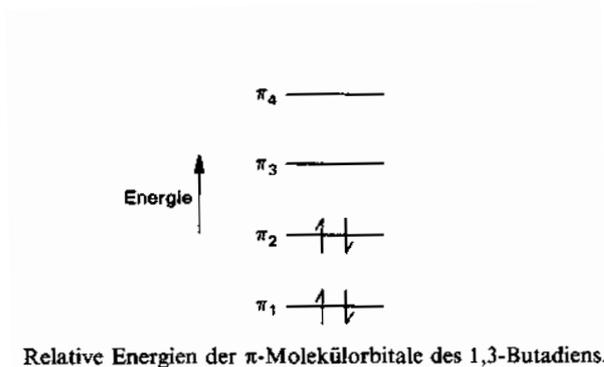
$$k = 1, 2, \dots, N$$

$$\psi_k = \sum_j \sin \left(\frac{k\pi}{N+1} \cdot j \right) \cdot \chi_j$$

HOMO ($k=N/2$) LUMO ($k=N/2 + 1$)-Anregungsenergie,
s. Kutzelnigg [2]

$$E_{\frac{N}{2}+1} - E_{\frac{N}{2}} = -4\beta \cdot \sin \frac{\pi}{2N+2}$$

© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 4 • Folie 3



© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 4 • Folie 4

$$E_k = \alpha + 2\beta \cdot \cos \frac{\pi}{N+1} k$$

$$\psi_k = \sum_j \sin \left(\frac{\pi}{N+1} k \cdot j \right) \cdot \chi_j \quad k = 1, 2, \dots, N$$

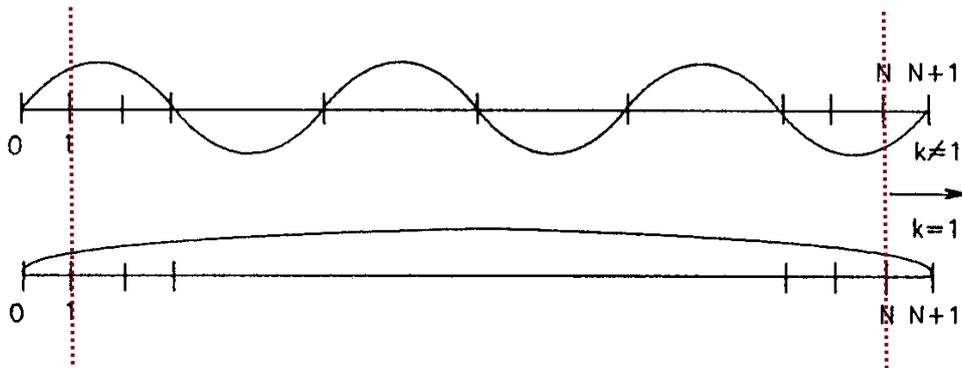


Figure 2.19. Schematic plots of the coefficients

N-membered Polyene Ring

$$E_k = \alpha + 2\beta \cdot \cos 2\pi \frac{k}{N} \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \frac{N}{2} \quad n \text{ even}$$

$$k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N-1}{2} \quad n \text{ uneven}$$

$$\Psi_{\pm|k|} = \sum_{j=1}^N c_j \cdot \chi_j = \sum_{j=1}^N \exp \left(\pm 2\pi i \frac{|k|}{N} \cdot j \right) \cdot \chi_j$$

