

Teil 3: Strukturmodelle

Qualitative MO Diagramme

Literatur

Catherine E. Housecroft & Edwin C. Constable
Chemistry 4th Edition, 2010
Kapitel 4.1 – 5.16, Seiten 129 – 209.

hgruetzmacher@ethz.ch

Symmetrie und Molekülorbitale



Schrödinger-Gleichung

abgeleitet aus Teilchen-Welle-Dualismus (de Broglie)

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Der ***Hamiltonian*** \hat{H} enthält kinetische und potentielle Energie aller Teilchen
 \hat{H} wirkt auf die Wellenfunktion Ψ .

$|\Psi^2|$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit,
ein Teilchen in einem bestimmten Raumsegment zu finden (Born).

Mit der Schrödingergleichung werden die Zustände Ψ für jedes Quantensystem erhalten,
aus denen man alle Observablen berechnen kann:

***Molekülstrukturen, Reaktivitäten, Elektronendichten, Dipolmomente,
Moleküldynamik, UV-Vis, CD-, IR-, und NMR- Spektren.***

Aufgabe:

Finde Näherungslösungen für die Eigenwertfunktionen Ψ_i (die Molekülorbitale (MO))

Besonders einfache Methoden:

a) Nur MO's der Valenzelektronen in einem **Pseudopotential** $Z_{\text{eff}} = Z - S$.

b) **Linearkombination** von Atomorbitalen ϕ_i mit Hilfe der **Störungstheorie**.

LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) Verfahren

$$\Psi_i = \sum_{k=1}^N c_{ik} \Phi_k$$

i : Index (Laufzahl) des MO.

k : Index des Atomorbitals (AO).

c_{ik} : Koeffizient des AO k im MO i .

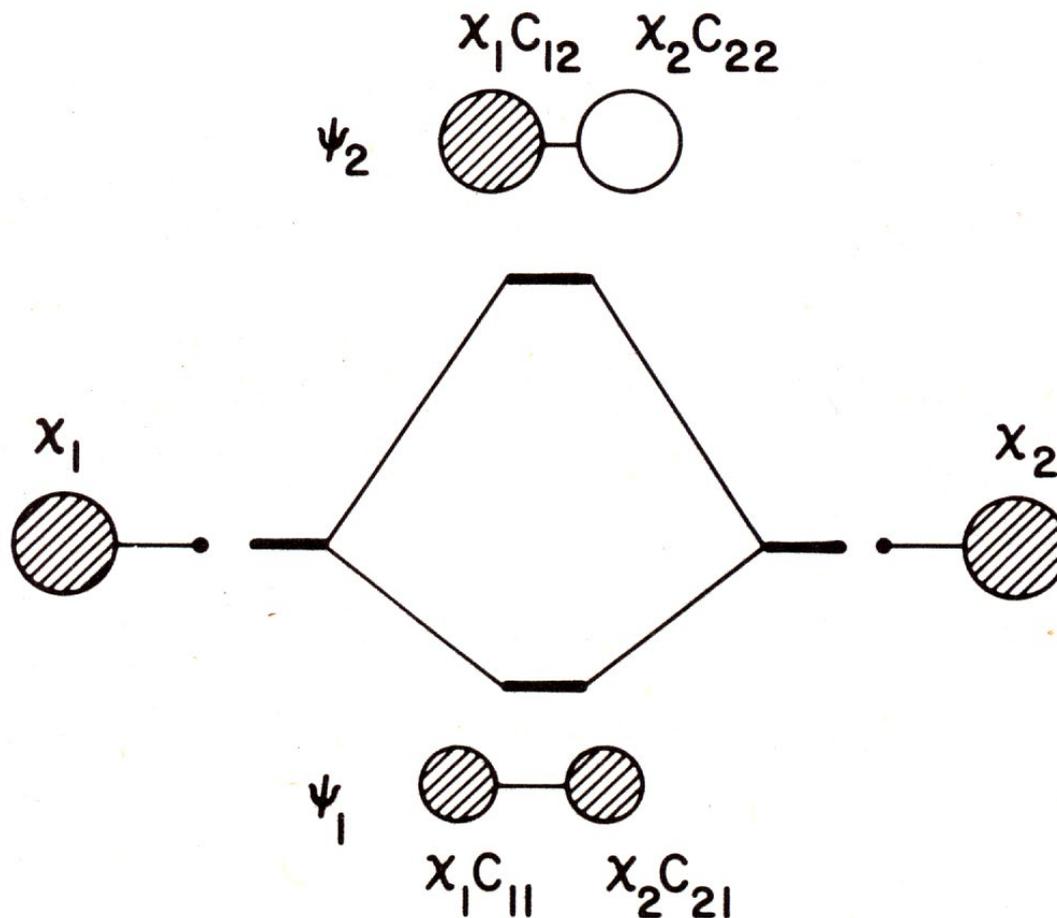
n Atomorbitale $\Phi_k \Leftrightarrow n$ Molekülorbitale Ψ_i

Basissatz

$$\Psi = \text{Psi}, \Phi = \text{Phi}$$

Zweiatomige Moleküle: Homonukleare Moleküle

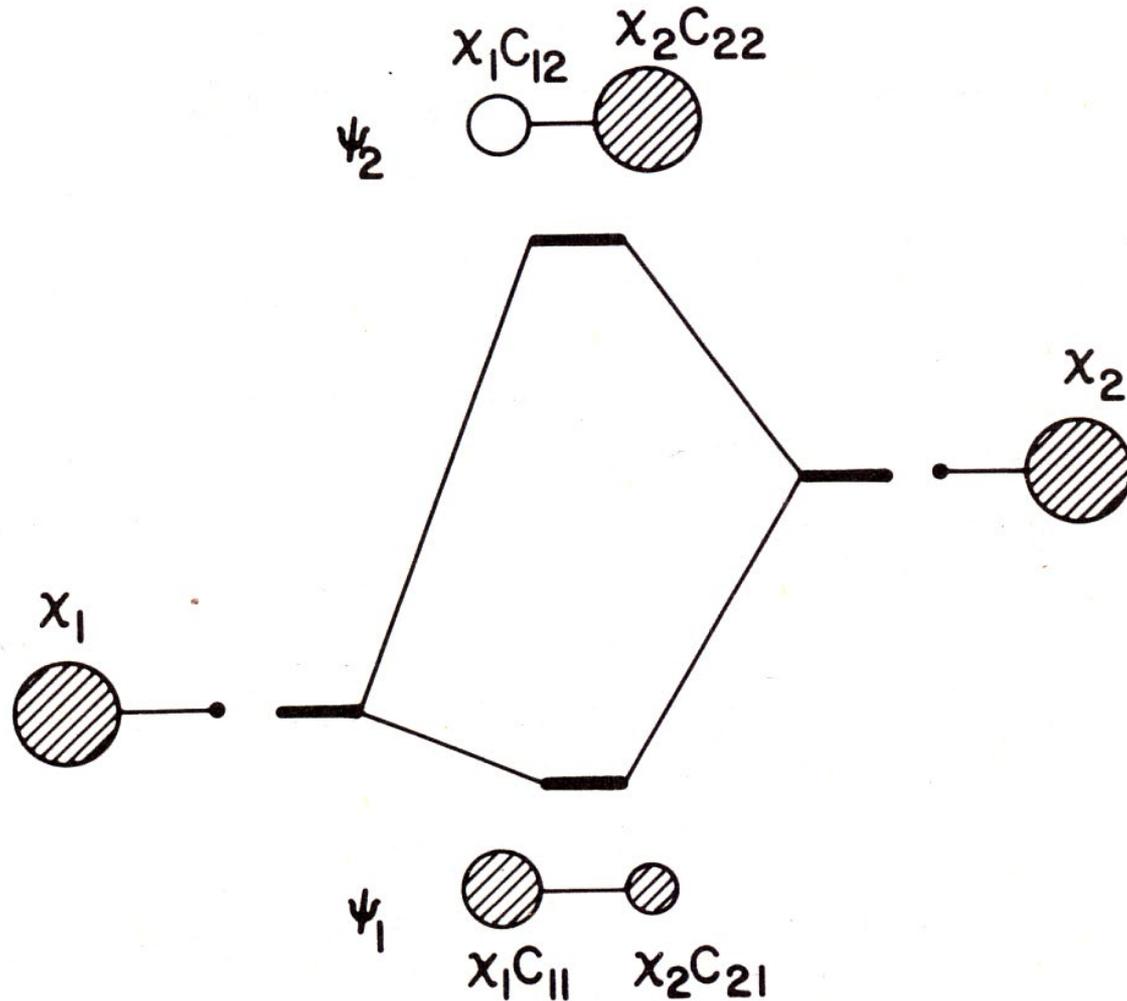
Konstruktion von Molekülorbitalen ψ_1 und ψ_2 (MO) aus zwei entarteten Atomorbitalen (AO) χ_1 und χ_2 .



Beachte: $C_{11} = C_{21}$ und $C_{12} = C_{22}$ aber $C_{11} \neq C_{12}$ und die Koeffizienten der AO C_{kl} (l = Laufzahl des AO im k ten MO, k = Laufzahl des MO) sind in energetisch höherliegenden Orbitalen grösser. Daher werden **antibindende** Orbitale stärker **destabilisiert** als die **bindenden stabilisiert** werden. Ausserdem wirken sich Geometrieänderungen einer Spezies in der Regel stärker auf die hochliegenden Orbitale (Grenzorbitale) aus.

Zweiatomige Moleküle: Heteronukleare Moleküle

Konstruktion von ψ_1 und ψ_2 aus zwei nicht-entarteten Atomorbitalen (AO) χ_1 und χ_2 .



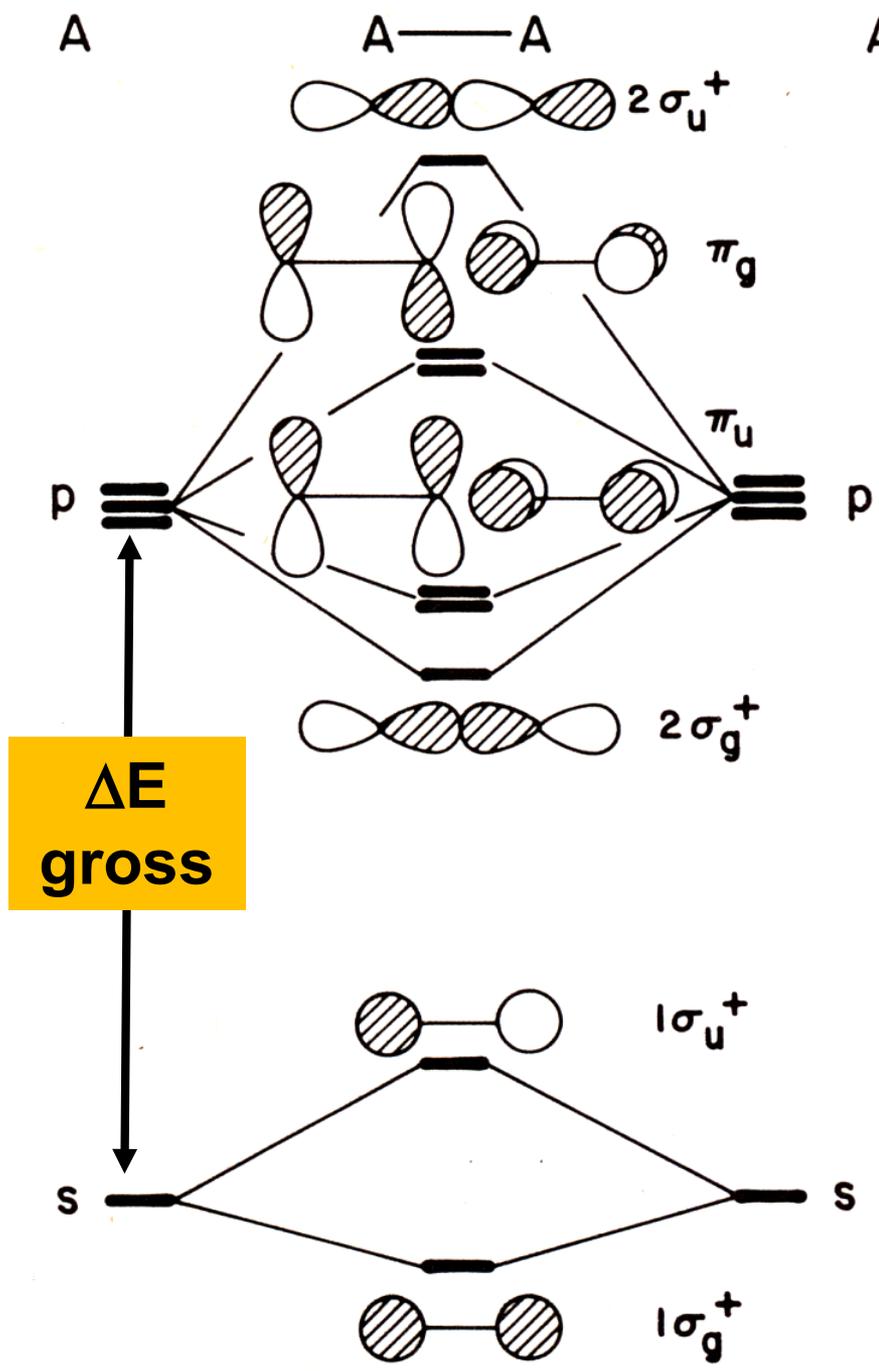
Beachte: In das energetisch niedriger liegende Orbital χ_1 wird χ_2 mit einem kleineren Koeffizienten $C_{21} < C_{11}$ in bindender Weise eingemischt, in das energetisch höher liegende Orbital χ_2 wird χ_1 mit einem kleineren Koeffizienten $C_{12} < C_{22}$ in anti-bindender Weise eingemischt. Die Koeffizienten unterscheiden sich um so stärker je ungleicher e_1 und e_2 .

MO-Diagramm A₂ Moleküle

Basissatz:
s,p Valenzorbitale der Atome A

Störungsrechnung
1. Ordnung.

Gültig für
O₂, F₂



MO-Diagramm A_2 Moleküle

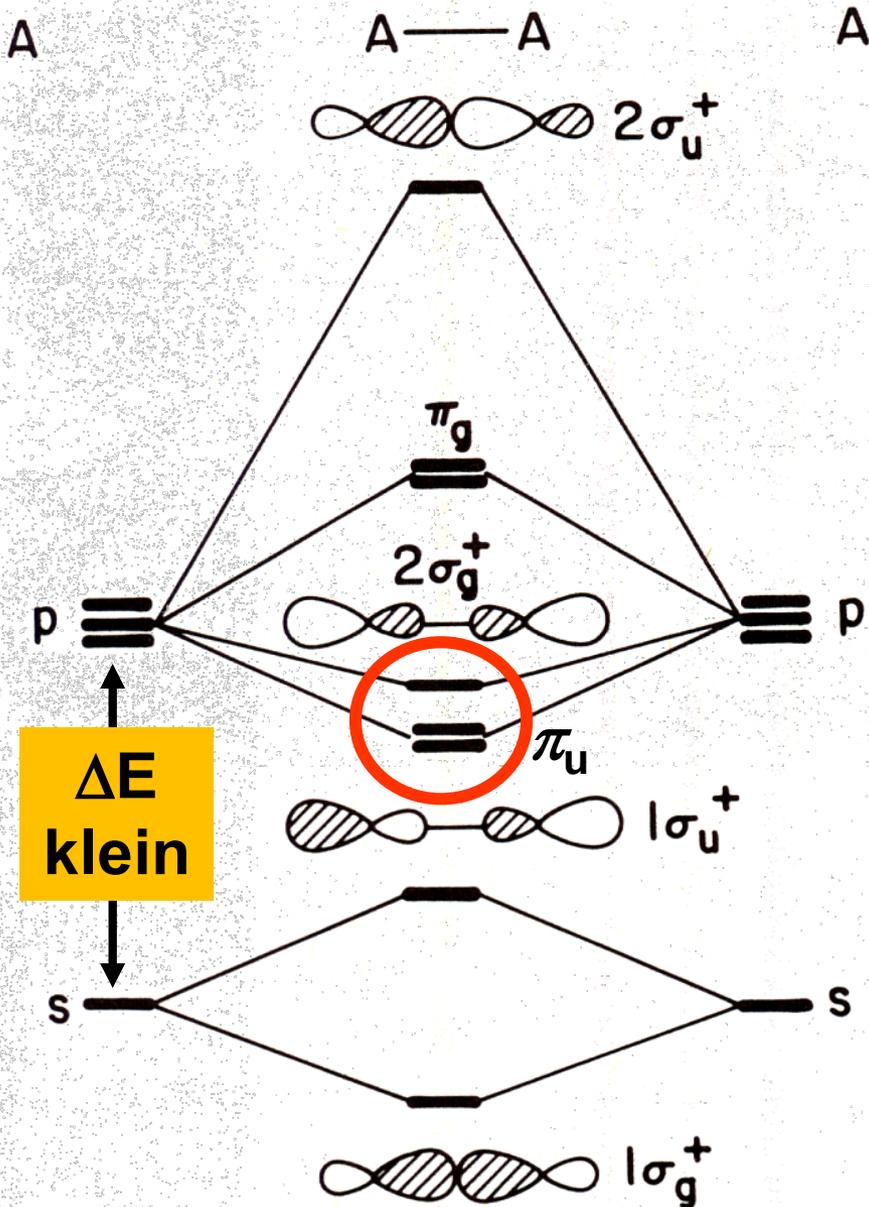
Basissatz:
s,p Valenzorbitale der Atome A

Störungsrechnung 2. Ordnung.

Gültig für
 $B_2, C_2, N_2,$

Die π_u und π_g MO's sind nicht gezeigt
(siehe dafür O_2, F_2)

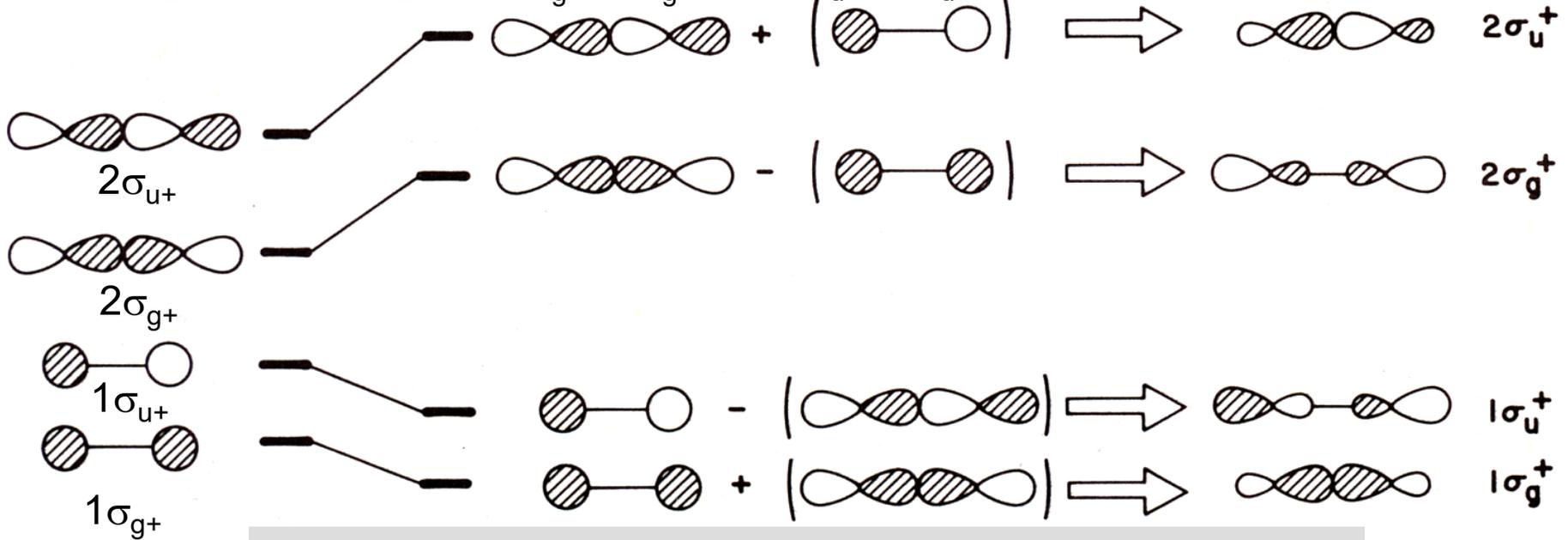
Dieses MO Diagramm gilt in
modifizierter Form
(unterschiedliche Energie
der s,p Atomorbitale an A, B)
auch für heteronukleare AB
wie **CO, NO**



$2\sigma_g^+$ über entartete π -MO's!

Zweiatomige Moleküle

Störung 2. Ordnung der $1\sigma_{g+} / 2\sigma_{g+}$ und $1\sigma_{u+} / 2\sigma_{u+}$ MO's



Wechselwirkung der s, p AOs hängt von ΔE ab!

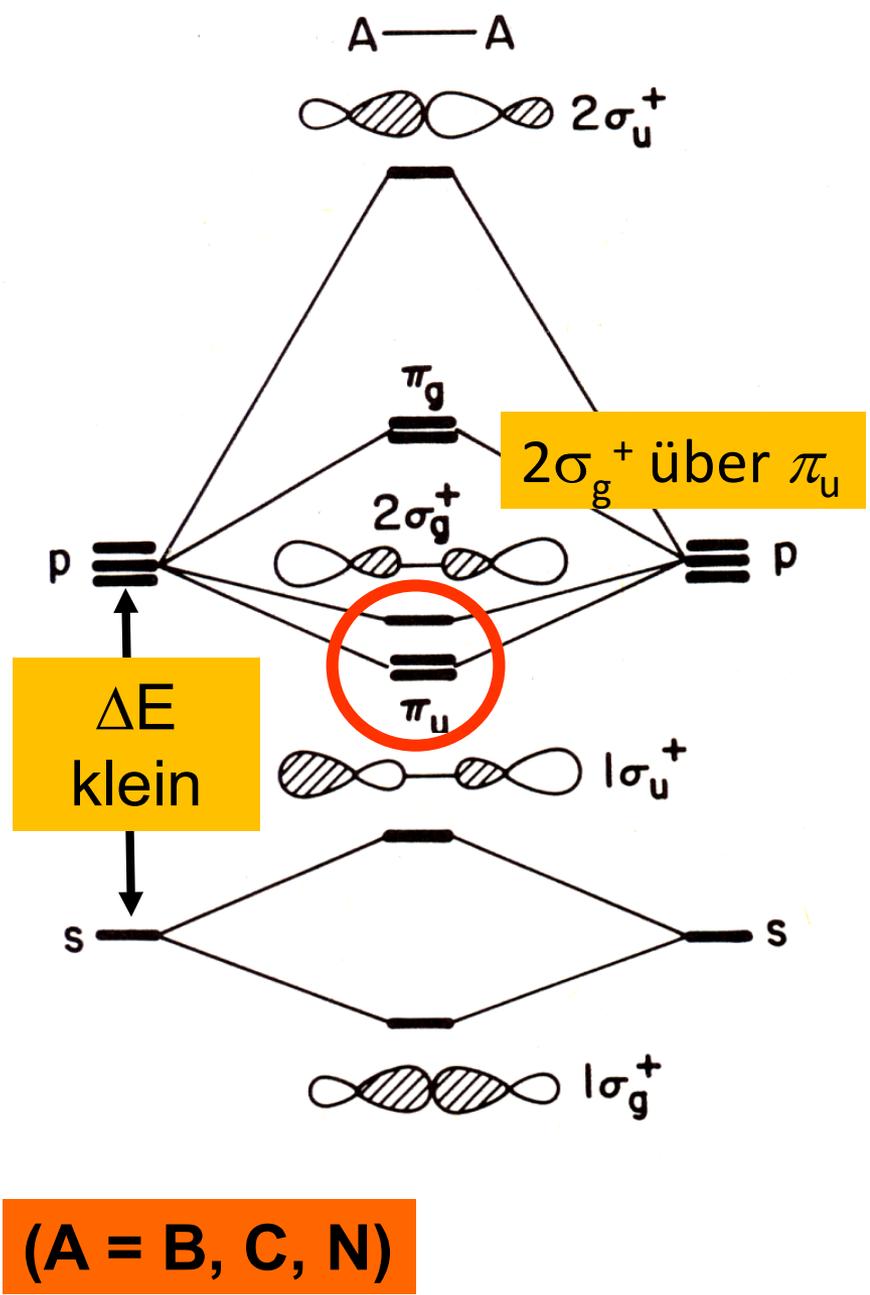
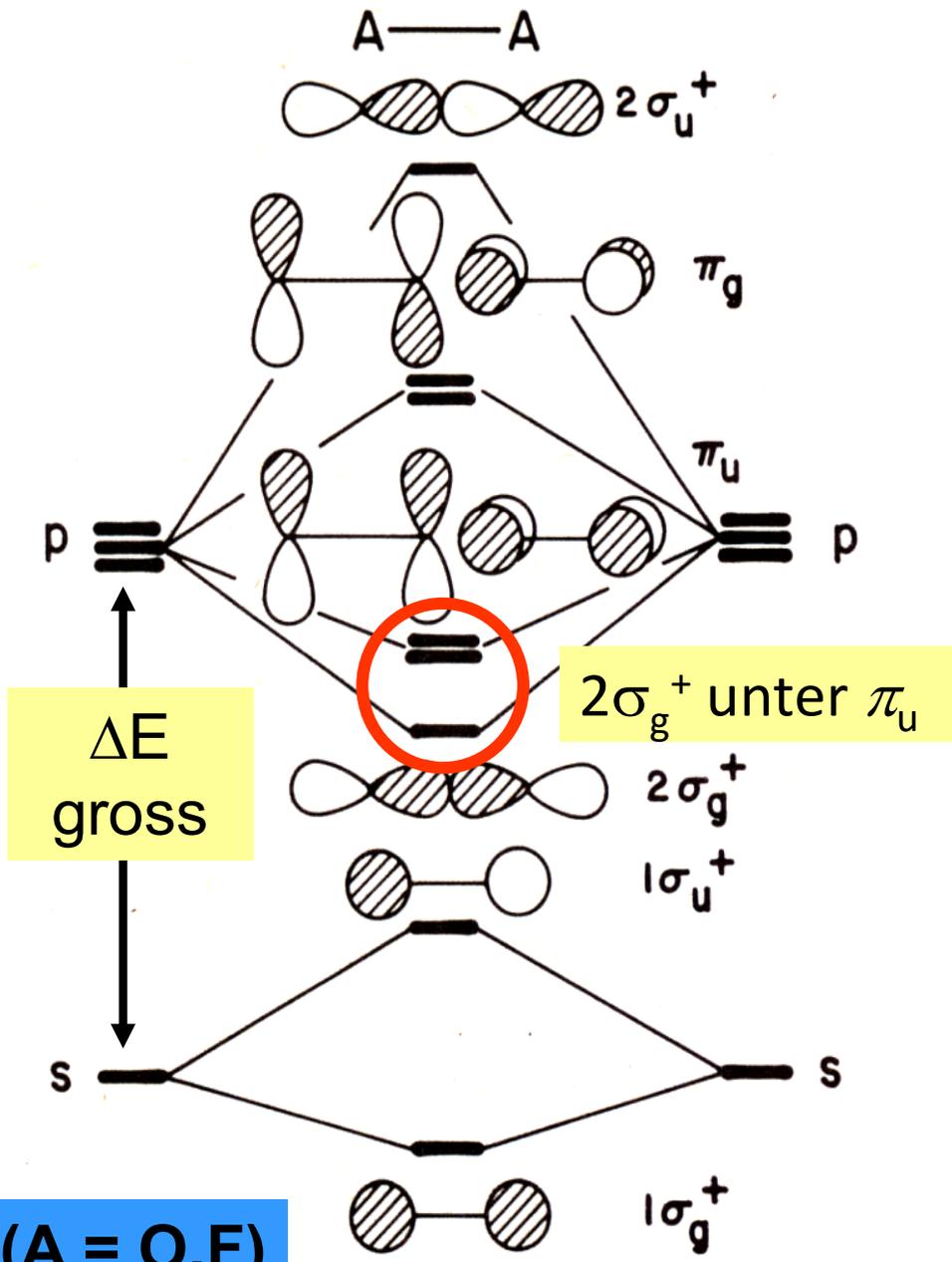
ΔE gross:

Sehr elektronegative
Bindungspartner
Störung 2. Ordnung kann
vernachlässigt werden.
MO Diagramm O_2 , F_2

ΔE klein:

Wenig elektronegative
Bindungspartner
Störung 2. Ordnung muss
berücksichtigt werden.
MO Diagramm B_2 , C_2 , N_2
(auch: CO, NO)

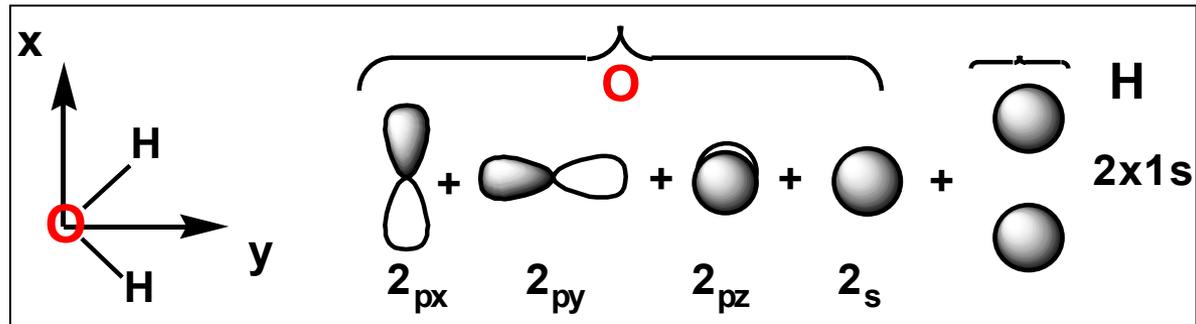
Zweiatomige Moleküle: MO Diagramme im Vergleich



Polynukleare Moleküle: Das Fragment-Orbital-Model (FMO-Model)

Es ist schwierig in mehratomigen Molekülen durch die direkte einmalige Kombination von AO's alle möglichen Orbitalüberlappungen zu ermitteln.

