5 UITWERKINGEN TENTAMEN

1. Moleculaire puntgroepen

Volg het recept.

(i) 1. Geen speciaal geval.

2. Geen C_n-as. Wel σ_v. Dus $\mathbf{C_s}$

(ii) 1. Geen speciaal geval.

2. Geen C_n-as. Geen σ_v. Geen i. Dus $\mathbf{C_1}$

(iii) 1. Geen speciaal geval.

2. Een C_2-as (loodrecht op de N-N binding).

3c. Een σ_h. Dus $\mathbf{C_{2h}}$

(iv) 1. Geen speciaal geval.

2. Een C_4-as (door Br en F).

3c. Geen σ_h. Wel 4 σ_v. Dus $\mathbf{C_{4v}}$

(v) 1. Geen speciaal geval.

2. Een C_2-as (door Br en F).

3c. Geen σ_h. Wel 2 σ_v. Dus $\mathbf{C_{2v}}$

(vi) 1. Geen speciaal geval.

2. Een C_2-as (door Cr, midden tussen beide Br en beide F-atomen).

3c. Geen σ_h. Wel 2 σ_v. Dus $\mathbf{C_{2v}}$

(vii) 1. Geen speciaal geval.

2. Geen C_n-as. Geen σ_v. Geen i. Dus $\mathbf{C_1}$

(viii) 1. Geen speciaal geval.

2. Een C_3-as.

3c. Geen σ_h. Geen σ_v. Dus $\mathbf{C_3}$

(ix) 1. Geen speciaal geval.

2. Een C_2-as (loodrecht op het vlak van het molecuul).

3c. Een σ_h. Dus $\mathbf{C_{2h}}$

(x) 1. Geen speciaal geval.

2. Een C_4-as (loodrecht op het vlak van het molecuul).

3b. Een σ_h. Dus $\mathbf{D_{4h}}$

2. Symmetrie-functies

a) Bekijk eerst hoe de functies in elkaar over gaan onder de operaties van de groep.

C_2 (z)	σ_v (xz)	σ_v' (yz)
$H_1(1s) \to +H_2(1s)$	$H_1(1s) \to +H_2(1s)$	$H_1(1s) \to +H_1(1s)$
$H_2(1s) \to +H_1(1s)$	$H_2(1s) \to +H_1(1s)$	$H_2(1s) \to +H_2(1s)$
$C_1(2s) \to +C_2(2s)$	$C_1(2s) \to +C_2(2s)$	$C_1(2s) \to +C_1(2s)$
$C_2(2s) \to +C_1(2s)$	$C_2(2s) \to +C_1(2s)$	$C_2(2s) \to +C_2(2s)$
$C_1(2p_x) \to -C_2(2p_x)$	$C_1(2p_x) \to +C_2(2p_x)$	$C_1(2p_x) \to -C_1(2p_x)$
$C_2(2p_x) \to -C_1(2p_x)$	$C_2(2p_x) \to +C_1(2p_x)$	$C_2(2p_x) \to -C_2(2p_x)$
$C_1(2p_y) \to -C_2(2p_y)$	$C_1(2p_y) \to -C_2(2p_y)$	$C_1(2p_y) \to +C_1(2p_y)$
$C_2(2p_y) \to -C_1(2p_y)$	$C_2(2p_y) \to -C_1(2p_y)$	$C_2(2p_y) \to +C_2(2p_y)$
$C_1(2p_z) \to +C_2(2p_z)$	$C_1(2p_z) \to +C_2(2p_z)$	$C_1(2p_z) \to +C_1(2p_z)$
$C_2(2p_z) \to +C_1(2p_z)$	$C_2(2p_z) \to +C_1(2p_z)$	$C_2(2p_z) \to +C_2(2p_z)$
$Cl_1(3p_x) \to -Cl_2(3p_x)$	$Cl_1(3p_x) \to +Cl_2(3p_x)$	$Cl_1(3p_x) \to -Cl_1(3p_x)$
$Cl_2(3p_x) \to -Cl_1(3p_x)$	$Cl_2(3p_x) \to +Cl_1(3p_x)$	$Cl_2(3p_x) \to -Cl_2(3p_x)$
$Cl_1(3p_y) \to -Cl_2(3p_y)$	$Cl_1(3p_y) \to -Cl_2(3p_y)$	$Cl_1(3p_y) \to +Cl_1(3p_y)$
$Cl_2(3p_y) \to -Cl_1(3p_y)$	$Cl_2(3p_y) \to -Cl_1(3p_y)$	$Cl_2(3p_y) \to +Cl_2(3p_y)$
$Cl_1(3p_z) \to +Cl_2(3p_z)$	$Cl_1(3p_z) \to +Cl_2(3p_z)$	$Cl_1(3p_z) \to +Cl_1(3p_z)$
$Cl_2(3p_z) \to +Cl_1(3p_z)$	$Cl_2(3p_z) \to +Cl_1(3p_z)$	$Cl_2(3p_z) \to +Cl_2(3p_z)$

