

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

Кафедра химической физики

АМИНОВА Р.М.

**ЗАДАЧИ К ЛЕКЦИОННЫМ КУРСАМ:
КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА МОЛЕКУЛ,
КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, МОДЕЛИРОВАНИЕ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ И СВОЙСТВ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ**

Учебно-методическое пособие

Казань - 2015

*Принято на заседании кафедры химической физики
Протокол № 7 от 15 мая 2015 года*

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, академик РАН,
профессор кафедры химической физики КФУ

К.М.Салихов;

доктор химических наук,
профессор кафедры органической химии КФУ

Г.А.Чмутова

Аминова Р.М.

**Задачи к лекционным курсам: квантовая механика молекул,
квантовая химия и моделирование молекулярных процессов и
свойств молекулярных систем / Р.М. Аминова. – Казань: Казан.
ун-т, 2015. – 48 с.**

В настоящее учебное пособие включены задачи по квантовой химии молекулярных систем, которые охватывают разные направления исследований, проводимых в курсе органической и физической химии, включая влияние структуры, конформационных особенностей молекул на энергетику реагентов, интермедиатов и переходных состояний в химической реакции на различные молекулярные свойства и спектры. Включены также задачи, решая которые можно получить практические навыки по «компьютерному эксперименту» и анализу влияния молекулярного окружения на свойства молекулярных кластеров.

Пособие предназначено для студентов, магистрантов и аспирантов Института физики и Химического института им. А.М. Бутлерова.

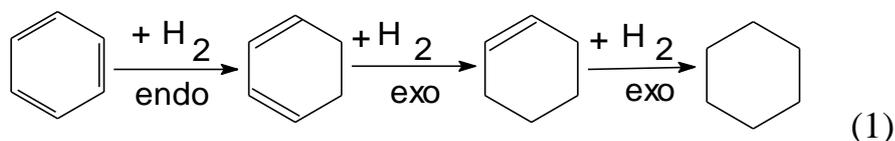
©Аминова Р.М., 2015
© Казанский университет, 2015

ЗАДАЧА 1.

АРОМАТИЧНОСТЬ ПИРРОЛА, ФУРАНА И ТИОФЕНА

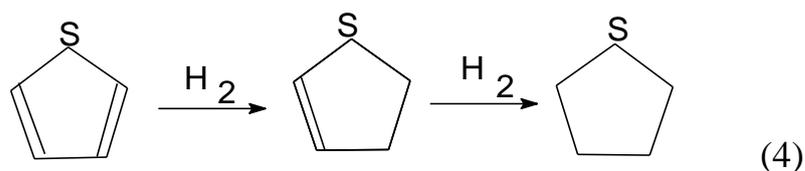
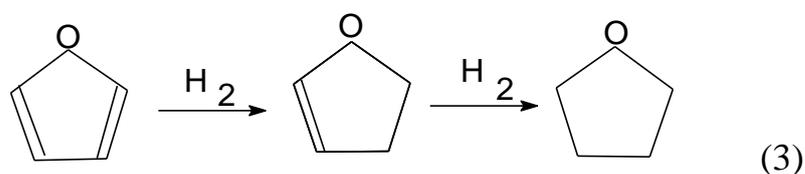
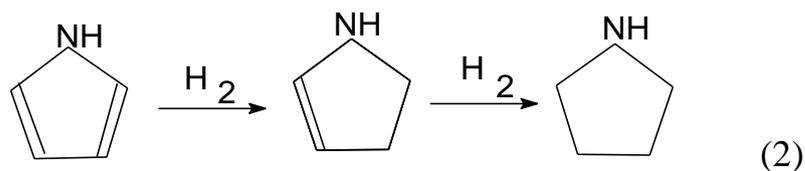
Проведем вычисления полуэмпирическим методом AM1, для того чтобы оценить энергетику гидрирования пиррола, фурана и тиофена, начиная с молекул, содержащих одну двойную связь, постепенно переходя к насыщенным системам.

Молекула бензола (1) обладает необычной термодинамической стабильностью по сравнению с тем, что можно было бы ожидать для гипотетической молекулы - 1,3,5-циклогексатриена. Следствием этого является тот факт, что гидрирование бензола и получение в результате 1,3-циклогексадиена (2) процесс эндотермический, тогда как соответствующие реакции гидрирования, ведущие от 1,3-циклогексадиена к циклогексану, реакции экзотермические.



Обычная интерпретация состоит в том, что при добавлении водорода к бензолу происходит замена одной двойной связи С-С на две связи С-Н, но при этом нарушается ароматичность, в то время как добавление второй молекулы водорода (к 1,3-циклогексадиену) ведет к замене такой же связи С-С, но при этом дополнительной потери ароматичности не происходит. Поэтому разница в теплотах гидрирования бензола и 1,3-циклогексадиена соответствует энергии стабилизации бензола, обусловленной ароматичностью. Согласно экспериментальным данным эта разница составляет примерно 33 ккал/моль (это не означает, что это единственная мера ароматической стабилизации в молекуле бензола).

Еще меньше известно о влиянии ароматичности на свойства гетероциклов. До сих пор имеет место дискуссия, в какой мере такие молекулы, как тиофен на самом деле ароматичны. В этой ситуации анализ, примененный в случае бензола, подходит и для гетероциклов. Все, что необходимо сделать - сравнить энергии “первого” и “второго” гидрирования для гетероциклов, в данном случае, для пиррола, фурана и тиофена.



Прежде чем выполнять вычисления, важно оценить на известных моделях возможности методов, другими словами, произвести калибровку. Такой подход - калибровка методов на основе известных экспериментальных фактов, позволяет затем применять вычислительные методы в тех случаях, когда экспериментальные данные невозможно получить. В таблице ниже приведены энергии гидрирования (в ккал/моль) для соответствующих реакций на основе полуэмпирического (AM1), неэмпирического методов и экспериментальных данных.

	AM1	3-21 G	Эксп.
Бензол + H ₂ --- 1,3-циклогексадиен	1	4	6
1,3-циклогексадиен + H ₂ ---циклогексен	-22	-40	-26
циклогексен + H ₂ ---циклогексан	-23	-40	-28

ароматическая стабилизация	-24	44	33
----------------------------	-----	----	----

Таким образом метод AM1 недооценивает ароматичность бензола на 10 ккал/моль, тогда как неэмпирический метод в базисе 3-21 G переоценивает примерно на такую же величину. Следует это учитывать при применении этих методов к изучению ароматичности гетероциклических систем.

Процедура выполнения эксперимента

Постройте и оптимизируйте геометрию молекул, необходимых для вычисления энергии первого и второго гидрирования пиррола, фурана и тиофена, то есть всех гетероциклов, участвующих в реакциях (2)-(4). Теплота образования для H_2 в приближении AM1 составляет -5.18 ккал/моль. Все данные по теплотам образования для реакций (2)-(4) занесите в таблицу. Вычтите “первую” и “вторую” энергии гидрирования, чтобы установить меру ароматической стабилизации для каждого гетероцикла. Сравните с бензолом. Можете Вы объяснить степень различия ароматической стабилизации, вычисленной для каждого гетероцикла? Наблюдаются ли существенные изменения в длинах связей C-C, одинарной и двойной, в молекулах пиррола, фурана и тиофена по сравнению с продуктами гидрирования этих соединений? Для сравнения скажем, что длина связи (в Å) согласно методу AM1 в бензоле равна 1.395, в 1,3-циклогексадиене длина одинарной связи 1.449, двойной связи - 1.343. На сколько и в какую сторону наблюдаются изменения в длинах связей в изученных гетероциклах по сравнению с бензолом и 1,3-циклогексадиеном?

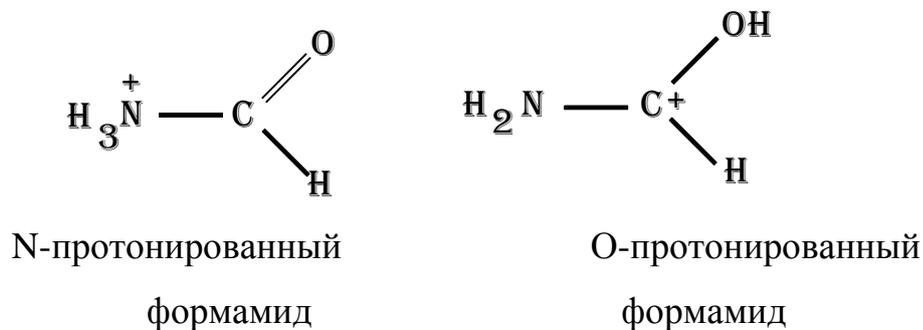
ЗАДАЧА 2.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕНТРА ПРОТОНИРОВАНИЯ В АМИДАХ

Используя полуэмпирический метод AM1, предсказать место протонирования в формамиде, ацетамиде и N,N-диметилформамиде в

газовой фазе. Изучить эффект заместителей на изменение центра протонирования.

Предполагается, что многие реакции, включающие амидную функциональную группу, инициируются через протонирование. Таким образом важно уметь идентифицировать благоприятное место протонирования в простых амидах. В этом эксперименте мы рассмотрим сначала простейшие молекулы - амид, формамид и определим разницу в вычисленных энергиях между N-протонированной и O-протонированной формами как меру того, какая из них более стабильная.



Потом мы используем экспериментальные значения сродства к протону для двух сходных молекул, чтобы вычислить абсолютные значения сродства к протону для атомов азота и кислорода в формамиде. Разница в этих значениях сродства к протону позволит сделать более реальные оценки разницы между N- и O-протонированием. Наконец, мы проверим эффекты заместителей на изменение благоприятного места протонирования.

Процедура выполнения эксперимента

Постройте N-протонированный и O-протонированный формамид. Оптимизируйте геометрию этих систем методом AM1 и найденные значения теплот образования (ккал/моль) и энергии (в единицах хартри) занесите в таблицу.

	AM1	
	теплота образования	эне ргия
N-протонированный формамид		
O-протонированный формамид		
аммиак NH ₃		
аммониевый ион NH ₄ ⁺		
формальдегид H ₂ C(O)		
протонированный формальдегид H ₂ COH ⁺		
формамид H ₂ N-C(O)H		
N-протонированный N,N-диметилформамид		
O-протонированный N,N-диметилформамид		
N-протонированный ацетамид		
O-протонированный ацетамид		

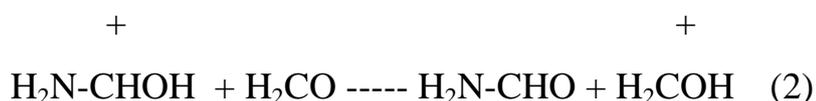
Какое предпочтительное место протонирования, азот или кислород? Достаточно ли мала разница в вычисленных энергиях, чтобы обе протонированные формы были вероятно наблюдаемы?

Следует отметить, что прямые сравнения энергий таких *разных* молекул, как N- или O-протонированные формы формамида не надежны, если не использовать неэмпирический расчет высокого уровня. Полуэмпирические и низкого уровня неэмпирические расчеты (включая базис 3-21G) для этой цели непригодны.

Ту же самую информацию, даже из расчетов низкого уровня точности, приближенных, можно получить путем сравнения сродства к протону N-протонированного формамида с близко схожим (азотным) основанием, для

которого сродство к протону известно из эксперимента, и сродства к протону О-протонированного формамида с близким основанием (кислорода), для которого сродство к протону также известно. Давайте сделаем это, используя в качестве стандартов аммиак (экспериментальное значение сродства к протону в газовой фазе равно 207 ккал/моль) и формальдегид (экспериментальное значение сродства к протону в газовой фазе = 183 ккал/моль).

