

Computerchemie

27

27.1	Das Versprechen der Computerchemie	720
27.2	Potenzialhyperflächen.....	721
27.3	Die Molekülorbitaltheorie und das Hartree-Fock- Verfahren: Ein direkter Abkömmling der Schrödingergleichung	726
27.4	Eigenschaften von Hartree-Fock-Modellen – Das Hartree-Fock-Limit	728
27.5	Theoretische Modelle und Modellchemie.....	734
27.6	Weiterentwicklungen der Hartree-Fock-Theorie	735
27.7	Gauß'sche Basissätze.....	741
27.8	Die Wahl eines theoretischen Modells.....	745
27.9	Grafische Modelle	763
27.10	Zusammenfassung	771
	Arbeitsglossar	772
	Aufgaben	773

ÜBERBLICK

Dieses Kapitel wurde verfasst von

Warren J. Hehre, CEO, Wavefunction, Inc.

|| Eine exakte Lösung der Schrödingergleichung ist nur für Atome oder Moleküle mit einem Elektron möglich. Aus diesem Grund stehen numerische Methoden, mit deren Hilfe sich Wellenfunktionen und Werte für Observablen wie Energie, Gleichgewichtsbindungs­länge, Gleichgewichtsbindungs­winkel und Dipolmoment näherungsweise berechnen lassen, im Mittelpunkt der Computerchemie. Das Molekülorbitalmodell von Hartree-Fock wird im Folgenden der Ausgangspunkt unserer Betrachtungen sein. Obwohl dieses Modell bei einigen Variablen wie der Bindungs­länge und dem Bindungs­winkel in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen steht, ist es für die Berechnung vieler weiterer Observablen ungeeignet. Durch eine Erweiterung des Modells, die die Elektronenkorrelation auf realistischere Weise berücksichtigt, und die angemessene Wahl eines Basissatzes sind genauere Berechnungen möglich. Wir werden in diesem Kapitel die Konfigurationswechselwirkung, die Störungstheorie von Møller-Plesset und Dichtefunktionalmethoden behandeln. Dabei werden wir besonderen Wert auf den Kompromiss zwischen Rechenzeit (und den damit verbundenen Kosten) und Genauigkeit legen. In den 37 Aufgaben dieses Kapitels liegt der Schwerpunkt eher auf der Vermittlung von praktischem als von theoretischem Wissen im Bereich der Computerchemie. ||

Das Versprechen der Computerchemie

27.1

Mit Hilfe der Quantenmechanik durchgeführte Berechnungen von Molekülen haben sich im Laufe der Zeit seit ihrer Einführung zu einem ergänzenden Hilfsmittel für Experimente entwickelt, das es ermöglicht, neue Bereiche der Chemie zu entdecken und zu erforschen. Das wird dadurch ermöglicht, dass die Theorien, die diesen Berechnungen zu Grunde liegen, mittlerweile so weit fortgeschritten sind, dass viele wichtige Größen, darunter die Gleichgewichtsgeometrie von Molekülen und die Reaktionsenergetik, mit einer solchen Genauigkeit berechnet werden können, dass sie tatsächlich von Nutzen sind. Ebenso wichtig sind die spektakulären Entwicklungen im Bereich Computerhardware, die im letzten Jahrzehnt stattgefunden haben. Zusammen­genommen bedeutet das, dass heute gute Theorien routinemäßig auf reale Systeme angewendet werden können. Und nicht zuletzt kann heutige Computersoftware bei nur geringem Lernbedarf einfach und produktiv eingesetzt werden.

Die Durchführung von quantenmechanischen Berechnungen ist jedoch immer noch mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Zum einen sieht

sich der Chemiker mit zu vielen Entscheidungen konfrontiert und hat dabei gleichzeitig zu wenige Vorgaben, die ihm bei diesen Entscheidungen behilflich wären. Das grundsätzliche Problem besteht darin, dass die mathematischen Gleichungen, die sich bei der Anwendung der Quantenmechanik auf chemische Probleme ergeben und die letztlich die Struktur und die Eigenschaften der Moleküle bestimmen, nicht analytisch gelöst werden können. Aus diesem Grund müssen Näherungen gemacht werden, um Gleichungen zu erhalten, deren Lösung überhaupt erst möglich ist. Zu grobe Näherungen können dabei zu Methoden führen, die häufig angewendet werden können, die jedoch keine genauen Ergebnisse liefern. Weniger grobe Näherungen führen zu genaueren Ergebnissen, sind aber zu kostspielig, um routinemäßig angewendet zu werden. Keine Methode ist also für alle Anwendungen ideal geeignet. Letztlich muss für jedes Problem die spezifische Methode auf der Grundlage einer Abwägung zwischen Genauigkeit und Kosten ausgewählt werden. Die Kosten ergeben sich dabei aus der benötigten Rechenzeit.

Der Zweck dieses Kapitels liegt darin, dem Studenten die Quantenmechanik nicht nur als einen der Bestandteile seines Kurses der physikalischen Chemie, sondern als wichtiges Hilfsmittel zur Lösung

realer chemischer Probleme nahe zu bringen, so dass er dieses auch tatsächlich anwenden kann. Das Kapitel beginnt mit der Schrödingergleichung für Mehrelektronen-Systeme und geht anschließend auf die Näherungen ein, die bei der Transformation dieser Gleichung in die bekannte Hartree-Fock-Theorie (HF) gemacht werden. Um dem Ansatz gerecht zu werden, mehr Wert auf die Konzepte als auf das theoretische Rahmenwerk zu legen, werden mathematische Beschreibungen der theoretischen Modelle in separaten Kästen abgehandelt. Um die Quantenmechanik auf die Chemie anzuwenden, ist ein detailliertes Verständnis dieses Rahmenwerks, so wünschenswert es auch sein mag, nicht zwingend erforderlich.

Eine genaue Betrachtung der Beschränkungen der Hartree-Fock-Theorie führt uns zu möglichen Verbesserungen und zu einer Reihe von praktischen chemischen Modellen. Wir werden auf einige dieser Modelle genauer eingehen und ihre Leistungsfähigkeit und die mit ihnen verbundenen Kosten diskutieren. Schließlich werden eine Reihe grafischer Techniken zur Darstellung der Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen vorgestellt. Abgesehen vom praktischen Schwerpunkt sind es die Aufgaben, die dieses Kapitel von den anderen Kapiteln des vorliegenden Lehrbuchs unterscheidet. Keine dieser Aufgaben wird mit Papier und Bleistift gelöst; stattdessen benötigen Sie zu ihrer Bearbeitung ein auf einem Computer installiertes quantenchemisches Programm¹. Meistens haben die Aufgaben (ähnlich wie in einem Experimentierlabor) kein definiertes Ende, d. h. der Student kann nach Belieben weiter forschen. Im Laufe der Kapitel werden immer wieder Aufgaben vorgestellt, zu deren Bearbeitung quantenmechanische Modelle verwendet werden. Es wird Ihnen dringend nahe

¹ Die Probleme wurden speziell für die Bearbeitung mit Spartan'04, einem Programm für molekulares Modelling, entwickelt. Andere Programme, mit denen Optimierungen der Gleichgewichts- und Übergangszustandsgeometrie, Konformations- sowie Energie-, Eigenschafts- und Grafikberechnungen mit Hartree-Fock durchgeführt werden können, können ebenfalls eingesetzt werden. Eine Ausnahme sind dabei die Aufgaben, die zu Beginn des Kapitels vor der Einführung der Berechnungsmodelle gestellt werden. Zur Bearbeitung dieser Aufgaben werden bereits vorbereitete Spartan-Dateien benötigt, die sich auf der Spartan-Installationsdiskette befinden.

gelegt, diese Aufgaben vor dem Fortfahren der Lektüre zu bearbeiten.

Potenzialhyperflächen 27.2

Chemiker sind mit Darstellungen der Energie in Abhängigkeit des Torsionswinkels vertraut (z. B. für die Verdrehung der zentralen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in *n*-Butan). In ► Abbildung 27.1 sind drei Energieminima für gestaffelte und drei Energiemaxima für ekliptische Stellungen des Moleküls zu erkennen. Ein Minimum entspricht einem Torsionswinkel von 180° (die so genannte *anti*-Stellung). Diese Stellung ist energetisch am günstigsten und unterscheidet sich von den beiden anderen Minima mit den Torsionswinkeln von ungefähr 60° und 300° (die so genannten *gauche*-Stellungen), die identisch sind. Analog dazu unterscheidet sich das Energiemaximum mit einem Torsionswinkel von 0° von den beiden weiteren und identischen Maxima mit Torsionswinkeln von ungefähr 120° und 240° .

Ekliptische Formen von *n*-Butan sind keine stabilen Moleküle; sie stellen nur hypothetische Stel-

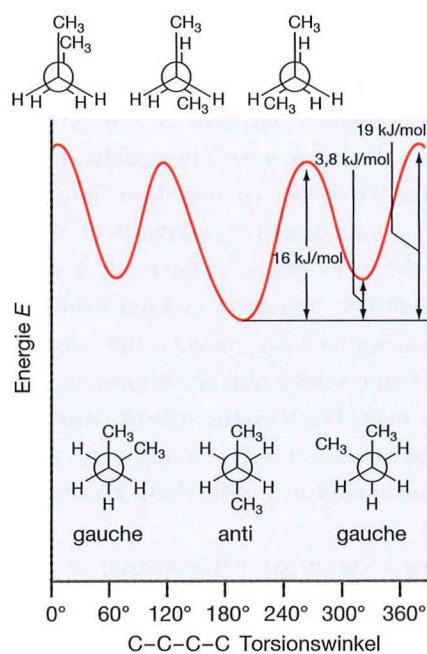


Abbildung 27.1: Die Energie von *n*-Butan ist als Funktion des CCCC-Torsionswinkels dargestellt. Dieser Winkel entspricht der Reaktionskoordinate.

lungen zwischen den *anti*- und *gauche*-Minima dar. Das bedeutet, dass jede Probe von *n*-Butan nur zwei unterscheidbare Verbindungen enthält: *anti-n*-Butan und *gauche-n*-Butan. Die relative Häufigkeit dieser beiden Verbindungen ist eine Funktion der Temperatur, die durch die Boltzmann-Verteilung bestimmt wird (siehe Abschnitt 13.1).

Als entscheidende geometrische Koordinate in ► Abbildung 27.1 kann eindeutig die Verdrehung einer bestimmten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ausgemacht werden. Auf einen allgemeinen Fall übertragen bedeutet das, dass die entscheidende Koordinate eine Kombination aus Bindungslängen und -winkeln ist, die als **Reaktionskoordinate** bezeichnet wird. Das führt uns zu einer allgemeinen Darstellungsform, in der die Energie als Funktion der Reaktionskoordinate aufgetragen ist. Diese Diagramme werden allgemein als Reaktionskoordinatendiagramme bezeichnet. Aus ihnen können wichtige Aussagen über die Zusammenhänge zwischen chemischen Observablen wie der Struktur, der Stabilität, der Reaktivität, der Selektivität und der Energie abgeleitet werden.

27.2.1 Potenzialhyperflächen und Geometrie

Die Positionen der Energieminima entlang der Reaktionskoordinate entsprechen, wie in ► Abbildung 27.2 zu sehen, den Gleichgewichtsstrukturen der Reaktanten und Produkte. Analog dazu bestimmt das Energiemaximum den Übergangszustand. Wenn sich z. B. ein Molekül *gauche-n*-Butan in das stabilere *anti*-Konformer umwandelt, kann man sich die Reaktionskoordinate als einfache Drehung um die mittlere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung des Moleküls vorstellen. Die Strukturen des Reaktanten, des Übergangszustands und des Produkts bezüglich dieser Koordinate sind in ► Abbildung 27.3 dargestellt.

Die Gleichgewichtsstruktur (Geometrie) kann in Experimenten bestimmt werden, wenn man das Molekül herstellen kann und seine Lebensdauer für die Durchführung von Messungen ausreicht. Die Geometrie des Übergangszustands lässt sich jedoch nicht experimentell ermitteln. Das folgt ein-

fach aus der Tatsache, dass sich nicht genügend viele Moleküle gleichzeitig im Übergangszustand befinden, so dass eine Messung durchgeführt werden könnte.

Sowohl die Struktur des Gleichgewichtszustands als auch die des Übergangszustands lassen sich in Berechnungen bestimmen. Bei der ersten Struktur muss nach einem Energieminimum der Potenzialhyperfläche und bei der zweiten nach einem Energiemaximum entlang der Reaktionskoordinate (und einem Minimum entlang der übrigen Koordinaten) gesucht werden. Um zu erkennen, was das tatsächlich bedeutet, müssen wir uns vom qualitativen Bild entfernen und das Problem streng mathematisch betrachten. Reaktanten, Produkte und Übergangszu-

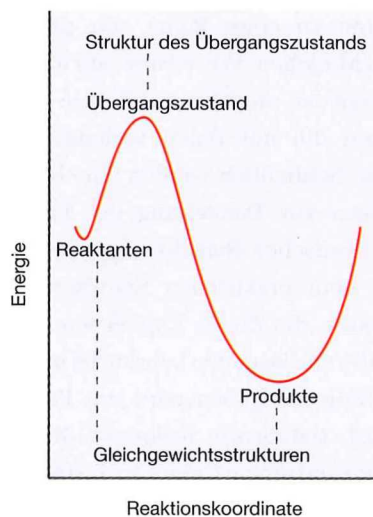


Abbildung 27.2: In einem Reaktionskoordinatendiagramm wird die Energie als Funktion der Reaktionskoordinate dargestellt. Reaktanten und Produkte entsprechen Minima, und der Übergangszustand entspricht einem Maximum.

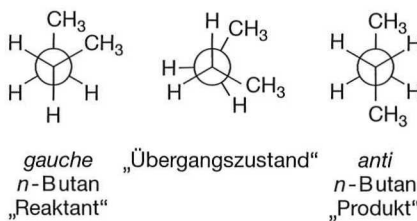


Abbildung 27.3: Strukturen des Reaktanten, des Produkts und des Übergangszustands der „Reaktion“ von *gauche-n*-Butan zu *anti-n*-Butan.

stände verkörpern stationäre Punkte im Energiediagramm. Im eindimensionalen Fall (wie der zuvor erwähnten Reaktionskoordinate) bedeutet das, dass die erste Ableitung der potenziellen Energie als Funktion der Reaktionskoordinate null sein muss:

$$\frac{dV}{dR} = 0 \quad (27.1)$$

Das gleiche gilt für mehrdimensionale Energiediagramme (Potenzialhyperflächen). In diesem Fall müssen alle Ableitungen nach den $3N - 6$ (N Atome) voneinander unabhängigen geometrischen Koordinaten (R_i) null sein:

$$\frac{\partial V}{\partial R_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N - 6 \quad (27.2)$$

Im eindimensionalen Fall entsprechen Reaktanten und Produkte Energieminima und sind durch eine positive zweite Ableitung der Energie gekennzeichnet:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} > 0 \quad (27.3)$$

Der Übergangszustand entspricht einem Energiemaximum und ist durch eine negative zweite Ableitung der Energie gekennzeichnet:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} < 0 \quad (27.4)$$

Im mehrdimensionalen Fall entspricht jeder der unabhängigen Koordinaten R_i eine der $3N - 6$ zweiten Ableitungen:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R_i R_i}, \frac{\partial^2 V}{\partial R_i R_2}, \frac{\partial^2 V}{\partial R_i R_3}, \dots, \frac{\partial^2 V}{\partial R_i R_{3N-6}} \quad (27.5)$$

Wir erhalten eine Matrix von zweiten Ableitungen (eine so genannte Hess'sche-Matrix):

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial R_1^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial R_1 R_2} & \dots \\ \frac{\partial^2 V}{\partial R_2 R_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial R_2^2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \frac{\partial^2 V}{\partial R_{3N-6}^2} \end{pmatrix} \quad (27.6)$$

In dieser Form kann man nicht erkennen, ob eine bestimmte Koordinate einem Energieminimum, einem Energiemaximum oder keinem von beiden entspricht. Um die Abhängigkeit erkennen zu können,

werden die ursprünglichen geometrischen Koordinaten (R_i) durch einen Satz neuer Koordinaten (ξ_i) ersetzt. Dadurch erhalten wir eine Diagonalmatrix:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_1^2} & 0 \dots & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_2^2} \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 \dots & \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_{3N-6}^2} \end{pmatrix} \quad (27.7)$$

Die ξ_i in dieser Matrix sind eindeutig bestimmt und werden als Normalkoordinaten bezeichnet. Stationäre Punkte, an denen alle zweiten Ableitungen (in Normalkoordinaten) positiv sind, entsprechen Energieminima:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i^2} > 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N - 6 \quad (27.8)$$

Diese Punkte entsprechen Gleichgewichtsformen (Reaktanten und Produkte). Stationäre Punkte, an denen mit einer Ausnahme alle zweiten Ableitungen null sind, sind so genannte Sattelpunkte (erster Ordnung) und können Übergangszuständen entsprechen. Wenn das der Fall ist, wird die Koordinate, deren zweite Ableitung negativ ist, als Reaktionskoordinate (ξ_p) bezeichnet:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_p^2} < 0 \quad (27.9)$$

27.2.2 Potenzialhyperflächen und Schwingungsspektren

Die Schwingungsfrequenz eines zweiatomigen Moleküls A-B wird, wie in Abschnitt 18.1 erörtert, durch ► Gleichung (27.10) beschrieben:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (27.10)$$

In dieser Gleichung ist k die Kraftkonstante, die tatsächlich die zweite Ableitung der potenziellen Energie V nach der Bindungslänge in der Gleichgewichtsposition ist,

$$k = \frac{d^2 V(R)}{dR^2} \quad (27.11)$$

und μ die reduzierte Masse

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (27.12)$$

mit m_A und m_B als Massen der Atome A und B.

Mehratomige Systeme werden ähnlich behandelt. Die Kraftkonstanten sind in diesen Fällen durch die Elemente der diagonalen Hess'schen-Matrix [► Gleichung (27.7)] gegeben. Jeder möglichen Schwingung ist eine bestimmte Bewegung der Atome aus ihrer Gleichgewichtsposition auf der Potenzialhyperfläche zugeordnet. Niedrige Frequenzen entsprechen Bewegungen in flachen Bereichen und hohe Frequenzen Bewegungen in steilen Bereichen der Fläche. Beachten Sie, dass im Übergangszustand ein Element der Hess'schen-Matrix negativ, die entsprechende Frequenz also imaginär ist [die Quadratwurzel einer negativen Zahl wie in ► Gleichung (27.10)]. Diese Normalkoordinate bezieht sich auf die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate.

27.2.3 Potenzialhyperflächen und Thermodynamik

Die relative Stabilität der Reaktanten und Produkte wird auf der Potenzialhyperfläche durch ihre Energien bestimmt. Die thermodynamischen Zustandsfunktionen der inneren Energie U und der Enthalpie H können, wie in Abschnitt 27.8.4 besprochen, mit Hilfe der Quantenmechanik aus der Energie eines Moleküls berechnet werden.

Im häufigsten Fall, der in ► Abbildung 27.4 dargestellt ist, wird bei einer Reaktion Energie freigesetzt. Diese Art der Reaktion wird **exotherm** genannt. Die Differenz der Stabilitäten der Reaktanten und Produkte entspricht dabei einfach der Enthalpiedifferenz ΔH . Ein Beispiel für eine exotherme Reaktion

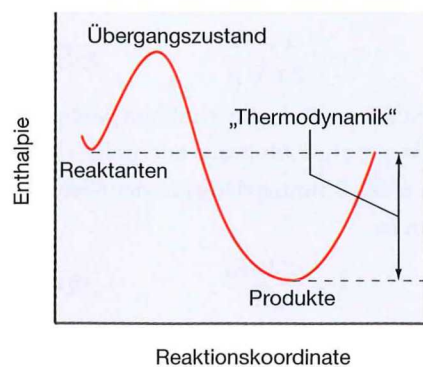


Abbildung 27.4: Die Energiedifferenz zwischen den Reaktanten und Produkten bestimmt die Thermodynamik einer Reaktion.

Tabelle 27.1

Verhältnis von Haupt- zu Nebenprodukt als Funktion ihrer Energiedifferenz

Energiedifferenz (kJ/mol)	Hauptprodukt : Nebenprodukt (Raumtemperatur)
2	~ 80 : 20
4	~ 90 : 10
8	~ 95 : 5
12	~ 99 : 1

ist die Umwandlung von *gauche-n*-Butan zu *anti-n*-Butan mit $\Delta H = -3,8$ kJ/mol.

Die Thermodynamik sagt aus, dass, wenn wir nur lange genug warten, bei einer exothermen Reaktion die Menge der Produkte größer ist als die Menge der Reaktanten. Das genaue Verhältnis zwischen Produktmolekülen (n_{Produkte}) und Reaktanten ($n_{\text{Reaktanten}}$) ist auch von der Temperatur abhängig und ergibt sich aus der Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{n_{\text{Produkte}}}{n_{\text{Reaktanten}}} = \exp \left[- \left(\frac{E_{\text{Produkte}} - E_{\text{Reaktanten}}}{kT} \right) \right] \quad (27.13)$$

wobei E_{Produkte} und $E_{\text{Reaktanten}}$ die jeweilige Energie pro Molekül der Produkte und Reaktanten, T die Temperatur und k die Boltzmann-Konstante ist. Die Boltzmann-Verteilung bestimmt das relative Verhältnis zwischen den Produkten und Reaktanten im Gleichgewicht. Selbst geringe Energiedifferenzen zwischen Haupt- und Nebenprodukten haben, wie in Tabelle 27.1 gezeigt, einen großen Unterschied in der Produktzusammensetzung zur Folge. Dabei tritt unabhängig vom Reaktionsweg das Produkt mit der niedrigsten Energie am häufigsten auf. In diesem Fall wird das Produkt als **thermodynamisches Produkt** bezeichnet und man spricht von einer **thermodynamisch kontrollierten Reaktion**.

27.2.4 Potenzialhyperflächen und Kinetik

Aus einer Potenzialhyperfläche lassen sich auch Informationen darüber gewinnen, mit welcher Geschwindigkeit Reaktionen ablaufen. Wie in ► Abbildung 27.5 gezeigt, wird die Kinetik einer Reaktion von der Energiedifferenz zwischen den Reaktanten und dem Übergangszustand bestimmt. Die absolute Reaktionsgeschwindigkeit hängt sowohl von den Konzentrationen der Reaktanten $[A]^a$, $[B]^b$, ..., wobei a , b , ... typischerweise ganze oder halbe Zahlen sind, und einer Größe k ab, die **Geschwindigkeitskonstante** genannt wird:

$$\text{Rate} = k[A]^a[B]^b[C]^c \dots \quad (27.14)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante ergibt sich aus der Arrheniusgleichung:

$$k = A \exp \left[-\frac{(E_{\text{Übergangszustand}} - E_{\text{Reaktanten}})}{kT} \right] \quad (27.15)$$

In dieser Gleichung sind $E_{\text{Übergangszustand}}$ und $E_{\text{Reaktanten}}$ die Energien pro Molekül des Übergangszustands und der Reaktanten. Beachten Sie, dass die Geschwindigkeitskonstante und die Geschwindigkeit selbst nicht von den Energien der Reaktanten und Produkte, sondern nur von der Energiedifferenz zwischen den Reaktanten und dem Übergangszustand abhängen. Diese Differenz wird **Aktivierungsenergie** genannt und üblicherweise mit dem Symbol

ΔE^\ddagger bezeichnet. Andere Faktoren wie die Stoßwahrscheinlichkeiten der Moleküle und die Effizienz dieser Stöße, auch tatsächlich zu Reaktionen zu führen, werden durch den **präexponentiellen** Faktor A ausgedrückt. Dieser Faktor hat normalerweise für Reaktionen mit den gleichen Reaktanten, die zu unterschiedlichen Produkten reagieren, und für Reaktionen, die sehr ähnliche Reaktanten haben, den gleichen Wert.

Im Allgemeinen gilt: Je niedriger die Aktivierungsenergie ist, desto schneller verläuft die Reaktion. Im Grenzfall $\Delta E^\ddagger = 0$ hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nur davon ab, wie schnell sich die Moleküle bewegen können. Auf solche Weise limitierte Reaktionen werden diffusionskontrolliert genannt. Das in einer kinetisch kontrollierten Reaktion am häufigsten gebildete Produkt wird vom niedrigsten energetischen Übergangszustand bestimmt, unabhängig davon, ob dieses Produkt auch das thermodynamisch stabilste Produkt ist. Eine kinetisch kontrollierte Reaktion wird z.B. entlang des roten Reaktionswegs in ► Abbildung 27.6 verlaufen und das gebildete Produkt sich von dem Produkt im Gleichgewicht unterscheiden. Das kinetische Produktverhältnis weist eine Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie auf, die zu der von ► Gleichung (27.13) analog ist, wenn man anstelle von E_{Produkt} $E_{\text{Übergangszustand}}$ in die Gleichung einsetzt.

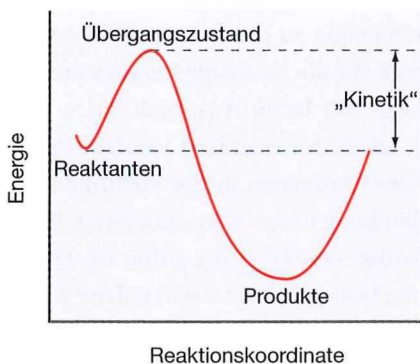


Abbildung 27.5: Die Energiedifferenz zwischen den Reaktanten und dem Übergangszustand bestimmt die Kinetik einer Reaktion.

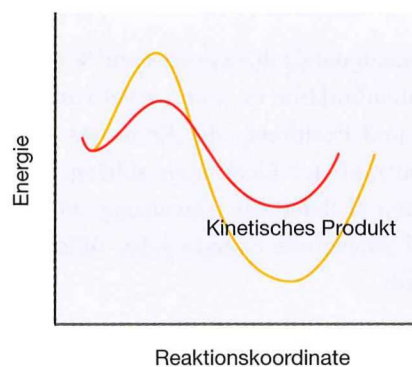


Abbildung 27.6: Zwei verschiedene Reaktionswege, die über unterschiedliche Übergangszustände verlaufen. Der rote Reaktionsweg entspricht einer kinetisch kontrollierten Reaktion, der gelbe Reaktionsweg einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion.

Die Molekülorbitaltheorie und das Hartree-Fock- Verfahren: Ein direkter Abkömmling der Schrödingergleichung **27.3**

Die Schrödingergleichung ist insofern trügerisch, als dass sie sich, obwohl sie bemerkenswert einfach für jede Kombination aus Kernen und Elektronen aufgestellt werden kann, mit Ausnahme des Ein-Elektronen-Falls (des Wasserstoffatoms) als unlösbar erweist. Diese Situation wurde bereits 1929 von Dirac, einem der Begründer der Quantenmechanik, erkannt:

Die zur Formulierung einer mathematischen Theorie eines Großteils der Physik und der gesamten Chemie notwendigen physikalischen Gesetze sind also vollständig bekannt. Die einzige Schwierigkeit ist, dass die exakte Anwendung dieser Gesetze zu Gleichungen führt, die zu lösen viel zu kompliziert ist.

P.A.M. Dirac, 1902–1984

Um eine praktisch anwendbare quantenmechanische Theorie zu entwickeln, ist es notwendig, bei der allgemeinen Schrödingergleichung für mehrere Elektronen und Kerne drei Näherungen einzuführen:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (27.16)$$

in der E die Gesamtenergie des Systems und Ψ die n -Elektronen-Wellenfunktion ist, die sowohl von den Eigenschaften und Positionen der Kerne als auch von der Gesamtzahl der Elektronen abhängt. Der Hamiltonoperator \hat{H} liefert die Anweisung, wie die kinetische und potenzielle Energie jedes Teilchens spezifiziert wird:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{\text{Elektronen}} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^{\text{Kerne}} \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{\text{Elektronen}} \sum_A^{\text{Kerne}} \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (27.17)$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>}^{\text{Elektronen}} \sum_j^{\text{Elektronen}} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A>}^{\text{Kerne}} \sum_B^{\text{Kerne}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

In dieser Gleichung ist Z die Kernladung, M_A die Masse des Kerns A , m_e die Masse eines Elektrons, R_{AB} der Abstand zwischen den Kernen A und B , r_{ij} der Abstand zwischen den Elektronen i und j , r_{iA} der Abstand zwischen dem Elektron i und dem Kern A und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

In der ersten Näherung wird die Tatsache berücksichtigt, dass sich die Kerne erheblich langsamer als die Elektronen bewegen. Wir sehen die Kerne deshalb als ortsfest an (siehe Abschnitt 23.2). Diese Annahme wird **Born-Oppenheimer-Näherung** genannt. Sie führt dazu, dass der zweite Ausdruck in ► Gleichung (27.17), der die kinetische Energie der Kerne beschreibt, gleich null und der letzte Ausdruck der Gleichung, der die Coulombenergie zwischen den Kernen beschreibt, eine Konstante ist. Wir erhalten mit dieser Näherung die **elektronische Schrödingergleichung**:

$$\hat{H}^{el}\Psi^{el} = E^{el}\Psi^{el} \quad (27.18)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{\text{Elektronen}} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{\text{Elektronen}} \sum_A^{\text{Kerne}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j>}^{\text{Elektronen}} \sum_i^{\text{Elektronen}} \frac{1}{r_{ij}} \quad (27.19)$$

Um die Gesamtenergie zu erhalten, muss der (konstante) Ausdruck für die Coulombenergie zwischen den Kernen, also der letzte Ausdruck der ► Gleichung (27.17), zu E^{el} hinzuaddiert werden. Beachten Sie, dass die Kernmasse in der elektronischen Schrödingergleichung nicht mehr vorkommt. Wenn die Born-Oppenheimer-Näherung gültig ist, bedeutet das also, dass Isotopeneffekte molekularer Eigenschaften eine andere Ursache haben müssen.

► Gleichung (27.18) kann wie ► Gleichung (27.16) für einen allgemeinen Mehr-Elektronen-Fall nicht gelöst werden. Wir müssen also noch weitere Nähe-

rungen einführen. Am offensichtlichsten ist es, davon auszugehen, dass sich die Elektronen unabhängig voneinander bewegen. Diese Annahme wird die **Hartree-Fock-Näherung** genannt. Sie kann in der Praxis durch die Annahme realisiert werden, dass die einzelnen Elektronen auf Funktionen beschränkt sind, die Spinorbitale χ_i genannt werden. Jedes der N Elektronen „fühlt“ das Vorhandensein eines Feldes, das von allen anderen ($N - 1$) Elektronen gebildet wird. Um sicherzustellen, dass die Gesamtwellenfunktion (Mehrelektronenwellenfunktion) Ψ antisymmetrisch bezüglich des Austauschs von Elektronenkoordinaten ist, wird sie in der Form einer einzelnen Determinante, der **Slater-Determinante** aufgestellt (siehe Abschnitt 21.3):

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_n(N) \end{vmatrix} \quad (27.20)$$

Die einzelnen Elektronen werden durch die Zeilen der Determinante repräsentiert. Das bedeutet, dass das Vertauschen von zwei Elektronenkoordinaten dem Vertauschen zweier Zeilen der Determinante, also einer Multiplikation mit -1 entspricht. Spinorbitale sind das Produkt der Ortsfunktionen oder Molekülorbitale ψ_i und den Spinfunktionen α oder β . Die Tatsache, dass es nur zwei Arten von Spinfunktionen (α und β) gibt, führt dazu, dass ein Molekülorbital höchstens von zwei Elektronen besetzt werden kann. Wenn ein drittes Elektron ein Orbital besetzen würde, wären, wie in Abschnitt 21.3 gezeigt wurde, zwei Zeilen der Determinante identisch. Das würde dazu führen, dass der Wert der Determinante gleich null wäre. Die Vorstellung von gepaarten Elektronen ist also eine Folge der Hartree-Fock-Näherung. Der Satz von Molekülorbi-

talen, die zur niedrigsten Energie führen, wird in einem Vorgang gewonnen, der **SCF-(Self-Consistent-Field-) Methode** genannt wird. Diese wurde in Abschnitt 21.5 für Atome und in Abschnitt 24.1 für Moleküle diskutiert.

Aus der Hartree-Fock-Näherung folgt ein Satz Differenzialgleichungen, die Hartree-Fock-Gleichungen, die jeweils die Koordinaten eines einzelnen Elektrons beinhalten. Obwohl diese Gleichungen numerisch gelöst werden können, ist es vorteilhaft, eine weitere Näherung einzuführen, um die Hartree-Fock-Gleichungen in einen Satz algebraischer Gleichungen zu transformieren. Diese Näherung begründet sich auf der Erwartung, dass die Ein-Elektronen-Lösung für ein Mehr-Elektronen-Molekül eine ähnliche Form hat wie die Ein-Elektronen-Wellenfunktion des Wasserstoffatoms. Moleküle bestehen schließlich aus Atomen. Warum sollte also eine molekulare Lösung nicht aus atomaren Lösungen bestehen? Wie wir in Abschnitt 24.2 erörtert haben, sind die Molekülorbitale ψ_i Linearkombinationen eines Basissatzes von vorgegebenen Funktionen, die die Basisfunktionen ϕ genannt werden:

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{Basisfunktionen} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (27.21)$$

In dieser Gleichung sind die Koeffizienten $c_{\mu i}$ die (unbekannten) Molekülorbitalkoeffizienten. Weil die Zentren der ϕ normalerweise an den Kernpositionen liegen, werden diese als Atomorbitale und ► Gleichung (27.21) als **LCAO-Näherung** bezeichnet. Dabei steht LCAO für Linearkombination von Atomorbitalen (engl.: *Linear Combination of Atomic Orbitals*). Beachten Sie, dass im Grenzfall eines vollständigen (unendlichen) Basissatzes die LCAO-Näherung exakt ist.

MATHEMATISCHE FORMULIERUNG DER HARTREE-FOCK-METHODE

Wenn man die Hartree-Fock- und die LCAO-Näherung zusammenfasst und auf die elektronische Schrödingergleichung anwendet, erhält man einen Satz von Matrixgleichungen, die als **Roothaan-Hall-Gleichungen** bekannt sind:

$$F c = \epsilon S c \quad (27.22)$$

In dieser Gleichung steht c für die unbekanntenen Molekülorbitalkoeffizienten [siehe ► Gleichung (27.21)], ε sind die Orbitalenergien, \mathbf{S} ist die Überlappungsmatrix und \mathbf{F} die Fock-Matrix, die dem Hamiltonoperator der Schrödingergleichung entspricht.

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{Rumpf}} + J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu} \quad (27.23)$$

H^{Rumpf} ist der so genannte Rumpf-Hamiltonoperator, der aus den folgenden Elementen besteht:

$$H_{\mu\nu}^{\text{Rumpf}} = \int \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^{\text{Kerne}} \frac{Z_A}{r} \right] \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (27.24)$$

Die Coulomb- und Austauschsterme sind durch die Gleichungen

$$J_{\mu\nu} = \sum_A^{\text{Basisfunktionen}} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (27.25)$$

$$K_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_A^{\text{Basisfunktionen}} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (27.26)$$

gegeben, in denen \mathbf{P} die Dichtematrix genannt wird. Die Elemente dieser Matrix beinhalten die Summe über die Produkte von zwei Molekülorbitalkoeffizienten für alle besetzten Molekülorbitale (die Anzahl entspricht bei einem Molekül mit abgeschlossener Schale einfach der halben Anzahl der Elektronen):

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{\text{besetzte Molekülorbitale}} c_{\lambda i} c_{\sigma i} \quad (27.27)$$

$(\mu\nu|\lambda\sigma)$ sind Zwei-Elektronen-Integrale, deren Anzahl mit der vierten Potenz der Zahl der Basisfunktionen ansteigt. Das bedeutet, dass die Rechenkosten bei einer Erweiterung des Basissatzes sehr schnell zunehmen:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \left[\frac{1}{r_{12}} \right] \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_2) \phi_{\sigma}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (27.28)$$

Methoden, die sich aus der Lösung der Roothaan-Hall-Gleichungen ergeben, werden **Hartree-Fock-Modelle** und die dem Grenzfall eines vollständigen Basissatzes entsprechende Energie **Hartree-Fock-Energie** genannt.

Eigenschaften von Hartree-Fock-Modellen – Das Hartree-Fock-Limit **27.4**

Wie bereits in Abschnitt 21.5 diskutiert wurde, sind die aus Hartree-Fock-Berechnungen mit vollständigem Basissatz (Hartree-Fock-Limit) erhaltenen Energien zu groß (zu positiv). Das ist verständlich, wenn man bedenkt, dass bei den Hartree-Fock-Näherungen die unmittelbaren Wechselwirkungen

zwischen einzelnen Elektronenpaaren durch die Vorstellung ersetzt werden, dass jedes einzelne Elektron mit einer Ladungswolke, die aus allen anderen Elektronen gebildet wird, wechselwirkt. Der Verlust der Flexibilität führt dazu, dass sich die Elektronen gegenseitig stärker behindern als es in Wirklichkeit der Fall ist, so dass die gegenseitige Abstoßung der Elektronen und damit die Gesamtenergie als zu groß abgeschätzt wird. Das Vorzeichen des Fehlers der Gesamtenergie ist gleichzeitig eine Folge des Umstands, dass Hartree-Fock-Modelle dem Variationsprinzip gehorchen. Die Energie des Hartree-Fock-Limits muss größer (im besten Fall gleich groß) sein als die Energie, die man bei einer exakten Lösung der Schrödingergleichung erhalten würde.

