

Tentamen QCB 3

29 augustus 2005, 14:00-17:00 uur, A. van der Avoird

Vraagstuk 1

Het B atoom heeft grondtoestand $1s^2 2s^2 2p$ en het H atoom grondtoestand $1s$, dus het molecuul BH heeft vier valentie-elektronen. Twee hiervan zitten in een bonding MO

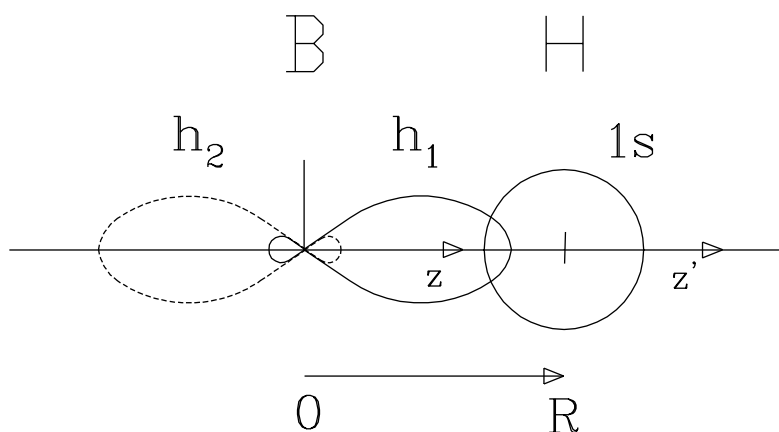
$$\chi = N(h_1 + 1s_H) \quad (1)$$

waarbij $1s_H$ de $1s$ orbital op het H atoom is en h_1 een hybride-orbital op het B atoom. De andere twee valentie-elektronen, de "lone pair" elektronen, zitten in een hybride-orbital h_2 op het B atoom. De genormeerde sp hybride orbitals h_1 en h_2 op het B atoom worden gegeven door

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_B + 2p_{zB}) \\ h_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_B - 2p_{zB}) \end{aligned} \quad (2)$$

waarbij $2s_B$ en $2p_{zB}$ de valentie-orbitals van het B atoom zijn. Ook alle atomaire orbitals zijn genormeerd.

De afstand tussen de kernen van B en H is R , het B atoom ligt in de oorsprong en het H atoom op de z -as, zie tekening.



De volgende één-elektron integralen zijn gegeven:

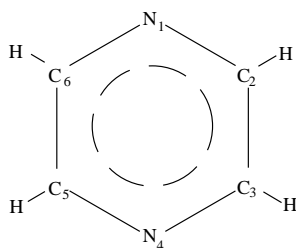
$$\text{Overlap integralen } \langle 2s_B | 1s_H \rangle = S_1 \text{ en } \langle 2p_{zB} | 1s_H \rangle = S_2$$

$$\text{Dipool integralen } \langle 2s_B | z | 2p_{zB} \rangle = 1, \quad \langle 2s_B | z | 1s_H \rangle = \mu_1, \quad \langle 2p_{zB} | z | 1s_H \rangle = \mu_2$$

Voor de integraal $\langle 1s_H | z | 1s_H \rangle$ is het handig om de coördinaten-transformatie $z = z' + R$ toe te passen.

- 1a. Schrijf een genormeerde twee-elektron baangolffunctie op voor de twee “lone pair” elektronen die in de hybride orbital h_2 zitten.
- 1b. Bereken het dipoolmoment van deze “lone pair” elektronen (ten opzichte van de oorsprong op de B-kern).
- 1c. Bereken de normeringsconstante N van de bonding MO χ in vergelijking (1).
- 1d. De twee bindingselektronen zitten in een twee-elektron golffunctie $\chi(1)\chi(2)$. Bereken het dipoolmoment van deze twee bindingselektronen (ten opzichte van de oorsprong op de B-kern).

Vraagstuk 2



Voor de π -elektronen in pyrazine (zie figuur) kunnen we met de $2p_z$ orbitals op de C en N atomen een Hückel model maken analoog aan het Hückel model voor benzeen. Daarvoor definiëren we de atomaire integralen

$$\begin{aligned}\langle 2p_{z,C} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,C} \rangle &= \alpha \\ \langle 2p_{z,N} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,N} \rangle &= \alpha_N\end{aligned}$$

en de resonantie integralen

$$\begin{aligned}\langle 2p_{z,C_i} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,C_j} \rangle &= \beta, \text{ als } C_i \text{ en } C_j \text{ naaste buren zijn} \\ \langle 2p_{z,C_i} | \hat{h}_{\text{eff}} | 2p_{z,N_j} \rangle &= \beta_{CN}, \text{ als } C_i \text{ en } N_j \text{ naaste buren zijn}\end{aligned}$$

Verder maken we de gebruikelijke aannamen dat de overige resonantie-integralen nul zijn, de overlap tussen verschillende orbitals verwaarloosd mag worden en dat de $2p_z$ orbitals genormeerd zijn.

2a. Schrijf de Hückel matrix op voor pyrazine (op papier).

