

Übungen zur Vorlesung Aliphaten und Cycloaliphaten

-MO-Theorie-

- 1) Berechnen Sie die Orbitalenergien der π -Orbitale des Butadien und die Koeffizienten an den Atomen in den einzelnen Orbitalen.
- 2) Zeichnen Sie qualitativ die Orbitale des Pentatrienyls und des 1,3,5-Hexatriens
- 3) Was erwarten Sie (basierend auf den Ergebnissen der Hückel-MO-Theorie) für die Lage energetischer Niveaus in höheren Polyenen? Welche Folge wird dieses haben (chemisch, physikalisch)

Orbitaltheorie

Berechnung von π -Systemen

Atomorbitale ψ_i = Wellenfunktion i des e^- am Atom

Schrödinger (zeitunabhängig) $H\psi_i = E_i\psi_i$ $H = \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$

E_i : Energie des e^- im AO ψ_i

mit ψ_i^* multiplizieren $\psi_i^* H\psi_i = \psi_i^* E_i\psi_i$

über gesamten Raum integrieren $\int \psi_i^* H\psi_i d\tau = \int \psi_i^* E_i\psi_i d\tau = E_i \int \psi_i^* \psi_i d\tau$

folgt: $E_i = \frac{\int \psi_i^* H\psi_i d\tau}{\int \psi_i^* \psi_i d\tau}$

Wahrscheinlichkeit, e^- irgend wo im Raum anzutreffen: $\int \psi_i^* \psi_i d\tau = 1$

$\Rightarrow E_i = \int \psi_i^* H\psi_i d\tau$

in π -Systemen aus C-Atomen:

Hückel (HMO-Theorie) : $E_i = \int \psi_i^* H\psi_i d\tau = \alpha_i = \alpha$

$\alpha \approx$ Energie eines e^- im AO ψ_i an jedem C

= Coulomb-Integral

Wechselwirkung zweier Orbitale φ_i, φ_m :

$$\int \varphi_i \cdot \varphi_m \, d\tau = \beta_{im} = \begin{cases} \beta & \text{für } |i-m| = 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (i \neq m)$$

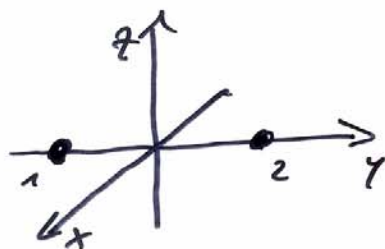
β = Resonanzintegral

$$\int \varphi_i \varphi_m \, d\tau = S_{im} = \begin{cases} 1 & \text{für } i=m \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

S = Überlappungsintegral

$\hat{=}$ Grad der Überlappung der Orbitale φ_i, φ_m

Überlappungsintegral S



ψ_1

ψ_2

AO von Typ

ψ_1 ψ_2

s s

s p_y

s p_x }

oder s p_z }

p_y p_y

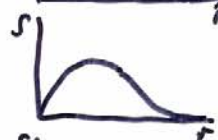
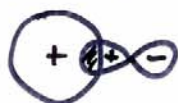
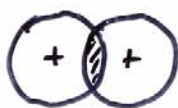
p_z p_y }
 p_x p_z }

p_z p_z

p_x p_x

p_z p_x

$S(r)$



Bindungstyp

$\sigma(s,s)$

$\sigma(s,p_y)$

—

$\sigma(p_y, p_y)$

—

$\pi(p_z, p_z)$

$\pi(p_x, p_x)$

—

LCAO-Ansatz zur Berechnung von π -Systemen

$$\text{MO } \psi_i = \sum_{k=1}^n c_{ik} \psi_k \quad \text{mit } i = 1 \dots n$$

Koeffiziente c_{ik} : Beitrag des AO_k zum MO_i

$$\Rightarrow E_i = \frac{\int \psi_i^* H \psi_i d\tau}{\int \psi_i^* \psi_i d\tau} = \frac{\int (\sum c_{ik} \psi_k^* | H (\sum c_{ik} \psi_k) d\tau}{\int (\sum c_{ik} \psi_k^* | (\sum c_{ik} \psi_k) d\tau}$$

