

PC IV - Chemische Bindung (WiSe 2009/10)

Aufgabenblatt 10 - Die Hückel-MO-Theorie

Aufgabe 1 Welche Systeme werden mit der klassischen Hückel-MO-Theorie (HMO) beschrieben? Berücksichtigt die HMO-Theorie (näherungsweise) die Elektron-Elektron-Wechselwirkung? Begründen Sie ihre Antwort.

Aufgabe 2 Ethen-Molekül in der HMO-Theorie

- Schreiben Sie die Matrix-Eigenwertgleichung auf, mit der die HMO-Koeffizienten berechnet werden können. Führen Sie in der Matrix alle für die HMO-Theorie üblichen Näherungen ein. Begründen Sie, warum einige dieser Näherungen widersprüchlich sind und dennoch zu nützlichen Resultaten führen.
- Lösen Sie die Matrix-Gleichung und skizzieren Sie die HMO's sowie ihre Lage im Energieniveauschema. Geben Sie die Gesamtenergie des π -Elektronensystems an.
- Geben Sie die Anregungsenergie zum ersten angeregten Zustand an. Welches Theorem haben Sie hierbei verwendet?

Aufgabe 3 Cyclobutadien in der HMO-Theorie

- Berechnen Sie in gleicher Weise die HMO's für Cyclobutadien sowie die Gesamtenergie des π -Elektronensystems. Stellen Sie die Resultate ebenfalls im Energieniveauschema dar.
- Berechnen Sie ebenfalls die 1. Anregungsenergie und vergleichen Sie mit der vom Ethen.
- Berechnen Sie die Delokalisierungsenergie der Elektronen in den π -Zuständen des Cyclobutadiens durch Vergleich der Resultate von Ethen und Cyclobutadien.

Aufgabe 4 Benzen in der HMO-Theorie. Für planare, zyklische und durchkonjugierte Polyene lassen sich die HMO-Eigenwerte ε der Säkulargleichungen in der folgenden analytischen Form darstellen ($k = \text{Index des Orbitals } \phi_k, K = \text{Anzahl der } p_z\text{-Basisfunktionen} = \text{Anzahl der HMO's}$):

$$\varepsilon_k = \alpha + \lambda_k \beta \quad ; k = 1, \dots, K \quad (1)$$

$$\lambda_k = 2 \cos(L_k) \quad \text{und} \quad L_k = \frac{2\pi k}{K} \quad (2)$$

Die dazugehörigen HMO's ϕ_k können ebenfalls analytisch dargestellt werden ($\mu = \text{Index der } p_z\text{-Basisfunktion}, i = \text{imaginäre Einheit}$):

$$\phi_k = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu k} \cdot p_{z,\mu} \quad (3)$$

$$c_{\mu k} = C \cdot [\cos(L_k \cdot \mu) + i \cdot \sin(L_k \cdot \mu)] \quad (4)$$

- Berechnen Sie alle nötigen L_k und daraus die λ_k sowie die Orbitalenergien ε_k . Stellen Sie die Niveaus im Energieniveaudiagramm dar mit Elektronenbesetzung und berechnen Sie die 1. Anregungsenergie sowie die Gesamtenergie des π -Elektronensystems. Berechnen Sie unter Zuhilfenahme der Gesamtenergie des Ethens auch die Delokalisierungsenergie.

- b) Berechnen Sie die besetzten Orbitale ($k = 1, 5, 6$) gemäß Gleichung (4). Anschließend addieren bzw. subtrahieren Sie die beiden entarteten Orbitale voneinander. Warum dürfen Sie das tun? Was nützt Ihnen das? Skizzieren Sie am Schluss die drei Orbitale und zeichnen Sie die Knotenflächen ein.