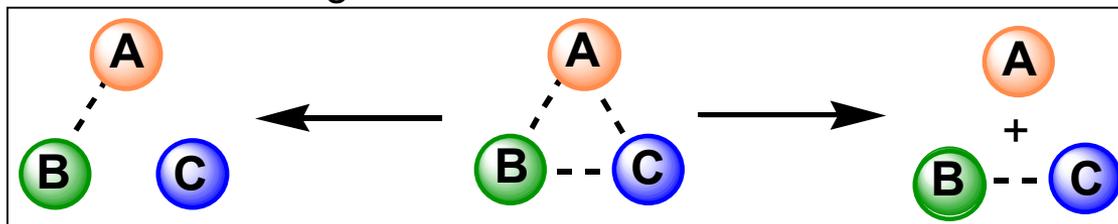
Beispiel: Das H₂O Molekül: 2 x 1s(H) + 1 x 2s(O) + 3 x 2p (O) = 6 AO !



Fragment-Orbital-Model (FMO-Model):

- Die Molekülgeometrie wird definiert.
- Das Molekül wird in zwei (oder mehrere) fiktive Fragmente zerlegt.
- Die MO's werden durch die Wechselwirkung von Fragmentorbitalen, **FMO's**, konstruiert und nach dem Aufbauprinzip mit Elektronen besetzt.

Beispiel: Das MO-Diagramm des triangularen Moleküls ABC kann durch Kombination der FMO's von A-B und C oder B-C und A erzeugt werden:



Aufteilung eines Moleküls in Fragmente

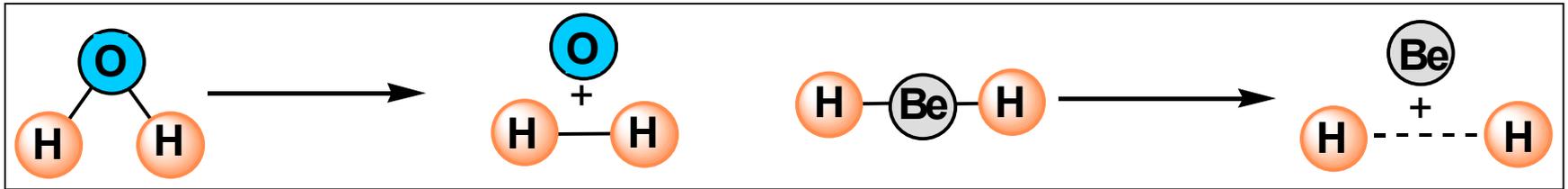
In der Regel gibt es mehrere Möglichkeiten ein Molekül in Fragmente zu zerlegen.

Es gilt die einfachste zu finden!

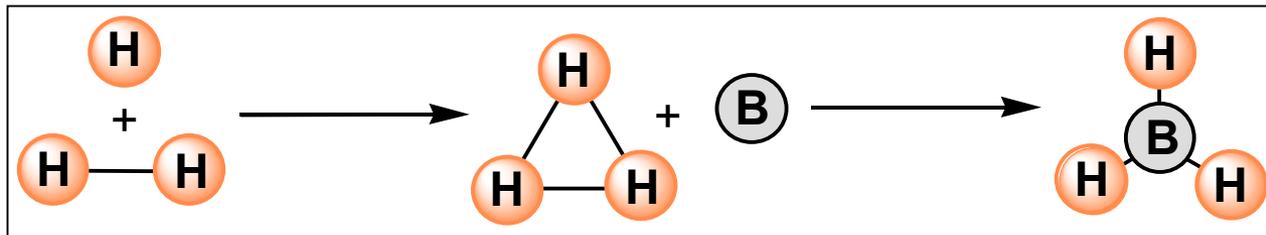
Die Fragmente können wieder in Unterfragmente zerlegt werden.

Beispiele:

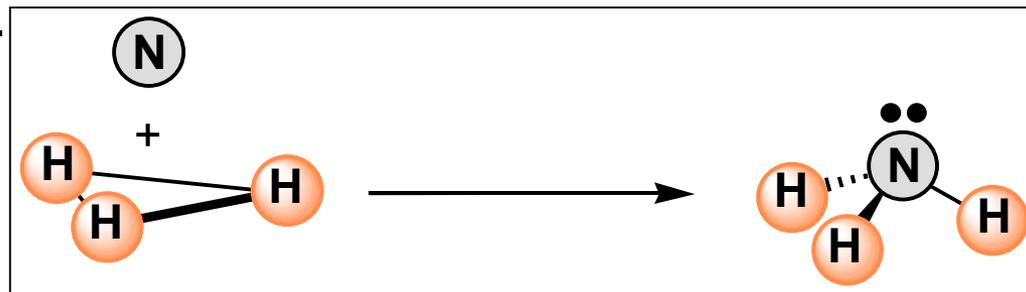
H_2O kann aus $\text{H}_2 + \text{O}$ und BeH_2 (linear) aus « gestrecktem » $\text{H}_2 + \text{Be}$ erzeugt werden.



BH_3 wird aus B und triangularem H_3 erzeugt und H_3 wiederum aus $\text{H}_2 + \text{H}$.

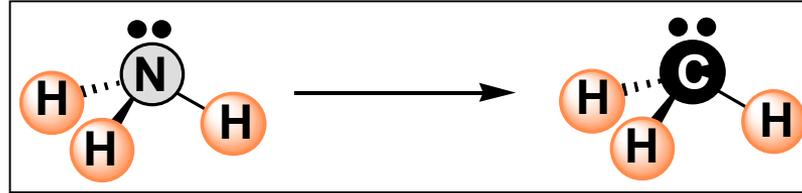


NH_3 kann ebenfalls aus N und H_3 erzeugt werden (N wird oberhalb der H_3 -Ebene addiert).

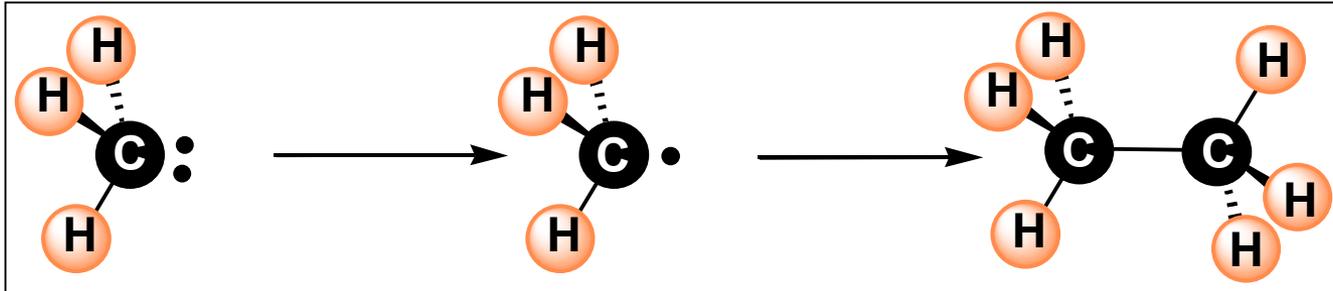


Aufteilung eines Moleküls in Fragmente

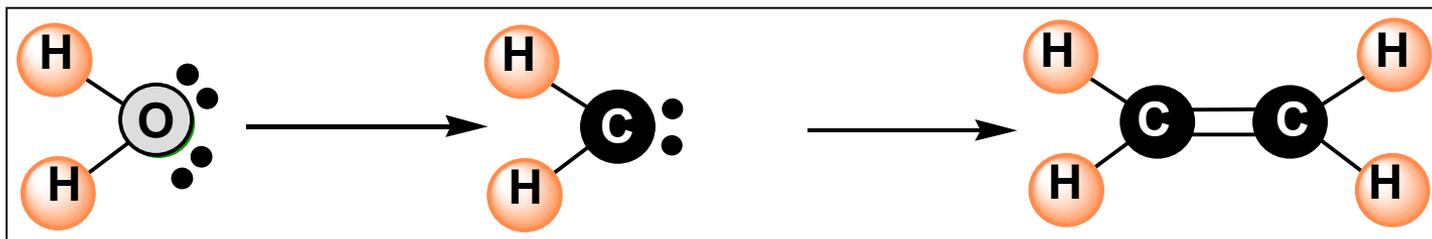
Wenn man das MO-Diagramm von NH_3 aus N und H_3 erzeugen kann, erhält man ebenfalls das MO-Diagramm von CH_3^- da beide Spezies 8 Valenzelektronen enthalten und ähnliche Strukturen haben.



Aus dem MO-Diagramm von CH_3^- kann man das MO-Diagramm des Radikals CH_3^\cdot ableiten da nur ein Elektron aus dem energiereichsten (« höchsten ») MO entfernt werden muss. Aus den FMO's von CH_3^\cdot wird das MO-Diagramm von Ethan erzeugt:



Ist das MO-Diagramm von H_2O (8 VE) bekannt, lässt sich das von CH_2 (6 VE) durch Entfernen von 2 Elektronen erzeugen. Aus zwei CH_2 -Fragmenten wird dann Ethylen C_2H_4 erzeugt:

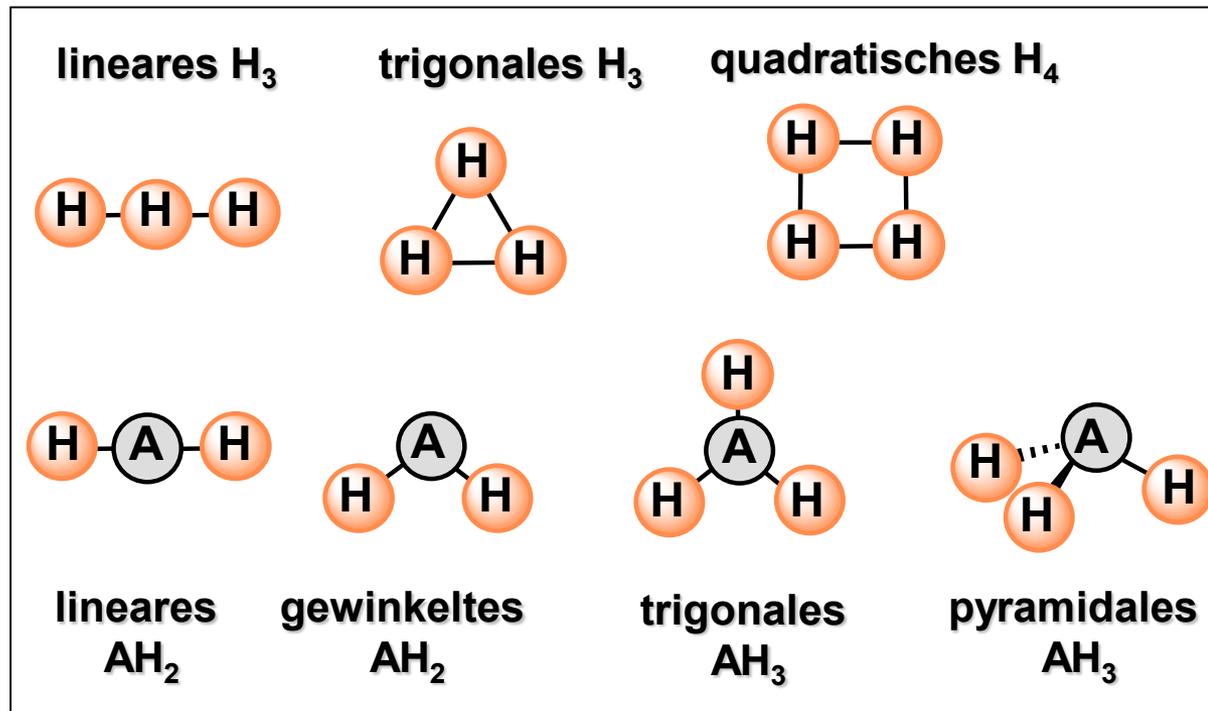


Aufteilung eines Moleküls in Fragmente

Mit Hilfe der FMO's lassen sich Struktur/Eigenschaftsbeziehungen oft ohne grossen Aufwand studieren.

- Erklärung spektroskopischer Eigenschaften
- Erklärung der Strukturänderungen bestimmter Moleküle in Abhängigkeit der Valenzelektronenzahl.

