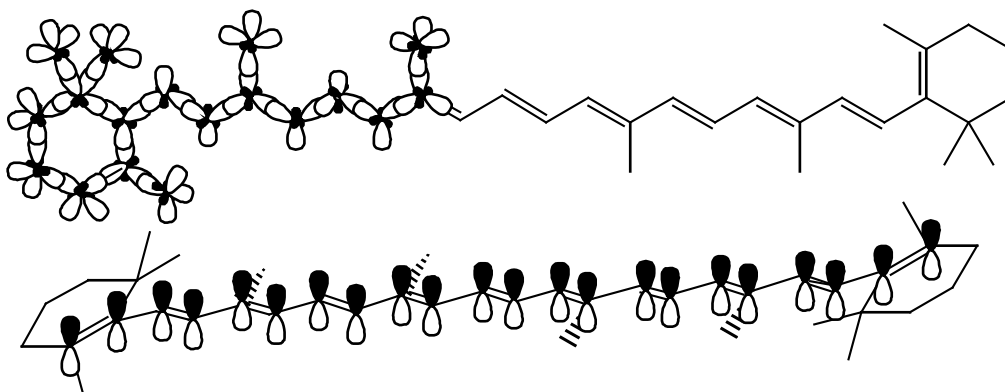


Kapitel 10: Polyene und Aromaten

Obwohl die LCAO-Methode (Linear-Combination-of-Atomic-Orbitals) auch nur wieder ein Modell ist, welches erst noch den gemessenen Befunden angepasst werden muss (weil fast beliebig viele Kombinationen möglich sind), beinhaltet sie doch einen wesentlichen und richtigen Aspekt: In Molekülen gibt es Molekülorbitale. Diese umspannen idealerweise das ganze Molekül und sind mit jeweils zwei Elektronen besetzt. Doch bereits bei einfachen Molekülen wurde vom Prinzip der Delokalisation abgewichen. Im Methan z.B. sind die sp^3 -Hybridorbitale lokalisiert. Bei spektroskopischen Messungen findet man aber keine lokalisierten Bindungselektronenpaare. Es hat sich jedoch gezeigt, dass es einfacher und übersichtlicher ist, das sogenannte σ -Gerüst (s-s und s-p Bindungen) aus lokalisierten Orbitalen aufzubauen. Viele spektroskopische Befunde lassen sich genügend gut erklären, wenn man nur das π -Gerüst zu Molekülorbitalen ausformuliert. Als Beispiel soll β -Carotin, ein grosses symmetrisches Polyen, betrachtet werden. Durch sp^2 und sp^3 -Hybridisierungen erhalten wir das σ -Gerüst mit 120° und 109.5° -Winkeln (oben, nur im linken Molekülteil gezeichnet). Auf jedem C-Atom verbleibt dann ein senkrecht stehendes p-Orbital (unten):



Die senkrecht stehenden p-Orbitale können nun linear kombiniert werden. Im zweiten Teil der Grafik 8 wird gezeigt, wie man das systematisch machen kann. Aus der Aufstellung wird ersichtlich, dass die Zahl der entstehenden MO's gleich der Zahl der beteiligten Atome ist. In unserem Fall zählt man 22 C-Atome, also erwarten wir 22 Molekülorbitale. Die tieferliegenden MO's besitzen mehr bindende als antibindende Kombinationen. Bei den MO's aus der oberen Hälfte ist es umgekehrt. Füllen wir das Energieniveauschema von β -Carotin mit Elektronen auf, sieht das folgendermassen aus:

usw. Dargestellt sind die 13 energetisch tiefsten π -Orbitale von insgesamt 22. Weil jedes C-Atom noch ein zur Verfügung stehendes Elektron besitzt (drei sind für jeweils drei sp^2 -Hybridorbitale eingesetzt worden), können die ersten 11 MO's mit je einem Elektronenpaar besetzt werden. Das erste besitzt nur bindende Kombinationen von p-Orbitalen, also: bbbb....bbb. Aus Grafik 8 kann abgeleitet werden, dass das oberste MO der unteren Hälfte (hier das 11. Von 22) bei gerader MO-Zahl noch eine bindende Kombination mehr besitzt im Vergleich mit den antibindenden: baba....bab. Aus Grafik 8 würde man zwar bbbb....aaa herleiten, man kann sich aber vorstellen, dass die elektrostatische Abstoßung zwischen den Elektronen zu einer bestmöglichen symmetrischen Verteilung der bindenden und antibindenden Kombinationen führt. Energetisch sind die beiden gleichwertig. In β -Carotin sind also alle bindenden MO's voll besetzt. Das oberste besetzte MO wird HOMO (highest occupied molecular orbital) genannt. Das folgende erste unbesetzte ist ein LUMO (lowest unoccupied molecular orbital): abab....aba.