Model for 1-dim periodic system
with one orbital and one electron per cell

N-membered Polyene Ring - Real orbitals

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N 1 \cdot \chi_j$$

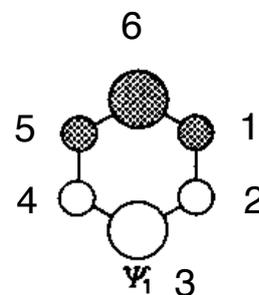
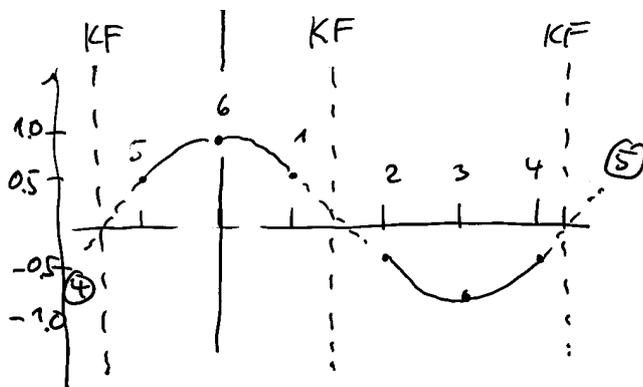
$$\left. \begin{aligned} \psi_{|k|,1} &= \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{j=1}^N \cos\left(2\pi \frac{|k|}{N} \cdot j\right) \cdot \chi_j \\ \psi_{|k|,2} &= \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{j=1}^N \sin\left(2\pi \frac{|k|}{N} \cdot j\right) \cdot \chi_j \end{aligned} \right\} |k| = 1, 2, \dots, \left(\frac{N}{2} - 1\right)$$

$$\psi_{N/2} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N (-1)^j \cdot \chi_j$$

$$E_k = \alpha + 2\beta \cdot \cos 2\pi \frac{k}{N} \quad \begin{array}{l} k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \frac{N}{2} \quad n \text{ even} \\ k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N-1}{2} \quad n \text{ uneven} \end{array}$$

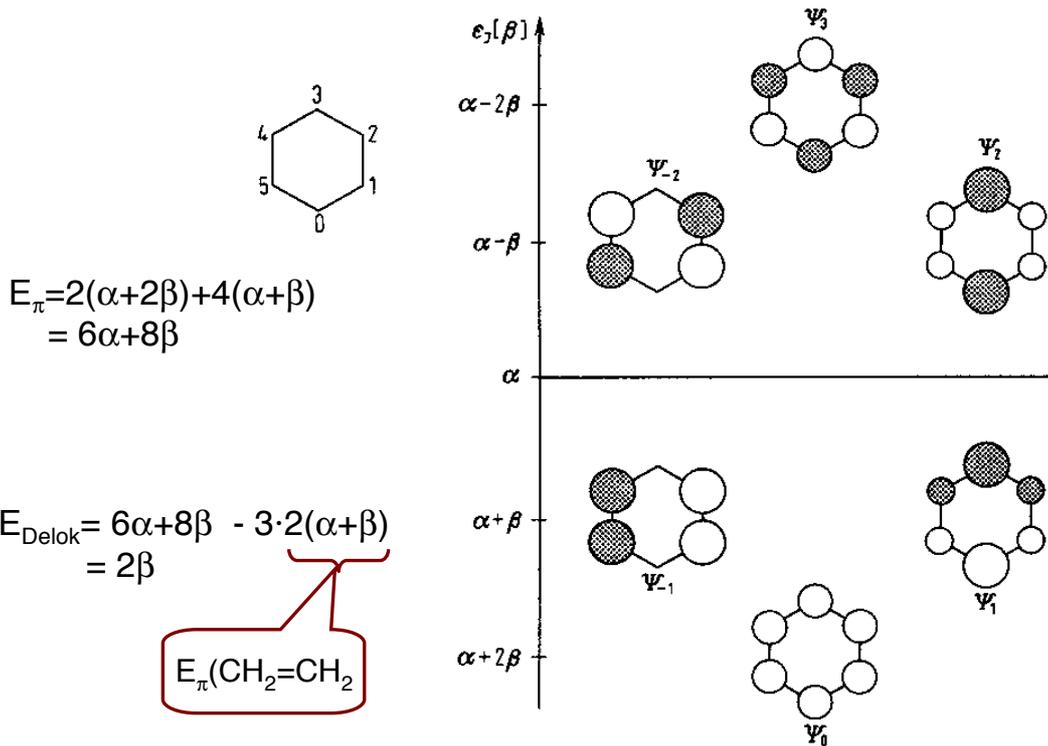
© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 4 • Folie 7

$$\psi_{|k|,1} = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{j=1}^N \cos\left(2\pi \frac{|k|}{N} \cdot j\right) \cdot \chi_j$$