Einige interessante Fragmente

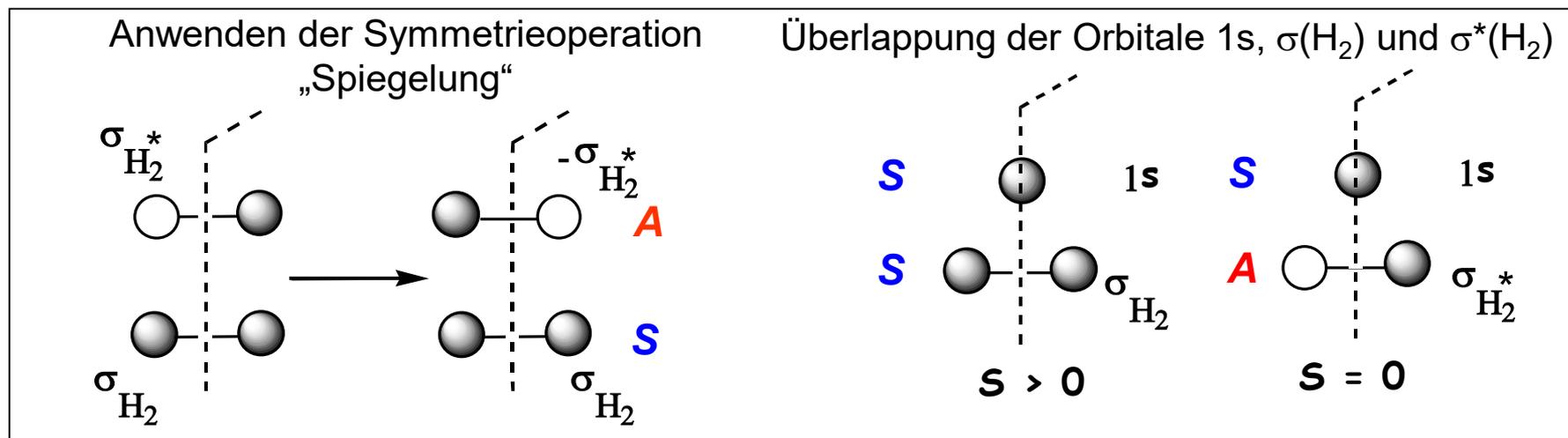


Konstruktion von Fragmentorbitalen

Grundregel:

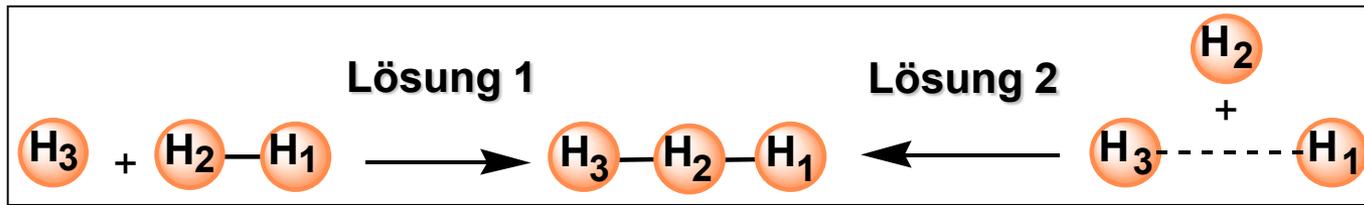
« Die Wechselwirkung von zwei Orbitalen (AO oder MO) ist nur dann möglich, wenn beide Orbitale die gleiche Symmetrie bezüglich eines gemeinsamen Symmetrieelementes des Moleküls und der verwendeten Fragmente haben. »

Beispiel: Das MO von trigonalem H_3 soll aus einem $1s$ AO von H und den zwei MO's von H_2 , σ_{H_2} und $\sigma_{H_2}^*$, erzeugt werden. Das Verhalten dieser Orbitale bezgl. der zur Molekülebene senkrecht stehenden Spiegelebene ist unterschiedlich: In einem Fall die Überlappung S ungleich Null (gleiches Symmetrieverhalten) im anderen Fall Null (ungleiches Symmetrieverhalten).



Konstruktion von linearem H_3

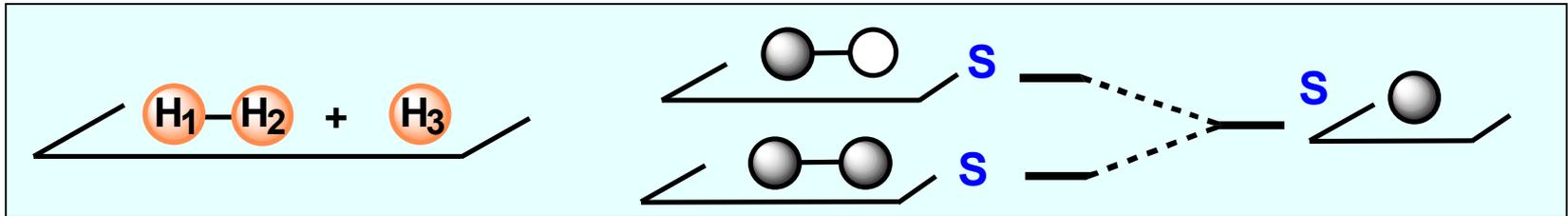
Zwei Möglichkeiten: $H_2 + H$ oder Insertion von H in « gestrecktes » H_2 .



Analyse der MO's der Fragmente und der Symmetrie. In beiden Fällen wird ein 1s Orbital eines H-Atoms mit zwei MO's (σ_{H_2} und $\sigma_{H_2}^*$) von H_2 kombiniert.

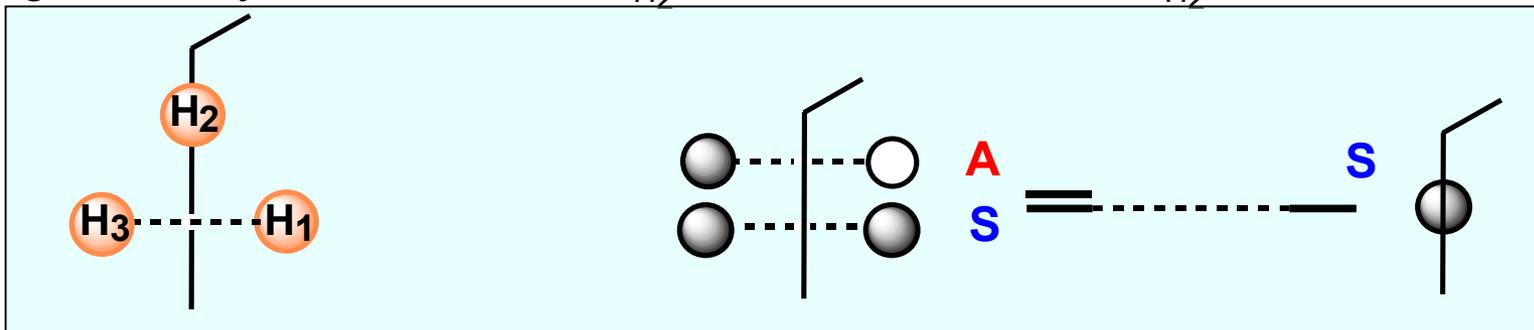
Lösung 1:

Horizontale Spiegelebene σ_h (Molekülebene): Alle Orbitale sind symmetrisch. Daher müssen alle drei Wechselwirkungen berücksichtigt werden; möglich aber unbequem.



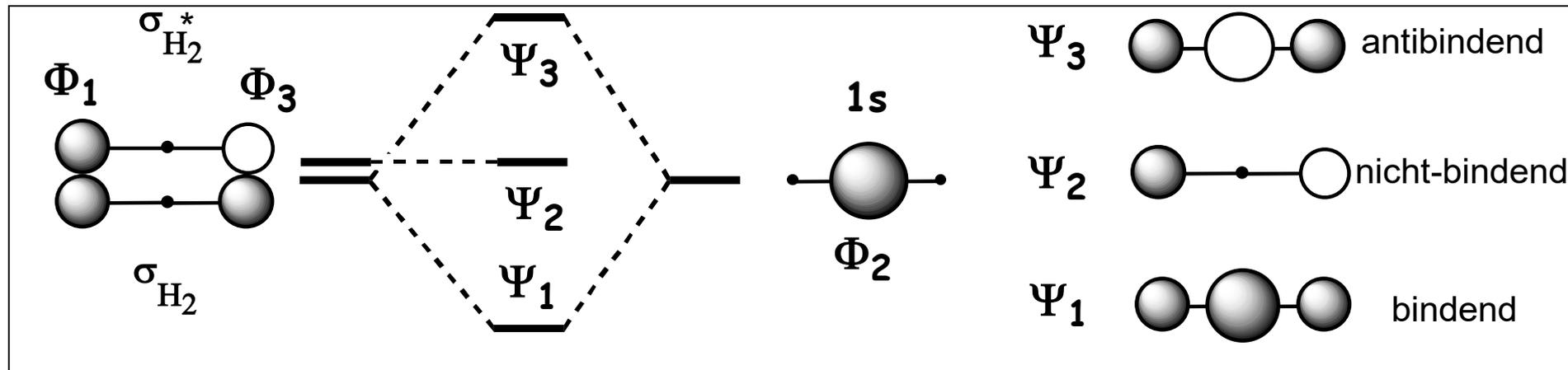
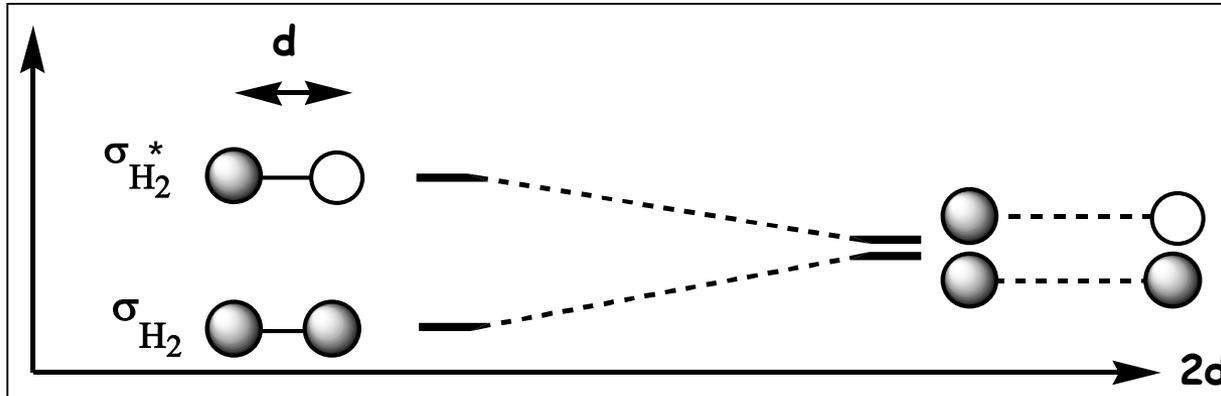
Lösung 2:

vertikale Spiegelebene σ_v : Nicht alle Orbitale haben die gleiche Symmetrie. Nur die Orbitale gleicher Symmetrie, 1s mit σ_{H_2} , werden kombiniert; $\sigma_{H_2}^*$ bleibt unverändert.



Konstruktion von linearem H₃

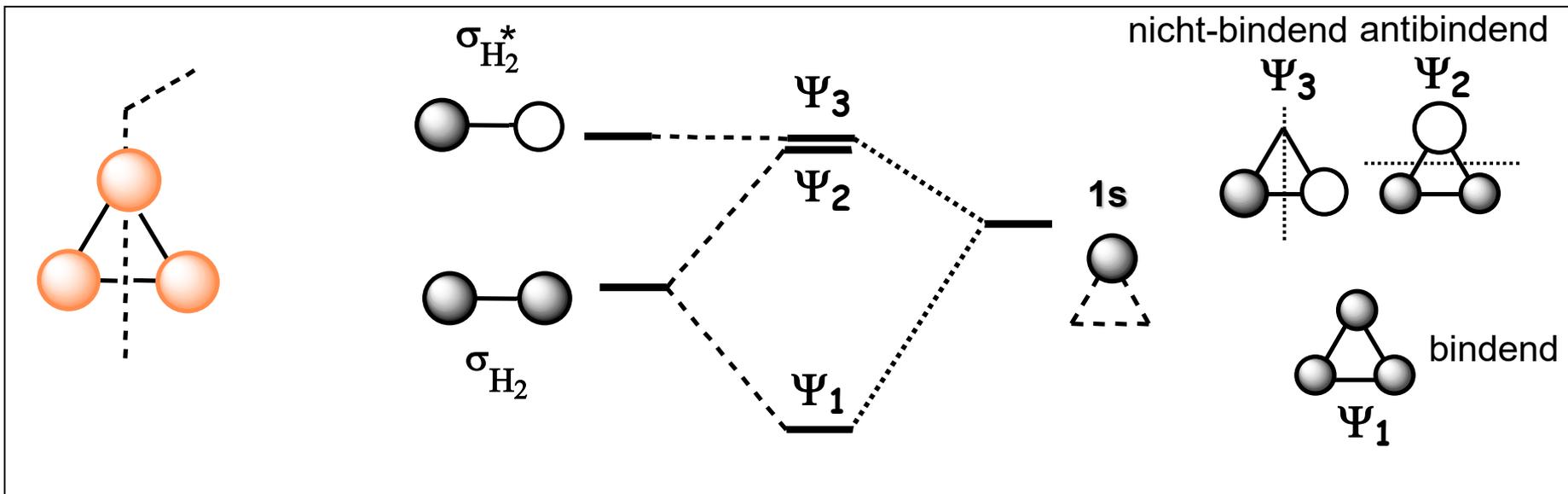
In « gestrecktem » H₂ sind die beiden Orbitalniveaus des H₂ (σ_{H_2} , $\sigma_{\text{H}_2}^*$) energiegleich (entartet) da die Überlappung exponentiell mit dem Abstand d abnimmt. Als Folge befinden sie sich bei gleicher Energie wie das AO 1s.



Der Koeffizient am Zentralatom ist grösser als an den terminalen Atomen: 1 (1s) versus 0.707 (σ_{H_2}).

Konstruktion von trigonalem H_3

Nahezu identisches Problem ausser dass die zwei MO's σ_{H_2} und $\sigma_{H_2}^*$ nicht entartet sind. Als geeignetes Symmetrieelement zur Vereinfachung des Problems erweist sich die vertikale Spiegelebene σ_v :



Symmetrie	σ_{H_2}	$\sigma_{H_2}^*$	1s
Ebene σ_v	S	A	S

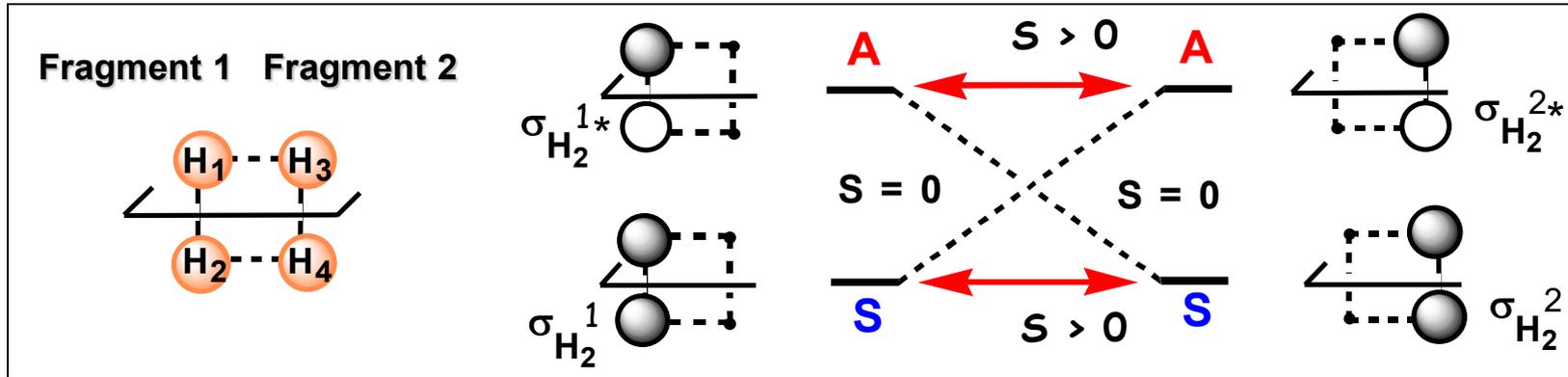
Die beiden Orbitale Ψ_2 und Ψ_3 sind entartet. Ohne explizite Rechnung schwierig zu sehen.

