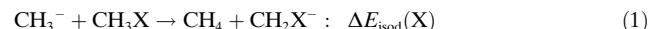


vermindern als solche der 2. Periode wie F und OH. Dies ergab sich aus dem Trend in $\Delta E_{\text{isod}}(\text{X})$ der isodesmischen Reaktion [Gl. (1)], d.h. dem Protonentransfer von CH_3X auf CH_3^- .



Hierbei entspricht die Reaktionsenergie $\Delta E_{\text{isod}}(\text{X})$ der Differenz der Protonenaffinitäten von CH_3^- und CH_2X^- [Gl. (2)]:

$$\Delta E_{\text{isod}}(\text{X}) = \text{PA}(\text{CH}_2\text{X}^-) - \text{PA}(\text{CH}_3^-) \quad (2)$$

Beim Übergang von einem Substituenten der 2. zu einem der 3. Periode wird $\Delta E_{\text{isod}}(\text{X})$ um 10 bis 20 kcal mol⁻¹ exothermer. Dementsprechend sinkt die Basizität, die als Protonenaffinität $\text{PA}(\text{CH}_2\text{X}^-)$ gemessen wird. Die allgemein akzeptierte Erklärung hierfür ist, dass Substituenten der 3. Periode (und solche höherer Perioden) ein Carbanion besser stabilisieren als solche der 2. Periode, weil ihre stärkere C-X-Bindung zu mehr Stabilisierung führt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass Substituenten der 3. Periode (und höherer Perioden) elektropositiver sind und eine größere Polarisierbarkeit aufweisen als solche der 2. Periode (z.B. Cl im Vergleich zu F).^[4,5] Dass z.B. SH ein Carbanion besser stabilisiert als OH, wird außerdem auf den σ^* -Effekt zurückgeführt, d.h. auf die effektivere Hyperkonjugation mit dem im Vergleich zum $\sigma_{\text{O}-\text{H}}^*$ -Orbital niedriger liegenden $\sigma_{\text{S}-\text{H}}^*$ -Orbital.^[5c,d,f,g]

Im Folgenden zeigen wir anhand quantenchemischer Rechnungen, dass die Vorstellung von der besseren Stabilisierung eines Carbanions CH_2X^- durch Elemente der 3. Periode (und höherer Perioden) bei den Halogenen nicht trifft: Fluor stabilisiert besser als Chlor, Brom und Iod, wobei dieses Ergebnis kein Widerspruch zu der beobachteten Abnahme der Basizität entlang dieser Reihe darstellt. Dieser Befund ergibt sich aus der Berechnung und Analyse der C-X-Bindungsenergien $\Delta E_A(\text{X})$ im Anion CH_2X^- , die eine Aussage über den Einfluss der Halogensubstituenten auf die Stabilität von CH_2X^- liefern. Außerdem untersuchten wir die α -Stabilisierung von CH_2X^- durch Substituenten der 14. Gruppe (CH_3 und SiH_3), der 15. Gruppe (NH_2 und PH_2) und der 16. Gruppe (OH und SH) sowie die Bedeutung des $\sigma_{\text{X}-\text{H}}^*$ -Effekts in diesen Fällen. Dazu wurde das Amsterdam-Density-Functional(ADF)-Programm auf dem BP86/TZ2P-Niveau der Dichtefunktionaltheorie (DFT) verwendet.^[6,7] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und in den Abbildungen 1 und 2 zusammengefasst.

In Übereinstimmung mit früheren experimentellen und theoretischen Resultaten^[4,5] sinkt die Protonenaffinität von CH_2X^- entlang der Reihe $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, wie man aus der zunehmenden Exothermie von $\Delta E_{\text{isod}}(\text{X})$ (in kcal mol⁻¹) [siehe Gl. (2)] von $\text{X} = \text{F}$ (-6.5) über Cl (-20.5) und Br (-24.9) zu I (-31.0) ersehen kann (BP86/TZ2P-Niveau) (Tabelle 1). Vergleichende MP2-Rechnungen bestätigen dieses Ergebnis (Tabelle 1).^[8] Dieser Trend folgt jedoch nicht aus einer zunehmenden α -Stabilisierung, das hieße einer zunehmend stärkeren C-X-Bindung zwischen dem Radikal anion CH_2^- und dem Substituenten X^\cdot in CH_2X^- entlang der Reihe $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Vielmehr zeigt die C-X-Bindungsstärke

