

4 Symmetry of Electronic States

4.1 Basics

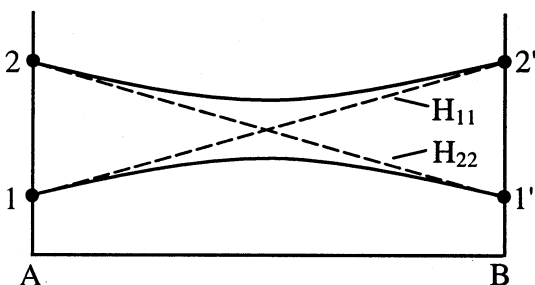
Given a nuclear system at rest with symmetry S : then the total electronic stationary state function ψ is symmetry-adapted, e.g. $S \Psi = \pm \Psi$.

- If the nuclei undergo non-totally-symmetric deforming vibrations, the all-electronic wave function Ψ becomes admixed with all-electronic functions Ψ_i of other symmetry species : vibrational-electronic (vibronic) coupling causes induction of 'forbidden' electronic transitions.
- If the total N -electronic state function ψ is approximated in the framework of the one-electron orbital model by a single configuration-function of N occupied spin orbitals ϕ_j , $\Psi \approx A^\circ(\phi_1 \dots \phi_N)$, then the easiest mathematical-technical procedure to construct a symmetry-adapted ψ is to choose symmetry-adapted, delocal, "canonical" orbitals ϕ . A set of symmetry-adapted (ϕ_1, \dots, ϕ_N) is equivalent to a linear-combined set of optimally localized (one-, two-, and three-center) orbitals (χ_1, \dots, χ_N) .

"local" $\chi_{1 \text{ to } N} \Leftrightarrow$ "symmetry-adapted" $\phi_{1 \text{ to } N} \rightarrow$ "symmetry adapted" Ψ

- If a high symmetry of the nuclear arrangement is "broken" by asymmetric vibrations, by asymmetric substitutions, by an asymmetric environment, then the real symmetry is lower. At high symmetry degenerate states (partially) split upon symmetry lowering.
- If nuclear motions are slow, if orbital model works well, if system is "nearly symmetric", then the state function and orbitals keep their symmetry species.

4.2 The Non-Crossing Rule



Wir verändern ein System von A nach B (intra- oder intermolekulare Geometrieänderung; oder Berücksichtigung eines zunächst vernachlässigten Effekts wie Verzerrungsschwingung oder relativistische Spin-Bahn- (Singulett-Triplett) Kopplung). Das System habe zwei Zustände. Die Hamiltonmatrix hat dann in einer 2er Basis die Darstellung:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} \end{pmatrix} \text{ mit den Eigenwerten: } E_{1,2} = (H_{11} + H_{22})/2 \pm \sqrt{\{[(H_{11} - H_{22})/2]^2 + H_{12}^2\}}.$$

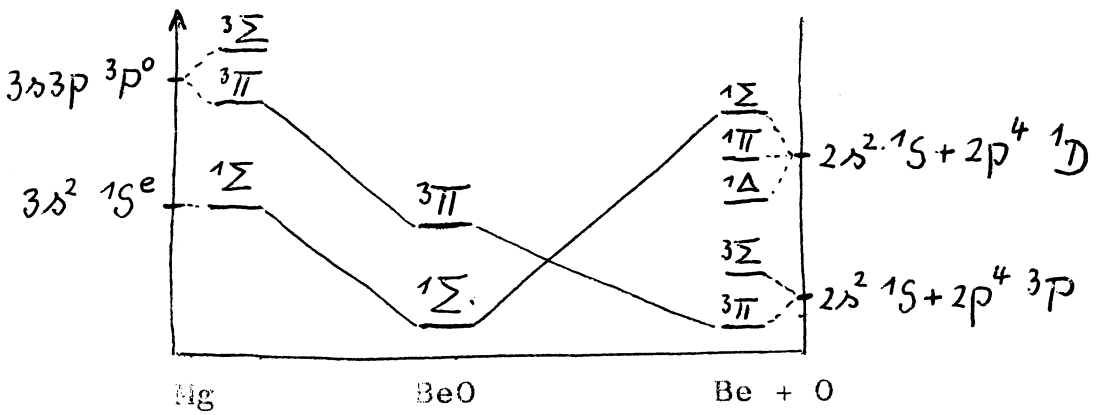
Wann besteht die Möglichkeit, dass die beiden Zustände bei der Änderung des Systems ihre Reihenfolge vertauschen, sich "überkreuzen"? : Offenbar, wenn $H_{11} = H_{22}$ (bei einer bestimmten Geometrie z.B. liefern beide Testfunktionen den gleichen Energieerwartungswert) und gleichzeitig $H_{12} = 0$. Die Gruppentheorie sagt uns: $H_{12} = \langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle = 0$ genau dann, wenn ψ_1, ψ_2 von verschiedener Symmetrie sind (denn H ist ja totalsymmetrisch).

Also: Zustände gleicher Symmetrie können sich nicht überkreuzen (nur "konisch durchschneiden").

Wigner-Witmer-Regeln

Anwendung auf Diatomics - Beispiel: Be + O, "vereinigtes Atom" ist Mg, siehe Abb.

Folgerung: Beryllium-Oxid kann nicht in Grundzustände seiner Atome dissoziieren, vielmehr entsteht angeregter atomarer Sauerstoff, und zwar erst bei höherer Energie.

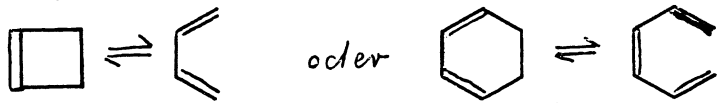


4.3 Orbital-Korrelationen: Die Woodward-Hoffmann-Regeln

Lit.: Nguyen Trong Anh: Die Woodward Hoffmann Regeln

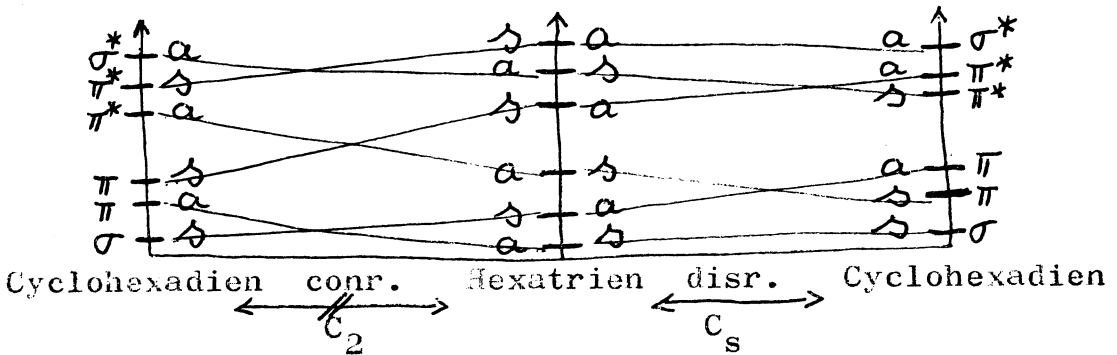
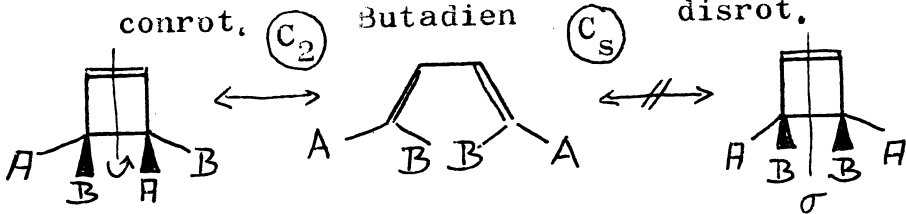
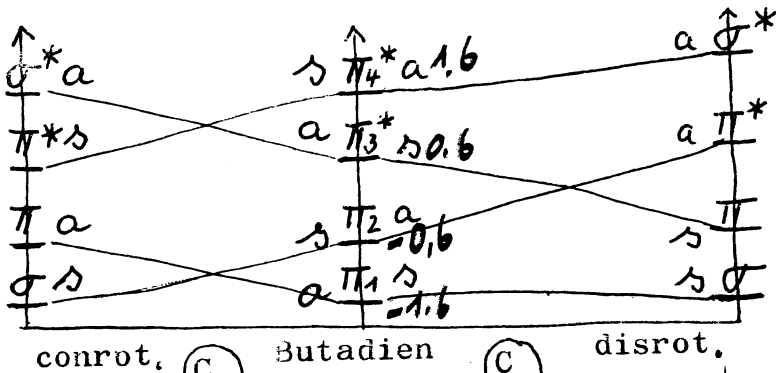
a) *Elektrocyclische Umlagerungen*

Ringöffnung bzw. -schluss
unter σ - π -Bindungsumwandlung:



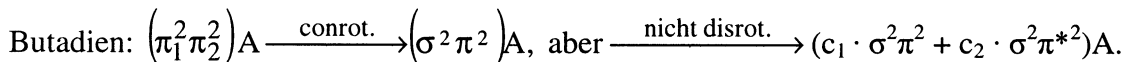
Aussagen über die Stereochemie aus Orbitalkorrelationen bei konrotarischem und disrotatorischem Prozess.

Regel: $\left. \begin{array}{l} 4n + 2 \text{ Cyclopolyene öffnen} \\ 4n - \text{ Polyene cyclisieren} \end{array} \right\} \text{conrotatorisch}; \left. \begin{array}{l} 4n - \text{ Cyclopolyene öffnen} \\ 4n + 2 \text{ Polyene cyclisieren} \end{array} \right\} \text{disrotatorisch}$

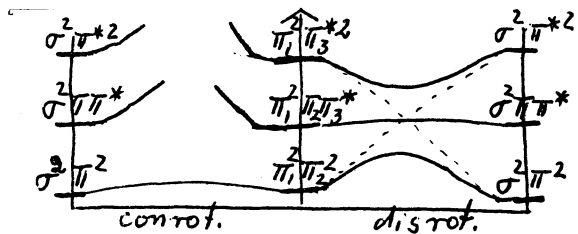


Oben Abbildungen für die Diskussion auf dem Orbitalniveau.

Unten Abbildung für die Diskussion auf dem Zustandsniveau.



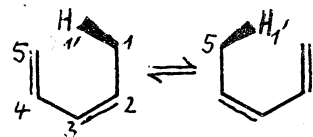
In Walsh-Näherung ist die Änderung der Gesamtenergie \sim der Änderung der Summe der Orbitalenergien: $\partial E \sim \partial \sum_i \epsilon_i$. Also: In Abhängigkeit von der Stärke der "Konfigurationswechselwirkung" tritt hier im disrotatorischen Fall eine mehr oder weniger hohe Aktivierungsbarriere auf.



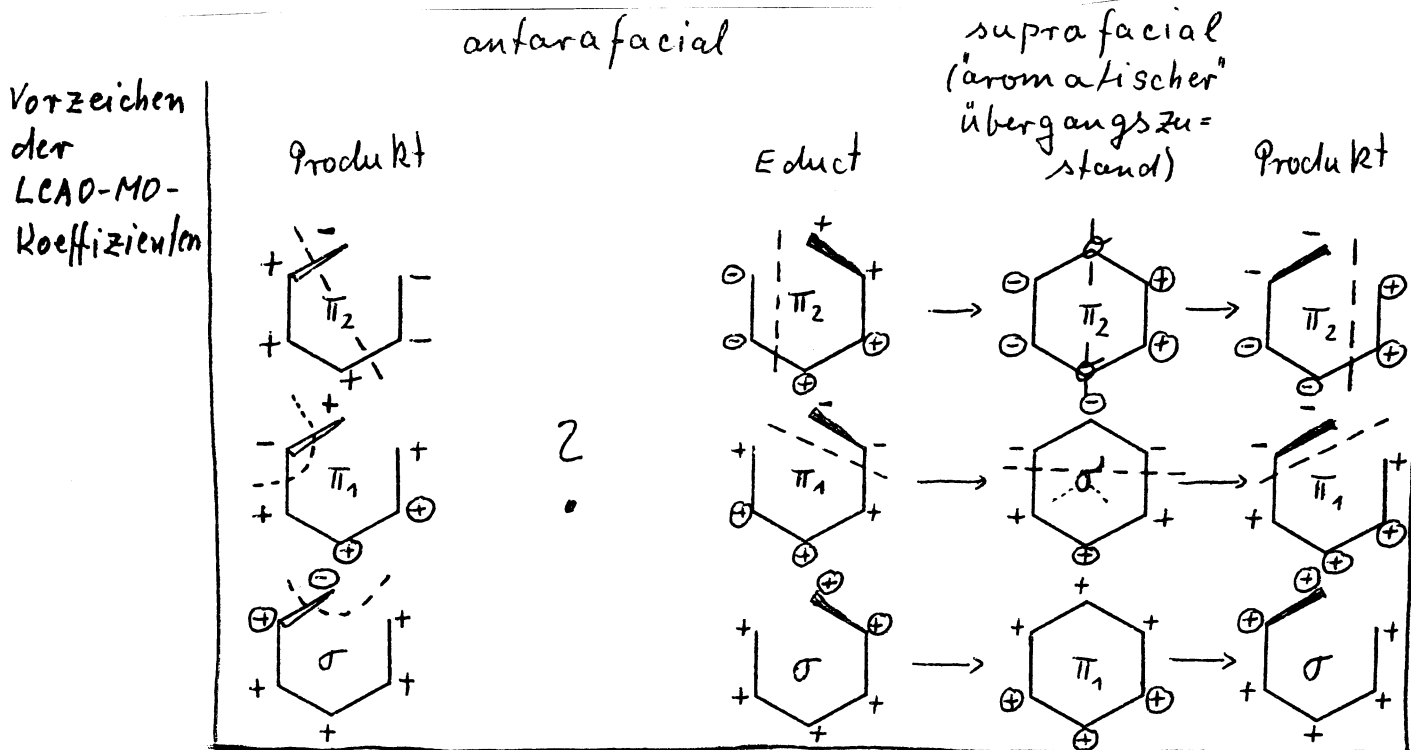
b) Sigmatrope Umlagerungen

Verschiebung einer σ -Bindung über ein π -Gerüst von Atompaar 1,1' nach k,l' heißt [k,l]-Reaktion. Dabei kann die Bindung auf der gleichen Seite jedes Molekülgerüst-Teils bleiben (suprafacial) oder unter Strukturumkehr verlaufen (antarafacial).

Beispiel: [1,5] sigmatrope H-Wanderung:



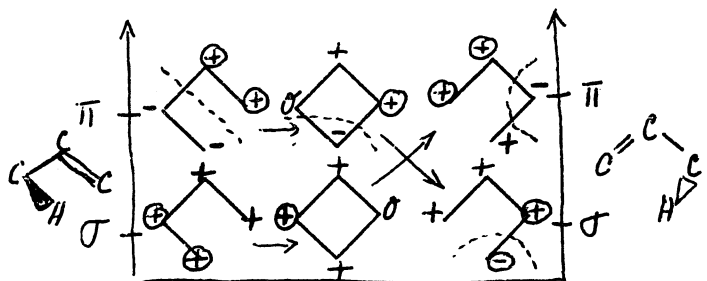
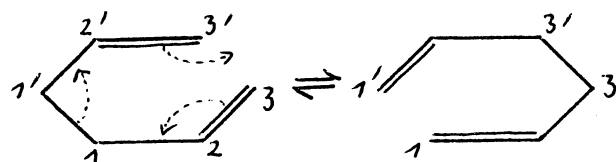
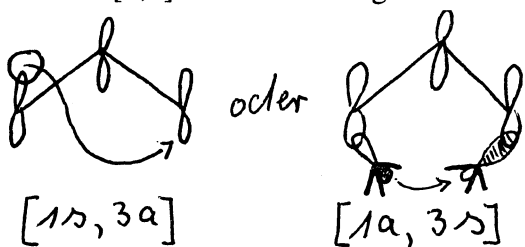
Die drei lokalisierten Bindungen π_{23} , π_{45} , $\sigma_{11'}$ bilden drei kanonische MO's mit den AO-Koeffizienten wie skizziert (im Falle unzureichender Symmetrie ist die Anordnung der Knotenlinien qualitativ immer noch ähnlich):



Regel: eine $k + l = 4n + 2$ -Reaktion verläuft ss (oder aa)

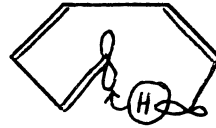
Weitere Beispiele: Cope-, Claisen-Umlagerung: sind vom [3s,3s] Typ.

Nun eine [1,3]-Verschiebung:



Regel: $k + l = 4n$ -Verschiebungen verlaufen

as oder sa. Beispiel:

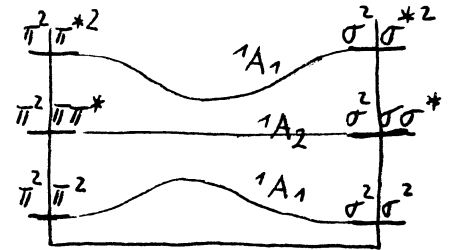
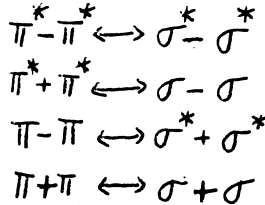
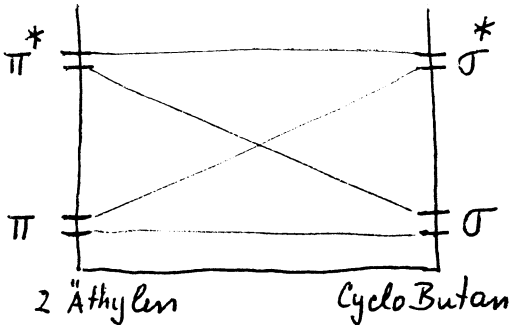


Der Rest "H" wird nur s-verschoben. Der Rest "CH₃" kann als solcher s-verschoben oder unter Waldenscher Umkehr a-verschoben werden ($\oplus\ominus$ sp-Hybrid).

c) **Synchrone Cycloadditionen**

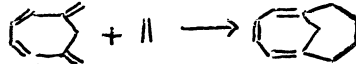
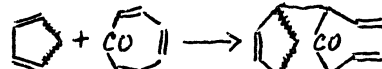
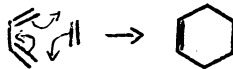
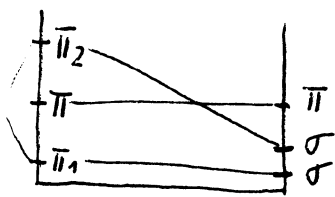
Beispiel: Äthylen-Dimerisierung zu Cyclobutan

Frage: ist $\parallel \xrightarrow{\uparrow \downarrow} \square$ möglich?



Regel: Ein a- und ein b- π -Elektronensystem mit $a + b = 4n$ machen keine thermische, wohl aber eine photochemische Cycloaddition vom s-s-Typ. Im Falle $a + b = 4n + 2$ ist es genau umgekehrt.

Wichtigstes Beispiel: Diels-Alder

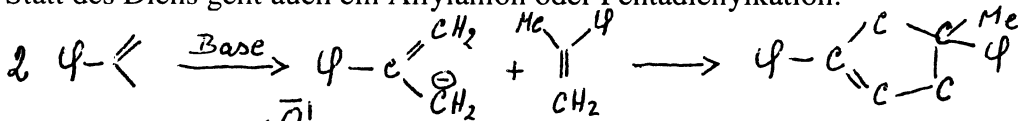


4s + 2s-Reaktion

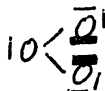
4s + 6s-Reaktion

8s + 2s-Reaktion

Statt des Diens geht auch ein Allylanion oder Pentadienylkation:



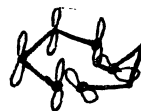
auch Ozon:



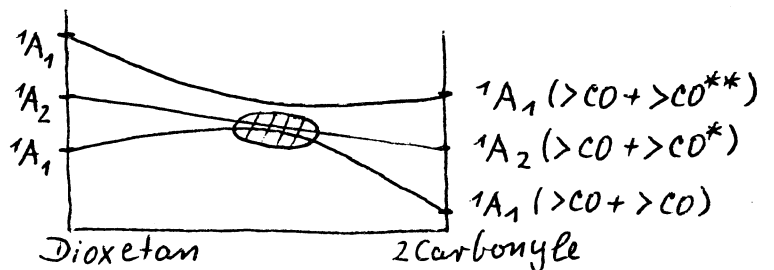
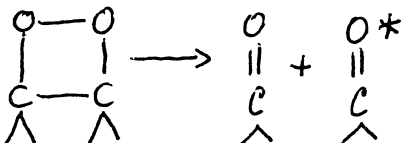
oder Diazomethan: $\text{H}_2\text{C} = \text{N} = \text{N}$

(Das ist der Übergangsbereich zur 1,3-dipolaren Addition.)

Die 4 + 4 - π -Elektronen-Cycloaddition kann nach dem s-a-Typ ablaufen:



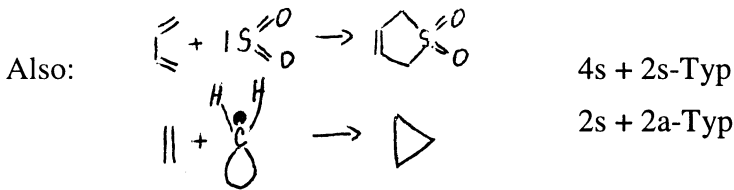
Spaltung von Dioxethanen:



- 1) Obwohl Woodward-Hoffmann-Symmetrie verboten, ist die Aktivierungsbarriere doch sehr gering.
- 2) Wegen Kern-Elektronen-Kopplung erhält man sogar mit merklicher Ausbeute das eine Keton elektronisch angeregt.

d) *Cheletropische Reaktionen (χηλή-Κλαυε)*

Spezialfall von c, wo ein Partner nur 1 Zentrum hat, wie ICH_2 , $\text{IS} \begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{=O} \end{smallmatrix}$



Zusammenfassung

Die Woodward-Hoffmann-Regeln machen folgende Annahmen:

- 1) Nichtadiabatische Kern-Elektronen-Kopplungen spielen keine Rolle (Born-Oppenheimer-Modell ganz gut).
- 2) Ausgangs- und Endzustand haben ziemlich reine Elektronenkonfiguration (Orbital-Modell ganz gut).
- 3) Konfigurationsmischungseffekte sind auch im Übergangszustand nicht besonders ausgeprägt.
- 4) Die Endprodukte sind nicht besonders stabil, so dass der Reaktionsweg nicht "early downhill" ist.
- 5) Die Reaktanden sind unpolar, so dass nicht Coulombwechselwirkungen, sondern Orbitalüberlappungseffekte die Hauptrolle spielen.

Falls diese fünf Bedingungen erfüllt sind, machen die Woodward-Hoffmann-Regeln Aussagen über die Möglichkeit und Stereochemie von pericyclischen Reaktionen, d.h. von konzentrierten Reaktionen mit cyclischem Übergangszustand.

Je 2 π -Elektronen mehr kehren die Verhältnisse um; statt thermisch: photoschemisch "erlaubt", statt suprafacial: mit Konfigurationsumkehr, statt conrotatorisch: disrotatorisch.

Beachte: Die Regeln machen keine Aussagen über ionische oder radikalische Zweischnitt-Reaktionswege, die energetisch oder entropisch bevorzugt sein können. Außerdem sind sterische Hinderungen noch zu berücksichtigen. Z.B. ist die erlaubte 2s + 2a-Cyclisierung sterisch unmöglich, in spez. Fällen läuft sie ionisch in zwei Schritten ab.

Die obigen 5 Annahmen können zu Ausnahmen führen. Daher ist die gegenteilige Behauptung von Woodward und Hoffmann (wenn die Reaktion konzentriert verläuft, gehorcht sie den W-H-Regeln) nicht generell richtig.

4.4 Symmetriebrechung und Symmetrieorbitale

a) *Atome:*

Die bei totaler Drehsymmetrie 1-, 3-, 5-, 7- ... fach entarteten Atomorbitale spalten in weniger vielfach (1-, 2-, 3-fach) entartete Orbitale auf, wenn das Atom in eine weniger symmetrische Umgebung gebracht wird:

Atome (O_3 -Symmetrie) in *linearer* Umgebung ($D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$)

$s \rightarrow \sigma$; $p \rightarrow \sigma (p_z)$, $\pi (p_x, p_y)$; $d \rightarrow \sigma (d_{z^2})$, $\pi (d_{xz}, d_{yz})$, $\delta (d_{xy}, d_{x^2-y^2})$.

Atome in *oktaedrischer* Umgebung (O_h)

$s \rightarrow a_{1g}$; $p \rightarrow t_{1u}$; $d \rightarrow t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ und $e_g (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$.

Atome in *tetraedrischer* Umgebung (T_d)

$s \rightarrow a_1$; $p \rightarrow t_2$; $d \rightarrow t_2$ und e .

Atome in *tetragonaler* (quadratischer) Umgebung (D_{4h})

$s \rightarrow a_{1g}$; $p \rightarrow a_{2u}$ (p_z) und e_u (p_x, p_y); $d \rightarrow a_{1g}$ (d_{z^2}), e_g (d_{xz}, d_{yz}), b_{2g} (d_{xy}), b_{1g} ($d_{x^2-y^2}$).

b) Liganden:

Die Orbitale mehrerer, symmetrisch angeordneter, äquivalenter Liganden können zu symmetrie-adaptierten Gruppen-Orbitalen linearkombiniert werden. Molekülorbitale einer Symmetrierasse γ erhält man durch geeignete Linearkombination von Zentralatomorbitalen und Ligandengruppenorbitalen genau der gleichen Rasse γ .

6 Liganden in *oktaedrischer* Anordnung

mit symmetrischen Orbitalen bezüglich Zentralatom-Ligand-Achse, 6 L_σ :

p -AO von Cl^- ; Lonpair von NH_3, H_2O, CN^- ; π -Bindung von "vertikalem" (C_2H_2): $A_{1g} + E_g + T_{2g}$;

mit antisymmetrischen Orbitalen bezüglich der Zentralatom-Ligand-Achse, 12 L_π :

$p\pi$'s von Cl^- , π und π^* von CN^- oder CO ; π^* von "vertikalem" C_2H_2): $T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$.

4 Liganden in *tetraedrischer* Anordnung

L_σ : $A_1 + T_2$; L_π : $E + T_1 + T_2$.

4 Liganden in *quadratischer* Anordnung

L_σ : $A_{1g} + B_{2g} + E_u$; L_π : $A_{2g} + B_{1g} + E_g + A_{2u} + B_{1u} + E_v$.

Symmetrie-Ausreduktion von Oktaeder-Liganden-Gruppen-Orbitalen:

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2=C_4^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$g = 48$
L_σ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2	$A_{1g} + E_g + T_{1v}$
A_{1g}	6			12	6				12	12	48
A_{2g}	6			-12	6				12	-12	0
E_g	12			0	12				24	0	48
T_{1g}	18			12	-6				-12	-12	0
T_{2g}	18			-12	-6				-12	12	0
A_{1u}	6			12	6				-12	-12	0
A_{2u}	6			-12	6				-12	12	0
E_u	12			0	12				-24	0	0
T_{1u}	18			12	-6				12	12	48
T_{2u}	18			-12	-6				12	-12	0
L_π	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0	$T_{1g} + T_{2g} + T_{1v} + T_{2v}$
A_{1g}	12				-12						0
A_{2g}	12				-12						0
E_g	24				-24						0
T_{1g}	36				12						48
T_{2g}	36				12						48
A_{1u}	12				-12						0
A_{2u}	12				-12						0
E_u	24				-24						0
T_{1u}	36				12						48
T_{2u}	36				12						48