Постройте и оптимизируйте все молекулы в следующих двух сравнительных реакциях:



Вычислите энергии реакций (1) и (2) и, используя данные о сродстве к протону для аммиака и формальдегида, вычислите абсолютное сродство к протону азота и кислорода в молекуле формамида. Внесите эти данные в таблицу. Определите энергетически наиболее выгодные формы.

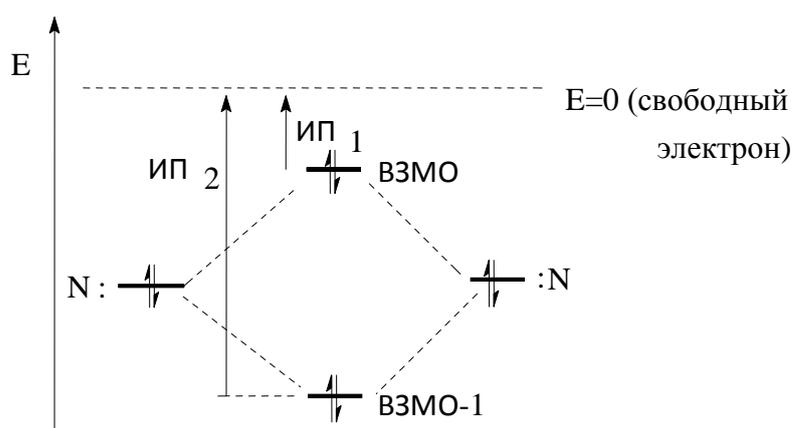
ЗАДАЧА 3.

ИЗУЧЕНИЕ КОНФОРМАЦИЙ ГИДРАЗИНА МЕТОДАМИ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Установим корреляцию между энергией орбитальных расщеплений в гидразинах, рассчитанной полуэмпирическим методом РМЗ, и разностью ионизационных потенциалов, определенных методом фотоэлектронной

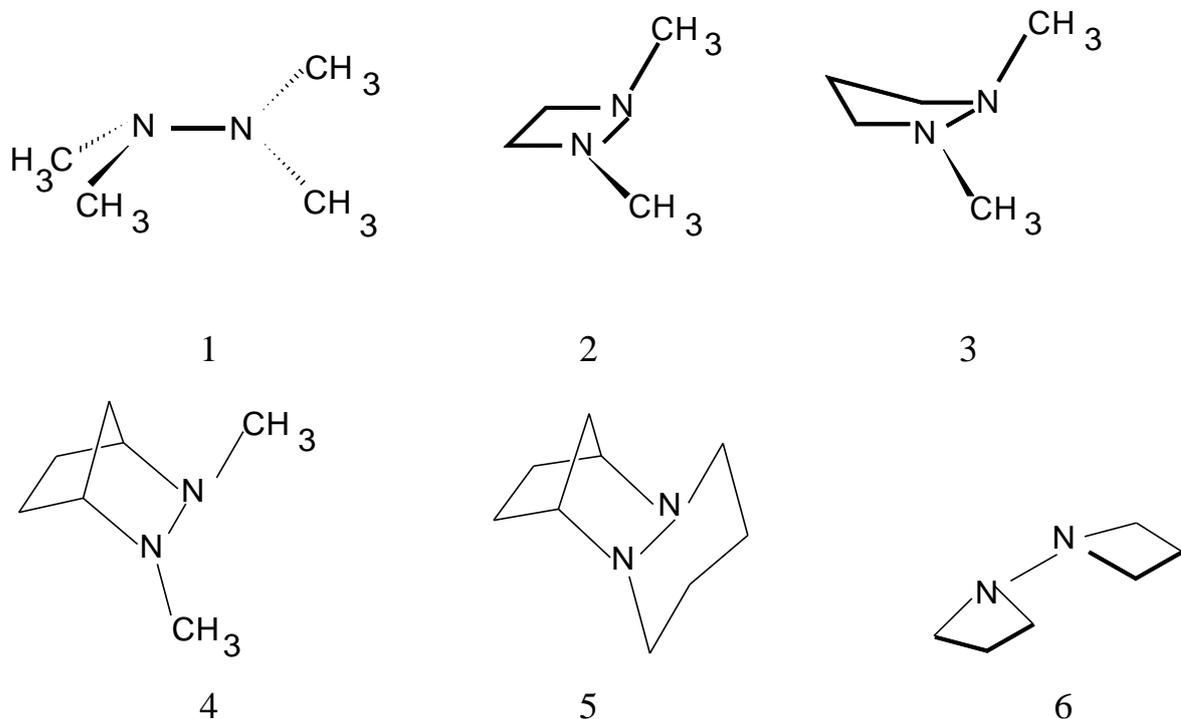
спектроскопии, а также величиной двугранных углов относительно связи N-N. Значения орбитальных расщеплений сопоставим с конформациями гидразина.

Ранее мы изучили зависимость между разницей в энергиях двух ВЗМО в гидразине и величиной двугранных углов относительно связи N-N. Мы установили, что конформация, для которой энергетическая щель была минимальной (это соответствовало приблизительно ортогональному расположению неподеленных электронных пар), была конформацией с наименьшей энергией. В данном эксперименте мы более детально изучим ряд гидразинов, в которых фиксирован двугранный угол, включающий неподеленные электронные пары азота. Мы попробуем установить корреляцию между энергией орбитальных расщеплений и разницей в экспериментальных значениях ионизационных потенциалов, определенных методом фотоэлектронной спектроскопии, и, что более важно, величиной двугранных углов. Последнее может способствовать установлению конформации в сложных гидразинах на основе либо экспериментальных значений ионизационных потенциалов, либо на основе квантово-химических вычислений орбитальных энергий.



Процедура выполнения эксперимента

1. Постройте и оптимизируйте методом РМЗ следующие молекулы гидразинов



Неподеленные пары азота в этих структурах расположены приблизительно ортогонально друг к другу. Проследите, чтобы были распечатаны молекулярные орбитали и орбитальные энергии. После проведения расчетов зарегистрируйте величины NN-двугранных углов и энергии двух высших занятых молекулярных орбиталей, ВЗМО и ВЗМО-1 (они соответствуют комбинациям двух НЭП неподеленных электронных пар двух атомов азота), разницу в их энергиях ΔE и внесите в таблицу, в которой приведены также экспериментальные значения ионизационных потенциалов (ИП) (эВ).

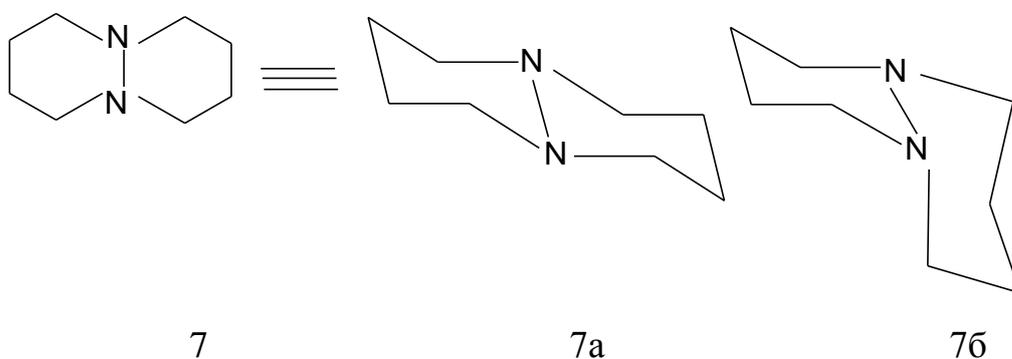
	двугр. угол	E(ВЗМО)	E(ВЗМО-1)	ΔE (эВ)	(ИП ₁ -ИП ₂)(эВ)
1					0,55
2					2,04

3					2,30
4					1,78
5					2,11
6					0,73

Постройте график зависимости разницы орбитальных энергий (эВ) от значений двугранных углов. Наблюдается ли корреляция? Если да, то, каково может быть применение такой корреляции?

Постройте график зависимости разности в орбитальных энергиях ΔE от разности между первым и вторым ионизационным потенциалом. Можно ли на полуэмпирическом уровне качественно объяснить наблюдаемое расщепление ΔE ?

2. Для гидразина 7 стабильными конформерами являются структуры 7а и 7б, в которых неподеленные азотные пары находятся приблизительно в транс- и гош- положении, соответственно.



Из эксперимента известно, что разница между первым и вторым ионизационными потенциалами составляет 2.31 эВ. Постройте структуры 7а и 7б и проведите оптимизацию геометрии, используя метод РМЗ. Какая из структур согласно расчетам оказалась энергетически более стабильной? Сопласуется ли разница вычисленных значений орбитальных энергий с экспериментальной разницей величин первого и второго ионизационных

потенциалов? Наблюдается ли подобное согласие для альтернативного конформера?

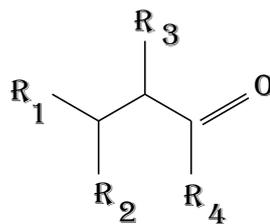
ЗАДАЧА 4.

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ СОПРЯЖЕННЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Мы проведем вычисления методом АМ1 с конфигурационным взаимодействием (КВ), с целью изучения УФ спектров поглощения в ряду сопряженных карбонильных соединений.

Действие электромагнитного излучения на хромофоры вызывает электронные переходы в видимой или УФ-области. Для того чтобы молекула поглотила излучение, энергия фотона должна быть равной энергии перехода между основным состоянием молекулы с энергией E_g и некоторым возбужденным состоянием с энергией E_x .

В этом эксперименте мы вычисляем длину волны поглощенного излучения λ для ряда родственных α , β - ненасыщенных карбонильных соединений, используя полуэмпирический метод АМ1.



Эти соединения идеальны для первоначального ознакомления с предметом, поскольку имеется большое количество экспериментальных данных для сравнения. Кроме того полосы поглощения для этих хромофоров очень резкие, с большой интенсивностью и не сильно сольватохромны (зависимость от растворителя). Это позволяет провести недвусмысленное сравнение с

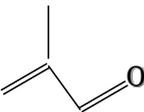
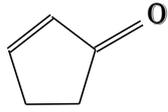
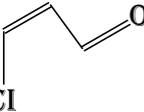
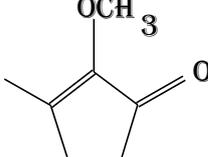
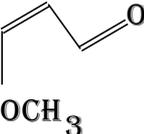
рассчитанными значениями полос поглощения. Энергии возбужденных состояний будут получены методом ограниченного конфигурационного взаимодействия (КВ).

В методе КВ описание возбужденных состояний проводится, исходя из конфигурации основного состояния путем промотирования электронов из данной системы занятых МО на данную систему незанятых МО. В пределах этого "окна" волновые функции, полученные с учетом всех возможных одноэлектронных возбуждений и всех возможных дважды занятых одноэлектронных конфигураций комбинируются и дают новый набор решений. Самая низкая энергия полученного нового набора решений соответствует новому описанию основного состояния, а решения с более высокими энергиями соответствуют описанию возбужденных состояний. Разница в энергиях между основным и возбужденными состояниями соответствует энергии поглощения.

Процедура выполнения эксперимента

Постройте и оптимизируйте методом AM1 геометрию соединений, представленных в таблице.