Substituenteneffekte

DOI: 10.1002/ange.200501633

α -Stabilisierung von Carbanionen: Fluor übertrifft die schwereren Halogene**

F. Matthias Bickelhaupt,* Holger L. Hermann und Gernot Boche*

Professor Rolf Huisgen zum 85. Geburtstag gewidmet

Carbanionen – genauer: metallorganische Verbindungen davon – gehören zu den wichtigsten Reagentien in der organischen Synthese.^[1–3] Gasphasenexperimente^[4] und theoretische Untersuchungen^[5] haben wesentlich zum besseren Verständnis beigetragen, wie Basizität und Stabilität eines nackten Carbanions CH_2X^- vom α -Substituenten X beeinflusst werden. So kam man zu dem Schluss, dass Substituenten der 3. Periode, z.B. Cl und SH, sowie solche höherer Perioden die Protonenaffinität (PA) von CH_2X^- erheblich stärker

[*] Dr. F. M. Bickelhaupt
Afdeling Theoretische Chemie
Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam (Niederlande)
Fax: (+31) 20-598-7629
E-mail: fm.bickelhaupt@few.vu.nl

Dr. H. L. Hermann, Prof. Dr. G. Boche
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-282-8917
E-mail: boche@chemie.uni-marburg.de

[**] Wir danken der Niederländischen Organisation für Wissenschaftliche Forschung (NWO-CW), dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) für finanzielle Unterstützung.

Tabelle 1: Homolytische C-X-Bindungsenergien $\Delta E_A(X)$ und $\Delta E_N(X)$ von CH_2X^- bzw. CH_3X (in kcal mol⁻¹) und SOMO-Energien $\varepsilon_{\text{SOMO}}(X)$ von X (in eV).^[a]

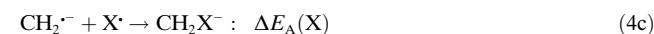
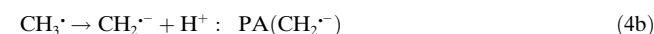
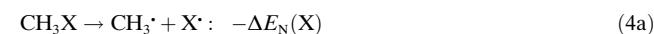
X	$\varepsilon_{\text{SOMO}}(X)$	$\Delta E_A(X)$	$\Delta E_N(X)$	$\Delta E_A(X) - \Delta E_N(X)$	$\Delta E_{\text{isod}}(X)^{[b]}$	$\Delta E_{\text{isod}}(X)$, MP2 ^[b]
F	-13.8	-117.0	-119.2	2.2	-6.5	-7.1
Cl	-10.1	-97.4	-85.6	-11.8	-20.5	-19.1
Br	-9.2	-91.5	-75.3	-16.2	-24.9	-22.5
I	-8.3	-86.4	-64.1	-22.3	-31.0	-27.5
H	-7.6	-103.2	-111.9	8.7	0.0	0.0
OH	-10.1 ^[c]	-91.0 ^[d]	-97.2	6.2	-2.5	-1.4
SH	-7.9 ^[c]	-93.3 ^[d]	-75.9	-17.4	-26.1	-19.5
NH ₂	-7.6 ^[c]	-76.7 ^[d]	-89.1	12.4	3.7	0.2
PH ₂	-6.1 ^[c]	-91.0 ^[d]	-71.9	-19.1	-27.8	-22.6
CH ₃	-5.5 ^[c]	-83.2	-93.2	10.0	1.3	1.9
SiH ₃	-5.4 ^[c]	-107.3	-86.1	-21.2	-29.9	-24.8

[a] Berechnet auf dem BP86/TZ2P-Niveau^[6,7] mit Ausnahme der Werte in der letzten Spalte, die auf dem MP2(full)-Niveau berechnet wurden und ZPE-Korrekturen enthalten.^[8] [b] Isodesmische Reaktionsenergie, siehe Gleichungen (1), (2) und (6). [c] SOMO-Energie für die Gleichgewichtsstruktur von X. [d] Berechnet für das jeweils stabilste Konformer (Y für CH_2OH^- , W für CH_2SH^- , Ψ für CH_2NH_2^- , Ψ für CH_2PH_2^-). Die entsprechenden Resultate für die weniger stabilen Konformere weichen lediglich um 2 bis 3 kcal mol⁻¹ ab (W für CH_2OH^- , Y für CH_2SH^- , X für CH_2NH_2^- , X für CH_2PH_2^-).