We zien dat de functies steeds twee-aan-twee in elkaar transformeren en dat geen enkele functie onder alle operaties in plus of min zichzelf overgaat. De gevraagde symmetrie combinaties zijn dus steeds genormeerde plus en min-combinaties van twee gerelateerde functies. Gebruik de karaktertabel om ze te classificeren.

$\varphi_1 = 1/\sqrt{2}\,(1s_{H1} + 1s_{H2})$: - gaat onder alle operaties over in $+\varphi_1$
$\to$ behoort bij A_1 irrep.

$\varphi_2 = 1/\sqrt{2}\,(1s_{H1} - 1s_{H2})$: - gaat onder E en σ_v (xz) over in $+\varphi_1$
- gaat onder C_2 en σ_v' (yz) over in $-\varphi_1$
$\to$ behoort bij B_2 irrep.

Resterende functies :

Functie	irrep	Functie	irrep
$\varphi_3 = 1/\sqrt{2}\,(2s_{C1} + 2s_{C2})$	A_1	$\varphi_4 = 1/\sqrt{2}\,(2s_{C1} - 2s_{C2})$	B_2
$\varphi_5 = 1/\sqrt{2}\,(2px_{C1} + 2px_{C2})$	B_1	$\varphi_6 = 1/\sqrt{2}\,(2px_{C1} - 2px_{C2})$	A_2
$\varphi_7 = 1/\sqrt{2}\,(2py_{C1} + 2py_{C2})$	B_2	$\varphi_8 = 1/\sqrt{2}\,(2py_{C1} - 2py_{C2})$	A_1
$\varphi_9 = 1/\sqrt{2}\,(2pz_{C1} + 2pz_{C2})$	A_1	$\varphi_{10} = 1/\sqrt{2}\,(2pz_{C1} - 2pz_{C2})$	B_2
$\varphi_{11} = 1/\sqrt{2}\,(3px_{Cl1} + 3px_{Cl2})$	B_1	$\varphi_{12} = 1/\sqrt{2}\,(3px_{Cl1} - 3px_{Cl2})$	A_2
$\varphi_{13} = 1/\sqrt{2}\,(3py_{Cl1} + 3py_{Cl2})$	B_2	$\varphi_{14} = 1/\sqrt{2}\,(3py_{Cl1} - 3py_{Cl2})$	A_1
$\varphi_{15} = 1/\sqrt{2}\,(3pz_{Cl1} + 3pz_{Cl2})$	A_1	$\varphi_{16} = 1/\sqrt{2}\,(3pz_{Cl1} - 3pz_{Cl2})$	B_2

b) De functies x, y, en z hebben hetzelfde symmetrie-karakter als een hypothetische set p-orbitalen in het centrum van het molecuul.

C_2 (z)	σ_v (xz)	$\sigma_v{}'$ (yz)
$x \rightarrow -x$	$x \rightarrow +x$	$x \rightarrow -x$
$y \rightarrow -y$	$y \rightarrow -y$	$y \rightarrow +y$
$z \rightarrow +z$	$z \rightarrow +z$	$z \rightarrow +z$

Alleen z behoort tot de totaal-symmetrische irrep A_1. x behoort tot de irrep B_1 en y tot de irrep B_2. Het directe product van een integraal over de totaal symmetrische dichtheid en een operator van irrep Γ is $A1 \otimes \Gamma = \Gamma$, dus alleen als Γ zelf ook A_1 is is de integraal ongelijk 0. Er kan dus alleen een dipoolmoment in de z-richting zijn.

