

Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie für LA Chemie (Modul VM11)

Blatt 11

Aufgabe 29: *Hückelmatrizen.*

Stellen Sie die Hückelmatrizen für folgende Moleküle auf:

- (a) Butadienylkation
- (b) Cyclopropenylanion
- (c) Trimethylenmethylradikal ($\cdot \text{C}(\text{CH}_2)_3$)
- (d) Toluol
- (e) Naphtalin
- (f) 1,5-Hexadien

Aufgabe 30: *Lineare Polyene $C_N H_{N+2}$.*

Gegeben sei die Serie Ethylen (N=2), Butadien (N=4), Hexatrien (N=6) und Octatetraen (N=8).

- (a) Verwenden Sie die analytische Formel

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{N+1}\right) \quad ; \quad j = 1, \dots, N \quad (1)$$

um für alle Spezies sämtliche Eigenenergien zu berechnen.

- (b) Zeichnen Sie die jeweiligen Energieniveaudiagramme und deuten Sie die Elektronenbesetzung an.
- (c) Berechnen Sie für alle Spezies die Resonanzenergie pro Elektron und die HOMO-LUMO Energielücke, jeweils in Einheiten von β . Welche Trends beobachten Sie?
- (d) Berechnen Sie für Hexatrien mithilfe der analytischen Formel (114) aus dem Skript die Eigenvektoren des HOMO und des LUMO. Zeichnen Sie diese qualitativ.

Aufgabe 31: *Cyclobutadien.*

- (a) Stellen Sie die Hückelmatrix für (quadratisches) Cyclobutadien auf.
- (b) Verwenden Sie den analytischen Ausdruck (115) im Skript um die Hückeleigenwerte von Cyclobutadien zu berechnen.
- (c) Berechnen Sie die Resonanzenergie von Cyclobutadien und dem Cyclobutadienylkation.
- (d) Erwarten Sie, dass Cyclobutadien (oder eine substituierte Variante davon) ein quadratisches C-Gerüst hat oder nicht? Begründen Sie Ihre Aussage.

Aufgabe 32: *Graphische Auswertung.*

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

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