HMO-Näherung: σ - π -Separation
 $\alpha_i = \alpha$ für alle C

$$\beta_{ij} = \beta \text{ für } |i-j| = 1 \\ = 0 \text{ sonst}$$

$$S_{ij} = 1 \text{ für } i=j \\ 0 \text{ sonst}$$

Suche nach energetischem Minimum

$$\frac{\partial E_i}{\partial c_{ik}} = 0 \text{ für alle } c_{ik} \Rightarrow n \text{ „Säkulargleichungen“}$$

homogenes, lineares Gleichungssystem

Lösung: Bildung und Ausmultiplizieren der
„Säkulardeterminante“

$$|H - E S| = 0$$

Beispiel: Atomsystem \Rightarrow

$k = 1, 2, 3$

$\psi_1 \psi_2 \psi_3$

$$\psi_i = \sum_{k=1}^3 c_{ik} \psi_k \quad \text{LCAO}$$

$$\int \psi_i^* H \psi_i d\tau = E_i \int \psi_i^* \psi_i d\tau$$

$$= \int (c_{i1} \psi_1 + c_{i2} \psi_2 + c_{i3} \psi_3) H (c_{i1} \psi_1 + c_{i2} \psi_2 + c_{i3} \psi_3) d\tau$$

$$= \int (c_{i1}^2 \psi_1^* H \psi_1 + c_{i1} \psi_1^* H c_{i2} \psi_2 + c_{i1} \psi_1^* H c_{i3} \psi_3 +$$

$$+ c_{i2} \psi_2^* H c_{i1} \psi_1 + c_{i2} \psi_2^* H c_{i2} \psi_2 + c_{i2} \psi_2^* H c_{i3} \psi_3$$

$$+ c_{i3} \psi_3^* H c_{i1} \psi_1 + c_{i3} \psi_3^* H c_{i2} \psi_2 + c_{i3} \psi_3^* H c_{i3} \psi_3) d\tau$$

$$E_i \int \psi_i^* \psi_i d\tau = c_{i1}^2 \alpha + c_{i1} c_{i2} \beta + 0$$

Hückel-
Näherung

$$+ c_{i2} c_{i1} \beta + c_{i2}^2 \alpha + c_{i2} c_{i3} \beta + 0 + c_{i2} c_{i3} \beta + c_{i3}^2 \alpha$$

$$= c_{i1}^2 \alpha + 2 c_{i1} c_{i2} \beta + c_{i2}^2 \alpha + 2 c_{i2} c_{i3} \beta + c_{i3}^2 \alpha$$

$$= E_i \sum c_{ik}^2 = E_i (c_{i1}^2 + c_{i2}^2 + c_{i3}^2)$$

wegen $\int \psi_i \psi_k = 0$ bei $i \neq k$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial c_{i1}} : 2 c_{i1} E_i + \underbrace{\frac{\partial E_i}{\partial c_{i1}} (c_{i1}^2 + c_{i2}^2 + c_{i3}^2)}_{=0: \text{Minimum!}} = 2 c_{i1} \alpha + 2 c_{i2} \beta$$

$$\Rightarrow 2 c_{i1} E_i = 2 c_{i1} \alpha + 2 c_{i2} \beta$$

$$\Rightarrow 0 = (\alpha - E) c_{i1} + \beta c_{i2} + 0 c_{i3}$$

analog $0 = \beta c_{i1} + (\alpha - E) c_{i2} + \beta c_{i3}$

und $0 = 0 c_{i1} + \beta c_{i2} + (\alpha - E) c_{i3}$

Säkulargleichungen

$$\Rightarrow 0 = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix}
 \alpha - \epsilon & \beta & 0 \\
 \beta & \alpha - \epsilon & \beta \\
 0 & \beta & \alpha - \epsilon
 \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow 0 &= (\alpha - \epsilon)^3 + 0 \cdot \beta^2 + 0 \beta^2 - (\alpha - \epsilon)\beta^2 - (\alpha - \epsilon)\beta^2 - 0 \alpha \beta \\
 &= (\alpha - \epsilon)^3 - 2(\alpha - \epsilon)\beta^2 \\
 &= (\alpha - \epsilon)((\alpha - \epsilon)^2 - 2\beta^2)
 \end{aligned}$$

1. Lösung: $\alpha - \epsilon = 0 \quad \epsilon = \alpha$

2.+3. Lösung: $(\alpha - \epsilon)^2 = 2\beta^2 \Rightarrow \alpha - \epsilon = \pm \sqrt{2}\beta \quad \epsilon = \alpha \pm \sqrt{2}\beta$