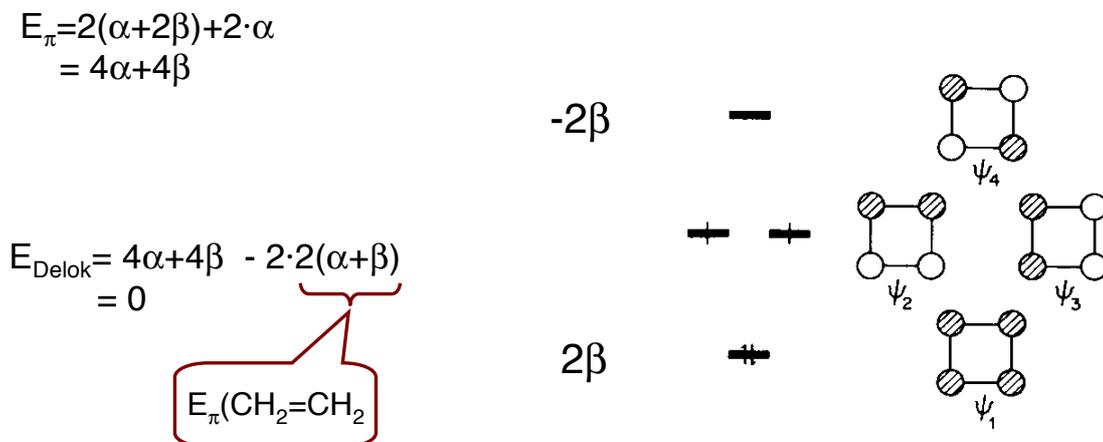
© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 4 • Folie 8

HMO solution for benzene (N=6)



© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 4 • Folie 9

HMO solution for cyclobutadiene (N=4)



© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 4 • Folie 10

Vergleich Kette - Ring

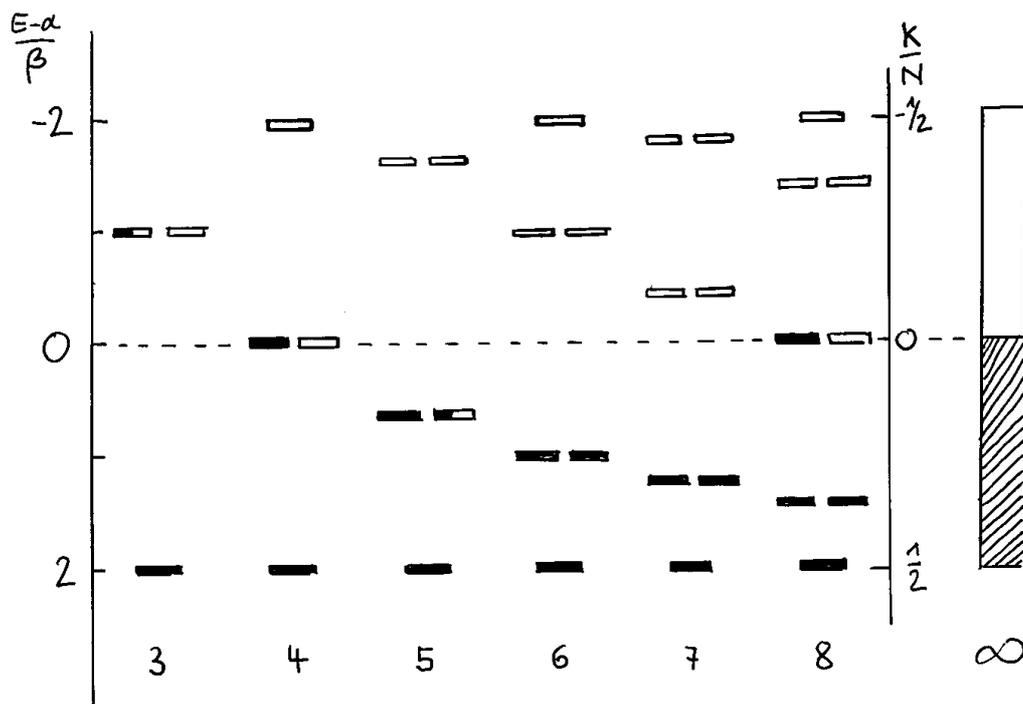
Kette $E_k = \alpha + 2\beta \cdot \cos \frac{\pi}{N+1} k \quad k=1,2,\dots,N$

Ring $E_k = \alpha + 2\beta \cdot \cos 2\pi \frac{k}{N}$

$k=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \frac{N}{2} \quad n \text{ even}$