3. Hückel-theorie

a) Het is een even alternerende koolwaterstof dus we hoeven maar de helft van de eigenwaarden en functies te bepalen. Maak eerst symmetrie-combinaties door gebruik te maken van het spiegelvlak tussen C3-C4 en C2-C5. Net als in opgave 2a kunnen we eerst het transformatie karakter van de basis functies vast stellen.

σ
$\chi_1 \leftrightarrow \chi_6$
$\chi_2 \leftrightarrow \chi_5$
$\chi_3 \leftrightarrow \chi_4$

Maak nu de symmetrie-combinaties en karakteriseer ze als even of oneven onder σ (in feite zijn dit respectievelijk irrep B_1 en A_2 van C_{2v} als we wederom het molecuul in het yz-vlak plaatsen, deze naamgeving wordt echter niet gevraagd in deze opgave).

even	oneven
$\varphi_1 = 1/\sqrt{2}\,(\chi_1 + \chi_6)$	$\varphi_4 = 1/\sqrt{2}\,(\chi_1 - \chi_6)$
$\varphi_2 = 1/\sqrt{2}\,(\chi_2 + \chi_5)$	$\varphi_5 = 1/\sqrt{2}\,(\chi_2 - \chi_5)$
$\varphi_3 = 1/\sqrt{2}\,(\chi_3 + \chi_4)$	$\varphi_6 = 1/\sqrt{2}\,(\chi_3 - \chi_4)$

Bereken nu de matrix elementen van het even blok van de seculair matrix.

$h_{11} = 1/\sqrt{2}.\ 1/\sqrt{2} \int (\chi_1 + \chi_6)\ h\ (\chi_1 + \chi_6)\ d\tau = 1/2\ (\alpha + 0 + 0 + \alpha) = \alpha$
$h_{22} = 1/\sqrt{2}.\ 1/\sqrt{2} \int (\chi_2 + \chi_5)\ h\ (\chi_2 + \chi_5)\ d\tau = 1/2\ (\alpha + \beta + \beta + \alpha) = \alpha + \beta$
$h_{33} = 1/\sqrt{2}.\ 1/\sqrt{2} \int (\chi_3 + \chi_4)\ h\ (\chi_3 + \chi_4)\ d\tau = 1/2\ (\alpha + \beta + \beta + \alpha) = \alpha + \beta$
$h_{12} = 1/\sqrt{2}.\ 1/\sqrt{2} \int (\chi_1 + \chi_6)\ h\ (\chi_2 + \chi_5)\ d\tau = 1/2\ (\beta + 0 + 0 + \beta) = \beta$
$h_{13} = 1/\sqrt{2}.\ 1/\sqrt{2} \int (\chi_1 + \chi_6)\ h\ (\chi_3 + \chi_4)\ d\tau = 1/2\ (0 + 0 + 0 + 0) = 0$
$h_{23} = 1/\sqrt{2}.\ 1/\sqrt{2} \int (\chi_2 + \chi_5)\ h\ (\chi_3 + \chi_4)\ d\tau = 1/2\ (\beta + 0 + 0 + \beta) = \beta$

De seculair matrix in termen van x wordt :

$$\begin{matrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x+1 & 1 \\ 0 & 1 & x+1 \end{matrix}$$

Voor de oplossingen is de bijbehorende determinant 0, ontwikkelen naar de eerste rij levert :

$x\ .\ \{ (x+1)\ .\ (x+1) - 1.1 \} - 1\ .\ \{ 1.(x+1) - 1.0) \} = 0$
$x^3 + 2x^2 - x - 1 = 0$

Uitdelen van de gegeven oplossing (x= - 0.55) levert een kwadratische vergelijking

$(x^3 + 2x^2 - x - 1) / (x+0.55) = x^2 + 1.45\ x - 1.80 = 0$

Met de abc-formule geeft dit (x = 0.80) en (x = -2.25) als andere wortels van de derdegraads-vergelijking.

