

Versuch 2: Konjugation und Hyperkonjugation

1) Thermodynamische Stabilitäten von 1-Buten und 2-Buten.

Optimieren Sie 1- und 2-Buten jeweils in der stabilsten Konfiguration und Konformation und verifizieren Sie durch Frequenzanalyse die Gleichgewichtsstruktur, bei der keine imaginäre (negative) Frequenz auftreten darf (# RHF/3-21G OPT FREQ).

Welches Buten-Isomer ist um wieviel stabiler (1 Hartree = 627.51 kcal/mol) und warum?

2) Hyperkonjugation im Ethyl -Radikal, -Kation und Anion.

Optimieren Sie das Ethyl-Radikal (UHF/3-21G OPT POP=NBO, mit Ladung und Multiplizität von 0, 2), sowie das Ethyl-Kation und das Ethyl-Anion (RHF/3-21G OPT POP=NBO, mit Ladung und Multiplizität von 1, 1 bzw. -1, 1). Analysieren Sie in diesen drei reaktiven Zwischenstufen die Geometrien der Methylengruppen (Winkelsumme, Pyramidalität) und der Methylgruppen (C-H-Bindungslängen, C-C-H-Winkel und H-C-C-H-Diederwinkel).

Wie und warum ändern sich die Pyramidalität der Methylengruppen sowie die Geometrie und Konformation der Methylgruppen beim Gang vom Ethyl-Kation über das Radikal zum Anion?

Die NBO-Analyse (POP=NBO) stellt delokalisierte MO-Strukturen in lokalisierten Lewis-Strukturen dar (s. Manual). Vergleichen Sie die NBO-Outputs von Ethyl-Radikal, -Kation und -Anion hinsichtlich der NBO-Ladung („Natural Charge“) des Kohlenstoffatoms in der Methylengruppe, der Besetzung („Occupancy“) des formal einfach (Radikal), doppel (Anion) oder nicht (Kation) besetzten Orbitals am Kohlenstoffatom sowie die Besetzung („Occupancy“) der σ -C-H (BD(1) C-H) und der σ^* -C-H (BD*(1) C-H) Bindungen. Identifizieren Sie die wichtigsten Donor- und Akzeptoreinheiten in den Molekülen (Donor-NBO, Akzeptor-NBO) durch Auffinden der stärksten Wechselwirkungsenergien (E2, kcal/mol).

Belegen Sie das Auftreten neutraler, positiver und negativer Hyperkonjugation im Ethyl-Radikal, Ethyl-Kation und Ethyl-Anion durch Auswertung der NBO-Analysen und durch Lewis-Strukturen.

3) Ein planares Carbanion.

Durch welche Modifikationen könnte die pyramidale Methylid-Gruppe im Ethyl-Anion planarisiert und die negative Ladung besser stabilisiert werden?

Finden und optimieren Sie ein planares Carbanion (RHF/3-21G).