Максимум поглощения (см ⁻¹)					
	exp	AM1		exp	AM1
	209			251	
	215			294	

	219			219	
	221			266	
	239				

Выполните один КВ расчет (в рамках метода AM1) для каждой молекулы, используя геометрию основного состояния, полученную методом AM1. В результате Вы получите энергии всех возбужденных состояний, которые могут быть образованы из основного состояния в результате поглощения света. Из них наименьшая энергия соответствует $\pi - \pi^*$ переходу в этих соединениях. Имеется также переход $n - \pi^*$ с более низкой энергией, но этот переход запрещенный (формально), и его не легко увидеть в спектре поглощения. Внесите в таблицу вычисленное значение (самое низкое по энергии) длины волны перехода. Постройте график вычисленных значений длины волны перехода по отношению к экспериментальным данным. Насколько успешно вычисления описывают максимумы поглощения?

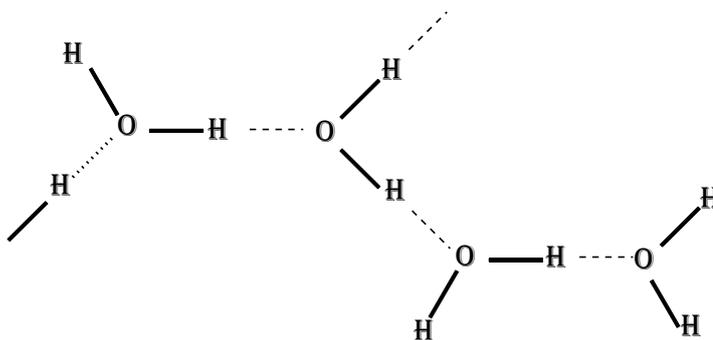
ЗАДАЧА 5.

СТРУКТУРА И ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР ДИМЕРА ВОДЫ

Используя полуэмпирический и неэмпирический методы установить структуру димера воды как пример молекул с водородными связями. Мы попытаемся соотнести изменения в структуре и колебательных частотах

в водном димере в терминах специфических водород-связанных взаимодействий

Причиной того, что вода и простые спирты имеют точки кипения, которые значительно выше, чем ожидаемые на основе только их молекулярных весов, является то, что молекулы этих соединений в растворе оказываются связанными. Действительно, жидкая вода образует сильно структурированную сеть водородных связей:



Несмотря на то, что индивидуальные Н-связи не настолько прочные как связи в ковалентных или ионных соединениях, тем не менее, они достаточно сильны, чтобы создать структуру жидкой воды. Это доказано экспериментально, используя метод рентгеновской кристаллографии.

В этом эксперименте мы исследуем структуру и колебательный спектр простейшей и наиболее изученной водородно-связанной системы - димера воды. Наша цель - обнаружить влияние водородной связи на структуру и колебательный спектр. Кроме того мы продемонстрируем использование электростатического потенциала, чтобы определить распределение заряда в самой воде, что позволит предсказать геометрию димера.

Процедура выполнения эксперимента

Постройте и оптимизируйте геометрию молекулы воды. Задайте вычисление колебательных частот. Запишите вычисленную длину связи О-Н и

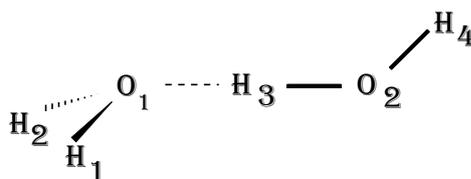
колебательные частоты в таблицу и укажите соответствующий им тип колебательного движения.

Экспериментальный инфракрасный (ИК) спектр воды приведен ниже в таблице.

Частоты ИК спектра (эксперимент, см ⁻¹)		
Симметрия	Частота	Тип колебания
a1	3657	симметричное колебание
v1	3757	асимметричное колебание
a1	1595	деформационное колебание

Находятся ли вычисления в согласии с экспериментом?

Постройте димер воды с геометрией, показанной на рисунке:

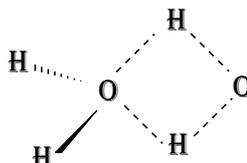


Оптимизируйте геометрию димера сначала методом РМЗ, чтобы получить разумную стартовую геометрию, а потом неэмпирическим методом. (Такого рода процедура особенно полезна для слабо связанных комплексов, каким является димер воды). Рассчитайте колебательные частоты. После проведения вычислений запишите длины четырех О-Н связей и шести наивысших колебательных частот (другие шесть частот соответствуют межмолекулярным движениям, и они очень малы.). Опишите разницу между молекулой воды, вложенной в водный димер и "свободной водой". Каков эффект водородной связи на длину О-Н связи "вложенной" в димер молекулы?

1. Проанализируйте, возможно ли предсказать структуру водного димера из вычислений самой воды. Вычислите плотность заряда и электростатический потенциал. Очертите области наибольшего положительного и отрицательного

заряда и на этом основании прикиньте, как могут выстроиться две молекулы воды, чтобы электростатические взаимодействия были бы наиболее благоприятными.

2. Альтернативная геометрия водного димера - бифуркационная структура



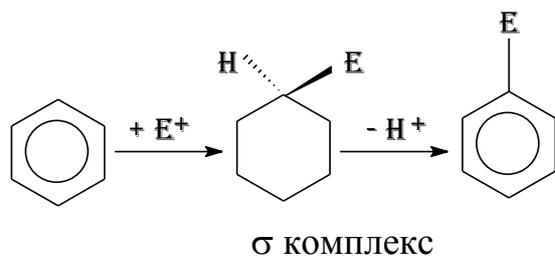
Здесь мы имеем две слабые (не линейные) Н-связи вместо одной хорошей (линейной) водородной связи. Рассчитайте геометрию этой структуры. Какая форма димера воды более выгодна согласно расчетам?

ЗАДАЧА 6.

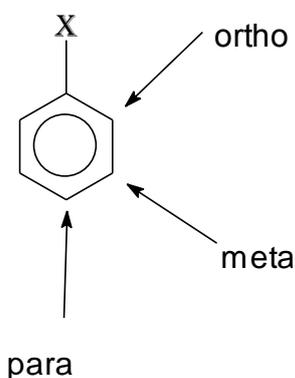
ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ АРОМАТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

Использовать полуэмпирический метод AM1 для изучения стабильности σ комплексов, образующихся в результате электрофильного нитрования замещенных бензолов, и на этой основе предсказать предпочтительные продукты замещения.

Одним из наиболее важных классов реакций с участием ароматических соединений являются реакции замещения водорода кольца электрофилом. Электрофильное замещение в бензоле протекает в две стадии: начальная атака ведет к образованию σ комплекса (иона бензония), что ведет в дальнейшем к отрыву протона и образованию замещенного ароматического производного.



Разумеется, все шесть атомов в бензоле эквивалентны и поэтому представляют одинаковые возможности для приближающегося электрофила. Однако электрофильное



присоединение к *монозамещенному* бензолу может привести к образованию трех различных продуктов, в соответствии с начальной атакой на атомы углерода в положении *орто*-, *мета*- и *пара*- по отношению к заместителю.

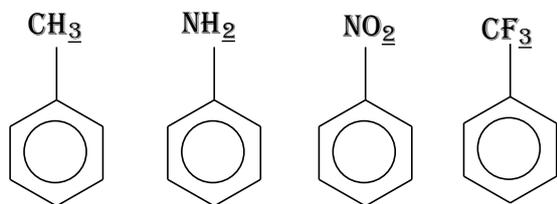
Предпочтительным местом атаки, предположительно, должно быть такое, которое ведет к

наиболее стабильному σ комплексу. Это, в свою очередь, определяет вид конечного продукта.

В данном эксперименте необходимо, используя полуэмпирический метод AM1, определить предпочтительное место атаки катионом нитрония (NO₂) молекул толуола, анилина, нитробензола и трифтортолуола.

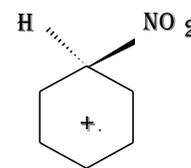
Процедура выполнения эксперимента

Необходимо построить и оптимизировать все двенадцать различных π комплексов. Для начала рассчитать методом AM1 структуру незамещенного комплекса:



Подобрать разумную геометрию и расположение группы σ по отношению к кольцу и придерживаться этой геометрии в дальнейшем.

Согласуется ли рассчитанная Вами структура с картиной делокализации, представленной на рисунке? Каким образом распределяется заряд и электронная плотность в этих системах? Из вида НСМО (нижней свободной молекулярной орбитали) определите место максимального сосредоточения гипотетической электронной плотности. На каких атомах кольца сосредоточен положительный заряд? Используйте структуру незамещенного σ комплекса в качестве шаблона для каждого из замещенных комплексов.



Здесь мы иллюстрируем *общую стратегию* при выполнении структурной *оптимизации для серии родственных соединений*, которая состоит в том, что *сначала оптимизируется геометрия одной молекулы, а затем полученная структура используется в качестве шаблона при проведении оптимизации для остальных родственных молекул этой серии.*

В конце каждой вычислительной процедуры определите теплоту образования и составьте таблицу, в которой теплоты образования указаны для σ комплексов, образующихся при нитровании молекул толуола, анилина, нитробензола и трифтортолуола в орто-, мета-, пара-положение кольца.

Для каких заместителей имеет место атака в мета-, пара- или орто-положение кольца? Для каких заместителей эффекты наибольшие?

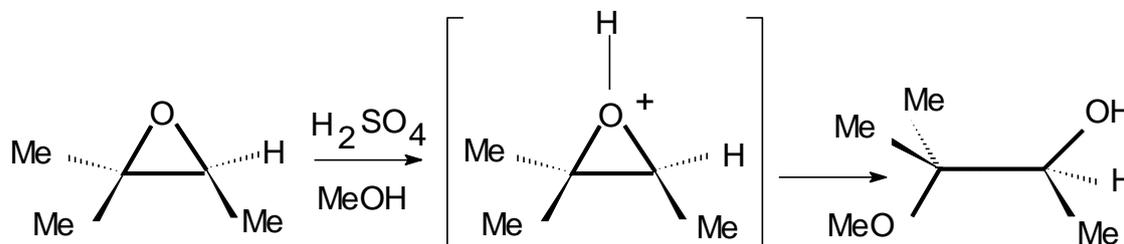
Согласуются ли Ваши выводы с данными, известными из эксперимента, о том, что электроно-донорные группы в ходе реакции предпочтительны в орто-пара направлении, а электроно-акцепторные - в мета- направлении (предполагая, что электрофильное нитрование подчиняется термодинамическому, а не кинетическому контролю.)

ЗАДАЧА 7.