2b. Om de MO-energieën uit te kunnen drukken in α en β is verder gegeven

$$\begin{aligned}\alpha_N &= \alpha + 0.75\beta \\ \beta_{CN} &= 0.8\beta\end{aligned}$$

Bereken de energieën met MATLAB. Stel $\alpha = 0$ en $\beta = 1$. De MO-energieën zijn dan gelijk aan $\epsilon_i = \alpha + x_i\beta$, waarbij x_i de eigenwaarden van de H-matrix zijn.

2c. Geef de MO-coëfficiënten van de laagste drie MOs (twee significante cijfers is voldoende).

2d. Het molecuul ligt in het xy -vlak met de x as door de atomen N_1 en N_4 . De symmetriegroep van pyrazine is D_{2h} . De karaktertabel van deze groep is:

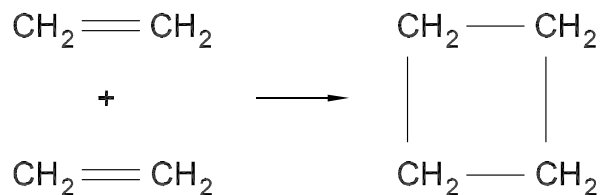
D_{2h}	E	C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}	i
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_{1g}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{1u}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

Bepaal de symmetrie-labels van de MO's uit opgave **2c**.

Hint: het is voldoende om alleen de spiegelvlakken te gebruiken.

Vraagstuk 3

We hebben SCF berekeningen uitgevoerd met het programma GAUSSIAN voor het molecuul etheen, C_2H_4 , en voor de ringsluitingsreactie van twee etheen moleculen tot cyclobutaan.



De resultaten hiervan kunnen worden bekeken in de *.log files die zijn te downloaden vanaf de web pagina. In deze opgave worden een aantal korte vragen over deze berekeningen gesteld.

Voor etheen, kijk in de output ETHEEN.LOG en gebruik eventueel etheen.chk en beantwoord de volgende vragen:

- 3a.** Bekijk de coördinaten van de atomen. In welk vlak ligt het molecuul? Op welke as liggen de C atomen?
- 3b.** Welke symmetriegroep heeft dit molecuul?
- 3c.** Welke MO is de bonding π -MO, en welke MO de antibonding π -MO? Wat zijn de energieën van deze MO's? Wat is de symmetrie van de bonding π -MO en wat is de symmetrie van de antibonding π -MO?

Bij de ringsluiting van twee etheen moleculen tot cyclobutaan worden gelijktijdig de twee π bindingen van de etheen moleculen verbroken en worden twee nieuwe σ bindingen gevormd tussen het eerste C atoom van molecuul 1 en het eerste C atoom van molecuul 2 en tussen het tweede C atoom van molecuul 1 en het tweede C atoom van molecuul 2, zie tekening.

Kijk in de output ETHEEN2.LOG en gebruik eventueel het file etheen2.chk om de volgende vragen te beantwoorden.

- 3d.** Bekijk de coördinaten van de atomen in het etheen dimeer. Zijn de twee etheen moleculen nog precies vlak?
- 3e.** De twee etheen moleculen liggen evenwijdig boven elkaar. Parallel aan welk vlak? Parallel aan welke as liggen de C atomen?
- 3f.** Welke symmetriegroep heeft het etheen dimeer?

- 3g.** Welke MO's van het dimeer corresponderen met de bonding π -MO's van de twee etheen moleculen?

Waaraan zie je dit?

Wat zijn de symmetrieën van deze bonding π -MO's?

Welke dimeer MO's corresponderen met de antibonding π -MO's van de etheen moleculen?

En wat zijn de symmetrieën van deze antibonding π -MO's?

- 3h.** Hoewel de symmetriegroep van het etheen dimeer (min of meer toevallig) dezelfde is als die van een vrij etheen molecuul, heeft elk van de etheen monomeren in het dimeer een lagere symmetrie dan een vrij etheen molecuul. Dit is een gevolg van de interactie met het andere monomeer. Waaraan kun je dit bijvoorbeeld zien in de MO's van opgave **3g**?

Bekijk nu ook CYCLOBUTAAN.LOG en eventueel cyclobutaan.chk.

- 3i.** Is de ringsluitingsreactie van twee etheen moleculen tot cyclobutaan exotherm of endotherm? Hoeveel?
- 3j.** De evenwichtstructuur van cyclobutaan heeft eigenlijk een viertallige rotatie-as (symmetriegroep D_{4h}). We hebben deze viertallig symmetrische structuur enigszins gewijzigd om dezelfde symmetriegroep te krijgen als het etheen dimeer. Waaraan kun je dit bijvoorbeeld zien?
- 3k.** Maak een correlatiediagram waarin tenminste alle bezette MO's van cyclobutaan en van het etheen dimeer verbonden zijn met bezette of lege MO's van dezelfde symmetrie van het andere systeem. Geef duidelijk aan wat de symmetrieën zijn van de MO's en welke MO's bezet zijn in elk van de twee systemen.
- 3l.** Verwacht je, volgens de Woodward-Hoffmann regels, dat deze ringsluitingsreactie een overgangstoestand met een energiebarrière heeft? Leg uit waarom (niet).