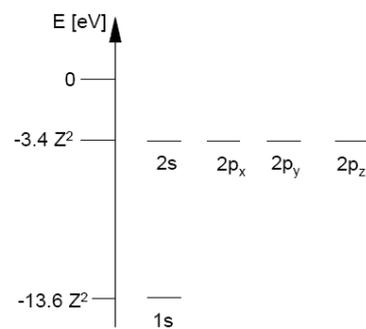
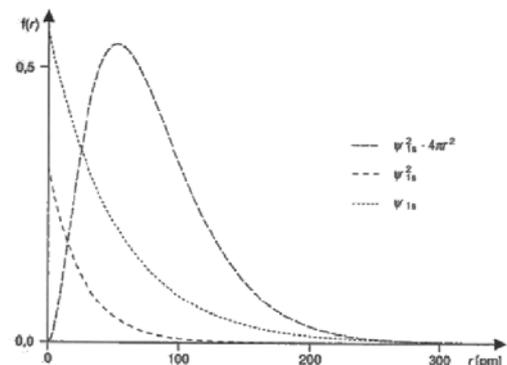


Orbitaltheorie OC1

- Bewegung von Teilchen kleiner Masse wird nicht durch die Newton'sche Mechanik, sondern durch die Schrödingergleichung beschrieben. Die Schrödingergleichung ist eine Folge der Heisenberg'schen Unschärferelation (Ort und Impuls eines atomaren Teilchens kann nicht gleichzeitig exakt bestimmt werden)
- Lösung der Schrödingergleichung für Wasserstoffatom exakt, für höhere Atome oder Moleküle nur mittels Näherungsverfahren möglich
- Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons zu einer bestimmten Zeit t in einem bestimmten Abstand r vom Kern zu sein wird durch die Ψ Funktionen beschrieben $\psi(r,t)$. Die Wahrscheinlichkeit W ein Teilchen im Volumenelement dV anzutreffen ist gegeben durch $\psi^2 = dW/dV$
- s, p, d, f Orbitale sind Ψ Funktionen, die die Lösung des Wasserstoffatoms (Wasserstoffproblem: 1 Elektron im Potential eines geladenen Kerns) darstellen. Es gibt eine unendlich große Anzahl möglicher Lösungsfunktionen Ψ (1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d...). Jede Lösungsfunktion hat eine bestimmte Energie (die 2s und 2p Orbitale des Wasserstoffproblems sind entartet, also energetisch gleich). Orbital ist ein Synonym für Lösungsfunktion bzw. Zustandsfunktion.

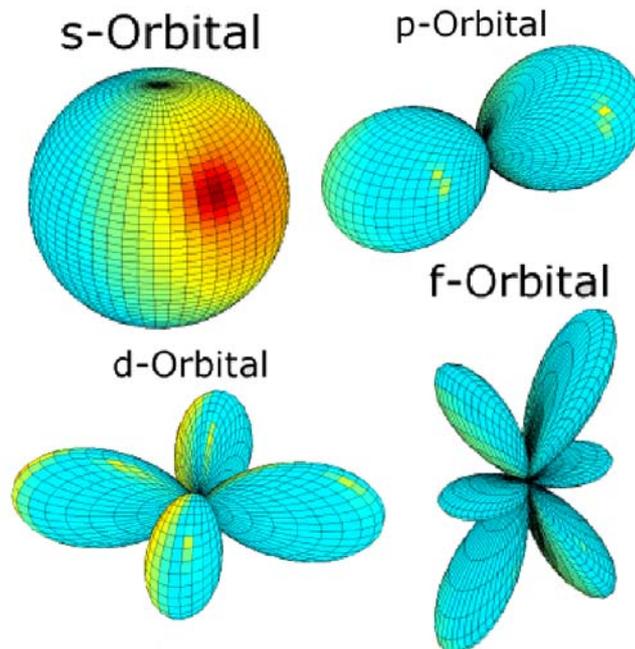


- Ψ_{1s} besitzt den niedrigsten Energieeigenwert (Grundzustand des H-Atoms). Für diese Funktion gilt für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem bestimmten Abstand r zum Kern: $dW = \Psi_{1s}^2 \cdot 4\pi r^2 dr$. Die größte Wahrscheinlichkeit ist das Elektron im Bohr'schen Radius von $r=53\text{pm}$ anzutreffen

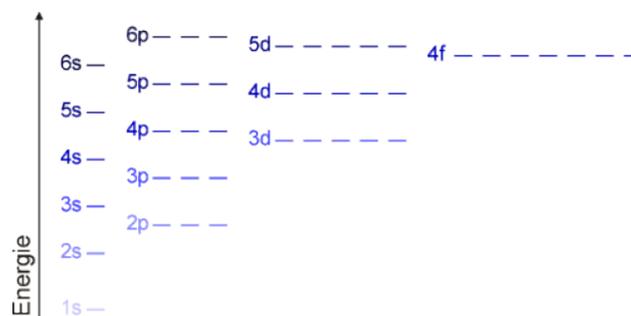


- In **Mehrelektronensystemen** spürt ein Elektron nicht nur das anziehende Coulombpotential des Kerns, sondern auch die abstoßende Wirkung der anderen Elektronen. Solche Systeme sind nur mit **Näherungsverfahren** lösbar.
 - o Die nullte Orbitalnäherung vernachlässigt die Elektron/Elektron WW. Man bezeichnet diesen Ansatz als Produktansatz, da sich die Ψ Funktion des Mehrelektronensystems, die von den Abständen aller Elektronen vom Kern abhängig ist aus den einzelnen Ψ Funktionen jedes Elektrons, die nur von seinem Abstand zum Kern abhängig ist, faktoriell zusammensetzt: $\Psi(r_1 \dots r_n) = \varphi(r_1) \cdot \dots \cdot \varphi(r_n)$
 - o Die erste Orbitalnäherung ersetzt die Kernladung durch die effektive Kernladung (reduzierte Kernladung, die aufgrund der Anwesenheit weiterer Elektronen von jedem Elektron tatsächlich „gespürt“ wird).
- Mehrelektronensysteme werden demnach mittels Baukastensystem aus den Orbitalen für Einelektronensysteme zusammengesetzt. Molekülorbitale können analog dazu durch die einzelnen Atomorbitale beschrieben werden, die das Molekül bilden. Dieser Ansatz wird als LCAO-MO (linear combination of atomic orbitals to create molecular orbitals) beschrieben.

- **Born-Oppenheimer-Näherung:** da die Elektronen eine sehr kleine Masse und somit auch sehr kleine Trägheit haben, passen sie sich verzögerungsfrei der Umorientierung des Kerngerüsts an. Somit kann die Beschreibung der Kernbewegung von der Beschreibung der Elektronenbewegung getrennt werden. Die Gesamtsifunktion setzt sich aus dem Produkt dieser separierten Funktionen zusammen. $\Psi(r_1 \dots r_n, R_1 \dots R_n) = \chi(R_1 \dots R_n) \cdot \Psi'(r_1 \dots r_n)$
- **Geometrie von Atomorbitalen:** Es gibt ein s Orbital, 3p Orbitale, 5d Orbitale und 7f Orbitale in jeder Hauptquantenzahl.