Die Differenz zwischen der Energie des Hartree-Fock-Limits und der exakten Energie der Schrö-

Tabelle 27.2

Homolytische Bindungsdissoziationsenergien (kJ/mol)

Molekül (Bindung)	Hartree-Fock-Limit	Experiment	Δ
Ethan ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$)	276	406	-130
Methylamin ($\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$)	238	389	-141
Methanol ($\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$)	243	410	-167
Methylfluorid ($\text{H}_3\text{C}-\text{F}$)	289	477	-188
Hydrazine ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$)	138	289	-151
Wasserstoffperoxid ($\text{HO}-\text{OH}$)	-8	230	-238
Fluor ($\text{F}-\text{F}$)	-163	184	-347

dingergleichung wird **Korrelationsenergie** genannt. Der Begriff **Korrelation** ergibt sich dabei aus der Annahme, dass die Bewegung eines Elektrons sich notwendigerweise an die Bewegungen aller anderen Elektronen anpasst, bzw. mit diesen korreliert ist. Jede Einschränkung der freien Beweglichkeit der Elektronen reduziert daher ihre Fähigkeit, mit den anderen Elektronen zu korrelieren.

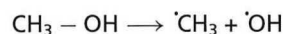
Die Korrelationsenergie kann im Vergleich zu typischen Bindungs- oder Reaktionsenergien recht groß sein. Nichtsdestotrotz ist ein Großteil der gesamten Korrelationsenergie relativ unempfindlich gegenüber der Molekularstruktur, d. h. die Hartree-Fock-Modelle, die diese Korrelation nicht vollständig berücksichtigen, sind eher für Berechnungen von Differenzen wie bei chemischen Reaktionsenergien als für die Berechnung von einzelnen Gesamtenergien geeignet. Oftmals sind auch andere Eigenschaften wie Gleichgewichtsgeometrien oder Dipolmomente weniger von Korrelationseffekten betroffen als Gesamtenergien. In den folgenden Abschnitten werden wir uns damit beschäftigen, bis zu welchem Grad diese Schlussfolgerungen gültig sind.

Es ist wichtig, sich vor Augen zu halten, dass die tatsächlichen Berechnungen nicht für das Hartree-Fock-Limit selbst durchgeführt werden können. Die hier als Hartree-Fock-Limit vorgestellten Ergebnisse sind die Ergebnisse von Berechnungen, die mit

einem relativ großen und flexiblen Basissatz, dem Basissatz 6-311+G** durchgeführt worden sind. (Basissätze werden in Abschnitt 27.7 ausführlich diskutiert.) Obwohl solche Berechnungen zu Gesamtenergien führen, die (abhängig von der Größe des Moleküls) um einen zwei- bis dreistelligen Kilojoule pro Mol-Betrag größer sind als die tatsächlichen Energien des Hartree-Fock-Limits, können wir davon ausgehen, dass die Fehler in Bezug auf relative Energien sowie Geometrien, Schwingungsfrequenzen und Eigenschaften wie dem Dipolmoment erheblich geringer sind.

27.4.1 Reaktionsenergien

Die offensichtlichsten Schwachstellen der Hartree-Fock-Modelle treten beim Vergleich von berechneten homolytischen Dissoziationsenergien mit den entsprechenden experimentellen Ergebnissen auf. Bei einer solchen Reaktion wird eine Bindung gebrochen und man erhält zwei Radikale. Dies sieht z. B. für Methanol folgendermaßen aus:



Wie in Tabelle 27.2 zu erkennen ist, sind die Hartree-Fock-Dissoziationsenergien zu klein. Die Berechnungen für das Hartree-Fock-Limit ergeben sogar eine O—O Bindungsenergie in Wasserstoffperoxid

Tabelle 27.3

Relative Energien von Strukturisomeren (kJ/mol)

Referenzverbindung	Isomer	Hartree-Fock-Limit	Experiment	Δ
Acetonitril	Methylisocyanid	88	88	0
Acetaldehyd	Oxiran	134	113	21
Essigsäure	Methylformiat	71	75	-4
Ethanol	Dimethylether	46	50	-4
Propin	Allen	8	4	4
	Cyclopropen	117	92	25
Propen	Cyclopropan	42	29	13
1,3-Butadien	2-Butin	29	38	-9
	Cyclobuten	63	46	17
	Bicyclo[1,1,0]butan	138	109	29

von ungefähr null und eine negative F—F Bindungsenergie für das Fluormolekül! Irgendetwas muss bei der Berechnung grundlegend schief laufen. Um zu erkennen, wie dieses Ergebnis zustande kommt, betrachten wir die analoge Bindungsspaltung eines Wasserstoffmoleküls:



Jedes Wasserstoffatom des Produkts enthält nur ein einzelnes Elektron, seine Energie kann mit dem Hartree-Fock-Modell (im Hartree-Fock-Limit) exakt berechnet werden. Auf der anderen Seite enthält der Reaktant zwei Elektronen, nach dem Variationsprinzip muss seine Energie also zu hoch (zu positiv) sein. Daraus folgt, dass die berechnete Bindungsenergie zu negativ sein muss. Verallgemeinert heißt das, dass bei Produkten einer homolytischen Bindungsdissoziation immer von einer niedrigeren Korrelationsenergie der Produkte ausgegangen werden kann, weil diese ein Elektronenpaar weniger besitzen. Die mit einem Elektronenpaar verbundene Korrelationsenergie ist größer als die Korrelationsenergie von zwei einzelnen Elektronen.

Die schlechten Ergebnisse bei der homolytischen Bindungsdissoziation bedeuten nicht unbedingt, dass auch für andere Reaktionsarten schlechte Ergebnisse erwartet werden müssen, solange die Anzahl der Elektronenpaare gleich bleibt. Ein gutes Beispiel dafür ist der Energievergleich von strukturellen Isomeren (siehe Tabelle 27.3). Obwohl sich die Bindungen zwischen den Isomeren teilweise erheblich unterscheiden (z. B. die Einzel- und die Doppelbindung von Propen und die drei Einzelbindungen von Cyclopropan), bleibt die Gesamtanzahl der Bindungen in Reaktanten und Produkten die gleiche:



Die bei diesen Rechnungen gefundenen Fehler unterscheiden sich um eine Größenordnung von denen der homolytischen Bindungsdissoziationen, auch wenn sie bei einigen Vergleichen immer noch recht hoch sind. Das trifft besonders dann zu, wenn Verbindungen mit kleinen Ringen mit (ungesättigten) azyklischen Verbindungen verglichen werden (z. B. Propen mit Cyclopropan).

Tabelle 27.4

Protonenaffinitäten von Stickstoffbasen relativ zu der Protonenaffinität von Methylamin (kJ/mol)

Base	Hartree-Fock-Limit	Experiment	Δ
Ammoniak	-50	-38	-12
Anilin	-25	-10	-15
Methylamin	0	0	-
Dimethylamin	29	27	2
Pyridin	29	29	0
Trimethylamin	50	46	4
Diazabicyclooktan	75	60	15
Quinuclidin	92	75	17

Die Leistungsfähigkeit der Modelle des Hartree-Fock-Limits ist bei Reaktionen, die mit noch geringeren Änderungen der Bindungen einhergehen, sogar noch besser. In Tabelle 27.4 werden z. B. berechnete Energien für Protonierungen von Stickstoffbasen im Vergleich zu der Energie der Protonierung von Methylamin als Standard gezeigt (z. B. Pyridin im Vergleich zu Methylamin). Die berechneten Ergebnisse stehen dabei überwiegend in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen.



27.4.2 Gleichgewichtsgeometrien

Systematische Diskrepanzen treten auch bei Vergleichen der Gleichgewichtsgeometrien des Hartree-Fock-Limits gegenüber experimentellen Ergebnissen auf. Es werden zwei Vergleiche angestellt. Im ersten Vergleich (Tabelle 27.5) werden die Geometrien von Wasserstoff (als Molekül), Lithiumhydrid, Methan, Ammoniak, Wasser und Fluorwasserstoff betrachtet, während der zweite Vergleich (Tabelle 27.6) sich

mit den Bindungslängen AB von Molekülen mit zwei schweren Atomen H_mABH_n befasst. Am auffälligsten ist die Tatsache, dass außer bei Lithiumhydrid in allen Fällen die berechneten Bindungslängen kürzer als die experimentell bestimmten Bindungslängen sind. Im Fall der Bindungen mit Wasserstoff nimmt die Größe des Fehlers mit der Elektronegativität des schwereren Atoms zu. Bei Hydriden von zwei schwereren Atomen steigt der Fehler wesentlich an, wenn zwei elektronegative Elemente die Bindung eingehen. Obwohl die Fehler also bei den Bindungslängen für Methylamin, Methanol und Methylfluorid relativ klein sind, sind sie für Hydrazin, Wasserstoffperoxid und das Fluormolekül erheblich größer. Interessanterweise unterscheiden sich die Größenordnungen der Fehler für Einfach-, Zweifach- und Dreifachbindungen nicht wesentlich voneinander.

Der Grund dafür, dass Hartree-Fock-Bindungslängen tendenziell kürzer als die experimentellen Werte sind und dass Lithiumhydrid eine Ausnahme dieser Regel darstellt, wird deutlich, wenn wir uns in Abschnitt 27.6 damit befassen, wie Hartree-Fock-Modelle sich um die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation erweitern lassen.

Tabelle 27.5

Strukturen von Hydriden mit einem schweren Atom (Bindungslängen, Å; Bindungswinkel, °)

Molekül	Geometrischer Parameter	Hartree-Fock-Limit	Experiment	Δ
H ₂	r(HH)	0,736	0,742	-0,006
LiH	r(LiH)	1,607	1,596	+0,011
CH ₄	r(CH)	1,083	1,092	-0,009
NH ₃	r(NH)	1,000	1,012	-0,012
	<(HNN)	107,9	106,7	-1,2
H ₂ O	r(OH)	0,943	0,958	-0,015
	<(HOH)	106,4	104,5	+1,9
HF	r(FH)	0,900	0,917	-0,017

Tabelle 27.6

Bindungslängen (Å)

Molekülbindung (Bond)	Hartree-Fock-Limit	Experiment	Δ
Ethan (H ₃ C—CH ₃)	1,527	1,531	-0,004
Methylamin (H ₃ C—NH ₂)	1,453	1,471	-0,018
Methanol (H ₃ C—OH)	1,399	1,421	-0,022
Methylfluorid (H ₃ C—F)	1,364	1,383	-0,019
Hydrazin (H ₂ N—NH ₂)	1,412	1,449	-0,037
Wasserstoffperoxid (HO—OH)	1,388	1,452	-0,060
Fluor (F—F)	1,330	1,412	-0,082
Ethen (H ₂ C=CH ₂)	1,315	1,339	-0,024
Formaldimin (H ₂ C=NH)	1,247	1,273	-0,026
Formaldehyd (H ₂ C=O)	1,178	1,205	-0,030
Diimid (HN=NH)	1,209	1,252	-0,043
Sauerstoff (O=O)	1,158	1,208	-0,050
Acetylen (HC≡CH)	1,185	1,203	-0,018
Cyanwasserstoff (HC≡N)	1,124	1,153	-0,029
Stickstoff (N≡N)	1,067	1,098	-0,031

Tabelle 27.7

Frequenzen symmetrischer Streckschwingungen in zweiatomigen und kleinen mehratomigen Molekülen (cm^{-1})

Molekül	Hartree-Fock-Limit	Experiment	Δ
Lithiumfluorid	927	914	13
Fluor	1224	923	301
Lithiumhydrid	1429	1406	23
Kohlenmonoxid	2431	2170	261
Stickstoff	2734	2360	374
Methan	3149	3137	12
Ammoniak	3697	3506	193
Wasser	4142	3832	310
Fluorwasserstoff	4490	4139	351
Wasserstoff	4589	4401	188

27.4.3 Schwingungsfrequenzen

In Tabelle 27.7 sind einige Vergleiche des Hartree-Fock-Limits mit experimentell ermittelten Frequenzen symmetrischer Streckschwingungen von zweiatomigen und kleinen mehratomigen Molekülen aufgeführt. (Beachten Sie, dass die experimentell gemessenen Frequenzen vor dem Vergleich mit den berechneten **harmonischen Frequenzen** bezüglich ihres anharmonischen Verhaltens korrigiert worden sind.) Wie bei den Gleichgewichtsbindungsängen des Hartree-Fock-Limits, bei denen berechnete Bindungsängen kürzer als experimentelle Bindungsängen sind, scheint es auch bei den Streckfrequenzen einen systematischen Fehler zu geben. In diesem Fall sind die berechneten Frequenzen größer als die experimentellen Frequenzen. Dieses Ergebnis ist nachvollziehbar: Eine zu kurze Bindung ist gleichbedeutend mit einer zu starken Bindung, also einer zu hohen Frequenz. Beachten Sie jedoch, dass die berechneten Energien des Hartree-Fock-Limits bei homolytischen Bindungsdissoziationen tatsächlich kleiner (nicht größer) als die experimentellen Werte sind. Dieses Ergebnis sollte zu Frequenzen führen, die kleiner (und nicht größer) als experimen-

telles Werte sind. Der Grund für diesen offensichtlichen Widerspruch liegt darin, dass im Hartree-Fock-Modell das Molekül sich bei einer Streckung der Bindung nicht dem Grenzfall von zwei Radikalen annähert.

27.4.4 Dipolmomente

In Tabelle 27.8 werden für einige einfache Moleküle Dipolmomente aus Hartree-Fock-Berechnungen mit experimentell ermittelten Werten verglichen. Die Berechnungen geben die Reihenfolge der Dipolmomente richtig wieder. Obwohl die betrachtete Auswahl für eine Verallgemeinerung zu klein ist, sind die berechneten Werte ausnahmslos größer als die entsprechenden experimentellen Größen. Dieses Ergebnis scheint zunächst im Widerspruch mit der Erkenntnis zu stehen, dass die Hartree-Fock-Bindungsängen der Moleküle kleiner als die experimentell ermittelten Werte sind (was dazu führen sollte, dass die entsprechenden Dipolmomente kleiner als die experimentellen Werte sind). Wir werden uns mit diesem Problem in Abschnitt 27.8.8 noch genauer beschäftigen.

Tabelle 27.8

Elektrische Dipolmomente (Debye)

Molekül	Hartree-Fock Limit	Experiment	Δ
Methylamin	1,5	1,31	0,2
Ammoniak	1,7	1,47	0,2
Methanol	1,9	1,70	0,2
Fluorwasserstoff	2,0	1,82	0,2
Methylfluorid	2,2	1,85	0,3
Wasser	2,2	1,85	0,3

Theoretische Modelle
und Modellchemie

27.5

Wie wir in den vorhergehenden Abschnitten festgestellt haben, liefern Hartree-Fock-Modelle keine mit experimentellen Messungen übereinstimmenden Ergebnisse. Diese Tatsache ist natürlich eine direkte Konsequenz der Hartree-Fock-Näherungen, in denen die unmittelbaren Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elektronen durch die Wechselwirkung eines bestimmten Elektrons mit einem durch alle anderen Elektronen erzeugten Feld ersetzt wurden. Das führt dazu, dass die Elektronen sich im Modell gegenseitig stärker behindern, als dies eigentlich der Fall ist. Dadurch wird die Abstoßungsenergie der Elektronen untereinander und damit die Gesamtenergie überschätzt.

An dieser Stelle ist es lehrreich, die Vorstellung eines **theoretischen Modells** einzuführen. Ein solches Modell ist ein detailliertes „Kochrezept“, das mit der Schrödingergleichung beginnt und zu einem nützlichen Schema führt. Jedes theoretische Modell führt dabei notwendigerweise zu einem Satz von Ergebnissen, einer **Modellchemie**. Zu Beginn können wir vorwegnehmen, dass die Ergebnisse eines bestimmten theoretischen Modells umso näher an den experimentellen Ergebnissen liegen, je weniger grob die in diesem Modell vorgenommenen Nähe-

rungen sind. Die Begriffe *theoretisches Modell* und *Modellchemie* wurden von Sir John Pople geprägt, der 1998 für seine Arbeiten, die der Quantenchemie zu einer breiten Anwendung verholfen, den Nobelpreis für Chemie erhalten hat.

Alle denkbaren theoretischen Modelle können in das zweidimensionale Diagramm in ► Abbildung 27.7 eingeordnet werden. Auf der waagerechten Achse wird das Ausmaß beschrieben, mit der die Bewegungen der Elektronen eines Mehr-Elektronen-Systems voneinander unabhängig sind, bzw. wie stark die Elektronenkorrelation berücksichtigt wird. Ganz links sind die Hartree-Fock-Modelle angeordnet. Die senkrechte Achse zeigt den Basissatz an, mit der die individuellen Molekülorbitale repräsentiert werden. Oben befindet sich der so genannte Minimalbasissatz, der die geringstmögliche Anzahl der in Abschnitt 27.7.1 betrachteten Funktionen einschließt, während ganz unten der hypothetische vollständige Basissatz angeordnet ist. Der untere Teil der Säule der Hartree-Fock-Modelle (ganz links) repräsentiert das Hartree-Fock-Limit.

Wenn man sich in ► Abbildung 27.7 erst nach rechts (vollständige Berücksichtigung der Elektronenkorrelation) und anschließend nach unten (Berücksichtigung eines vollständigen Basissatzes und der Elektronenkorrelation) bewegt, kommt dies einer exakten Lösung der Schrödingergleichung gleich – ein Ziel, das, wie wir bereits festgestellt haben, nicht

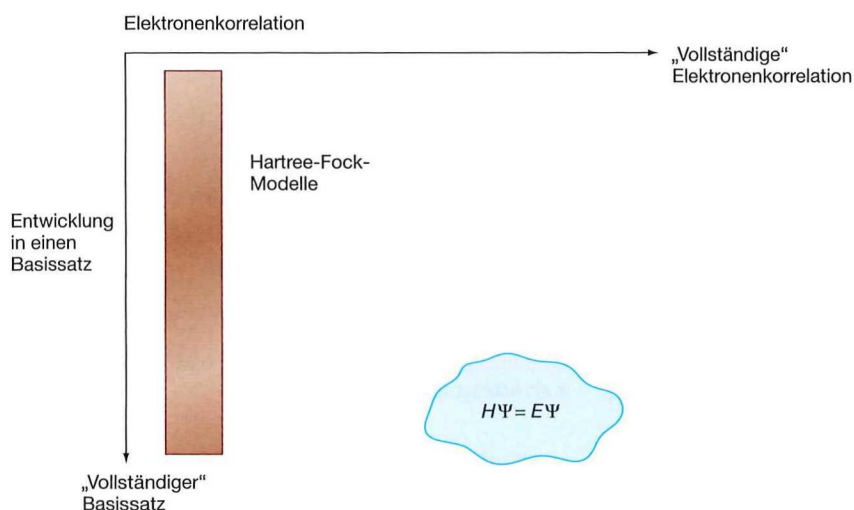


Abbildung 27.7: Verschiedene theoretische Modelle können durch das Ausmaß, in dem sie die Elektronenkorrelation berücksichtigen, und durch die Größe des verwendeten Basissatzes klassifiziert werden.

erreicht werden kann. Wenn wir jedoch feststellen, dass ab einer bestimmten Berücksichtigung der Elektronenkorrelation und der Verwendung eines bestimmten Basissatzes eine weitere Bewegung im Diagramm nach rechts und unten keine wesentliche Änderung einer bestimmten, uns interessierenden Größe mehr zur Folge hat, können wir daraus schließen, dass eine weitere Bewegung ebenso zu keiner Änderung dieser Größe mehr führen würde. Daraus lässt sich schließen, dass wir die exakte Lösung erreicht haben.

Jedes theoretische Modell sollte eine Reihe von Bedingungen so gut wie möglich erfüllen. Am wichtigsten ist, dass durch die alleinige Angabe der Art und Positionen der Kerne, der Anzahl der Elektronen und der Anzahl der ungepaarten Elektronen neben anderen molekularen Eigenschaften eine eindeutige Energie berechnet werden kann. Ein Modell sollte sich in keinsten Weise auf chemische Intuition stützen. Ebenso wichtig ist, dass, sofern möglich und praktisch durchführbar, die Größe des Fehlers der berechneten Energie ungefähr proportional zur Molekülgröße sein sollte, d. h. das Modell sollte **größenkonsistent** sein. Nur in diesem Fall kann eine korrekte Berechnung von Reaktionsenergien angenommen werden. Etwas weniger wichtig, jedoch höchst wünschenswert ist, dass sich die Modellenergie in bestimmter Art und Weise zur exakten Energie verhält, d. h. das Modell sollte dem Variationsprinzip gehorchen. Zu guter Letzt muss ein Modell praktisch sein, d. h. es muss nicht nur auf

sehr einfache und idealisierte, sondern auch auf Probleme von tatsächlichem Interesse anwendbar sein. Wenn man dies nicht erreichen könnte, bräuchte man sich überhaupt nicht von der Schrödingergleichung fort bewegen.

Die zuvor betrachteten Hartree-Fock-Modelle sind genau definiert und liefern eindeutige Eigenschaften. Sie sind größenkonsistent und gehorchen dem Variationsprinzip. Am wichtigsten ist, dass Hartree-Fock-Modelle zurzeit auf Moleküle von mehr als 50 bis 100 Atomen angewendet werden können. Wir haben bereits festgestellt, dass das Modell des Hartree-Fock-Limits für eine Reihe wichtiger chemischer Observablen hervorragende Beschreibungen liefert. Am wichtigsten darunter sind die Gleichgewichtsgeometrie sowie die Energien einiger Reaktionsarten. Wir werden in Abschnitt 27.8 erkennen, dass „praktische“ Hartree-Fock-Modelle bei ähnlichen Gegebenheiten ebenso erfolgreich sind.

Weiterentwicklungen der Hartree-Fock-Theorie

27.6

Wir werden uns im Folgenden mit Verbesserungen des Hartree-Fock-Modells befassen, die sich in der ► Abbildung 27.7 nach unten und rechts bewegen. Weil diese Verbesserungen die Rechenkosten erhöhen, ist es wichtig, sich zu fragen,

ob sie für eine bestimmte Berechnung notwendig sind. Wir können diese Frage beantworten, indem wir entscheiden, ob der Wert einer Observablen die gewünschte Genauigkeit aufweist. Die Abschnitte 27.8.1 bis 27.8.11 befassen sich im Hinblick auf eine Reihe wichtiger Observablen, darunter die Gleichgewichtsgeometrie, die Reaktionsenergie und das Dipolmoment, explizit mit dieser Frage.

Zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze einer Erweiterung der Hartree-Fock-Theorie haben allgemeine Aufmerksamkeit erfahren. Im ersten Fall wird die Flexibilität der Hartree-Fock-Wellenfunktion (die dem elektronischen Grundzustand zugeordnet ist) erhöht, indem diese mit Wellenfunktionen kombiniert wird, die verschiedenen angeregten Zuständen entsprechen. Im zweiten Fall wird dem Hamiltonoperator ein expliziter Term für die Berücksichtigung der gegenseitigen Abhängigkeit der Elektronenbewegungen hinzugefügt.

Die Lösung der Roothaan-Hall-Gleichungen führt zu einem Satz von Molekülorbitalen, die jeweils doppelt besetzt sind², und zu einem Satz unbesetzter Molekülorbitale höherer Energie. Die Anzahl der besetzten Molekülorbitale ist bei Molekülen mit abgeschlossener Schale gleich der halben Anzahl der Elektronen, während die Anzahl der unbesetzten Molekülorbitale von der Wahl des Basissatzes abhängt. Normalerweise ist die Zahl der unbesetzten Molekülorbitale erheblich größer als die Zahl der besetzten Molekülorbitale. Für den hypothetischen Fall eines vollständigen Basissatzes ist sie unendlich groß. Die unbesetzten Molekülorbitale spielen bei den Berechnungen der Hartree-Fock-Energie und der Hartree-Fock-Eigenschaften keine Rolle. Sie sind jedoch die Basis für Modelle, die über die Hartree-Fock-Theorie hinausgehen.

27.6.1 Methode der Konfigurationswechselwirkung

Es kann gezeigt werden, dass im Grenzfall eines vollständigen Basissatzes die Energie, die sich aus der bestmöglichen Linearkombination der Elektro-

² Dies trifft auf die meisten Moleküle zu. Radikale haben ein einfach besetztes Molekülorbital, und das Sauerstoffmolekül hat zwei einzeln besetzte Molekülorbitale.

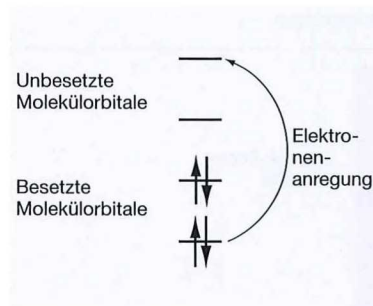


Abbildung 27.8: Elektronenanregung aus einem besetzten in ein unbesetztes Molekülorbital.

nenkonfigurationen des Grundzustands (die aus der Hartree-Fock-Theorie erhalten wird) und aller denkbaren angeregten Zustände (die durch die Anregung eines oder mehrerer Elektronen aus besetzten in unbesetzte Molekülorbitale erhalten werden können) ergeben würde, die gleiche ist, die man bei einer Lösung der vollständigen Schrödingergleichung für Mehr-Elektronen-Systeme erhalten würde. Ein Beispiel einer Anregung ist in ► Abbildung 27.8 gezeigt.

Dieses Ergebnis, das als **vollständige Konfigurationswechselwirkung** (*full configuration interaction*, FCI) bezeichnet wird, ist, obwohl sehr interessant, von keinem praktischen Nutzen, weil die Anzahl der möglichen angeregten elektronischen Konfigurationen unendlich groß ist. Praktisch einsetzbare Modelle mit Konfigurationswechselwirkung können realisiert werden, indem man von einem endlichen Basissatz ausgeht und des Weiteren die Anzahl der angeregten elektronischen Konfigurationen beschränkt. Wegen dieser beiden Einschränkungen ist die erhaltene Energie nicht die gleiche, die man bei einer Lösung der exakten Schrödingergleichung erhalten würde. In der Praxis ermittelt man zunächst die Hartree-Fock-Wellenfunktion und setzt dann eine neue Wellenfunktion als Summe an, wobei der erste Summand die Hartree-Fock-Wellenfunktion Ψ_0 ist und die weiteren Summanden Wellenfunktionen Ψ_s sind, die von der Hartree-Fock-Wellenfunktion durch Anregungen von Elektronen abgeleitet werden:

$$\Psi = a_0\Psi_0 + \sum_{s>0} a_s\Psi_s \quad (27.29)$$

Die unbekanntenen Linearkoeffizienten a_s erhält man durch Lösung der ► Gleichung (27.30):

$$\sum_s (H_{st} - E_i \delta_{st}) a_s = 0 \quad t = 0, 1, 2, \dots \quad (27.30)$$

in der die Matrixelemente durch

$$H_{st} = \int \dots \int \Psi_s \hat{H} \Psi_t d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \quad (27.31)$$

gegeben sind. Die Wellenfunktion mit der niedrigsten Energie, die man aus ▶ Gleichung (27.30) erhält, entspricht der Energie des elektronischen Grundzustands.

Ein Ansatz, die Anzahl der Anregungen von Elektronen zu begrenzen, wird als „frozen core“-Näherung bezeichnet. Diese Näherung schließt alle Anregungen aus Molekülorbitalen aus, die Elektronen aus inneren Schalen oder Rumpfelektronen beinhalten. Obwohl der Gesamtbeitrag der Anregungen aus inneren Schalen zur Energie eigentlich nicht vernachlässigbar klein ist, zeigt die Erfahrung, dass dieser Beitrag bei denselben Atomen in unterschiedlichen Molekülen fast identisch ist. Eine erheblich umfangreichere Näherung ist es, die Anzahl der erlaubten Elektronen der jeweiligen Anregungen zu begrenzen, also nur Ein-Elektronen-Anregungen, Zwei-Elektronen-Anregungen, usw. zuzulassen. Konfigurationswechselwirkungen, in denen nur Ein-Elektronen-Anregungen berücksichtigt werden (die so genannte **CIS-Methode**) führen zu keiner Verbesserung der (Hartree-Fock-)Energie und der Wellenfunktion. Das einfachste Verfahren, das auch tatsächlich zu einer Verbesserung der Hartree-Fock-Ergebnisse führt, ist die so genannte **CID-Methode**, in der nur Zwei-Elektronen-Anregungen berücksichtigt werden:

$$\Psi_{CID} = a_0 \Psi_0 + \sum_{i < j} \sum_{\substack{\text{Molekülorbitale} \\ \text{besetzt}}} \sum_{a < b} \sum_{\substack{\text{Molekülorbitale} \\ \text{unbesetzt}}} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (27.32)$$

Ein etwas weniger beschränkter Ansatz, die CISD-Methode, berücksichtigt sowohl Ein- als auch Zwei-Elektronen-Anregungen:

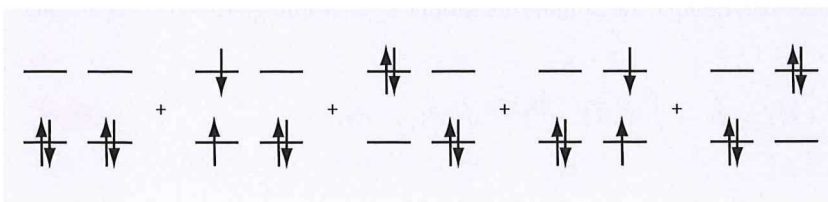


Abbildung 27.10: CISD-Beschreibung von He₂, beschränkt auf Ein- und Zweielektronenanregungen

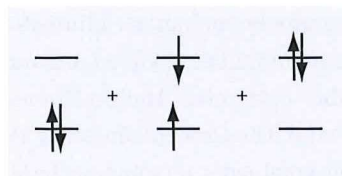


Abbildung 27.9: CISD-Beschreibung von He

$$\Psi_{CISD} = a_0 \Psi_0 + \sum_i \sum_{\substack{\text{Molekülorbitale} \\ \text{unbesetzt}}} a_i^a \Psi_i^a + \sum_{i < j} \sum_{\substack{\text{Molekülorbitale} \\ \text{besetzt}}} \sum_{a < b} \sum_{\substack{\text{Molekülorbitale} \\ \text{unbesetzt}}} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (27.33)$$

Die Lösung von ▶ Gleichung (27.30) ist bei den CID- und CISD-Methoden auch für relativ große Systeme praktikabel. Beide Methoden sind vollständig definiert und folgen dem Variationsprinzip. Keine der beiden Methoden ist jedoch größenkonsistent (so wie keine andere Konfigurationswechselwirkungsmethode). Das ist leicht zu erkennen, wenn man die CISD-Beschreibung eines Zwei-Elektronen-Systems, z. B. des in ▶ Abbildung 27.9 gezeigten Heliumatoms betrachtet, in der nur zwei Basisfunktionen verwendet werden, die ein besetztes und ein unbesetztes Molekülorbital ergeben. In diesem Fall ist die CISD-Beschreibung des isolierten Atoms (innerhalb der Beschränkungen des Basissatzes) exakt, d. h. alle denkbaren Elektronenanregungen wurden explizit berücksichtigt. Auf ähnliche Weise ist auch die Beschreibung von zwei getrennt betrachteten Heliumatomen exakt.

Betrachten Sie jetzt die entsprechende CISD-Behandlung von zwei Heliumatomen in ▶ Abbildung 27.10, die zusammen betrachtet werden, sich jedoch unendlich weit voneinander entfernt befinden sollen. Diese Beschreibung ist nicht exakt, weil Dreifach- und Vierfachanregungen nicht berücksichtigt wurden. Das bedeutet, dass die berechneten

Energien von zwei getrennt betrachteten Heliumatomen und von zwei gemeinsam betrachteten, unendlich weit voneinander entfernten Heliumatomen unterschiedlich groß sind. Die Größenkonsistenz ist ein sehr wichtiges Merkmal jedes quantenmechanischen Modells. Ihr Fehlen bei allen praktisch verwendbaren Konfigurationswechselwirkungs-Modellen macht diese viel weniger attraktiv, als sie es ohne diesen Fehler vielleicht wären.

27.6.2 Møller-Plesset-Modelle

Møller-Plesset-Modelle und im Besonderen das Møller-Plesset-Modell zweiter Ordnung (MP2) stellen praktisch einsetzbare und größenkonsistente Alternativen zu Konfigurationswechselwirkungs-Modellen dar. Møller-Plesset-Modelle basieren auf der Erkenntnis, dass die Hartree-Fock-Wellenfunktion Ψ_0 und die Energie des Grundzustands E_0 zwar nur genäherte Lösungen der Schrödingergleichung,

gleichzeitig aber exakte Lösungen eines analogen Problems sind, das den Hartree-Fock-Hamiltonoperator \hat{H}_0 anstelle des exakten Hamiltonoperators \hat{H} beinhaltet. Wenn man annimmt, dass die Hartree-Fock-Wellenfunktion Ψ und ihre entsprechende Energie der exakten Wellenfunktion und Energie E des Grundzustands sehr ähnlich sind, kann man den exakten Hamiltonoperator folgendermaßen schreiben:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (27.34)$$

In ► Gleichung (27.34) steht \hat{V} für eine kleine Störung und λ ist ein dimensionsloser Parameter. Bei einer Erweiterung der exakten Wellenfunktion und Energie im Hinblick auf die Hartree-Fock-Wellenfunktion und -Energie erhält man

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (27.35)$$

$$\Psi = \Psi_0 + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots \quad (27.36)$$

DIE MATHEMATISCHE FORMULIERUNG DER MØLLER-PLESSET-MODELLE

Wenn man die Erweiterungen der ► Gleichungen (27.34) bis (27.36) in die Schrödingergleichung einsetzt und die Ausdrücke für die jeweiligen λ^n zusammenfasst, erhält man

$$\hat{H}_0 \Psi_0 = E^{(0)} \Psi_0 \quad (27.37a)$$

$$\hat{H}_0 \Psi^{(1)} + \hat{V} \Psi_0 = E^{(0)} \Psi^{(1)} + E^{(1)} \Psi_0 \quad (27.37b)$$

$$\hat{H}_0 \Psi^{(2)} + \hat{V} \Psi^{(1)} = E^{(0)} \Psi^{(2)} + E^{(1)} \Psi^{(1)} + E^{(2)} \Psi_0 \quad (27.37c)$$

...

Wenn man jede dieser ► Gleichungen (27.37a–27.37c) mit Ψ_0 multipliziert und über den gesamten Raum integriert, erhält man den folgenden Ausdruck für die Energie n -ter Ordnung (MP n):

$$E^{(0)} = \int \dots \int \Psi_0 \hat{H}_0 \Psi_0 d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \quad (27.38a)$$

$$E^{(1)} = \int \dots \int \Psi_0 \hat{V} \Psi_0 d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \quad (27.38b)$$

$$E^{(2)} = \int \dots \int \Psi_0 \hat{H}_0 \Psi^{(1)} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \quad (27.38c)$$

...

In diesem System ist die Hartree-Fock-Energie die Summe der Møller-Plesset-Energien erster und zweiter Ordnung:

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \int \dots \int \Psi_0 (\hat{H}_0 + \hat{V}) \Psi_0 d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \quad (27.39)$$

Der erste Korrekturterm $E^{(2)}$ kann wie folgt geschrieben werden:

$$E^{(2)} = \sum_{i < j} \sum_{\substack{\text{Molekülorbitale} \\ \text{besetzt}}} \sum_{a < b} \sum_{\substack{\text{Molekülorbitale} \\ \text{unbesetzt}}} \frac{[(ij||ab)]^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (27.40)$$

wobei ε_i und ε_j die Energien der besetzten Molekülorbitale und ε_a und ε_b die Energien der unbesetzten Molekülorbitale sind. Die Integrale $(ij||ab)$ über die besetzten (i und j) und leeren (a und b) Molekülorbitale berücksichtigen die durch Elektronenanregungen hervorgerufenen Veränderungen der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen.

$$(ij||ab) = (ij|ab) - (ib|ja) \quad (27.41)$$

In dieser Gleichung beinhalten die Integrale $(ij|ab)$ und $(ib|ja)$ Molekülorbitale und keine Basisfunktionen, z. B.

$$(ij|ab) = \int \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_1) \left[\frac{1}{r_{12}} \right] \psi_j(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (27.42)$$

Diese beiden Integrale stehen durch eine einfache Transformation in Beziehung:

$$(ij|ab) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \sum_{\substack{\text{Basisfunktionen} \\ \text{}}} c_{\mu i} c_{\nu j} c_{\lambda a} c_{\sigma b} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (27.43)$$

wobei $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ durch ► Gleichung (27.28) gegeben ist.