$k=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N-1}{2} \quad n \text{ uneven}$

Orbital energies for cyclic systems as a function of N



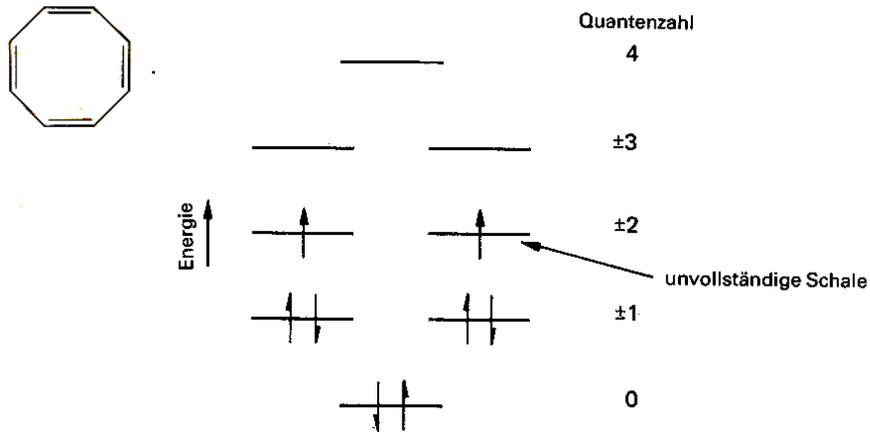


Abb. 22-8. Energiemuster der π -Molekülorbitalniveaus für ein planares oktagonales Cyclooctatetraen.

$$E_{\pi} = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + 1.414\beta) + 2 \cdot \alpha$$

$$= 8\alpha + 9.66\beta$$

$$E_{\text{Delok}} = 8\alpha + 9.66\beta - 4 \cdot 2(\alpha + \beta)$$

$$= 1.66\beta$$

© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 4 • Folie 13

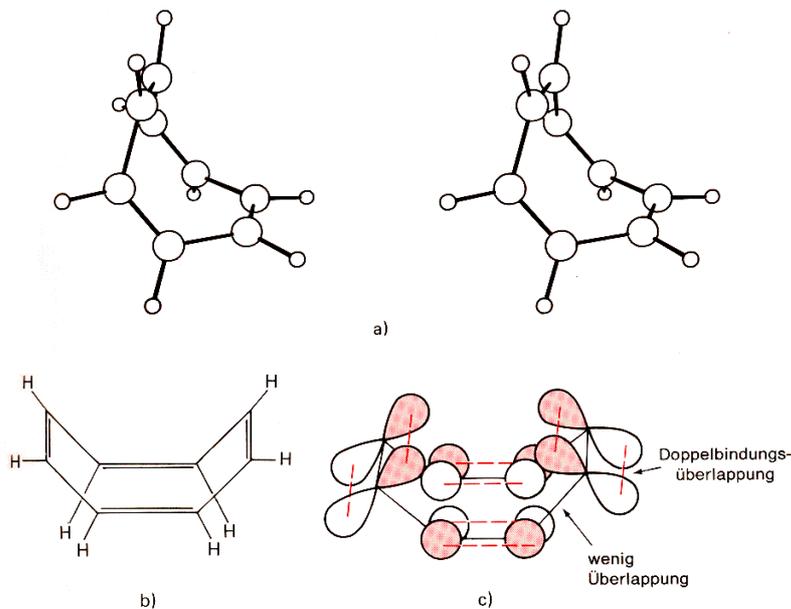
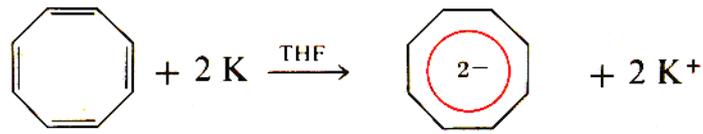


Abb. 22-9. Cyclooctatetraen: a) Stereodarstellung, b) Kekulé-Struktur, c) π -Orbitalstruktur.

Wegen antiaromatischer Destabilisierung ist Cyclooctatetraen nicht planar [4] ?
Delokalisierungsenergie (1.66β) durchaus vorhanden, ungünstiger C-C-C-Winkel (135°)
spielt auch eine Rolle [2].

© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 4 • Folie 14



Cyclooctatetraen-Dianion

8 π
antiaromatisch

10 π
aromatisch

$$E_{\text{Delok}} = 1.66 \beta$$

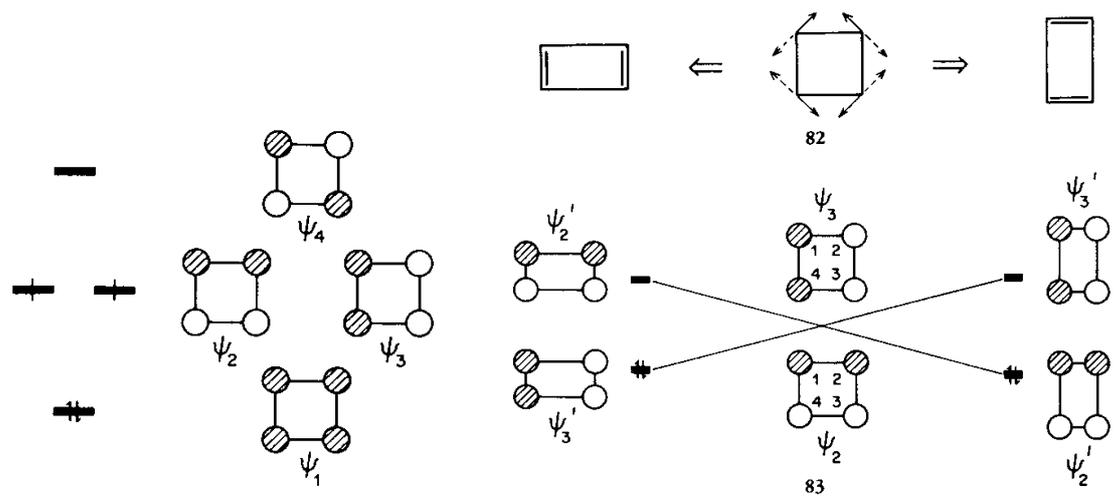
$$E_{\pi} = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + 1.414\beta) + 4\alpha = 10\alpha + 9.66\beta$$

$$E_{\text{Delok}} = 10\alpha + 9.66\beta - 4 \cdot 2(\alpha + \beta) - 2(\alpha - \beta) = (9.66 - 6)\beta = 3.66\beta$$

Lit. [4], aber Vorsicht: Es liegt ein 8-Ring vor.

Die zwei zusätzlichen Elektronen gehen also in ein Orbital, welches die π -Elektronenenergie ($9,66\beta$) nicht ändert. In der alternativen Struktur mit 4 lokalisierten Bindungen besetzen die zwei zusätzlichen Elektronen allerdings antibindende Zustände (π -Energie = 6β). Die Delokalierungsenergie ist $3,66\beta$). Zum Vergleich: Die Delokalierungsenergie im aromatischen [10]-Annulen ist $2,94\beta$.

Jahn-Teller Effect



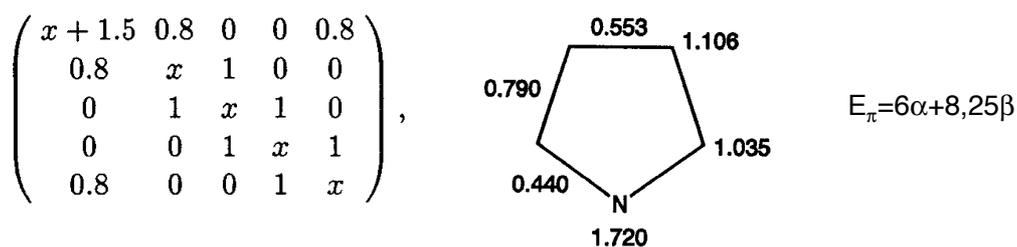
2 of the 4 electrons are in degenerate orbitals. Distortion of symmetry lifts degeneracy. The 2 electrons occupy the stabilized orbital while the destabilized orbital remains empty - this is the driving force for the distortion.

