

TC1 – Grundlagen der Theoretischen Chemie

Irene Burghardt (burghardt@chemie.uni-frankfurt.de)

Praktikumsbetreuung:

Konstantin Falahati (k.falahati@yahoo.com)

Jan von Cosel (jvcosel@theochem.uni-frankfurt.de)

Robert Binder (rbinder@theochem.uni-frankfurt.de)

Tianji Ma (beiai@hotmail.de)

Vorlesung: Di 10h-12h, Fr 9h-10h

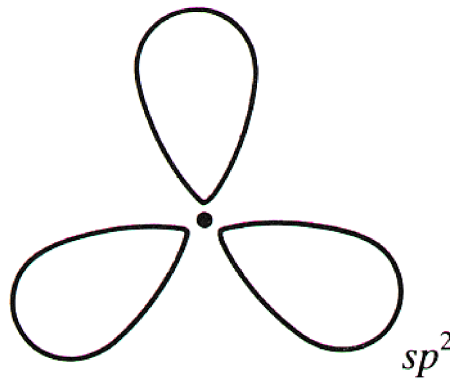
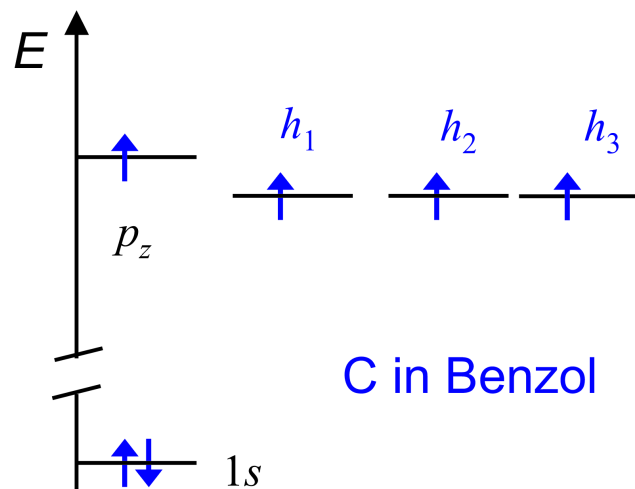
Übungen: Fr 10h-11h

Web site: <http://www.theochem.uni-frankfurt.de/TC1>

Hückel-Theorie: LCAO-MO-Verfahren für π -Elektronen

Startpunkt: sp^2 -Hybridisierung + Trennung von σ und π -Elektronen:

Besetzungsschema eines sp^2 -hybridisierten C-Atoms



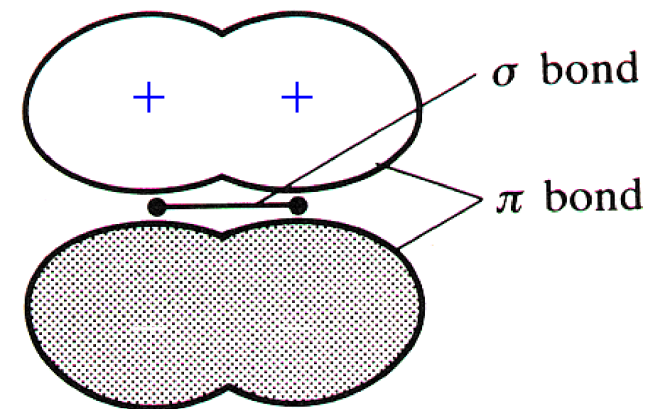
Die sp^2 -Hybridorbitale zur Bildung trigonal ebener Bindungen sind rotationssymmetrisch zu den Bindungen

Diese Bindungen heißen daher σ -Bindungen

π -Bindungen als Linearkombinationen von p_z -Orbitalen

Mit der restlichen freien Valenz aus p_z kann das C-Atom mit einem weiteren sp^2 -C-Atom eine zweite kovalente Bindung eingehen

p_z wechselt das Vorzeichen bei 180° -Rotation um die Bindungsachse: „ π -Bindung“



$$\psi_{\pi} \simeq \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{p_z}^{\text{Left}} + \phi_{p_z}^{\text{Right}})$$