Weil die Linearkombinationen zu MO's lückenlos über die 22 C-Atome gemacht werden kann, erstrecken sich auch alle MO's über die 22 Atome. Die Elektronen bewegen sich frei über die 22 C-Atome, sie gehören zu einem konjugierten π -System aus 11 bindenden π -Orbitalen unterschiedlicher Energie.

Fragen zu Kapitel 10

1. Wo in β -Carotin befinden sich sp^3 -hybridisierte Orbitale?
2. Was gibt die Skelettformel oder die Valenzstrichformel richtig wieder, was falsch?
3. Elektronen lassen sich anregen, d.h. sie springen unter Energieaufnahme in ein darüberliegendes Orbital, welches nicht voll besetzt ist. Wie fest (qualitativ) sinkt die Bindungskraft des π -Systems, wenn ein Elektron vom 11. ins 12. Orbital angehoben würde?
4. Aromaten besitzen ringförmige π -Systeme. Benzol besitzt 6 Ring-C-Atome. Welche Hybridorbitale werden in Benzol benötigt.
5. Arbeiten Sie mit Grafik 8. Überlegen Sie sich welche Folgen es hat, wenn man zu sechs Linearkombinationen aus sechs p-Orbitalen noch je ein p-Orbital addiert, welches jeweils identisch mit dem ersten p-Orbital ist (in Benzol überlappt das sechste wieder mit dem ersten.) Wie gross wird die Zahl der energetisch unterscheidbaren MO's?
6. Zeichnen Sie die π -Elektronenwolke des bbbbbb-MO's in Benzol.

Antworten zu Kapitel 10

1. sp^3 -Hybridorbitale werden benötigt, um Tetraederwinkel zu konstruieren. Solche kommen in Carotin im Ring vor (wo keine Doppelbindungen sind), bei den Methylgruppen im Ring und bei den Methylgruppen in der Kette.
2. Richtig: Verknüpfung der Atome, Bindungswinkel (teilweise), Anzahl Valenzorbitale.
Falsch: Elektronen der Doppelbindungen können nicht bestimmten Bindungen zugeordnet werden, sie sind delokalisiert.
3. Vgl. Grafik 8: Das unterste MO hat nur bindende Überlappungen, und zwar 21 (zwischen 22 Atomen): bbbbbbbbbbbbbbbbbbbb. Das nächsthöhere hat noch 20 b und 1 a, das dritte 19 b und 2a. Das elfte besitzt 11 b und 10 a (eine bindende Überlappung Überschuss). Das zwölfte 10 b und 11 a (eine antibindende Überlappung Überschuss). Gesamthaft gesehen ist das 11. MO gleich stark bindend wie das 12. abstossend. Wechselt ein Elektron vom 11. ins 12., dann bindet das 11. nur noch halb so stark, das 12. stösst aber nun zur Hälfte ab. Die beiden halbbesetzten Orbitale kompensieren sich in ihrer Wirkung. Die Bindung schwächt sich um die Bindungskraft des 11. MO's.
4. Wie immer wenn 120° -Winkel benötigt werden, findet eine sp^2 -Hybridisierung statt (vgl. Kapitel 9). Die Überlappungen dieser Hybridorbitale bilden in Benzol (1a) das σ -Gerüst: (1b)
5. Wenn das erste p-Orbital hinter dem sechsten in gleicher Stellung angehängt wird, ergeben sich folgende Überlappungen: 1. bbbbbbb, 2. bbbbaa, 3. bbbaab, 4. bbaaaa, 5. baaaab, 6. aaaaaa. Die 2. Und 3. Kombination sind energetisch gleichwertig, ebenfalls die 4. und 5. Aus Symmetriegründen sieht das Energieniveauschema folgendermassen aus: $\rightarrow 2)$
6. Das π -MO erzeugt Elektronendichten über und unter dem Ring: 3)