π-Systeme mit Heteroatomen

Tabelle 6.1 Heteroatomparameter

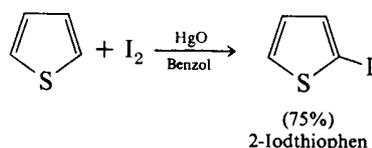
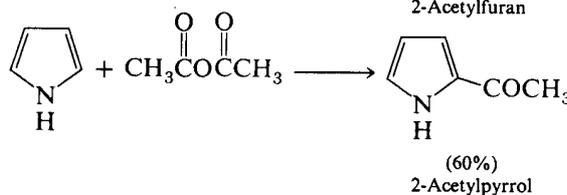
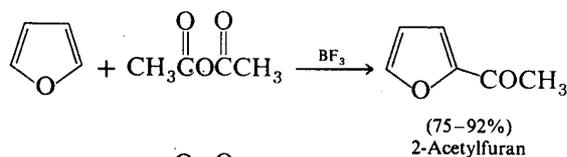
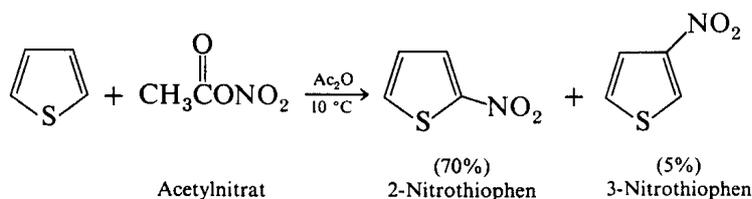
$\alpha_N(\dot{N}) = \alpha_C + 0.5 \beta_{CC}$	$\beta_{CN}(\dot{N}) = 1.0 \beta_{CC}$
$\alpha_N(\ddot{N}) = \alpha_C + 1.5 \beta_{CC}$	$\beta_{CN}(\ddot{N}) = 0.8 \beta_{CC}$
$\alpha_O(\ddot{O}) = \alpha_C + 2.0 \beta_{CC}$	$\beta_{CO}(\ddot{O}) = 0.8 \beta_{CC}$
$\alpha_S(\ddot{S}) = \alpha_C$	$\beta_{CS}(\ddot{S}) = 0.6 \beta_{CC}$
$\alpha_{Cl}(\ddot{Cl}) = \alpha_C + 2.0 \beta_{CC}$	$\beta_{CCl}(\ddot{Cl}) = 0.4 \beta_{CC}$

Pyrrol, s. Reinhold [3]



Ladungs- und Bindungsordnungen

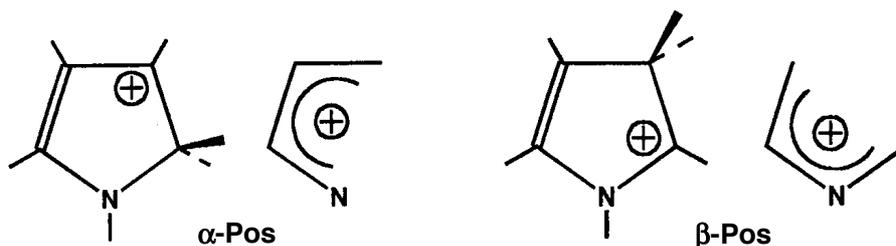
Elektrophile Substitution von Furan, Pyrrol und Thiophen



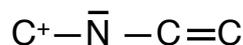
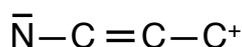
s. Streitwieser [4], S. 1110-1111

π -Lokalisierungsenergie als Reaktivitätsparameter

σ -Komplex für Pyrrol bei elektrophiler Substitution in α - und β -Position



Aus einem 5-Ring mit $N_\pi=6$ entsteht eine 4-Kette mit $N_\pi-2 = 4$ π -Elektronen



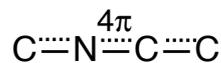
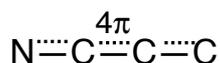
s. Reinhold [3], Experiment - s. Streitwieser [4], S. 1110

π -Lokalisierungsenergie als Reaktivitätsparameter - 2

α -Pos

β -Pos

Aus einem 5-Ring mit $N_\pi = 6$ entsteht eine 4-Kette mit $N_\pi-2 = 4$ π -Elektronen