De bijbehorende MO's worden gevonden door de seculair vergelijking in te vullen :

x = -0.55 geeft : (1e rij) $-0.55\ c_1 + c_2 = 0 \rightarrow c_1 = 1.82\ c_2$
(3e rij) $c_2 + 0.45\ c_3 = 0 \rightarrow c_3 = -2.22\ c_2$

Normalisatie conditie : $|c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 = 1 \rightarrow |c_2|^2 \{(1.82)^2 + 1^2 + (2.22)^2\} = 1$

Hieruit volgt : $c_2 = 0.33$; $c_1 = 0.60$; $c_3 = -0.73$

De HOMO met energie $E = \alpha + 0.55\ \beta$ is dus :
$\psi_3 = 1/\sqrt{2}\ .\ 0.60\ .\ (\chi_1 + \chi_6) + 1/\sqrt{2}\ .\ 0.33\ .\ (\chi_2 + \chi_5) - 1/\sqrt{2}\ .\ 0.73\ (\chi_3 + \chi_4)$
$= 0.42\ \chi_1 + 0.23\ \chi_2 - 0.52\ \chi_3 - 0.52\ \chi_4 + 0.23\ \chi_5 + 0.42\ \chi_6$

omdat dit een alternerende koolwaterstof is kunnen we ook makkelijk de LUMO met energie $E = \alpha - 0.55\ \beta$ vinden (dictaat p.36 we kiezen 1, 3 en 5 als gesterde set).
$\psi_4 = 0.42\ \chi_1 - 0.23\ \chi_2 - 0.52\ \chi_3 + 0.52\ \chi_4 + 0.23\ \chi_5 - 0.42\ \chi_6$

De andere gevraagde MO's zijn :
$\psi_1 = 0.23\ \chi_1 + 0.52\ \chi_2 + 0.42\ \chi_3 + 0.42\ \chi_4 + 0.52\ \chi_5 + 0.23\ \chi_6$ $(E = \alpha + 2.25\ \beta)$
$\psi_6 = 0.23\ \chi_1 - 0.52\ \chi_2 + 0.42\ \chi_3 - 0.42\ \chi_4 + 0.52\ \chi_5 - 0.23\ \chi_6$ $(E = \alpha - 2.25\ \beta)$
$\psi_5 = 0.52\ \chi_1 - 0.42\ \chi_2 + 0.23\ \chi_3 + 0.23\ \chi_4 - 0.42\ \chi_5 + 0.52\ \chi_6$ $(E = \alpha - 0.80\ \beta)$
$\psi_2 = 0.52\ \chi_1 + 0.42\ \chi_2 + 0.23\ \chi_3 - 0.23\ \chi_4 - 0.42\ \chi_5 - 0.52\ \chi_6$ $(E = \alpha + 0.80\ \beta)$

b) Vul de definitie van bindingsorde in : we hebben 3 dubbel bezette orbitalen ψ_1, ψ_2 en ψ_3:

$P_{25} = 2. (0.52) . (0.52) + 2. (0.42) . (-0.42) + 2. (0.23) . (0.23) = 0.29$

$P_{34} = 2. (0.42) . (0.42) + 2. (0.23) . (-0.23) + 2. (- 0.52) . (- 0.52) = 0.79$

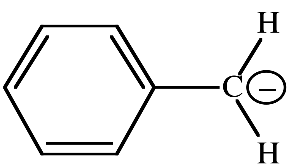
c) Structuur B is het waarschijnlijkst omdat de binding tussen koolstofatomen 3 en 4 duidelijk sterker is dan binding tussen de atomen 2 en 5.

d) We gebruiken de grensorbitaal-theorie en kijken naar de interactie tussen de HOMO's en de LUMO's van de reactanten. Als deze interactie gunstig is zal de reactie thermisch kunnen verlopen. De Woodward-Hoffmann regels voorspellen een slechte HOMO-LUMO match, omdat de helft van het aantal atomen van beide reactanten (6/2 = 3 en 2/2 = 1) oneven is. De reactie zal dus niet thermisch maar wel fotochemisch kunnen plaatsvinden.

Schematisch
LUMO + – LUMO + –
HOMO + + HOMO + +

4. Reactiviteit

In het basische milieu onstaat het fenol-anion dat iso-elektronisch is met het molecuul



Van dit model-systeem kunnen we eenvoudig de NBMO berekenen (zie dictaat). Net als bij de daar behandelde reactie valt het electrofiele CO_2 alleen aan op de meest negatieve koolstof-atomen, waardoor de meta-verbinding niet ontstaat.
NB : Op het tentamen wordt natuurlijk een uitgebreidere discussie met berekening van de ladingsdichtheid verlangd en kan niet worden volstaan met verwijzing naar het dictaat.