Das MP2-Modell ist vollständig definiert und liefert eindeutige Ergebnisse. Wie zuvor festgestellt, ist das MP2-Modell größenkonsistent, folgt jedoch nicht (anders als Konfigurationswechselwirkungs-Modelle) dem Variationsprinzip. Deshalb kann die berechnete Energie niedriger als der exakte Energiewert sein.

27.6.3 Dichtefunktionalmodelle

Der zweite Ansatz, das Hartree-Fock-Modell zu erweitern, ist als **Dichtefunktionaltheorie** bekannt. Die Dichtefunktionaltheorie basiert auf der Verfügbarkeit einer exakten Lösung für ein idealisiertes Mehr-Elektronen-Problem, im Speziellen für ein Elektronengas einheitlicher Dichte. Der Teil der Lösung, der sich nur auf die Austausch- und Korrelationsbeiträge bezieht, wird gesondert betrachtet und anschließend in einen SCF-Formalismus wie den Hartree-Fock-Formalismus einbezogen. Weil die neuen Austausch- und Korrelationsterme aus idealisierten Problemen stammen, haben Dichtefunktionalmodelle anders als Konfigurationswechselwirkungs- und Møller-Plesset-Modelle nicht die exakte

Lösung der Schrödingergleichung als Grenzfall. Auf gewisse Weise sind diese Modelle empirisch, weil in ihnen externe Daten verwendet werden (die Lösungsform des idealisierten Problems). Attraktiv sind Dichtefunktionalmodelle wegen ihres gegenüber Konfigurationswechselwirkungs- und Møller-Plesset-Modellen erheblich geringeren Rechenaufwands. Für ihre Entdeckung, die zu der Entwicklung von praktisch anwendbaren Dichtefunktionalmodellen geführt hat, wurde Walter Kohn 1998 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

Die Hartree-Fock-Energie kann als Summe der kinetischen Energie E_T , der potenziellen Energie zwischen Elektronen und Kernen E_V sowie der Coulomb- und Austauschbestandteile E_J und E_K geschrieben werden:

$$E^{HF} = E_T + E_V + E_J + E_K \quad (27.44)$$

Die ersten drei Terme werden in Dichtefunktionalmodellen direkt übernommen, während die Hartree-Fock-Austauschenergie durch eine so genannte Austausch-/Korrelations-Energie E_{XC} ersetzt wird. Die Form dieser Energie ergibt sich aus der Lösung des idealisierten Elektronengasproblems:

$$E^{DFT} = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (27.45)$$

Mit Ausnahme von E_T hängen alle Bestandteile von der Gesamtelektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ ab:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{\text{Orbitale}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (27.46)$$

Die ψ_j sind Orbitale, analog zu den Molekülorbitalen der Hartree-Fock-Theorie.

DIE MATHEMATISCHE FORMULIERUNG DER DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

Innerhalb eines endlichen Basissatzes (analog zu den LCAO-Näherungen der Hartree-Fock-Modelle) können die Komponenten der Dichtefunktionaltheorie E^{DFT} folgendermaßen geschrieben werden:

$$E_T = \sum_{\mu}^{\text{Basisfunktionen}} \sum_{\nu} \int \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2 e^2}{2m_e} \nabla^2 \right] \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (27.47)$$

$$E_V = \sum_{\mu}^{\text{Basisfunktionen}} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \sum_A^{\text{Kerne}} \int \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \left[-\frac{Z_A e^2}{4\pi \epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right] \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (27.48)$$

$$E_J = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{\text{Basisfunktionen}} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (27.49)$$

$$E_{XC} = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}) \dots) d\mathbf{r} \quad (27.50)$$

wobei Z die Kernladung, $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|$ der Abstand zwischen Kern und Elektron, \mathbf{P} die Dichtematrix [\blacktriangleright Gleichung (27.27)] und $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ Zwei-Elektronen-Integrale [\blacktriangleright Gleichung (27.28)] sind. $f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \dots)$ ist das so genannte Austausch-/Korrelationsfunktional, das von der Elektronendichte abhängt. In der einfachsten Form der Theorie wird es erhalten, indem man die Dichte des idealisierten Gasproblems an eine Funktion anpasst. Bessere Ergebnisse erhält man, wenn zudem der Dichtegradient angepasst wird. Wenn man E^{DFT} hinsichtlich der unbekanntenen Orbitalkoeffizienten minimiert, erhält man einen Satz von Matrixgleichungen, die Kohn-Sham-Gleichungen, die den Roothaan-Hall-Gleichungen entsprechen [\blacktriangleright Gleichung (27.22)]:

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \epsilon \mathbf{S}\mathbf{c} \quad (27.51)$$

In dieser Gleichung sind die Elemente der Fock-Matrix durch

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{Rumpf}} + J_{\mu\nu} - F_{\mu\nu}^{XC} \quad (27.52)$$

gegeben und analog zu den \blacktriangleright Gleichungen (27.25) und (27.26) definiert. \mathbf{F}^{XC} ist der Austausch-/Korrelationsteil, dessen Form von der speziell eingesetzten Austausch-/Korrelationsfunktion abhängt. Beachten Sie, dass man bei einem Ersatz von \mathbf{F}^{XC} durch den Hartree-Fock-Austauschterm \mathbf{K} die Roothaan-Hall-Gleichungen erhält.

Dichtefunktionalmodelle sind vollständig definiert und liefern eindeutige Ergebnisse. Sie sind weder größenkonsistent noch folgen sie dem Variationsprinzip. Beachten Sie, dass bei einer exakten Kenntnis der Austausch-/Korrelationsfunktionen des Problems (im Gegensatz zu der Funktion für

das idealisierte Elektronengasproblem) der Dichtefunktionalansatz exakt wäre. Obwohl diese Funktionen immer weiter verbessert werden, gibt es zurzeit keine Methode, die Funktionen systematisch zu verbessern, um eine beliebige Genauigkeit erreichen zu können.

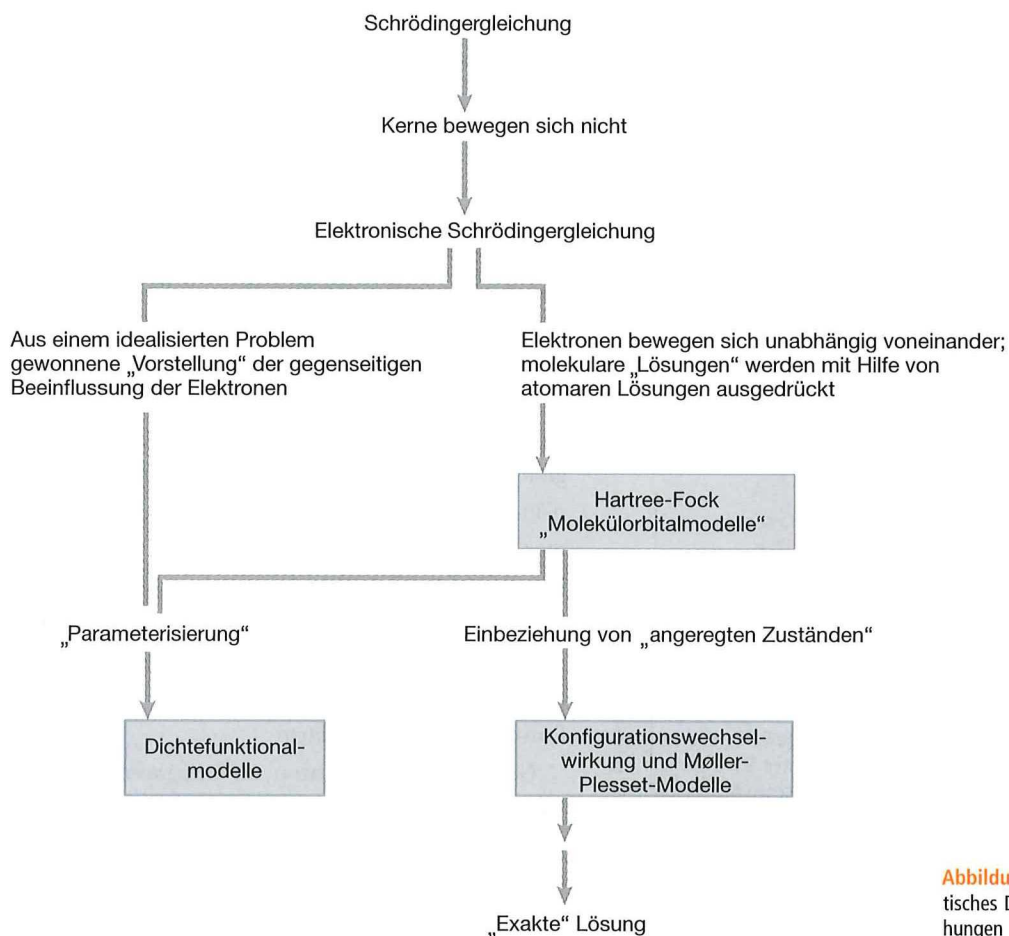


Abbildung 27.11: Schematisches Diagramm der Beziehungen zwischen quantenchemischen Modellen.

27.6.4 Überblick über quantenmechanische Modelle

In ► Abbildung 27.11 ist ein Überblick über einige quantenmechanische Modelle dargestellt. Dieser geht von der Schrödingergleichung aus und schließt Hartree-Fock-Modelle, Konfigurationswechselwirkungs- und Møller-Plesset-Modelle sowie Dichtefunktionalmodelle ein.

Gauß'sche Basissätze **27.7**

Die LCAO-Näherung erfordert die Verwendung eines Basissatzes, der aus einer endlichen Anzahl eindeutig definierter, an jedem Atom zentrierter Funktionen besteht. Die offensichtliche Wahl dieser Funktionen sind Funktionen, die der exakten Lösung des

Wasserstoffatoms ähneln, also ein Polynom in kartesischen Koordinaten, das mit einer Exponentialfunktion von r multipliziert wird. Die Verwendung dieser Funktionen hat sich jedoch als nicht kosteneffizient herausgestellt und die ersten numerischen Berechnungen wurden mit knotenlosen **Slater-Typ-Orbitalen** (STO) durchgeführt, die folgendermaßen definiert sind:

$$\phi(r, \theta, \phi) = \frac{(2\xi/a_0)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\xi r/a_0} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (27.53)$$

Die Symbole n , m und l stehen für die gewöhnlichen Quantenzahlen und ξ ist die effektive Kernladung. Diese so genannten Slater-Funktionen wurden in den der Einführung der Roothaan-Hall-Gleichungen folgenden Jahren intensiv verwendet, schon bald jedoch wieder fallen gelassen, weil sie zu Integralen führten, deren analytische Lösung schwierig, wenn

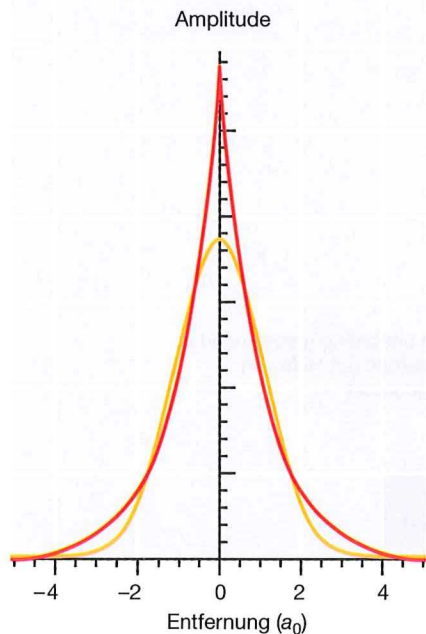


Abbildung 27.12: Vergleich eines Schnitts durch das 1s-AO des Wasserstoffatoms (rote Kurve) mit einer einzelnen Gaußfunktion (gelbe Kurve). Beachten Sie, dass das Atomorbital am Kern eine Spitze hat, die Gaußfunktion dagegen eine Steigung von null. Achten Sie außerdem darauf, dass die Gaußfunktion wegen der quadratischen Abhängigkeit des Exponenten von r^2 schneller mit der Entfernung abklingt.

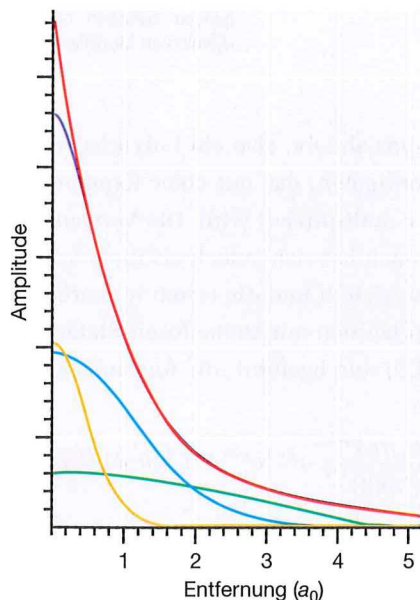


Abbildung 27.13: Das 1s-AO des Wasserstoffs (rote Kurve) kann durch drei Gaußfunktionen mit unterschiedlichen Werten für α (grün, gelb und cyan) angenähert werden. Wenn sowohl die Werte für α als auch die Koeffizienten der Gaußfunktionen optimal angepasst werden, ergibt sich die blaue Kurve.

nicht unmöglich ist. Spätere Arbeiten zeigten, dass die Rechenkosten weiter gesenkt werden konnten, wenn man die Atomorbitale in Gaußfunktionen der folgenden Form entwickelte:

$$g_{ijk}(r) = Nx^i y^j z^k e^{-ar^2} \quad (27.54)$$

In dieser Gleichung sind x , y und z die vom Kern aus angegebenen Ortskoordinaten eines Atoms; i , j und k sind nicht-negative ganze Zahlen und a ist ein Orbitalexponent. Eine s -Funktion (Gaußfunktion nullter Ordnung) wird durch Setzen von $i = j = k = 0$ erzeugt; eine p -Funktion (Gaußfunktion erster Ordnung) wird erzeugt, wenn ein Wert i , j oder k gleich eins und die übrigen gleich null sind; eine d -Funktion (Gaußfunktion zweiter Ordnung) erhält man bei allen Kombinationen, bei denen $i + j + k = 2$ ist. Beachten Sie, dass diese Anweisung zu sechs anstelle von fünf d -Funktionen führt. Durch geeignete Kombinationen dieser sechs Funktionen erhält man jedoch fünf d -Funktionen und eine sechste Funktion mit s -Symmetrie.

Gaußfunktionen führen zu Integralen, die einfach berechnet werden können. Mit Ausnahme so genannter semiempirischer Modelle, die nicht unbedingt eine Auswertung einer großen Anzahl schwieriger Integrale bedingen, verwenden heute alle in der Praxis eingesetzten quantenchemischen Modelle Gaußfunktionen.

Wenn man die unterschiedlichen Radialabhängigkeiten der STO- und der Gaußfunktionen betrachtet, ist nicht sofort offensichtlich, dass Gaußfunktionen eine für Atomorbitale geeignete Wahl sind. ► Abbildung 27.12 zeigt einen Vergleich der beiden Funktionen. Die Lösung dieses Problems besteht darin, die STO durch eine Linearkombination von Gaußfunktionen mit verschiedenen Werten für a statt durch eine einzelne Gaußfunktion näherungsweise darzustellen. In ► Abbildung 27.13 ist z. B. eine Best-fit-Funktion eines 1s-STO dargestellt, für die drei Gaußfunktionen verwendet werden. Wir erkennen, dass die Anpassung an die Funktion – obwohl im Bereich in der Nähe des Kerns nicht optimal – im Bindungsbereich größer als $0,5 a_0$ sehr gut ist. Die Anpassung an die Funktion in Kernnähe kann durch die Einbeziehung von weiteren Gaußfunktionen verbessert werden.

In der Praxis besteht der Basissatz nicht aus einzelnen Gaußfunktionen, sondern wird aus normierten Linearkombinationen von Gaußfunktionen mit festen Koeffizienten gebildet, um die beste Anpassung an die Atomorbitale zu erreichen. Die Werte der einzelnen Koeffizienten werden entweder durch eine Bestimmung der minimalen Atomenergien oder durch einen Vergleich der berechneten und experimentellen Ergebnisse für „repräsentative“ Moleküle ermittelt. Diese Linearkombinationen werden kontrahierte Funktionen genannt. Die **kontrahierten Funktionen** bilden die Elemente des Basissatzes. Obwohl die Koeffizienten der kontrahierten Funktionen festgesetzt sind, sind die Koeffizienten c_{ij} der ► Gleichung (27.21) variabel und werden bei der Lösung der Schrödingergleichung optimiert.

27.7.1 Minimalbasissätze

Obwohl es keine Obergrenze für die Anzahl Funktionen gibt, die in einem Atom untergebracht werden können, gibt es eine Mindestzahl. Die Mindestzahl der Funktionen ergibt sich aus der Notwendigkeit, alle Elektronen des Atoms unterzubringen und gleichzeitig seine gesamte kugelförmige Natur zu erhalten. Die einfachste Repräsentation, bzw. der Minimalbasissatz besteht aus einer einzelnen Funktion ($1s$) für Wasserstoff und Helium, aus fünf Funktionen ($1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) für Lithium bis Neon und aus neun Funktionen ($1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z$) für Natrium bis Argon. Obwohl die $2p$ -Funktionen bei Lithium- oder Berylliumatomen nicht besetzt sind (so wie die $3p$ -Funktionen bei Natrium- oder Magnesiumatomen), werden diese für eine korrekte Beschreibung der Bindungen in Molekülsystemen benötigt. Die Bindung in einem Molekül wie Lithiumfluorid beinhaltet z. B., wie in ► Abbildung 27.14 zu sehen ist, die Übertragung eines einsamen Elektronenpaars des Fluors auf ein geeignetes leeres (p -)Orbital des Lithiums (Rückbindung).

Der **STO-3G**-Basissatz ist wahrscheinlich der am häufigsten verwendete und am umfangreichsten dokumentierte Minimalbasissatz. Bei diesem werden alle Basisfunktionen in drei Gaußfunktionen entwickelt, wobei die Werte der Gaußexponenten

und der Linearkoeffizienten durch die Methode der kleinsten Quadrate an die (exponentiellen) Slater-Funktionen angepasst werden.

Der **STO-3G**-Basissatz hat wie alle Minimalbasissätze zwei offensichtliche Defizite: Das erste Defizit besteht darin, dass alle Basisfunktionen entweder selbst kugelsymmetrisch sind oder aus Sätzen gebildet werden, die zusammen eine Kugel beschreiben. Das bedeutet, dass Atome mit kugelförmigen Molekülumgebungen bzw. nahezu kugelförmigen Molekülumgebungen besser beschrieben werden als solche mit nicht kugelförmigen Umgebungen. Vergleiche zwischen verschiedenen Molekülen werden also diejenigen begünstigen, die die kugelförmigsten Atome aufweisen. Das zweite Defizit folgt aus der Tatsache, dass die Basisfunktionen ihren Ursprung am Atom haben. Das führt dazu, dass ihre Fähigkeit der Beschreibung der Elektronenverteilung zwischen Kernen, also eines entscheidenden Elements chemischer Bindungen, eingeschränkt ist. Minimalbasissätze wie der **STO-3G**-Basissatz sind hauptsächlich von historischem Interesse und wurden in praktischen Berechnungen weitgehend durch **Split-Valence**- und **Polarisationsbasissätze**, die zur Beseitigung dieser beiden Defizite entwickelt worden sind, ersetzt. Diese Basissätze werden in den folgenden beiden Unterabschnitten diskutiert.

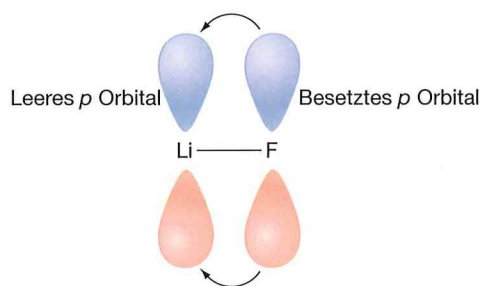
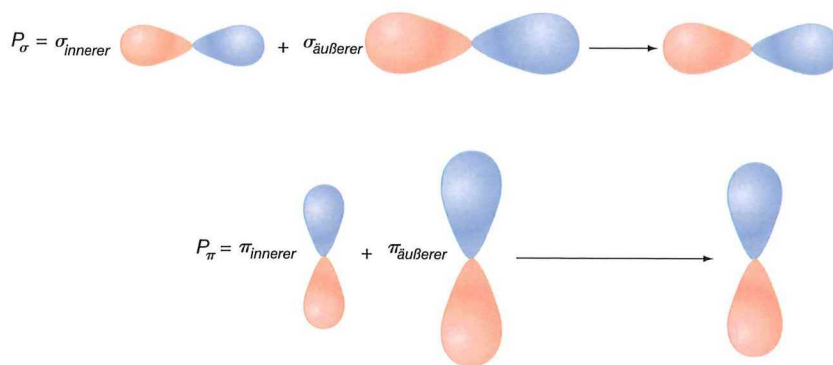


Abbildung 27.14: Im Li-Basissatz müssen $2p$ -Orbitale enthalten sein, um Rückbindungen zu erlauben.

27.7.2 Split-Valence-Basissätze

Dem ersten Defizit eines Minimalbasissatzes, der Begünstigung von Atomen mit kugelförmiger Umgebung, kann durch die Betrachtung von zwei Sätzen von Valenz-Basisfunktionen – einem inneren Satz,

Abbildung 27.15: Ein Split-Valence-Basissatz ermöglicht eine nicht sphärische Elektronenverteilung um ein Atom.



der enger zusammengezogen ist, und einem äußeren, diffuseren Satz – begegnet werden. Das iterative Verfahren, das zur Lösung der Roothaan-Hall-Gleichungen führt, passt die jeweiligen Anteile für jede der drei kartesischen Richtungen unabhängig voneinander über eine individuelle Bestimmung der Molekülorbital-Koeffizienten an. Die zur Bildung eines Molekülorbitals für eine σ -Bindung geeignete Linearkombination kann z. B., wie in ► Abbildung 27.15 gezeigt, einen großen Koeffizienten (σ_{innerer}) für die innere Basisfunktion (in σ -Richtung) und einen kleinen Koeffizienten ($\sigma_{\text{äußerer}}$) für die äußere Basisfunktion erfordern, während die für eine π -Bindung geeignete Linearkombination einen kleinen Koeffizienten (π_{innerer}) für die innere Basisfunktion und einen großen Koeffizienten ($\pi_{\text{äußerer}}$) für die äußere Basisfunktion erfordert. Dadurch, dass die drei kartesischen Richtungen unabhängig voneinander betrachtet werden, kann sich ein nicht kugelsymmetrisches Atom (im Molekül) ergeben.

In einem **Split-Valence-Basissatz** werden innere Atomorbitale durch einen Funktionssatz und Valenzatomorbitale durch zwei Funktionssätze $1s$, $2s^i$, $2p_x^i$, $2p_y^i$, $2p_z^i$, $2s^o$, $2p_x^o$, $2p_y^o$, $2p_z^o$ für Lithium bis Neon und $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3s^i$, $3p_x^i$, $3p_y^i$, $3p_z^i$, $3s^o$, $3p_x^o$, $3p_y^o$, $3p_z^o$ für Natrium bis Argon repräsentiert. Beachten Sie, dass auch die $2s$ -($3s$ -)Valenzfunktionen in innere und äußere Bestandteile aufgeteilt sind und dass Wasserstoffatome auch durch innere und äußere $1s$ -Valenzfunktionen repräsentiert werden. Zwei der einfachsten Split-Valence-Basissätze sind die Basissätze 3-21G und 6-31G. Jedes innere Atomorbital im 3-21G-Basissatz wird in drei Gaußfunktionen entwickelt, während die Basisfunktionen der inneren und äußeren Bestandteile der Valenzatom-

orbitale in je zwei bzw. eine Gaußfunktion entwickelt werden. Die 6-31G-Basissätze sind ähnlich aufgebaut. Die inneren Orbitale werden durch sechs Gaußfunktionen und die Valenzorbitale durch drei bzw. eine Gaußkomponente(n) repräsentiert. Die Entwicklungskoeffizienten und Gaußexponenten der 3-21G- und 6-31G-Basissätze wurden durch eine Minimierung der Hartree-Fock-Energien in den atomaren Grundzuständen bestimmt.

27.7.3 Polarisationsbasissätze

Das zweite Defizit eines Minimalbasissatzes (oder eines Split-Valence-Basissatzes) besteht darin, dass die Basisfunktionen ihren Ursprung in den Atomen und nicht auch zwischen diesen haben können. Diesem Defizit kann begegnet werden, indem man bei Hauptgruppenelementen (mit s - und p -Valenzorbitalen) d -Funktionen und (optional) bei Wasserstoff (mit s -Valenzelektronen) p -Funktionen einsetzt. Dadurch kann, wie in ► Abbildung 27.16 gezeigt, die Elektronenverteilung vom Ort des Kerns entfernt werden.

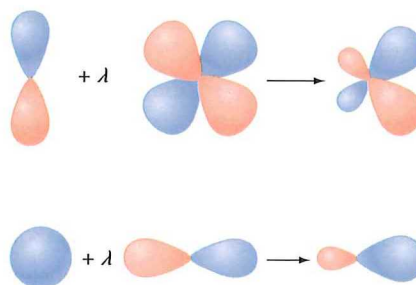


Abbildung 27.16: Polarisationsfunktionen verschieben das Zentrum der Elektronenverteilung in Richtung der Bindung zwischen den Atomen.

Polarisationsfunktionen kann man entweder als Hybridorbitale (z. B. *pd*- und *sp*-Hybride) oder alternativ als eine Entwicklung einer Funktion in eine Taylorreihe (*d*-Funktionen sind die ersten Ableitungen der *p*-Funktionen und *p*-Funktionen sind die ersten Ableitungen der *s*-Funktionen) betrachten. Obwohl die erste Denkweise Chemikern recht vertraut ist (Pauling-Hybride), bietet die zweite Denkweise den Vorteil einer weiteren Verbesserungsmöglichkeit, weil man weiß, wie eine solche Reihe durch Hinzufügen einer zweiten, dritten und weiteren Ableitungen weiter entwickelt werden kann.

Einer der einfachsten Polarisationsbasissätze ist $6-31G^*$, den man aus dem $6-31G$ -Basissatz durch Hinzufügen eines Satzes von *d*-Polarisationsfunktionen mit einer einzelnen Gaußfunktion für jedes schwere (nicht Wasserstoff-)Atom erhält. Im Fall des $6-31G^*$ -Basissatzes wird ein Satz von sechs Gaußfunktionen zweiter Ordnung hinzugefügt. Die Gaußexponenten werden so ausgewählt, dass die Energie für repräsentative Moleküle minimiert ist. Die Polarisation des *s*-Orbitals in Wasserstoffatomen ist für eine korrekte Beschreibung der Bindung vieler Systeme (insbesondere der Systeme, in denen Wasserstoff ein Brückenatom ist) notwendig. Der Basissatz $6-31G^{**}$ ist mit dem Basissatz $6-31G^*$ mit Ausnahme einer *p*-Polarisationsfunktion für Wasserstoff identisch.

27.7.4 Basissätze mit diffusen Funktionen

Berechnungen, die Anionen einschließen, z. B. die Berechnung der absoluten Acidität, Berechnungen von Molekülen in angeregten Zuständen und von UV-Absorptionsspektren, werfen häufig besondere Probleme auf. Das ergibt sich daraus, dass bei solchen Spezies die Elektronen mit der höchsten Energie nur schwach mit bestimmten Atomen (oder Atompaaren) verbunden sind. In diesen Fällen müssen die Basissätze bei schweren (nicht Wasserstoff-) Atomen eventuell durch **diffuse Funktionen** wie diffuse *s*- und *p*-Funktionen ergänzt werden (dies wird durch ein Plus-Zeichen wie in $6-31+G^*$ und $6-31+G^{**}$ ausgedrückt). Es kann auch vorteilhaft sein, Wasserstoffe mit diffusen *s*-Funktionen zu versehen (dies

wird durch zwei Plus-Zeichen wie in $6-31++G^*$ und $6-31++G^{**}$ ausgedrückt).

Die Wahl eines theoretischen Modells

27.8

Mittlerweile sollte es dem Leser ersichtlich sein, dass viele verschiedene Modelle verfügbar sind, die für eine Beschreibung von Molekülgeometrien, Reaktionsenergien und weiteren Eigenschaften eingesetzt werden können. Alle Modelle ergeben sich letztlich aus der elektronischen Schrödingergleichung. Sie unterscheiden sich voneinander in der Art und Weise, wie die Elektronenkorrelation berücksichtigt wird, und in der Natur ihres atomaren Basissatzes. Jede unterschiedliche Kombination (jedes theoretische Modell) führt zu einem System mit eigener Charakteristik (einer Modellchemie).

Hartree-Fock-Modelle können dabei in der Hinsicht als Stammmodell angesehen werden, als dass sie die Elektronenkorrelation in der einfachstmöglichen Weise, nämlich durch einen Ersatz der unmittelbaren Elektron-Elektron-Wechselwirkungen durch Durchschnittswchselwirkungen berücksichtigen. Trotz ihrer Einfachheit haben sich Hartree-Fock-Modelle in vielen verschiedenen Situationen bewährt und bleiben eine Hauptstütze in der Computerchemie.

Wie zuvor diskutiert, können **Korrelationsmodelle** grob in zwei Kategorien unterteilt werden: Dichtefunktionalmodelle mit einem expliziten empirischen Term im Hamiltonoperator, durch den die Elektronenwechselwirkung berücksichtigt wird, sowie Konfigurationswechselwirkungs- und Møller-Plesset-Modelle, die, ausgehend von der Hartree-Fock-Beschreibung, die Wellenfunktionen des Grundzustands und verschiedener angeregter Zustände optimal miteinander kombinieren. Jedes dieser Modelle hat seine eigenen Besonderheiten.

Natürlich ist kein einzelnes theoretisches Modell für alle denkbaren Anwendungen ideal geeignet. Es wurden große Anstrengungen unternommen, um die Grenzen der verschiedenen Modelle sowie ihre Vor- und Nachteile auszuloten. Einfach lässt sich zusammenfassen, dass der Erfolg eines Modells von

seiner Fähigkeit abhängt, (experimentelle) Daten beständig zu reproduzieren. Das setzt voraus, dass verlässliche experimentelle Daten vorhanden sind bzw. dass zumindest die Fehler der vorhandenen Daten quantifiziert worden sind. Dabei werden Daten über die Geometrie und die Konformationen (Form) stabiler Moleküle, der Enthalpie von chemischen Reaktionen (Thermodynamik) und über Eigenschaften wie Schwingungsfrequenzen (Infrarotspektren) und Dipolmomente betrachtet. Quantenmechanische Modelle können ebenfalls auf hochenergetische Moleküle (reaktive Zwischenstufen), für die verlässliche experimentelle Daten nur schwer gewonnen werden können, oder auf Übergangszustände von Reaktionen, die nicht beobachtet oder charakterisiert werden können, angewendet werden. Obwohl keine experimentell ermittelten Strukturen von Übergangszuständen zur Verfügung stehen, die mit den Ergebnissen von Berechnungen verglichen werden könnten, ist es möglich, durch die Interpretation von experimentell ermittelten kinetischen Daten Informationen über Aktivierungsenergien zu erhalten. Alternativ können Geometrien von Übergangszuständen auch mit den Ergebnissen quantenchemischer Berechnungen der umfassendsten Modelle verglichen werden.

Der Erfolg quantenchemischer Modelle hängt vom betrachteten System ab. Verschiedene Eigenschaften und sicherlich verschiedene Probleme erfordern ein unterschiedliches Konfidenzintervall, um tatsächlich von Nutzen zu sein. Ein Modell muss nicht nur Berechnungen korrekt durchführen, sondern es muss auch für ein bestimmtes Problem praktisch einsetzbar sein. Die Natur und die Größe des Systems müssen dabei ebenso berücksichtigt werden wie die verfügbaren Rechenkapazitäten und die Erfahrung und Geduld des Anwenders. Praktisch verwendete Modelle besitzen normalerweise eine Gemeinsamkeit: Sie sind mit großer Wahrscheinlichkeit nicht das am besten geeignete Verfahren für die Bearbeitung eines Problems. Fast immer muss bei der Auswahl eines Modells ein Kompromiss eingegangen werden.

Seltsamerweise ist das Hauptproblem bei der Auswahl eines Computermodells für chemische Untersuchungen meist nicht das Fehlen eines geeig-

neten Modells, sondern eher ein Zuviel an Modellen. Es gibt einfach zu viele Auswahlmöglichkeiten. In diesem Sinne werden wir im Folgenden nur noch vier verschiedene theoretische Modelle betrachten: zwei Hartree-Fock-Modelle mit einem 3-21G-Split-Valence- oder einem 6-31G*-Polarisationsbasissatz, das Dichtefunktionalmodell B3LYP/6-31G* und das Modell MP2/6-31G*. Obwohl jedes dieser Modelle routinemäßig auf Moleküle von beträchtlicher Größe angewendet werden kann, unterscheiden sie sich in der benötigten Rechenzeit um zwei Größenordnungen. Deshalb ist es wichtig zu wissen, in welchen Fällen die weniger zeitintensiven Modelle zufrieden stellende Ergebnisse liefern und in welchen Fällen die zeitintensiven Modelle gebraucht werden. Beachten Sie, dass, auch wenn diese Modelle sich für eine große Anzahl chemischer Probleme bewährt haben, einige Probleme umfangreichere (und damit genauere und zeitintensivere) Modelle erfordern.

Es ist schwierig, die insgesamt benötigte Rechenzeit zu quantifizieren, weil diese nicht nur vom spezifischen System und der betrachteten Aufgabe, sondern ebenso von der Qualität des eingesetzten Computerprogramms und der Erfahrung des Anwenders abhängt. Bei organischen Molekülen mittlerer Größe (ca. 10 Nicht-Wasserstoffatome) können wir bei den Modellen HF/6-31G*, B3LYP/6-31G* und MP2/6-31G* von einem Verhältnis der insgesamt benötigten Rechenzeit von ungefähr 1 : 1,5 : 10 ausgehen. Das Modell HF/3-21G wird ungefähr ein Drittel bis die Hälfte der Rechenzeit des entsprechenden Modells HF/6-31G* benötigen, während die Rechenzeiten der Hartree-Fock-Modelle und der Modelle B3LYP und MP2 bei Basissätzen größer als 6-31G* ungefähr mit der dritten (HF und B3LYP) bzw. mit der fünften (MP2) Potenz der Gesamtzahl der Basisfunktionen ansteigen. Geometrieoptimierungen und Frequenzberechnungen sind typischerweise um eine Größenordnung zeitintensiver als Energieberechnungen und das Verhältnis steigt mit zunehmender Komplexität (Anzahl der unabhängigen geometrischen Variablen) des Systems an. Geometrieoptimierungen von Übergangszuständen sind in den meisten Fällen sogar noch zeitintensiver als Geometrieoptimierungen im Gleichgewicht, weil der Ausgangswert der Geometrie nur schlecht abgeschätzt werden kann.

Tabelle 27.9

Bindungslängen in Kohlenwasserstoffen (Å)

Bindung	Kohlenwasserstoff	Hartree-Fock		B3LYP	MP2	Experiment
		3-21G	6-31G*	6-31G*	6-31G*	
C—C	But-1-in-3-en	1,432	1,439	1,424	1,429	1,431
	Propin	1,466	1,468	1,461	1,463	1,459
	1,3-Butadien	1,479	1,467	1,458	1,458	1,483
	Propen	1,510	1,503	1,502	1,499	1,501
	Cyclopropan	1,513	1,497	1,509	1,504	1,510
	Propan	1,541	1,528	1,532	1,526	1,526
	Cyclobutan	1,543	1,548	1,553	1,545	1,548
C=C	Cyclopropen	1,282	1,276	1,295	1,303	1,300
	Allen	1,292	1,296	1,307	1,313	1,308
	Propen	1,316	1,318	1,333	1,338	1,318
	Cyclobuten	1,326	1,322	1,341	1,347	1,332
	But-1-in-en	1,320	1,322	1,341	1,344	1,341
	1,3 Butadien	1,320	1,323	1,340	1,344	1,345
	Cyclopentadien	1,329	1,329	1,349	1,354	1,345
Mittlerer absoluter Fehler		0,011	0,011	0,006	0,007	—

In den folgenden Abschnitten werden nur einige wenige Eigenschaften rechnerisch untersucht: Gleichgewichtsbindungsängen, Reaktionsenergien, Energiedifferenzen verschiedener Konformere und Dipolmomente. Bei diesen Eigenschaften gibt es nur wenige Vergleichsmöglichkeiten mit experimentellen Ergebnissen, jedoch ausreichend viele, um aussagefähige Tendenzen erkennen zu können.