1,5 - λ	0,8	0	0
0,8	- λ	1	0
0	1	- λ	1
0	0	1	- λ

- λ	0,8	0	0
0,8	1,5 - λ	0,8	0
0	0,8	- λ	1
0	0	1	- λ

$$4\alpha+6,32\beta$$

Pyrrol
 $6\alpha+8,25\beta$

$$4\alpha+5,95\beta$$

$$-2\alpha - 1,93\beta$$

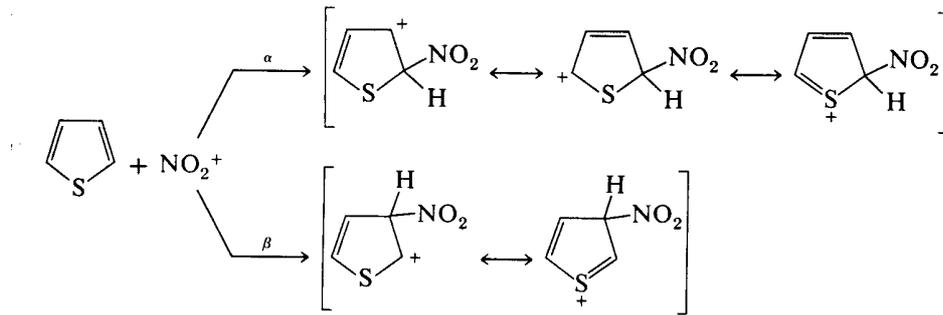
Lokalisierungsenergie

$$-2\alpha - 2,30\beta$$

Lokalisierung in α -Pos führt zu geringerer Energieerhöhung

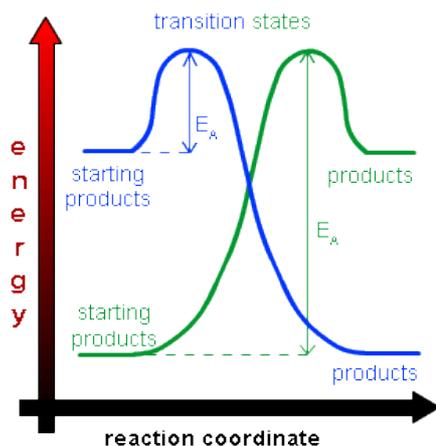
s. Reinhold [3], Experiment - s. Streitwieser [4], S. 1110

Reaktivität - Resonanzstrukturen



© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 4 • Folie 21

Early/late - Transition States



Frühe Übergangszustände (ÜZ) ähneln den Reaktanten, späte Übergangszustände ähneln den Produkten.

Reaktivitätsparameter (z.B. Atomladungen) für Reaktanten sollten deshalb für frühe ÜZ besser als für späte geeignet sein.

Lokalisierungsenergie wäre für Reaktionen mit späten ÜZ geeignet.

Abb: <http://www.chemgapedia.de>

© Joachim Sauer 2010 • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 4 • Folie 22

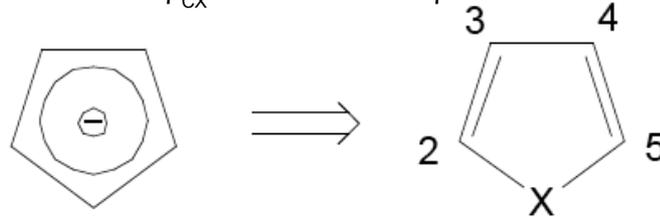
HMO - Störungsrechnung

Orbitalenergie $\delta E_k = \sum_j c_{kj}^2 \delta \alpha_j + 2 \sum_{i < j} c_{ki} c_{kj} \delta \beta_{ij}$

Gesamtenergie $\delta E_\pi = \sum_j q_j \delta \alpha_j + 2 \sum_{i < j} p_{ij} \delta \beta_{ij}$

$$\delta \alpha_X = 1.5 - 0.0 = 1.5\beta$$

$$\delta \beta_{CX} = 0.8 - 1.0 = -0.2\beta$$



$$1 \quad 1.2 \cdot 1.5 + 2 \cdot 2 \cdot 0.647(-0.2) \quad 1$$

$$\delta E_\pi = 1.28 \beta$$

$$E_\pi = 6\alpha + 6.47\beta$$

$$\Delta E_\pi = 1.78 \beta$$

$$E_\pi = 6\alpha + 8.25\beta$$

$$E_\pi(\text{Pyrrol}) - E_\pi(\text{CPA})$$