

Resonanzstrukturen und Elektronendichtheanalyse**

Piero Macchi*

Bindungsordnung · Elektronische Struktur ·
Hybridisierung · π -Bindung · Resonanzstrukturen

Das Resonanzkonzept in der Chemie ist eng mit dem Namen Linus Pauling verbunden, der die theoretischen Grundlagen in seinem Buch *The Nature of the Chemical Bond* zusammengefasst hat.^[1] Er betonte, dass diese Theorie nicht darauf abzielt, einen physikalischen Bereich zu beschreiben, sondern hauptsächlich darauf, das chemische Verständnis von Molekülen und Bindungen zu erleichtern, wenngleich die Valenzbindungs(VB)-Theorie von Heitler und London eine solide quantenmechanische Grundlage dafür liefert hat.^[2] In der Resonanztheorie werden mehrere Elektronenkonfigurationen zu einer Molekülwellenfunktion vereinigt, deren Energie natürlich geringer ist als die der Bestandteile. Die Vorstellung von Referenzstrukturen, die in einem Hybrid verschmelzen, wurde auch kritisiert, weil diese Referenzstrukturen im Allgemeinen nicht isoliert werden können. Pauling versteckte Hückels Kritik, dass „sie [die Resonanztheorie] bestenfalls ein Bild liefern kann, das mit anderen Begriffen nicht weniger genau beschrieben werden kann“, in einer kurzen Fußnote.^[3]

Bei Paulings Ansatz war es wichtig, experimentelle Daten zu den Molekülgeometrien sinnvoll zu verwenden, um die Mischung der Resonanzstrukturen ermitteln zu können. Mit diesem Ansatz konnten Konzepte zur chemischen Bindung definiert werden, die in der modernen organischen Chemie von fundamentaler Bedeutung sind. Seither sind auf der Grundlage von Strukturanalysen viele Anwendungen für „Resonanzmoleküle“ vorgeschlagen worden, womit die Molekülorbital(MO)-Theorie hinterfragt wurde.^[4] In der jüngeren Vergangenheit wurden Resonanzkonzepte dafür verwendet, die Wasserstoffbrückenbindung zu erklären.^[5]

Zusätzliche experimentelle Daten können dafür verwendet werden, die Mischung von Elektronenkonfigurationen abzuschätzen. Ein Beispiel ist die Elektronendichte $\rho(r)$, eine Observable, die über die Molekülgeometrie hinausgeht. Untersuchungen von $\rho(r)$ gehen zurück bis in die 1960er Jahre,^[6] doch erst mit der Weiterentwicklung der Röntgenstruktur-

analyse (insbesondere durch die Verfügbarkeit von schnellen Flächendetektoren) und der Computerchemie (insbesondere durch die enormen Fortschritte in der Dichtefunktionaltheorie) wurden sie zur Routine. Aus einer theoretischen oder experimentellen $\rho(r)$ -Funktion können Atomladungen, das gemeinsame Nutzen von Elektronen durch Atome und intermolekulare Wechselwirkungen berechnet werden.

Stalke et al. haben die Elektronendichte in einigen Organolithiumkomplexen analysiert.^[7] In einer neueren Untersuchung^[8] berichteten sie über die Koordination von Picolin (PicH) und dem Picolylanion (Pic) an Li unter Bildung von $[\text{PicPicHLi}]_2$ (PicLi; Abbildung 1). Die Koordination von

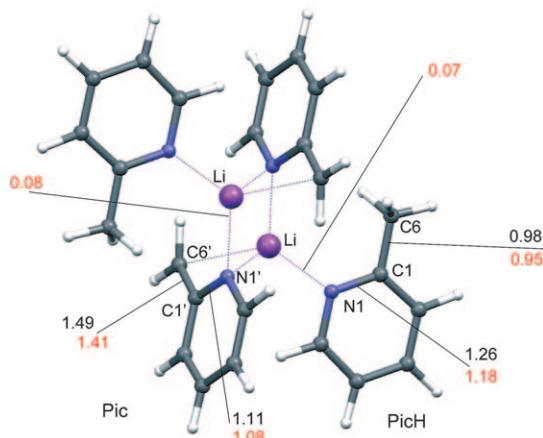
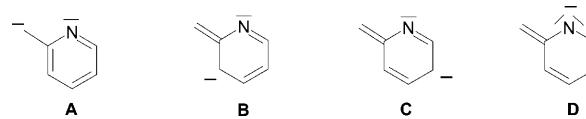


Abbildung 1. Der PicLi-Komplex. Die Delokalisierungsindizes sind für ausgewählte Bindungen angegeben (Pic und PicH schwarz, PicLi rot).

Pic ist besonders interessant, da die Elektronenkonfiguration des Anions selbst etwas unklar ist, schließlich können bis zu vier sinnvolle Resonanzstrukturen gezeichnet werden (Schema 1).

Wie lässt sich dieser Ligand am besten beschreiben? Stalke et al. diskutierten die experimentellen und theoretischen Befunde, um herauszufinden, ob ein Carbanion (**A**) oder ein Enamid (**D**) zutreffender ist. Sie analysierten das



Schema 1. Mögliche Resonanzstrukturen für das Picolylanion (Pic).

[*] Dr. P. Macchi
Departement für Chemie und Biochemie, Universität Bern
3012 Bern (Schweiz)
Fax: (+41) 31-631-4281
E-Mail: piero.macchi@dcb.unibe.ch
Homepage: <http://www.chemcrys.unibe.ch/>

[**] Der Autor dankt Dr. C. Gatti (CNR-ISTM, Mailand) und Prof. A. Sironi (Universität Mailand) für ihre hilfreichen Kommentare. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt (Projekt 200021_125313). Auch dem UBELIX-Zentrum der Universität Bern wird gedankt.

Problem auf mehreren Ebenen, angefangen von der Molekülgeometrie bis zur genauen Verteilung von $\rho(r)$, den Atomladungen und dem elektrischen Potential $[\phi(r)]$. Diese Untersuchung ist überaus wertvoll, weil die theoretischen Erkenntnisse durch anspruchsvolle und exakte experimentelle Ergebnisse gestützt werden. Ich kann mir jedoch weitere Analysen von PicLi vorstellen, weil mit dieser interessanten Spezies ein Vergleich zwischen der neutralen und der anionischen Form des Liganden möglich ist.

Welche zusätzlichen Informationen können aus der Elektronendichte $\rho(r)$ gewonnen werden? Stalke et al. nutzen die Topologie von $\rho(r)$, im Rahmen des Modells von Atomen in Molekülen (AIM),^[9] um die Bindungsordnung (BO), die Atomladungen und die Hybridisierung des Pyridinstickstoffatoms in PicH und Pic zu ermitteln.

Ist es möglich, aus $\rho(r)$ die Bindungsordnung abzuleiten? Bindungsordnungen werden normalerweise über Molekülorbitale definiert, doch es ist nicht möglich, von der experimentellen Elektronendichte auf die Wellenfunktion zu schließen. Man kann jedoch $\rho(r)$ entlang eines Bindungspfads nutzen (oft einfach am kritischen Punkt, der zwei Bassins verbundener Atome trennt), um die BO empirisch abzuschätzen, indem Referenzeinfach-, -doppel- und -dreifachbindungen als Bezugsgröße verwendet werden.^[9] Dieses Verfahren wird häufig verwendet, doch der Leser sollte sich unbedingt der Tatsache bewusst sein, dass die an einem kritischen Punkt berechnete Elektronendichte möglicherweise nicht alle Informationen über die Bindungssituation enthält. So kann ein MO mit einer Knotenebene, über die der Bindungspfad verläuft, am kritischen Punkt nicht zu $\rho(r)$ beitragen. Nichtsdestotrotz wird eine – auf eine π -Bindung zurückgeführte – höhere Dichte oft als Hinweis auf eine Mehrfachbindung betrachtet (obwohl π -MOs an diesem Punkt nicht zu $\rho(r)$ beitragen können). Diese erhöhte Elektronendichte spiegelt jedoch nur den kürzeren Abstand zwischen den Atomen wider. Der Beitrag eines MO vom π -Typ wird stattdessen an der zweiten Ableitung von $\rho(r)$ sichtbar, die sich von der Knotenebene entfernt. Stalke et al. haben die Elliptizität^[9] entlang der ganzen Bindungspfade analysiert,^[10] um die verschiedenen Bindungsweisen des *o*-Methylkohlenstoffatoms und des Pyridinrings in PicH und Pic aufzuzeigen. In Einklang mit der Molekülgeometrie weist die exocyclische C1-C6-Bindung in Pic eine erhebliche Anisotropie auf (also mehr π -Bindung).

Die Indizes für die Elektronendelokalisierung^[11,12] (δ , Angabe der Zahl der Elektronenpaare, die von zwei Atombassins geteilt werden) sind sehr hilfreich, wenn man $\rho(r)$ und die Resonanzstrukturen in Beziehung setzen will.^[13] Macchi und Sironi^[13a] zeigten, dass in Übergangsmetallcarbonylclustern keine lokalisierten Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Metall-Metall-Bindungen vorliegen, weil ein gewisses Maß an Delokalisierung mit verbrückenden, halbverbrückenden oder sogar nicht verbrückenden Carbonylgruppen der direkten Metall-Metall-Wechselwirkung immer entgegenwirkt.^[14] Sie postulierten einen empirischen Zusammenhang zwischen δ und den VB-Resonanzstrukturen. Martín Pendás et al.^[13b] zeigten, wie die Energiebeiträge einer jeden Resonanzstruktur festgestellt werden könnten, sobald die wechselwirkenden Quantenatome bekannt sind (AIM). Stalke et al. haben keine

δ -Werte veröffentlicht, wie sie unabhängig für die hier beschriebene Arbeit aus den Wellenfunktionen auf demselben Theoriehintergrund wie im Lit. [8] berechnet worden sind (siehe Abbildung 1).^[15] Während sich in PicH C1 und C6 ziemlich genau ein Elektronenpaar teilen, gilt interessanterweise in Pic $\delta(C1,C6) \approx 1.5$. Dieser Wert ist größer als der für zwei benachbarte Kohlenstoffatome im Pyridinring (Mittelwert $\delta \approx 1.3$). Dennoch kann diese Bindung nicht als eine formale Doppelbindung betrachtet werden, da der Wert von $\delta(C1,C6)$ kleiner als der bei nichtkonjugierten Doppelbindungen ist.^[16] Dieser Unterschied zeigt den Einfluss der Resonanzstruktur **A** (siehe Schema 1). Der größere $\delta(C1,C6)$ -Wert geht mit einem kleineren $\delta(C1,N1)$ -Wert in Pic als Folge der Konjugation mit dem Pyridyrring einher. Bei einer Komplexierung verringert sich die Delokalisierung der Elektronenpaare in beiden Liganden, weil die Polarisierung und der partielle Ladungstransfer zu den Li-Kationen die Gerüstbindungen beeinflussen. Dies ist sehr wichtig, da sich die Geometrien von freiem und lithiumkoordiniertem Pic unterscheiden. Stalke et al. haben nicht explizit isoliertes Pic betrachtet, sondern nur PicH in seiner kristallinen Form. Eigentlich würde die Geometrie von isoliertem Pic eher dem gemischten Charakter entsprechen, der in PicLi weniger offensichtlich ist.

Das Bild der Resonanzstrukturen wird durch die Analyse der Atom- und Gruppenladungen vervollständigt, wofür Stalke et al. natürliche Bindungssorbitale (NBOs)^[17] und die AIM-Ladungen verwendeten.^[9] Beim Übergang von PicH zu Pic nimmt die negative Ladung an der Methylengruppe stärker zu als an N1. Doch schon in freiem PicH ist N1 ziemlich negativ geladen. Somit wird der Ladungsüberschuss im Anion vom Gesamt molekül aufgenommen. Der Laplace-Operator $\nabla^2\rho(r)$, der Auskunft über die Hybridisierung von Atomorbitalen gibt, deutet auf eine starke Ähnlichkeit zwischen den N1-Atomen von PicH und Pic hin. In beiden Fällen passt $\nabla^2\rho(r)$ um N1 zu einer sp^2 -Hybridisierung, d.h., Struktur **A** ist gegenüber Struktur **D** begünstigt.^[18] In diesem Zusammenhang sollte auch die sorgfältige Analyse von Stickstoffanionen durch Gatti et al.^[19] beachtet werden.

All diese Ergebnisse zusammengenommen zeigen, dass eine $\rho(r)$ -Analyse eine detaillierte Beschreibung von PicLi liefert, die über die Molekülgeometrie hinausgeht. Einige Unklarheiten bleiben jedoch bestehen, weil keine bestimmte Konfiguration dominiert, wenngleich der gemischte Charakter durch die Analyse der δ -Werte bestätigt wurde. Bestimmte Eigenschaften des Moleküls werden natürlich auch durch die Sonde unterstrichen, die zur Beobachtung verwendet wird, beispielsweise die Reaktivität. Stalke et al. zeigten, dass die $\phi(r)$ -Funktion das beobachtete Verhalten von PicLi erklärt, insbesondere den typischen elektrophilen Angriff an der Methylengruppe. Es sei darauf hingewiesen, dass $\phi(r)$ in Pic die negativsten Werte um N1 herum hat und dass sich dies in PicLi drastisch ändert,^[8] in dem C6 vom negativsten Potential umgeben und N1 an der Bindung zu Li beteiligt ist. Die Vorhersage der chemischen Reaktivität anhand der $\rho(r)$ -Verteilung gehört definitiv zu den höchsten Zielen der Forscher auf diesem Gebiet. Die Analyse wird bei PicLi durch die Dominanz des Ladungseinflusses erleichtert, wohingegen die Vorhersage einer schwächeren (orbitalgesteuerten) Reaktivität schwieriger wäre. Dafür ist eine Kor-

relation zwischen $\rho(r)$ und der molekularen Polarisierbarkeit erforderlich – eine wesentliche Herausforderung für das nächste Jahrzehnt.

Eingegangen am 9. März 2009,
veränderte Fassung am 4. Mai 2009
Online veröffentlicht am 18. Juni 2009

-
- [1] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, **1960**; deutsche Fassung: Linus Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Nachdruck der 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1988**.
- [2] W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* **1927**, *44*, 455.
- [3] Später setzte Pauling Hückel mit auf die Liste der „Väter“ der Resonanztheorie, siehe: L. Pauling, *Daedalus* **1970**, *99*, 988.
- [4] D. L. Copper, J. Gerratt, M. Raimondi, *Nature* **1986**, *323*, 699.
- [5] G. Gilli, P. Gilli, *J. Mol. Struct.* **2000**, *552*, 1.
- [6] P. Coppens, *Science* **1967**, *158*, 1577.
- [7] a) H. Ott, C. Däschlein, D. Leusser, D. Schildbach, T. Seibel, D. Stalke, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11901; b) S. Deuerlein, D. Leusser, U. Flierler, H. Ott, D. Stalke, *Organometallics* **2008**, *27*, 2306.
- [8] H. Ott, U. Pieper, D. Leusser, U. Flierler, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2978.
- [9] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1990**.
- [10] W. Scherer, P. Sirsch, M. Grosche, M. Spiegler, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Commun.* **2001**, 2072.
- [11] Zur Verwendung von $\rho(r)$ für die Erklärung von Delokalisierungsphänomenen siehe beispielsweise: J. Poater, M. Duran, M. Sola, B. Silvi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3911, zit. Lit.
- [12] R. F. W. Bader, M. E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7391.
- [13] a) P. Macchi, A. Sironi, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238–239*, 383; b) A. M. Pendás, F. Evelio, M. Blanco, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *111*, 1084.
- [14] Auf die interessante Rolle von Hydridbrückenliganden sei ebenfalls hingewiesen; siehe: P. Macchi, D. Donghi, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16494.
- [15] Delokalisierungsindizes sind experimentell nicht zugänglich.
- [16] $\delta(C,C) = 1,89$ in C_2H_4 , siehe: X. Fradera, M. A. Austen, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304.
- [17] a) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066; b) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [18] Dies trifft auch auf die isolierten Moleküle Pic und PicH zu.
- [19] C. Gatti, A. Ponti, A. Gamba, G. Pagani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8634.