

Ketene - acetylene [2+2] cycloadditions: cyclobutenone and/or oxete formation?

Electronic supplementary information

	HF/6-31G(d) optimisation a.u.	MP2(fc)/6-31G(d) optimisation a.u.	MP2/6-311+G(3d,2p) single point a.u.	QCISD(T)/6-31G(d) single point a.u.	HF/6-31G(d) ZPVE kcal/mol	G2(MP2,SVP) incl. ZPVE kJ/mol	B3LYP/6-31G(d) optimisation a.u.	B3LYP/6-31G(d) relative energies kJ/mol
ketene	-151,72467	-152,14749	-152,32228	-152,17891	21,47		-152,59847	
<u>R=H</u>								
H₂C=C=O + H-CCH	-228,54250	-229,21428	-229,47909	-229,27301	39,95	0,0	-229,92412	0,0
TS C=O	-228,43552	-229,11940	-229,38865	-229,17587	40,71	246,2	-229,84681	203,0
TS C=C	-228,46166	-229,16266	-229,43015	-229,22251	41,95	-36,0	-229,88096	113,3
1	-228,60393	-229,27906	-229,53788	-229,33765	46,29	-105,5		
TS 1	-228,54071	-229,23416	-229,49684	-229,23416	44,17	-93,7		
2	-228,55553	-229,23443	-229,49820	-229,29600	45,73	69,4		
TS 2	-228,50367	-229,19164	-229,45494	-229,25299	43,39	133,0		
s-trans 3	-228,60701	-229,28039	-229,54291	-229,33947	44,82	-150,3		
s-cis 3	-228,60423	-229,27806	-229,54049	-229,33700	44,63	-144,3		
s-trans 4	-228,59202	-229,26178	-229,52179	-229,32467	44,63	-130,3		
s-cis 4	-228,58751	-229,25751	-229,51700	-229,32055	44,55	123,4		
1,3-H shift TS	-228,46492	-229,16545	-229,43370	-229,22426	40,82	122,2		
<u>R=CH₃</u>								
H₂C=C=O + H₃C-CCH	-267,58899	-268,38930	-268,70705	-268,46341	59,18	0,0	-269,25174	0,00
TS C=O	-267,49903	-268,30190	-268,62532	-268,38055	60,39	207,2	-269,18563	173,6
TS C=C	-267,51292	-268,34344	-268,66396	-268,41816	61,17	119,0	-269,21327	101,0
1	-267,64914	-268,45566	-268,76774	-268,52933	64,93	-136,7		
TS 1	-267,58475	-268,40961	-268,72569	-268,48054	62,71	-27,4		
2	-267,60477	-268,41468	-268,73128	-268,49117	64,35	-50,5		
TS 2	-267,55193	-268,37035	-268,68678	-268,44721	61,87	56,0		
s-trans 3	-267,64564	-268,45237	-268,76879	-268,52662	63,70	-145,6		
s-cis 3	-267,64347	-268,45028	-268,76573	-268,52437	63,65	-137,3		
s-trans 4	-267,63645	-268,43795	-268,75133	-268,51664	63,35	-112,7		
s-cis 4	-267,63385	-268,43482	-268,74769	-268,51360	63,26	-103,7		
1,3-CH₃ shift TS	-267,48113	-268,31732	-268,63932	-268,39013	60,72	187,0		
<u>R=OH</u>								
H₂C=C=O + HO-CCH	-303,38631	-304,23298	-304,59015	-304,29573	43,31	0,0	-305,12962	0,00
TS C=O	-303,31725	-304,17006	-304,53358	-304,23749	45,43	144,2	-305,08173	125,7
TS C=C	-303,31844	-304,19419	-304,55410	-304,25547	45,70	107,4	-305,09917	79,9
1	-303,47057	-304,32304	-304,67492	-304,38434	49,86	-194,3		
TS 1	-303,41195	-304,28139	-304,63688	-304,34028	47,80	-95,8		
2	-303,42556	-304,27941	-304,63611	-304,34333	48,88	-102,9		
TS 2	-303,38945	-304,24901	-304,60484	-304,31338	46,97	-29,1		
s-trans 3	-303,46681	-304,31760	-304,67281	-304,37972	48,10	-197,5		
s-cis 3	-303,46282	-304,31493	-304,66957	-304,37707	48,10	-189,0		
s-trans 4	-303,48150	-304,32805	-304,67889	-304,39426	48,65	-222,1		
s-cis 4	-303,48120	-304,32784	-304,67828	-304,39404	48,64	-220,5		