Hückel-Theorie: Annahmen & Näherungen

- sp^2 -Hybridisierung
- Trennung von π und σ -Elektronen
- **LCAO**-Methode basierend auf p_z -Orbitalen: $\psi = \sum_{n \in p_z} c_n \chi_n$
- Vernachlässigung des Orbitalüberlapps
- Resonanzintegrale $\langle \chi_n | \hat{H} | \chi_m \rangle$ nur zwischen benachbarten Zentren, $m = n \pm 1$
- löse die **Säkulargleichung** $(H - E)c = 0$ mit obigen Annahmen

Einfachstes Beispiel: Ethen

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} - E S_{12} \\ H_{12} - E S_{12} & H_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

angenähert durch:

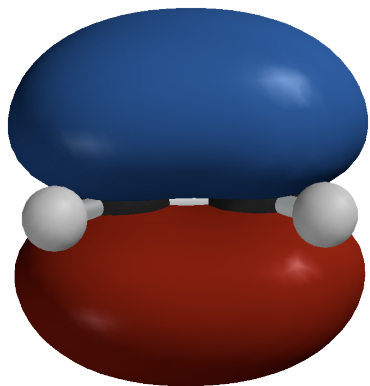
$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

bzw. mit der Annahme identischer Diagonalelemente:

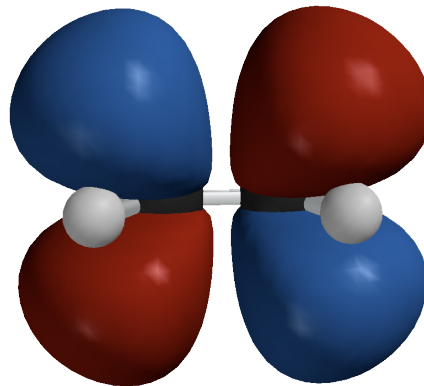
$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad \text{oder} \quad \begin{pmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

wobei $x = (\alpha - E)/\beta$ (einziger Parameter der Hückel-Theorie!)

Ethen, cont'd



HOMO



LUMO

Lösungen der Hückel-Gleichungen:

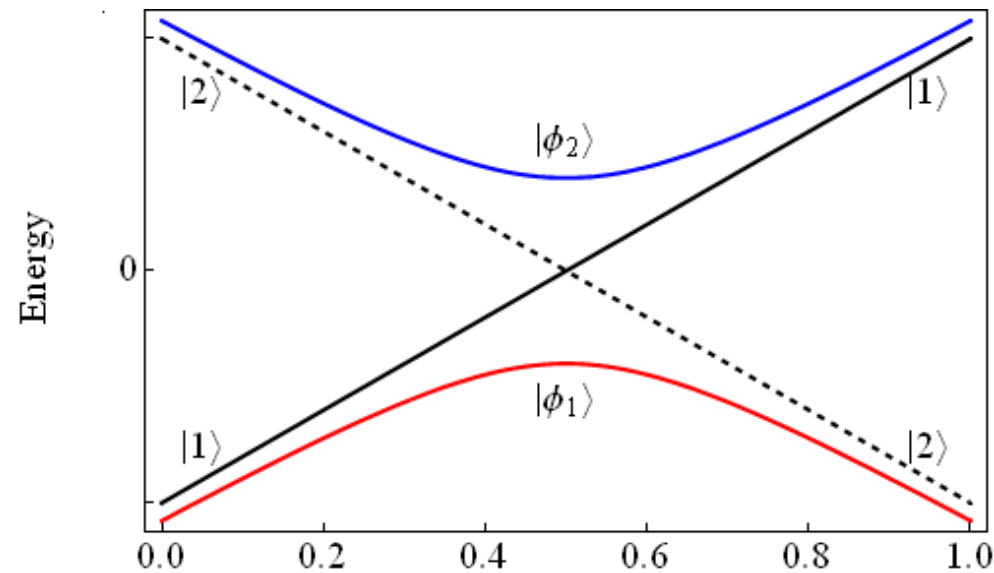
HOMO/LUMO-Energien:

$$E = \alpha + \beta \text{ (HOMO) vs. } E = \alpha - \beta \text{ (LUMO)}$$

HOMO/LUMO-Eigenfunktionen:

$$\psi_{\text{HOMO}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) \text{ (HOMO) vs. } \psi_{\text{LUMO}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \text{ (LUMO)}$$

Allgemein: unsymmetrische 2-Zentren-Systeme

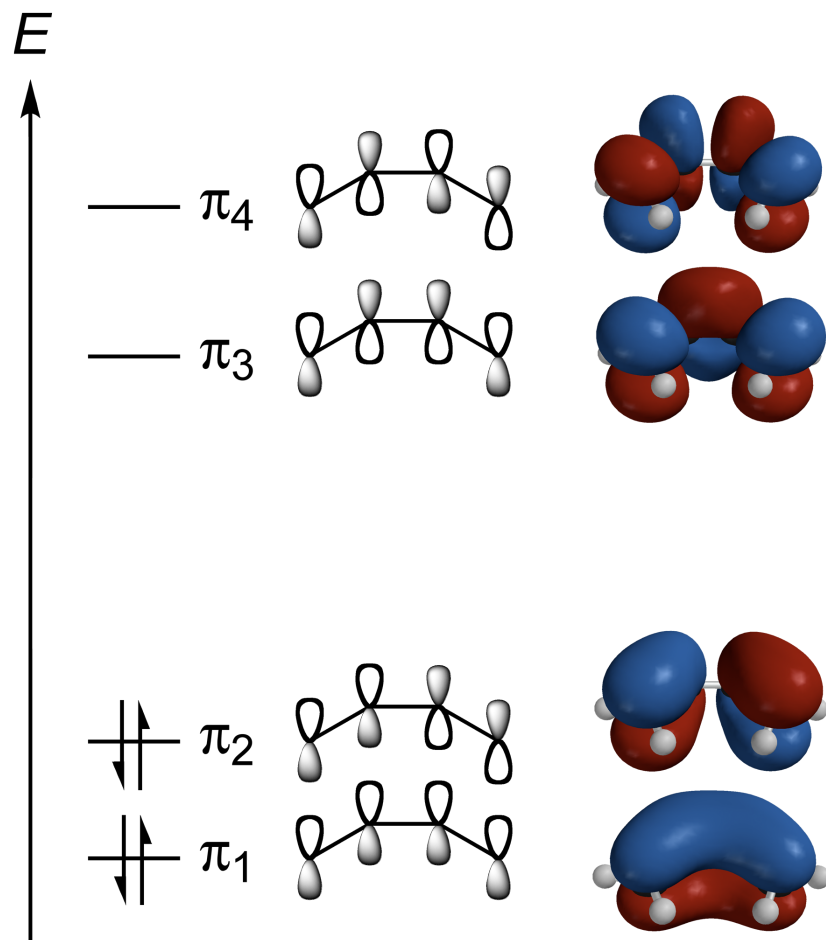


$$\begin{vmatrix} E_1 - E & \beta \\ \beta & E_2 - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\longrightarrow E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \frac{1}{2}[(E_2 - E_1)^2 + 4\beta^2]^{1/2}$$

Wenn $E_1 = E_2 = \alpha \longrightarrow E_{\pm} = \alpha \pm \beta$

Hückelmatrix: Butadien



$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix}$$

Säkulardeterminante führt auf:

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

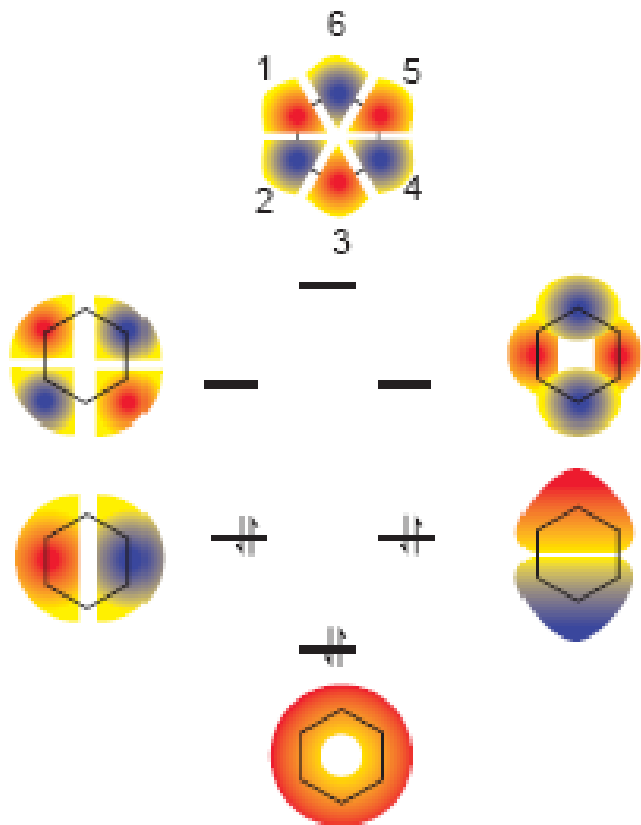
$$\epsilon_4 = \alpha - 1.618 \beta$$

$$\epsilon_3 = \alpha - 0.618 \beta$$

$$\epsilon_2 = \alpha + 0.618 \beta$$

$$\epsilon_1 = \alpha + 1.618 \beta$$

Benzol



$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix}$$

Säkulardeterminante führt auf:

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0$$

$$\epsilon_6 = \alpha - 2\beta$$

$$\epsilon_4 = \epsilon_5 = \alpha - \beta$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_3 = \alpha + \beta$$

$$\epsilon_1 = \alpha + 2\beta$$

Allgemeine Polyene C_nH_{n+2}

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix}$$

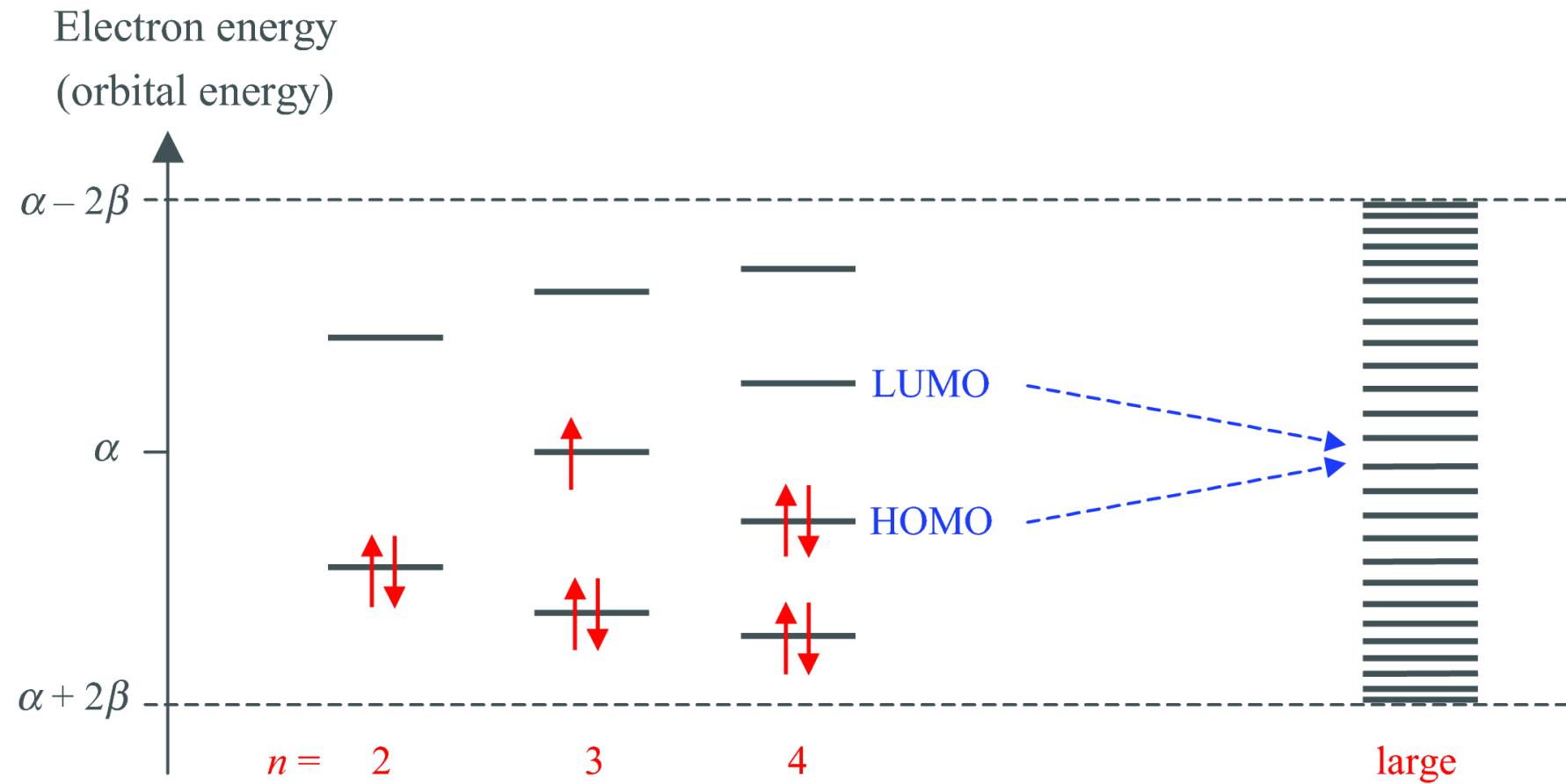
Eigenwerte:

$$\epsilon_i = \alpha - x_i\beta \quad x_i = -2\cos\frac{i\pi}{n+1} (i = 1, \dots, n)$$

Eigenvektoren:

$$c_{ik} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{ik\pi}{n+1}$$

Allgemeine Polyene C_nH_{n+2}

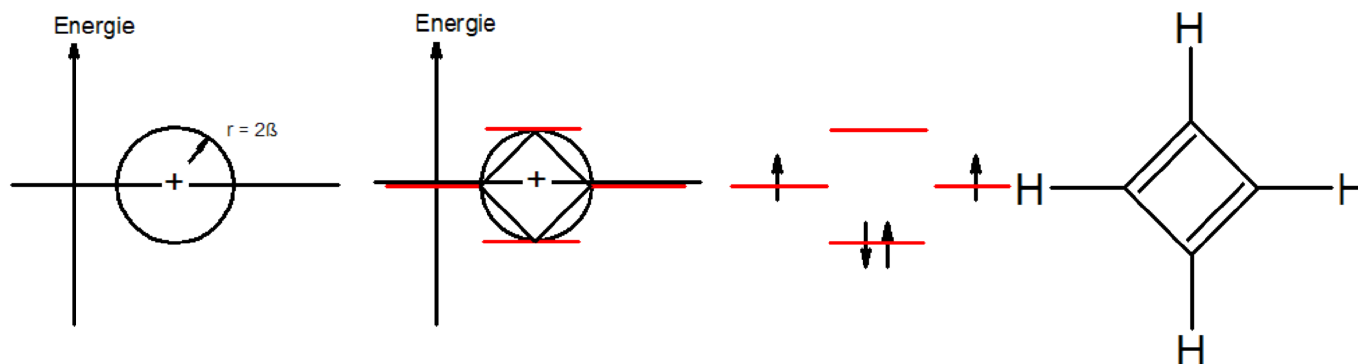


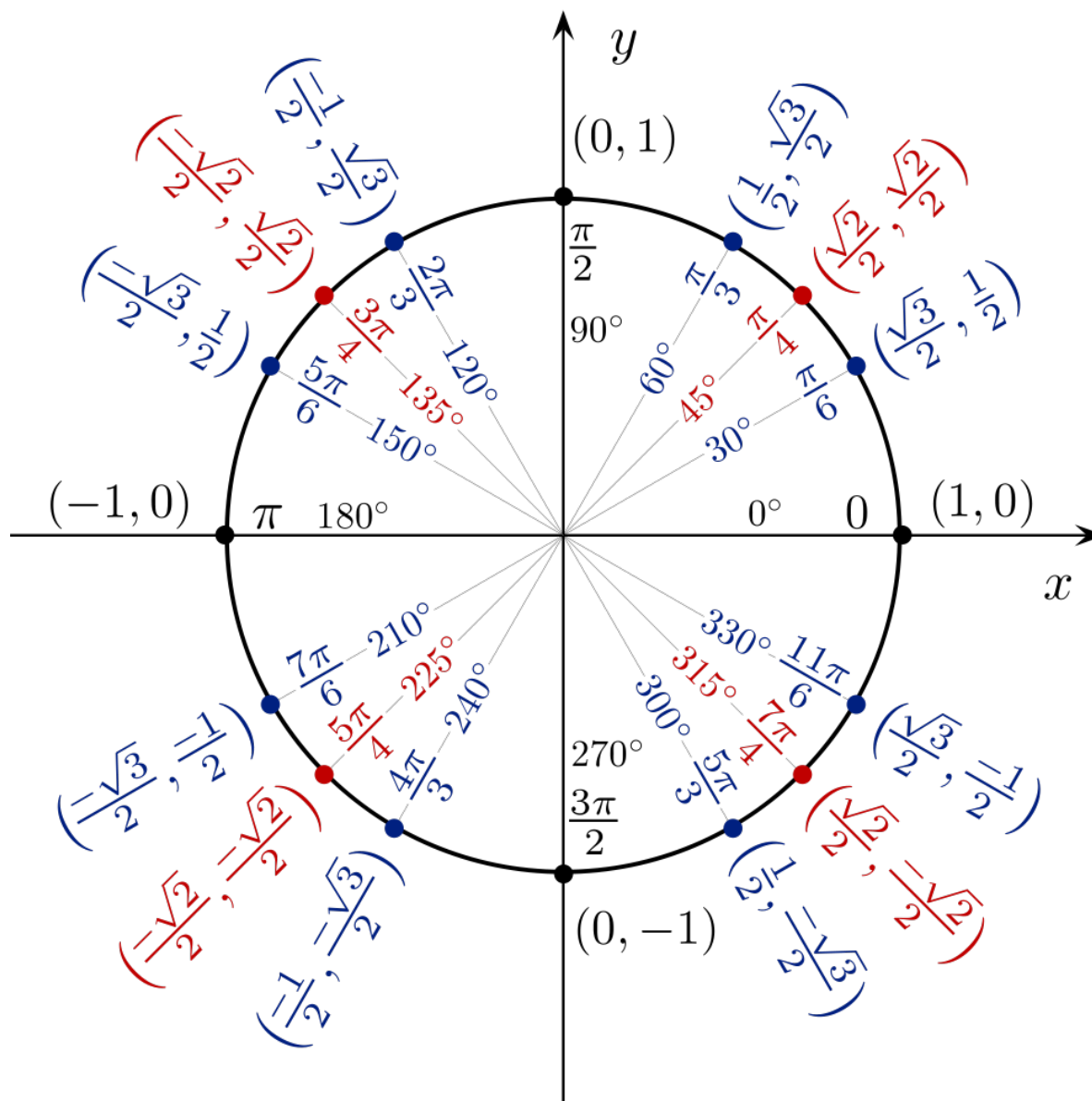
Allgemeine zyklische Polyene C_nH_n

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix}$$

Eigenwerte:

$$\epsilon_j = \alpha - x_j \beta \quad x_j = -2 \cos \frac{2j\pi}{n} (j = 0, \dots, n-1) \longrightarrow \text{Frost-Musulin-Kreis}$$





π -Elektronenenergie und Delokalisierungsenergie

- π -Elektronenenergie = Summe der Orbitalenergien $E_\pi = \sum_i b_i \epsilon_i$
(b_i = Besetzungszahl)
z.B. Butadien: $E_\pi = 2(\alpha + 1.618 \beta) + 2(\alpha + 0.618 \beta) = 4\alpha + 4.472 \beta$
- Delokalisierungsenergie $\Delta E_\pi = E_\pi - E_\pi^{\text{lok}}$, wobei E_π^{lok} die Energie eines Referenzsystems mit lokalisierten Doppelbindungen ist
z.B. Butadien: $\Delta E_\pi = 4\alpha + 4.472 \beta - (4\alpha + 4\beta) = 0.472 \beta$

Hückel-Regel (1930)

- Monozyklische, planare Moleküle mit $(4n + 2)$ π -Elektronen sind aromatisch
- diese “Hückel-Systeme” zeichnen sich durch eine besonders hohe Delokalisierungsenergie aus



Erich Hückel (1896-1980)