Chemische binding II, Opdracht 4

12 november 2003

4 Hückel benadering, ringopening butadieen

Opgave 4.1 *Bereken met de Hückel benadering de delocalisatie-energie van etheen, 1,3-butadieen en 1,3,5-hexatrieen. Geef de energie in termen van het diagonaal element* α *en de resonantie integraal* $\beta(< 0)$. *Maak ook MO-diagrammen en schets de orbitals. Voer de berekening eerst uit zonder gebruik te maken van symmetrie, en daarna met gebruikmaking van symmetrie en controleer zowel energieën als orbitals.*

Opgave 4.2 *Doe hetzelfde voor 1,3-cyclobutadieen en benzeen en bepaal of deze moleculen al dan niet aromatisch zijn.*

De volgende opgaven gaan over de vorming van 1,3-butadieen door de con-roterende dan wel dis-roterende ringopening van cyclobuteen. Eigenlijk zouden we hiervoor de transition-states voor beide mogelijkheden moeten zoeken. Dat gaat echter net iets te ver voor dit practicum. Daarom zullen we ons beperken tot het maken van een *correlatie*-diagram voor de MOs. Een correlatie-diagram is een sterk vereenvoudigd Walsch-diagram. De orbital-energiën van alle bezette en een paar virtuele orbitals van zowel reactant (cyclobuteen) als product (butadieen) zijn aangegeven, gesorteerd met de laagste energie onderaan. Vervolgens worden MOs met dezelfde symmetrie verbonden, waarbij je met de laagste energie begint. Begin en eindtoestand hebben C_{2v} symmetrie. Bij het maken van een correlatie diagram mag je echter alleen gebruik maken van de symmetrie die voor het hele reactie-pad aanwezig is. Het is het handigste om de MOs van cyclobuteen in het midden van het diagram te tekenen, zodat je aan de linkerkant het correlatie-diagram voor de dis-roterende en aan de rechterkant het correlatie-diagram voor de con-roterende ringopening kunt tekenen.

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 gegegen in `I:\CURSUS\JOBS` (met `I` disk `I:\\STUT\GAUSSIAN`).

Opgave 4.3 *Tel het aantal electronen, totaal aantal bezette orbitalen, het aantal $1s_C$ atomic-core orbitalen en aantal σ-frame orbitalen en het aantal π orbitalen in zowel cyclobuteen als butadieen.*

Opgave 4.4 *Bepaal de C_{2v} irrep-labels van alle π orbitalen in butadieen (neem het σ_v spiegelvlak loodrecht op het vlak van het molecuul).*

Opgave 4.5 *Voer de gegeven job voor butadieen uit. Zoek in de uitvoer de symmetrie van de orbitals op: let op, ook de symmetrie van de inital guess staat in de uitvoer, deze klopt niet noodzakelijkerwijs met het eindresultaat. Vul in het correlatie diagram de symmetrie van alle bezette en alle π-orbitalen in.*

Opgave 4.6 *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 4.7 *"con-roteer"nu ook cyclobuteen en maak het het correlatie diagram voor het conroterende 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 4.8 *Onderzoek op analoge wijze het disroterende reactiepad.*

Opgave 4.9 *Welke rotatie heeft volgens dit correlatie-diagram de laagste barriere? Klopt dit met de regels van Woodward en Hoffmann?*

- Karaktertabel voor C_s (spiegelvlak)

	E	σ
A'	1	1
A''	1	-1

- Karaktertabel voor C_2 (2-tallige rotatie-as)

	E	C_2
A	1	1
B	1	-1

- Karaktertabel voor C_{2v}

	E	C_2	σ_v	σ'_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1