Computer practikum QCB III, Opdracht 10

16 juni 2005

10 Ringsluiting butadieen

Deze opgave sluit aan bij Opgave 22 van het werkcollege. De uitleg is daar gegeven. We maken nu hetzelfde correlatie-diagram door de MO energieën kwantitatief te berekenen.

Omdat het met Gaussview niet eenvoudig is om een molecuul zo nauwkeurig te tekenen dat het precies een bepaalde symmetrie heeft zijn de jobs voor butadieen en cyclobuteen gegeven in `I:\CURSUS\JOBS` (met `I` disk `I:\\STUT\GAUSSIAN`, zie de aanwijzingen voor het starten van GAUSSIAN). Het is het eenvoudigst om de jobs voor de STO-3G basis te gebruiken.

Opgave 10.1 *Tel het aantal electronen, het totale aantal bezette orbitalen, het aantal $1s_C$ atomic-core orbitalen, het aantal σ-frame orbitalen en het aantal π orbitalen in zowel butadieen als cyclobuteen.*

Opgave 10.2 *Voer de gegeven job voor butadieen uit. Zoek in de uitvoer de symmetrie van de orbitals op: let op, ook de symmetrie van de initial guess staat in de uitvoer, deze klopt niet noodzakelijkerwijs met het eindresultaat. Kijk eerst naar de coördinaten van de atomen om te zien in welk vlak het molecuul ligt en te bepalen welke MOs de π-orbitalen zijn. Vul in het correlatie diagram de symmetrie van alle bezette en van de overige π-orbitalen in.*

Opgave 10.3 *Begin opnieuw met de gegeven butadieen job, maar "con-roteer"met GaussView over een hoek van 10°. Je kunt dit doen met de "dihedral angle" knop. Met "move-group"kun je de twee H-atomen in de $=CH_2$ groep tegelijk draaien. Controleer voordat je de job start met "edit" de nieuwe invoer: soms zijn equivalente hoeken door GaussView niet tot alle cijfers achter de comma gelijk gehouden - Gaussian ziet dan niet meer dat er symmetrie in het molecuul is. Welke symmetrie blijft er over na draaien?*

Opgave 10.4 *Voer nu de gegeven job voor cyclobuteen uit. Zoek weer de symmetrie van de relevante orbitalen op, d.w.z. van de π-orbitalen en van de bonding en antibonding MOs op de σ-binding tussen de C-atomen die niet* *betrokken zijn bij de* π*-binding. Vul in het correlatie-diagram de symmetrie van al deze orbitalen in.*

Opgave 10.5 *"Con-roteer"nu ook cyclobuteen en maak het het correlatie-diagram voor het con-roterende reactiepad af. Voor het roteren in cyclobuteen moet je alle vier de H-atomen apart roteren omdat GaussView geen* CH_2 *groepen meer herkent.*

Opgave 10.6 *Onderzoek op analoge wijze het dis-roterende reactiepad.*

Opgave 10.7 *Welke rotatie heeft volgens dit correlatie-diagram de laagste barriere?*