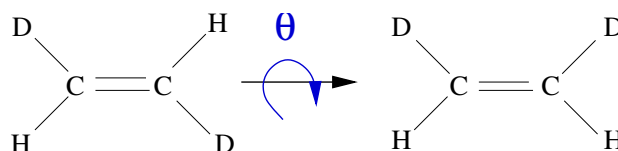


Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie I: Teil 2, Chemische Bindung (Modul A8)

Blatt 7

Aufgabe 15: *cis-trans-Isomerisierung von Ethylen.*

Man konstruiere ein Hückel-Korrelationsdiagramm (Orbitalenergien als Funktion des Verdrehungswinkels θ) für die cis-trans-Isomerisierung des 1,2-Dideuteroethylens:



Die gemessene Aktivierungsenergie ΔE_A beträgt 60 kcal/mol. Welchem β -Wert entspricht dies? Wie ändert sich die Geschwindigkeit der Reaktion, wenn sie nicht im Grundzustand, sondern im elektronisch angeregten Zustand abläuft?

(Das Resonanzintegral des Ethylens soll sich in Abhängigkeit vom Verdrehungswinkel θ nach $\beta(\theta) = \beta \cos(\theta)$ ändern.)

Aufgabe 17: *Cyclobutadien.*

- Verwenden Sie den analytischen Ausdruck (77) im Skript um die Hückel-eigenwerte von Cyclobutadien zu berechnen.
- Berechnen Sie die Resonanzenergie von Cyclobutadien und dem Cyclobutadienylkation.
- Verwenden Sie den analytischen Ausdruck (78) im Skript um die Hückel-eigenvektoren von Cyclobutadien zu berechnen. Zeichnen Sie diese schematisch. (Im Falle der zu den entarteten Energieniveaus gehörenden Eigenvektoren müssen Sie hierzu erst geeignete Linearkombinationen bilden um reelle Funktionen zu erzeugen.)

Aufgabe 18: *Graphische Auswertung.*

Bestimmen Sie die Hückeleigenwerte folgender Spezies mit Hilfe der in der Vorlesung vorgestellten graphischen Verfahren:

- (a) Cyclobutadien
- (b) Benzol
- (c) Butadien
- (d) Hexadien