27.8.1 Gleichgewichtsbindungsängen

Tabelle 27.9 zeigt einen Vergleich berechneter und experimentell ermittelter Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsängen in Kohlenwasserstoffen. Während die Fehler bei Messungen von Bindungsängen typischerweise in der Größenordnung von $\pm 0,02$ Å lie-

gen, sind die hier gezeigten experimentellen Daten für Kohlenwasserstoffe und andere kleine Moleküle genauer, d. h. ein Vergleich mit berechneten Ergebnissen im Bereich $0,01$ Å ist signifikant. Im Hinblick auf den mittleren absoluten Fehler liefern alle vier Modelle bemerkenswert genaue Ergebnisse. Die Modelle B3LYP/6-31G* und MP2/6-31G* führen zu besseren Ergebnissen als die beiden Hartree-Fock-Modelle, was in erster Linie an einem abschätzbaren systematischen Fehler bei der Bestimmung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung liegt. Mit einer Ausnahme sind die mit Hilfe der Hartree-Fock-Modelle berechneten Doppelbindungsängen kürzer als die experimentellen Abstände. Das ist leicht zu erklären. Die Betrachtung der Elektronenkorrelation (z. B. im Modell MP2) beinhaltet die Anre-

Tabelle 27.10

Bindungslängen in Molekülen mit Heteroatomen (Å)

Bindung	Kohlenwasserstoff	Hartree-Fock		B3LYP	MP2	Experiment
		3-21G	6-31G*	6-31G*	6-31G*	
C—N	Formamid	1,351	1,349	1,362	1,362	1,376
	Methylisocyanid	1,432	1,421	1,420	1,426	1,424
	Trimethylamin	1,471	1,445	1,456	1,455	1,451
	Aziridin	1,490	1,448	1,473	1,474	1,475
	Nitromethan	1,497	1,481	1,499	1,488	1,489
C—O	Ameisensäure	1,350	1,323	1,347	1,352	1,343
	Furan	1,377	1,344	1,364	1,367	1,362
	Dimethylether	1,435	1,392	1,410	1,416	1,410
	Oxiran	1,470	1,401	1,430	1,439	1,436
	Mittlerer absoluter Fehler	0,017	0,018	0,005	0,005	—

gung von Elektronen aus besetzten Molekülorbitalen (der Hartree-Fock-Wellenfunktion) in unbesetzte Molekülorbitale. Weil besetzte Molekülorbitale (im Allgemeinen) bindende und unbesetzte Molekül-

orbitale (im Allgemeinen) antibindenden Charakter haben, sollte, wie in ► Abbildung 27.17 gezeigt, jede Anregung zu einer Schwächung (Verlängerung) der Bindung führen. Das wiederum bedeutet, dass die Bindungslängen des Hartree-Fock-Limits notwendigerweise kürzer als die jeweils exakten Werte sind. Offensichtlich befinden sich die Hartree-Fock-Modelle mit den Basissätzen 3-21G und 6-31G* nahe genug an diesem Limit, um ein solches Verhalten beobachten zu können.

In Übereinstimmung mit dieser Interpretation weisen die Doppelbindungen der Modelle B3LYP/6-31G* und MP2/6-31G* keinen systematischen Fehler auf. Unter diesen treten Werte auf, die sowohl kleiner als auch größer als die experimentellen Werte sind.

Ähnliche Überlegungen können auch für CN- und CO-Bindungslängen angestellt werden (Tabelle 27.10). Im Hinblick auf den mittleren absoluten Fehler ist die Leistungsfähigkeit der Modelle B3LYP/6-31G* und MP2/6-31G* mit der Leistungsfähigkeit der Modelle bei der Berechnung von CC-Bindungen

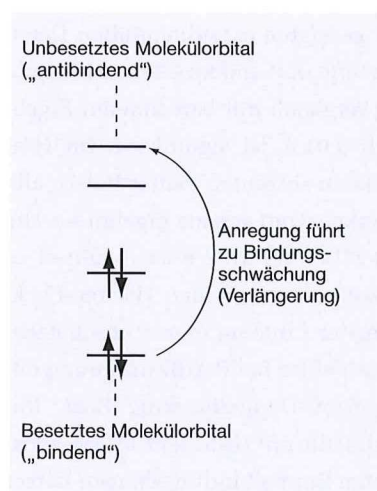


Abbildung 27.17: Die Anregung von Elektronen in unbesetzte Orbitale verringert die Bindungsstärke und führt zu einer Vergrößerung des Bindungsabstands.

in Kohlenwasserstoffen vergleichbar, die beiden Hartree-Fock-Modelle schneiden jedoch schlechter ab. Beachten Sie, dass, obwohl die Bindungslängen des Modells HF/6-31G* in Übereinstimmung mit dem bei Kohlenwasserstoffen gefundenen Bild durchgehend kleiner als die gemessenen Werte sind, die Bindungslängen des Modells HF/3-21G einen solchen Trend nicht aufweisen. Es scheint, dass der Basissatz 3-21G in diesem Fall nicht groß genug ist, um das Hartree-Fock-Limit zu erreichen. Die meisten Bindungslängen der Modelle B3LYP/6-31G* und MP2/6-31G* sind tatsächlich etwas größer als die experimentell ermittelten Abstände. (Die CN-Bindungslänge in Formamid ist die einzige bemerkenswerte Ausnahme.) Die vergrößerte Bindungslänge im Vergleich zum entsprechenden Hartree-Fock-Modell (Basissatz 6-31G*) ist eine direkte Folge der Berücksichtigung der Elektronenkorrelation.

Wenn man die Ergebnisse zusammenfasst, liefern alle vier Modelle plausible Werte für die Gleichgewichtsbindungsängen. Eine ähnliche Bewertung trifft auch auf die Bindungswinkel und im Allgemeinen auf die Strukturen größerer Moleküle zu.

27.8.2 Ermittlung von Gleichgewichtsgeometrien

Wie wir zu Beginn dieses Kapitels festgestellt haben, entspricht eine Gleichgewichtsstruktur einem Punkt auf einer multidimensionalen Potenzialhyperfläche, an dem die ersten Ableitungen nach den einzelnen geometrischen Koordinaten null sind und an dem die Diagonalmatrix der zweiten Ableitungen nur positive Elemente hat. Das bedeutet, dass die Gleichgewichtsstruktur dem Tiefpunkt einer Senke in der Potenzialhyperfläche entspricht.

Nicht alle Gleichgewichtsstrukturen entsprechen (kinetisch) stabilen Molekülen, d. h. nicht alle Gleichgewichtsstrukturen entsprechen nachweisbaren (oder gar charakterisierbaren) Molekülen. Stabilität setzt auch voraus, dass die Senke tief genug ist, um eine Transformation des Moleküls in andere Moleküle zu verhindern. Gleichgewichtsstrukturen, die auf jeden Fall existieren müssen, jedoch nicht einfach detektiert werden können, werden allgemein als **reaktive Intermediate** bezeichnet.

Eine Geometrieoptimierung garantiert nicht, dass die erhaltene Geometrie eine niedrigere Energie als jede andere Geometrie derselben Summenformel hat. Durch diese kann nur sichergestellt werden, dass die Geometrie einem lokalen Minimum entspricht, d. h. man erhält eine Geometrie, die eine niedrigere Energie als jede ähnliche Geometrie hat. Die resultierende Struktur muss jedoch nicht die Struktur mit der niedrigsten Energie des Moleküls überhaupt sein. Es kann weitere lokale Minima geben, deren Energien tatsächlich niedriger sind, und die durch energetisch niedrige Umwandlungen wie Rotationen um Einfachbindungen oder Umklappmechanismen von Ringen erreicht werden. Die Moleküle eines vollständigen Satzes lokaler Minima werden als **Konformere** bezeichnet. Das Auffinden des Konformers der niedrigsten Energie sowie des globalen Minimums erfordert, wie in Abschnitt 27.8.6 diskutiert wird, wiederholte Geometrieoptimierungen, die von verschiedenen Ursprungsgeometrien ausgehen.

Das Auffinden einer Gleichgewichtsstruktur ist nicht so schwierig, wie es auf den ersten Blick erscheint. Zum einen haben Chemiker eine große Erfahrung darin, wie Moleküle aussehen, und können für gewöhnlich eine hervorragende Ausgangsstruktur angeben. Zum anderen stellt die Optimierung auf ein Minimum eine wichtige Aufgabe in vielen Bereichen der Wissenschaften und Ingenieurwissenschaften dar, so dass zur Durchführung dieser Aufgabe sehr gute Algorithmen existieren.

Die Geometrieoptimierung ist ein iterativer Vorgang. Die Energie und ihre ersten Ableitungen nach allen geometrischen Koordinaten werden für die Ausgangsstruktur berechnet und diese Informationen anschließend für den Entwurf einer neuen Geometrie verwendet. Der Vorgang muss fortgesetzt werden, bis die niedrigste Energie bzw. die optimierte Geometrie gefunden wurde. Eine Geometrie muss drei Kriterien erfüllen, bevor sie als optimiert gilt. Erstens dürfen weitere Geometrieänderungen die Energie nur noch um einen bestimmten (kleinen) Betrag verringern. Zweitens muss der Energiegradient (die erste Ableitung der Energie nach den geometrischen Störungen) nahe bei null liegen. Drittens dürfen folgende Iterationen die geometrischen Para-

meter um nicht mehr als einen bestimmten (kleinen) Betrag verändern.

Prinzipiell muss eine Geometrieoptimierung bei nicht vorhandener Symmetrie zu einem lokalen Energieminimum führen. Auf der anderen Seite kann eine vorhandene Symmetrie des Systems dazu führen, dass die ermittelte Geometrie kein Energieminimum darstellt. Die konservativste Taktik besteht immer darin, die Geometrie in Abwesenheit von Symmetrien zu ermitteln. Wenn das nicht praktikabel ist und wenn es irgendwelche Zweifel daran geben sollte, dass die symmetrische Struktur ein Energieminimum darstellt, kann man zur Überprüfung der ermittelten Geometrie die Schwingungsfrequenzen der endgültigen (optimierten) Geometrie ermitteln. Diese sollten nur aus reellen Zahlen bestehen. Das Auftauchen einer imaginären Frequenz bedeutet, dass die entsprechende Koordinate kein lokales Energieminimum darstellt.

27.8.3 Reaktionsenergien

Vergleiche von Reaktionsenergien können in drei Untergruppen unterteilt werden: Bindungsdissoziationsenergien, Energien von Reaktionen zwischen strukturellen Isomeren und relative Protonenaffinitäten. Bindungsspaltungsreaktionen sind mit den größten Veränderungen verbunden, weil sie zu einer Änderung der Anzahl der Elektronenpaare führen. Bei strukturellen Isomeren wird die Anzahl der Elektronenpaare beibehalten, die Bindungsarten ändern sich jedoch. Relative Protonenaffinitäten sind mit der geringsten Störung des Moleküls verbunden. Die Anzahl der chemischen Bindungen wird beibehalten und die molekulare Umgebung nur geringfügig verändert.

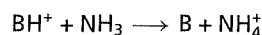
In Tabelle 27.11 ist ein Vergleich von homolytischen Bindungsdissoziationsenergien auf Basis von Berechnungen und experimentellen thermochemischen Daten aufgeführt. Hartree-Fock-Modelle mit den Basissätzen 3-21G und 6-31G* liefern dabei wie die in Abschnitt 27.4.1 diskutierten Hartree-Fock-Modelle für den Grenzfall des unendlichen Basissatzes (Hartree-Fock-Limit) sehr schlechte Ergebnisse. Die Bindungsenergien sind viel zu klein, was aus der Tatsache folgt, dass die Korrelationsenergie der

erhaltenen Radikale insgesamt kleiner ist als die des Reaktanten, der über eine höhere Anzahl Elektronenpaare verfügt. Die Modelle B3LYP/6-31G* und insbesondere MP2/6-31G* schneiden erheblich besser ab (die Ergebnisse des MP2-Modells liegen deutlich innerhalb der experimentellen Fehlerbalken).

„Welches ist das stabilste der möglichen strukturellen Isomere?“ und „Wie groß sind die relativen Energien der anderen möglichen Isomere?“, sind ohne Zweifel zwei der am häufigsten gestellten Fragen der Thermochemie. Eine für den Erfolg eines Modells wesentliche Fähigkeit besteht darin, das Isomer mit der niedrigsten Energie zu ermitteln und zudem wenigstens die energetische Reihenfolge der Isomere höherer Energien angeben zu können. In Tabelle 27.12 sind einige Vergleiche dieser Art aufgeführt.

Drei der vier Modelle liefern im Hinblick auf den mittleren absoluten Fehler ähnliche Ergebnisse. Das Modell HF/3-21G schneidet wesentlich schlechter ab. Kein Modell wäre jedoch als nützlicher und verlässlicher Ersatz von experimentellen Daten (< 5 kJ/mol) geeignet. Ein detaillierter Vergleich deckt die Schwächen der Modelle auf. Hartree-Fock-Modelle benachteiligen z. B. durchgehend kleine Ringstrukturen gegenüber ihren ungesättigten zyklischen Isomeren. Das trifft grundsätzlich (wenn auch mit einem viel geringeren Fehler) auch auf das Modell B3LYP/6-31G* zu, nicht jedoch auf das Modell MP2/6-31G*, das überwiegend ein gegenteiliges Verhalten aufweist.

Im letzten Vergleich (Tabelle 27.13) werden Protonenaffinitäten mehrerer Stickstoffbasen verglichen, wobei Methylamin als Standard betrachtet wird:



Dieser Vergleich ist wichtig, nicht nur, weil die Protonenaffinität (Basizität) eine wichtige Eigenschaft an sich ist, sondern weil diese Eigenschaft stellvertretend für Vergleiche vieler Eigenschaften in Gruppen verwandter Verbindungen steht. Die experimentellen Daten wurden aus Gleichgewichtsmessungen in der Gasphase gewonnen und haben eine Genauigkeit von ± 4 kJ/mol. Im Hinblick auf den mittleren absoluten Fehler liefern alle Modelle über einen bemerkenswerten Bereich experimentel-

Tabelle 27.11

Homolytische Bindungsdissoziationsenergien (kJ/mol)

Bindungsspaltungsreaktion	Hartree-Fock		B3LYP	MP2	Experiment
	3-21G	6-31G*	6-31G*	6-31G*	
$\text{CH}_3\text{—CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 \bullet + \text{CH}_3 \bullet$	285	293	406	414	406
$\text{CH}_3\text{—NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3 \bullet + \text{NH}_2 \bullet$	247	243	372	385	389
$\text{CH}_3\text{—OH} \rightarrow \text{CH}_3 \bullet + \text{OH} \bullet$	222	247	402	410	410
$\text{CH}_3\text{—F} \rightarrow \text{CH}_3 \bullet + \text{F} \bullet$	247	289	473	473	477
$\text{NH}_2\text{—NH}_2 \rightarrow \text{NH}_2 \bullet + \text{NH}_2 \bullet$	155	142	293	305	305
$\text{HO—OH} \rightarrow \text{OH} \bullet + \text{OH} \bullet$	13	0	226	230	230
$\text{F—F} \rightarrow \text{F} \bullet + \text{F} \bullet$	-121	-138	176	159	159
Mittlerer absoluter Fehler	190	186	9	2	—

Tabelle 27.12

Relative Energien (Spalte 1 – Spalte 2) von Strukturisomeren (kJ/mol)

Formel (Referenz)	Isomer	Hartree-Fock		B3LYP	MP2	Experiment
		3-21G	6-31G*	6-31G*	6-31G*	
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ (Acetonitril)	Methylisocyanid	88	100	113	121	88
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (Acetaldehyd)	Oxiran	142	130	117	113	113
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (Essigsäure)	Methylformiat	54	54	50	59	75
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (Ethanol)	Dimethylether	25	29	21	38	50
C_3H_4 (Propin)	Allen	13	8	-13	21	4
	Cyclopropen	167	109	92	96	92
C_3H_6 (Propen)	Cyclopropan	59	33	33	17	29
C_4H_6 (1,3-Butadien)	2-Butin	17	29	33	17	38
	Cyclobutan	75	54	50	33	46
	Bicyclo[1,1,0]Butan	192	126	117	88	109
Mittlerer absoluter Fehler		32	13	12	15	—

Tabelle 27.13

Protonenaffinitäten von Stickstoffbasen relativ zu der Protonenaffinität von Methylamin (kJ/mol)

Base	Hartree-Fock		B3LYP	MP2	Experiment
	3-21G	6-31G*	6-31G*	6-31G*	
Ammoniak	-42	-46	-42	-42	-38
Anilin	-38	-17	-21	-13	-10
Methylamin	0	0	0	0	0
Dimethylamin	29	29	25	25	27
Pyridin	17	29	25	13	29
Trimethylamin	46	46	38	38	46
Diazabicyclooctan	67	71	59	54	60
Quinuclidin	79	84	75	71	75
Mittlerer absoluter Fehler	8	5	4	6	—

ler Protonenaffinitäten ähnliche und zufrieden stellende Ergebnisse. Das Modell HF/3-21G schneidet dabei aufgrund seiner Unterschätzung der Protonenaffinitäten von Anilin und Pyridin eindeutig am schlechtesten ab.

27.8.4 Energien, Enthalpien und Gibbs-Energien

In quantenchemischen Berechnungen wird die Thermochemie von Reaktionen erhalten, indem man die Energien von Reaktant- und Produktmolekülen bei 0 K vergleicht. Zudem wird die Restenergie der Schwingung (die in Abschnitt 18.1 betrachtete sogenannte Nullpunktenergie) vernachlässigt. Auf der anderen Seite basieren experimentelle thermochemische Vergleiche normalerweise auf den Enthalpien oder Gibbs-Energien von einem Mol realer (schwingender) Moleküle bei einer endlichen Temperatur (üblicherweise 298,15 K). Der Zusammenhang zwischen den verschiedenen Größen hängt von der Masse, den Gleichgewichtsgeometrien und

den Schwingungsfrequenzen der verschiedenen Moleküle der Reaktion ab. Die Berechnung der thermodynamischen Größen ist unkompliziert, benötigt jedoch, weil Frequenzen ermittelt werden müssen, eine erhebliche Rechenzeit und wird nur durchgeführt, wenn es notwendig ist.

Wir beginnen unsere Betrachtung mit zwei uns vertrauten thermodynamischen Beziehungen:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \approx \Delta U$$

In diesen Gleichungen ist G die Gibbs-Energie, H die Enthalpie, S die Entropie und U die innere Energie. T , p und V stehen für Temperatur, Druck und Volumen. In den meisten Fällen kann der Ausdruck $\Delta(pV)$ vernachlässigt werden, d. h. bei 0 K gilt $\Delta U = \Delta H$. Um ΔG zu erhalten, sind drei Schritte erforderlich. In den ersten beiden wird die Beziehung zwischen der quantenmechanischen Energie bei 0 K und der inneren Energie bei 298 K hergestellt. Im dritten Schritt wird die Entropie berechnet.

1. **Korrektur der inneren Energie bei endlichen Temperaturen.** Die Änderung der inneren Energie bei einer Erhöhung der Temperatur von 0 K auf eine endliche Temperatur T ist gegeben durch

$$\begin{aligned}\Delta U(T) &= \Delta U_{\text{trans}}(T) + \Delta U_{\text{rot}}(T) + \Delta U_{\text{vib}}(T) \\ \Delta U_{\text{trans}}(T) &= \frac{3}{2} RT \\ \Delta U_{\text{rot}}(T) &= \frac{3}{2} RT \quad (RT \text{ für ein lineares Molekül}) \\ \Delta U_{\text{vib}}(T) &= U_{\text{vib}}(T) - U_{\text{vib}}(0 \text{ K}) \\ &= N_A \sum_i^{\text{Schwingungs-}} \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1}\end{aligned}$$

In diesen Gleichungen sind die ν_i die Schwingungsfrequenzen, N_A ist die Avogadrozahl und R , k und h stehen für die Gaskonstante, die Boltzmann-Konstante und die Planck'sche Konstante.

2. **Korrektur der Nullpunktenergie der Schwingung.** Die Nullpunktenergie der Schwingung $U_{\text{vib}}(0)$ ist für n mol eines Moleküls bei 0 K gegeben durch

$$U_{\text{vib}}(0) = nN_A E_{\text{Nullpunkt}} = \frac{1}{2} nN_A \sum_i^{\text{Schwingungs-}} h\nu_i$$

Dabei ist N_A die Avogadrozahl. Auch bei dieser Berechnung müssen die Schwingungsfrequenzen bekannt sein.

3. **Entropie.** Die absolute Entropie S von n mol eines Moleküls kann als Summe von folgenden Ausdrücken geschrieben werden:

$$\begin{aligned}S &= S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{el}} + nR [\ln(nN_A) - 1] \\ S_{\text{trans}} &= nR \left[\frac{3}{2} + \ln \left(\left(\frac{nRT}{P} \right) \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right) \right] \\ S_{\text{rot}} &= nR \left[\frac{3}{2} + \ln \left(\left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \right) \left(\frac{1}{\beta hcB_A} \right)^{1/2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times \left(\frac{1}{\beta hcB_B} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\beta hcB_C} \right)^{1/2} \right) \right] \\ S_{\text{vib}} &= nR \sum_i^{\text{Schwingungs-}} \left[\left(\frac{\mu_i}{e^{\mu_i} - 1} \right) + \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\mu_i}} \right) \right] \\ S_{\text{el}} &= nR \ln g_0\end{aligned}$$

In dieser Gleichung ist m die Molekülmasse, B_i die Rotationskonstante, σ die Symmetriezahl und $\mu_i = h\nu_i/kT$, $\beta = 1/kT$. c ist die Lichtgeschwindigkeit und g_0 ist die Entartung des elektronischen Grundzustands (gleich eins).

Beachten Sie, dass die Molekülstruktur in die Rotationsentropie und die Schwingungsfrequenzen in die Schwingungsentropie einfließen. Die Translationsentropie gleicht sich bei einer Reaktion mit gleich bleibender Masse aus und die elektronische Entropie ist normalerweise gleich null, weil für die meisten Moleküle $g_0 = 1$ ist. Beachten Sie, dass der Ausdruck für den Schwingungsbeitrag zur Entropie gegen unendlich geht, wenn die Schwingungsfrequenz sich null annähert. Die Ursache dieses eindeutig falschen Verhaltens liegt in der zur Ableitung des Ausdrucks verwendeten Näherung des linearen harmonischen Oszillators. Unglücklicherweise tragen die Schwingungsmoden mit niedriger Frequenz am meisten zur Schwingungsentropie bei. Aus diesem Grund sind die vorstehenden Formeln bei Frequenzen kleiner als ungefähr 300 cm^{-1} nur mit Vorsicht zu verwenden. In diesen Fällen darf nicht vom klassischen Grenzfall ausgegangen werden, sondern die Molekülzustandssummen müssen in einzelnen Ausdrücken betrachtet werden.

27.8.5 Energiedifferenzen verschiedener Konformere

Bei einer Rotation um Einzelbindungen werden Rotationsisomere (Konformere) erhalten. Weil die Rotation um eine Bindung nahezu immer einen Prozess geringer Energie darstellt, können im Gleichgewicht mehrere Konformere vorliegen. n -Butan liegt z. B., wie in ► Abbildung 27.18 gezeigt, als Mischung von *anti*- und *gauche*-Konformeren vor. Das Gleiche gilt auch für Moleküle mit flexiblen Ringen. In diesen Fällen kann die Konformerumwandlung als eingeschränkte Rotation betrachtet werden.

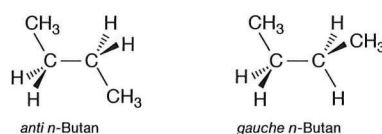


Abbildung 27.18: Strukturen der zwei Konformere von n -Butan.

Tabelle 27.14

Konformationsenergien von Kohlenwasserstoffen (kJ/mol)

Kohlenwasserstoff	Niedrigenergie-/	Hartree-Fock		B3LYP	MP2	Experiment
	Hochenergie-Konformer	3-21G	6-31G*	6-31G*	6-31G*	
<i>n</i> -Butan	<i>anti/gauche</i>	3,3	4,2	3,3	2,9	2,80
1-Buten	<i>skew/cis</i>	3,3	2,9	1,7	2,1	0,92
1,3-Butadien	<i>trans/gauche</i>	11,3	13,0	15,1	10,9	12,1
Cyclohexan	<i>Sessel/Wanne</i>	27,2	28,5	26,8	27,6	19,7 – 25,9
Methylcyclohexan	<i>äquatorial/axial</i>	7,9	9,6	8,8	7,9	7,32
<i>tert</i> -Butylcyclohexan	<i>äquatorial/axial</i>	27,2	25,5	22,2	23,4	22,6
<i>cis</i> -1,3-Dimethylcyclohexan	<i>äquatorial/axial</i>	26,4	27,2	25,1	23,8	23,0
Mittlerer absoluter Fehler		1,9	2,3	1,3	0,9	—

Die Kenntnis des Konformers mit der niedrigsten Energie und der Häufigkeit der verschiedenen Konformere im Allgemeinen ist wichtig, weil viele Eigenschaften eines Moleküls von seiner Form abhängen. Während die *gauche*-Form von *n*-Butan z. B. ein (wenn auch sehr schwach) polares Molekül ist, ist die *anti*-Form nicht polar. Der Wert des Dipolmoments einer Probe hängt also davon ab, wie groß der jeweilige Anteil der beiden Formen ist.

Über konformere Anordnungen in Festkörpern kann experimentell (mit Hilfe der Röntgenkristallographie) sehr viel ausgesagt werden. Viel weniger wissen wir dagegen über Konformere in isolierten Molekülen (in der Gasphase). Trotzdem gibt es genügend Daten, die eine grobe Beurteilung quantenchemischer Modelle zulassen. Experimentelle Daten über die Energiedifferenz zwischen Konformeren sind noch seltener. Für einige wenige, sehr einfache Systeme (mit zwei Konformeren) sind jedoch verlässliche Daten verfügbar. In Tabelle 27.14 ist ein Vergleich dieser Daten mit den Ergebnissen der Berechnungen für einige Kohlenwasserstoffe aufgeführt. Die angegebenen Werte beziehen sich dabei auf die Energiedifferenz der beiden Konformere.

Alle Modelle sind in der Lage, die Konformere des Grundzustands für alle Moleküle korrekt zu ermit-

teln. Im Hinblick auf den mittleren absoluten Fehler liefert das Modell MP2/6-31G* die beste und das Modell HF/6-31G* die schlechteste Beschreibung der Energiedifferenz der Konformere. Bei den Hartree-Fock-Modellen wird die Differenz durchgehend überschätzt (die einzige Ausnahme bildet die Energiedifferenz der *trans*- und *gauche*-Formen von 1,3-Butadien im Modell 3-21G). In einigen Fällen ist diese Überschätzung sehr groß (fast 5 kJ/mol für die Energiedifferenz der *äquatorial*- und *axial*-Formen von *tert*-Butylcyclohexan im Modell 3-21G). Korrelationsmodelle überschätzen (nicht immer) die Energiedifferenzen ebenfalls, die Fehler sind jedoch viel kleiner als die der Hartree-Fock-Modelle.

27.8.6 Ermittlung der Molekülform

Viele Moleküle können wegen der verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten von Einzelbindungen oder flexiblen Ringen in mehreren Formen vorliegen. Das Auffinden des Konformers mit der niedrigsten Energie (oder der vollständigen Gruppe aller Konformere) ist bei einfachen Molekülen wie *n*-Butan und Cyclohexan unkompliziert. Die Komplexität des Problems steigt jedoch mit zunehmender Anzahl der konformativen Freiheitsgrade auf-

grund der Vielzahl der dann möglichen Anordnungen sehr schnell an. Bei einem Molekül mit N Einfachbindungen und einer Schrittweite von $360^\circ/M$ müssen z. B. M^N Konformere untersucht werden. Das sind bei einem Molekül mit drei Einfachbindungen und einer Schrittweite von 120° ($M = 3$) 27 Konformere; bei einem Molekül mit acht Einfachbindungen müssen mehr als 6500 Konformere betrachtet werden. Es ist einleuchtend, dass nicht immer alle Möglichkeiten untersucht werden können. Bei komplexen Molekülen müssen systematische Vorgehensweisen durch Samplingmethoden ersetzt werden. Die geläufigsten Methoden sind die so genannten Monte-Carlo-Methoden (die von zufällig gewählten verschiedenen Konformeren ausgehen) und die Molekulardynamik-Techniken (in denen die Umwandlung verschiedener Konformere zeitlich verfolgt wird).

27.8.7 Alternativen zur Bindungsrotation

Die Rotation um eine Einfachbindung (einschließlich der eingeschränkten Rotation in flexiblen Ringen) ist der am häufigsten vorkommende, keinesfalls jedoch der einzige Mechanismus der Umwandlung von Konformeren. Es gibt mindestens zwei weitere Mechanismen: Die Inversion und die Pseudorotation. Inversion tritt für gewöhnlich an pyramidal aufgebauten Molekülen mit Stickstoff- oder Phosphoratom auf und verläuft über einen planaren (oder nahezu planaren) Übergangszustand. Der Verlauf einer Inversion von Ammoniak ist in ► Abbildung 27.19 beispielhaft dargestellt. Beachten Sie, dass Start- und Zielmolekül Spiegelbilder von einander sind. Wenn am Stickstoffatom drei verschiedene Gruppen gebunden sind und man das ein-same Elektronenpaar als vierte Gruppe betrachtet, hat eine Inversion die Änderung der Chiralität des Moleküls zur Folge. Die Pseudorotation, die in ► Abbildung 27.20 dargestellt ist, tritt für gewöhnlich in trigonal-bipyramidalen Molekülen mit einem Phosphoratom auf und verläuft über einen quadratisch-pyramidalen Übergangszustand. Beachten Sie, dass die Pseudorotation zu einer Vertauschung von äquatorialen und axialen Positionen am Phosphor führt.

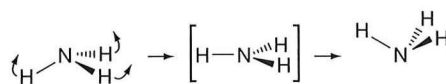


Abbildung 27.19: Die Inversion von NH_3 führt zu einem Spiegelbild des Moleküls.

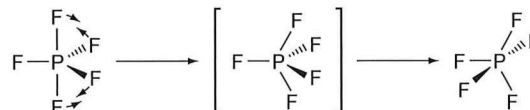


Abbildung 27.20: Bei der Pseudorotation werden die äquatorialen und die axialen Positionen des trigonal-bipyramidal umgebenen Phosphors vertauscht.

Sowohl die Inversion von pyramidalem Stickstoff als auch die Pseudorotation von trigonal-bipyramidalem Phosphor sind Prozesse sehr niedriger Energie ($< 20\text{--}30$ kJ/mol). Sie verlaufen bei 298 K im Allgemeinen sehr schnell. Auf der anderen Seite ist die Inversion am pyramidalen Phosphor schwieriger (> 100 kJ/mol) und bei 298 K gehemmt.

27.8.8 Dipolmomente

In Tabelle 27.15 werden berechnete Dipolmomente einiger zweiatomiger und kleiner mehratomiger Moleküle mit experimentellen Werten verglichen. Von den aufgeführten experimentellen Daten wird ein großes Spektrum an Molekülen abgedeckt. Dieses reicht von Kohlenmonoxid, das nahezu unpolar ist, bis zu Lithiumfluorid, das eine fast ionische Bindung aufweist. Sämtliche Modelle liefern über diesen Bereich im Allgemeinen gute Werte. Im Hinblick auf den mittleren absoluten Fehler schneidet das Modell HF/3-21G am schlechtesten und das Modell MP2/6-31G* am besten ab. Die Unterschiede zwischen den Modellen sind jedoch nur gering. Beachten Sie, dass die mit den beiden Hartree-Fock-Modellen berechneten Dipolmomente durchgehend größer als die experimentellen Werte sind. Lithiumfluorid bildet dabei die einzige Ausnahme. Das entspricht dem Verhalten des Hartree-Fock-Limits (siehe Diskussion in Abschnitt 27.4.4) und kann einfach erklärt werden. Machen Sie sich deutlich, dass bei einer Elektronenanregung aus besetzten in unbesetzte Orbitale (entweder implizit oder explizit in allen Elektronenkorrelationsmodellen) Elektronen von Orten,

Tabelle 27.15

Dipolmomente in zweiatomigen und kleinen mehratomigen Molekülen (Debye)

Molekül	Hartree-Fock		B3LYP	MP2	Experiment
	3-21G	6-31G*	6-31G*	6-31G*	
Kohlenmonoxid	0,4	0,3	0,1	0,2	0,11
Ammoniak	1,8	1,9	1,9	2,0	1,47
Fluorwasserstoff	2,2	2,0	1,9	1,9	1,82
Wasser	2,4	2,2	2,1	2,2	1,85
Methylfluorid	2,3	2,0	1,7	1,9	1,85
Formaldehyd	2,7	2,7	2,2	2,3	2,34
Cyanwasserstoff	3,0	3,2	2,9	3,0	2,99
Lithiumhydrid	6,0	6,0	5,6	5,8	5,83
Lithiumfluorid	5,8	6,2	5,6	5,9	6,28
Mittlerer absoluter Fehler	0,3	0,2	0,2	0,1	—

„wo sie sind“ (negative Regionen), zu Orten, „wo sie nicht sind“ (positive Regionen), verschoben werden (siehe ► Abbildung 27.21). In Formaldehyd wird z. B. bei der energetisch niedrigsten Anregung ein Elektron aus dem nichtbindenden freien Elektronenpaar am Sauerstoff in das π^* -Orbital verschoben, das

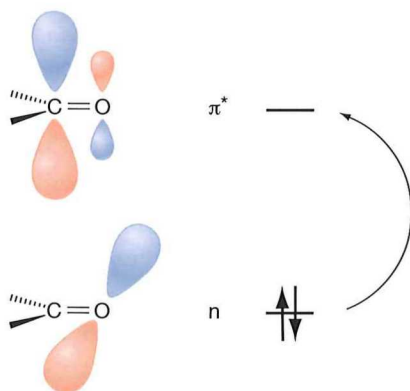


Abbildung 27.21: Die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation schließt Anregungen wie z. B. die Anregung $n \rightarrow \pi^*$ in Formaldehyd ein. Durch diese Anregung wird Ladung vom Sauerstoff zum Kohlenstoff verschoben und das Dipolmoment der Carbonylgruppe verringert.

sich größtenteils am Kohlenstoffatom befindet. Die Elektronenkorrelation führt also zu einer Reduzierung der Ladungstrennung und damit zu einem im Vergleich zum Hartree-Fock-Wert geringeren Dipolmoment. Diese Feststellung wird durch die Tatsache bestätigt, dass die Ergebnisse aus Korrelationsberechnungen (B3LYP/6-31G* und MP2/6-31G*) nicht durchweg größer als die experimentellen Werte sind.

27.8.9 Atomladungen: Wahrheit oder Legende?

Ladungen spielen im chemischen Alltag eine entscheidende Rolle. Sie sind neben Geometrien und Energien die am häufigsten nachgefragte Größe quantenchemischer Berechnungen. Ladungsverteilungen helfen Chemikern nicht nur dabei, die Struktur und Stabilität von Molekülen zu beurteilen, sondern dienen auch zur Abschätzung der chemischen Reaktionen, die diese eingehen können. Betrachten Sie z. B. die beiden Resonanzstrukturen der ► Abbil-

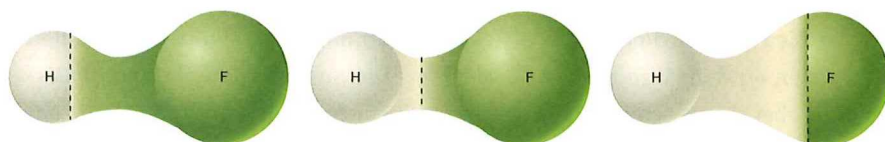


Abbildung 27.23: Drei verschiedene Möglichkeiten, die Elektronen des Fluorwasserstoffs zwischen Wasserstoff und Fluor aufzuteilen.



Abbildung 27.22: Die beiden Resonanzstrukturen des Acetations.

Abbildung 27.22, die ein Chemiker für das Acetatanion CH_3CO_2^- zeichnen würde. Diese Abbildung macht deutlich, dass die beiden CO-Bindungen äquivalent sind und bezüglich ihrer Länge zwischen einer Einzel- und einer Doppelbindung liegen sollten. Die negative Ladung ist gleichmäßig auf die beiden Sauerstoffatome verteilt. Diese beiden Beobachtungen legen nahe, dass das Acetation delokalisiert und damit besonders stabil ist.