$\Delta E_A(X)$ (in kcal mol⁻¹) in CH_2X^- exakt den gegenläufigen Trend: Sie sinkt kontinuierlich von F (-117.0) über Cl (-97.4) und Br (-91.5) nach I (-86.4) (Tabelle 1). Damit nimmt auch die α -Stabilisierung von CH_2X^- durch die Halogene in dieser Reihenfolge ab. Laut Bindungsanalysen^[7] wird dieser Trend in erster Linie von der von F nach I abnehmenden Stabilisierung bei der Bildung der C-X-Elektronenpaarbindung bestimmt. Diese ist wiederum auf die von F nach I abnehmende Elektronegativität des Halogenatoms – genauer: die von F nach I zunehmende Energie des *np*-Atomorbitals, das das Radikalelektron in X^\bullet trägt – zurückzuführen.^[9] In Abbildung 1 ist dieser Befund graphisch dar-

Stabilität eines Carbanions nur dann mit seiner von isodesmischen Reaktionen [siehe Gl. (1) und (2)] abgeleiteten Basizität in Einklang ist, wenn man annimmt, dass die Substituenten diese Reaktionen vornehmlich durch ihren Effekt auf die Anionen beeinflussen.^[4a] Genau hier liegt das Problem bei den Halogensubstituenten X: Um zu verstehen, weshalb CH_2X^- von F nach I weniger basisch wird, genügt es nicht, nur die Stabilisierung des Radikalions CH_2^\bullet durch X^\bullet (d.h. die C-X-Bindungsstärke $\Delta E_A(X)$ in CH_2X^-) zu berücksichtigen, vielmehr muss man auch die Stabilisierung des Methylradikals CH_3^\bullet durch X^\bullet mit einbeziehen (d.h. die C-X-Bindungsstärke $\Delta E_N(X)$ in CH_3X). Man erkennt dies aus der

Aufspaltung der Dissoziationsreaktion (3) der konjuguierten Säure CH_3X in die drei Teilreaktionen (4a–c):



Somit hängt die PA von CH_2X^- sowohl von der PA des Radikalions CH_2^\bullet als auch von der unterschiedlichen Stabilisierung von CH_2^\bullet und CH_3^\bullet durch X^\bullet ab – das heißt von den C-X-Bindungsstärken $\Delta E_A(X)$ in CH_2X^- und $\Delta E_N(X)$ in CH_3X [Gl. (5)].

$$\text{PA}(\text{CH}_2\text{X}^-) = \text{PA}(\text{CH}_2^\bullet) + \Delta E_A(X) - \Delta E_N(X) \quad (5)$$

Ähnliches gilt für die isodesmische Reaktionsenergie $\Delta E_{\text{isod}}(X)$: Sie ist nicht nur abhängig von der unterschiedlichen Stabilisierung von CH_2^\bullet durch H^+ und X^\bullet (d.h. der Differenz der C-H- und C-X-Bindungsenergien $\Delta E_A(\text{H})$ in CH_3^- und $\Delta E_A(X)$ in CH_2X^-), sondern auch von der unterschiedlichen Stabilisierung des Methylradikals CH_3^\bullet durch H^+ und X^\bullet (d.h. der Differenz der C-H- und C-X-Bindungsenergien $\Delta E_N(\text{H})$ in CH_4 und $\Delta E_N(X)$ in CH_3X) [Gl. (6)].

$$\Delta E_{\text{isod}}(X) = [\Delta E_A(X) - \Delta E_N(X)] - [\Delta E_A(\text{H}) - \Delta E_N(\text{H})] \quad (6)$$

In der hier untersuchten Verbindungsreihe ist $\Delta E_A(\text{H}) - \Delta E_N(\text{H})$ eine Konstante mit dem Wert +8.7 kcal mol⁻¹. Der Trend der isodesmischen Reaktionsenergie $\Delta E_{\text{isod}}(X)$ wird somit durch $\Delta E_A(X) - \Delta E_N(X)$ bestimmt, d.h. durch den unterschiedlichen Einfluss, den die Substituenten X=F, Cl, Br und I auf die C-X-Bindungsstärken $\Delta E_A(X)$ in CH_2X^- und $\Delta E_N(X)$ in CH_3X ausüben. Wie man Tabelle 1 entnehmen kann, folgt die C-X-Bindungsenergie $\Delta E_N(X)$ in CH_3X exakt demselben Trend wie die oben diskutierte C-X-

