

SONDERDRUCK AUS:

JAHRBUCH  
DER AKADEMIE  
DER WISSENSCHAFTEN  
IN GÖTTINGEN

1984



VANDENHOECK & RUPRECHT IN GÖTTINGEN

## VORTRÄGE

gehalten in der öffentlichen Sitzung am 16. November 1984

### **Die Hyperfeinstruktur der Elektronendichteverteilung – Ein Schlüssel zum Verständnis von molekularer Stabilität und Reaktivität**

VON DIETER CREMER (Köln)

Träger des Akademie-Preises für Chemie 1984

In der Chemie ist es üblich, Bindungen zwischen den Atomen eines Moleküls durch Striche zu symbolisieren. Nach der von Gilbert Newton Lewis vor siebzig Jahren entwickelten Elektronenpaartheorie [1] entspricht jeder Bindungsstrich einem den verbundenen Atomen gemeinsamen Elektronenpaar. Die Elektronenpaartheorie unterscheidet drei Arten von Elektronen. In der Nähe der Atomkerne sind die Elektronen der inneren Schale lokalisiert. Diese beeinflussen die Stabilität und Reaktivität eines Moleküls nur geringfügig und werden deshalb in der Strukturformel des Moleküls nicht berücksichtigt. Weiter außen, im Valenzbereich, befinden sich Bindungselektronen, welche den Bindungsmechanismus übertragen. Manche Atome wie Stickstoff oder Sauerstoff besitzen „einsame“ Elektronen, die sich an den Molekülbindungen nicht beteiligen. Sie werden oft in den Strukturformeln mit aufgeführt, da sie von Bedeutung für die Reaktivität eines Moleküls sind. Atome mit einsamen Elektronenpaaren werden bei Reaktionen bevorzugt von elektrophilen (elektronensuchenden) Agentien E angegriffen, wie in Abbildung 1 am Beispiel eines Nitrilmoleküls gezeigt ist. Der nucleophile (kernsuchende) Angriff eines Agens Nu, das selbst ein einsames Elektronenpaar besitzt, erfolgt am Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe und bewirkt dabei die Verschiebung eines Bindungselektronenpaares zum Stickstoffatom hin.

Die auf der Elektronenpaartheorie basierenden Modellvorstellungen haben sich in der Chemie als äußerst nützlich erwiesen. Daher wird die Elektronenpaarbeschreibung des Moleküls zur raschen Darstellung seiner Struktur und chemischen Eigenschaften benutzt. Es muß jedoch

hervorgehoben werden, daß die Vorstellung von in bestimmten Molekülbereichen lokalisierten Elektronenpaaren nicht der physikalischen Realität entspricht. Die Beschreibung eines Moleküls im Rahmen der Quantenmechanik unter Berücksichtigung der Heisenbergschen Un-