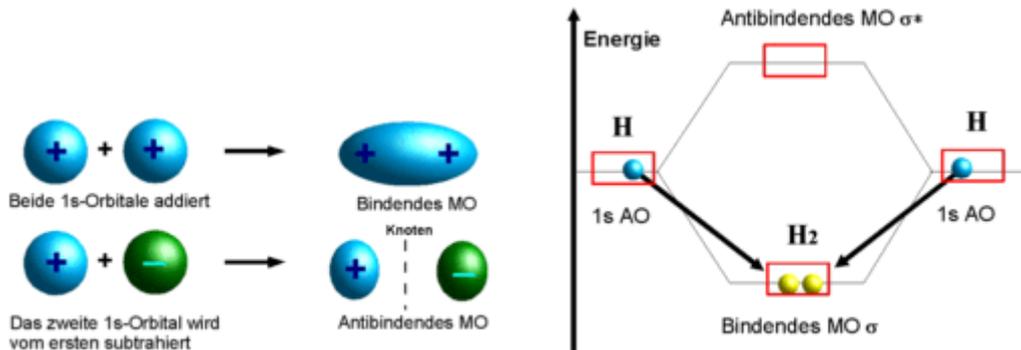
- **Besetzungsregeln für Orbitale**
 - das **Pauli Prinzip** besagt, dass sich zwei Elektronen nur dann im selben Orbital befinden können bzw. durch dieselbe Einelektronenfunktion beschrieben werden, wenn sie sich durch den Spin unterscheiden.
 - Die **Hund'sche Regel** besagt, dass entartete (energiegleiche) Orbitale zunächst mit Elektronen gleichen Spins besetzt werden müssen
 - Elektronen besetzen paarweise Orbitale von niedrigster zur höchsten Energie



- Atomorbitale unterscheiden sich von Atom zu Atom in Ausdehnung und Energie, nicht aber in der Geometrie. Die Geometrie der Molekülorbitale unterscheidet sich von Molekül zu Molekül und von Konformation zu Konformation, da sich das effektive Feld der Kerngerüste unterscheidet.
- Orbitale werden nach ihrem Symmetrieverhalten klassifiziert. Molekülorbitale gehören zur selben Symmetriepunktgruppe wie das Molekül, das sie beschreiben

Wechselwirkungsdiagramme

- Atomorbitale nähern sich einander an und verschmelzen zu Molekülorbitalen (Kombination)



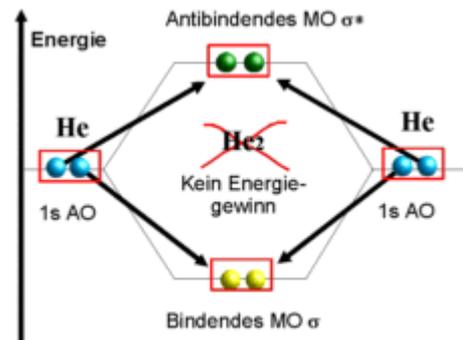
- **Kombinationsregeln:** aus 2 Atomorbitalen entstehen immer 2 Molekülorbitale. Die Addition zweier Atomorbitale ergibt ein bindendes Molekülorbital, welches eine niedrigere Energie hat als das Atomorbital. Die Subtraktion zweier Atomorbitale ergibt ein antibindendes Molekülorbital, welches eine höhere Energie hat als das Atomorbital. Das antibindende MO ist um den gleichen Betrag energetisch angehoben wie das bindende MO energetisch abgesenkt ist. Nichtbindende Orbitale sind energetisch gleichwertig mit den Atomorbitalen
- Wenn zwei Elektronen in einem bindenden Molekülorbital zusammenkommen entsteht eine chemische Bindung und die gewonnene Energie wird frei. Bindungen kommen nur dann zustande, wenn Energie frei wird (wie bei H₂, nicht aber bei He₂)
- Man bezeichnet das höchstliegende besetzte MO als HOMO (bei H₂ das bindende MO) und das niedrigst- liegende unbesetzte MO als LUMO (bei H₂ das antibindende MO).

- σ und π Orbitale sind bindende MOs. Werden diese als σ^* und π^* geschrieben, bezeichnen sie die jeweiligen antibindende MOs.

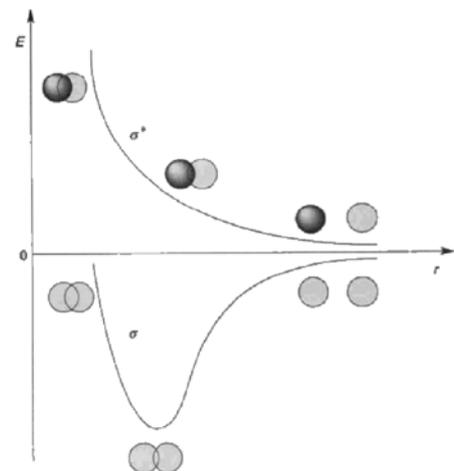
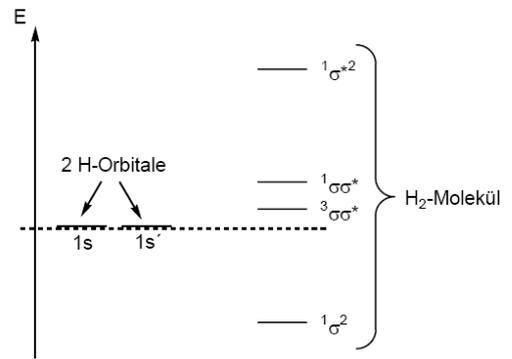
- Eine rechts hochgestellte Ziffer (1 oder 2) beschreibt die Anzahl der Elektronen, die sich im jeweiligen MO befinden.

- jedes Elektron besitzt einen Spin s von $\pm 1/2$. Der Gesamtspin S eines Atoms oder Moleküls berechnet sich aus der Summe der einzelnen Spins.

Aus dem Gesamtspin errechnet sich mittels der Formel $M=2S+1$ die **Spin Multiplizität** M (1 bis 4, gibt an in wie viele Raumrichtungen sich der Spinvektor bezüglich einer Achse, z.B. in einem Magnetfeld, einstellen kann), welche durch eine links hoch gestellte Ziffer angegeben wird. Spin Multiplizität 1 beschreibt einen Singulettzustand, Spin Multiplizität 3 beschreibt den Triplettzustand des Moleküls.