Trotz ihrer offensichtlichen Nützlichkeit sind Atomladungen keine messbaren Eigenschaften. Auch in Berechnungen können sie nicht eindeutig bestimmt werden. Obwohl die Gesamtladung eines Moleküls (die Gesamtladung des Kerns und die Summe der Ladungen aller Elektronen) eindeutig definiert ist und die Ladungsverteilung vielleicht aus Observablen wie dem Dipolmoment abgeleitet werden könnte, ist es nicht möglich, den Atomen bestimmte Ladungen zuzuordnen. Dazu müsste man sowohl die Kernladung als auch die Ladung aller Elektronen kennen, die einem bestimmten Atom eindeutig zugeordnet wären. Sicherlich kann man davon ausgehen, dass der Beitrag des Kerns zur Gesamtladung einfach durch die Ordnungszahl eines Atoms gegeben ist. Die Aufteilung der Gesamt-

elektronenladung auf die Atome ist jedoch keineswegs so einfach. Betrachten Sie z. B. die in ► Abbildung 27.23 dargestellte Elektronenverteilung des heteronuklearen zweiatomigen Moleküls Fluorwasserstoff. Als Umriss des Moleküls ist eine Elektronendichtefläche dargestellt, die z. B. einer van der Waals-Fläche entsprechen kann und einen Großteil der Gesamtelektronendichte einschließt. In dieser Darstellung wurde die Fläche so gezeichnet, dass mit Fluor mehr Elektronen verbunden sind als mit Wasserstoff. Das ist vollkommen nachvollziehbar, wenn man die Polarität des Moleküls in Betracht zieht ($^{\delta+}\text{H}-\text{F}^{\delta-}$), die sich experimentell aus der Richtung des Dipolmoments ergibt. Es ist jedoch keineswegs eindeutig, an welcher Stelle die Fläche zwischen den beiden Kernen geteilt wird. Ist irgendeine der in ► Abbildung 27.23 dargestellten Aufteilungen besser als eine andere? Nein! Bei Atomladungen handelt es sich nicht um molekulare Eigenschaften. Es ist nicht möglich, diese eindeutig zu definieren. Wir können molekulare Ladungsverteilungen, d. h. die Zahl der Elektronen in einem bestimmten Volumen berechnen (und mit Hilfe der Röntgenbeugung messen), es ist jedoch nicht möglich, diese eindeutig bestimmten Atomzentren zuzuordnen.

Atomladungen sind trotz der offensichtlichen Probleme ihrer Definition nützlich und es wurden verschiedene Vorgehensweisen formuliert, mit deren Hilfe diese abgeschätzt werden können. Die einfachste dieser Vorgehensweisen, die **Mulliken-Populationsanalyse**, wurde in Abschnitt 24.3 behandelt.

MATHEMATISCHE BESCHREIBUNG DER MULLIKEN-POPULATIONSANALYSE

Die Mulliken-Populationsanalyse geht von der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ des Hartree-Fock-Modells aus:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu}^{\text{Basisfunktionen}} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (27.55)$$

In dieser Gleichung ist $P_{\mu\nu}$ ein Element der Dichtematrix [siehe ► Gleichung (27.27)] und die Summen werden über alle Basisfunktionen an den Atomzentren ϕ_μ gebildet. Die Summierung über alle Basisfunktionen und die Integration über den gesamten Raum führt zu einem Ausdruck für die Gesamtzahl der Elektronen n :

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mu} \sum_{\nu}^{Basisfunktionen} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mu} \sum_{\nu}^{Basisfunktionen} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = n \quad (27.56)$$

in dem $S_{\mu\nu}$ die Elemente der Überlappungsmatrix sind:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (27.57)$$

Ähnliche Ausdrücke können auch für Korrelationsmodelle aufgestellt werden. Entscheidend ist, dass es möglich ist, die Gesamtzahl der Elektronen in einem Molekül mit einer Summe der Produkte von Dichtematrix und Überlappungsmatrix wie folgt gleichzusetzen:

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu}^{Basisfunktionen} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu}^{Basisfunktionen} P_{\mu\mu} + 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu}^{Basisfunktionen} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = n \quad (27.58)$$

Es ist sinnvoll (aber nicht notwendigerweise korrekt), die mit einem bestimmten Diagonalelement $\mu\mu$ verbundenen Elektronen dem Atom zuzuweisen, in dem das Zentrum der Basisfunktion ϕ_μ liegt. Ebenso ist es sinnvoll, die mit Außerdiagonalelementen $\mu\nu$ verknüpften Elektronen, für die ϕ_μ und ϕ_ν auf demselben Atom liegen, diesem Atom zuzuweisen. Es ist jedoch nicht offensichtlich, wie Elektronen der Dichtematrixelemente $\mu\nu$ zugewiesen werden sollen, für die ϕ_μ und ϕ_ν auf verschiedenen Atomen liegen. Hierfür hat Mulliken eine Vorschrift angegeben. Jedem Atom wird die Hälfte zugewiesen. Diese Vorschrift ist sehr einfach, aber vollkommen willkürlich! Nach Mulliken ist der grobe Elektronenbestand q_μ einer Basisfunktion ϕ_μ gegeben durch

$$q_\mu = P_{\mu\mu} + \sum_{\nu}^{Basisfunktionen} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (27.59)$$

Daraus folgt mit Z_A als Ordnungszahl für den Elektronenbestand q_A und der Atomladung Q_A des Atoms A:

$$q_A = \sum_{\mu}^{Basisfunktionen \text{ des Atoms A}} q_\mu \quad (27.60)$$

$$Q_A = Z_A - q_A \quad (27.61)$$

Ein vollkommen anderer Ansatz zur Bestimmung von Atomladungen ist es, in Hinblick auf den Erhalt von Atomladungen die Werte einer auf der Basis der exakten Wellenfunktion berechneten Eigenschaft an die Repräsentation der elektronischen Ladungsverteilung anzupassen. Die offensichtliche Wahl ist dabei das elektrostatische Potenzial ε_p . Dieses Potenzial stellt die Wechselwirkungsenergie einer positiven Einheitsladung an einem Punkt p mit dem Kern und den Elektronen eines Moleküls dar:

$$\varepsilon_p = \sum_A^{Kern} \frac{Z_A e^2}{4\pi \varepsilon_0 R_{Ap}} - \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0} \sum_{\mu} \sum_{\nu}^{Basisfunktionen} P_{\mu\nu} \int \frac{\phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r})}{r_p} d\mathbf{r} \quad (27.62)$$

Dabei sind Z_A die Ordnungszahlen, $P_{\mu\nu}$ die Elemente der Dichtematrix und R_{Ap} and r_p die Abstände zu den Punktladungen der Kerne und der Elektronen. Die erste Summierung schließt die Kerne ein, das zweite Paar Summierungen die Basisfunktionen.

Die Ladungen werden durch eine Anpassung an das elektrostatische Potenzial erhalten. Dazu wird zunächst ein Punktraster definiert, in dem sich die Moleküle befinden. Anschließend wird an jedem dieser Punkte das elektrostatische Potenzial berechnet. Schließlich wird das Potenzial an diesen Punkten durch die Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe eines ungefähren elektrostatischen Potenzials ϵ_p^{circa} angenähert, das auf Ladungen Q_A an den Atomkernen basiert.

$$\epsilon_p^{circa} = \sum_A^{Kern} \frac{e^2 Q_A}{4\pi \epsilon_0 R_{Ap}} \quad (27.63)$$

Der Mangel an Eindeutigkeit dieser Vorgehensweise ergibt sich aus der Auswahl der Rasterpunkte.

27.8.10 Übergangszustandsgeometrien und Aktivierungsenergien

Quantenchemische Berechnungen sind nicht auf die Beschreibung der Strukturen und Eigenschaften von stabilen Molekülen, also auf Moleküle, die experimentell beobachtet und charakterisiert werden können, beschränkt. Sie können ebenso gut auf hochreaktive Moleküle (und reaktive Zwischenprodukte) und, was noch interessanter ist, auf Übergangszustände angewendet werden, die nicht beobachtet oder gar charakterisiert werden können. Aktivierungsenergien (die Energiedifferenz zwischen Reaktanten und dem Übergangszustand) können jedoch aus experimentellen kinetischen Daten abgeleitet werden. Das vollständige Fehlen von experimentellen Daten der Geometrien von Übergangszuständen macht eine Bewertung der Leistungsfähigkeit von Modellen schwierig. Es ist jedoch möglich, diese Schwierigkeit zu umgehen, wenn man annimmt, dass einige bestimmte (hoch entwickelte) Modelle eine angemessene Geometrie des Übergangszustands liefern, und anschließend die Ergebnisse anderer Modelle mit diesem Standard vergleicht. Das Modell MP2/6-311+G** wird dabei als Standard gewählt.

Der deutlichste Unterschied zwischen den Strukturdaten aus Tabelle 27.16 und vorherigen Vergleichen von Gleichgewichtsbindungsängen ist die viel größere Streuung der Werte der verschiedenen

Modelle. Dies sollte uns aber nicht überraschen. Übergangszustände repräsentieren Zwischenpositionen, in denen einige Bindungen gebrochen und andere neu gebildet werden. Man kann davon ausgehen, dass die Energiefläche um den Übergangszustand relativ flach ist, so dass große Änderungen der Geometrie nur zu kleinen Änderungen der Energie führen. Im Hinblick auf die mittlere absolute Abweichung vom Standardwert schneidet das Modell MP2/6-31G* am besten und die beiden Hartree-Fock-Modelle am schlechtesten ab. Alle Modelle liefern jedoch sinnvolle Werte. Die größten Abweichungen zwischen den einzelnen Modellen treten bei der Entstehung und der Brechung von Einzelbindungen auf. In diesen Situationen kann man davon ausgehen, dass die Potenzialhyperfläche sehr flach verläuft.

Wie in Abschnitt 27.2.4 besprochen, wird die experimentelle Aktivierungsenergie mit Hilfe der Arrheniusgleichung [siehe ► Gleichung (27.15)] berechnet, indem man die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Dazu muss zunächst ein Geschwindigkeitsgesetz postuliert werden [► Gleichung (27.14)]. Für die Gleichsetzung der Aktivierungsenergie mit der Differenz zwischen den Energien der Reaktanten und des Übergangszustands muss die Annahme getroffen werden, dass alle Reaktionen von Molekülen über den Übergangszustand verlaufen. Es wird vorausgesetzt, dass alle Reaktanten dieselbe Energie besitzen und dass kein Reaktant eine Energie besitzt, die über die zum Erreichen des Übergangszustands benötigte Energie hinausgeht. Dies ist die Grundlage der Theorie des Übergangszustands. Obwohl diese Annahme in der flüssigen Phase sinnvoll erscheint, trifft sie wahrscheinlich in der Gasphase weniger zu. Während die flüssige Phase mit einer überfüllten Autobahn verglichen werden kann, auf der sich alle Fahrzeuge mit nahezu gleicher Geschwindigkeit bewegen, entspricht die Gasphase eher einer leeren Autobahn, auf der verschiedene Fahrzeuge sich mit sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegen können.

In Tabelle 27.17 sind die absoluten Aktivierungsenergien einer kleinen Auswahl organischer Reaktionen aufgeführt. Wie bei den Geometrien von Übergangszuständen werden die Ergebnisse der prakti-

Tabelle 27.16

Wichtige Bindungslängen in Übergangszuständen organischer Reaktionen (Å)

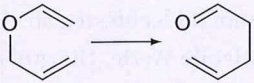
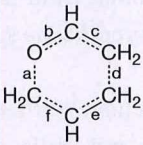
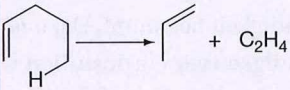
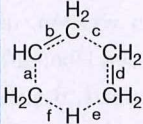
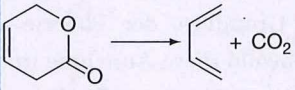
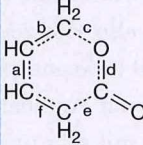

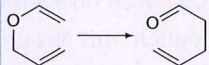
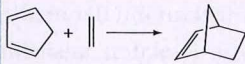
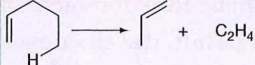

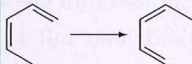
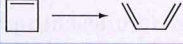
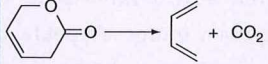
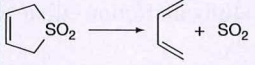
Reaktion/Übergangszustand	Bindungslänge	Hartree-Fock		B3LYP		MP2	
		3-21G	6-31G*	6-31G*	6-31G*	6-311+G**	6-311+G**
	a	1,88	1,92	1,90	1,80	1,80	
	b	1,29	1,26	1,29	1,31	1,30	
	c	1,37	1,37	1,38	1,38	1,39	
	d	2,14	2,27	2,31	2,20	2,22	
	e	1,38	1,38	1,38	1,39	1,39	
	f	1,39	1,39	1,40	1,41	1,41	
	a	1,40	1,40	1,42	1,43	1,43	
	b	1,37	1,38	1,39	1,39	1,39	
	c	2,11	2,12	2,11	2,02	2,07	
	d	1,40	1,40	1,41	1,41	1,41	
	e	1,45	1,45	1,48	1,55	1,53	
	f	1,35	1,36	1,32	1,25	1,25	
	a	1,39	1,38	1,40	1,40	1,40	
	b	1,37	1,37	1,38	1,38	1,38	
	c	2,12	2,26	2,18	2,08	2,06	
	d	1,23	1,22	1,24	1,25	1,24	
	e	1,88	1,74	1,78	1,83	1,83	
	f	1,40	1,43	1,42	1,41	1,41	
Mittlere absolute Abweichung von MP2/6-311+G**		0,05	0,05	0,03	0,01	—	

Tabelle 27.17

Absolute Aktivierungsenergien organischer Reaktionen (kJ/mol)

Reaktion	Hartree-Fock		B3LYP	MP2		Experiment
	3-21G	6-31G*	6-31G*	6-31G*	6-311+G**	
$\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$	238	192	172	180	172	159
$\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{HCO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	259	293	222	251	234	167.184
	192	238	142	117	109	151
	176	205	121	109	105	130
	126	167	84	50	38	84
	314	356	243	251	230	—
$\text{HCNO} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow$ 	105	146	50	33	38	—
	230	247	163	159	142	—
	176	197	151	155	142	—
	247	251	167	184	172	—
	205	205	92	105	92	—
Mittlere absolute Abweichung von MP2/6-311+G**	71	100	17	13	—	—

schen Modelle mit denen des Standards MP2/6-311+G** verglichen. Insgesamt ist die Leistungsfähigkeit der Hartree-Fock-Modelle sehr schlecht. In den meisten Fällen wird die Aktivierungsenergie weit überschätzt. Dies ist nicht überraschend, wenn man an die vorherigen Vergleiche der homolytischen Bindungsdissoziationsenergien (siehe Tabelle 27.11) denkt, die durchgehend zu klein ausgefallen sind.

Eine Erklärung dafür wäre, dass ein Übergangszustand normalerweise stärker als die Reaktanten gebunden ist, so dass es zu größeren Korrelationswirkungen kommt. Die Modelle B3LYP/6-31G* und MP2/6-31G* schneiden erheblich besser ab und führen zu Fehlern (relativ zum Standard), die mit denen aus vorherigen Vergleichen von Reaktionsenergien vergleichbar sind.

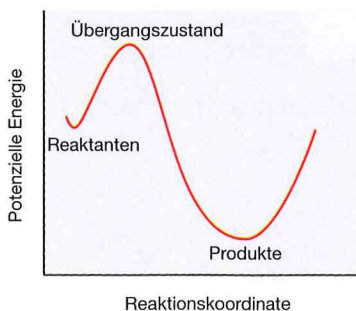


Abbildung 27.24: Die Potenzialhyperfläche einer Reaktion wird üblicherweise durch eine eindimensionale Darstellung der Energie als Funktion der Reaktionskoordinate repräsentiert.

27.8.11 Das Auffinden eines Übergangszustands

► **Abbildung 27.24** zeigt ein typisches Bild einer chemischen Reaktion in einem eindimensionalen Energiediagramm (Reaktionskoordinatendiagramm). Die senkrechte Achse entspricht der potenziellen Energie und die waagerechte Achse (die Reaktionskoordinate) der Geometrie des Systems. Der Ausgangspunkt des Diagramms (Reaktanten) ist ebenso wie der Endpunkt (Produkte) ein Energieminimum. Es wird davon ausgegangen, dass die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate kontinuierlich und über ein einzelnes Energiemaximum (Übergangszustand) verläuft. Die vorstehende Beschreibung ist natürlich in der Hinsicht eine Vereinfachung, als dass sie von einem hypothetischen eindimensionalen Fall ausgeht. Wie in Abschnitt 27.2.1 beschrieben, entspricht ein Übergangszustand auf einer realen mehrdimensionalen Potenzialhyperfläche einem Punkt, an dem mit einer Ausnahme alle Dimensionen ein Energieminimum aufweisen und die Reaktionskoordinate ein Energiemaximum hat. Eine offensichtliche Analogie dazu ist die Überquerung eines Gebirgszuges: Das Ziel besteht dabei darin, mit dem geringsten Aufwand von der einen auf die andere Seite zu gelangen.

Bei einem Überqueren des „Berggipfels“ (Weg A), was einem Durchlaufen eines Energiemaximums auf einer (zweidimensionalen) Energiefläche entspricht, erreicht man, wie in ► **Abbildung 27.25** gezeigt, das Ziel, auf die andere Seite zu gelangen. Dies ist jedoch wahrscheinlich nicht der bevorzugte Weg. Weniger Anstrengung (Energie) wird benötigt, wenn man den Weg durch das „Tal“ zwischen den beiden „Bergen“

wählt, was einem Maximum in einer, in der anderen Dimension jedoch einem Minimum entspricht. Ein solcher Punkt wird Sattelpunkt genannt und entspricht einem Übergangszustand.

Ein einzelnes Molekül kann viele Übergangszustände haben (einige davon können realen chemischen Reaktionen entsprechen und andere nicht). Wenn *ein* Übergangszustand gefunden wird, bedeutet das nicht, dass es auch *der* gesuchte Übergangszustand, also der höchste Punkt des energetisch niedrigsten Wegs ist, der Reaktanten und Produkte verbindet. Obwohl es möglich ist, den Reaktionsweg zwischen Reaktanten und Produkten zu überprüfen, ist es im Allgemeinen nicht möglich, mit absoluter Sicherheit festzustellen, ob der untersuchte Übergangszustand wirklich die Struktur mit der niedrigsten Energie ist, über die die Reaktion tatsächlich verläuft, oder ob die wirkliche Reaktion nicht über einen Übergangszustand verläuft, der einer energetisch höher liegenden Struktur entspricht.

Wir können mit Hilfe von Experimenten nicht feststellen, wie Übergangszustände aussehen, weil diese nicht direkt experimentell erfasst und charakterisiert werden können. Während man mit Hilfe der gemessenen Aktivierungsenergie Informationen über die Energie des Übergangszustands relativ zu den Reaktanten erhält und Aktivierungsentropien und Aktivierungsvolumina sowie kinetische Isotopeneffekte Aufschluss über einige Aspekte der Struktur des Übergangszustands geben können, kann kein Experiment direkte Informationen über die

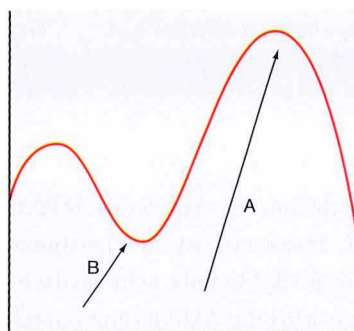
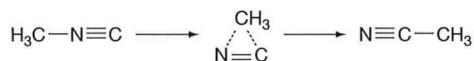


Abbildung 27.25: Eine Reaktion in zwei Dimensionen entspricht der Überquerung eines Gebirgszuges. Die Überquerung auf dem Weg A, der über den Gipfel eines Berges führt, erfordert eine größere Anstrengung als die Überquerung auf dem Weg B, der durch ein Tal zwischen den beiden Bergen führt.

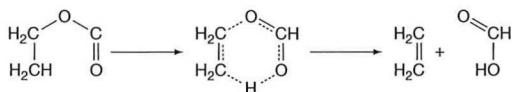
detaillierte Geometrie und/oder andere physikalische Eigenschaften eines Übergangszustands liefern. Das folgt aus der Tatsache, dass sich nicht genügend viele Moleküle gleichzeitig im Übergangszustand befinden, um mit diesen eine Messung durchführen zu können.

Übergangszustände entsprechen wie Reaktanten und Produkte einer chemischen Reaktion eindeutig definierten Strukturen. Es gibt kein grundsätzliches Hindernis, das gegen eine vollständige rechnerische Charakterisierung sprechen würde. Es handelt sich jedoch um einen Bereich, in dem die Ergebnisse der Berechnungen – außer mit Hilfe der chemischen Intuition – nicht verifiziert werden können. So kann z. B. davon ausgegangen werden, dass der Übergangszustand der unimolekularen Isomerisierung von Methylisocyanid zu Acetonitril



aus einem Dreiring besteht, so wie es von der berechneten Struktur in ► Abbildung 27.26 vorausgesagt wird.

Ebenso wird man für den Übergangszustand der Pyrolyse von Ameisensäureethylester zu Ameisensäure und Ethen einen Sechsring erwarten:



Diese Erwartung entspricht den Ergebnissen der in ► Abbildung 27.27 dargestellten Berechnung.

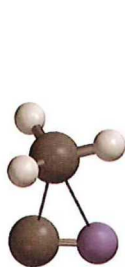


Abbildung 27.26: Der berechnete Übergangszustand für die Isomerisierung von Methylisocyanid zu Acetonitril bestätigt den Dreiring des dargestellten Reaktionsverlaufs.

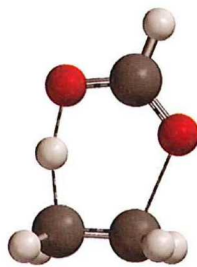


Abbildung 27.27: Der berechnete Übergangszustand für die Pyrolyse von Ethylformiat bestätigt den Sechsring des dargestellten Reaktionsverlaufs.

Grafische Modelle

27.9

Quantenmechanische Berechnungen liefern neben numerischen Größen (Bindungslängen und -winkel, Energien, Dipolmomente, usw.) eine Reihe von wertvollen Informationen, die am besten bildhaft dargestellt werden können. Unter den Ergebnissen der Berechnungen, die sich als wertvoll herausgestellt haben, sind die Molekülorbitale selbst, die Elektronendichte und das elektrostatische Potenzial. Diese Werte können als dreidimensionale Funktionen der Koordinaten ausgedrückt werden. Eine Form der Darstellung auf einem zweidimensionalen Bildschirm (oder einer bedruckten Seite) besteht darin, eine Fläche mit konstantem Wert, also eine so genannte Isooberfläche zu definieren:

$$f(x, y, z) = \text{konstant} \quad (27.64)$$

Man kann den Wert der Konstanten dabei so wählen, dass eine bestimmte physikalische Observable wiedergespiegelt wird, z. B. die „Größe“ eines Moleküls im Fall der Darstellung der Elektronendichte.

Grafische Modelle müssen nicht auf die Darstellung einer einzigen Größe beschränkt sein. Weitere Eigenschaften können mit Hilfe verschiedener Farben der Isooberfläche dargestellt werden. Davon wird v. a. bei **Isooberflächen der Elektronendichte** Gebrauch gemacht. In diesem Fall wird mit Hilfe der Fläche die Molekülgröße und -form und mit Hilfe der Farbe der Fläche eine weitere Eigenschaft auf der Fläche dargestellt. So kann z. B. der auf einer Isooberfläche der Elektronendichte dargestellte Wert des **elektrostatischen Potenzials** verwendet werden, um Bereiche auf der Fläche, die elektronenreich (also basisch und damit ein Angriffspunkt für eine elektrophile Reaktion) sind, von Bereichen, die elektronenarm (also sauer und damit Angriffspunkt für eine nukleophile Reaktion) sind, zu unterscheiden.

27.9.1 Molekülorbitale

Wie in Abschnitt 27.3 dargelegt, werden Molekülorbitale ψ als Linearkombinationen von Basisfunktionen ϕ geschrieben, die an den einzelnen Kernen ihren Ursprung haben:

Abbildung 27.28: Diese Molekülorbitale entsprechen den O—H-Bindungen in Wasser.

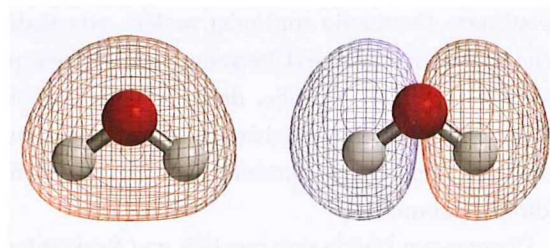
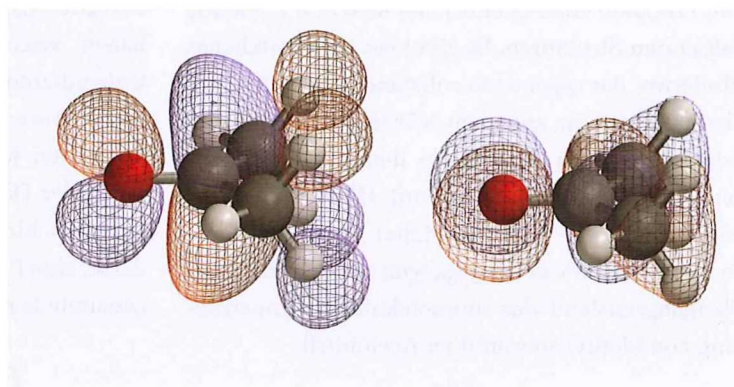


Abbildung 27.29: Das LUMO (links) und das HOMO (rechts) von Aceton zeigen die Regionen des Moleküls, in denen ein elektrophiler bzw. ein nukleophiler Angriff wahrscheinlich ist.



$$\psi_i = \sum_{\mu}^{Basisfunktionen} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (27.65)$$

Obwohl es nahe liegend erscheint, Molekülorbitale bestimmten Bindungen zuzuordnen, ist dies doch in den meisten Fällen unangebracht. Molekülorbitale sind im Allgemeinen über das gesamte Molekül verteilt (delokalisiert), während Bindungen normalerweise mit einem Atompaar assoziiert sind. Ebenso weisen Molekülorbitale anders als Bindungen die Symmetrie des Moleküls auf. Die Äquivalenz der beiden OH-Bindungen in Wasser wird z. B. durch die beiden in ► Abbildung 27.28 dargestellten Molekülorbitale, durch die die beiden OH-Bindungen am besten beschrieben werden, offenbart.

Molekülorbitale spielen in der Arbeit von Chemikern eine wichtige Rolle. Von besonderer Bedeutung sind dabei die HOMO- (*Highest Energy Occupied Molecular Orbital*) und LUMO-Orbitale (*Lowest Energy Unoccupied Molecular Orbital*). Im HOMO-Orbital befinden sich die (am besten zugänglichen) Elektronen mit der höchsten Energie, die besonders leicht elektrophil angegriffen werden können. Das LUMO-Orbital stellt dagegen den energetisch niedrigsten Raum für weitere Elektronen bereit. An dieser Stelle sollte also ein nukleophiler Angriff am ehesten möglich sein. Das HOMO-Orbital des Ace-

tons liegt z. B., wie ► Abbildung 27.29 zeigt, in der Ebene des Moleküls, so dass der Angriff eines Elektrophils (z. B. eines Protons) an dieser Stelle stattfinden sollte. Das LUMO-Orbital dagegen ist am Carbonylkohlenstoff lokalisiert. Dies stimmt mit den chemischen Erfahrungswerten der nukleophilen Reaktionen des Moleküls überein.

27.9.2 Orbitalsymmetrie-kontrollierte chemische Reaktionen

Die Symmetrien der HOMO- und LUMO-Orbitale (die zusammen als **Grenzorbitale** bezeichnet werden) wurden erstmals von Woodward und Hoffmann, die sich dabei auf frühere Ideen von Fukui stützten, als Erklärung dafür herangezogen, warum chemische Reaktionen in einigen Fällen leicht und in anderen Fällen weniger leicht ablaufen. Die Tatsache, dass das HOMO in *cis*-1,3-Butadien günstig mit dem LUMO von Ethen wechselwirken kann, legt nahe, dass die beiden Moleküle in einer konzertierten Reaktion, der so genannten Diels-Alder-Cycloaddition, zu Cyclohexen reagieren können. Der Reaktionsablauf ist in ► Abbildung 27.30 dargestellt. Auf der anderen Seite ist, wie in ► Abbildung 27.31 dargestellt, die Wechselwirkung des HOMO von Ethen mit dem LUMO eines weiteren Ethenmoleküls

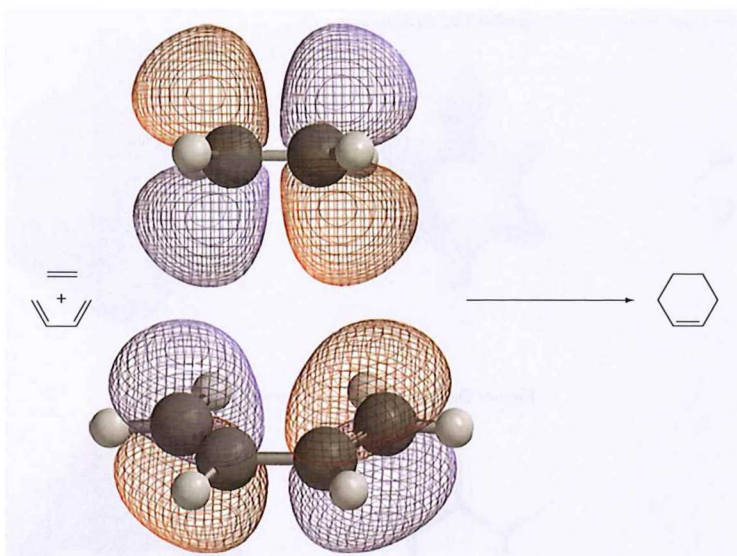


Abbildung 27.30: Das HOMO von Butadien (unten) kann mit dem LUMO von Ethen (oben) wechselwirken. Diese Wechselwirkung führt in Übereinstimmung mit dem Experiment zur Cycloaddition.

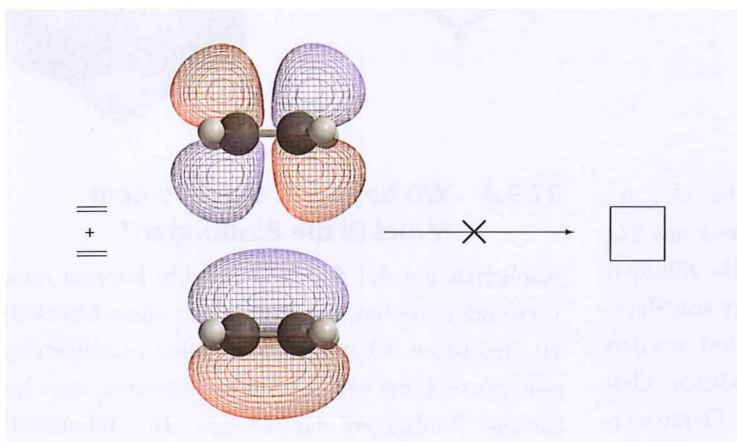


Abbildung 27.31: Das HOMO von Ethen (unten) kann nicht mit dem LUMO des gleichen Moleküls (oben) wechselwirken. Eine Cycloaddition ist in Übereinstimmung mit dem Experiment unwahrscheinlich.

nicht günstig. Eine konzertierte Addition zur Bildung von Cyclobutan wird also nicht erwartet. In den „Woodward-Hoffmann-Regeln“ sind Reaktionen zusammengestellt, die aufgrund ihrer Orbital-symmetrie entweder erlaubt oder verboten sind. Für ihre Arbeiten erhielten Hoffmann und Fukui 1981 gemeinsam den Nobelpreis für Chemie.

27.9.3 Elektronendichte

Die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ ist eine Funktion der Koordinate \mathbf{r} , die so definiert ist, dass $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ die Anzahl der Elektronen innerhalb eines kleinen Volumens $d\mathbf{r}$ angibt. Die Elektronendichte kann in Röntgenbeugungsexperimenten gemessen werden. $\rho(\mathbf{r})$ kann als Summe der Produkte der Basisfunktionen ϕ_μ geschrieben werden:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu}^{Basisfunktionen} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (27.66)$$

In dieser Gleichung sind $P_{\mu\nu}$ die Elemente der Dichtematrix [► Gleichung (27.27)]. Die Elektronendichte kann als Fläche (Isooberfläche der Elektronendichte) dargestellt werden, wobei die Größe und Form der Fläche durch den entsprechenden Wert der Dichte festgelegt sind. In ► Abbildung 27.32 sind entsprechende Flächen am Beispiel von Cyclohexanon dargestellt.

Je nach gewähltem Wert können Isooberflächen der Dichte entweder verwendet werden, um Atome zu lokalisieren (linkes Bild der ► Abbildung 27.32), um chemische Bindungen zu skizzieren (mittleres Bild) oder um die Größe und Form des gesamten Moleküls darzustellen (rechtes Bild). Die Be-

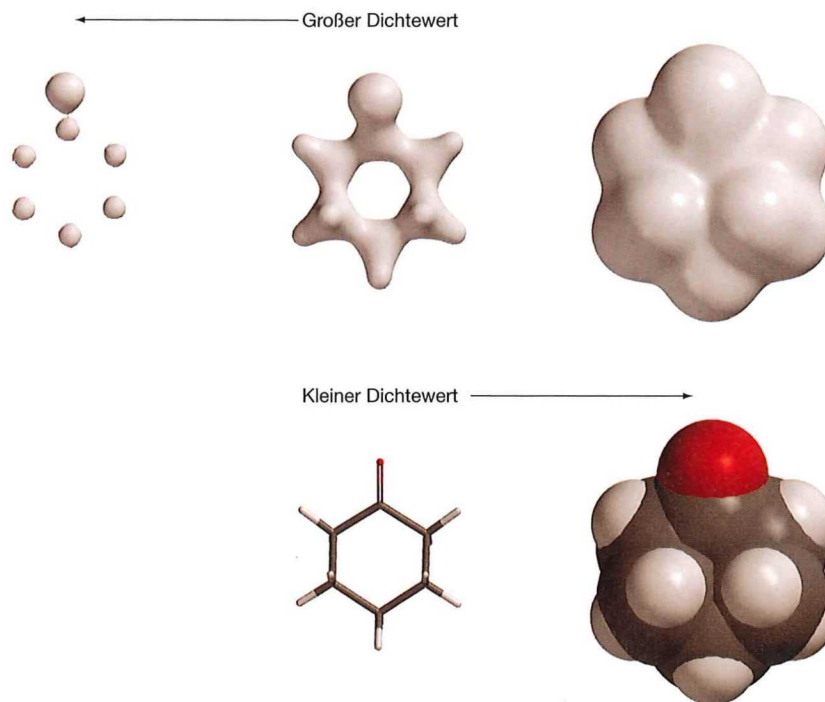


Abbildung 27.32: Elektronendichteoberflächen von Cyclohexanon für drei verschiedene Werte der Elektronendichte: 0,4 Elektronen/ ae^3 (links), 0,1 Elektronen/ ae^3 (Mitte) und 0,002 Elektronen/ ae^3 (rechts). Unterhalb der letzten beiden Elektronendichteflächen sind konventionelle Stäbchen- und Kalottenmodelle dargestellt.

reiche mit der höchsten Dichte befinden sich um die schweren (nicht Wasserstoff-)Atome eines Moleküls. Auf dieser Tatsache basiert die Röntgenkristallographie, bei der Atome anhand von Bereichen hoher Elektronendichte identifiziert werden. Ebenso interessant sind Bereiche niedriger Elektronendichte. Die Isooberfläche einer Elektronendichte von 0,1 Elektronen/ ae^3 beinhaltet im Wesentlichen die gleichen Informationen wie konventionelle Kugel-Stäbchen-Modelle, zeigt also den Ort der Bindungen an. Die Isooberfläche einer Dichte von 0,002 Elektronen/ ae^3 entspricht ungefähr dem konventionellen raumfüllenden Kalottenmodell, ist also zur Darstellung der Molekülform und -größe geeignet. Wie beim Kalottenmodell ist die Definition der Molekülgröße absolut willkürlich (außer der Tatsache, dass die Größen ungefähr experimentellen Daten für die Abstände von Atomen in kristallinen Festkörpern entsprechen). Ein einziger Parameter, der Wert der Elektronendichte auf der Fläche, ersetzt dabei den Satz von Atomradien, der für raumfüllende Modelle benötigt wird. Die beiden genannten Isooberflächen der Elektronendichte werden im folgenden Abschnitt genauer untersucht.

27.9.4 Wo befinden sich in einem Molekül die Bindungen?

Isooberflächen der Elektronendichte können dazu verwendet werden, die Bindungen eines Moleküls zu offenbaren. Chemiker verwenden routinemäßig eine ganze Reihe verschiedener Methoden, um chemische Bindungen darzustellen. Die Bandbreite

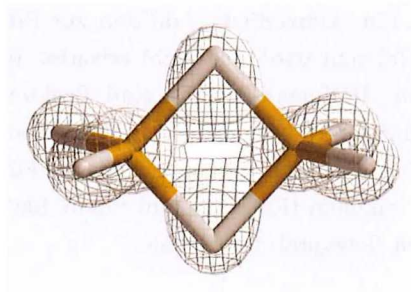


Abbildung 27.33: Anhand der Elektronendichteoberfläche von Diboran lässt sich erkennen, dass keine Bor-Bor-Bindung existiert.