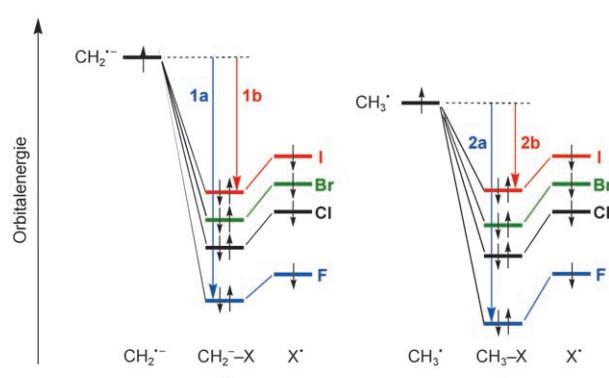


Abbildung 1. Orbitalwechselwirkungsdiagramm für die Bildung der C-X-Elektronenpaarbindung in CH_2X^- (1) und CH_3X (2) mit X=F (blau), Cl (schwarz), Br (grün) und I (rot).

gestellt, wobei die Situation für X=F mit 1a und für X=I mit 1b markiert ist; die Fälle X=Cl und Br liegen entsprechend dazwischen.

Die wesentliche Frage ist nun, weshalb CH_2X^- entlang der Reihe F, Cl, Br, I immer weniger basisch wird. Von Brauman und Mitarbeitern stammt die Feststellung, dass die

Bindungsenergie $\Delta E_A(X)$ in CH_2X^- . Der entscheidende Unterschied ist aber, dass $\Delta E_N(X)$ (in kcal mol^{-1}) in CH_3X von F (-119.2) über Cl (-85.6) nach Br (-75.3) und I (-64.1) deutlich stärker abnimmt als $\Delta E_A(X)$ (siehe Tabelle 1, in der auch die Differenzen $\Delta E_A(X) - \Delta E_N(X)$ angegeben sind).^[10] Ursache für den Trend bei CH_3X ist wiederum die unterschiedliche Energie des *np*-Atomorbitals des Halogens, hier in seiner Wechselwirkung mit CH_3 : In Abbildung 1 ist die Situation für CH_3F als **2a** und die für CH_3I als **2b** gekennzeichnet; CH_3Cl und CH_3Br liegen dazwischen.^[10] Die (nahezu) lineare Abhängigkeit der Energien $\Delta E_{\text{isod}}(X)$, $\Delta E_A(X)$ und $\Delta E_N(X)$ von der SOMO-Energie $\varepsilon_{\text{SOMO}}(X)$ ist aus Abbildung 2 zu ersehen. Man erkennt unmittelbar, dass

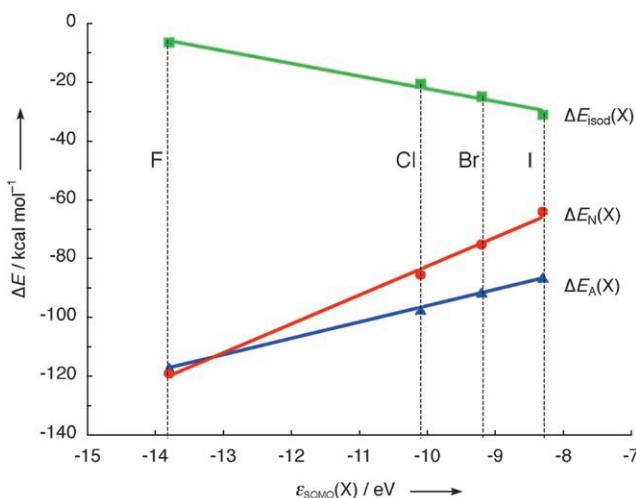


Abbildung 2. Isodesmische Reaktionsenergien $\Delta E_{\text{isod}}(X)$ [siehe Gl. (6)] sowie C-X-Bindungsenergien $\Delta E_N(X)$ in CH_3X und $\Delta E_A(X)$ in CH_2X^- als Funktion der Energie $\varepsilon_{\text{SOMO}}(X)$ des einfach besetzten Orbitals (SOMO) der Halogene $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ und I .

die PA von CH_2X^- von F bis I nicht deshalb abnimmt, weil die α -Stabilisierung des Anions $\Delta E_A(X)$ in dieser Reihenfolge zunimmt, sondern weil sie langsamer abnimmt als die C-X-Bindungsstärke $\Delta E_N(X)$ in CH_3X .^[11]

Außer den Substituenten F, Cl, Br und I der 17. Gruppe wurden auch solche der Gruppen 16, 15 und 14 hinsichtlich ihres Effekts auf die Basizität und α -Stabilisierung von CH_2X^- untersucht. In allen Fällen sinkt die PA von CH_2X^- beim Übergang vom Substituenten X der 2. zu dem der 3. Periode, wie der jeweils exothermer werdende $\Delta E_{\text{isod}}(X)$ -Wert (in kcal mol^{-1}) belegt: F (-6.5), Cl (-20.5), siehe oben; OH (-2.5), SH (-26.1); NH₂ (3.7), PH₂ (-27.8); CH₃ (1.3), SiH₃ (-29.9) (siehe Tabelle 1). Wie oben ausgeführt, wird der Trend von $\Delta E_{\text{isod}}(X)$ durch die Differenz der Bindungsenergien $\Delta E_A(X) - \Delta E_N(X)$ bestimmt [Gl. (6)]. Bei den Halogenen nehmen sowohl $\Delta E_A(X)$ in CH_2X^- wie auch $\Delta E_N(X)$ in CH_3X von X = F nach Cl ab, allerdings in unterschiedlichem Maße. In ähnlicher Weise sinken die C-X-Bindungsenergien $\Delta E_N(X)$ (in kcal mol^{-1}) bei den ungeladenen Verbindungen CH_3X der 16., 15. und 14. Gruppe: X = OH (-97.2), SH (-75.9); NH₂ (-89.1), PH₂ (-71.9); CH₃ (-93.2), SiH₃ (-86.1) (siehe Tabelle 1). Anders als bei den halogenen substi-

tuierten Anionen CH_2X^- nehmen aber die C-X-Bindungsstärken $\Delta E_A(X)$ (in kcal mol^{-1}) bei den Anionen CH_2X^- mit Substituenten X der Gruppen 16–14 beim Übergang von der 2. zur 3. Periode zu: X = OH (-91.0), SH (-93.3); NH₂ (-76.7), PH₂ (-91.0); CH₃ (-83.2), SiH₃ (-107.3) (siehe Tabelle 1). Bindungsanalysen ergeben, dass diese Zunahme von $\Delta E_A(X)$ bei X = SH, PH₂ und SiH₃ auf den σ^* -Effekt zurückzuführen ist: Beim Übergang von der 2. zur 3. Periode (z.B. von CH₃ zu SiH₃) nimmt die Ladungsübertragung des freien Elektronenpaars und des SOMO von CH₂⁻ in die unbesetzten $\sigma_{\text{X}-\text{H}}^*$ -Orbitale des Substituenten X zu, weil deren Orbitalenergie absinkt und so ein geringerer HOMO-LUMO- bzw. SOMO-LUMO-Abstand resultiert. Außerdem wird der σ^* -Effekt entlang der Gruppen 16, 15 und 14 größer, da die σ^* -Orbitale zunehmend am Zentralatom lokalisiert sind und deren Zahl von 1 auf 3 ansteigt. Daraus ergibt sich, dass die Unterschiede der isodesmischen Reaktionsenergien $\Delta E_{\text{isod}}(X)$ bei X = OH und SH in erster Linie auf der geringer werdenden C-X-Bindungsenergie $\Delta E_N(X)$ in CH_3X beruhen, während beim Übergang von X = CH₃ zu SiH₃ der dominante Beitrag von der zunehmenden C-X-Bindungsenergie $\Delta E_A(X)$ in CH_2X^- herröhrt, die auf den σ^* -Effekt zurückzuführen ist.

Zusammenfassend sinkt die Basizität des Anions CH_2X^- als Funktion von X in den Gruppen 16 (von OH zu SH), 15 (von NH₂ zu PH₂) und 14 (von CH₃ zu SiH₃), weil die α -Stabilisierung von CH_2X^- zunimmt. Grund ist die stärkere Hyperkonjugation mit den $\sigma_{\text{S}-\text{H}}^*$, $\sigma_{\text{P}-\text{H}}^*$ und $\sigma_{\text{Si}-\text{H}}^*$ -Orbitalen verglichen mit den $\sigma_{\text{O}-\text{H}}^*$, $\sigma_{\text{N}-\text{H}}^*$ und $\sigma_{\text{C}-\text{H}}^*$ -Orbitalen. Demgegenüber beruht die zunehmende Basizität von CH_2X^- entlang der Reihe X = F, Cl, Br, I nicht, wie allgemein angenommen wird, auf einer zunehmenden α -Stabilisierung $\Delta E_A(X)$ von CH_2X^- . Vielmehr nimmt $\Delta E_A(X)$ entlang dieser Reihe ab, aber eben langsamer als die α -Stabilisierung $\Delta E_N(X)$ der konjugierten Säure CH_3X .

Eingegangen am 12. Mai 2005,
veränderte Fassung am 6. September 2005
Online veröffentlicht am 19. Dezember 2005

Stichwörter: α -Stabilisierung · Bindungstheorie · Carbanionen · Dichtefunktionalrechnungen · Substituenteneffekte

- [1] a) F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, Part A, 4. Aufl., Kluwer/Plenum, New York, **2001**; b) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1992**; c) *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview* (Hrsg.: A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**.
- [2] Siehe z.B.: a) M. Shimizu, T. Hiyama, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 214; b) D. M. Hodgson, Y. K. Chung, J. M. Paris, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8664; c) P. Knobel, W. Dohle, N. Gommermann, F. F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V. A. Vu, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4438; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4302; d) M. Schlosser, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1538; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1496; e) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1320; f) G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 277; g) D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, 63, 2046; h) D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *Angew.*

- Chem.* **1979**, *91*, 844; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 784; i) H. Siegel, K. Hiltbrunner, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 785.
- [3] a) G. Boche, J. C. W. Lohrenz, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 697. Diese Arbeit befasst sich detailliert mit Struktur und Reaktivität der Carbenoide LiCH_2X und XZnCH_2X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NR}_2, \text{OR}, \text{SR}$) und mit Berechnungen von Modellverbindungen. Dabei wird die wesentliche Bedeutung des Kations (Li^+ oder XZn^+) deutlich. b) Details zu den Rechnungen: H. Hermann, J. C. W. Lohrenz, A. Kühn, G. Boche, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4109.
- [4] Siehe z.B.: a) B. Römer, G. G. Gatev, M. Zhong, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2919; b) S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 837; c) S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2273; d) J. E. Bartmess, R. L. Hays, H. N. Khatri, R. N. Misra, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4747; e) NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 11, May 2005 (Hrsg.: R. D. Johnson III), <http://srdata.nist.gov/cccbdb>.
- [5] Siehe z.B.: a) P. M. Mayer, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4918; b) H. J. Castejon, K. B. Wiberg, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3937; c) K. B. Wiberg, H. Castejon, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10489; d) A. M. El-Nahas, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 596; e) C. F. Rodriguez, S. Sirois, A. C. Hopkinson, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4869; f) F. Bernardi, A. Bottone, A. Venturini, A. Mangini, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8171; g) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467; h) J. R. Larson, N. D. Epotis, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 410.
- [6] a) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931; b) C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391; c) der TZ2P-Basisatz besteht aus Slater-Funktionen (STOs) und ist von Triple- ξ -Qualität, erweitert um zwei Sätze von Polarisationsfunktionen auf H (2p und 3d), C, N, O, F, Si, P, S, Cl, Br und I (3d und 4f).
- [7] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends in *Rev. Comput. Chem., Vol. 15* (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Wiley-VCH, New York, **2000**, S. 1–86.
- [8] a) Basisätze für die Ab-initio-MP2(full)/MP2(full)-Rechnungen: 6-311++G(d,p) für H, C, N, O, F, Si, P, S, Cl und (4111/3111/1) mit relativistischem Pseudopotential für Br, I; siehe: A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431; b) die Ab-initio-Rechnungen wurden ausgeführt mit: Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [9] Genau das würde man aufgrund der qualitativen Molekülorbittheorie erwarten; vgl. z.B.: a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711; b) T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1985**.
- [10] Dies ist in bester Übereinstimmung mit folgenden Untersuchungen: a) A. Shurki, P. C. Hiberty, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 822; b) L. Deng, V. Branchadell, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10645; siehe auch: c) F. M. Bickelhaupt, T. Ziegler, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1996**, *15*, 1477.
- [11] Ein Faktor, der dazu führt, dass sich $\Delta E_A(\text{X})$ entlang $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ langsamer abschwächt als $\Delta E_N(\text{X})$, ist die Bindungsüberlappung zwischen C und X, die entlang dieser Reihe bei CH_2X stärker zunimmt als bei CH_3X und so dem von den Elektronegativitäten dominierten Trend stärker entgegenwirkt.