Faustregel:

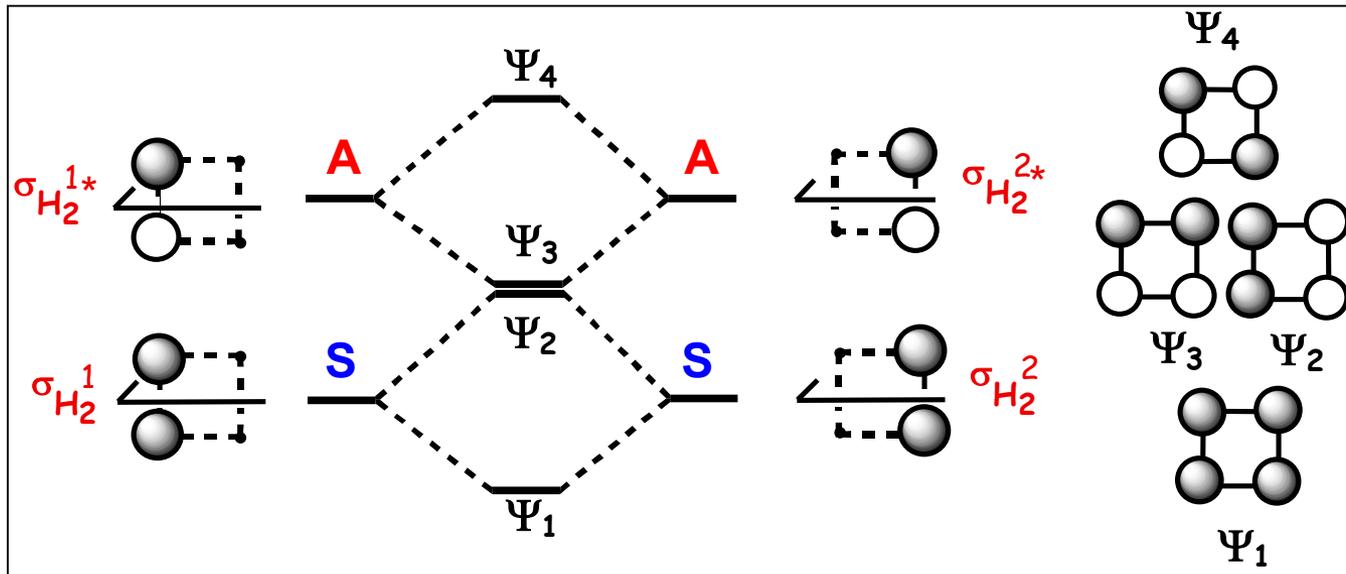
Für das Auftreten entarteter Orbitale **muss** das Molekül eine C_n -Achse mit $n \geq 3$ haben. In diesem Fall sind zwei Orbitale dann entartet, wenn sie die gleiche Anzahl von Knotenebenen haben und diese senkrecht aufeinander stehen.

Konstruktion von quadratischem H_4

Gleiches Prinzip: Man wählt ein Symmetrieelement, das den Fragmenten und dem Molekül gemeinsam ist und analysiert das Symmetrieverhalten der MO's. Man zerlegt H_4 in zwei H_2 -Fragmente:



Die Berücksichtigung der Symmetrie erlaubt es das Problem auf die Wechselwirkung von jeweils 2 MO's zu vereinfachen. Die beiden MO's Ψ_2 und Ψ_3 sind entartet.

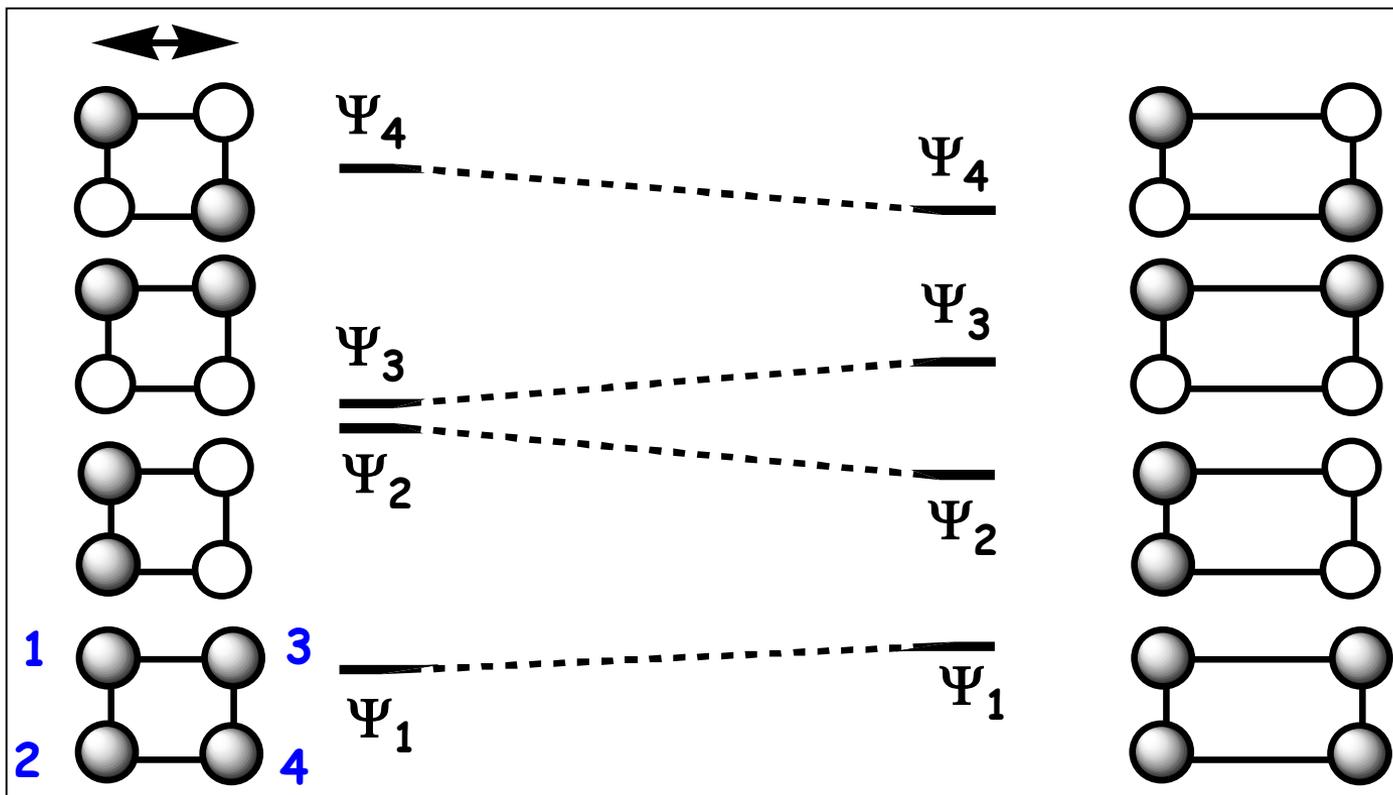


Wie gelange ich von quadratischem zu rechteckigem H_4 ?

Man kann FMO-Diagramme benutzen um aus einem (meist höhersymmetrischen) Molekül ein ähnliches mit anderer Struktur zu konstruieren.

Beispiel:

Das MO von rechteckigem H_4 lässt sich aus quadratischem durch Dehnung entlang einer Kante erzeugen:



- Das MO Ψ_2 wird stabilisiert, da der antibindende Charakter zwischen 1-3 und 2-4 vermindert wird.
- Das MO Ψ_3 wird destabilisiert, da der bindende Charakter zwischen 1-3 und 2-4 vermindert wird.
- Ψ_2 und Ψ_3 sind nicht mehr entartet! Aufhebung der dreizähligen Achse, $C_4 \rightarrow C_2$.

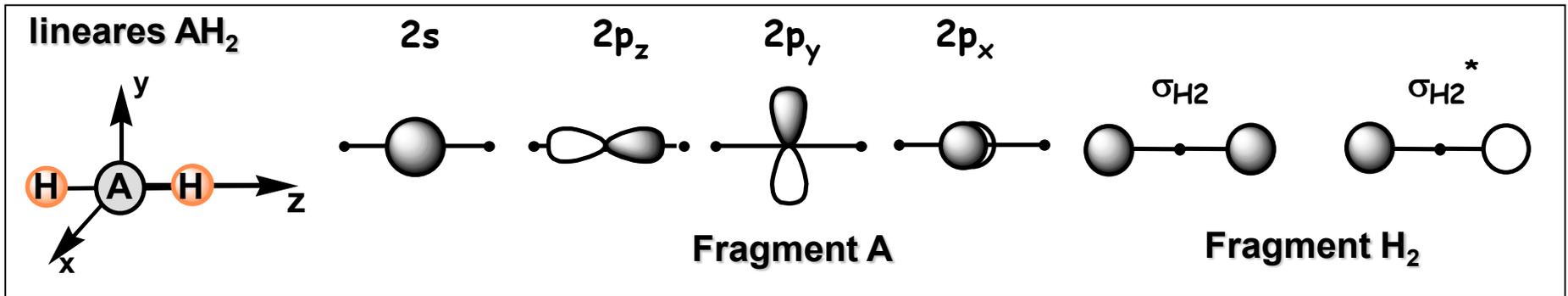
Konstruktion von linearem AH₂

Etwas komplexer: Das Atom A bringt nun die p-AO's ins Spiel.

Beispiel: H₂O (2s_O, 2p_{xO}, 2p_{yO}, 2p_{zO} + 1s_{H1} + 1s_{H2}).

- 1) Suche die Symmetrieelemente, die helfen das Problem zu vereinfachen.
- 2) Emittele die wechselwirkenden Orbitale und analysiere ihr Symmetrieverhalten.

Das Symmetrieverhalten wird in Bezug auf 3 Spiegelebenen untersucht:



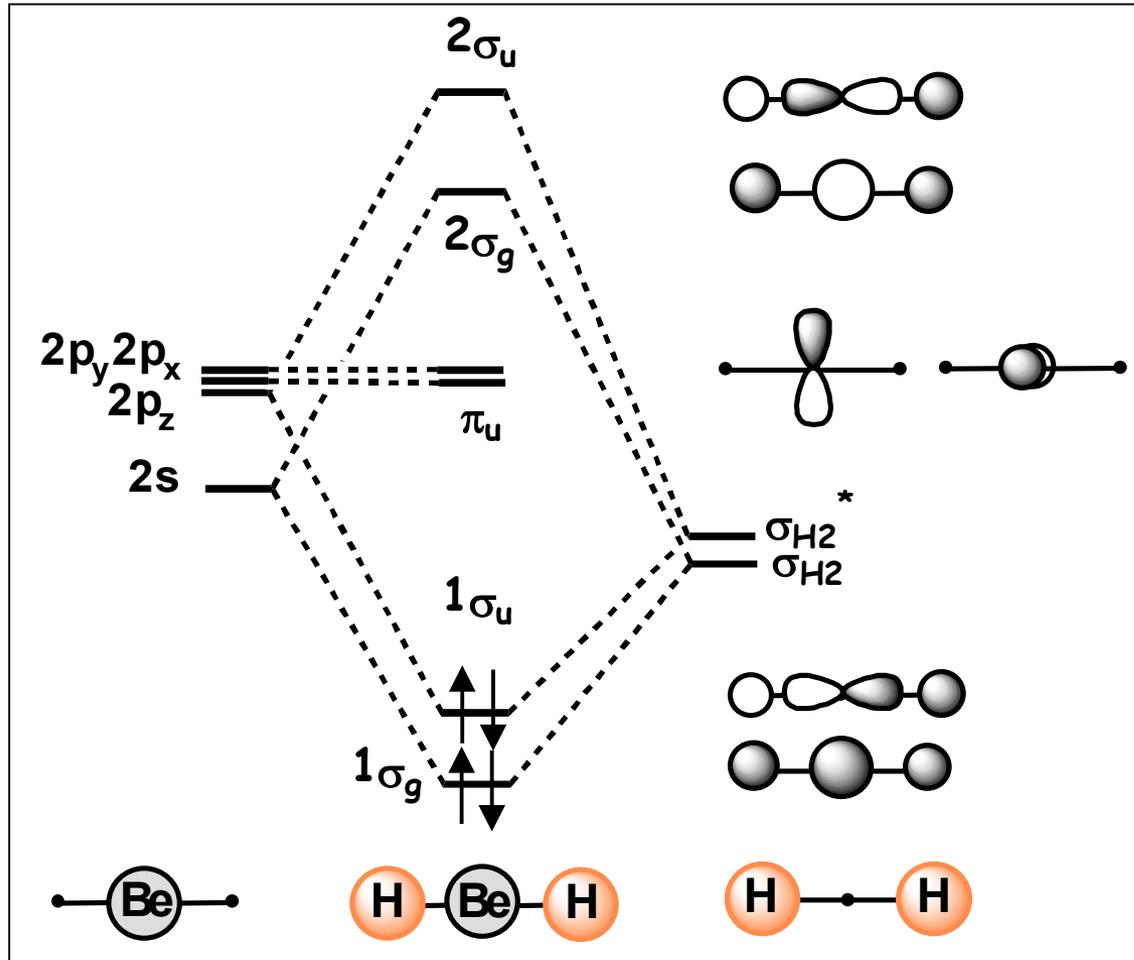
Symmetrieebenen	σ _{H₂}	σ _{H₂} [*]	2s	2p _x	2p _y	2p _z
xy	S	A	S	S	S	A
xz	S	S	S	S	A	S
yz	S	S	S	A	S	S

Wir unterscheiden 4 unterschiedliche Gruppen: (SSS), (ASS), (SSA) und (SAS).