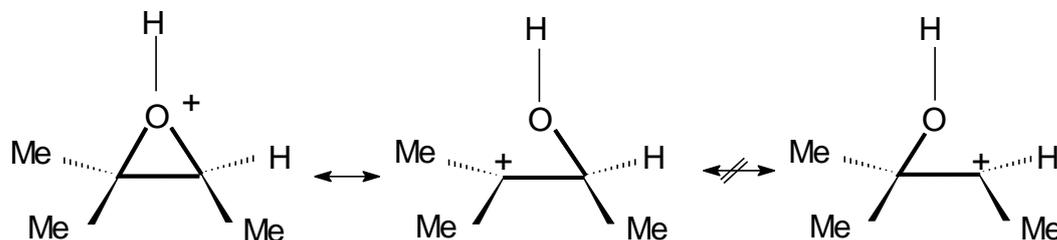
КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ РАСКРЫТИЕ КОЛЬЦА ЭПОКСИДОВ

Используя полуэмпирический метод AM1, исследуем равновесные структуры протонированных эпоксидов с целью объяснения региохимии кислотного-катализируемого раскрытия трехчленного цикла

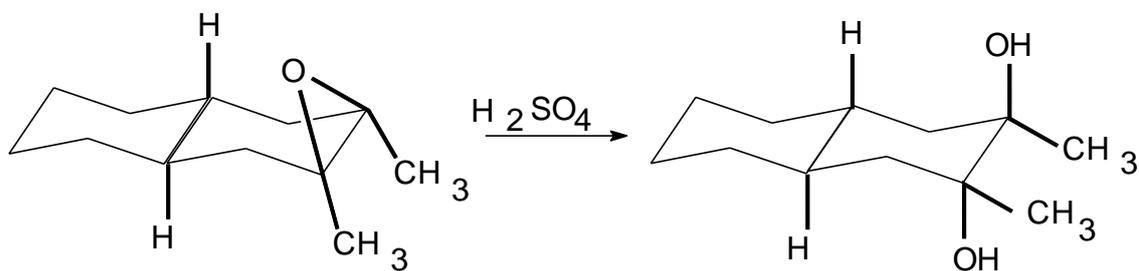
В присутствии кислотного катализатора трехчленный цикл эпоксидов разрывается и приводит к образованию спиртов:



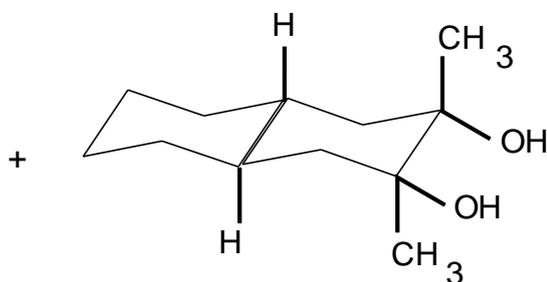
Наблюдаемая региохимия обычно объясняется большим вкладом резонансных структур, в которых положительный заряд локализован на более замещенном атоме углерода по сравнению со структурами, в которых локализация более положительного заряда сосредоточена на менее замещенных атомах углерода:



Не так легко предугадать структуру наиболее предпочтительного продукта раскрытия трехчленного цикла в более сложных системах, например, эпоксидекалинах (1).



много продукта



мало продукта

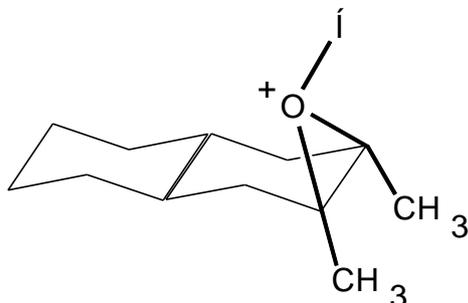
Здесь не настолько очевидно, какая из возможных резонансных структур будет преобладать. Необходима количественная модель для объяснения наблюдаемого соотношения получаемых продуктов.

В этом эксперименте мы методом AM1 проанализируем геометрию протонированной формы соединения (1), для того чтобы выяснить, какой из двух связей C-O предпочтительнее разорваться. Данная система - идеальный объект для рассмотрения с помощью такой простой модели, поскольку оба атома углерода в кольце имеют почти одинаковое стерическое окружение для приближающегося нуклеофила, в результате чего стереоэлектронные эффекты будут, очевидно, преобладать.

Процедура выполнения эксперимента

Постройте протонированную форму эпоксидекалина (1) и оптимизируйте ее геометрию, применяя полуэмпирический метод AM1.

Зарегистрируйте длины двух связей C-O в эпоксидном кольце.



Обнаружили ли Вы асимметрию в геометрии протонированной формы трехчленного цикла? Если это так, то какой продукт следует ожидать на этой основе?

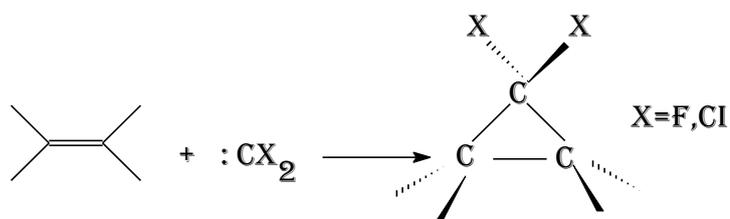
Анализ формы верхней незанятой молекулярной орбитали в протонированной форме соединения (1) позволит выяснить распределение положительного заряда. Опишите, имеет ли место поляризация связей и каких.

ЗАДАЧА 8.

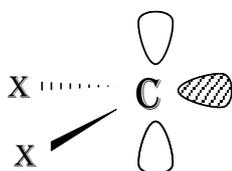
ПРИСОЕДИНЕНИЕ СИНГЛЕТНОГО ДИФТОРКАРБЕНА К ЭТИЛЕНУ

Используя полуэмпирический метод AM1, исследуем электронную структуру синглетного дифторкарбена с целью установления механизма его присоединения к олефинам. Затем изучим переходное состояние для реакции присоединения CF_2 к этилену.

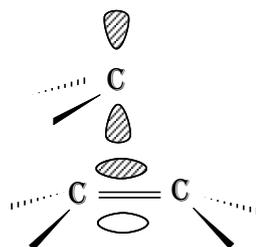
Синглетные карбены, присоединенные к олефинам, приводят к образованию циклопропанов.



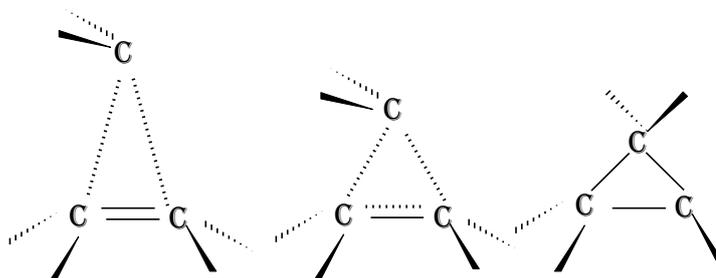
Поскольку синглетный карбен обладает и высокоэнергетической заполненной электронами молекулярной орбиталью в плоскости молекулы, и низкоэнергетической незаполненной молекулярной орбиталью, расположенной перпендикулярно плоскости молекулы, данная реакция представляет интересную дилемму.



Ясно, что наиболее благоприятная ситуация для вакантной орбитали карбена - взаимодействовать с π -системой олефина:



Хотя, это должно вести к продукту с невозможной геометрией. Это означает, что в ходе реакции карбен должен повернуться на 90° , то есть:

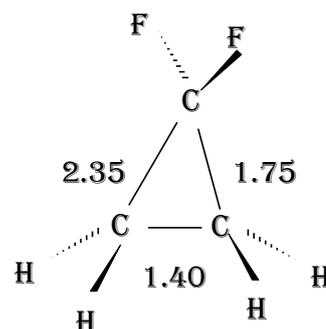


В этом эксперименте мы сначала проанализируем высоколежащие занятые и низколежащие незанятые молекулярные орбитали для синглетного дифторкарбена, чтобы увидеть, разумна или нет наша качественная картина. Затем мы получим переходное состояние для реакции присоединения синглетного дифторкарбена к этилену, после чего исследуем в деталях пути, связывающие реагенты и продукты.

Процедура выполнения эксперимента

Постройте молекулу CF_2 и проведите оптимизацию геометрии методом AM1. Потребуйте, чтобы были выданы ВЗМО и НСМО. Проанализируйте в них распределение электронной плотности. Что можно сказать на качественном уровне? Знание электростатических потенциалов представляет собой альтернативный путь для предсказания электрофильных или нуклеофильных свойств дифторкарбенов. Будучи вычисленными на Ван-дер-ваальсовой поверхности, электростатический потенциал представляет собой меру распределения заряда, с которым субстрат (олефин) встретится при начальном контакте с реагентом (карбеном). Просмотрите карту электростатического потенциала. То, что Вы видите, сопоставьте с нуклеофильными и электрофильными свойствами, которые известны из литературы для синглетных карбенов.

Проведите локализацию переходного состояния в ходе присоединения синглетного дифторкарбена к этилену и проследите путь, связывающий реагенты и продукты. Начальную геометрию переходного состояния выберем в виде “искаженного” дифторциклопропана.



Одна из основных причин того, почему переходное состояние намного труднее локализовать в ходе вычислений, чем рассчитать равновесные структуры, состоит в почти полном отсутствии знаний о детальной

геометрии. Часто самое лучшее, что возможно, это сделать грубые предположения, наподобие того, что показано на рисунке выше.

Чтобы быть уверенным в точном определении переходного состояния, необходимо выполнить анализ нормальных мод вслед за проведенной оптимизацией. В результате данные о колебательных частотах и связанных с ними нормальных модах позволят быть уверенными в том, что мы действительно локализовали переходное состояние и более того, позволит оживить движение вдоль координаты реакции. Когда вычисления будут выполнены, проанализируйте полученную структуру.

В свете начального обсуждения об ориентации заполненных и пустых молекулярных орбиталей на карбене относительно π - орбитали этилена могли бы Вы описать Вашу структуру как указывающую на переходное состояние в “ранней” или “конечной” стадии? Согласуется ли это с постулатом Хэммонда? Чтобы ответить на этот вопрос, Вам необходимо получить значения энергии для продукта, 1,1-дифторциклопропана, а также для реагентов, CF_2 и этилена. Выполните требуемую оптимизацию и внесите значения теплот образования в таблицу.

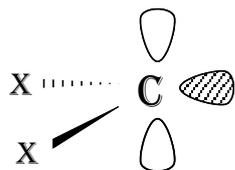
	Теплота образования (ккал/моль)
Дифторкарбен	
Этилен	
Переходное состояние	
1,1-дифторциклопропан	

ЗАДАЧА 9.

В РЕАКЦИЯХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ОЛЕФИНАМ СИНГЛЕТНЫЕ КАРБЕНЫ ВЕДУТ СЕБЯ КАК ЭЛЕКТРОФИЛЫ ИЛИ КАК НУКЛЕОФИЛЫ?

Используя полуэмпирический метод AM1, проверить зависимость скорости присоединения карбена к олефинам, для того чтобы определить, ведут ли себя карбены как электрофилы или как нуклеофилы.

Синглетные карбены обладают как высокоэнергетической заполненной молекулярной орбиталью σ -типа, так и низкоэнергетической незаполненной молекулярной орбиталью p -типа.



Это означает, что при присоединении к олефинам синглетные карбены могут вести себя либо как нуклеофилы, либо как электрофилы (либо как те и другие). Это означает также, что их поведение может быть различным для разных карбенов и может изменяться в зависимости от заместителя в олефиновом производном. Здесь мы рассмотрим эти возможности.

Данный эксперимент разделим на три части. Сначала мы проанализируем энергии ВЗМО и НСМО для молекул этилена, тетраметилэтилена и тетрацианэтилена, чтобы удостовериться в том, что замещение π - электронодонорными группами увеличивает аттрактивность этилена для электрофилов, в то время как замещение π электронооттягивающими группами увеличивает аттрактивность для нуклеофилов. Во второй части мы проследим за энергиями граничных орбиталей дифторкарбена и дихлоркарбена, чтобы установить, какая из них является лучшим электрофилом, а какая - лучшим нуклеофилом. И наконец, в последней части мы определим энергии активации для шести различных комбинаций реагентов (дифторкарбена и дихлоркарбена с этиленом, тетраметилэтиленом и тетрацианэтиленом, соответственно). Относительные скорости, как функции от наличия карбена

или олефина, вместе с предварительной информацией, характеризующей карбены и олефины, должны ответить на вопрос об идентичности карбенов в их реакциях с олефинами.