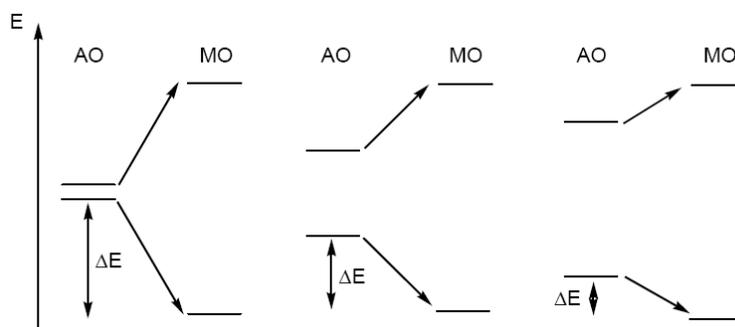
- Bei H_2 gäbe es rein theoretisch 4 Besetzungsmöglichkeiten der MOs. Diese werden mit dem energetisch höchstliegenden beginnend diskutiert:
 - $1\sigma^{*2}$ beschreibt zwei Elektronen antiparallelen Spins im antibindenden σ Molekülorbital. Es resultiert eine Multiplizität von $M=2*(-1/2 + 1/2) + 1=1$, als ein Singulettzustand
 - $1\sigma\sigma^*$ beschreibt ein Elektron im bindenden und ein Elektron im antibindenden σ Molekülorbital. Beide haben unterschiedlichen Spin, weshalb sich auch hier ein Singulettzustand ergibt.
 - $3\sigma\sigma^*$ beschreibt ein Elektron im bindenden und ein Elektron im antibindenden σ Molekülorbital. Hier haben beide Elektronen gleichen Spin. Es resultiert: $M=2*(1/2+1/2)+1=3$, also Triplettzustand
 - $1\sigma^2$ beschreibt zwei Elektronen antiparallelen Spins im bindenden σ Molekülorbital (also Singulettzustand).



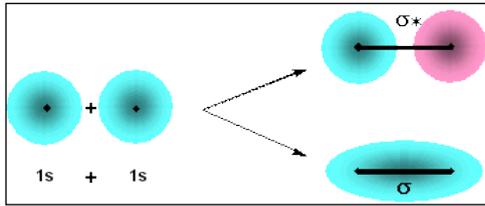
- Die Energien der Elektronen in bindenden und antibindenden Orbitalen verhalten sich wie in folgender Abbildung gezeigt in Abhängigkeit vom Abstand r zum Kern. Der Gleichgewichtsabstand erklärt sich durch den Kompromiss zwischen der größtmöglichen Überlappung der beteiligten AOs und der geringstmöglichen Abstoßung der Kerne

Welche Atomorbitale können miteinander in Wechselwirkung treten?

- die miteinander wechselwirkenden AOs müssen gleiches Symmetrieverhalten gegenüber der Kernverbindungsachse besitzen und energetisch nahe beieinander liegen (deshalb entstehen Bindungen meist aus AOs mit gleicher oder benachbarter Hauptquantenzahl). Je weiter die wechselwirkenden AOs energetisch auseinander liegen, desto weniger Energie wird bei einer Bindung frei



1.) Kombination zweier 1s Orbitale

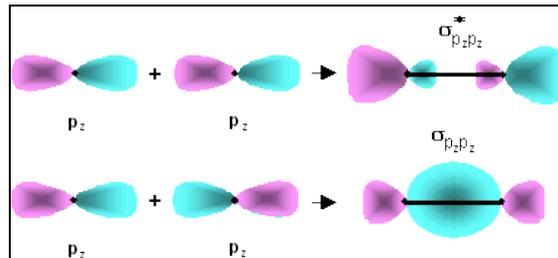
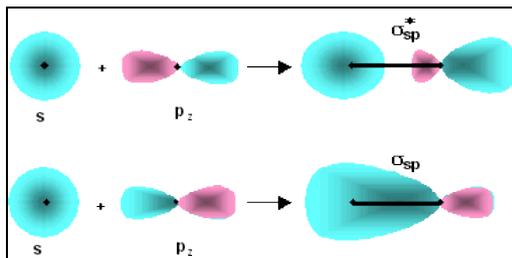


1s Orbitale, bindendes und antibindendes MO sind rotationssymmetrisch zur Kernverbindungsachse, weshalb man die MOs als σ Zustände bezeichnet. Das bindende σ MO weist eine erhöhte Elektronendichte zwischen den Kernen auf, während das antibindende MO eine Knotenfläche an dieser Stelle besitzt (die Wellenfunktion ändert hier ihr Vorzeichen, die Elektronendichte ist 0)

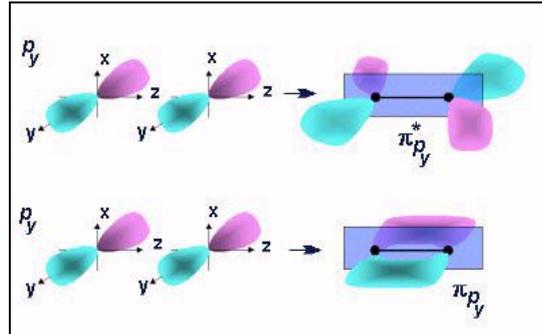
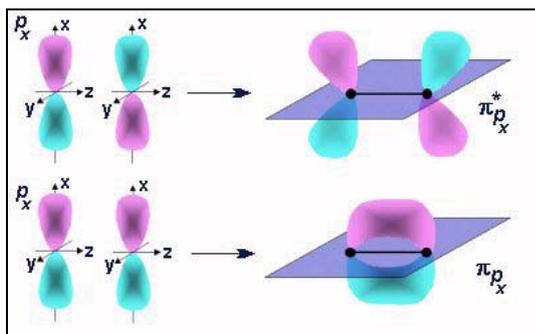
Wellenfunktion ändert hier ihr Vorzeichen, die Elektronendichte ist 0)

- kovalente Bindungen werden durch die **Bindungsordnung** charakterisiert. Sie ist definiert als die Hälfte der Differenz aus Anzahl der Elektronen in bindenden MOs minus Anzahl der Elektronen in antibindenden MOs. Für H_2 errechnet sich somit: $(2-0)/2 = 1$ für den Bindungsgrad. Dieser entspricht eine Einfachbindung. Die Einfachbesetzung einzelner MOs kann also zu nichtganzzahligen Bindungsordnungen führen.

2.) 1s und p_z bzw. zwei p_z können auch σ MOs bilden



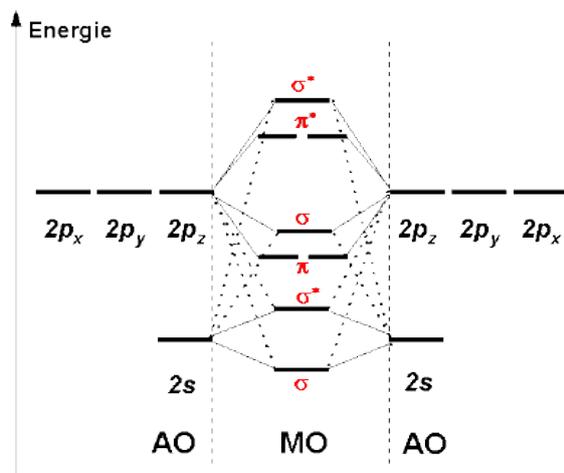
3.) Bildung von π MOs



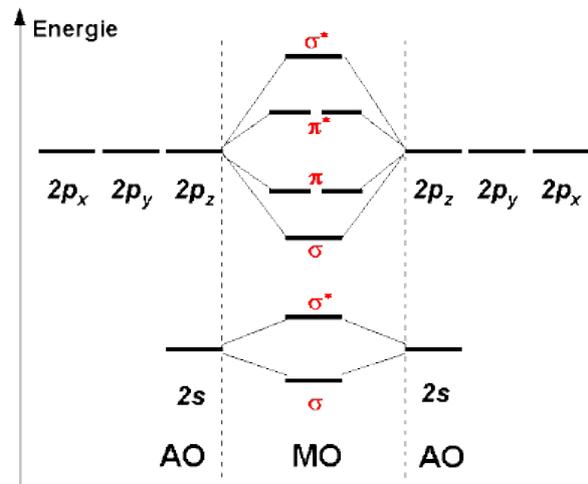
π MOs entstehen durch die Wechselwirkungen orthogonal zueinander stehenden p_x und p_y AOs und stehen selbst orthogonal auf der Kernverbindungsachse und orthogonal zueinander. p-AOs, π und π^* MOs sind nicht rotationssymmetrisch zur Kernverbindungsachse (sie weisen eine Knotenebene auf, die durch die Ebene des Moleküls gebildet wird), weshalb sie nicht mit σ , sondern mit π bezeichnet werden. Antibindende π^* MOs weisen genau wie antibindende σ^* MOs eine Knotenebene auf, die senkrecht zur Kernverbindungsachse steht.

- Bindungen, welche durch σ MOs zustande kommen, heißen σ Bindungen. Solche, die durch π MOs entstehen, heißen π Bindungen.

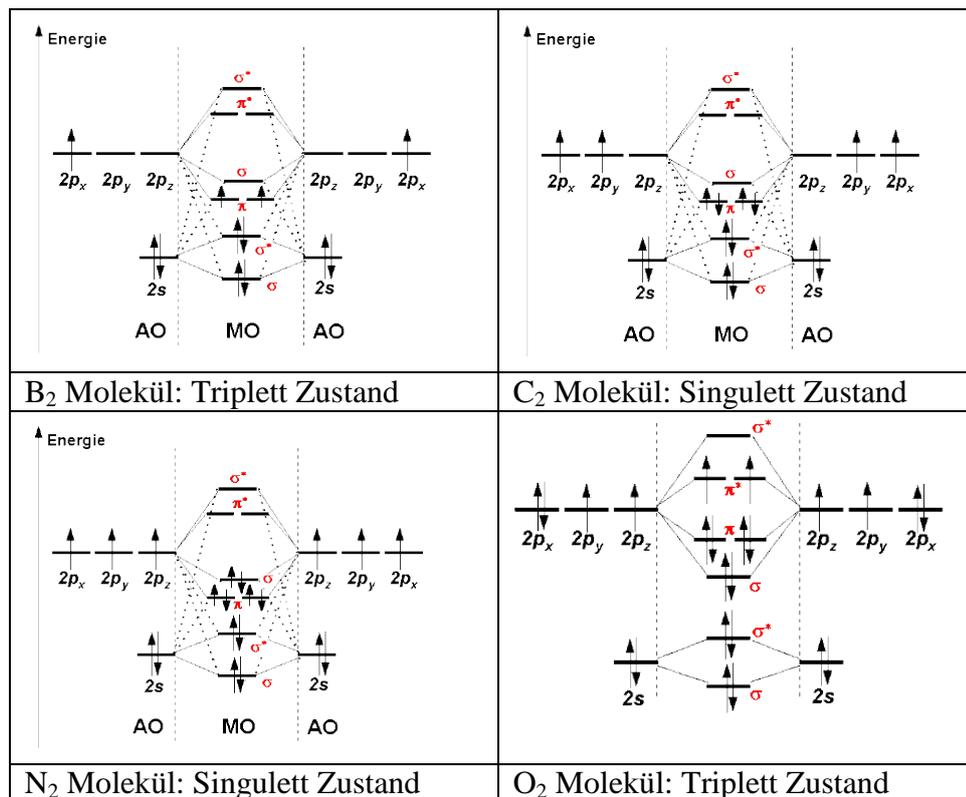
Homonukleare, zweiatomige Moleküle



Energiediagramm für die Bildung von Molekülorbitalen zwischen identischen Atomen mit geringer Energiedifferenz zwischen dem 2s- und 2p-Orbital (B_2 , C_2 , N_2)



Energiediagramm für die Bildung von Molekülorbitalen zwischen identischen Atomen mit großer Energiedifferenz zwischen dem 2s- und 2p-Orbital (O_2 , F_2)



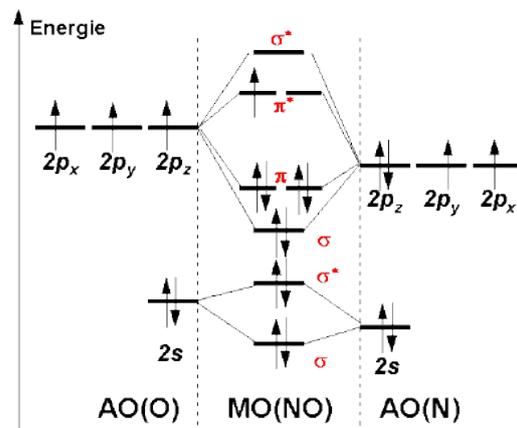
- wenn bei B_2 und O_2 Molekülen gemäß der Hund'schen Regel die Valenzelektronen parallele Spins aufweisen, so liegen sie im energetisch günstigsten Zustand, dem Grundzustand vor. Es handelt sich um einen Tripletzustand. In diesem ist der radikalische Charakter und der Paramagnetismus des Sauerstoffmoleküls begründet. Paramagnetische Materialien nutzen äußere Magnetfelder, um ihr eigenes Magnetfeld effektiv zu verstärken.

- Es gibt zwei angeregte Zustände des Sauerstoffmoleküls. In beiden Zuständen sind die Spins der Elektronen entgegen der Hund'schen Regel antiparallel ausgerichtet, weshalb sie energetisch wesentlich höher liegen als der Grundzustand. Es handelt sich um einen Singulettzustand. In diesem ist der Diamagnetismus begründet. Diamagnetische Materialien haben in äußeren Magnetfeldern eine geringere Feldlinien-Dichte als ihre Umgebung.
 - o Erster angeregter Zustand: die beiden antiparallelen Elektronen befinden sich in verschiedenen π^* Orbitalen
 - o Zweiter angeregter Zustand: die beiden antiparallelen Elektronen befinden sich im selben π Orbital (zusätzlich muss hier die Spinpaarungsenergie aufgebracht werden)

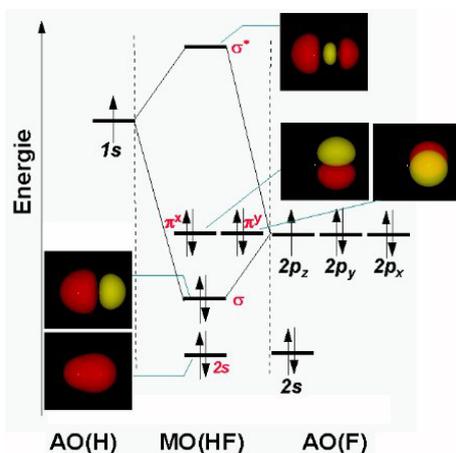
Heteronukleare, zweiatomige Moleküle

1.) Beispiel: NO

Das Stickstoffatom liegt mit einer Ionisierungsenergie von 14,534 eV energetisch niedriger als das Sauerstoffatom mit einer Ionisierungsenergie von 13,618 eV.



2.) Beispiel: HF



Die Ionisierungsenergie von H ist 13,598 eV, während die Ionisierungsenergie von F 17,422 eV beträgt. So kommen die im Diagramm gezeigten energetischen Verhältnisse der AOs zustande. Der Wasserstoff stellt für die Bindung sein 1s-Orbital zur Verfügung. Eine Kombination mit dem 2s-Orbital des Fluors verbietet sich wegen der großen Energiedifferenz, so dass das Wasserstoff 1s- mit einem Fluor-2p-Orbital kombiniert und ein bindendes σ sowie ein antibindendes σ^* MO entstehen. Die beiden weiteren 2p-Orbitale können aus Symmetriegründen nicht kombinieren; sie nehmen an der Bindung nicht teil, verbleiben annähernd auf ihrem

Energieniveau und werden dann - wie auch das 2s-Orbital - als **nichtbindende Orbitale** bezeichnet.

Das Wasserstoff-1s-Orbital liegt energetisch vom σ MO weiter entfernt als das Fluor-2p-Orbital. Dies bedeutet wiederum, dass sich die Bindungselektronen des σ MO bevorzugt beim Fluor aufhalten. Fluor zieht die Bindungselektronen stärker an als der Wasserstoff, ist also das elektronegativere Element. Eine solche unsymmetrische Bindung bezeichnet man als polarisierte kovalente Bindung.

Mehratomige Moleküle

Es gibt zwei Modelle, nach denen man mehratomige heteronukleare Moleküle im MO Schema erklären kann.

1.) Modell auf Basis der Hybridisierung

Beispiel: Wasser

- Falsche Vorgehensweise:

Für die lineare Kombination sind die beiden 1s Orbitale der H Atome und die 2px und 2py Orbitale des O Atoms verfügbar. Die 2pz Elektronen können nicht mit dem 1s AO des Wasserstoffs überlappen (Symmetrieverboten, da p_z antisymmetrisch). Es kombiniert sich jeweils das 1s AO vom H Atom mit einem 2p AO vom O Atom. So werden zwei MOs erhalten. Die freien, also nichtbindenden Elektronen des O Atoms besetzen paarweise das 2s und das 2pz AO. So ergibt sich ein Bindungswinkel von 90° . Real liegt ein Winkel von $104,5^\circ$ vor.

- Richtige Vorgehensweise:

Der Winkel von $104,5^\circ$ befindet sich nahe am idealen Tetraederwinkel von $109,47^\circ$. Erklären lässt er sich, wenn man davon ausgeht, dass im Sauerstoffatom alle vier AOs (s , p_x , p_y , p_z) der Valenzschale sp^3 Hybridisiert vorliegen. Die zwei 1s Orbitale der H Atome kombinieren nun mit zwei dieser vier sp^3 AOs zu MOs, während die restlichen zwei voll besetzten also nicht bindenden sp^3 AOs unberührt bleiben. Es wird jedoch nicht 100% der Winkel von $104,5^\circ$ erklärt...

Beispiel: Methan

Da vier Bindungen vom Kohlenstoff aus zu gleichen Atomen gehen, sind alle vier Bindungen gleichwertig. Es müssen also vier sp^3 Hybrid-AOs mit jeweils einem 1s AO des H Atoms wechselwirken, um vier gleichwertige MOs zu bilden.

2.) Modell auf der Basis einfacher konstruktiver, destruktiver WW

??

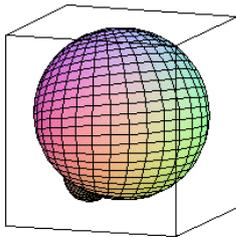
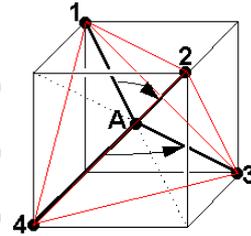
Hybridisierung von Atomorbitalen

- Linearkombination von verschiedenen Atomorbitalen innerhalb eines Atoms führen zu neuen äquivalenten Atomorbitalen. Diese werden als Hybridorbitale bezeichnet. Sie nehmen die strukturell günstigste Geometrie ein (alle Orbitale haben den größtmöglichen Abstand zueinander)

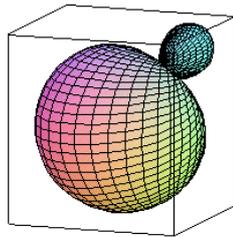
sp³ Hybride: 109,47°

Aus den Wellenfunktionen 2s, 2p_x, 2p_y und 2p_z lassen sich vier äquivalente 2sp³ Hybridorbitale konstruieren, die nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet sind. Solche Hybride findet man bei einem Kohlenstoffatom mit vier σ Bindungen (z.B. Methan)

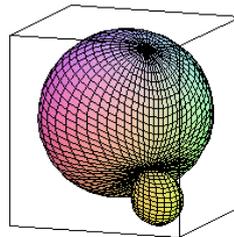
$$\begin{aligned}\phi_1 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) \\ \phi_2 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \\ \phi_3 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \\ \phi_4 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z})\end{aligned}$$



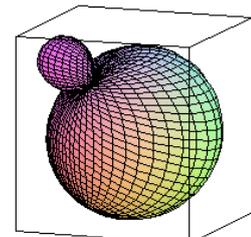
ϕ_1



ϕ_2



ϕ_3

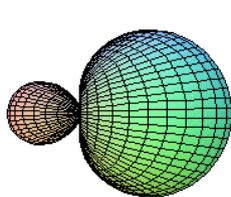
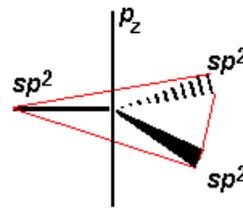


ϕ_4

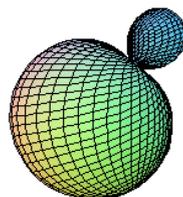
sp² Hybride: 120°

Aus 2s, 2p_x und 2p_y lassen sich drei äquivalente sp² Hybridorbitale konstruieren, die in die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks gerichtet sind. Solche Hybride findet man bei Kohlenstoffatomen mit 3 σ und einer π Bindung (z.B. Ethen). Die π Bindung benötigt das 2p_z Orbital, weshalb es nicht mit zur Hybridisierung beiträgt, sondern ein MO bildet.

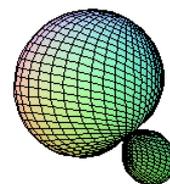
$$\begin{aligned}\phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{2s} + \sqrt{6} \cdot \psi_{2p_x}) \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{2s} - \sqrt{2} \cdot \psi_{2p_x} - \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \psi_{2p_y}) \\ \phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{2s} - \sqrt{2} \cdot \psi_{2p_x} + \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \psi_{2p_y})\end{aligned}$$



ϕ_1



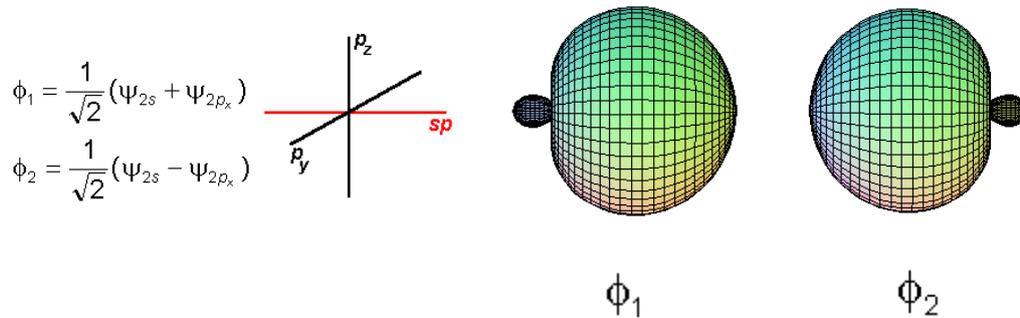
ϕ_2



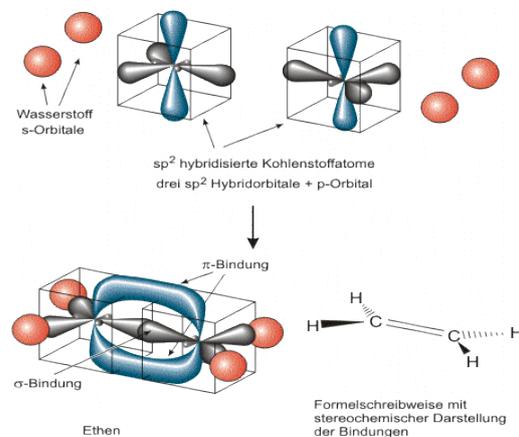
ϕ_3

sp Hybride: 180°

Aus $2s$ und $2p_x$ lassen sich zwei äquivalente sp Hybridorbitale konstruieren, die in entgegengesetzte Richtungen der x Achse zeigen. Solche Hybride findet man bei Kohlenstoffatomen mit 2 σ und 2 π Bindungen (z.B. Ethin).



Beispiel Ethen:

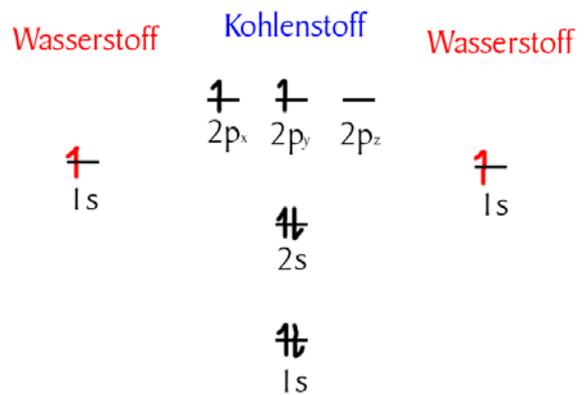


VESPR (Valence shell electron pair repulsion) Theorie (auch genannt: Gillespie-Nyholm-Modell): Bereiche erhöhter Elektronendichte (bindende und freie Elektronenpaare) wollen immer den größtmöglichen Abstand voneinander haben. Somit lassen sich Strukturen vorhersagen

- lineare Elektronenanordnung (2 Bereiche)
- trigonale Elektronenanordnung (3 Bereiche)
- tetraedrische Elektronenanordnung (4 Bereiche)
- trigonal-bipyramidale Elektronenanordnung (5 Bereiche)
- oktaedrische Elektronenanordnung (6 Bereiche)

Walsh Diagramme

mit Walsh Diagrammen lassen sich Energieänderungen der MOs bei einer Veränderung der Kernanordnung (meistens Bindungswinkel) vorhersagen. Das folgende Beispiel Methylen (ein Carben) gilt für alle AH_2 Moleküle:



<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> nicht bindend, zuvor: — ↑↓ </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 2p_z 2s </div> <div style="margin-top: 20px;"> sp² </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> MOS, zuvor: ↑↓ ↑↓ </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 2p_x 2p_y </div> <div style="margin-top: 20px;"> ↑↓ 1s </div> <div style="margin-top: 20px;"> </div> <p style="text-align: center;">Singulett</p> </div>	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> nicht bindend, zuvor: ↑ ↑ </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 2p_y 2p_z </div> <div style="margin-top: 20px;"> sp </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> MOS, zuvor: ↑↓ ↑↓ </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 2s 2p_x </div> <div style="margin-top: 20px;"> ↑↓ 1s </div> <div style="margin-top: 20px;"> </div> <p style="text-align: center;">Triplet</p> </div>
Orbitalübersicht des Singulett Carbens (angeregter Zustand)	Orbitalübersicht des Triplet Carbens (Grundzustand)
Vorhergesagter Bindungswinkel: 120° / tatsächlich 103°	Vorhergesagter Bindungswinkel: 180° / tatsächlich: 136°

(Im Walsh Diagram von unten nach oben):

1. erstes bindendes MO: $\sigma+2s$: gewinkelt und lineares Molekül hat dieselbe Energie, da es sich um sphärische Orbitale handelt und die Überlappung in allen Anordnungen gleich hoch ist. [Geometrie egal]
2. zweites bindendes MO: σ^*+2p_x : die Energie sinkt, je näher sich die Orbitale gleichen Vorzeichens kommen, bzw. je linearer die Anordnung wird. [lineare Geometrie bevorzugt]
3. freies Elektronenpaar: Wasserstoffatome werden in Richtung der Knotenebene des p Orbitals bewegt. In linearer Geometrie überlappen die Wasserstofforbitale genauso stark mit dem oberen Orbitallappen gleichen Vorzeichens wie mit dem unteren unterschiedlichen Vorzeichens. Netto findet also keine Überlappung mehr statt (die Bindung verliert den s Anteil und wird zu einem reinen p-Orbital) [gewinkelte Geometrie bevorzugt]
4. Reines p-Orbital überlappt nicht mit Wasserstofforbitalen. Somit spielt die Geometrie keine Rolle. [Geometrie egal]

→ Orbitale 3 und 4 entarten in der linearen Geometrie.

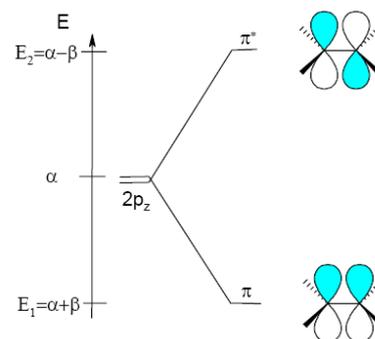
<p>Walsh Diagram: Molekülorbitale und deren Energiedifferenz nach Winkeländerung</p>	<p>Walsh Diagramm: da die Steigung der oberen gestrichelten Linie größer ist, liegen Carbene bevorzugt im Singulettzustand (blaue Elektronen), also gewinkelt vor.</p>	<p>Wasser und BeH₂ sind andere AH₂ Systeme. Wasser liegt gewinkelt und BeH₂ linear vor.</p>

Das HMO (Hückel Molekülorbital) Modell

- Dieses vereinfachte MO Modell wurde für π Bindungen (bzw. π Elektronensysteme) eingeführt.
- **σ/π Separation:** Die Kohlenwasserstoffebene ist planar (bilden eine Molekülebene), wobei s , p_x und p_y symmetrisch bezüglich dieser Molekülebene sind und p_z antisymmetrisch zu dieser ist. Somit ist eine getrennte Betrachtung mittels Wechselwirkungsdiagrammen der Orbitale s , p_x , p_y (symmetrische σ MOs) und des Orbitals p_z (antisymmetrische π MOs) möglich. Es werden nur die Elektronen in konjugierten Verbindungen betrachtet!
- Die Hückel-Molekül-Orbitale werden als Linearkombination (LCAO-Ansatz) der p_z Basis dargestellt
- die **Gesamtenergie E** des π Elektronensystems berechnet sich durch $E = \sum(b_i \varepsilon_i)$, wobei b_i die Besetzungszahl des i -ten MOs (0,1, oder 2) und ε_i dessen Energie ist.
- Die Energie ε_i der π MOs ergibt sich aus den Werten α (Coulombintegral) und β (Resonanzintegral). α beschreibt die Coulombenergie, die frei wird, wenn ein Elektron das entsprechende Orbital besetzt. β beschreibt die Energie, die frei wird, wenn das Elektron über weitere benachbarte AOs in bindende MOs delokalisiert.

Beispiel: HMO Energieniveau-Diagramm für Ethen

- für Ethen ist die Gesamtenergie des π Elektronensystems $E = 2(\alpha + \beta)$, wobei der Energiegewinn durch Resonanzstabilisierung $\Delta E = 2\beta$ entspricht



Beispiel: Propadien

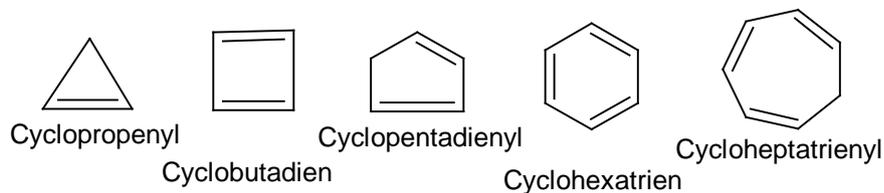
Ψ_3 LUMO		2ab WW	2 Knotenpunkte	—
Ψ_2 HOMO		0b+0ab WW	1 Knotenpunkte	↑
Ψ_1		2b WW	0 Knotenpunkt	↑↓

Beispiel: Butadien

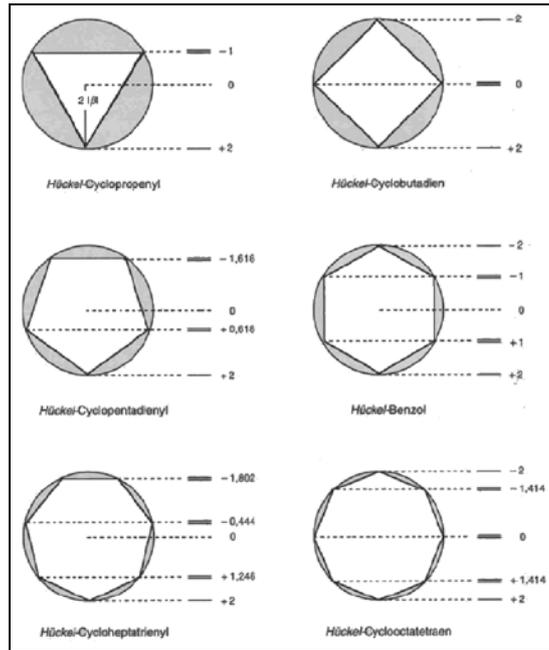
Ψ_4		3ab WW	3 Knotenpunkte	—
Ψ_3 LUMO		1b+2ab WW	2 Knotenpunkte	—
Ψ_2 HOMO		2b+1ab WW	1 Knotenpunkt	↑↓
Ψ_1		3b WW	0 Knotenpunkte	↑↓

Mnemotechnische Hilfsmittel zur Beschreibung der HMO Energie-Schemata

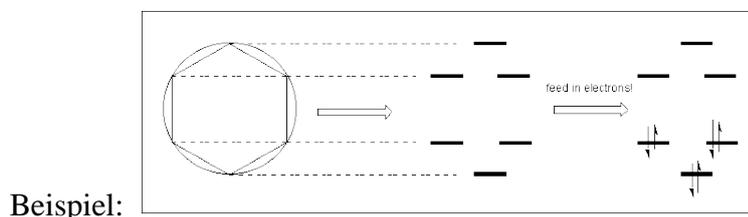
1.) für monozyklische, konjugiert-ungesättigte Systeme nach Frost Musilin



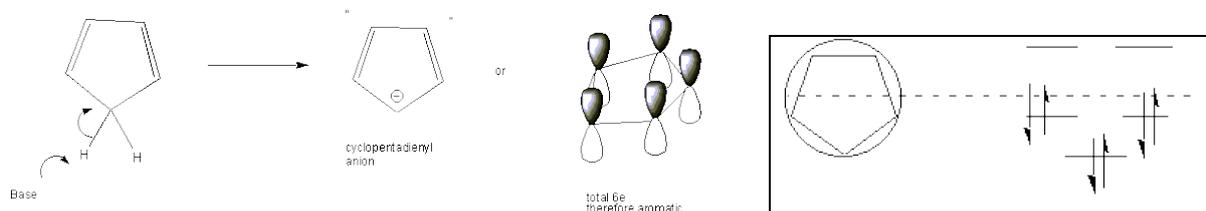
Vorgehensweise: Man zeichnet Kreise mit dem Radius 2β . In diese Kreise werden die zyklischen Systeme mit der Spitze nach unten gestellt, sodass die Ecken des Moleküls auf dem Kreis liegen. Eine horizontale Projektion der Schnittpunkte gibt die Lage der Energieniveaus wider. Die Zahlen entsprechen also den relativen Stabilisierungsenergien der MOs.



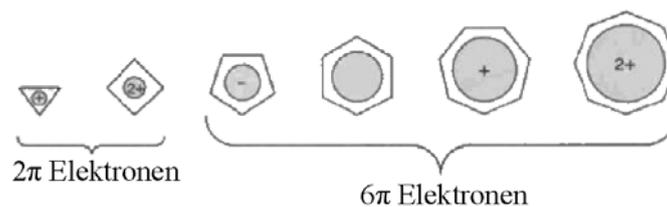
Aromatizität: Die Besetzung aller bindenden MOs mit je zwei Elektronen führt zu Systemen mit $4n+2 \pi$ Elektronen, wobei n eine ganze rationale Zahl ist. Ist dieser Zustand maximaler Stabilisierung erreicht, spricht man von aromatischen Systemen. Aromatische Systeme sind immer planar.



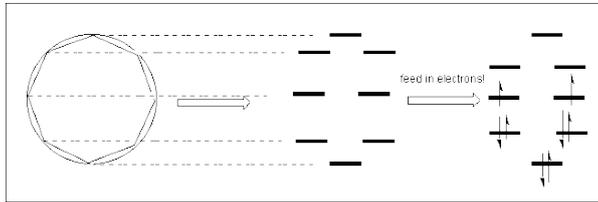
Cyclopentadien liegt nur in seiner anionischen Form (es hat einen pKa von 16 und reagiert somit mit einer starken Base als Säure) als Aromat vor:



So ergeben sich folgende aromatische Systeme:



Antiaromatizität: Systeme, die $4n$ π Elektronen aufweisen sind Biradikale im Tripletzustand. Sie werden als antiaromatisch bezeichnet, da sie sehr reaktiv sind und keine Delokalisierung der π Elektronen aufweisen. Eine Isomerisierung hat eine relativ hohe Aktivierungsenergie. Antiaromatische Systeme sind ebenso planar!



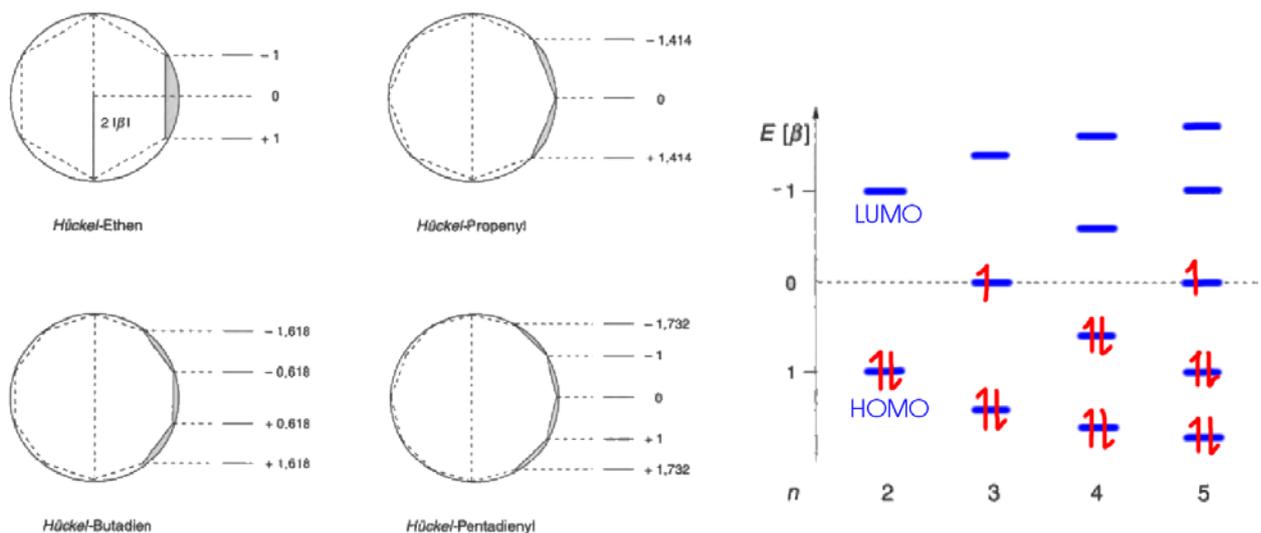
Beispiel:

<p>Cyclobutadien ist planar, weist aber eine hohe Isomerisierungsbarriere (40kJ/mol) auf</p>	<p>Der ÜZ hat D_{4H} Symmetrie (alle Seiten sind gleich lang) und verhält sich wie ein Biradikal.</p>	<p>Cyclobutadien ist antiaromatisch. DB (135pm) und EB (157pm) sind unterschiedlich lang</p>

Nichtaromatizität: Systeme, die nicht planar sind heißen nichtaromatisch. Cyclooctatetraen besitzt 8 Pi Elektronen und ist somit nicht aromatisch. Es weist jedoch $4n$ Elektronen und somit Biradikalcharakter auf. Da es jedoch zugleich in Wannenkonformation vorliegt, also nicht planar ist, ist dieses System auch nicht antiaromatisch.

2.) für azyklische, konjugiert-ungesättigte Systeme nach Frost-Musulin

Für acyclische π Systeme mit n Zentren werden Polygone mit $2n+2$ Zentren in die Kreise gezeichnet.



- Ketten mit gerader Anzahl an Zentren besitzen $n/2$ bindende und $n/2$ antibindende MOs. Ketten mit ungerader Anzahl besitzen $(n-1)/2$ bindende und antibindende MOs, sowie ein nichtbindendes.
- Je größer das System wird, desto geringer wird auch die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO

3.) für konjugiert ungesättigte periplanare Moleküle (Aromaten)

für aromatische Systeme lässt sich folgendes Schema anwenden. Hier sind φ_{-x} und φ_x jeweils entartete Systeme der gleichen β Energie.

HMO Satz von Benzol:

