

Toegepaste Quantumchemie NWI-MOL106

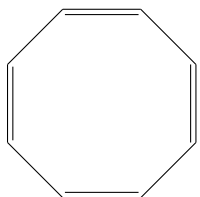
Prof. G. C. Groenenboom en Prof. F. M. Bickelhaupt, HG00.068/HG00.310,
8:30-11:30/12:30, 28 okt 2015

Vraag 1: Lewis zuren en basen en HSAB theorie

Volgens de HSAB theorie zijn kleine atomen of moleculen hardere zuren c.q. basen dan grotere atomen of moleculen. De absolute “hardness” van een zuur of base correleert met het verschil tussen de energie van de LUMO en de HOMO.

- 1a. Met welk quantummechanisch model kun je aannemelijk maken dat kleinere atomen en moleculen harder zijn dan grotere atomen en moleculen?
- 1b. Wat maakt de binding tussen harde zuren en harde basen sterk?
- 1c. Wat maakt de binding tussen zachte zuren en zachte basen sterk?

Vraag 2: Aromaticiteit

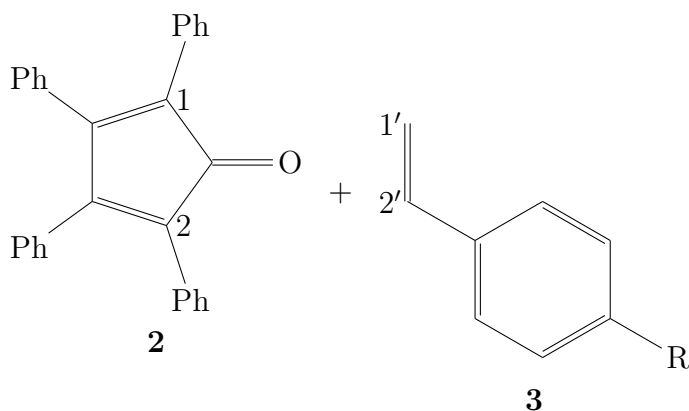


1

Volgens de Woodward-Hoffmann regels is een cyclisch, geconjugeerd systeem aromatisch als het $4n + 2$ π -elektronen heeft.

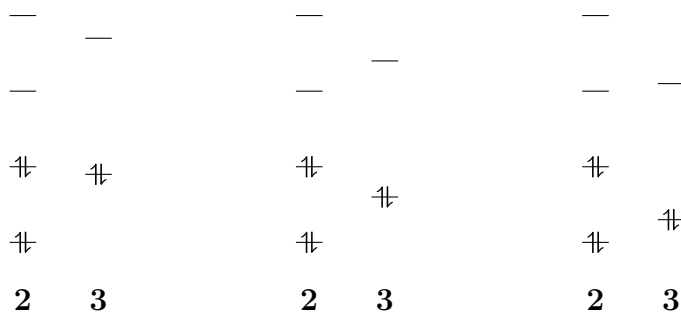
- 2a. Hoeveel π -elektronen heeft 1,3,5-cyclooctatrien-7-yne (**1**)?
- 2b. Als je het aantal π elektronen uit onderdeel **a** invult in de gegeven Woodward-Hoffmann regel is het resultaat niet in overeenstemming met het experiment. Hoe komt dat?

Vraag 3: Substituent effecten in Diels-Alder reaction



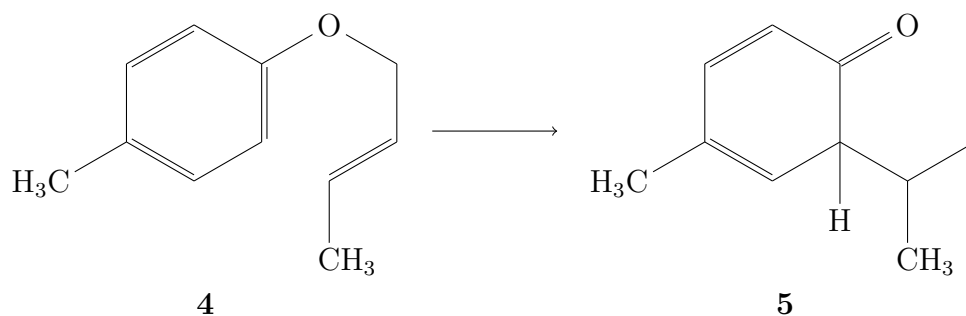
In de Diels-Alder reactie van tetracyclone **2** met styreen **3** ($R=H$) worden twee nieuwe σ -bindingen gevormd, $C_1-C_{1'}$ en $C_2-C_{2'}$. De reactie wordt versneld door zowel de substituent $-R=-NO_2$ als door $-R=-OCH_3$.