Процедура выполнения эксперимента

Построить молекулы этилена, тетраметилена и тетрацианэтилена. Оптимизировать геометрию молекул методом AM1, при этом надо быть уверенным, что будут напечатаны молекулярные орбитали и значения орбитальных энергий. На каждом шаге выполнения записать энергии ВЗМО и НСМО в виде следующей таблицы:

Теплота образования(ккал/моль),орбитальная энергия (эв) и электростатические потенциалы (ккал/моль)

	ΔH	E(ВЗМО)	E(НСМО)	Электр.потенциал
Тетраметилэтилен				
Этилен				
Тетрацианэтилен				
Дифторкарбен				
Дихлоркарбен				

На основе данных об орбитальных энергиях и электростатических потенциалах что можно сказать о том, какова степень электрофильности и нуклеофильности трех олефиновых производных?

Следует построить дифторкарбен и дихлоркарбен и оптимизировать их геометрию, используя метод AM1. На основе полученных данных об электростатических потенциалах и значениях ВЗМО и НСМО что можно сказать о степени электрофильности и нуклеофильности двух карбенов?

Рассчитайте переходные состояния для шести реакций присоединения карбенов (реакции дифторкарбена и дихлоркарбена с этиленом,

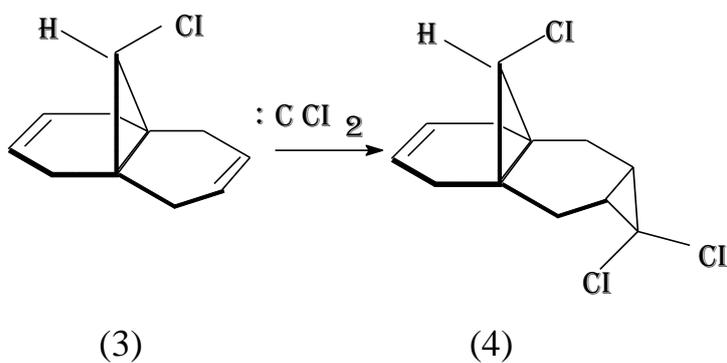
тетраметиленом и тетрацианэтиленом, соответственно). Допустимо использовать переходное состояние, полученное для присоединения дивторкарбена к этилену как стартовую геометрию при расчете остальных систем. Полученные данные о теплотах образования переходных состояний занесите в таблицу:

	Тепл. образования ΔH		Энергия активации	
	+дифторкарб.	+дихлоркарб.	+дифторкарб.	+дихлоркарб.
Тетраметилэтилен				
Этилен				
Тетрацианэтилен				

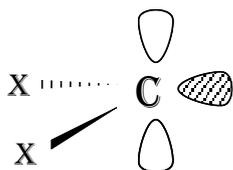
Используя эти данные о теплотах образования и предварительно полученные данные о теплотах образования реагентов, определите энергии активации и занесите в таблицу.

Для какого карбена (дифторкарбен или дихлоркарбен) реакция с данным олефином будет протекать легче? Следует ли это из увеличения электрофильности или увеличения нуклеофильности карбенов?

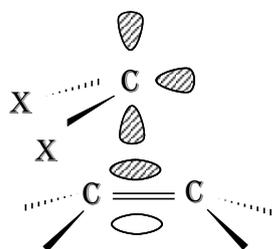
Для какого олефина (тетраметилэтилен, этилен или тетрацианэтилен) реакция с данным карбеном протекает более легко? Следует ли это из увеличения электрофильности или увеличения нуклеофильности олефина? И наконец, могли бы Вы сделать заключение, что карбены ведут себя как электрофилы или как нуклеофилы в их реакциях с олефинами?



В данном эксперименте мы проанализируем высшую занятую молекулярную орбиталь в соединениях (1)-(3) для доказательства селективности при присоединении карбена. Как детально указывалось в предыдущих задачах, верхняя занятая молекулярная орбиталь синглетного карбена - это неподеленная электронная пара в плоскости молекулы, тогда как нижняя свободная молекулярная орбиталь - орбиталь р-типа, перпендикулярная плоскости молекулы.



На ранней стадии реакции очевидны преимущества для НСМО карбена выстроиться в одну линию с π -системой олефина, при этом ВЗМО карбена будет удалена от π -системы.



Это способствует благоприятному взаимодействию между ВЗМО олефина и НСМО карбена, в то же время сводятся до минимума любые неблагоприятные взаимодействия между этими орбиталями. Если мы предположим, что селективность продукта проявляется на этой ранней стадии, тогда она будет обусловлена относительным расположением ВЗМО на олефиновом субстрате. Это приближенное утверждение проверяется в данном эксперименте.

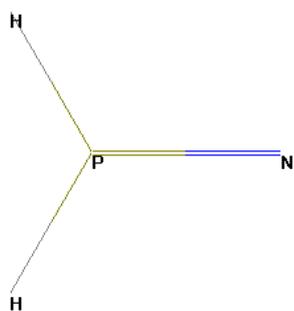
Процедура выполнения эксперимента

Построить молекулы (1) и (3). Провести вычисление структуры молекул оптимизацией геометрии. После завершения проанализируйте высшие занятые молекулярные орбитали и данные о распределении электронной плотности. Опишите полученные результаты. Можно ли предсказать селективность и стереохимию при присоединении дихлоркарбена к (3)? На основании чего можно объяснить, что присоединение карбена к (3) должно происходить по двойной связи более близкой к атому С1?

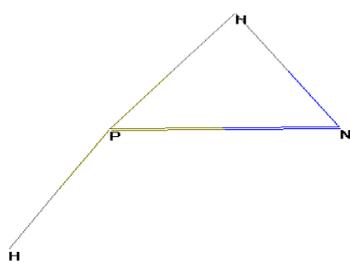
ЗАДАЧА 11.

1,2 Н СДВИГ В МОЛЕКУЛЕ ФОСФИНОНИТРЕНА H_2PN

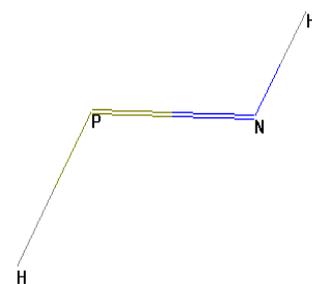
Согласно *ab initio* вычислениям в базисе DZP молекула H_2PN в основном электронном состоянии имеет три различных минимума 1, 3, и 4. Структура 2 представляет собой истинное переходное состояние ($\lambda=1$) для 1,2 Н сдвига от атома Р к атому N. Структура 5 – критическая точка второго порядка ($\lambda=2$).



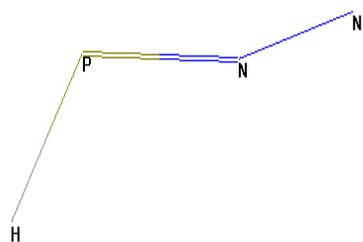
1



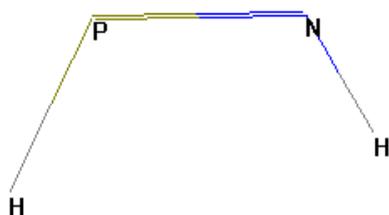
2



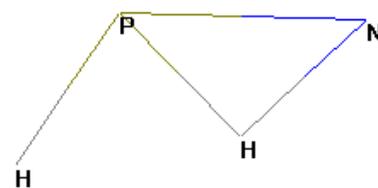
3



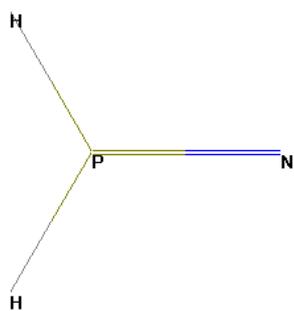
4



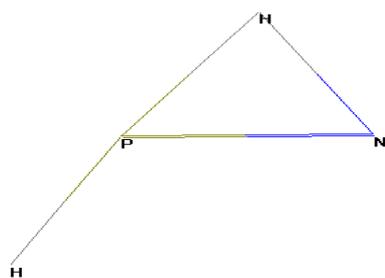
5



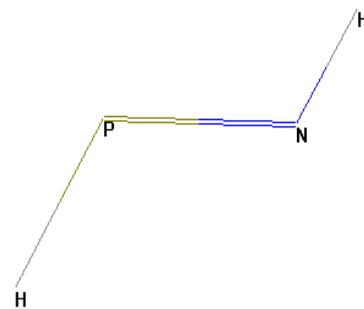
6



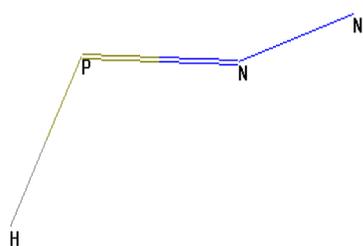
7



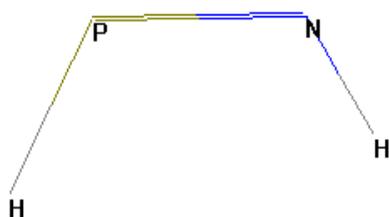
8



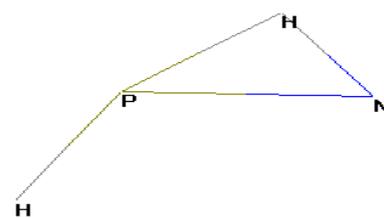
9



10



11



12

Задание:

1. Построить все структуры по программе Hyperchem и рассчитать методами молекулярной механики, полуэмпирическим методом PM3, неэмпирическим методом STO-3G по программе GAMESS:

а) Рассчитать энергию локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии.

б) Рассчитать энергию переходных состояний и колебательные частоты.

ЗАДАЧА 12.

ПУТЬ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ АММИАКА К АТОМУ С КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

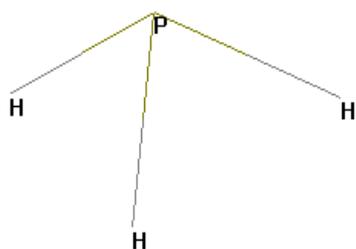
Согласно первым *ab initio* расчетам, на начальном этапе реакции молекулы NH_3 и $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ формируют слабый предреакционный комплекс **1**, в котором расстояние N...C (r) равно 2.6 Å. Далее система проходит через четырехцентровое переходное состояние **2**, преодолевая энергетический барьер в 40 ккал/моль (или выше). Реакция завершается образованием аминометанола **3**.

Реакция (1) в газовой фазе идет с очень высоким активационным барьером. В то же время известно, что в жидкой фазе подобные реакции протекают при значительно меньших активационных барьерах вследствие специфической сольватации.

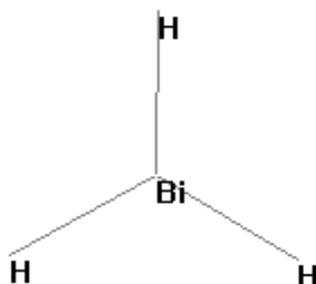
Задание: С помощью программ HyperChem и ChemOffice построить структуры всех молекул, рассчитать энергии и частоты колебаний локальных минимумов и переходных состояний методами молекулярной механики, полуэмпирическим методом PM3 и неэмпирическим методом STO-3G (по программе GAMESS).

ЗАДАЧА 13

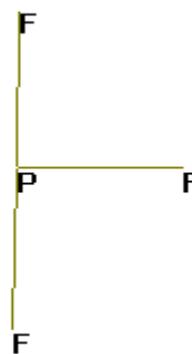
Согласно экспериментальным и теоретическим данным, инверсия трикоординированных пирамидальных гидридов XH_3 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) осуществляется через плоское переходное состояние (II) симметрии D_{3h} , при этом барьер инверсии увеличивается в ряду $\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ от 5.3 ккал/моль (для аммиака) до 42 ккал/моль (для висмутина). Замена атомов водорода на атомы фтора в гидридах (I) значительно повышает величины барьеров инверсии, а в случае $\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ изменяет механизм превращения. Так, для трифторидов фосфора, мышьяка и сурьмы процесс инверсии происходит, в отличие от тригидридов, не через переходное состояние симметрии D_{3h} , а через T-образную структуру (III) симметрии C_{2v} .