Zwei Kombinationen aus jeweils zwei Orbitalen (2s ↔ σ_{H₂}; 2p_z ↔ σ_{H₂}^{*}) und zwei Orbitale bleiben unverändert (2p_x et 2p_y).

Konstruktion von linearem AH_2

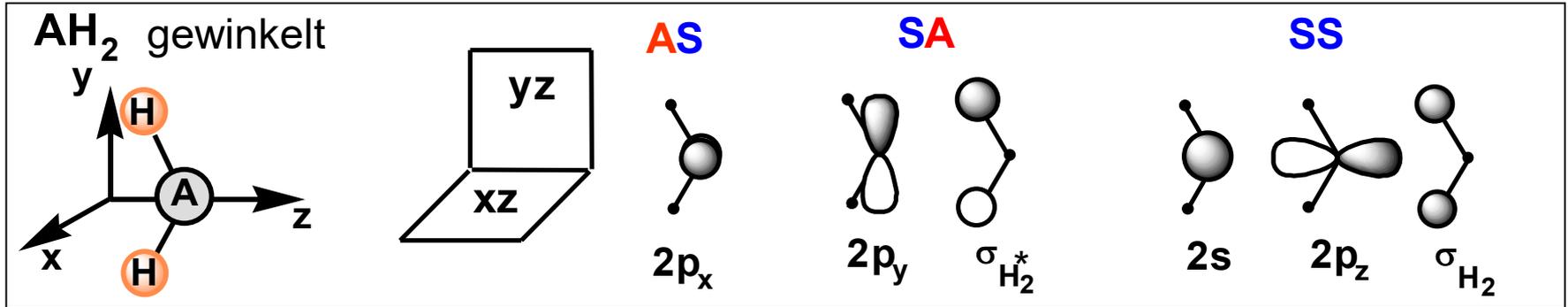
- Die MO's $2p_x$ und $2p_y$ werden nicht modifiziert. Es werden insgesamt 4 neue MO's erzeugt:
- Zwei aus der Linearkombination von σ_{H_2} mit $2s$: $1\sigma_g = (\sigma_{H_2} + 2s)$ und $2\sigma_g = (\sigma_{H_2} - 2s)$
- Zwei aus der Linearkombination von $\sigma_{H_2}^*$ mit $2p_z$: $1\sigma_u = (\sigma_{H_2}^* + 2p_z)$ und $2\sigma_u = (\sigma_{H_2}^* - 2p_z)$



g: *gerade* (symmetrisch)
 u: *ungerade* (antisymmetrisch)

Konstruktion von gewinkelttem AH₂

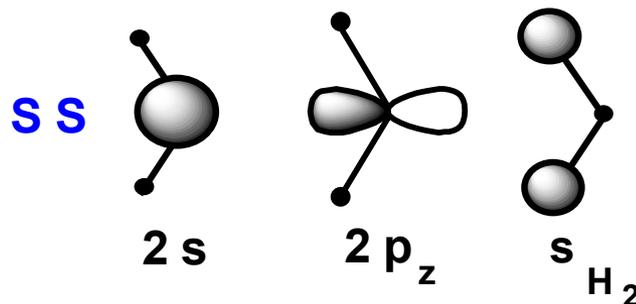
Gleiche Strategie wie bei linearem AH₂: Es werden die gleichen Atomorbitale miteinander kombiniert. Lediglich die Orientierung der beiden Wasserstoffatome ist unterschiedlich wodurch eine Spiegelebene verloren geht.



A wird auf die z-Achse gelegt; yz ist die Molekülebene; xz winkelhalbierende Ebene

Symmetrie ebenen	σ _{H₂}	σ _{H₂} [*]	2s	2p _x	2p _y	2p _z
yz	S	S	S	A	S	S
xz	S	A	S	S	A	S

Die Wechselwirkung von drei Orbitalen gleicher Symmetrie lässt sich nicht vermeiden !



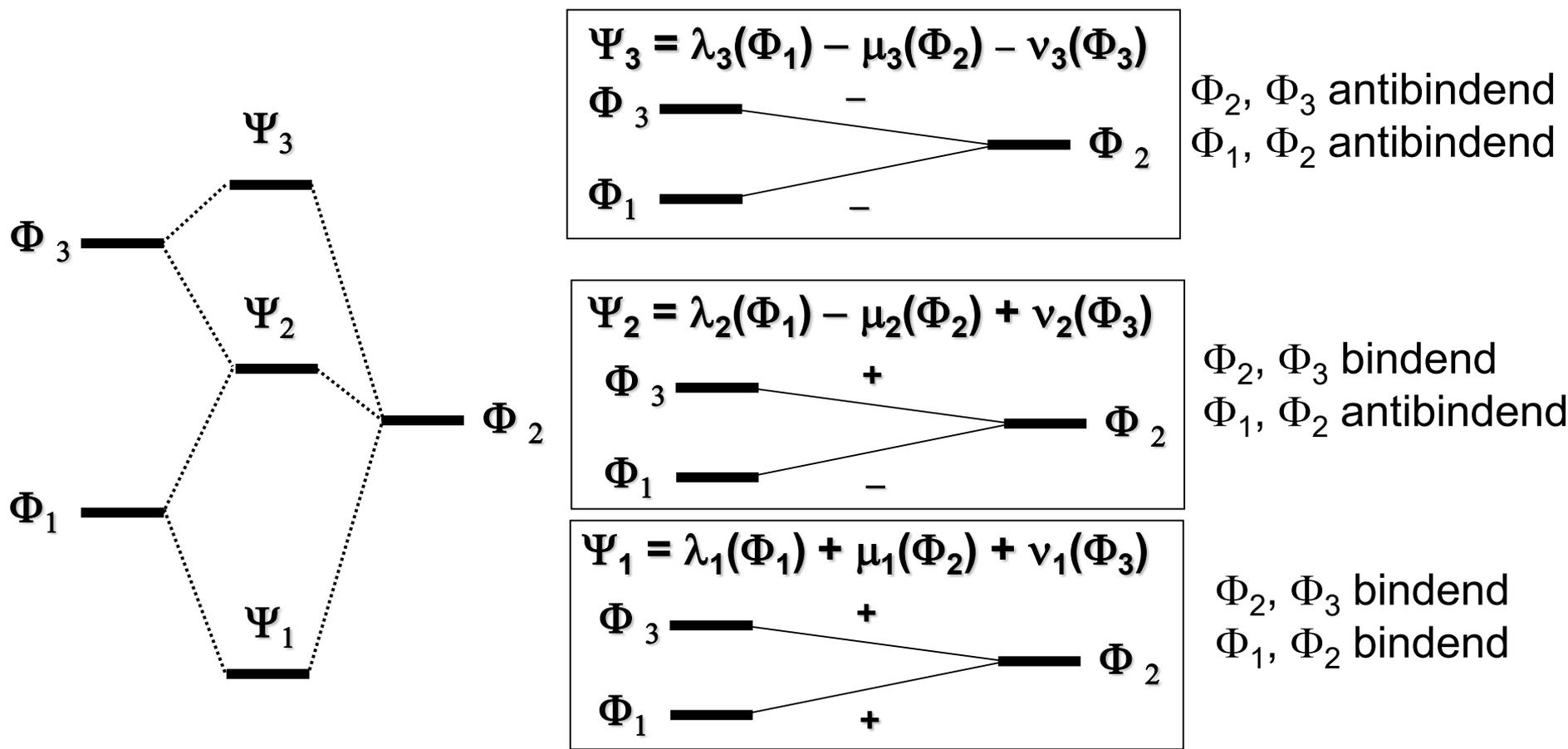
Kombinationsschema für drei Orbitale gleicher Symmetrie

(Eine genaue Analyse ist nur mit Hilfe der Störungstheorie möglich)

Das MO Diagramm kann «per Hand» entwickelt werden, wenn man bestimmte Regeln berücksichtigt:

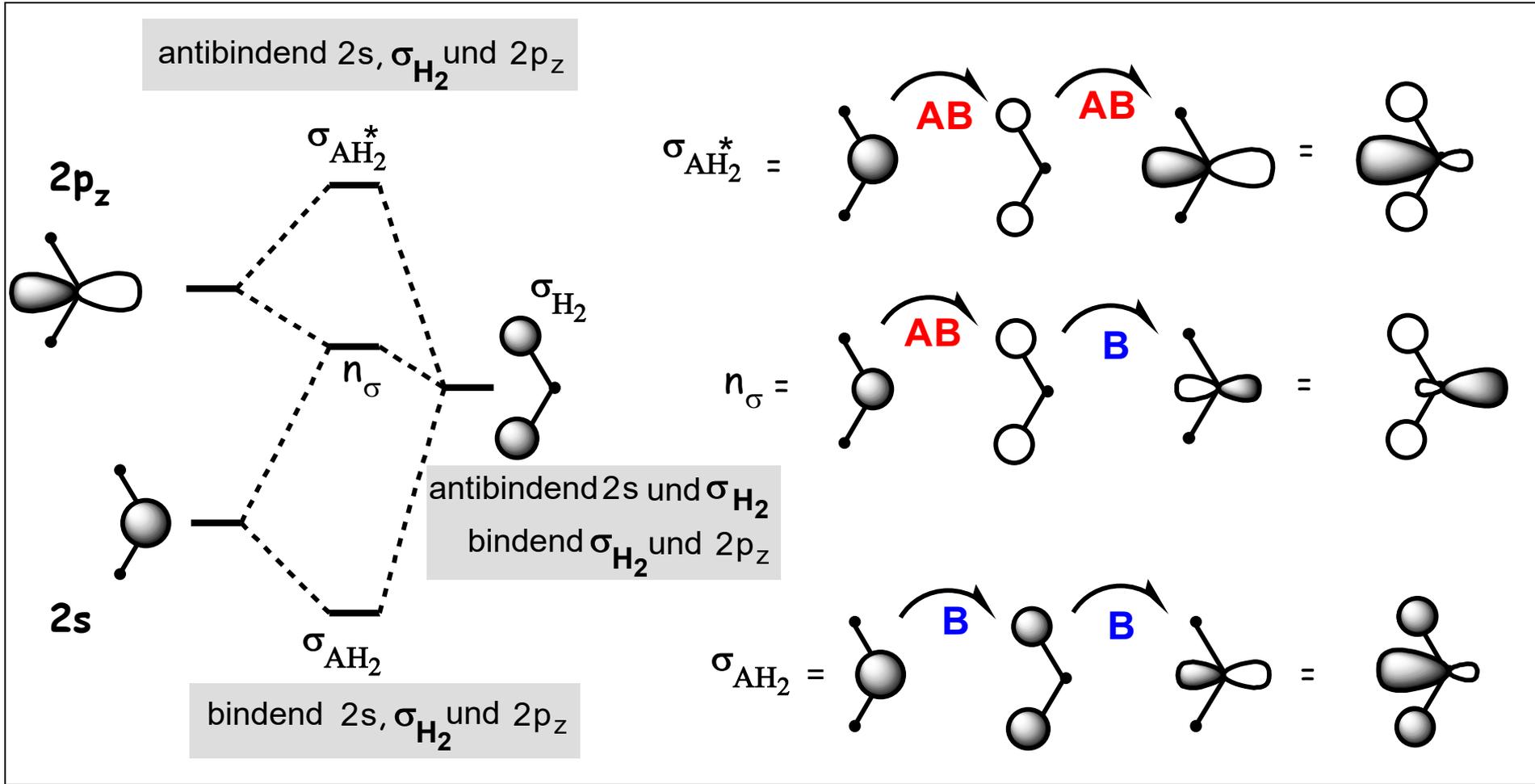
- 1) Man geht von drei Orbitalen aus \Rightarrow man bildet drei neue Orbitale.
- 2) Jedes neue Orbital enthält Beiträge aus allen drei Ausgangsorbitalen.
- 3) In jedem neuen Orbital ist die Gewichtung der Ausgangorbitale proportional zu ihrer Energiedifferenz (je grösser ΔE , desto kleiner der Beitrag).
- 4) Die bindenden und antibindenden Kombinationen werden für jedes Orbitalpaar beachtet.

Beispiel: Die drei Orbitale Φ_1, Φ_2, Φ_3 sollen kombiniert werden:

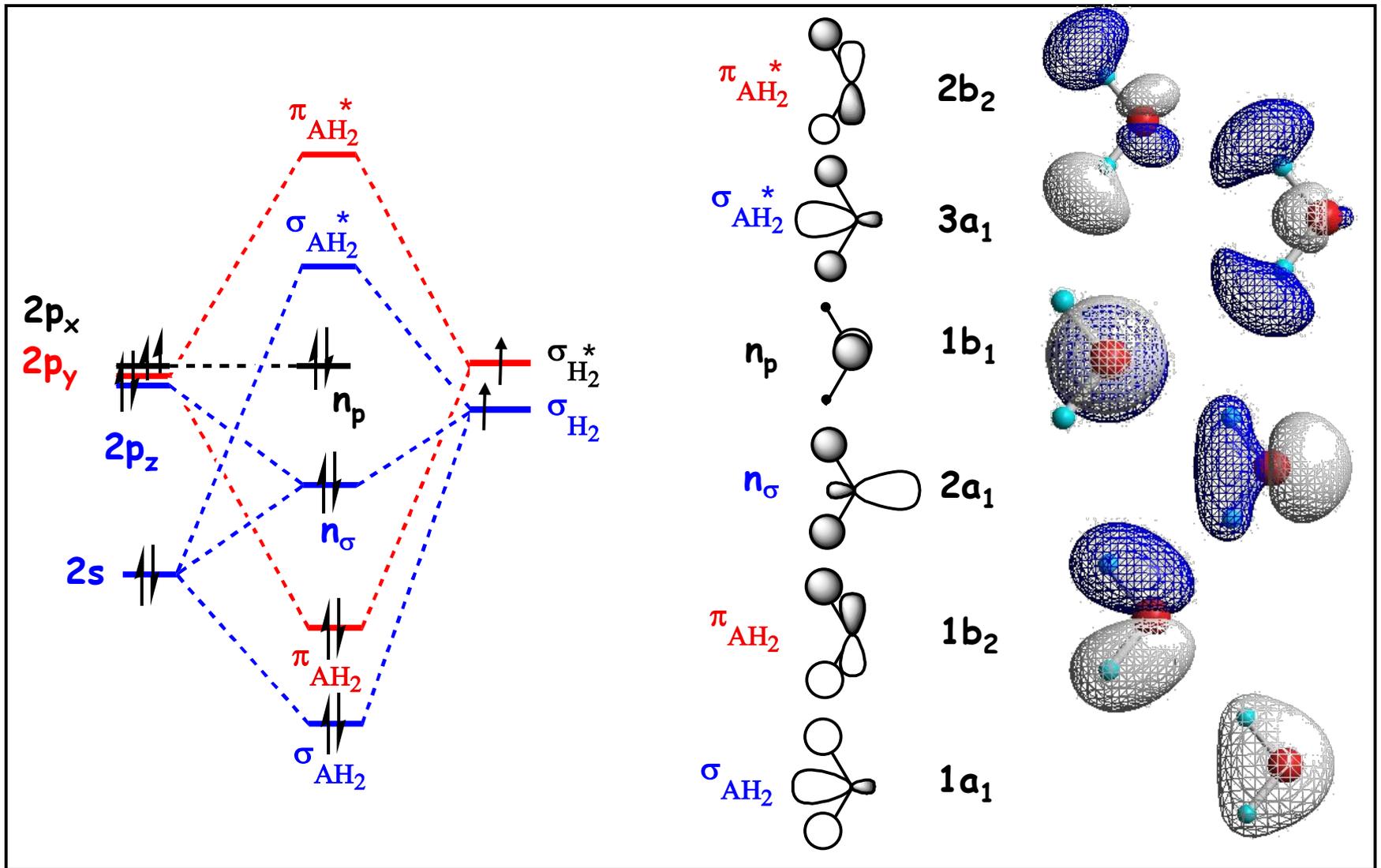


Anwendung auf gewinkeltes AH₂

Die folgenden drei Orbitale müssen kombiniert werden: σ_{H_2} , $2p_z$ und $2s$.



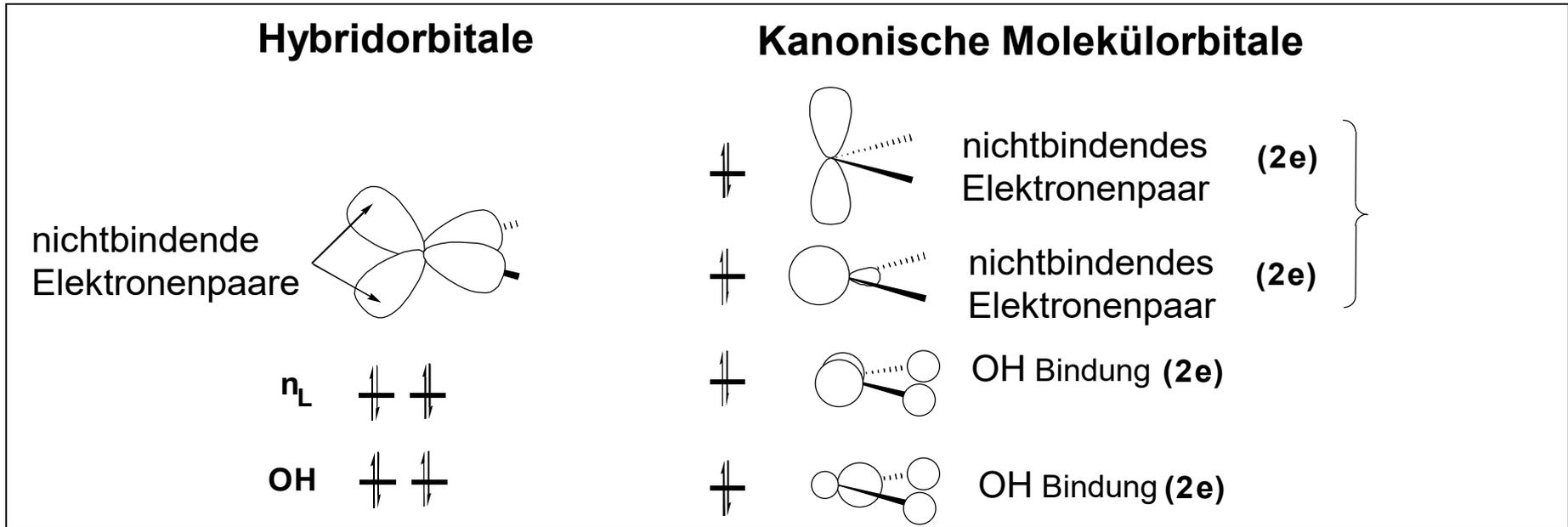
Allgemeines MO Diagramm für gewinkelte AH₂ Moleküle



Wendet man dieses MO Diagramm für das Molekül H₂O an [6e (O) + 2e (H)] so findet man **zwei Orbitale, n_σ und n_p**, die die freien Elektronenpaare am O beschreiben. Diese sind **energetisch nicht äquivalent** was im Einklang mit spektroskopischen Befunden ist!

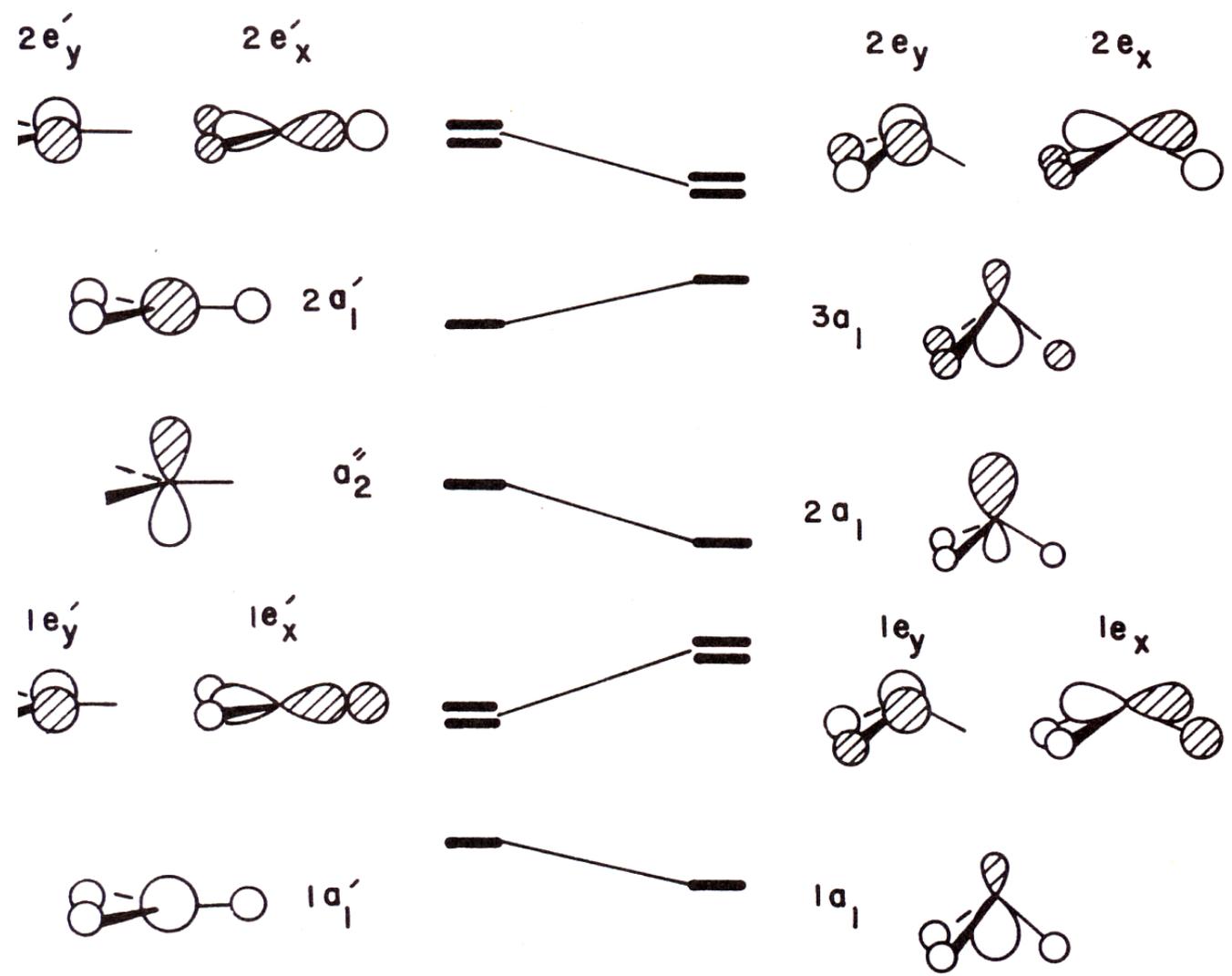
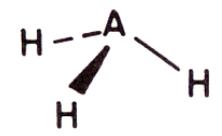
Das Wassermolekül: Hybridorbitale versus Molekülorbitale

Mit dem Hybridisierungsmodell können die beiden OH Bindungen und die freien Elektronenpaare am O Atom durch sp^3 Hybridorbitale repräsentiert werden, die jeweils in die Ecken eines Tetraeders weisen. Das Diagramm mit kanonischen (delokalisierten) MO's ergibt ein anderes Bild: Sowohl die OH Bindungen als auch die nichtbindenden Elektronenpaare sind unterschiedlich (verschiedene Energien).

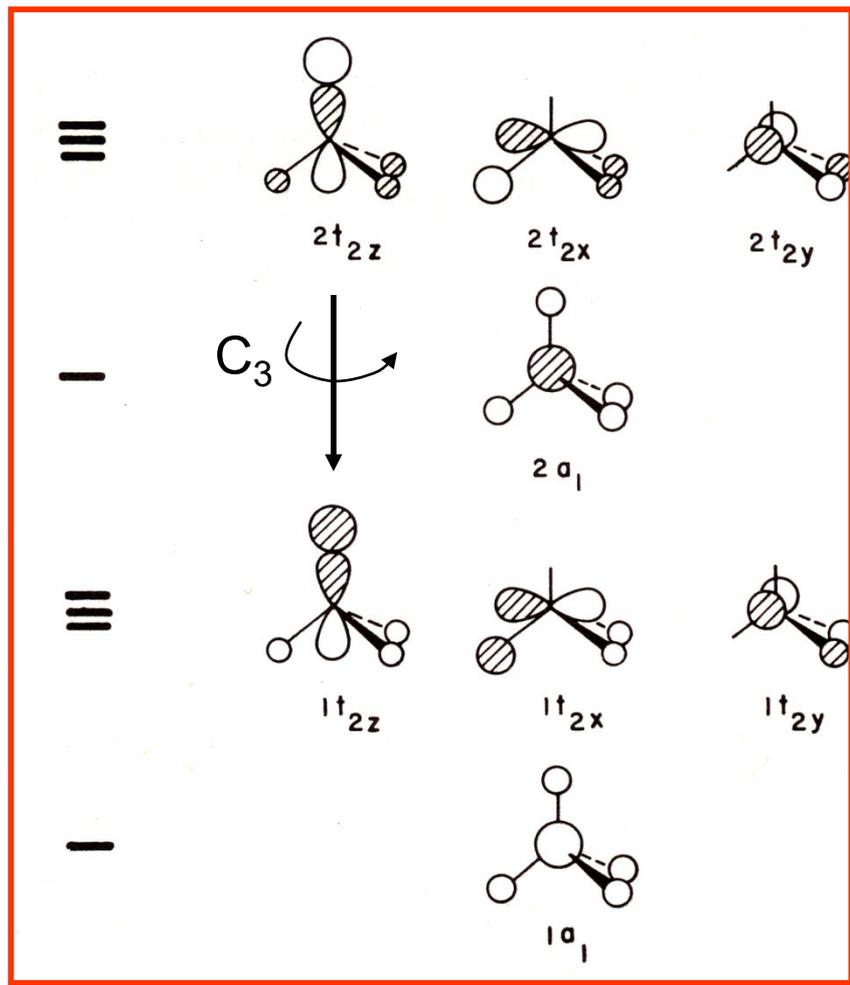
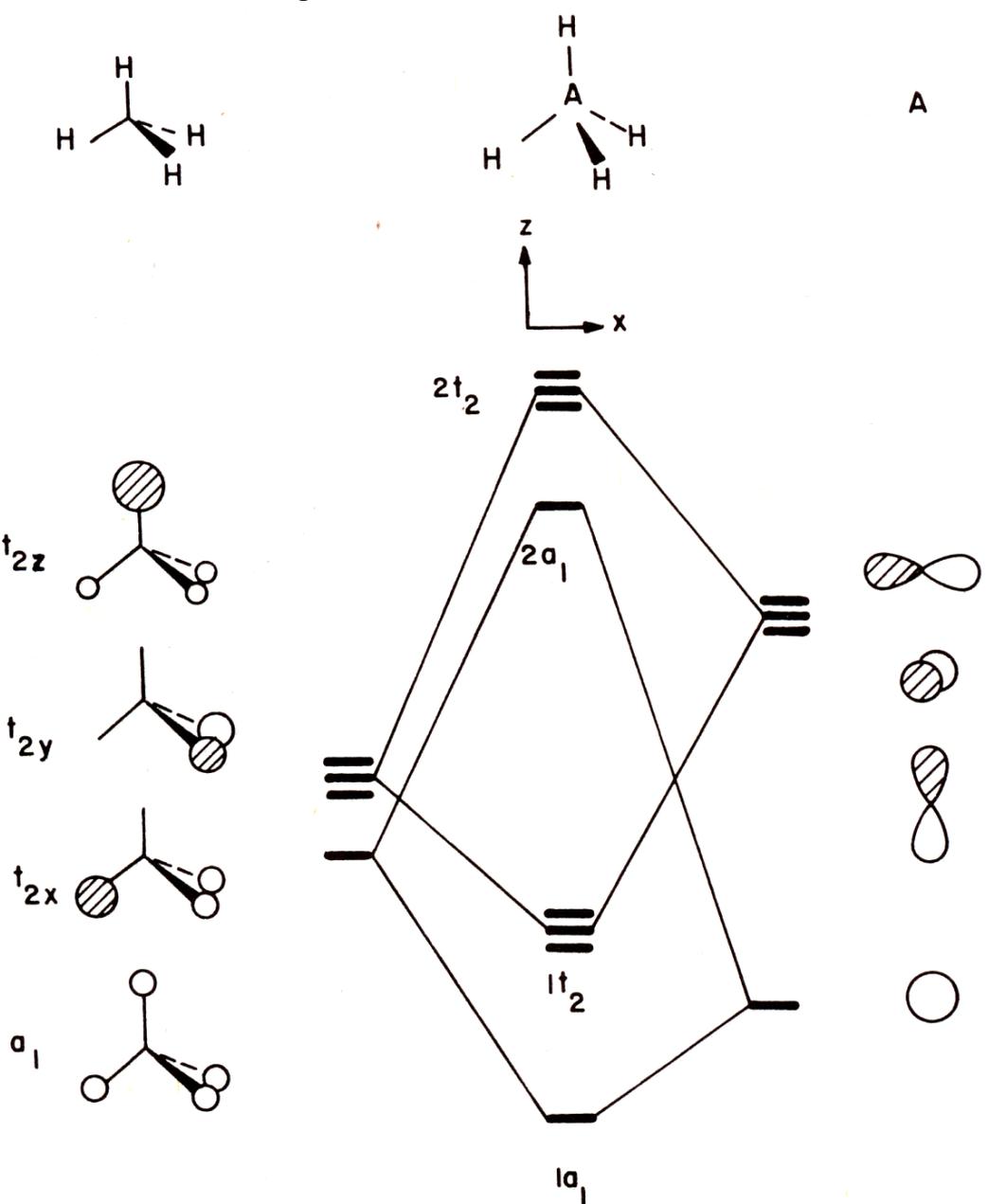


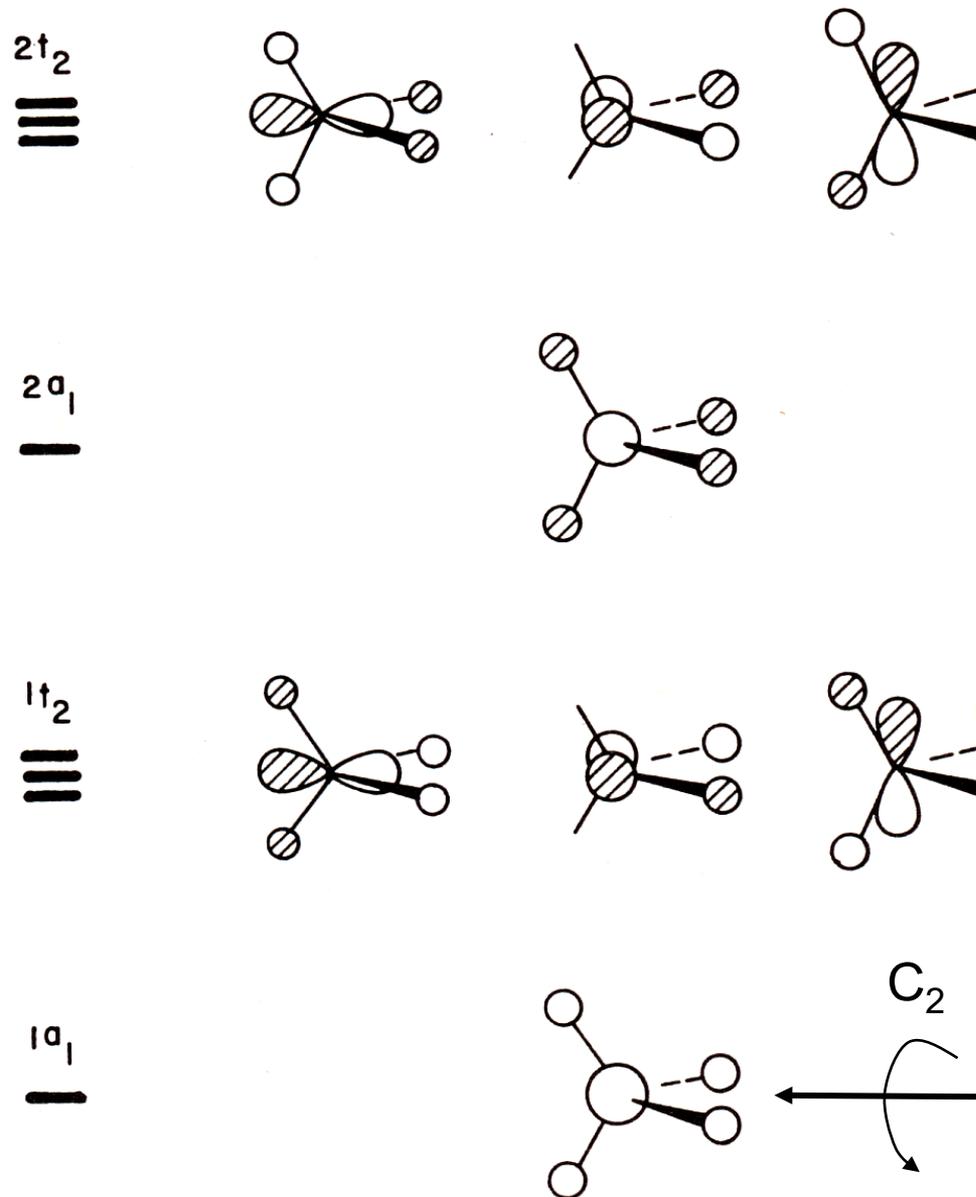
Beide Modelle sind komplementär:

- ◆ Lokalisierte Hybridorbitale geben eine gute räumliche Vorstellung und sind leicht zu interpretieren.
- ◆ MO's geben eine gute Vorstellung der verschiedenen elektronischen Zustände und helfen bei der Interpretation spektroskopischer Ergebnisse.
- ◆ Beide Modelle lassen sich durch mathematische Verfahren ineinander überführen (! Energieerhaltungssatz beachten).

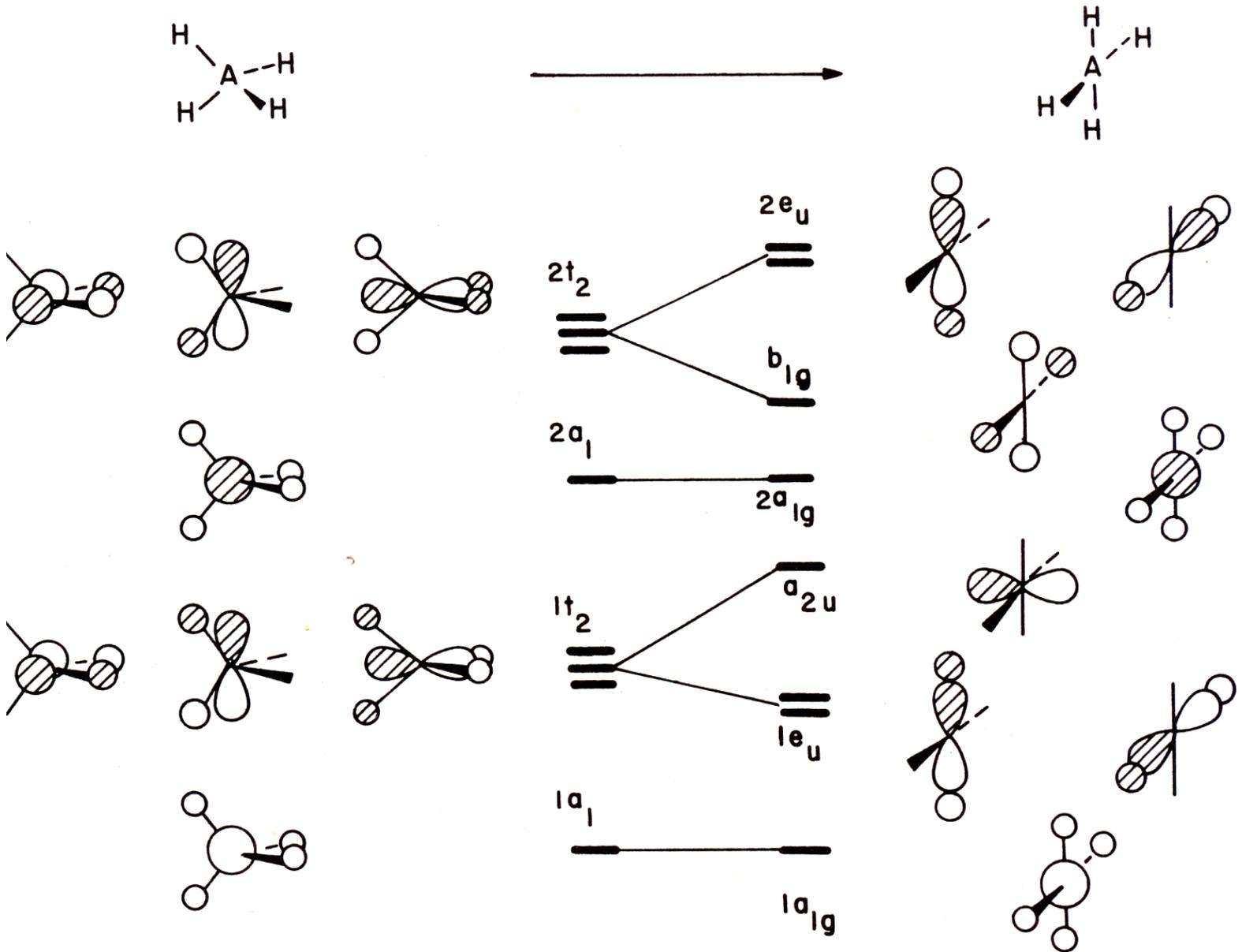


Appendix (2) MO Diagramm für ein tetraedrisches AH_4 Molekül (T_d -Symmetrie). Konstruktion mit dem Basisatz aus den s und p AO-Funktionen des Zentralatoms A und dem symmetrieadaptierten Satz von Fragmentorbitalen aus vier 1s H-orbitalen.





Orbitalenergieverlauf bei der Verzerrung eines tetraedrischen zu einem planaren AH₄ Molekül (Walshdiagramm).

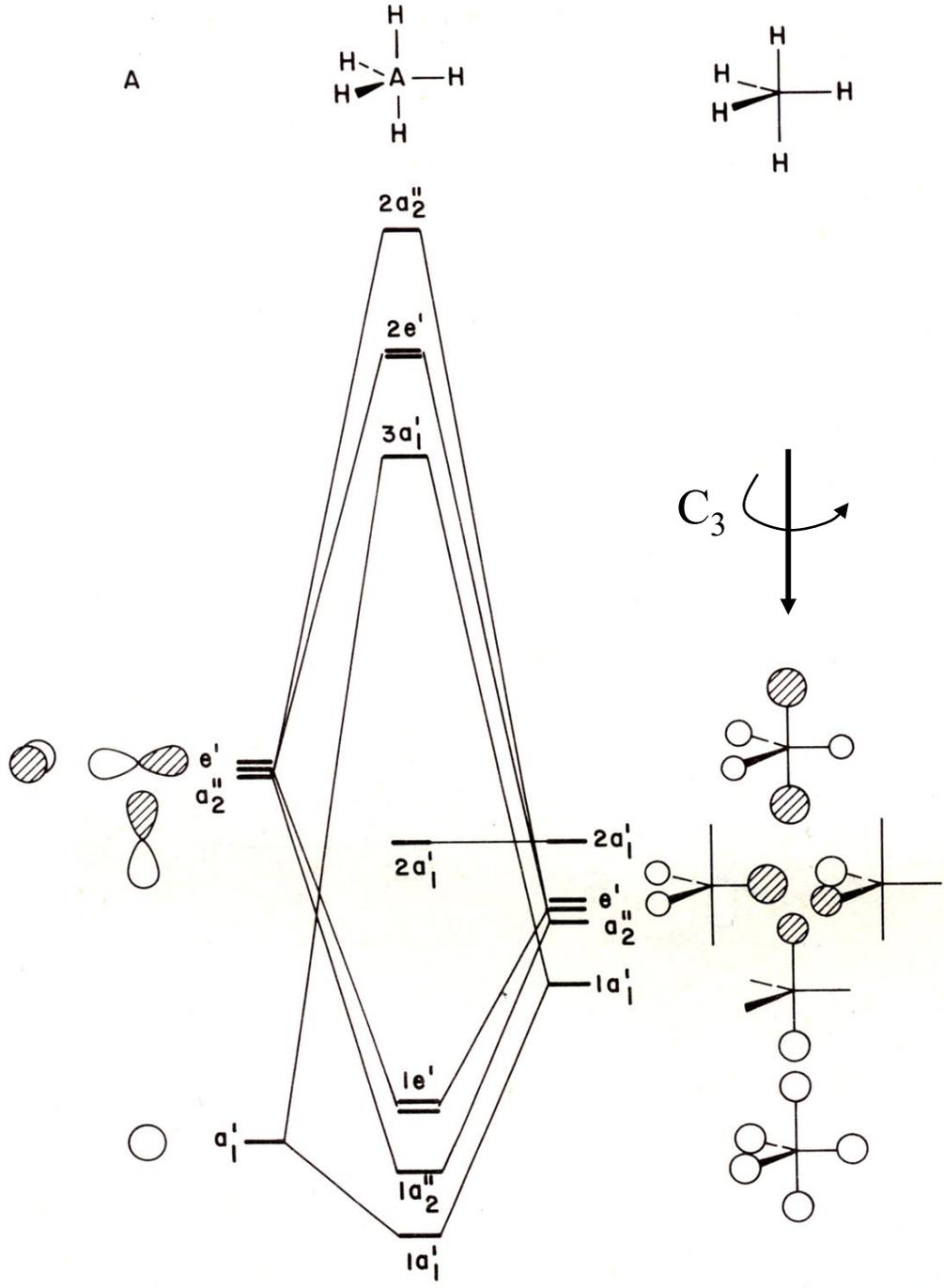
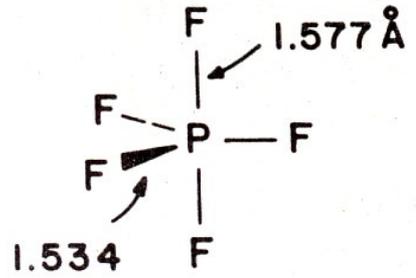


Appendix (5)

MO-Diagramm für ein trigonal pyramidales AH_5 Molekül.

Konstruktion mit dem Basissatz aus den s und p AO-Funktionen des Zentralatoms A und dem symmetrieadaptierten Satz von Fragmentorbitalen aus fünf 1s H-Orbitalen (rechts).

Die axialen P-F-Bindungen können als 3Z-4E-Bindungen beschrieben werden und sie sind signifikant länger als die äquatorialen P-F Bindungen.



MO-Diagramm für ein oktaedrisches AH_6 Molekül. Konstruktion mit dem Basissatz aus den s und p AO-Funktionen des Zentralatoms A und dem symmetrieadaptierten Satz Fragmentorbitalen aus sechs 1s H-Orbitalen.