In de volgende drie MO schemas staan iedere keer links de MOs van **2** en rechts die van **3**.



- 3a.** Welke van de drie MO diagrammen zou het substituent effect kunnen verklaren? Leg uit.
- 3b.** Wat verwacht je voor de reactie-snelheid als de vier phenyl groepen in **2** worden vervangen door H atomen?

Vraag 4: Claisen rearrangement



De omzetting van **4** naar **5** is de eerste stap in een zogenaamde Claisen rearrangement - een [3,3] sigmatrope rearrangement.

- 4a.** Geef de structuur of de structuren waaraan je een Hückel berekening zou moeten uitvoeren om te begrijpen of deze reactie thermisch langzaam of snel zal verlopen.
- 4b.** Hoeveel orbitalen en hoeveel π -elektronen zijn er in deze berekening?
- 4c.** Leg uit hoe je aan het resultaat van de Hückel kunt zien of de reactie verloopt.

Vraag 5: Ionisatie energie in Hückel benadering

Een Hückel berekening aan 1,3-butadien geeft het volgende MO schema:

$$— \quad \epsilon_1 = \alpha - 1.6\beta$$

$$— \quad \epsilon_2 = \alpha - 0.6\beta$$

$$\nmid \quad \epsilon_2 = \alpha + 0.6\beta$$

$$\nmid \quad \epsilon_2 = \alpha + 1.6\beta$$

De excitatie energie van de eerste aangeslagen toestand is 4 eV and the ionisation energy is 10 eV.

- 5a.** Bepaal de waarden van de atomaire energie α en de resonantie-intergraal β die in overeenstemming is met de gegeven excitatie- en ionisatie-energie

De dubbele ionisatie energie E_{DI} is de energie nodig om twee elektronen uit het molecuul te verwijderen:

- 5b.** Wat is E_{DI} van 1,3-butadien volgens Hückel theorie?
- 5c.** De op deze manier bepaalde dubbele-ionisatie energie zal niet exact kloppen met het experiment. Verwacht je dat de gevonden waarde te hoog of te laag zal zijn? Leg uit waarom.

Vraag 6: Lange-afstands wisselwerking

De lange-afstandswisselwerking (long range interaction) tussen moleculen A en B op afstand R , in eerste orde storingsrekening, wordt gegeven door

$$V^{(1)} = \frac{Q_A Q_B}{R} + \frac{1}{R^2} [(\mathbf{e}_R \cdot \boldsymbol{\mu}_A) Q_B - (\mathbf{e}_R \cdot \boldsymbol{\mu}_B) Q_A] + \frac{2}{R^3} [\Theta_A Q_B + Q_A \Theta_B] - \frac{1}{R^3} \boldsymbol{\mu}_A \cdot \mathbf{T} \boldsymbol{\mu}_B,$$

waarbij Q_X de lading, $\boldsymbol{\mu}_X$ het dipoolmoment, en Θ_X het quadrupole moment is van molecuul $X = A, B$. Verder is $\mathbf{e}_R$ is de eenheidsvector in de richting van de vector $\mathbf{R}$ van het massamiddelpunt van A naar dat van B en $\mathbf{T}$ een tweede-rangs tensor. In tweede-orde storingsrekening komt daar bij

$$V^{(2)} = \frac{1}{R^6} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{\substack{j=0 \\ (i,j) \neq (0,0)}}^{\infty} \frac{|\langle \phi_0^A \phi_0^B | \hat{\boldsymbol{\mu}}_A \cdot \mathbf{T} \hat{\boldsymbol{\mu}}_B | \phi_i^A \phi_j^B \rangle|^2}{\epsilon_0^A + \epsilon_0^B - (\epsilon_i^A + \epsilon_j^B)},$$

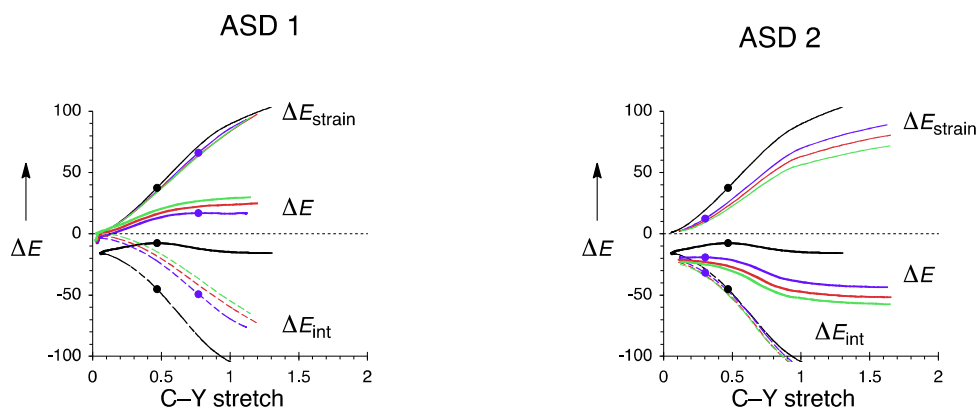
waarbij ϕ_i^X en ϵ_i^X de ongestoorde golf functies en energieën zijn van molecuul $X = A, B$. Beschouw de volgende complexen:

1. He + Ne
 2. HCl + H₂O
 3. Ar + Xe
 4. OH⁻ + N₂
- 6a.** Geef van ieder complex de macht n van de belangrijkste lange-afstandswisselwerking $\sim R^{-n}$.
- 6b.** Welke interactie is het sterkste voor grote R , He+Ne of Ar+Xe ?

Vraag 8: Binding en Reactiviteit TQC 2015

In het college hebben we het activation strain model (ASM) en de bijbehorende activation strain diagrammen (ASD) besproken voor het geval van een katalysator complex dat een C–X binding activeert door middel van oxidatieve additie. Het ASM kun je ook gebruiken om S_N2 reacties te begrijpen waarbij het substraat met de C–X binding niet door een katalysator complex maar door een nucleofiel aangevallen wordt.

Hieronder tref je twee activation strain diagrammen aan (ASD 1 en ASD 2) voor de S_N2 reacties $X^- + CH_3Y \rightarrow XCH_3 + Y^-$ waarbij X en Y halogeen atomen zijn. The energie ΔE van het reactiesysteem wordt in kcal/mol gegeven en de reactiecoördinaat (C–Y stretch ofwel uitrekking ten opzichte van het geïsoleerde substraat) in Å. Elk ASD correspondeert met een reeks van vier S_N2 reactiesystemen. Verder wordt gegeven dat polairdere koolstof–halogeen bindingen sterker zijn en dat de sterkte waarmee een halogenide HOMO (dat wil zeggen de valentie np atoom-orbitaal) elektronen kan doneren afneemt voor zwaardere halogenide anionen.



(a) Welke van de volgende beweringen is correct:

- A:** ASD 1 toont de situatie voor de halogeniden F^- , Cl^- , Br^- en I^- die met CH_3F reageren, terwijl ASD 2 de situatie toont voor F^- , Cl^- , Br^- en I^- die met CH_3Br reageren.
- B:** ASD 1 toont de situatie voor de halogeniden F^- , Cl^- , Br^- en I^- die met CH_3F reageren, terwijl ASD 2 de situatie toont voor F^- dat reageert met CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br en CH_3I .
- C:** ASD 1 toont de situatie voor het halogenide F^- dat reageert met CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br en CH_3I , terwijl ASD 2 de situatie toont voor de halogeniden F^- , Cl^- , Br^- en I^- die met CH_3F reageren.
- D:** ASD 1 toont de situatie voor het halogenide I^- dat reageert met CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br en CH_3I , terwijl ASD 2 de situatie toont voor F^- dat reageert met CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br en CH_3I .

(b) Beargumenteer je antwoord in termen van wat je voor de verschillende reeksen modelreacties verwacht voor de trend in strain curves en interactie curven en waarom je dat verwacht. Waarom is de door jou als correct aangewezen bewering juist en waarom zijn de andere drie niet juist?