(I), C_{3v}



(II), D_{3h}



(III), C_{2v}

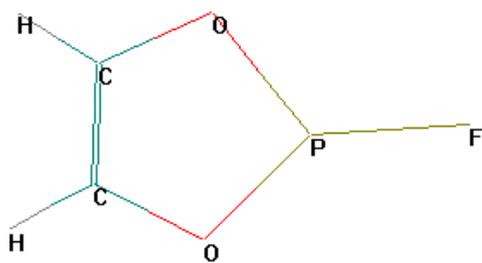
Используя программы HyperChem и Gamess, рассчитать для всех вышеупомянутых структур энергии, переходные состояния, колебательные частоты. Сравнить с литературными данными.

ЗАДАЧА 14

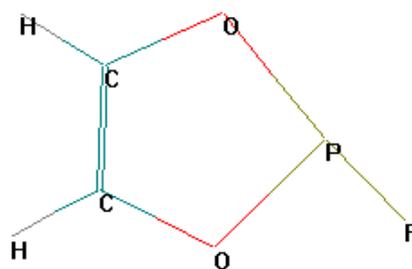
Согласно экспериментальным и теоретическим данным, инверсия трикоординированных пирамидальных гидридов XH_3 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)

осуществляется через плоское переходное состояние (II) симметрии D_{3h} , при этом барьер инверсии увеличивается в ряду N,P,As,Sb,Bi от 5.3 ккал/моль (для аммиака) до 42 ккал/моль (для висмутина). Замена атомов водорода на атомы фтора в гидридах (I) значительно повышает величины барьеров инверсии, а в случае $X=P, As, Sb$ изменяет механизм превращения. Так, для трифторидов фосфора, мышьяка и сурьмы процесс инверсии происходит, в отличие от тригидридов, не через переходное состояние симметрии D_{3h} , а через T-образную структуру (III) симметрии C_{2v} .

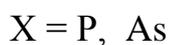
Включение трехкоординированного центра в пятичленный цикл в 2-фтор-1,3,2-диоксафосфолене (IV) приводит к образованию π -электронной ароматической системы в плоской переходной структуре (V) и, как следствие этого, к значительному снижению барьеров инверсии. Так, для 2-фтор-1,3,2-диоксафосфолена величина барьера составляет, согласно расчетам *ab initio*, составляет 31 ккал/моль, а для 2-фтор-1,3,2-диоксаарсолена – всего 22 ккал/моль.



IV

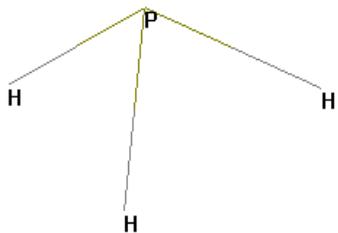


V

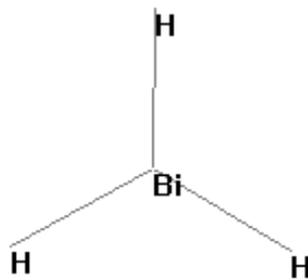


Используя программы HyperChem и Gamess, построить и рассчитать для структур IV, V ($X = P, As$) энергии, переходные состояния, колебательные частоты. Сравнить с литературными данными и с данными для

нециклических молекул - трехкоординированных пирамидальных гидридов XH_3 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$).



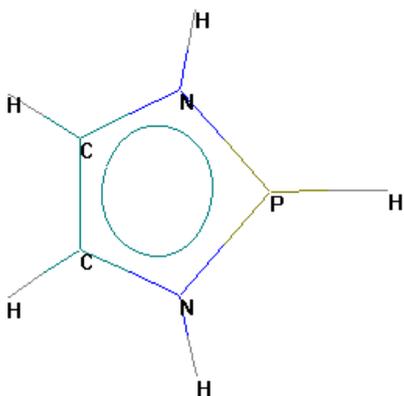
(I), C_{3v}



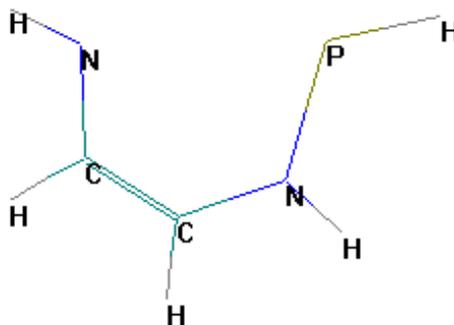
(II), D_{3h}

ЗАДАЧА 15

Для молекулы 1,3,2-диазафосфолена $\text{PN}_2\text{C}_2\text{H}_5$ и пирамидальная структура (IXa) и плоская структура (Xa) отвечают минимумам ($\lambda=0$) на поверхности потенциальной энергии основного состояния.



(IXa)



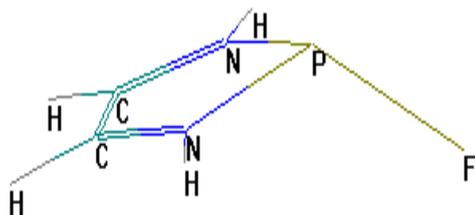
(Xa)

Задание 1

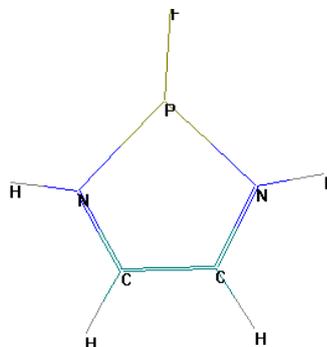
Используя программы HyperChem и Gamess, построить и рассчитать для этих структур энергии и колебательные частоты. Какая из структур энергетически более устойчивая?

В случае **2-фтор-1,3,2-диазафосфолена** плоская структура (Xб) отвечает **переходному состоянию** процесса интерконверсии

(IXб) (Xб) (IXб*), барьер которого составляет всего 13-14 ккал/моль (MP2, B3LYP).



(IXб)



(Xб)

Задание 2

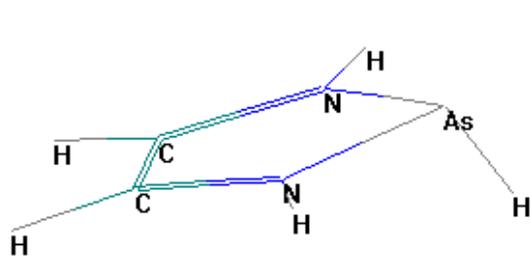
Построить и рассчитать энергии и частоты структур

(IXб) (Xб) (IXб*). Сравнить геометрические параметры с литературными данными.

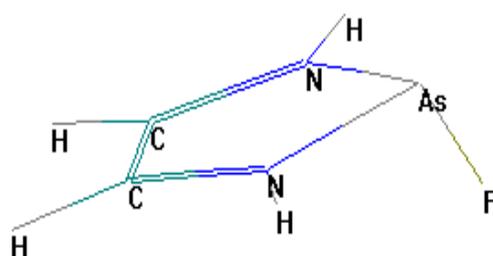
ЗАДАЧА 16

Для мышьяк содержащих соединений (молекула 1,3,2-диазаарсолена $AsN_2C_2H_5$) и пирамидальные структуры (XIIа,б), и плоские структуры (XIIIа,б) отвечают минимумам ($\lambda=0$) на поверхности потенциальной энергии основного состояния.

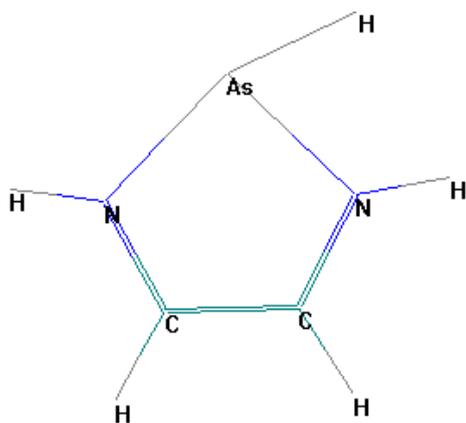
В случае **2-фтор-1,3,2-диазаарсолена** плоская структура (XIIIб) отвечает неглубокому минимуму – интермедиату, о чем свидетельствует низкое значение частоты первого гармонического колебания.



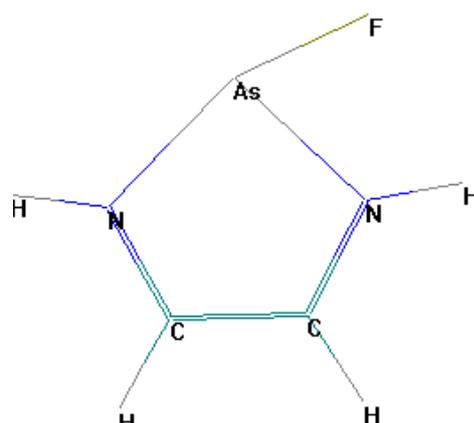
(XIIa)



(XIIб)



(XIIIa)



(XIIIб)

Задание

Используя программы HyperChem и Gamess, построить и рассчитать для этих структур энергии и колебательные частоты, представить результаты в виде таблицы. Какая из структур энергетически более устойчивая?

Как меняются длины связей с атомом мышьяка при замене атома водорода на атом фтора?

ЗАДАЧА 17.

ДВОЙНЫЕ ПРОТОННЫЕ МИГРАЦИИ В АССОЦИАТАХ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ (R.M.Minyaev, V.I.Minkin. *Russian Chemical Bulletin*, Vol.44, №9.1995. P.1622-1632.)

Известно, что карбоксильная группа (или карбоксилат-ион $-\text{COO}^-$) является одним из основных связывающих компонентов активных центров ферментативных систем. Процессы взаимодействия этой группы с различными субстратами составляют основу их распознавания, фиксации ферментом и передачи сигнала по всей длине молекулы белка. Донирование (или акцептирование) протона этими группами инициирует цепочку ферментативных превращений.

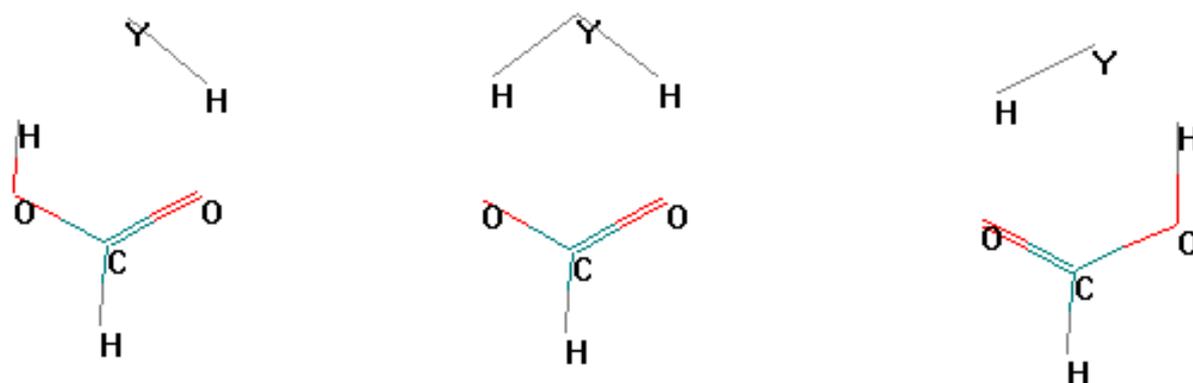
Взаимопревращающиеся ассоциаты муравьиной кислоты с различными органическими и неорганическими соединениями являются простейшими системами, моделирующими взаимодействия карбоксильной группы с молекулой субстрата. Методами *ab initio* изучены межмолекулярные кооперативные протонные миграции в ассоциатах муравьиной кислоты $\text{H}(\text{CO})\text{OH}$ с метаном ($\text{Y}=\text{Me}$), аммиаком ($\text{Y}=\text{NH}_2$), водой ($\text{Y}=\text{OH}$) и фтористым водородом ($\text{Y}=\text{F}$). Как показали расчеты, протекание кооперативного 1,3-переноса протона в ассоциатах (1) обеспечивает молекула – медиатор YH .

