Werkcollege Chemische Binding

16 juni 2005

Opgave 22, Ringsluiting van *cis*-butadieen

De volgende opgave gaat over de vorming van cyclobuteen door de con-roterende danwel dis-roterende ringsluiting van *cis*-1,3-butadieen. Eigenlijk zouden we hiervoor de transition-states voor beide mogelijkheden moeten zoeken. Iets dergelijks wordt gevraagd in Opdracht 11 van het computerpracticum. Daarom zullen we ons hier beperken tot het maken van een *correlatie*-diagram voor de MOs en proberen kwalitatief iets te zeggen over de energie van de transition-state.

Begintoestand (*cis*-butadieen) en eindtoestand (cyclobuteen) hebben beide C_{2v} symmetrie. Langs het reactiepad is er lagere symmetrie. Voor het con-roterend proces houden we C_2 (2-tallige rotatie) symmetrie langs het hele pad, voor het dis-roterend proces is dat C_s symmetrie (alleen spiegeling). Eerst gaan we na wat de symmetrieën zijn van de betrokken MOs in begin- en eindtoestand, dan volgen we deze MOs tijdens het reactiepad van lagere symmetrie en proberen een kwalitatief correlatie-diagram te maken.

In een correlatiediagram worden de orbital-energiën van de relevante bezette en virtuele MOs van zowel reactant (butadieen) als product (cyclobuteen) schematisch getekend, gesorteerd op energie met de laagste energie onderaan. Vervolgens worden MOs met dezelfde symmetrie verbonden, waarbij je met de laagste energie begint. Bij het maken van een correlatie diagram mag je echter alleen gebruik maken van de symmetrie die voor het hele reactiepad aanwezig is. Het is het handigst om de MOs van butadieen 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 ringsluiting kunt tekenen. In Opdracht 10 van het computerpracticum zullen we de energieën van deze MOs langs het reactiepad kwantitatief berekenen.

Als we dit MO-correlatiediagram hebben, wordt nagegaan welke van de MOs bezet zijn in begin- en eindtoestand en proberen we af te lezen uit het diagram voor welk proces (con- of disroterend) de reactie de laagste energie-barrière heeft.

Opgave 22.1 Bepaal de C_{2v} irrep-labels van de vier π MOs in *cis*-butadieen (neem het σ_v spiegelvlak loodrecht op het vlak van het molecuul).

De π MOs van cyclobuteen worden gevormd doordat de twee buitenste C-atomen van butadieen zich van het geconjugeerde π systeem afzonderen, waardoor alleen nog de $2p_z$ AOs van de twee binnenste C-atomen π MOs vormen. We nemen hierbij aan dat zowel butadieen als cyclobuteen in het xy-vlak liggen, De $2p_z$ AOs van de buitenste C-atomen vormen een σ binding tussen deze C-atomen via een con- of dis-roterend proces waarbij het molecuul niet meer vlak is en een lagere symmetrie heeft (respectievelijk C_2 en C_s). Deze nieuwe σ binding tussen de buitenste C-atomen sluit de ring.

Opgave 22.2 Bepaal de C_{2v} irrep-labels van de π MOs in cyclobuteen en van de nieuw gevormde σ bonding en σ^* anti-bonding MO.

Opgave 22.3 Bepaal kwalitatief de volgorde van de π MO-energieën van butadieen (vergelijk de Hückel berekeningen uit Opdracht 7 van het practicum) en van de energieën van de π MOs en de nieuwe σ MOs van cyclobuteen. Neem hierbij aan dat een σ bonding MO sterker bindt dan een π bonding MO, en dat ook het antibonding effect voor de σ^* MO groter is dan voor de π^* MO.

Opgave 22.4 Maak een energieschema van de butadieen en cyclobuteen MOs uit opgave 22.3 en geef aan welke hiervan bezet zijn in beide moleculen.

Opgave 22.5 Maak nu het correlatie-diagram door de MOs van butadieen te verbinden met die van cyclobuteen via de con-roterende reactie met behoud van C_2 symmetrie en via de dis-roterende reactie met behoud van C_s symmetrie. Voor welk proces verwacht je de laagste reactiebarrière?

Opgave 22.6 Voer precies dezelfde stappen uit voor de ringsluiting van *cis*-hexatrieen tot cyclohexadieen, waarbij ook weer de twee buitenste C-atomen onttrokken worden aan het π systeem en een nieuwe σ binding vormen die de ring sluit. Voor welk proces verwacht je hier de laagste reactiebarrière?

- 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