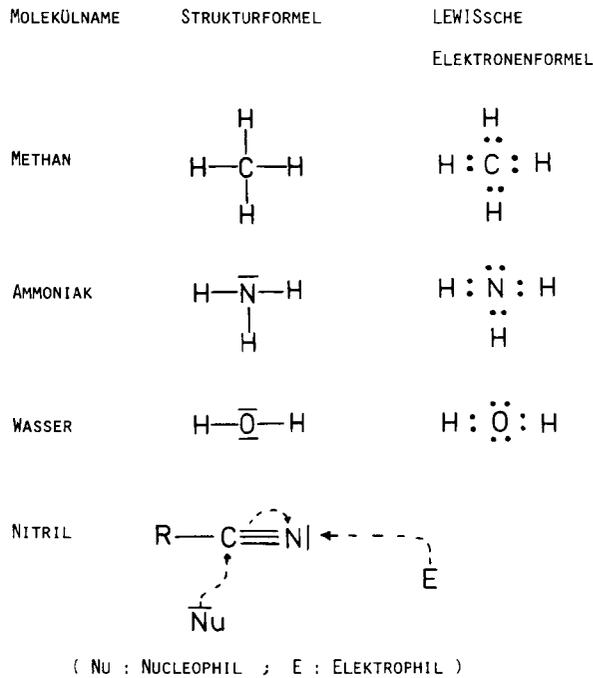


Abb. 1: Schematische Darstellung der Elektronenpaarbindung

schärferelation und des Prinzips der Ununterscheidbarkeit der Elektronen erlaubt lediglich Wahrscheinlichkeitsaussagen hinsichtlich der Positionen der Elektronen. Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an einem bestimmten Ort  $r$  bei beliebiger Position der übrigen Elektronen anzutreffen, führt zur Definition der Elektronendichteverteilung  $\rho(r)$ . Die Funktion  $\rho(r)$  kann sowohl experimentell als auch theoretisch bestimmt werden [2].

In Abbildung 2 ist ein Ausschnitt der berechneten Elektronendichteverteilung des Benzolmoleküls wiedergegeben [3]. Bezugsebene ist die Ebene des Moleküls, die mit der  $xy$ -Ebene des gewählten Koordinatensystems identisch ist. In der Nähe der sechs Kohlenstoff- und der sechs Wasserstoffatome besitzt die Elektronendichte sehr große Werte. Ent-

fernt man sich von den Atomkernen, so nimmt Funktion  $\rho(r)$  exponentiell ab, um außerhalb des Bindungsbereiches rasch dem Wert Null zuzustreben.

Das Erscheinungsbild der Elektronendichteverteilung ist ähnlich für alle Moleküle. Stets berechnen sich sehr hohe Dichtewerte in der Umgebung der Atomkerne und eine exponentielle Abnahme von  $\rho(r)$  bei radialer Entfernung von den Kernen (siehe Abbildung 3).

Insofern ist es schwierig, aus dem Erscheinungsbild der Elektronendichteverteilung chemische oder physikalische Eigenschaften des betreffenden Moleküls abzulesen. Die Anschaulichkeit der Elektronenpaarbeschreibung eines Moleküls ist durch die Funktion  $\rho(r)$  nicht gegeben. Erst wenn man die Feinstruktur der Elektronendichteverteilung analysiert, z. B. durch punktuellen Wertevergleich oder Integration von  $\rho(r)$  über bestimmte Molekülbereiche, lassen sich Aussagen über die Stabilität und Reaktivität eines Moleküls machen [4]. Da diese Untersuchungen sehr mathematisch und wenig anschaulich sind, möchte ich nicht weiter auf die Analyse der Feinstruktur von  $\rho(r)$  eingehen. Statt dessen möchte ich Sie mit dem Erscheinungsbild der Hyperfeinstruktur von  $\rho(r)$  vertraut machen.

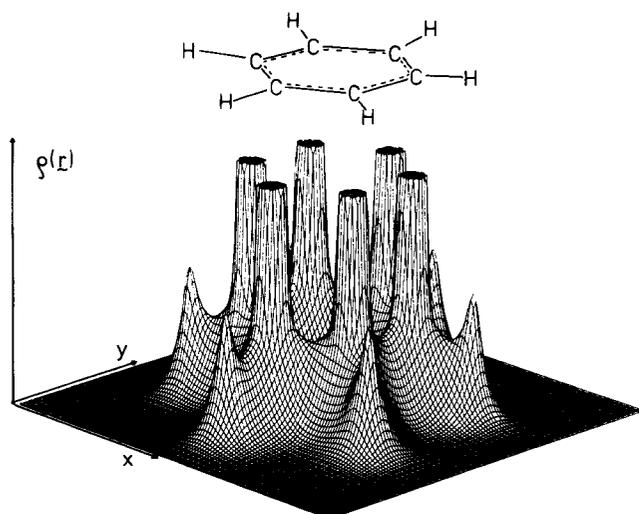


Abb.2: Perspektivische Darstellung der Elektronendichteverteilung  $\rho(r)$  des Benzols,  $C_6H_6$ . Bezugsebene ist die Ebene des Moleküls ( $xy$ -Ebene des gewählten Koordinatensystems). Zur besseren Darstellung sind in dieser und den folgenden Abbildungen die Funktionswerte mit einem Skalierungsfaktor multipliziert und oberhalb eines vorgegebenen Wertes abgeschnitten.

Die Hyperfeinstruktur der Elektronendichteverteilung läßt sich über das Laplace-Feld von  $\rho(r)$ ,  $\nabla^2\rho(r)$ , bestimmen. Das Laplace-Feld zeigt an, in welchen Bereichen des Moleküls sich die Elektronendichte konzentriert ( $\nabla^2\rho(r) < 0$ ) und in welchen Bereichen sie expandiert ( $\nabla^2\rho(r) > 0$ ) [5].

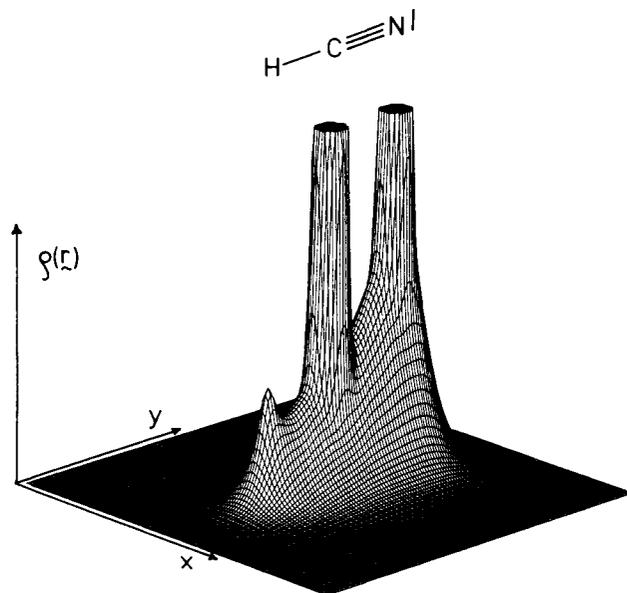


Abb. 3: Perspektive Darstellung der berechneten Elektronendichteverteilung  $\rho(r)$  des HCN Moleküls. Die Bezugsebene enthält die drei Atomkerne.

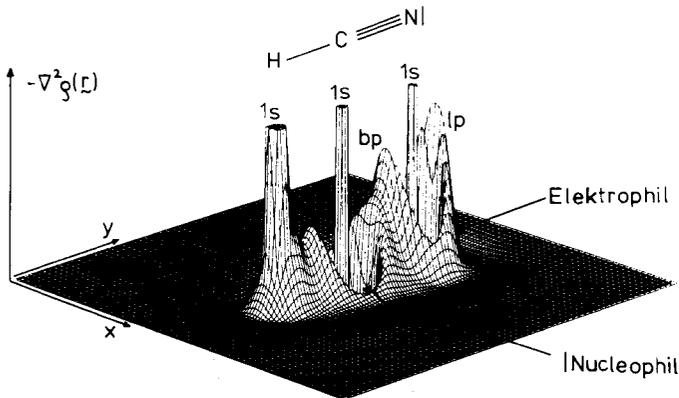
In Abbildung 4 ist das berechnete Laplace-Feld des HCN-Moleküls dargestellt. Es fällt sofort auf, daß die Laplace-Funktion von  $\rho(r)$  stärker strukturiert ist als die Elektronendichteverteilung selbst. Große Konzentrationen finden sich dort, wo man nach der Elektronenpaartheorie die 1s Elektronen der drei Atome H, C und N, die Bindungselektronenpaare und das einsame Elektronenpaar am Stickstoffatom vermuten sollte. Geht man davon aus, daß ein elektrophiler Angriff an einem Atom mit großer Elektronenkonzentration außerhalb des Bindungsbereiches erfolgt, so läßt sich der Angriff von E auf der Rückseite des Stickstoffatoms voraussagen (siehe Abbildung 4). An jeder Seite des Kohlenstoffatoms, senkrecht zur Molekülachse, befindet sich ein großes Konzentrationsloch, das für einen nucleophilen Angriff geeignet erscheint. Ein Agenz mit einem einsamen Elektronenpaar kann sich

in eine dieser Lücken hineinschieben und dabei eine Bindung zum Kohlenstoffatom bilden.

Ähnlich wie bei der Elektronenpaarbeschreibung eines Moleküls läßt sich mit Hilfe der Laplace-Konzentration der Elektronendichte das Reaktionsverhalten eines Moleküls veranschaulichen, wobei jedoch im Gegensatz zur Elektronenpaartheorie die Gesetze und Erkenntnisse der Quantenmechanik berücksichtigt werden. Die Analyse der Laplace-Konzentration ist nicht nur sehr anschaulich, sie führt auch oft zu Erklärungen, die mit herkömmlichen Theorien nur schwer zu erhalten sind. Dies möchte ich mit einem Beispiel aus unserer aktuellen Forschung belegen.

Die nucleophile Ringöffnung eines substituierten Epoxids setzt im basischen oder neutralen Medium an dem sterisch weniger gehinderten Kohlenwasserstoffatom  $C_3$  ein (siehe Abbildung 5). Läßt man die Reaktion dagegen in einem sauren Medium ablaufen, so erfolgt der nucleophile Angriff wesentlich schneller und überraschenderweise am sterisch gehinderten Kohlenstoffatom  $C_2$  [6]. Man kann durch Änderung des Reaktionsmediums ein neues Produkt gewinnen, ein experimenteller Befund, der durch Analyse von  $\rho(r)$  bzw.  $\nabla^2\rho(r)$  geklärt werden kann.

Eine Protonierung am Epoxidsauerstoffatom, wie sie im protonsauren Medium vorausgesetzt werden muß, führt dazu, daß die Elektro-



1s , BP , LP : KONZENTRATIONEN IM BEREICH DER 1S ELEKTRONEN ,  
BINDUNGSELEKTRONEN (BP) UND EINSAMEN ELEKTRONEN (LP)

Abb. 4: Perspektivische Darstellung der berechneten Laplace-Konzentration,  $-\nabla^2\rho(r)$ , des HCN Moleküls (Bezugsebene wie in Abb. 3).

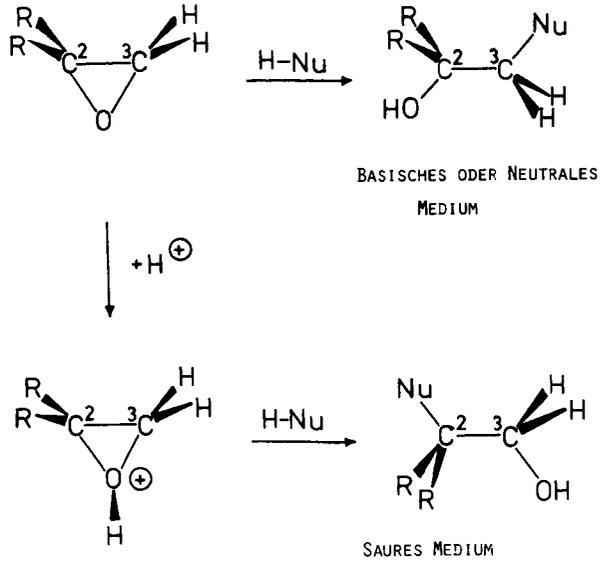


Abb.5: Nucleophile Ringöffnung eines Epoxids in verschiedenen Reaktionsmedien (R: Alkylrest).

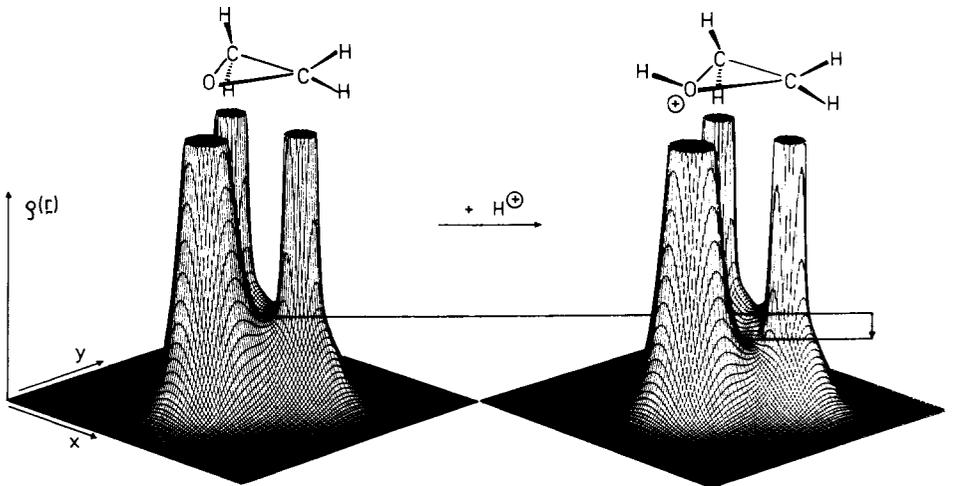
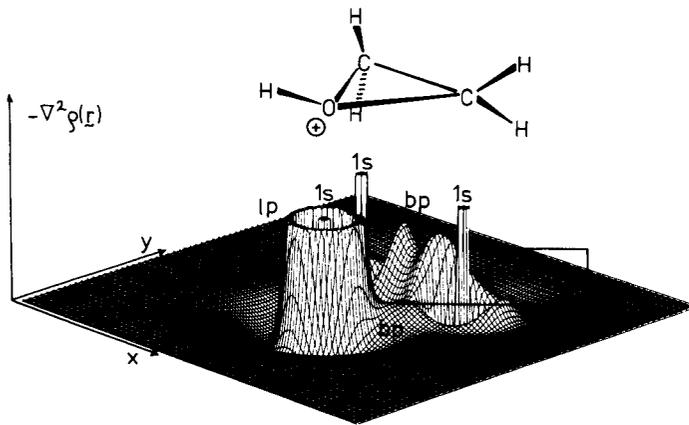


Abb.6: Perspektivische Darstellung der berechneten Elektronendichteverteilung  $\rho(r)$  von Epoxid und protoniertem Epoxid. Die Bezugsebene enthält die Kerne der drei Ringatome.

nendichte in dem Bereich der beiden CO Bindungen abnimmt. In Abbildung 6 ist dies durch Gegenüberstellung der berechneten Elektronendichteverteilungen von Epoxid und protoniertem Epoxid verdeutlicht. Elektronendichte wird zu dem protonierten Sauerstoffatom gezogen und konzentriert sich dort (siehe Abbildung 7). Die CO Bindungen werden geschwächt und öffnen deshalb schneller als im nichtprotonierten Epoxid.

Betrachtet man die Konzentrationsverteilung im protonierten 2,2-Dimethyloxiran (Isobutenepoxid) von der Seite der CC Basislinie (siehe Abbildung 8), so lassen sich zwei wichtige Beobachtungen machen. Die Laplace-Konzentrationen in den beiden CO Bindungen unterscheiden sich. Die Unterschiede deuten darauf hin, daß die Bindung  $OC_2$  schwächer als die Bindung  $OC_3$  ist. An den beiden Kohlenstoffatomen befinden sich Konzentrationslöcher, wobei offensichtlich das am dialkylierten Kohlenstoffatom befindliche Loch größer und damit für den nucleophilen Angriff geeigneter ist. Eine Analyse des Konzentrationsbildes von protoniertem Epoxid bietet somit eine Erklärung für den experimentell beobachteten Reaktionsablauf.

Durch Untersuchung der Hyperfeinstruktur der Elektronendichteverteilung können neue, sehr nützliche Einblicke in Probleme der molekularen Stabilität und Reaktivität gewonnen werden. Es läßt sich vor-



1s , BP , LP : KONZENTRATIONEN IM BEREICH DER 1S ELEKTRONEN ,  
BINDUNGSELEKTRONEN (BP) UND EINSAMEN ELEKTRONEN (LP)

Abb.7: Perspektivische Darstellung der berechneten Laplace-Konzentration,  $-\nabla^2\rho(r)$ , von protoniertem Epoxid (Bezugsebene wie in Abb.6).

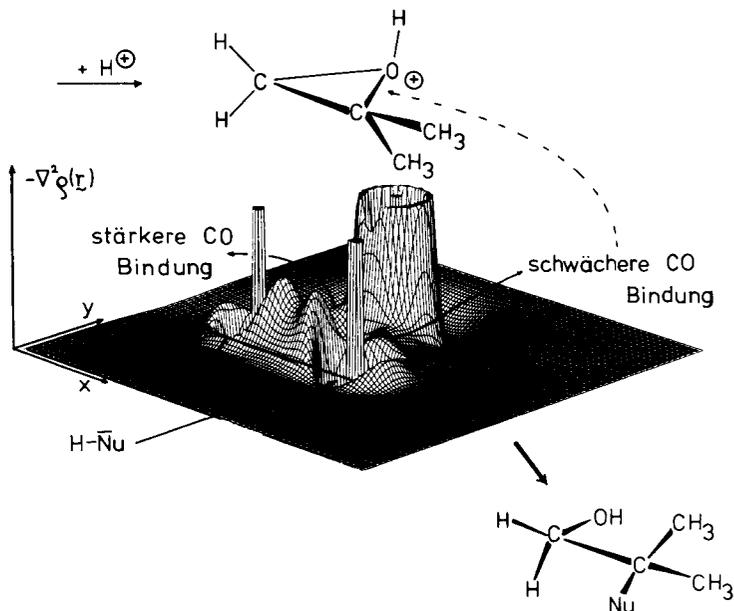


Abb.8: Perspektivische Darstellung der berechneten Laplace-Konzentration,  $-\nabla^2 \rho(r)$ , von protoniertem Isobutenepoxid (Bezugsebene wie in Abb.6).

aussagen, daß in den nächsten Jahren diese Art der Analyse unser Verständnis der Elektronenstruktur der Moleküle fördern wird.

Den Mitarbeitern meiner Arbeitsgruppe, insbesondere Dr. E.Kraka, danke ich für die vielen anregenden Diskussionen und konstruktiven Ideen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G.N.Lewis, J. Am. Chem. Soc., **38**, 762 (1916).
- [2] Die Funktion  $\rho(r)$  stellt die spinfreie Eielektronendichteverteilung dar. Hinsichtlich ihrer experimentellen Bestimmung siehe z.B. I.Waller und D.R.Hartree, Proc. Roy. Soc. A **124**, 119 (1929).
- [3] Alle Berechnungen wurden nach dem Hartree-Fock Verfahren (SCF-LCAO Ansatz nach Roothaan und Hall) unter Verwendung einer augmentierten „doppelten- $\zeta$ “ Basis durchgeführt.
- [4] R.W.F.Bader und T.T.Nguyen-Dang, Adv. Quant. Chem. **14**, 63 (1981).
- [5] Die Bedeutung des Laplace-Feldes läßt sich über die Definition der zweiten Ableitungen verständlich machen. Im eindimensionalen Falle gilt:

$$\begin{aligned} & \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left\{ \varrho(x) - \frac{1}{2} [\varrho(x-\Delta x) + \varrho(x+\Delta x)] \right\} \\ &= -\frac{1}{2} \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \{ [\varrho(x+\Delta x) - \varrho(x)] - [\varrho(x) - \varrho(x-\Delta x)] \} \\ &= -\frac{1}{2} (d^2\varrho/dx^2) \cdot dx^2. \end{aligned}$$

Wenn die zweite Ableitung und damit die Krümmung von  $\varrho$  negativ ist, so ist  $\varrho(x)$  größer als der Durchschnittswert von  $\varrho$  an allen benachbarten Punkten.

P. M. Morse und H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, McGraw-Hill, New York, 1953, Band 1, Seite 6.

[6] J. G. Smith, *Synthesis*, 1984, 629.