Задание.

Используя программы HyperChem и Gamess (применить методы PM3, STO-3G), выполнить следующие расчеты:

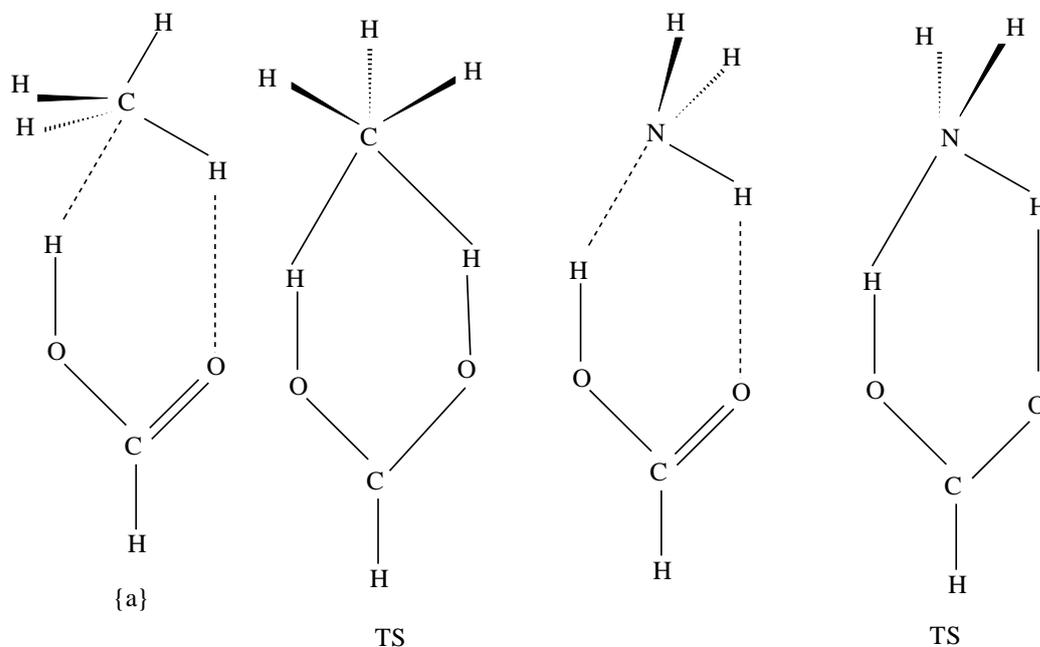
1) построить и рассчитать структуры, энергии и колебательные частоты для межмолекулярных ассоциатов муравьиной кислоты $\text{H}(\text{CO})\text{OH}$ с метаном ($\text{Y}=\text{Me}$), аммиаком ($\text{Y}=\text{NH}_2$), водой ($\text{Y}=\text{OH}$) и фтористым водородом ($\text{Y}=\text{F}$). Найти структуры и энергии переходных состояний в соответствии со схемой 1. Проанализировать зависимость активационного барьера этой реакции от природы молекулы – медиатора.

Схема 1



Y = Me (a), NH₂ (b)

Рассчитать энергии связи ассоциатов. Результаты представить в виде рисунков структур и расчетных данных о геометрии, энергии и частотах.



ЗАДАЧА 18 (задание 1 и задание 2).

Известно, что карбоксильная группа (или карбоксилат-ион $-\text{COO}^-$) является одним из основных связывающих компонентов активных центров ферментативных систем. Процессы взаимодействия этой группы с различными субстратами составляют основу их распознавания, фиксации ферментом и

передачи сигнала по всей длине молекулы белка. Донирование (или акцептирование) протона этими группами инициирует цепочку ферментативных превращений.

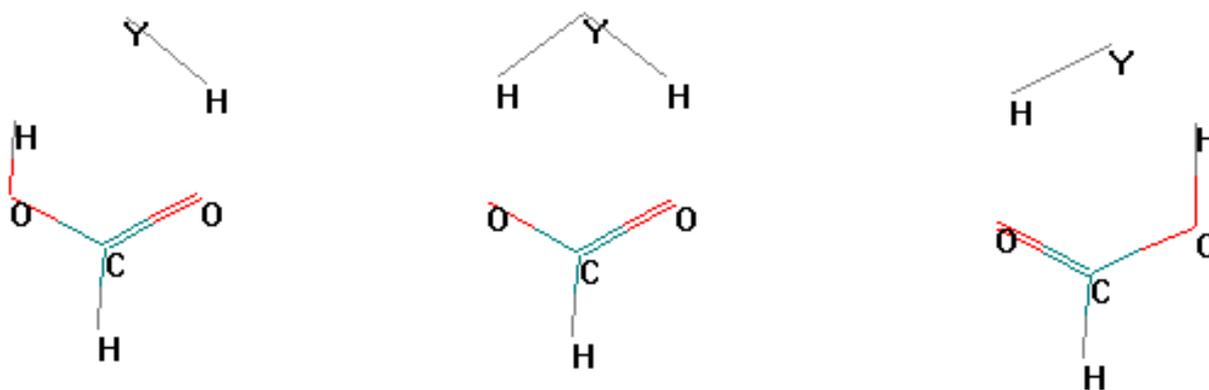
Взаимопревращающиеся ассоциаты муравьиной кислоты с различными органическими и неорганическими соединениями являются простейшими системами, моделирующими взаимодействия карбоксильной группы с молекулой субстрата. Ранее методами *ab initio* изучены межмолекулярные кооперативные протонные миграции в ассоциатах муравьиной кислоты $\text{H}(\text{CO})\text{OH}$ с метаном ($\text{Y}=\text{Me}$), аммиаком ($\text{Y}=\text{NH}_2$), водой ($\text{Y}=\text{OH}$) и фтористым водородом ($\text{Y}=\text{F}$).

Задание 1.

Используя программы HyperChem и Gamess (применить методы PM3, STO-3G), выполнить следующие расчеты:

1) построить и рассчитать структуры, энергии и колебательные частоты для межмолекулярных ассоциатов муравьиной кислоты $\text{H}(\text{CO})\text{OH}$ с метаном ($\text{Y}=\text{Me}$), аммиаком ($\text{Y}=\text{NH}_2$), водой ($\text{Y}=\text{OH}$) и фтористым водородом ($\text{Y}=\text{F}$). Найти структуры и энергии переходных состояний в соответствии со схемой 1.

Схема 1



$\text{Y} = \text{Me}$ (a), NH_2 (b)

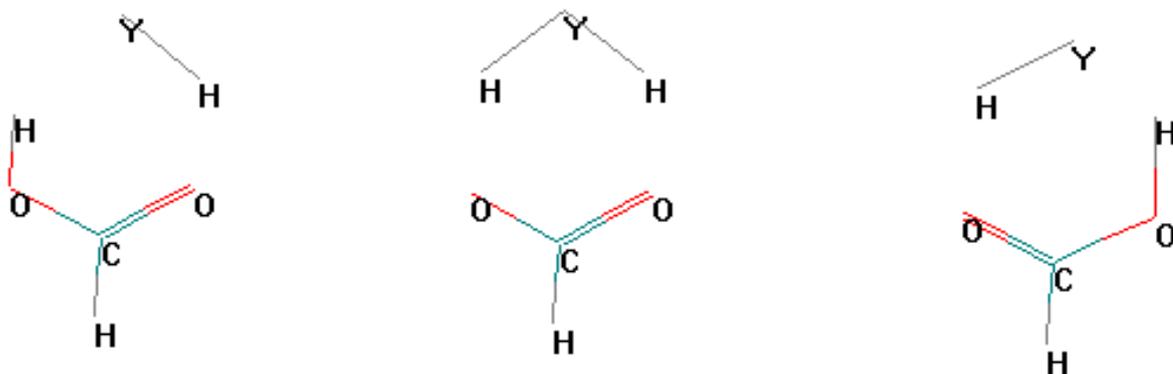
Рассчитать энергии связи ассоциатов. Результаты представить в виде рисунков структур и расчетных данных о геометрии, энергии и частотах.

Задание 2.

Используя программы HyperChem и Gamess (применить методы PM3, STO-3G), выполнить следующие расчеты:

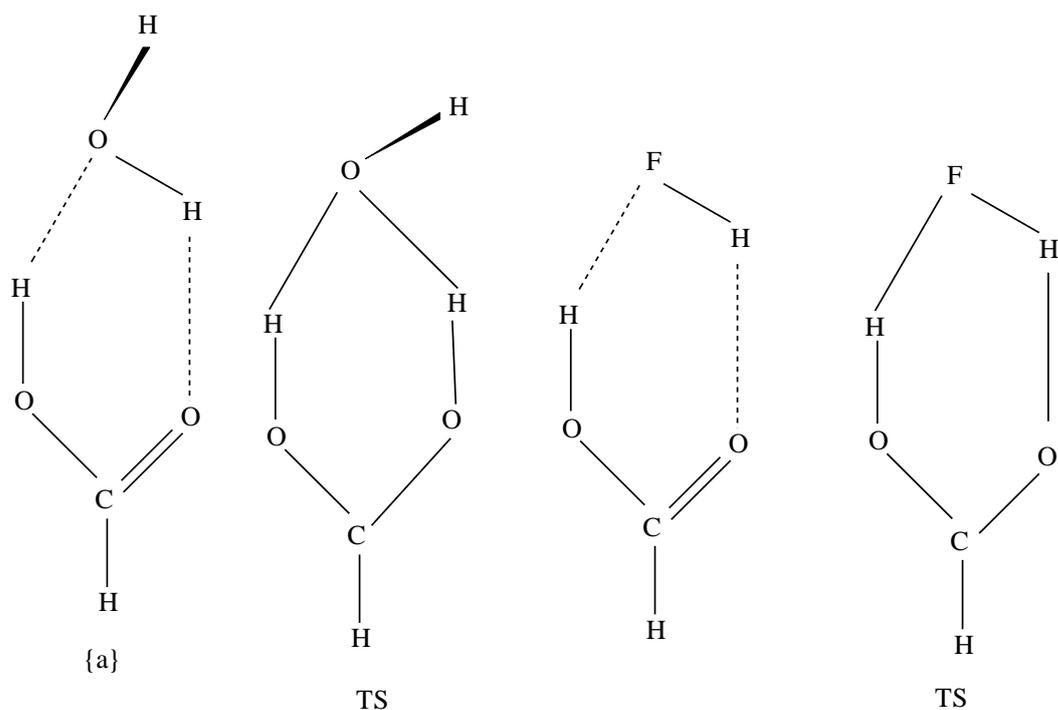
1) построить и рассчитать структуры, энергии и колебательные частоты для межмолекулярных ассоциатов муравьиной кислоты $\text{H}(\text{CO})\text{OH}$ с водой ($\text{Y}=\text{OH}$) и фтористым водородом ($\text{Y}=\text{F}$). Найти структуры и энергии переходных состояний в соответствии со схемой 1.