1,3-OH shift TS	-303,37744	-304,24689	-304,60066	-304,30821	46,64	-11,4			
<u>R=OCH₃</u>									
H ₂ C=C=O + H ₃ CO-CCH	-342,41488	-343,38919	-343,79397	-343,46876	62,90	0,0	-344,43880	0,00	
TS C=O	-342,3544	-343,33779	-343,74908	-343,42257	64,43	109,9	-344,40063	100,2	
TS C=C	-342,35228	-343,35378	-343,76169	-343,43371	64,99	91,6	-344,41203	70,3	
1	-342,49954	-343,48095	-343,88144	-343,55928	68,90	-204,0			
TS 1	-342,43884	-343,43765	-343,84116	-343,51371	66,72	-100,4			
2	-342,45215	-343,43464	-343,83857	-343,51566	67,99	-101,9			
TS 2	-342,41552	-343,40436	-343,80794	-343,48587	65,93	-30,5			
s-trans 3	-342,49335	-343,47339	-343,87713	-343,5526	67,49	-200,2			
s-cis 3	-342,48916	-343,47086	-343,87399	-343,54996	67,41	-192,0			
s-trans 4	-342,50768	-343,48269	-343,88187	-343,56629	67,59	-223,8			
s-cis 4	-342,50749	-343,48267	-343,88163	-343,56622	67,56	-223,2			
1,3-OCH ₃ shift TS	-342,40911	-343,40955	-343,81169	-343,48722	65,64	-31,3			
<u>R=SH</u>									
H ₂ C=C=O + HS-CCH	-626,05245	-626,84302	-627,19057	-626,91782	40,20	0,0	-628,11335	0,00	
TS C=O	-625,97551	-626,77314	-627,12909	-626,85444	42,89	154,4	-628,06582	124,8	
TS C=C	-625,97909	-626,80052	-627,15152	-626,87573	42,57	110,3	-628,08170	83,1	
1	-626,11883	-626,91788	-627,25989	-626,99096	46,15	-155,2			
TS 1	-626,05864	-626,87604	-627,22127	-626,94618	44,17	-53,5			
2	-626,06811	-626,87072	-627,21629	-626,94696	45,31	-52,2			
TS 2	-626,02304	-626,83405	-627,17939	-626,91010	43,19	37,2			
s-trans 3	-626,11201	-626,91026	-627,25522	-626,98427	44,53	-151,5			
s-cis 3	-626,11208	-626,90981	-627,25392	-626,98372	44,73	-147,1			
s-trans 4	-626,11080	-626,90664	-627,24796	-626,98488	44,74	-142,7			
s-cis 4	-626,10946	-626,90447	-627,24547	-626,98283	44,70	-136,7			
1,3-SH shift TS	-626,02512	-626,84677	-627,19556	-626,92016	43,05	1,3			
<u>R=NH₂</u>									
H ₂ C=C=O + H ₂ N-CCH	-283,57024	-284,40143	-284,73832	-284,47006	51,76	0,0	-285,27651	0,00	
TS C=O	-283,52689	-284,36200	-284,70498	-284,43573	55,26	87,2	-285,25124	66,3	
TS C=C	-283,51897	-284,36862	-284,70838	-284,44077	54,95	81,3	-285,25757	49,7	
1	-283,64960	-284,48773	-284,82010	-284,55395	57,66	-186,3			
TS 1	-283,59294	-284,44641	-284,78201	-284,51081	55,80	-88,5			
2	-283,60122	-284,44028	-284,77695	-284,50971	57,06	-83,7			
TS 2	-283,56211	-284,40820	-284,74445	-284,47799	54,94	-7,3			
s-trans 3	-283,63731	-284,47512	-284,81008	-284,54333	56,70	-168,8			
s-cis 3	-283,63599	-284,47446	-284,80900	-284,54236	56,66	-165,3			
s-trans 4	-283,64874	-284,48117	-284,81410	-284,55301	56,10	-191,2			
s-cis 4	-283,64659	-284,47848	-284,81073	-284,55056	56,36	-182,0			
1,3-NH ₂ shift TS	-283,55790	-284,41073	-284,74572	-284,47876	55,69	-3,2			
<u>R=N(CH₃)₂</u>									
H ₂ C=C=O + (H ₃ C) ₂ N-CCH	-361,62822	-362,72146	-363,15968	-362,82192	89,99	0,0	-363,89603	0,00	
TS C=O	-361,59583	-362,69803	-363,14308	-362,80328	93,29	43,3	-363,88266	35,1	
TS C=C	-361,58634	-362,70088	-363,14342	-362,80477	93,03	45,0	-363,88515	28,6	
1	-361,70781	-362,81070	-363,24495	-362,90924	95,81	-197,1			
TS 1	-361,64888	-362,76807	-363,20552	-362,86464	93,79	-95,9			

2	-361,66063	-362,76353	-363,20148	-362,86494	95,03	-93,4		
TS 2	-361,62125	-362,73189	-363,16957	-362,83394	92,93	-19,2		
s-trans 3	-361,68923	-362,79311	-363,23051	-362,89322	94,63	-167,7		
s-cis 3	-361,68853	-362,79324	-363,23010	-362,89298	94,71	-165,4		
s-trans 4	-361,69765	-362,79697	-363,23112	-362,90137	94,55	-180,9		
s-cis 4	-361,69860	-362,79618	-363,22949	-362,90077	94,40	-177,7		
1,3-N(CH₃)₂ shift TS	-361,62131	-362,74243	-363,18022	-362,84193	93,34	-38,9		
<u>R=F</u>								
H₂C=C=O + F-CCH	-327,36785	-328,20778	-328,58382	-328,26674	35,64	0,0	-329,13474	0,00
TS C=O	-327,27184	-328,12340	-328,50631	-328,18418	36,56	202,2	-329,05721	203,5
TS C=C	-327,28720	-328,16175	-328,54140	-328,21753	37,15	125,4	-329,09364	107,9
1	-327,45638	-328,30011	-328,67226	-328,35840	41,37	-209,1		
TS 1	-327,39939	-328,26030	-328,63587	-328,31565	39,23	-113,8		
2	-327,41159	-328,25799	-328,63387	-328,31861	40,75	-116,7		
TS 2	-327,37437	-328,22588	-328,60147	-328,28673	38,36	-41,1		
s-trans 3	-327,46048	-328,30202	-328,67588	-328,36098	39,78	-226,2		
s-cis 3	-327,45695	-328,29908	-328,67341	-328,35811	39,73	-220,1		
s-trans 4	-327,47020	-328,30843	-328,67926	-328,37084	39,98	-243,4		
s-cis 4	-327,46897	-328,30711	-328,67828	-328,36952	39,90	-241,2		
1,3-F shift TS	-327,36932	-328,23056	-328,60331	-328,28901	37,68	-42,2		
<u>R=Cl</u>								
H₂C=C=O + Cl-CCH	-687,43227	-688,23403	-688,58078	-688,30337	34,71	0,0	-689,51173	0,00
TS C=O	-687,33071	-688,14074	-688,49443	-688,21816	35,68	209,1	-689,44494	175,4
TS C=C	-687,34813	-688,18650	-688,53647	-688,25479	36,35	125,2	-689,47039	108,5
1	-687,50598	-688,31410	-688,65415	-688,38223	40,32	-168,5		
TS 1	-687,44463	-688,27195	-688,61562	-688,33683	38,16	-149,6		
2	-687,45564	-688,26825	-688,61311	-688,33904	39,64	-70,3		
TS 2	-687,41073	-688,23083	-688,57510	-688,30165	37,15	20,1		
s-trans 3	-687,50572	-688,31210	-688,65626	-688,38103	38,81	-181,8		
s-cis 3	-687,50389	-688,31032	-688,65300	-688,37926	38,86	-173,1		
s-trans 4	-687,50193	-688,30706	-688,64785	-688,37974	38,70	-170,0		
s-cis 4	-687,50139	-688,30626	-688,64620	-688,37893	38,66	-165,7		
1,3-Cl shift TS	-687,43369	-688,24790	-688,59315	-688,31729	36,75	-25,0		
<u>R=OEt</u>								
(CF₃)₂C=C=O							-826,66168	
EtO-CCH							-231,16061	
(CF₃)₂C=C=O + EtO-CCH							-1057,82229	0,0
TS C=O							-1057,80754	38,7
TS C=C							-1057,80545	44,2