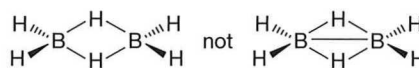


Abbildung 27.34: Zwei mögliche Lewis-Strukturen von Diboran unterscheiden sich lediglich darin, dass in einer der Strukturen eine Bor-Bor-Bindung vorliegt.

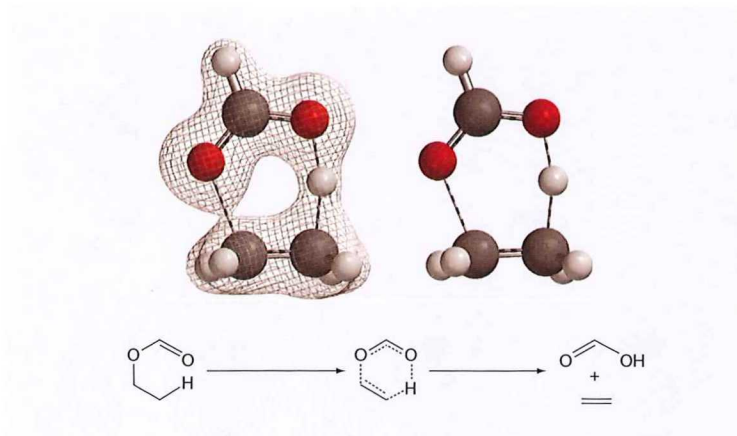


Abbildung 27.35: Eine Elektronendichtestruktur des Übergangszustands der Pyrolyse von Ethylformiat zeigt einen Sechsring. Dieses Ergebnis stimmt mit der im Reaktionsdiagramm dargestellten konventionellen Lewis-Schreibweise überein.

reicht dabei von Bleistiftskizzen (Lewis-Strukturen) bis hin zu physikalischen Modellen wie dem Dreiding-Modell. Der wichtigste Vorteil der Isooberflächen der Elektronendichte besteht darin, dass sie in Fällen, in denen die Orte der Bindungen unbekannt sind, zu deren Aufklärung und nicht lediglich zur Darstellung verwendet werden können. Die Isooberfläche der Elektronendichte von Diboran (► Abbildung 27.33) zeigt z. B. deutlich, dass zwischen den beiden Boratomen nur eine sehr geringe Elektronendichte vorhanden ist. Diese Tatsache legt nahe, dass von den beiden Lewisstrukturen aus ► Abbildung 27.34 diejenige ohne eine Bor-Bor-Bindung und nicht die mit einer direkten Bindung zwischen den beiden Boratomen die zur Beschreibung des Moleküls angemessene Struktur ist.

Eine weitere wichtige Anwendung von Isooberflächen der Elektronendichte ist die Beschreibung von Bindungen in Übergangszuständen. Ein Beispiel dafür ist die Pyrolyse von Ameisensäureethylester zu Ameisensäure und Ethen, die in ► Abbildung 27.35 dargestellt ist. Die Isooberfläche der Elektronendichte liefert einen deutlichen Beweis für einen **späten Übergangszustand**, d. h. dass die CO-Bindung im Übergangszustand schon fast vollständig gelöst und das wandernde Wasserstoff eher am Sauerstoff (wie im Produkt) als am Kohlenstoff (wie im Reaktanten) gebunden ist.

27.9.5 Welche Größe hat ein Molekül?

Die Größe eines Moleküls kann durch seinen Platzbedarf in einer Flüssigkeit oder einem Festkörper

definiert werden. Das so genannte raumerfüllende Modell oder Kalottenmodell (CPK Modell) wurde zur Darstellung der Molekülgröße entworfen. Es basiert auf experimentellen Daten von Atomradien (jedes einzelnen Atoms). Obwohl dieses einfache Modell im Allgemeinen bemerkenswert zufriedenstellende Ergebnisse liefert, weist es doch einige Defizite auf, v. a. in Fällen, in denen Atome unterschiedliche Oxidationszustände einnehmen können, z. B. bei Fe^0 in FeCO_5 und Fe^{II} in FeCl_4^{2-} .

Weil die Größe eines Moleküls von den Elektronen und nicht den innen liegenden Kernen bestimmt wird, liefert die Elektronendichte ein alternatives Maß für den tatsächlichen Raumbedarf eines Moleküls. Anders als Kalottenmodelle passen sich Isooberflächen der Elektronendichte veränderten chemischen Umgebungen an und Atome haben je nach ihrer Umgebung eine unterschiedliche Größe. Ein extremes Beispiel betrifft die Größe von Wasserstoff in den Hydriden der Hauptgruppenelemente.

Wie in ► Abbildung 27.36 zu sehen, zeigen die Isooberflächen der Elektronendichte, dass das Wasserstoffatom in Lithiumhydrid erheblich größer ist als das Wasserstoffatom in Fluorwasserstoff. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der Tatsache, dass Wasserstoff im ersten Fall basische (Hydridendonator) und im zweiten Fall saure (Protonendonator) Eigenschaften besitzt. Die Größen des Wasserstoffatoms in Berylliumhydrid, Boran, Methan, Ammoniak und Wasser liegen zwischen diesen beiden Extremen und richten sich nach den Elektronegativitäten des schweren Atoms.

Abbildung 27.36: Darstellung von Elektronendichteoberflächen der Hydride von Lithium bis Fluor.

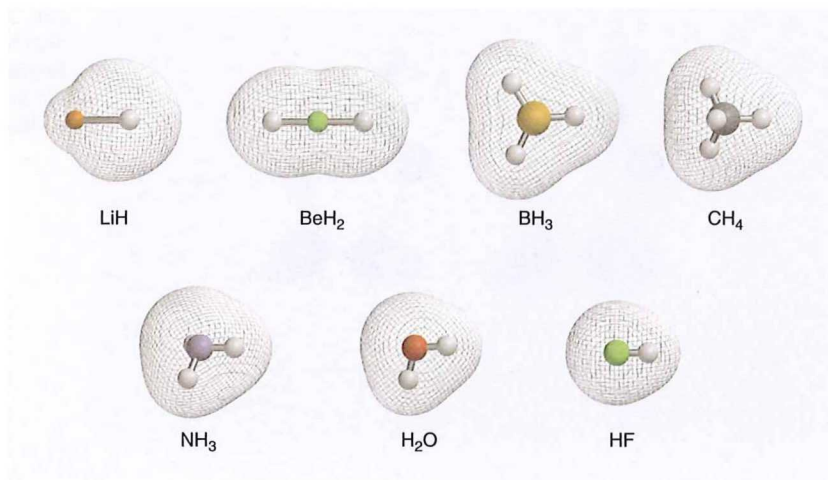
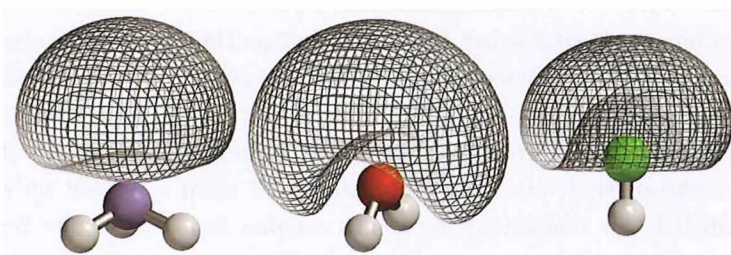


Abbildung 27.37: Elektrostatistische Potenzialoberflächen von Ammoniak (links), Wasser (Mitte) und Fluorwasserstoff (rechts) sind für die bildliche Darstellung freier Elektronenpaare nützlich.



27.9.6 Das elektrostatische Potenzial

Das elektrostatische Potenzial ε_p ist definiert als Wechselwirkungsenergie einer positiven Punktladung am Ort p mit den Kernen und Elektronen eines Moleküls:

$$\varepsilon_p = \sum_A^{\text{Kerne}} \frac{e^2 Z_A}{4\pi \varepsilon_0 R_{Ap}} \quad (27.67)$$

$$- \sum_{\mu} \sum_{\nu}^{\text{Basisfunktionen}} P_{\mu\nu} \int \frac{\phi_{\mu}^*(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r})}{r_p} d\mathbf{r}$$

Beachten Sie, dass durch das elektrostatische Potenzial eine Balance zwischen der Abstoßung der Punktladung durch den Kern und der Anziehung der Punktladung durch die Elektronen repräsentiert wird. $P_{\mu\nu}$ sind die Elemente der Dichtematrix [siehe ► Gleichung (27.27)] und ϕ die Basisfunktionen der Atome.

27.9.7 Die Darstellung von einsamen Elektronenpaaren

Die Oktettregel schreibt vor, dass jedes Hauptgruppenatom in einem Molekül von acht Valenzelektronen

umgeben ist. Diese Elektronen können entweder Bindungen eingehen (zwei Elektronen für eine Einfachbindung, vier Elektronen für eine Doppelbindung usw.) oder als nichtbindende oder einsame Elektronenpaare am Atom verbleiben. Obwohl man Bindungen selbst nicht beobachten kann, kann man ihre Auswirkungen sehen (die Atome, zu denen Bindungen eingegangen werden). Aus dieser Sichtweise wären einsame Elektronenpaare vollständig unsichtbar, weil es keine Atome gibt, die sie verraten könnten. Die Tatsache, dass die Elektronen in einsamen Elektronenpaaren jedoch leicht zugänglich sind, macht eine andere Möglichkeit ihrer Identifizierung deutlich. In Bereichen um ein Molekül, in denen das Potenzial negativ ist, liegt ein Überschuss an Elektronen vor. Weil Elektronenpaare elektronenreiche Umgebungen repräsentieren, sollten sie durch Isooberflächen des elektrostatischen Potentials offenbart werden können. Gute Beispiele dafür sind die in ► Abbildung 27.37 dargestellten Isooberflächen des negativen elektrostatischen Potentials von Ammoniak, Wasser und Fluorwasserstoff.

Die elektronenreiche Region hat beim Ammoniak die Form eines Lappens, der in die vierte Tetraeder-

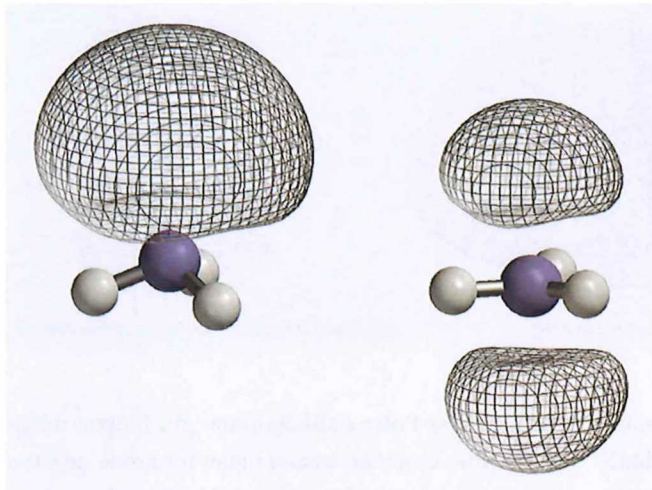


Abbildung 27.39: Elektrostatistische Potenzialoberflächen machen deutlich, dass das freie Elektronenpaar in pyramidal aufgebautem Ammoniak in eine Richtung zeigt, in planar aufgebautem Ammoniak dagegen auf beide Seiten des Moleküls verteilt ist.

richtung zeigt, beim Wasser ist sie dagegen halbmondförmig und nimmt zwei Tetraederplätze ein. Auf den ersten Blick ist die Isooberfläche des elektrostatischen Potentials von Fluorwasserstoff mit der des Ammoniaks nahezu identisch. Wenn man etwas näher hinschaut, offenbart sich jedoch, dass die Fläche nicht vom Fluoratom wegzeigt (wie beim Ammoniak), sondern sich dem Atom annähert. Insgesamt betrachtet sind die drei Flächen in völligem Einklang mit den in ► Abbildung 27.38 gezeigten konventionellen Lewisstrukturen der drei Hydride.

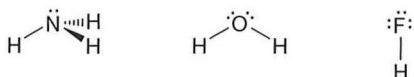


Abbildung 27.38: Lewisstrukturen von Ammoniak, Wasser und Fluorwasserstoff

In ► Abbildung 27.39 wird ein ähnlicher Vergleich der Isooberflächen des elektrostatischen Potentials gezeigt. Ammoniak ist in dieser Abbildung in pyramidalen und in trigonal-planarer Geometrie dargestellt. Wie zuvor festgestellt, zeigt bei der pyramidalen Struktur ein Lappen in die Richtung der vierten Tetraederposition, bei der trigonal-planaren Anordnung sind dagegen zwei identische Lappen zu sehen, die in beiden Richtungen aus der Ebene herausragen. Diese Beobachtung stimmt mit der Tatsache überein, dass das pyramidale Ammoniak ein Dipolmoment aufweist (mit der negativen Seite in Richtung des einsamen Elektronenpaares), das planare Ammoniak dagegen nicht.

27.9.8 Molekulare Elektrostatistische Potenzialdiagramme

Wie zuvor festgestellt, ist es möglich, ein grafisches Modell zu erstellen, in dem zwei verschiedene Größen gleichzeitig dargestellt werden. Meistens wird dabei eine der Größen als Oberfläche und die andere Größe als Farbwert auf dieser Oberfläche dargestellt. Eine solche Darstellung wird Eigenschaftsdiagramm genannt. Am häufigsten werden Eigenschaftsdiagramme für eine Darstellung des elektrostatischen Potentials verwendet. Ein Beispiel ist in ► Abbildung 27.40 schematisch dargestellt. Es wird der Wert des elektrostatischen Potentials an Orten einer bestimmten Oberfläche – meist einer Oberfläche mit gleicher Elektronendichte – gezeigt, die der Molekülgröße entspricht.

Um zu verstehen, wie ein elektrostatisches Potenzialdiagramm (und damit jedes Eigenschaftsdiagramm) aufgebaut ist, betrachten Sie zunächst die

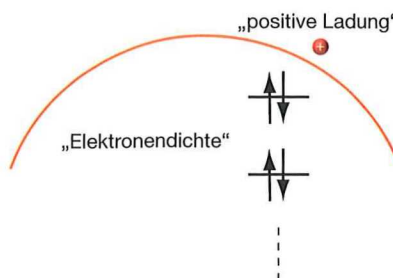
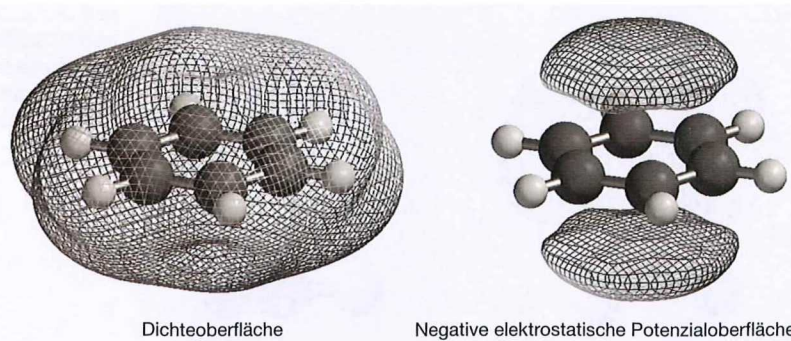


Abbildung 27.40: Ein elektrostatistisches Potenzialdiagramm zeigt den Wert des elektrostatischen Potentials auf einer Elektronendichteoberfläche (die der Form und Größe des Moleküls entspricht).

Abbildung 27.41: Darstellung einer Elektronendichteoberfläche und einer negativen elektrostatischen Potenzialoberfläche von Benzol.



Dichteoberfläche und die (negative) elektrostatische Potenzialoberfläche von Benzol in ► Abbildung 27.41. Beide Flächen haben eine bestimmte Struktur. Die Dichteoberfläche offenbart Größe und Form von Benzol. Die negative elektrostatische Potenzialoberfläche zeigt auf, an welchen Orten das elektrostatische Potenzial von Benzol einen bestimmten (negativen) Wert hat.

Überlegen Sie sich als Nächstes, wie Sie das elektrostatische Potenzial auf der Dichteoberfläche darstellen (also ein elektrostatisches Potenzialdiagramm entwerfen) können. Sie verwenden dabei Farben zur Darstellung verschiedener Werte des Potentials. Die Dichteoberfläche bleibt unverändert (insofern, als das sie immer noch die Größe und Form von Benzol repräsentiert), das Graustufenbild (in dem nur strukturelle Informationen enthalten sind) wird jedoch durch ein Farbbild (in dem das elektrostatische Potenzial *zusätzlich zur* Struktur enthalten ist) ersetzt. In ► Abbildung 27.42 ist ein elek-

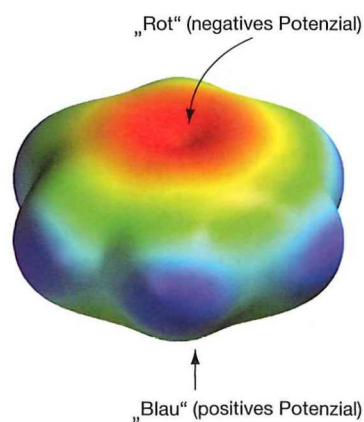


Abbildung 27.42: Ein elektrostatisches Potenzialdiagramm von Benzol.

trostatisches Potenzialdiagramm von Benzol dargestellt. Rote Bereiche stehen dabei für große negative Potentialwerte und blaue Bereiche für große positive Werte (orange, gelb und grün repräsentieren mittlere Werte des Potentials). Beachten Sie, dass das π -System in Übereinstimmung mit der zuvor gezeigten (negativen) Potenzialoberfläche rot ist.

Elektrostatische Potenzialdiagramme werden außer für die Information, an welchen Stellen ein Molekül elektronenreich und an welchen Stellen es elektronenarm sein könnte, für eine große Zahl weiterer Eigenschaften verwendet. Sie können z. B. verwendet werden, um Moleküle, in denen eine Ladung lokalisiert ist, von solchen zu unterscheiden, in denen sie delokalisiert ist.

Vergleichen Sie die in ► Abbildung 27.43 dargestellten elektrostatischen Potenzialdiagramme der planaren (oben) und der senkrecht stehenden Struktur (unten) des Benzylkations. Die senkrecht stehende Struktur zeigt eine deutliche Konzentration positiver Ladung (blau) am Benzylkohlenstoff und senkrecht zur Ringebene. Dieses Ergebnis stimmt mit der Tatsache überein, dass es nur eine Lewisstruktur gibt. Auf der anderen Seite ist beim planaren Benzylkation keine solche Ansammlung positiver Ladung am Benzylkohlenstoff zu beobachten. Stattdessen ist die Ladung an den *ortho*- und *para*-Ringkohlenstoffen delokalisiert, in Übereinstimmung damit, dass mehrere Lewisstrukturen möglich sind.

Elektrostatische Potenzialdiagramme können auch dazu verwendet werden, Übergangszustände chemischer Reaktionen zu charakterisieren. Ein gutes Beispiel ist die Pyrolyse von Ameisensäureethylester (zu Ameisensäure und Ethen):

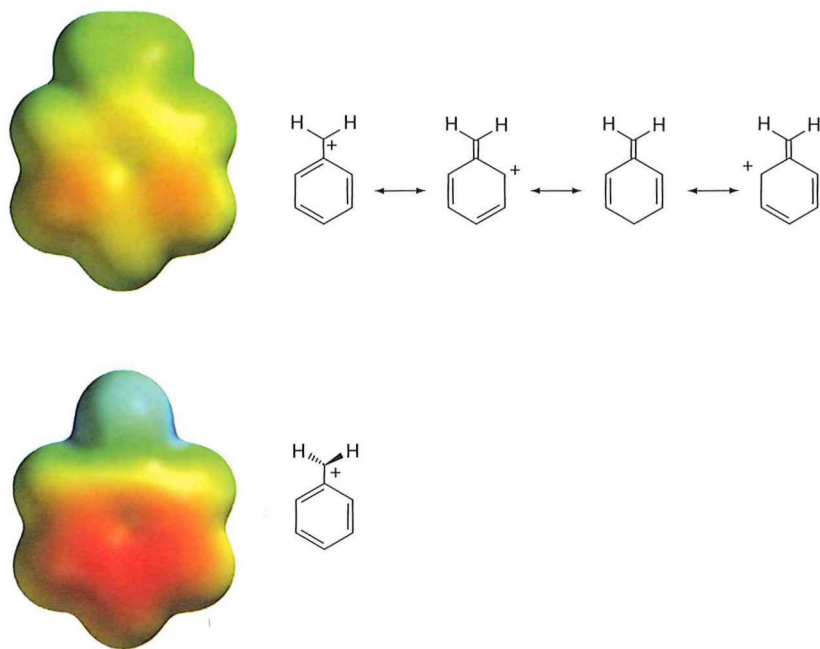


Abbildung 27.43: Ein elektrostatiches Potenzialdiagramm des planaren Benzylkations (oben) zeigt die Delokalisierung der positiven Ladung. Bei einer senkrechten Anordnung (unten) ist die Ladung dagegen lokalisiert.

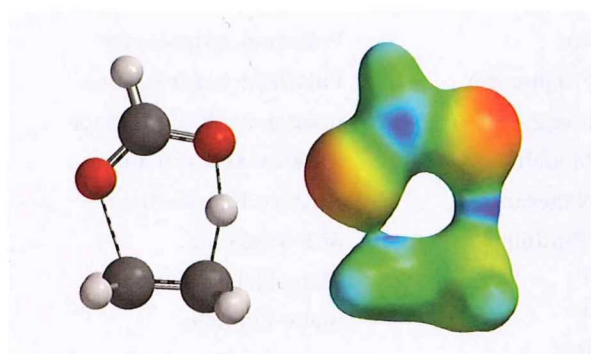
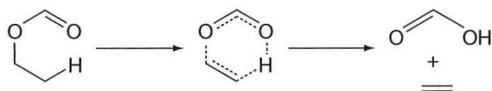


Abbildung 27.44: Ein elektrostatiches Potenzialdiagramm ist zur Darstellung der Ladungsverteilung des Übergangszustands der Pyrolyse von Ethylformiat nützlich.



In diesem Fall zeigt das elektrostatiches Potenzialdiagramm in ►Abbildung 27.44 (das auf einer zur Identifizierung der Bindungen geeigneten Isooberfläche der Elektronen basiert) deutlich, dass das (vom Kohlenstoff zum Sauerstoff) übertragene Wasserstoffatom positiv geladen (elektrophil) ist.

Zusammenfassung 27.10

Quantenchemische Berechnungen werden in der chemischen Forschung mehr und mehr zu einer praktikablen Alternative zu Experimenten. Diese Tendenz wird durch rasante Fortschritte der Hard-

ware und Software von Computern weiter beschleunigt und führt zu einer breiteren Anwendung bei Chemikern aller Fachrichtungen.

Mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen können Molekülstrukturen und -energien neben weiteren wichtigen Größen bereits genau bestimmt werden.

Am faszinierendsten ist vielleicht die Möglichkeit, mit Hilfe von Berechnungen hochreaktive Moleküle, die nur schwer zu synthetisieren sind, und Übergangszustände, die gar nicht beobachtet werden können, zu betrachten. In dieser Hinsicht eröffnen sich der chemischen Forschung durch rechnerische Methoden völlig neue Möglichkeiten.

Quantenchemischen Berechnungen sind jedoch auch Grenzen gesetzt. Die augenfälligste Begrenzung liegt dabei im Kompromiss zwischen der Genauig-

keit und den anfallenden Kosten. Praktikable quantenchemische Modelle führen nicht immer zu Ergebnissen, deren Genauigkeit tatsächlich ausreicht, um praktisch von Nutzen zu sein, und Modelle, die Werte ausreichender Genauigkeit liefern, sind evtl. für das betrachtete System (noch) nicht praktikabel. Zudem sind einige für Chemiker wichtige Größen bisher noch keinen routinemäßigen und verlässlichen Berechnungen zugänglich. Die wichtigste Beschränkung ergibt sich jedoch dadurch, dass die rechnerischen Methoden überwiegend nur auf isolierte Moleküle (in der Gasphase) angewendet werden können. Ein Großteil der Chemie findet jedoch

in flüssiger Phase statt. Es müssen also praktische Modelle entwickelt werden, die auch Flüssigkeiten mit einbeziehen. Anschließend müssen diese auf ihre Genauigkeiten und Grenzen hin untersucht werden.

Die Zukunft sieht vielversprechend aus. Ihrer Generation werden eine ganze Reihe leistungsfähiger Werkzeuge zur Verfügung stehen, um die Chemie zu erforschen und zu verstehen. So wie den Generationen vor Ihnen Technologien wie z. B. der Laser zur Anwendung zur Verfügung gestanden ist. All das ist Teil der natürlichen Evolution der Wissenschaft.

Arbeitsglossar

Aktivierungsenergie	größenkonsistent	Polarisationsbasissatz
Born-Oppenheimer-Näherung	harmonische Frequenzen	Polarisationsfunktionen
CID-Methode	Hartree-Fock-Energie	präexponentieller Faktor
CIS-Methode	Hartree-Fock-Modell	Reaktionskoordinate
Dichtefunktionaltheorie	Hartree-Fock-Näherung	reaktive Intermediate
diffuse Funktionen	homolytische Bindungsdissoziation	SCF-Methode
diffusionskontrollierte Reaktionen	HOMO-Orbital	Slater-Determinante
Ein-Elektronen-Anregungen	Isooberfläche der Elektronendichte	Slater-Orbitale
elektronische Schrödingergleichung	Konformer	später Übergangszustand
elektrostatisches Potenzial	kontrahierte Funktionen	Split-Valence-Basissatz
elektrostatisches Potenzialdiagramm	Korrelationsenergie	STO-3G-Basissatz
exotherm	Korrelationsmodelle	theoretisches Modell
„frozen core“-Näherung	LCAO-Näherung	thermodynamisch kontrolliert
Gaußfunktionen	LUMO-Orbital	thermodynamisches Produkt
Geschwindigkeitskonstante	Minimalbasissatz	vollständige Konfigurationswechselwirkung (Full CI)
Grenzorbitale	Modellchemie	Zwei-Elektronen-Anregungen
	Møller-Plesset-Modelle	
	Mulliken-Populationsanalyse	
	Normalkoordinaten	

Aufgaben

A27.1 Die Annahme, dass die Reaktionskoordinate vom *gauche*- zum *anti*-*n*-Butan über eine einfache Drehung verläuft, ist eine starke Vereinfachung, weil mit Sicherheit während der Drehung um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung noch weitere geometrische Änderungen wie z.B. Änderungen der Bindungslängen und -winkel auftreten. Untersuchen Sie das Energieprofil von *n*-Butan („*n*-Butan“ auf der Spartan'04 CD-ROM) und stellen Sie den Bindungsabstand der zentralen CC-Bindung sowie den CCC-Bindungswinkel als Funktion des Drehwinkels dar. Bleiben Bindungslänge und Bindungswinkel nahezu konstant oder treten bei den beiden Gleichgewichtsformen von *n*-Butan signifikante Änderungen ($> 0,02 \text{ \AA}$ und $> 2^\circ$) auf? Bleiben die beiden Parameter zwischen der *anti*-Form und einem oder beiden Übergangszuständen nahezu konstant oder treten signifikante Änderungen auf? Erklären Sie Ihre Ergebnisse.

A27.2 Ammoniak ist ein besonders einfaches Beispiel für die Abhängigkeit der Schwingungsfrequenzen von den Atommassen und für die Verwendung der Schwingungsfrequenzen zur Unterscheidung zwischen einem stabilen Molekül und einem Übergangszustand. Untersuchen Sie zunächst das Schwingungsspektrum von pyramidalem Ammoniak („ammonia“ auf der Spartan'04 CD-ROM).

- a. Wie viele Schwingungsfrequenzen gibt es? Welche Beziehung besteht zwischen der Zahl der Schwingungsfrequenzen und der Anzahl der Atome? Sind alle Frequenzen reelle Zahlen oder gibt es imaginäre Frequenzen? Beschreiben Sie die Bewegung jeder Frequenz und geben Sie an, ob es sich hauptsächlich um eine Bindungsstreckung, eine Winkelbeugung oder

eine Kombination aus beiden handelt. Ist die Bindungsstreckung oder die Winkelbeugung die leichtere Bewegung? Beinhalten die Streckerschwingungen je eine einfache NH-Bindung oder eine Kombination aus zwei oder drei Bindungen?

- b. Betrachten Sie als Nächstes die Änderungen der Schwingungsfrequenzen des Ammoniaks, die sich bei einem Ersatz der Wasserstoffatome durch Deuterium ergeben („perdeuteroammonia“ auf der Spartan'04 CD-ROM). Sind die Frequenzen von ND_3 gegenüber NH_3 größer, kleiner oder gleich groß? Sind die Änderungen größer bei Bewegungen, die hauptsächlich Bindungsstreckungen beinhalten, oder bei Bewegungen, die hauptsächlich Winkelbeugungen betreffen?
- c. Untersuchen Sie schließlich das Schwingungsspektrum eines Ammoniakmoleküls, das in eine planare Geometrie gezwungen wurde („planar ammonia“ auf der Spartan'04 CD-ROM). Sind alle Frequenzen reell? Falls nein, beschreiben Sie die Bewegungen, die mit den imaginären Frequenzen verbunden sind, und untersuchen Sie ihre Beziehungen zu den entsprechenden Bewegungen der pyramidalen Gleichgewichtsform.

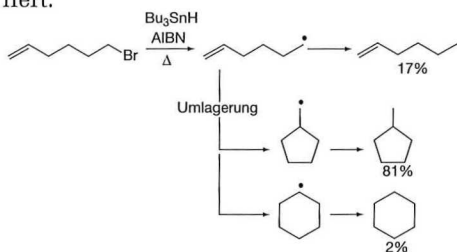
A27.3 Das Vorhandensein einer Carbonylgruppe in einem Molekül kann durch eine intensive Linie um 1700 cm^{-1} im Infrarotspektrum bestätigt werden, die der C=O-Streckschwingung entspricht. Finden Sie diese Linie im berechneten Infrarotspektrum von Aceton („acetone“ auf der Spartan'04 CD-ROM) und beachten Sie die Position im Gesamtspektrum (relativ zu den Positionen der anderen Linien) sowie die Intensität der Absorption.

- Überlegen Sie sich, warum mit Hilfe dieser Linie eine Carbonylgruppe verlässlich erkannt werden kann.
- Untersuchen Sie die niedrigste und anschließend die höchste Schwingungsfrequenz des Acetons. Beschreiben Sie die beiden Schwingungsmoden und beurteilen Sie sie im Hinblick auf die Leichtigkeit der zugehörigen Bewegung.

A27.4

Chemiker können die Stabilität einer Struktur meist gut einschätzen. Sie werden z. B. leicht erkennen, dass das Cyclohexylradikal stabiler als das Cyclopentylmethylradikal ist, weil sie wissen, dass Sechsringe stabiler als Fünfringe sind, und, was noch wichtiger ist, dass sekundäre Radikale stabiler als primäre Radikale sind. Oft wird Chemie jedoch nicht durch Prozesse gesteuert, deren Produkte am stabilsten sind (thermodynamisch), sondern durch Prozesse, deren Produkte sich am schnellsten bilden (kinetisch). So führt z. B. die Abspaltung von Brom von 6-Bromhexen, bei der zunächst ein Hex-5-enylradikal gebildet wird, hauptsächlich zu einem Produkt, das aus dem Cyclopentylmethylradikal gebildet wird.

Es gibt zwei mögliche Erklärungen für dieses Ergebnis: Entweder ist unser Verständnis der Radikalstabilität falsch und die Reaktion ist thermochemisch kontrolliert oder die Reaktion ist kinetisch kontrolliert.



- Versuchen Sie zunächst, die erste Möglichkeit auszuschließen. Untersuchen Sie die Strukturen und Gesamtenergien der Cyclohexyl- und Cyclopentyl-

methylradikale („cyclohexyl and cyclopentylmethyl radicals“ auf der Spartan'04 CD-ROM). Welches der beiden Radikale ist stabiler (hat die niedrigere Energie)? Ist die Energiedifferenz groß genug, so dass wahrscheinlich nur eins der beiden Radikale beobachtet wird? (Erinnern Sie sich daran, dass bei Raumtemperatur eine Energiedifferenz von 12 kJ/mol einem Produktverhältnis von > 99 : 1 entspricht.) Können Sie daraus schließen, dass der Ringschluss thermodynamisch kontrolliert ist?

- Das nächste Ziel ist es, herauszufinden, welcher der beiden Ringschlüsse einfacher verläuft, d. h. welches der beiden Produkte das kinetisch kontrollierte Produkt ist. Untersuchen Sie die Strukturen und Gesamtenergien der Übergangszustände der beiden Ringschlüsse („to cyclohexyl and cyclopentylmethyl radicals“ auf der Spartan'04 CD-ROM). Welches der beiden Radikale wird leichter gebildet?
- Betrachten Sie die folgenden Beziehungen zwischen der Übergangszustandsenergie ΔE^\ddagger und dem Verhältnis von Haupt- zu (kinetischem) Nebenprodukt, die mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung berechnet wurden:

ΔE^\ddagger (kJ/mol)	Hauptprodukt : Nebenprodukt (Raumtemperatur)
4	~ 90 : 10
8	~ 95 : 5
12	~ 99 : 1

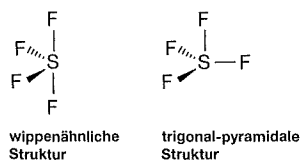
Welches Verhältnis der Produkte würden Sie aufgrund Ihrer Berechnungen erwarten? Vergleichen Sie Ihre Erwartungen mit den Beobachtungen. Können Sie daraus schließen, dass der Ringschluss kinetisch kontrolliert ist?

A27.5

Die VSEPR-Theorie (*Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory* – Valenzelektronenpaarabstoßungstheorie) wurde formuliert, um die lokale Geometrie um ein Atom in einem Molekül vorherzusagen (siehe Abschnitt 25.1). Die einzige Infor-

mation, die dieses Modell benötigt, ist die Anzahl der das Atom umgebenden Elektronenpaare. Diese werden in bindende und nichtbindende (freie) Elektronenpaare aufgeteilt. Der Kohlenstoff in Tetrafluormethan ist z. B. von vier Elektronenpaaren umgeben, die für CF-Bindungen gebraucht werden. Schwefel in Schwefeltetrafluorid dagegen ist von fünf Elektronenpaaren umgeben, vier davon werden für SF-Bindungen gebraucht, das fünfte ist ein freies Elektronenpaar.

Die VSEPR-Theorie basiert auf zwei einfachen Regeln. Die erste Regel besagt, dass Elektronenpaare (freie oder gebundene) sich so weit wie möglich aus dem Weg gehen. Das führt dazu, dass sich zwei Elektronenpaare linear, drei Paare trigonal-planar, vier Paare tetraedisch, fünf Paare trigonal-bipyramidal und sechs Paare oktaedrisch anordnen. Obwohl dieses Wissen genügt, um einem Molekül wie Tetrafluormethan eine Geometrie zuzuordnen zu können (tetraedisch), reicht es nicht aus, um die Geometrie eines Moleküls wie Schwefeltetrafluorid zu bestimmen. Besetzt das freie Elektronenpaar eine äquatoriale Position in der trigonalen Bipyramide, die zu einer wippenähnlichen Struktur des Moleküls führen würde, oder eine axiale Position, die zu einer trigonal-pyramidalen Struktur führen würde?



Diese Frage wird von der zweiten Regel, dass freie Elektronenpaare einen größeren Platzbedarf haben, beantwortet. Die wippenähnliche Geometrie, in der das freie Elektronenpaar einen Winkel von 90° zu zwei SF-Bindungen und von 120° zu zwei weiteren Bindungen einnimmt, ist der trigonal-pyramidalen Struktur, in der es

einen Winkel von 90° zu drei Bindungen einnimmt, vorzuziehen.

Obwohl die VSEPR-Theorie einfach anzuwenden ist, sind die Ergebnisse rein qualitativ und oft nur von begrenztem Wert. Obwohl sie für Schwefeltetrafluorid z. B. eine wippenähnliche Struktur voraussagt, macht sie keine Aussagen darüber, ob die trigonal-pyramidale Struktur (oder eine andere Struktur) ein Energieminimum darstellt, und, wenn dies der Fall sein sollte, welche Energie diese Struktur relativ zur wippenähnlichen Struktur hat. Bei mehr als sechs Elektronenpaaren macht das Modell ebenfalls keine Aussage. Die VSEPR-Theorie sagt z. B. voraus, dass Xenonhexafluorid nicht oktaedrisch ist, liefert uns aber nicht die tatsächliche Struktur des Moleküls. Die Berechnungen der Hartree-Fock-Molekülorbitale stellen dazu eine Alternative dar.

- a. Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/3-21G die Struktur von SF_4 mit einer wippenähnlichen Geometrie (C_{2v} -Symmetrie) und berechnen Sie die Schwingungsfrequenzen (das Infrarotspektrum). Diese Berechnung wird benötigt, um zu überprüfen, ob die Energie dieser Struktur ein Minimum darstellt. Optimieren Sie als Nächstes die Struktur von SF_4 mit einer trigonal-pyramidalen Geometrie und berechnen Sie die Schwingungsfrequenzen.

Stellt die wippenähnliche Struktur ein Energieminimum dar? Wie begründen Sie Ihre Schlussfolgerung? Ist diese Struktur, wie von der VSEPR-Theorie vorhergesagt wird, energetisch günstiger als die trigonal-pyramidale Struktur? Wie groß ist die Energiedifferenz der beiden Formen? Ist sie klein genug, so dass bei Raumtemperatur evtl. beide Formen auftreten? Stellt die trigonal-pyramidale Struktur ein Energieminimum dar?

b. Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/3-21G die Struktur von XeF_6 mit einer oktaedrischen Geometrie (O_h -Symmetrie) und berechnen Sie die Schwingungsfrequenzen. Optimieren Sie als Nächstes XeF_6 mit einer Struktur, die von der Oktaedergeometrie abweicht (vorzugsweise eine Struktur mit C_1 -Symmetrie) und berechnen Sie die Schwingungsfrequenzen. Stellt die Oktaederform von XeF_6 ein Energieminimum dar? Wie begründen Sie Ihre Schlussfolgerung? Führt die Abweichung zu einer stabilen Struktur mit niedrigerer Energie?

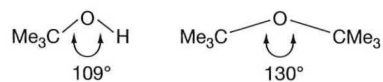
A27.6

Die Kohlenstoffe in Ethan sind von je vier Atomen in einer annäherungsweise tetraedischen Geometrie, die Kohlenstoffe in Ethen von je drei Atomen in einer trigonal-planaren Geometrie und die Kohlenstoffe in Acetylen von je zwei Atomen in einer linearen Geometrie umgeben. Man kann sich diese Strukturen verständlich machen, wenn man davon ausgeht, dass sich die $2s$ - und $2p$ -Valenzorbitale zu Hybridorbitalen kombinieren lassen. Bei Verwendung aller Orbitale werden vier äquivalente sp^3 -Hybridorbitalen gebildet, die in die Ecken eines Tetraeders gerichtet sind. Verwendet man nur zwei p -Orbitale, erhält man drei äquivalente sp^2 -Hybridorbitale, die in die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks gerichtet sind. Bei Kombination von einem p -Orbital mit dem s -Orbital erhält man nur zwei äquivalente sp -Hybridorbitale, die linear angeordnet sind. Die $2p$ -Atomorbitale sind weiter vom Kohlenstoff entfernt als die $2s$ -Orbitale. Deshalb werden sp^3 -Hybridorbitale weiter vom Kohlenstoff weg reichen als sp^2 -Hybridorbitale und diese wiederum weiter als sp -Hybridorbitale. Daraus folgt, dass Bindungen mit sp^3 -Hybridorbitalen länger sein sollten als solche mit sp^2 -Hybridorbitalen und diese wiederum länger als Bindungen mit sp -Hybridorbitalen.

- a. Berechnen Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Gleichgewichtsgeometrien von Ethan, Ethen und Acetylen. Entspricht die Reihenfolge der CH-Bindungslängen unseren Überlegungen zur Hybridisierung? Um wie viel Prozent nimmt die Bindungslänge der CH-Bindung in Ethen gegenüber Ethan ab? Und in Acetylen?
- b. Berechnen Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Gleichgewichtsgeometrien von Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan und Cyclohexan. Entsprechen die CH-Bindungslängen dieser Moleküle sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffen? Gibt es Ausnahmen?
- c. Berechnen Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Gleichgewichtsgeometrien von Propan, Propen und Propin. Entspricht die Reihenfolge der Bindungslängen denen der CH-Bindungslängen von Ethan, Ethen und Acetylen? Sind die Abweichungen der Bindungslängen von Propen und Propin vom Standard (Propan) mit denen von Ethen und Acetylen (relativ zu Ethan) vergleichbar ($\pm 10\%$)?

A27.7

Der Bindungswinkel von Sauerstoff in Alkoholen und Ethern entspricht normalerweise recht gut dem Tetraederwinkel ($109,5^\circ$), nimmt aber bei starker sterischer Hinderung erheblich zu. Ein Beispiel ist der Vergleich von *tert*-Butylalkohol und Di-*tert*-Butylether:



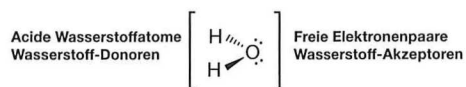
Dieses Ergebnis entspricht der Annahme, dass freie Elektronenpaare zwar viel Platz einnehmen, aber auch „zusammengequetscht“ werden können, wenn es der Platzbedarf erfordert. Eine zweite Möglichkeit, ungünstige sterische Wechselwirkungen zu verringern (ohne die Position der freien Elektronenpaare zu verändern),

besteht darin, den CO-Bindungsabstand zu verlängern.

- a. Erstellen Sie *tert*-Butylalkohol und Di-*tert*-Butylether und optimieren Sie die Geometrie der Moleküle mit Hilfe des Modells HF/6-31G*. Entsprechen die berechneten Bindungswinkel am Sauerstoff insbesondere bezüglich der Winkelauflöcherung den zuvor angegebenen Werten? Wird beim Ether eine Verlängerung der CO-Bindung gegenüber dem Alkohol beobachtet? Wenn nein, oder falls der Effekt nur sehr klein ist ($< 0,01 \text{ \AA}$), überlegen Sie sich, warum dies nicht der Fall ist.
- b. Betrachten Sie als Nächstes die analogen Trimethylsilyl-Verbindungen Me_3SiOH und $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$. Berechnen Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Gleichgewichtsgeometrien der beiden Moleküle. Stellen Sie die Ähnlichkeiten und die Unterschiede zwischen den berechneten Strukturen dieser beiden Verbindungen und ihren *tert*-Butyl-Analogen dar. Wird auch hier eine Aufweitung der Bindungslänge am Sauerstoff bei erhöhter sterischer Behinderung beobachtet? Ist beim Ether die SiO-Bindung gegenüber dem Alkohol verlängert? Wenn nein, welche Beobachtung machen Sie stattdessen?

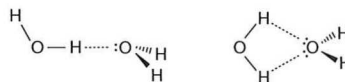
A27.8

Wasser enthält zwei saure Wasserstoffatome, die als Wasserstoff-Donoren wirken können, und zwei freie Elektronenpaare, die als Wasserstoff-Akzeptoren wirken können:



Wenn man davon ausgeht, dass das Sauerstoffatom tetraedisch umgeben ist, sind für ein durch Wasserstoffbrücken gebundenes Dimer von Wasser $(\text{H}_2\text{O})_2$ zwei unterschiedliche Strukturen denkbar. Eine

Struktur hat nur eine Wasserstoffbrücke, die andere hat zwei Wasserstoffbrücken:



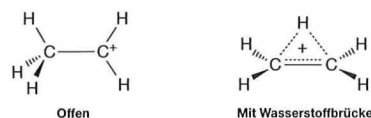
Während bei der zweiten Struktur die Eigenschaften des Wassermoleküls scheinbar besser ausgenutzt werden, führt sie zu größeren geometrischen Einschränkungen des Dimers.

Erstellen Sie die beiden Dimer-Strukturen. Berücksichtigen Sie, dass der Bindungsabstand von Wasserstoff (O ... H) normalerweise eine Größenordnung von 2 \AA hat. Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Geometrien der Strukturen und berechnen Sie anschließend die Schwingungsfrequenzen.

Welche der beiden Strukturen ist stabiler? Stellt die andere (energetisch höhere) Struktur ebenfalls ein Energieminimum dar? Erklären Sie, wie Sie zu Ihrer Schlussfolgerung gelangt sind. Wenn das Dimer mit der einfachen Wasserstoffbindung stabiler sein sollte, überlegen Sie sich, was aus diesem Ergebnis für die geometrischen Anforderungen von Wasserstoffbrücken folgt. Schlagen Sie ausgehend von Ihren Erfahrungen mit dem Wasser-Dimer eine „Struktur“ für flüssiges Wasser vor.

A27.9

Es gab viele Jahre lang eine Auseinandersetzung darüber, wie die Strukturen von so genannten „elektronenarmen“ Molekülen, d. h. Molekülen mit einer für normale Bindungen mit zwei Elektronen und zwei Atomen unzureichenden Anzahl von Elektronen aufgebaut sind. Ein typisches Beispiel ist das Ethylkation C_2H_5^+ , das bei der Protonierung von Ethen gebildet wird.



Wird dieses Molekül besser durch eine offene Lewisstruktur mit einer ganzen

positiven Ladung an einem der Kohlenstoffe oder als Struktur mit Wasserstoffbrücke mit einer Verteilung der Ladung auf mehrere Atome repräsentiert? Erstellen Sie die offene und die wasserstoffüberbrückte Struktur des Ethylkations. Optimieren Sie mit Hilfe des Modells B3LYP/6-31G* die Geometrien der beiden Strukturen und berechnen Sie die Schwingungsfrequenzen. Welche der beiden Strukturen besitzt die geringere Energie? Stellt die energetisch höher liegende Struktur ebenfalls ein Energieminimum dar? Erklären Sie Ihr Ergebnis.

A27.10 Die Fähigkeit, jedes molekulare System betrachten zu können, egal ob stabil oder instabil, real oder imaginär, macht quantenchemische Berechnungen gegenüber Experimenten besonders attraktiv. Nehmen Sie als Beispiel das legendäre (aber imaginäre) Kryptonit-Molekül. Aus dem Namen lässt sich die Formel KrO_2^{2-} ableiten. Aufgrund der Tatsache, dass es isoelektronisch mit dem linearen Molekül KrF_2 ist, lässt sich schließen, dass dieses Molekül ebenfalls linear sein sollte.

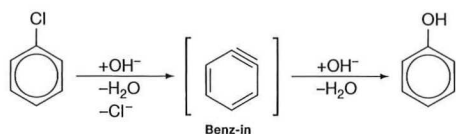
- Erstellen Sie KrF_2 als lineares Molekül (F—Kr—F) und optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* seine Geometrie. Berechnen Sie die Schwingungsfrequenzen. Liegt die berechnete KrF-Bindungslänge nahe am experimentellen Wert (1,89 Å)? Ist eine lineare oder eine gewinkelte Struktur günstiger? Erklären Sie, wie Sie zu dieser Schlussfolgerung gelangt sind.
- Erstellen Sie KrO_2^{2-} als lineares Molekül (oder als gewinkeltes Molekül, wenn die vorangegangene Analyse ergeben hat, dass KrF_2 nicht linear ist) und optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* seine Geometrie. Berechnen Sie die Schwingungsfrequenzen. Welche Struktur hat KrO_2^{2-} ?

A27.11 Die Diskussion des VSEPR-Modells in Abschnitt 25.1 hat eine Reihe von Schwachstellen des Modells aufgedeckt. Insbesondere sind die Strukturen von CaF_2 und SrCl_2 , die (nach dem VSEPR-Modell) linear sein sollten, offensichtlich gewinkelt und die Strukturen von SeF_6^{2-} und TeCl_6^{2-} , die nicht oktaedrisch sein sollten, sind offensichtlich oktaedrisch. Handelt es sich dabei wirklich um Fehler des Modells oder liegen die Abweichungen in der Tatsache begründet, dass die experimentellen Werte sich auf Festkörper und nicht auf isolierte Moleküle (in der Gasphase) beziehen?

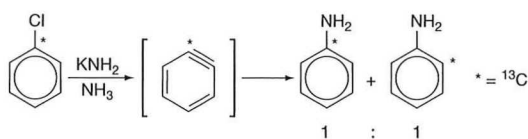
- Berechnen Sie die Gleichgewichtsgeometrien für lineares CaF_2 and SrCl_2 und die Schwingungsfrequenzen der Moleküle (Infrarotspektren). Verwenden Sie dafür das Modell HF/3-21G, das sich für die Beschreibung der Strukturen von anorganischen Hauptgruppenelementen als günstig erwiesen hat. Stellen die linearen Strukturen von CaF_2 und SrCl_2 tatsächlich Energieminima dar? Begründen Sie Ihre Antwort. Sollte dies für ein Molekül oder beide Moleküle nicht der Fall sein, wiederholen Sie Ihre Optimierung mit einer gewinkelten Geometrie.
- Berechnen Sie die Gleichgewichtsgeometrien von oktaedrisch aufgebautem SeF_6^{2-} and TeCl_6^{2-} und berechnen Sie die Schwingungsfrequenzen. Verwenden Sie das Modell HF/3-21G. Stellen die oktaedrischen Strukturen von SeF_6^{2-} und TeCl_6^{2-} tatsächlich Energieminima dar? Begründen Sie Ihre Antwort. Sollte dies für ein Molekül oder beide Moleküle nicht der Fall sein, wiederholen Sie Ihre Optimierung. Gehen Sie dabei von anderen Startstrukturen (vorzugsweise mit C_1 -Symmetrie) aus.

A27.12 Seit langem geht man davon aus, dass nukleophile aromatische Substitutionen

über Benz-in als Zwischenprodukt verlaufen, z. B.



Obwohl die Geometrie von Benz-in noch abschließend bestätigt werden muss, lassen die Resultate eines Isotopenexperiments mit ^{13}C wenig Zweifel daran, dass zwei benachbarte Positionen des Rings äquivalent sind:



Es gibt eine (umstrittene) Veröffentlichung, in der von der Isolierung von Benz-in in einer Tieftemperaturmatrix und der Aufnahme eines Infrarotspektrums berichtet wird. Dabei wurde die Linie bei 2085 cm^{-1} im Spektrum der Streckerschwingung der Dreifachbindung zugeordnet.

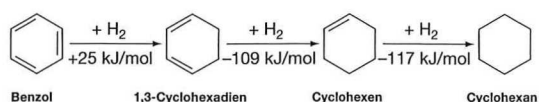
Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Geometrie von Benz-in und berechnen Sie die Schwingungsfrequenzen. Führen Sie die gleichen Berechnungen als Referenz für 2-Butin durch. Ermitteln Sie die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckerschwingungsfrequenz von 2-Butin und bestimmen Sie einen geeigneten Skalierungsfaktor, um sie in Übereinstimmung mit der experimentellen Frequenz (2240 cm^{-1}) zu bringen. Identifizieren Sie anschließend die mit der Streckung der Dreifachbindung in Benz-in verbundene Schwingung und wenden Sie den gleichen Skalierungsfaktor auf diese Frequenz an. Stellen Sie schließlich die berechneten Infrarotspektren von Benz-in und 2-Butin grafisch dar.

Enthält Ihre für Benz-in berechnete Geometrie eine vollständige Dreifachbindung? Vergleichen Sie sie mit 2-Butin als Standard. Lokalisieren Sie die der Streckung

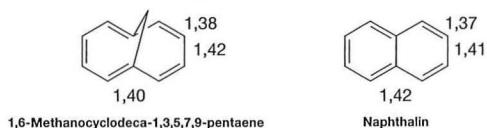
einer Dreifachbindung entsprechende Schwingungsbewegung in Benz-in. Unterscheidet sich die entsprechende (skalierte) Frequenz wesentlich ($> 100\text{ cm}^{-1}$) von der experimentellen Frequenz? Wenn dies der Fall sein sollte, können Sie in Ihrer Berechnung Frequenzen finden, die zu einer Benz-inschwingung bei 2085 cm^{-1} passen würden? Begründen Sie Ihre Antwort. Liefert ihr dargestelltes Infrarotspektrum weitere Hinweise für oder gegen die experimentelle Beobachtung? (Hinweis: Berücksichtigen Sie die Intensität der Streckung der Dreifachbindung von 2-Butin.)

A27.13 Jeder Chemiker weiß, dass Benzol aufgrund seiner Aromatizität besonders stabil ist. Viele ähnliche Moleküle werden ebenfalls durch ihre Aromatizität stabilisiert. Aromatische Moleküle können als solche mit delokalisierten Bindungen erkannt werden. Viele Chemiker können jedoch der aromatischen Stabilisierungsenergie keine Zahl zuordnen, bzw. die aromatische Stabilisierungsenergie verschiedener Moleküle nicht quantifizieren. Das soll nicht heißen, dass keine Methoden zu diesem Zweck vorgeschlagen worden sind (siehe Erörterung in Abschnitt 25.7), sondern vielmehr, dass diese Methoden selten auf reale Moleküle angewendet worden sind.

Die Quantifizierung der aromatischen Stabilisierungsenergie ist tatsächlich recht unkompliziert. Betrachten Sie die hypothetische Reaktion, in der ein Wasserstoffmolekül an Benzol zu 1,3-Cyclohexadien addiert wird. Betrachten Sie als Nächstes eine analoge Wasserstoffaddition an 1,3-Cyclohexadien (mit dem Produkt Cyclohexen) und an Cyclohexen (mit dem Produkt Cyclohexan):

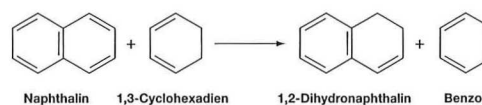


Durch die Addition von H_2 an Benzol erhält man für eine H—H-Bindung und eine C—C- π -Bindung zwei C—H-Bindungen, zerstört dabei aber die Aromatizität, während man bei der Addition von H_2 an 1,3-Cyclohexadien und Cyclohexen die gleiche Bindungsbilanz, jedoch keinen Verlust der Aromatizität hat. Deshalb stellt die Differenz der Reaktionswärmen (134 kJ/mol bezüglich 1,3-Cyclohexadien und 142 kJ/mol bezüglich Cyclohexen) ein Maß für die Aromatizität von Benzol dar. Verlässliche quantitative Vergleiche setzen fehlerfreie experimentelle Daten (Bildungswärmen) voraus. Diese sind im Allgemeinen nur für sehr einfache Moleküle und fast nie für interessante neue Verbindungen erhältlich. Überlegen Sie sich, ob und in welchem Ausmaß das 10- π -Elektronen-Molekül 1,6-Methanocyclodeca-1,3,5,7,9-pentaen („überbrücktes Naphthalin“) durch Aromatizität stabilisiert wird. Einen Hinweis auf eine Aromatizität dieses Moleküls liefert die Röntgenkristallstruktur, die für ein vollständig delokalisiertes π -System spricht. Die 10 Kohlenstoffe, die die Basis bilden, sind nahezu planar angeordnet und die Bindungslängen aller CC-Bindungen befinden sich ebenso wie beim Naphthalin zwischen den Längen von Einzel- und Doppelbindungen:



Berechnungen stellen eine praktikable Alternative zu experimentellen thermochemischen Daten dar. Obwohl absolute Hydrierungsenergien mit momentan praktikablen Modellen schwierig zu beschreiben sind, können relative Hydrierungsenergien, die sich auf eine nah verwandte Standardverbindung beziehen, viel einfacher exakt beschrieben werden. In diesem Fall verwendet man Benzol als Standard.

- a. Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Geometrien von Benzol, 1,3-Cyclohexadien, Naphthalin und 1,2-Dihydronaphthalin. Berechnen Sie die Energien der folgenden Reaktion, indem Sie die Hydrierungsenergie von Naphthalin auf die von Benzol (als Standard) beziehen:

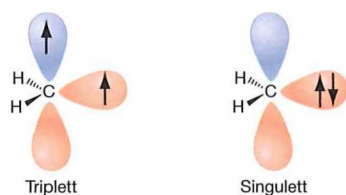


Würden Sie auf der Grundlage der relativen Hydrierungsenergien von einer gleich großen, weniger großen oder größeren Stabilisierung von Naphthalin (durch Aromatizität) als bei Benzol ausgehen? Versuchen Sie, Ihre Ergebnisse zu erklären.

- b. Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Geometrien der Verbindung 1,6-Methanocyclodeca-1,3,5,7,9-pentaen und ihrem Hydrierungsprodukt. Berechnen Sie die Hydrierungsenergien relativ zu Naphthalin. Würden Sie auf der Grundlage der relativen Hydrierungsenergien bei überbrücktem Naphthalin von einer gleich großen, weniger großen oder größeren Stabilisierung als bei Naphthalin ausgehen? Versuchen Sie, Ihre Ergebnisse zu erklären.

A27.14 Singulett- und Triplettcarbene zeigen unterschiedliche Eigenschaften und haben eine bemerkenswert unterschiedliche Chemie. Bei der Addition eines Singulettcarbens an ein *cis*-disubstituiertes Alken entstehen z.B. nur *cis*-disubstituierte Cyclopropane (und bei der Addition an ein *trans*-disubstituiertes Alken nur *trans*-disubstituierte Cyclopropane), während die Addition eines Triplettcarbens nicht stereospezifisch ist und eine Mischung aus *cis*- und *trans*-Produkten ergibt. Die Ursache dieses Unterschieds liegt in der Tatsache, dass Triplettcarbene Bi-

radikale (oder Diradikale) sind und eine Chemie haben, die Radikalen ähnlich ist, während Singulettcarbene sowohl einen nukleophilen Bereich (ein unbesetztes Molekülorbital mit niedriger Energie) als auch einen elektrophilen Bereich (ein besetztes Molekülorbital hoher Energie) besitzen. Das sieht z. B. bei Singulett- und Triplett-Methylen folgendermaßen aus:



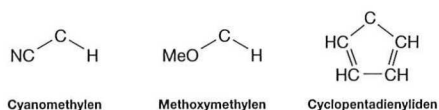
Es sollte möglich sein, unsere Kenntnisse über die Stabilisierung von Radikalen und über leere Orbitale auszunutzen, um gezielt entweder Singulett- oder Triplettcarbene zu erstellen. Außerdem sollten wir mit Sicherheit eine Aussage darüber treffen können, ob ein bestimmtes Carben entweder ein Singulett oder ein Triplett ist, und somit seine Chemie voraussagen können.

Der erste Schritt besteht darin, ein Modell auszuwählen und anschließend den Fehler der berechneten Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand für Methylen zu ermitteln. Aus Experimenten ist uns bekannt, dass der Triplettzustand etwa 42 kJ/mol niedriger liegt als der Singulettzustand. Diese Werte können für die Korrektur der berechneten Energieunterschiede der Singulett- und Triplettzustände in anderen Systemen verwendet werden.

a. Optimieren Sie mit Hilfe der Hartree-Fock-Modelle und des Dichtefunktionalmodells B3LYP mit dem Basissatz 6-31G* die Strukturen der Singulett- und Triplettzustände von Methylen. Welcher Zustand (Singulett oder Triplett) ist laut den Berechnungen mit dem Modell HF/6-31G* energetisch günsti-

ger? Wird auf diesem Berechnungsniveau das Singulett oder das Triplett eindeutig bevorzugt? Erklären Sie Ihr Ergebnis. (Hinweis: Triplett-Methylen enthält ein Elektronenpaar weniger als Singulett-Methylen.) Welche Korrekturen müssen auf berechnete Energiedifferenzen zwischen Singulett- und Triplettzustand angewendet werden? Welcher Zustand (Singulett oder Triplett) ist laut den Berechnungen mit dem Modell B3LYP/6-31G* energetisch günstiger? Welche Korrekturen müssen auf die berechneten Energiedifferenzen angewendet werden?

b. Fahren Sie im Folgenden mit einem der beiden Modelle fort, je nachdem, welches Modell eine bessere Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Energiedifferenz für Methylen liefert. Optimieren Sie die Singulett- und Triplettzustände für Cyanomethylen, Methoxymethylen und Cyclopentadienyliden:



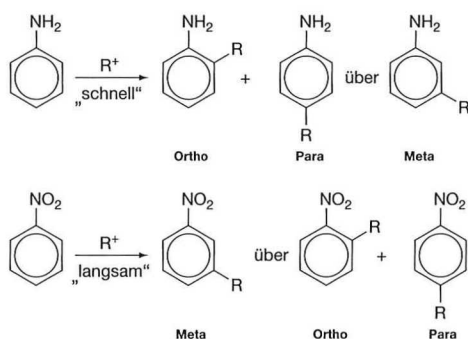
Wenden Sie die Korrektur aus dem vorherigen Schritt an, um die Energiedifferenz der beiden Zustände zu ermitteln. Entscheiden Sie für jedes der drei Carbene, ob der Grundzustand ein Singulett- oder ein Triplettzustand ist.

Führen die Cyanogruppe in Cyanomethylen und die Methoxygruppe in Methoxymethylen zu einer Bevorzugung des Singulett- oder des Triplettzustands? Charakterisieren Sie zur Beantwortung dieser Frage zunächst die beiden Gruppen als π -Donoren oder π -Akzeptoren und überlegen Sie sich anschließend, wie ein Donor oder Akzeptor den Singulett- und Triplettzustand von Methylen entweder sta-

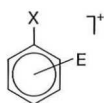
bilisieren oder destabilisieren könnte. Führt die Einbeziehung in einen Cyclopentadienyl-Ring zu einer Bevorzugung des Singulett- oder des Triplettgrundzustands (relativ zum bevorzugten Zustand von Methylen)? Erklären Sie Ihr Ergebnis. [Hinweis: Ermitteln Sie die Anzahl der im Ring vorhandenen π -Elektronen im Singulett- und im Triplettzustand.]

A27.15

Elektronenspendende Gruppen am Benzol erleichtern die elektrophile aromatische Substitution und führen bevorzugt zu so genannten *ortho*- und *para*-Produkten (*meta*-Produkte werden benachteiligt). Elektronenakzeptierende Gruppen verlangsamen dagegen die Substitution und führen vorzugsweise zu *meta*-Produkten (*ortho*- und *para*-Produkte werden benachteiligt). Ein Beispiel ist die elektrophile Alkylierung:

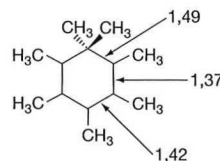


Als ersten Schritt der Substitution erwarten wir die Addition des Elektrophils, die zu einem positiv geladenen Addukt führt:



So genannte Benzenium-Ionen wurden spektroskopisch charakterisiert und von einigen dieser Ionen sind Röntgenkristallstrukturen bekannt. Lässt sich mit Hilfe der Stabilitäten der Benzenium-Ionen die Produktverteilung voraussagen?

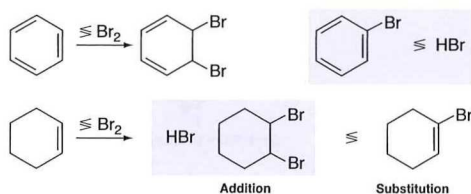
- a. Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/3-21G die Geometrien von Benzol, Anilin und Nitrobenzol. Sie benötigen die Energien dieser substituierten Benzolmoleküle, um ihre relativen Reaktivitäten zu ermitteln. Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/3-21G ebenfalls die Geometrie des Benzeniumions. Ein guter Ansatzpunkt ist ein planarer Sechsring mit fünf sp^2 -hybridisierten und einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff mit Bindungslängen zwischen den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen, die zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen. Die Struktur sollte C_{2v} -Symmetrie aufweisen. Wie verhält sich ihre berechnete Struktur bezüglich der Bindungslängen im Ring im Vergleich zur experimentellen Röntgengeometrie des Heptamethylbenzeniumions?



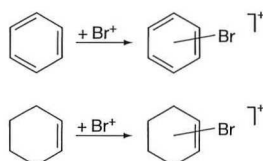
- b. Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/3-21G die Geometrien der Methylierungsadditionsprodukte von Benzol, Anilin (nur für die *meta*- und *para*-Isomere) und Nitrobenzol. Verwenden Sie die berechnete Struktur des zugrunde liegenden Benzeniumions als Vorlage. Welches der beiden Isomere (*meta* oder *para*) des Anilinadditionsprodukts ist stabiler? Welches Isomer des Nitrobenzoladditionsprodukts ist stabiler? Erstellen Sie unter Betrachtung des jeweiligen Isomers mit der niedrigsten Energie eine Reihenfolge der Bindungsenergien der Methylierungsaddukte von Benzol, Anilin und Nitrobenzol: E (substituiertes Benzolmethylkationaddukt) – E (substituiertes Benzol) – E (Methylierung). Berechnen Sie dazu mit Hilfe des Modells HF/3-

21G die Energie des Methylkations. Welcher dieser Aromaten sollte am reaktivsten sein? Welcher Aromat sollte am wenigsten reaktiv sein? Bestätigen Ihre Ergebnisse insgesamt die Annahme der Bildung eines Benzeniumionaddukts bei der elektrophilen Substitution? Begründen Sie Ihre Antwort.

A27.16 Aromaten wie Benzol reagieren mit Elektrophilen wie Br_2 typischerweise in einer Substitutionsreaktion, während Alkene wie Cyclohexen normalerweise eine Additionsreaktion eingehen:

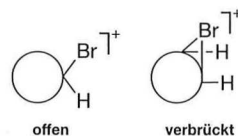


Man geht davon aus, dass sowohl der Additions- als auch der Substitutionsprozess von Aromaten und Alkenen mit einem Angriff von Br^+ beginnen und zu einem positiv geladenen Addukt führen:



Die beiden Prozesse müssen sich also im zweiten Schritt unterscheiden: Entweder spaltet Br^- ein Wasserstoffatom ab (Substitution) oder wird selbst an das Molekül addiert (Addition). Um voraussagen zu können, welcher der beiden Schritte abläuft, müssen Sie verstehen, inwiefern sich die beiden Addukte des Aromaten und des Alkens unterscheiden. Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/3-21G die Geometrien der Br^+ -Addukte von Benzol und Cyclohexen. Sie sollten für jedes Addukt zwei verschiedene Formen (offen und verbrückt) in Betracht ziehen (auch wenn wahrscheinlich nur eine der beiden Strukturen ein

Energieminimum des jeweiligen Addukts darstellt):



Im ersten Fall ist Br^+ mit einem einzelnen Kohlenstoffatom verbunden, im zweiten Fall überspannt es zwei Kohlenstoffatome. Berechnen Sie ebenso die Schwingungsfrequenzen aller Strukturen (offen und verbrückt), die sie auffinden.

Welche der beiden Strukturen des Benzoladdukts ist stabiler? Stellt die andere Struktur ein Energieminimum dar? Begründen Sie Ihre Antwort. Welche der beiden Strukturen des Cyclohexenaddukts ist stabiler? Stellt die andere Struktur ein Energieminimum dar? Begründen Sie Ihre Antwort. Überlegen Sie sich, welche Konsequenzen die Unterschiede, die sie zwischen dem Benzol- und dem Cyclohexenaddukt beobachten, für die verschiedenen Reaktionswege haben.

A27.17 Ermitteln Sie den Unterschied einer Änderung der Enthalpie und der freien Energie ohne Nullpunktschwingungsenergie bei 0 K und einer Änderung dieser Größen für reale Moleküle bei 298 K. Betrachten Sie dabei die beiden Fälle der unimolekularen Isomerisierung, die zu keiner Änderung der Anzahl der Moleküle führt, und des thermischen Zerfalls, der zu einer Steigerung der Anzahl der Moleküle führt.

a. Berechnen Sie ΔU , $\Delta H(298)$ und $\Delta G(298)$ für die folgende Isomerisierungsreaktion:



Ermitteln Sie mit Hilfe des Dichtefunktionalmodells B3LYP/6-31G* die Gleichgewichtsgeometrien von Methylisocyanid und Acetonitril. Weichen die Werte von ΔU und $\Delta H(298)$ stark

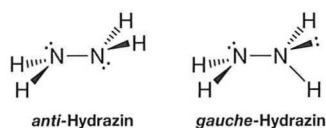
(mehr als 10 %) voneinander ab? Falls dies der Fall ist, ist die Hauptursache dieser Abweichung die Temperaturkorrektur oder das Einbeziehen der Nullpunktenergie (oder eine Kombination von beiden)? Weicht der berechnete Wert von $\Delta G(298)$ wesentlich von dem von $\Delta H(298)$ ab?

- b. Wiederholen Sie Ihre Analyse (erneut mit dem Modell B3LYP/6-31G*) für die folgende Pyrolysereaktion:



Liefen die beiden Reaktionen ein ähnliches oder ein unterschiedliches Bild bezüglich der Wichtigkeit, experimentelle thermochemische Daten auf berechnete Werte von ΔG anstelle von ΔU zu beziehen? Sollte sich ein unterschiedliches Bild ergeben, erklären Sie Ihre Ergebnisse.

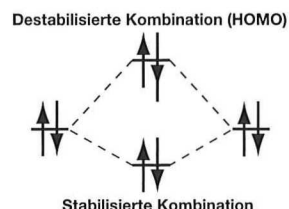
A27.18 Hydrazin sollte eine Konformation mit versetzt angeordneten NH-Bindungen annehmen. Es gibt zwei wahrscheinliche Kandidaten. Bei einem befinden sich die freien Elektronenpaare in *anti*-Stellung zueinander und beim anderen befinden sie sich in *gauche*-Stellung:



Auf Basis derselben Argumente, die in der VSEPR-Theorie gemacht wurden (Elektronenpaare haben einen größeren Raumbedarf als Bindungen), sollte man erwarten, dass *anti*-Hydrazin die bevorzugte Struktur darstellt.

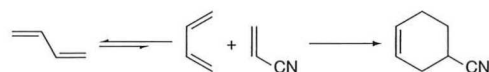
- a. Berechnen Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Energien der *anti*- und *gauche*-Konformere des Hydrazins. Welches Konformer ist stabiler? Entspricht Ihr Ergebnis den Vorhersagen der VSEPR-Theorie?

Sie können Ihr Ergebnis begründen, indem Sie sich überlegen, dass bei einer Wechselwirkung von Elektronenpaaren Kombinationen entstehen, von denen eine stabilisiert (relativ zum ursprünglichen Elektronenpaar) und die andere destabilisiert wird. Das Ausmaß der Destabilisierung ist größer als das der Stabilisierung, d. h. dass die Wechselwirkung von zwei Elektronenpaaren energetisch insgesamt ungünstig ist:



- b. Ermitteln Sie die Energien der HOMO-Orbitale der beiden Hydrazin-Konformere. Dies entspricht der Kombination der Elektronenpaare mit höherer Energie (destabilisiert). Welches Hydrazin-Konformer (*anti* oder *gauche*) hat die höhere HOMO-Energie? Hat dieses Konformer auch die höhere Energie? Wenn das der Fall ist, ist die Differenz der HOMO-Energien mit der Differenz der Gesamtenergie der beiden Konformere vergleichbar?

A27.19 Die Diels-Alder-Cycloaddition von 1,3-Butadien mit Acrylnitril setzt voraus, dass das Dien eine *cis*- (oder *cis*-ähnliche) Konformation einnimmt:



Tatsächlich liegt das Dien hauptsächlich in einer *trans*-Konformation vor. Das *cis*-Konformer ist ungefähr 9 kJ/mol weniger stabil und vom *trans*-Konformer durch eine Barriere niedriger Energie getrennt. Bei Raumtemperatur liegen nur ungefähr 5 % der Butadien-Moleküle in der *cis*-Konformation vor. Vor dem Fortschreiten

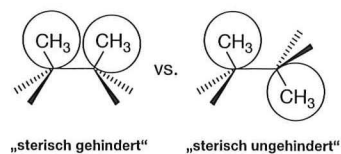
der Reaktion ist also zunächst eine Rotation in die *cis*-Konformation notwendig. Suchen Sie nach einem substituierten 1,3-Butadien, bei dem die *cis*- (oder *cis*-ähnliche) Konformation gegenüber der *trans*-Konformation energetisch begünstigt ist. Die einzige Einschränkung ist, dass das Dien elektronenreich sein muss, um reaktiv zu sein. Beschränken Sie Ihre Suche auf Alkyl-, Alkoxy- und Halogensubstituenten. Verwenden Sie das Modell HF/3-21G. Stellen Sie Ihre Erfolge dar und begründen Sie, wie Sie auf diese gekommen sind.

A27.20

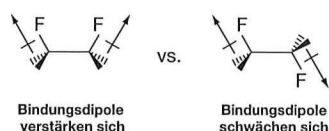
Die Rotationsenergie um eine Einfachbindung ist eine periodische Funktion des Torsionswinkels ϕ . Sie kann also durch eine abgebrochene Fourierreihe angemessen beschrieben werden. Die einfachste Form einer solchen Reihe sieht folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned} V(\phi) &= \frac{1}{2} V_1(1 - \cos \phi) + \frac{1}{2} V_2(1 - \cos 2\phi) \\ &\quad + \frac{1}{2} V_3(1 - \cos 3\phi) \\ &= V_1(\phi) + V_2(\phi) + V_3(\phi) \end{aligned}$$

In dieser Gleichung ist V_1 die erste Komponente (periodisch mit 360°), V_2 die zweite Komponente (periodisch mit 180°) und V_3 die dritte Komponente (periodisch mit 120°). Eine Fourierreihe ist ein Beispiel für ein orthogonales Polynom, d. h. dass die einzelnen Ausdrücke, aus denen sie zusammengesetzt ist, unabhängig voneinander sind. Es sollte deshalb möglich sein, das komplexe Energieprofil der Rotation in eine Reihe von N Bestandteilen zu zerlegen und jeden dieser Bestandteile unabhängig von den anderen auszuwerten. Der erste Bestandteil ist recht einfach zu erklären. Der erste Ausdruck der Rotation um die zentrale Bindung von *n*-Butan steht z. B. für die Behinderung durch die Methylgruppen



Der erste Ausdruck in 1,2-Difluorethan steht dagegen wahrscheinlich für die Unterschiede der elektrostatischen Wechselwirkungen, die durch Bindungsdipole repräsentiert werden:



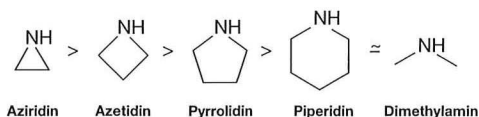
Die dritte Komponente ist Chemikern vielleicht am ehesten vertraut: Sie steht für den Energieunterschied zwischen der ekliptischen und der gestaffelten Anordnung einer Einzelbindung. Die zweite Komponente jedoch ist die vielleicht interessanteste der drei Komponenten. Mit dieser Komponente wollen wir uns hier beschäftigen. Sie bezieht sich auf die Energiedifferenz zwischen der planaren und der senkrechten Anordnung.

Optimieren Sie die Geometrie von Dimethylperoxid (CH_3OOCH_3) bei einem Diederwinkel COOC von 0° , 20° , 40° , ..., 180° (insgesamt 10 Optimierungen). Verwenden Sie das Dichtefunktionalmodell B3LYP/6-31G*. Tragen Sie die Energie gegen den Diederwinkel auf und passen Sie die Daten an eine Fourierreihe mit drei Termen an. Stellt die Fourierreihe eine gute Repräsentation Ihrer Daten dar? Wenn ja, welcher Ausdruck dominiert? Erläutern Sie. Welcher Ausdruck ist am zweitwichtigsten? Erklären Sie Ihr Ergebnis.

A27.21

Die pyramidale Inversion des zyklischen Amins Aziridin ist erheblich schwieriger als die Inversion von azyklischen Aminen. Die Energiebarriere beträgt nach Berechnungen mit dem Modell HF/6-31G* bei Aziridin 80 kJ/mol , bei Dimethylamin dagegen nur 23 kJ/mol . Eine mögli-

che Erklärung für diesen Unterschied ist, dass der Übergangszustand der Inversion ein trigonal-planar umgebenes Stickstoff einschließt, das für Aziridin schwieriger zu realisieren ist als für Dimethylamin, weil in diesem Molekül ein Bindungswinkel auf einen Wert von ungefähr 60° festgelegt ist. Eine solche Auslegung legt nahe, dass die Reaktionsbarrieren der Inversion bei den entsprechenden Vier- und Fünfringen der Amine Azetidin und Pyrrolidin ebenfalls größer als normal sind und dass die Inversionsbarriere beim Sechsring-Amin Piperidin ungefähr der des azyklischen Moleküls entspricht.

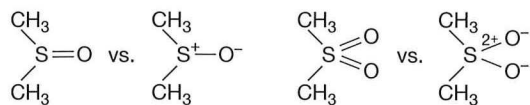


Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Geometrien von Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin und Piperidin. Verwenden Sie die optimierten Strukturen als Startstrukturen der entsprechenden Inversionsübergangszustände, indem Sie die tetraedischen Stickstoffzentren durch trigonal-planare Zentren ersetzen. Berechnen Sie mit Hilfe desselben Hartree-Fock-Modells die Übergangszustände und die Inversionsbarrieren. Bestimmen Sie die Schwingungsfrequenzen, um zu überprüfen, dass Sie die Inversionsübergangszustände korrekt bestimmt haben.

Entsprechen die berechneten Inversionsbarrieren der Reihenfolge der vorstehenden Abbildung? Falls nein, welche Moleküle weichen von der Reihenfolge ab? Begründen Sie Ihre Beobachtungen und berücksichtigen Sie dabei weitere Unterschiede der Geometrie zwischen den Aminen und ihren Übergangszuständen.

A27.22 Moleküle wie Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfon können entweder als *hypervalent*, d. h. mit mehr als der normalen Anzahl von acht Valenzelektronen für

Schwefel, oder als *Zwitterionen*, in denen Schwefel eine positive Ladung trägt, dargestellt werden:



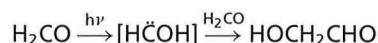
Quantenmechanische Berechnungen der Atomladungen können dabei bei der Entscheidung behilflich sein, welche der beiden Repräsentationen angemessener ist.

- Berechnen Sie mit Hilfe des Modells HF/3-21G die Gleichgewichtsgeometrien von Dimethylsulfid $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ und Dimethylsulfoxid sowie, basierend auf Anpassungen an das elektrostatische Potenzial, die entsprechenden Ladungen des Schwefelatoms. Entspricht die Ladung des Schwefelatoms in Dimethylsulfoxid in etwa der des Schwefels in Dimethylsulfid (normales Schwefel), hat sie um eine Einheit zugenommen oder befindet sie sich zwischen diesen beiden Werten? Würden Sie daraus schließen, dass Dimethylsulfoxid am besten als hypervalentes Molekül, als Zwitterion oder als eine Mischung beider Strukturen dargestellt werden kann? Versuchen Sie, Ihre Schlussfolgerung durch weitere Hinweise (Geometrien, Dipolmomente, usw.) zu begründen.
- Wiederholen Sie Ihre Analyse für Dimethylsulfon. Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse der Ladung des Schwefelatoms mit denen von Dimethylsulfid und Dimethylsulfoxid.

A27.23 Es ist bisher nicht gelungen, Hydroxymethylen experimentell zu beobachten. Trotzdem geht man davon aus, dass sowohl die Photofragmentierung von Formaldehyd zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid



als auch die Photodimerisierung von Formaldehyd in einer Argonmatrix



über diesen Übergangszustand verlaufen. Existiert Hydroxymethylen tatsächlich? Um existieren zu können, muss es sowohl von seinem Umlagerungsprodukt (Formaldehyd) als auch von seinem Dissoziationsprodukt (Wasserstoff und Kohlenmonoxid) durch eine genügend große ($> 80 \text{ kJ/mol}$) Energiebarriere getrennt sein. Natürlich muss es zusätzlich einem Minimum der Potenzialhyperfläche entsprechen.

a. Berechnen Sie zunächst die Energiedifferenz zwischen Formaldehyd und Hydroxymethylen. Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem indirekten experimentellen Schätzwert von 230 kJ/mol . Führen Sie die Berechnungen mit den beiden Modellen B3LYP/6-31G* und MP2/6-31G* durch. Berechnen Sie anschließend die Gleichgewichtsgeometrien von Hydroxymethylen und die zugehörigen Schwingungsfrequenzen. Befindet sich Hydroxymethylen auf einem Energieminimum der Potenzialhyperfläche? Begründen Sie Ihre Antwort. Geben die Ergebnisse eines oder beider Modelle die experimentell ermittelte Energiedifferenz akzeptabel wieder? Fahren Sie mit dem Modell fort, dessen Ergebnisse eher den experimentellen Werten entsprechen. Versuchen Sie, die Übergangszustände für die Isomerisierung von Hydroxymethylen zu Formaldehyd und für die Dissoziation zu Wasser und Kohlenmonoxid zu finden. Berechnen Sie die Schwingungsfrequenzen der beiden Übergangszustände. Gehen Sie auf Basis der berechneten Übergangszustände davon aus, dass Hydroxymethylen sowohl der Isomerisierungs- als

auch der Dissoziationsreaktion zugänglich ist? Begründen Sie Ihre Antwort. Liegt Hydroxymethylen in einer Energiesenke, die tief genug ist, um dieses Molekül beobachten zu können?

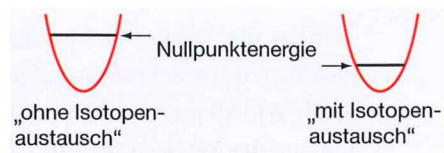
A27.24

Durch die Born-Oppenheimer-Näherung werden die Werte der Kernmassen vollständig aus der Schrödingergleichung entfernt. Wie können dennoch Abhängigkeiten von der Masse auftreten? Das Infrarotspektrum eines Moleküls hängt von seiner Masse ab. Die drei Schwingungsfrequenzen von H_2O (1595 , 3657 und 3756 cm^{-1}) sind z. B. erheblich größer als die entsprechenden Frequenzen von D_2O (1178 , 2671 und 2788 cm^{-1}). Dieses Verhalten ist eine Folge der Tatsache, dass die Schwingungsfrequenz durch die Quadratwurzel einer (massenunabhängigen) Größe gegeben ist, die von der Krümmung der Energiefläche am Minimum, geteilt durch eine von den an der Bewegung beteiligten Atommassen abhängigen Größe, abhängig ist.

Wie in Abschnitt 27.8.4 besprochen, gehen die Schwingungsfrequenzen in die Ausdrücke ein, die benötigt werden, um die quantenmechanisch berechnete Energie (stationäre Kerne bei 0 K) auf die experimentell ermittelte Enthalpie (schwingende Kerne bei einer endlichen Temperatur) zu beziehen. Ebenso gehen sie in die Ausdrücke der Entropie ein, die benötigt werden, um aus der Enthalpie die freie Energie zu erhalten. Hier soll das Hauptaugenmerk auf dem so genannten Ausdruck der Nullpunktenergie, d. h. der bei 0 K vorliegenden Schwingungsenergie liegen.

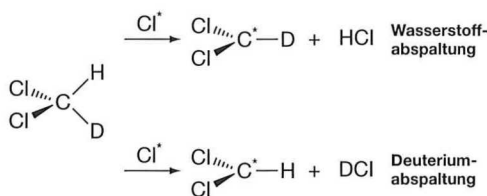
Die Nullpunktenergie ergibt sich einfach als Summe über die individuellen Schwingungsenergien (Frequenzen). Deshalb ist die Nullpunktenergie eines Moleküls, in der die Massen durch Isotopenaustausch erhöht wurden, geringer als die des Ursprungsmoleküls.

Daraus folgt unmittelbar, dass die Bindungstrennungsenthalpien der Moleküle mit Isotopenaustausch (schwer durch leicht) kleiner als die entsprechenden Enthalpien der Ursprungsmoleküle sind.



- a. Führen Sie mit dem Modell B3LYP/6-31G* Berechnungen an HCl und den Dissoziationsprodukten (Chlor- und Wasserstoffatome) durch. Berechnen Sie nach einer Geometrieoptimierung die Schwingungsfrequenzen von HCl und DCl und die Nullpunktenergien der beiden Moleküle. Wie groß ist der prozentuale Unterschied der Bindungsdissoziationsenergien zwischen HCl und DCl?

d_1 -Methylenchlorid reagiert mit Chloratomen entweder unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms (und Bildung von HCl) oder unter Abspaltung eines Deuteriumatoms (und Bildung von DCl):

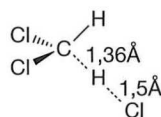


Welcher der beiden Reaktionswege ist thermodynamisch und welcher ist kinetisch bevorzugt?

- b. Berechnen Sie mit Hilfe des Modells B3LYP/6-31G* die Gleichgewichtsgeometrie des Dichlormethylradikals. Ermitteln Sie die Schwingungsfrequenzen des nicht substituierten und des mit Deuterium substituierten Radikals und berechnen Sie für die beiden Abspaltungsreaktionswege die Nullpunktenergien (sie kennen bereits die

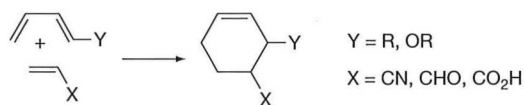
Nullpunktenergie von HCl und DCl). Welcher Reaktionsweg ist thermodynamisch günstiger? Welches (thermodynamische) Produktverhältnis sollte sich bei Raumtemperatur einstellen?

- c. Berechnen Sie mit Hilfe des Modells B3LYP/6-31G* den Übergangszustand der Wasserstoffabspaltung von Methylenchlorid. Gehen Sie von der folgenden Startstruktur aus:

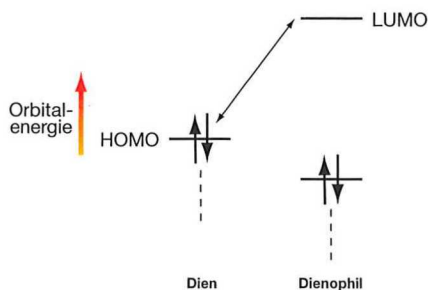


Berechnen Sie die Schwingungsfrequenzen der beiden Strukturen, die sich bei Substitution eines Wasserstoffatoms durch Deuterium ergeben. Ermitteln Sie die Nullpunktenergien der beiden Strukturen. (Ignorieren Sie zu diesem Zweck die imaginäre Frequenz, die der Reaktionskoordinate entspricht.) Welcher Reaktionsweg ist kinetisch günstiger? Entspricht dieser Reaktionsweg dem thermodynamischen Reaktionsweg? Welches (kinetische) Produktverhältnis sollte sich bei Raumtemperatur einstellen?

A27.25 Diels-Alder-Reaktionen beinhalten für gewöhnlich elektronenreiche Diene und elektronenarme Dienophile:

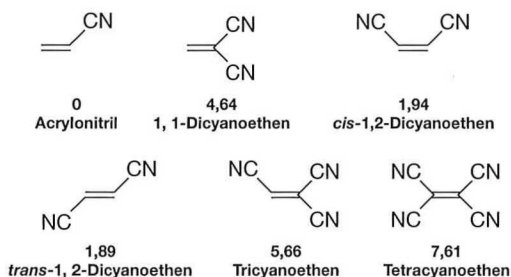


Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt im Allgemeinen mit der Eigenschaft des Diens Y, als π -Donor zu wirken, und mit der Eigenschaft des Dienophils X, als π -Akzeptor zu wirken, zu. Die übliche Erklärung dafür ist, dass Elektronendonoren die HOMO-Energie des Diens erhöhen und dass Elektronenakzeptoren die LUMO-Energie des Dienophils erniedrigen:



Die verkleinerte Lücke zwischen HOMO und LUMO hat eine verstärkte Wechselwirkung zwischen Dien und Dienophil und eine Verkleinerung der Aktivierungsbarriere zur Folge.

- a. Berechnen Sie mit Hilfe des Modells HF/3-21G die Gleichgewichtsgeometrien von Acrylnitril, 1,1-Dicyanoethen, *cis*- und *trans*-1,2-Dicyanoethen, Tricyanoethen und Tetracyanoethen.



Tragen Sie die LUMO-Energie der Dienophile gegen den Logarithmus der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten der Addition an Cyclopentadien auf. (Sie finden die Geschwindigkeitskonstanten unter den jeweiligen Strukturen in der vorstehenden Abbildung.) Gibt es eine nachvollziehbare Beziehung zwischen der LUMO-Energie und der Geschwindigkeitskonstanten?

- b. Ermitteln Sie mit Hilfe des Modells HF/3-21G die Geometrien der Übergangszustände der Diels-Alder-Cycloadditionen von Acrylnitril und Cyclopentadien und von Tetracyanoethen und Cyclopentadien. Bestimmen Sie ebenfalls die Geometrie von Cyclopentadien. Berechnen Sie die Aktivierungsenergien der beiden Reaktionen.

Wie verhält sich die berechnete Aktivierungsenergie zur experimentell ermittelten Energiedifferenz (basierend auf einem Wert von 7,61 für die Differenz des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten bei 298 K)?

- A27.26** Cyanid verhält sich in S_N2 -Reaktionen normalerweise als „Kohlenstoff“- und nicht als „Stickstoff“-Nukleophil, z. B.:

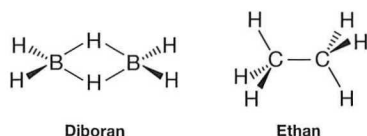


Wie kann dieses Verhalten mit der Tatsache vereinbart werden, dass Stickstoff elektronegativer als Kohlenstoff ist und überschüssige Elektronen deshalb eigentlich am Stickstoff angeordnet sein sollten?

- a. Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/3-21G die Geometrie von Cyanid und untersuchen Sie das HOMO. Beschreiben Sie die Form des HOMO von Cyanid. Ist dieses eher am Kohlenstoff oder am Stickstoff angeordnet? Wird durch die Form des HOMO das Bild von Cyanid als Kohlenstoff-Nukleophil bestärkt? Erklären Sie, wenn dies der Fall sein sollte, warum Ihre Ergebnisse nicht mit den relativen Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Stickstoff im Widerspruch stehen. Warum wird in Methyljodid Iodid durch einen nukleophilen Angriff von Cyanid verdrängt?
- b. Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/3-21G die Geometrie von Methyljodid und untersuchen Sie das LUMO. Beschreiben Sie die Form des LUMO von Methyljodid. Lässt sich aus der Form schließen, warum Iodid durch Cyanid verdrängt wird? Begründen Sie Ihre Antwort.

- A27.27** Auf den ersten Blick sieht die Struktur von Diboran außergewöhnlich aus. Warum sollte das Molekül nicht die gleiche Geometrie wie Ethan annehmen?

Schließlich ist die Anzahl der schweren Atome und der Wasserstoffatome bei beiden Molekülen identisch.



Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Molekülen besteht darin, dass Diboran über zwei Elektronen weniger als Ethan verfügt und deshalb nicht die gleiche Anzahl Bindungen ausbilden kann. Diboran ist strukturell eher mit Ethen verwandt, welches über die gleiche Anzahl Elektronen verfügt.

Bestimmen Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Gleichgewichtsgeometrien von Diboran und Ethen. Stellen Sie die sechs Valenzelektronenmolekülorbitale grafisch dar. Ordnen Sie, soweit möglich, jedes Valenzorbital von Ethen einem entsprechenden Orbital von Diboran zu. Legen Sie dabei v. a. Wert auf die Ähnlichkeiten der Strukturen der Orbitale und weniger auf ihre Position in der Liste der Orbitale. Welches Orbital von Diboran entspricht am ehesten dem π -Orbital von Ethen (dem HOMO)? Wie würden Sie dieses Orbital des Diborans beschreiben? Handelt es sich um eine B—B-Bindung, eine B—H-Bindung oder um beides?

A27.28 Molekülorbitale sind im Allgemeinen über das Molekül delokalisiert und haben einen deutlichen Bindungs- oder Antibindungscharakter. Der Verlust eines Elektrons eines bestimmten Molekülorbitals durch Lichtanregung oder Ionisierung sollte deshalb zu einer deutlichen Änderung der Bindung und der Molekülgeometrie führen.

a. Bestimmen Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Gleichgewichtsgeometrien von Ethen, Formaldimin und Formaldehyd. Stellen Sie die HOMO- und LUMO-Orbitale der Moleküle gra-

fisch dar. Wie würden sich die Geometrien um das Kohlenstoffatom (planar gegenüber pyramidisch), die C=X-Bindungslängen und (bei Formaldimin) die C=NH-Bindungslänge verändern, wenn ein Elektron aus den HOMO-Orbitalen von Ethen, Formaldimin und Formaldehyd entfernt würde?

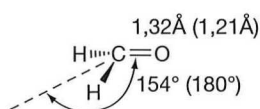
b. Berechnen Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Gleichgewichtsgeometrien der Radikalkationen von Ethen, Formaldimin und Formaldehyd. Entsprechen die berechneten Geometrien dieser Moleküle, die durch Entfernen eines Elektrons aus der entsprechenden neutralen Form entstehen, ihren aufgrund der Form und Knotenstruktur der HOMO-Orbitale gemachten Voraussagen?

Unbesetzte Molekülorbitale sind ebenfalls delokalisiert und haben einen deutlichen Bindungs- oder Antibindungscharakter. Dieses Verhalten hat im Allgemeinen keine Konsequenzen. Wenn diese Orbitale jedoch besetzt werden (durch Anregung oder durch Einfangen eines Elektrons), sollte auch dies zu Änderungen der Molekülgeometrie führen. Wie würden sich die Geometrien um das Kohlenstoffatom, die C=X-Bindungslängen und (bei Formaldimin) die C=NH-Bindungslänge verändern, wenn den LUMO-Orbitalen von Ethen, Formaldimin und Formaldehyd ein Elektron hinzugefügt würde?

c. Berechnen Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Gleichgewichtsgeometrien der Radikalanionen von Ethen, Formaldimin und Formaldehyd. Entsprechen die berechneten Geometrien dieser Moleküle, die durch Hinzufügen eines Elektrons zu der entsprechenden neutralen Form entstehen, ihren aufgrund der Form und Knotenstruktur

der LUMO-Orbitale gemachten Voraussagen?

Der erste angeregte Zustand von Formaldehyd (der so genannte $n \rightarrow \pi$ -Zustand) entsteht durch die Anregung eines Elektrons aus dem HOMO (im Grundzustand von Formaldehyd) in das LUMO. Die experimentell ermittelte Gleichgewichtsgeometrie weist eine Verlängerung der CO-Bindung und ein pyramidales Kohlenstoffatom auf (die Werte des Grundzustands sind in Klammern dargestellt):



- d. Erklären Sie dieses experimentelle Ergebnis auf der Basis Ihres Wissens über das HOMO und LUMO von Formaldehyd und Ihrer bei den Berechnungen des Radikalkations und -anions von Formaldehyd gemachten Erfahrungen.

A27.29

BeH₂ ist linear, CH₂ mit zwei zusätzlichen Elektronen und H₂O mit vier zusätzlichen Elektronen sind dagegen gewinkelt und haben einen ähnlichen Bindungswinkel. Können diese Unterschiede der Geometrie durch eine Untersuchung der Formen der bindenden Molekülorbitale erklärt werden?

- a. Führen Sie für BeH₂ eine Reihe von Geometrieoptimierungen durch. Halten Sie dabei den Bindungswinkel bei 90°, 100°, 110°, ..., 180° (insgesamt 10 Optimierungen) konstant. Verwenden Sie das Modell HF/6-31G*. Stellen Sie die Gesamtenergie und die HOMO- und LUMO-Energien in Abhängigkeit vom Bindungswinkel dar. Stellen Sie ebenfalls das HOMO und das LUMO für eine der Strukturen mit mittlerem Bindungswinkel dar.

Nimmt die Energie des HOMO von BeH₂ von der gewinkelten zur linearen

Struktur zu (positiver), ab, bleibt sie konstant oder hat sie bei einem bestimmten Winkel ein Minimum oder ein Maximum? Erklären Sie Ihr Ergebnis, indem Sie auf die Form und Knotenstruktur des HOMO eingehen. Würden Sie eine lineare oder gewinkelte Struktur von BeH₂ vorhersagen, wenn Sie berücksichtigen, dass das Molekül nur zwei Valenzelektronen (im HOMO) besitzt. Lässt sich Ihre Schlussfolgerung mit dem Verlauf der Gesamtenergie vereinbaren?

Nimmt die Energie des LUMO von BeH₂ bei steigendem Bindungswinkel zu, ab, bleibt sie konstant oder hat sie bei einem bestimmten Winkel ein Minimum oder ein Maximum? Erklären Sie Ihr Ergebnis, indem Sie auf die Form und Knotenstruktur des LUMO eingehen. Wie würde sich nach Ihren Erwartungen die Geometrie von BeH₂ ändern, wenn dem LUMO Elektronen zugefügt würden? Schlagen Sie eine Struktur für BH₂^{*} (dem LUMO wurde ein Elektron hinzugefügt) und für Singulett-CH₂ vor (dem LUMO wurden zwei Elektronen hinzugefügt).

- b. Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Geometrien von BH₂^{*} und CH₂ (Singulett). Entsprechen die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen Ihren qualitativen Argumenten?
- c. Führen Sie für Singulett-CH₂ eine Reihe von Geometrieoptimierungen durch. Halten Sie dabei den Bindungswinkel bei 90°, 100°, 110° und 180° konstant. Stellen Sie die Gesamtenergie und die HOMO- und LUMO-Energien als Funktion des Winkels dar.

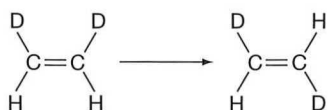
Stellen Sie das LUMO für einige Zwischenstrukturen dar. Spiegelt die Darstellung der HOMO-Energie von CH₂ in Abhängigkeit des Bindungswinkels die entsprechende Darstellung für BeH₂

wider? Begründen Sie Ihre Antwort. Nimmt die Energie des LUMO von CH_2 bei steigendem Bindungswinkel zu, ab oder bleibt sie konstant (oder hat sie bei einem bestimmten Winkel ein Minimum oder ein Maximum)? Ist die Änderung der LUMO-Energie bei Betrachtung des gleichen Bereichs der Bindungswinkel kleiner, größer oder ungefähr gleich groß wie die Änderung der HOMO-Energie? Erklären Sie die beiden Beobachtungen, indem sie sich auf die Form und Knotenstruktur des LUMO beziehen. Wie würde sich nach Ihren Erwartungen die Geometrie von CH_2 ändern, wenn dem LUMO Elektronen zugefügt würden? Schlagen Sie eine Struktur für NH_2^+ (dem LUMO wurde ein Elektron hinzugefügt) und H_2O vor (dem LUMO wurden zwei Elektronen hinzugefügt).

- d. Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Geometrien von NH_2^+ und H_2O . Entsprechen die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen Ihren qualitativen Argumenten?

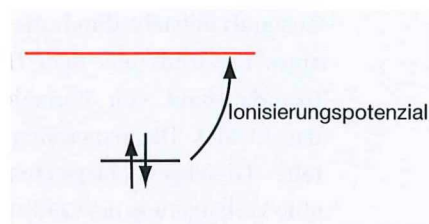
A27.30

Olefine nehmen, wenn dies möglich ist, eine planare (oder nahezu planare) Geometrie ein. Dadurch werden eine maximale Überlappung der p -Orbitale und eine maximale π -Bindungsstärke sichergestellt. Jede Abweichung von der planaren Struktur reduziert die Orbitalüberlappung und die Bindungsstärke. Prinzipiell kann die π -Bindungsstärke experimentell ermittelt werden, indem man die Aktivierungsenergie der *cis-trans*-Isomerisierung misst, z. B. von *cis*-1,2-Dideuteroethylen:



Ein anderes Maß für die π -Bindungsstärke, wenn auch nur die π -Bindungsstärke relativ zu einem Standard, ist die Energie, die

zur Entfernung eines Elektrons aus dem π -Orbital benötigt wird, d. h. das Ionisierungspotenzial:

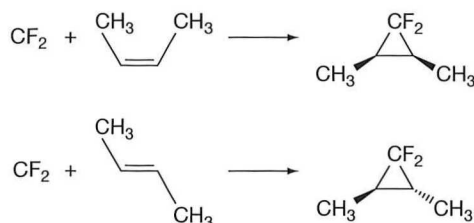


Nicht planare Olefine könnten bei der Einbindung einer *trans*-Doppelbindung in einen kleinen Ring entstehen. Kleine Cycloalkene bevorzugen *cis*-Doppelbindungen, das kleinste bisher isolierte *trans*-Cycloalken ist Cyclookten. Aus experimentellen Ergebnissen ist bekannt, dass es ungefähr 39 kJ/mol weniger stabil ist als *cis*-Cyclookten. Bedeutet das, dass die π -Bindungsstärke abgenommen hat?

Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/3-21G die Geometrien von *cis*- und *trans*-Cyclookten. (Sie sollten zunächst die möglichen Konformere der beiden Moleküle untersuchen.) Berechnen Sie schließlich die HOMO-Orbitale der beiden Moleküle und stellen Sie sie grafisch dar.

Weicht die Doppelbindung in *trans*-Cyclookten wesentlich von ihrer idealen planaren Geometrie ab? Wenn ja, würden Sie die Abweichung als Faltung der Doppelbindungskohlenstoffe, als Drehung um die Bindung oder als Kombination von beiden bezeichnen? Zeigt das HOMO von *trans*-Cyclookten Anzeichen einer Verzerrung? Begründen Sie Ihre Antwort. Ist die Energie des HOMO von *trans*-Cyclookten wesentlich höher (weniger negativ) als die von *cis*-Cyclookten? Wie verhält sich die Differenz der HOMO-Energien (Ionisierungspotenziale) zu der berechneten (gemessenen) Differenz der Isomerenergien?

A27.31 Singulettcarbene reagieren mit Alkenen zu Cyclopropanen. Die Stereochemie wird dabei beibehalten, d.h. dass *cis*- und *trans*-substituierte Alkene jeweils *cis*- und *trans*-substituierte Cyclopropane ergeben, z. B.:



Das setzt voraus, dass die beiden σ -Bindungen mehr oder weniger gleichzeitig gebildet werden, ohne dass die Reaktion über einen Übergangszustand verläuft, der eine *cis-trans*-Isomerisierung erlauben würde.

Bestimmen Sie mit Hilfe des Modells HF/3-21G den Übergangszustand der Addition von Singulett-Difluorcarben an Ethen und berechnen Sie anschließend die Schwingungsfrequenzen. Überprüfen Sie nach der Berechnung, ob Sie tatsächlich einen Übergangszustand gefunden haben und ob dieser zum korrekten Produkt zu führen scheint.

Wie sind Carben und Ethen in Ihrem Übergangszustand zueinander orientiert? Entspricht die Orientierung der des Produkts (1,1-Difluorcyclopropan)? Sollte das nicht der Fall sein, warum unterscheidet sich die Orientierung? (Hinweis: Beachten Sie, dass die n Elektronen des Ethens in ein niedrig gelegenes unbesetztes Molekülorbital des Carbens gelangen müssen. Erstellen Sie Difluorcarben und optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/3-21G seine Geometrie. Stellen Sie das LUMO grafisch dar.)

A27.32 Weitere Informationen über den Mechanismus der Pyrolysereaktion von Ethylformiat erhalten Sie, wenn Sie das statische Bild durch einen Film, d.h. durch

eine Animation entlang der Reaktionskoordinate ersetzen. Laden Sie „ethyl formate pyrolysis“ (auf der Spartan'04 CD-ROM) und untersuchen Sie die Änderungen der Elektronendichte bei fortschreitender Reaktion. Finden die Wasserstoffwanderung und die CO-Bindungsspaltung gleichzeitig oder nacheinander statt?

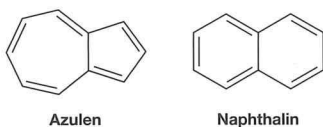
A27.33 Haben verwandte Moleküle mit der gleichen Anzahl Elektronen denselben Raumbedarf oder gibt es andere Faktoren (außer der Anzahl der Elektronen), die für den Raumbedarf wichtig sind? Berechnen Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Gleichgewichtsgeometrien für das Methylanion, Ammoniak und das Hydroniumkation. Vergleichen Sie die Isooberflächen der Elektronendichte der Moleküle. Haben alle drei Moleküle denselben Raumbedarf? Wenn nicht, warum nicht?

A27.34 Lithium ist ein sehr einfaches Beispiel dafür, welchen Effekt der Oxidationszustand auf die Größe hat. Vergleichen Sie die mit Hilfe des Modells HF/6-31G* berechneten Isooberflächen der Elektronendichte des Lithiumkations, des Lithiumatoms und des Lithumanions. Welches ist die kleinste Fläche? Welches ist die größte Fläche? Wie verhält sich die Größe von Lithium zur Anzahl der Elektronen? Welche Fläche bildet das konventionelle Kalottenmodell am ehesten nach? Können Sie anhand Ihrer Ergebnisse eine Aussage darüber machen, welche Arten von Molekülen für die Festlegung des Radius für Lithium im Kalottenmodell verwendet wurden?

A.27.35 Eine Fläche, auf der das elektrostatische Potenzial negativ ist, weist Regionen eines Moleküls aus, die elektrophil angegriffen werden können. Sie kann Ihnen helfen, die unterschiedliche Chemie von strukturell ähnlichen Molekülen zu verstehen. Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/3-21G die Geometrien von Benzol und

Pyridin und untersuchen Sie die elektrostatischen Potenzialflächen. Beschreiben Sie die Potenzialfläche der Moleküle. Versuchen Sie, mit ihrer Hilfe die folgenden experimentellen Beobachtungen nachzuvollziehen: (1) Benzol und seine Derivate unterliegen wesentlich leichter einer elektrophilen aromatischen Substitution als Pyridin und seine Derivate. (2) Die Protonierung von Perdeuterobenzol (C_6D_6) hat einen Verlust eines Deuteriumatoms zur Folge, während die Protonierung von Perdeuteropyridin (C_5D_5N) keinen solchen Verlust zur Folge hat. (3) Benzol bildet in Übergangszuständen i. A. π -Komplexe, Pyridin dagegen σ -Komplexe.

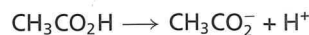
A27.36 Im Allgemeinen geht man davon aus, dass Kohlenwasserstoffe nicht polar oder bestenfalls schwach polar sind, was sich durch ein typisches Dipolmoment von nur wenigen Zehnteln eines Debyes ausdrückt. Dipolmomente von Molekülen vergleichbarer Größe mit Heteroatomen sind dagegen normalerweise einige Debyes groß. Eine signifikante Ausnahme bildet Azulen, das ein Dipolmoment von 0,8 Debye hat:



Optimieren Sie mit Hilfe des Modells HF/6-31G* die Geometrie von Azulen und berechnen Sie ein elektrostatisches Potenzialdiagramm. Führen Sie zum Vergleich dieselben Berechnungen für Naphthalin, einem nicht polaren Isomer von Azulen durch. Stellen Sie die beiden elektrostatischen Potenzialdiagramme nebeneinander mit der gleichen (Farb-)Skalierung dar. Ist gemäß dem elektrostatischen Potenzialdiagramm ein Ring in Azulen negativer (im Vergleich zu Naphthalin als Standard) und der andere Ring positiver? Wenn

dies der Fall sein sollte, welcher Ring ist positiver bzw. negativer? Entspricht dieses Ergebnis der Richtung des Dipolmoments von Azulen? Erklären Sie Ihr Ergebnis. [Hinweis: Zählen Sie die Anzahl der π -Elektronen.]

A27.37 Es ist bekannt, dass Salpetersäure und Schwefelsäure starke Säuren sind und dass Essigsäure eine schwache Säure ist. Ethanol ist bestenfalls eine sehr schwache Säure. Die Stärke einer Säure ergibt sich unmittelbar aus der Deprotonierungsenergie (der heterolytischen Bindungsdissoziation), die für Essigsäure folgendermaßen aussieht:



In der dargestellten Form handelt es sich um einen *endothermen* Prozess, weil nicht nur eine Bindung gebrochen wird, sondern auch zwei geladene Moleküle aus der neutralen Säure entstehen. Dieser Prozess findet in Lösung nur statt, weil das Lösungsmittel eine Ladungsverteilung bewirkt.

Die Stärke einer Säure kann einfach als Energiedifferenz zwischen der Säure und ihrer konjugierten Base gemessen werden (Die Energie des Protons ist 0). Quantenmechanische Modelle sind für Vergleiche der Säurestärken eng verwandter System (z. B. Karbonsäuren) recht gut geeignet. Dieselben Modelle sind ebenfalls geeignet, relative Basenstärken richtig zu berechnen (siehe Erörterung in Abschnitt 27.8.3).

Ein weiteres Maß für die Säurestärke ist die relative positive Ladung am sauren Wasserstoff, die mit Hilfe des elektrostatischen Potentials bestimmt werden kann. Man kann davon ausgehen, dass ein positiveres Potenzial um das Wasserstoffatom dessen Abspaltung erleichtert und damit die Säurestärke erhöht. Sollte Sie sich als erfolgreich herausstellen, bietet diese Art von Messung gegenüber der Berechnung

der Reaktionsenergie den Vorteil, dass nur die Säure (und nicht die konjugierte Base) betrachtet werden muss.

- a. Berechnen Sie mit Hilfe des Modells HF/3-21G die Gleichgewichtsgeometrien von Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Ethanol und vergleichen Sie die elektrostatischen Potenzialdiagramme. Achten Sie darauf, für alle vier Säuren die gleiche (Farb-)Skala zu verwenden. Bei welcher Säure ist das elektrostatische Potenzial in der Umgebung des (sauren) Wasserstoffatoms am positivsten? Bei welcher Säure ist es am wenigsten positiv? Sind elektrostatische Potenzialdiagramme für eine qualitativ richtige Aussage über die relativen Säurestärken dieser vier Moleküle geeignet?
- b. Ermitteln Sie mit Hilfe des Modells HF/3-21G die Gleichgewichtsgeometrien für einige Karbonsäuren der folgenden Tabelle und erstellen Sie für jede Säure ein elektrostatisches Potenzialdiagramm.
„Messen“ Sie den mit den jeweiligen sauren Wasserstoffatomen verbun-

denen positivsten Wert des elektrostatischen Potentials der Verbindungen und tragen Sie die Werte gegen die experimentell bestimmten pK_s -Werte aus der vorstehenden Tabelle auf. Gibt es bei diesen eng verwandten Säuren zwischen der Säurestärke und dem elektrostatischen Potenzial am Wasserstoff einen nachvollziehbaren Zusammenhang?

Säure	pK_s
$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$	0,7
$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$	1,23
$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}$	1,48
$\text{NCCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	2,45
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	2,85
<i>trans</i> - $\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	3,10
<i>p</i> - $\text{HO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	3,51
HCO_2H	3,75
<i>trans</i> - $\text{ClCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	3,79
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	4,19
<i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	4,41
<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	4,70
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4,75
$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{H}$	5,03