Схема 1



$\text{Y} = \text{OH}$ (c), F (d)

Рассчитать энергии связи ассоциатов. Результаты представить в виде рисунков структур и расчетных данных о геометрии, энергии и частотах.



ЗАДАЧА 19.

ДВОЙНЫЕ ПРОТОННЫЕ МИГРАЦИИ В АССОЦИАТАХ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ (Р.М.Миняев, Т.Н.Грибанова, В.И.Минкин. Изв. АН СССР, № 9, (1996), С. 2184.)

Известно, что карбоксильная группа (или карбоксилат-ион $-\text{COO}^-$) является одним из основных связывающих компонентов активных центров ферментативных систем. Процессы взаимодействия этой группы с различными субстратами составляют основу их распознавания, фиксации ферментом и передачи сигнала по всей длине молекулы белка. Донирование (или акцептирование) протона этими группами инициирует цепочку ферментативных превращений.

Взаимопревращающиеся ассоциаты муравьиной кислоты с различными органическими и неорганическими соединениями являются простейшими системами, моделирующими взаимодействия карбоксильной группы с молекулой субстрата. Методами *ab initio* были изучены межмолекулярные

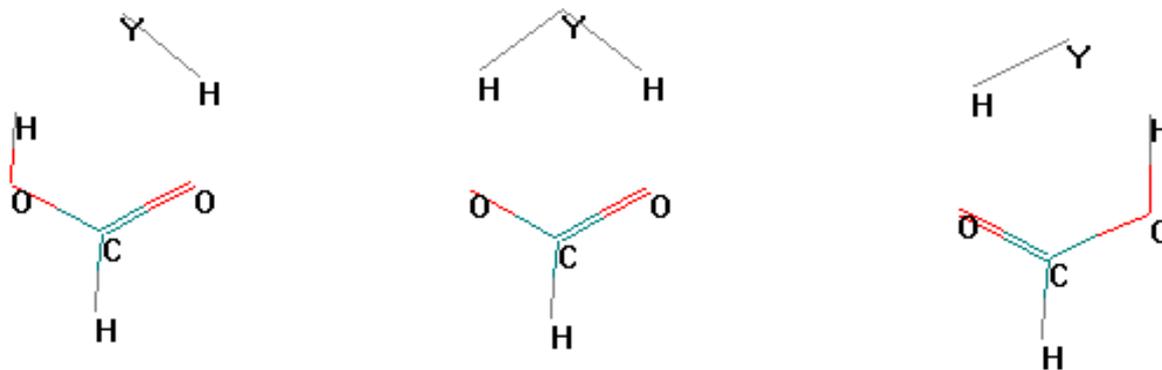
кооперативные протонные миграции в ассоциатах муравьиной кислоты $\text{H}(\text{CO})\text{OH}$ с метаном ($\text{Y}=\text{Me}$), аммиаком ($\text{Y}=\text{NH}_2$), водой ($\text{Y}=\text{OH}$) и фтористым водородом ($\text{Y}=\text{F}$). Как показали расчеты, протекание кооперативного 1,3-переноса протона в ассоциатах (1) обеспечивает молекула – медиатор YH .

Задание.

Используя программы HyperChem и Gamess (применить методы PM3, STO-3G), выполнить следующие расчеты:

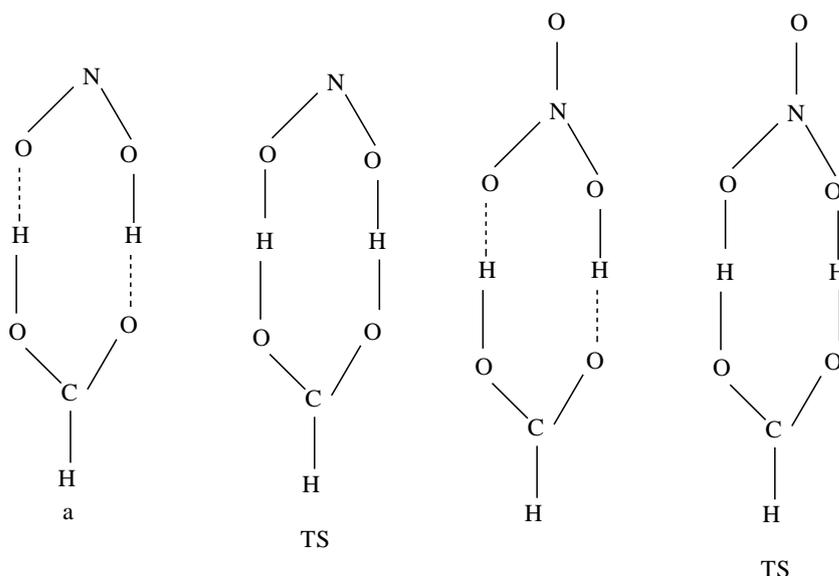
1) построить и рассчитать структуры, энергии и колебательные частоты для межмолекулярных ассоциатов муравьиной кислоты $\text{H}(\text{CO})\text{OH}$ с азотистой ($\text{Y}=\text{ONO}$), азотной ($\text{Y}=\text{ONO}_2$) кислотами. Найти структуры и энергии переходных состояний в соответствии со схемой 1. Проанализировать зависимость активационного барьера этой реакции от природы молекулы – медиатора YH .

Схема 1



$\text{Y} = \text{ONO}$ (a), ONO_2 (b)

Рассчитать энергии связи ассоциатов. Результаты представить в виде рисунков структур и расчетных данных о геометрии, энергии и частотах.

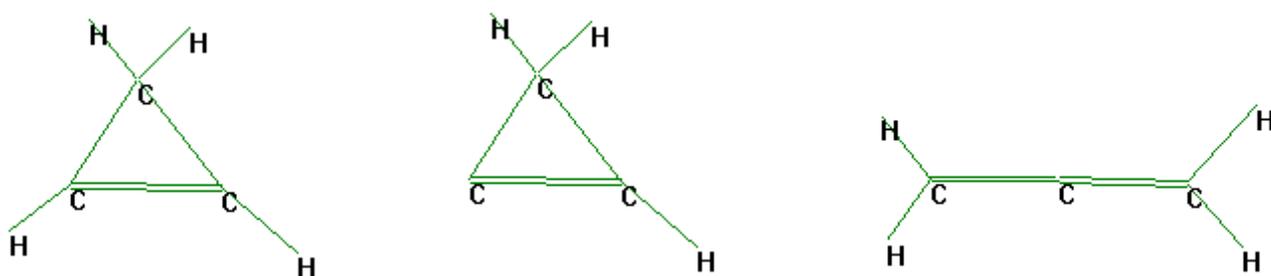


ЗАДАЧА 20

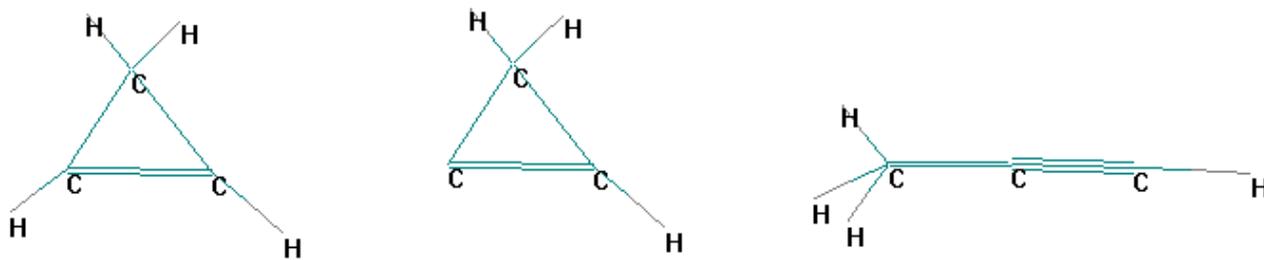
КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ РАЗМЫКАНИЯ ЦИКЛА В ЦИКЛОПРОПЕНЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ ИХОМЕРОВ – АЛЛЕНА И МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА

На поверхности потенциальной энергии системы аллен-метилацетилен-циклопропен было найдено несколько необычных структур, отвечающих локальным минимумам. По сравнению с реакцией прямого размыкания цикла с образованием аллена, в одном случае, либо ацетилена – в другом, более выгодными оказываются пути через циклические мостиковые структуры.

Путь 1:



Второй путь представляет собой прямую миграцию через циклическое переходное состояние (**путь 2**)



(2)

Задание.

Используя программы HyperChem и GAMESS (применить методы PM3, STO-3G), выполнить следующие расчеты:

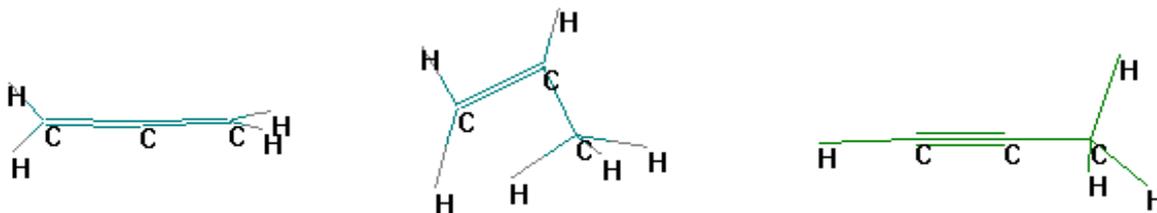
1) Построить и рассчитать энергии и колебательные частоты для указанных выше структур, найти активационные барьеры и определить, какой путь реакции более предпочтителен.

2) Результаты представить в виде рисунков структур с указанием данных о геометрических параметрах, энергиях и частотах

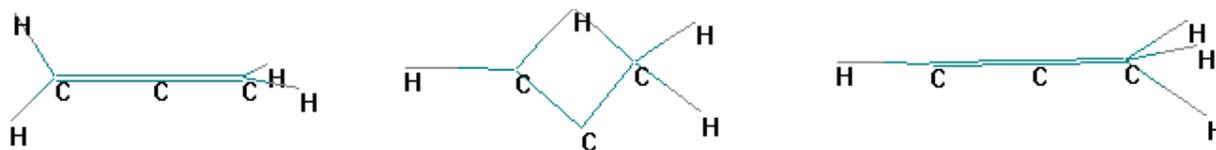
ЗАДАЧА 21.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛЛЕН - МЕТИЛАЦЕТИЛЕН

Реакция изомеризации аллен - метилацетилен может протекать двумя разными способами. Первый из них представляет собой последовательность 1,2-сдвигов - путь (1)



Второй путь представляет собой прямую миграцию через циклическое переходное состояние (путь 2) :



Переходное состояние для первого пути (1) представляет собой структуру бирадикала - винилметилена в перпендикулярной конформации, и энергия активации для этой структуры со стороны менее стабильного изомера аллена составляет 208 кДж/моль.

Циклическая структура на втором пути (2) была найдена стабильной, т.е. ей соответствует интермедиат, в котором имеет место связывание C...H...C и C...C в мостиковом фрагменте. Барьер для всего процесса в целом составил 136 кДж/моль.

Задание.

Используя программы HyperChem и GAMESS (применить методы PM3, STO-3G), выполнить следующие расчеты:

1) Построить и рассчитать энергии и колебательные частоты для указанных выше структур, найти активационные барьеры и определить, какой путь реакции более предпочтителен.

2) Результаты представить в виде рисунков структур с указанием данных о геометрических параметрах, энергиях и частотах.

Учебно-методическое пособие

Аминова Роза Мухаметовна

**ЗАДАЧИ К ЛЕКЦИОННЫМ КУРСАМ:
КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА МОЛЕКУЛ, КВАНТОВАЯ ХИМИЯ,
МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ И СВОЙСТВ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ**