

Расчетная работа №2

Полуэмпирический квантово-химический расчет молекулы

Цель работы. Знакомство с программным комплексом HyperChem, который обеспечивает проведение расчетов методами молекулярной механики, а также полуэмпирическими и неэмпирическими методами квантовой химии. Проведение полуэмпирического квантово-химического расчета по методу MNDO с помощью программного комплекса HyperChem и химическая интерпретация полученных результатов.

Выполнение работы

1. Запуск программы HyperChem (осуществляется двойным щелчком по иконке с надписью HyperChem).
2. Создание молекулы средствами графической оболочки HyperChem.
 - мышью устанавливают на пункт меню "Build", щелчком по левой кнопке разворачивают меню и выбирают "Default atoms" (в раскрывшемся окошке появится список атомов в виде периодической системы)
 - устанавливают указатель курсора в режим построения молекулярных моделей (кружок с перекрестием); для этого в верхней строчке выбирают необходимый вид курсора и щелкают левой кнопкой мыши
 - в развернутой на экране периодической таблице выбирают интересующий атом (щелчком левой кнопкой мыши по атомному символу); щелчок левой кнопкой мыши в точку на экране генерирует выбранный атом в этой точке
 - аналогично в таблице выбирают следующий атом (если он отличается от предыдущего) и помещают его рядом с предыдущим
 - связь между атомами обозначают, нажимая левую кнопку мыши в положение одного из атомов, и, удерживая ее, передвигают курсор к другому атому; затем кнопку отпускают

Примечание:

неверно заданные атомы удаляют, щелкая по ним правой кнопкой мыши

- типы связей (ординарные, двойные, тройные, делокализованные) задают, щелкая левой кнопкой мыши по связи до тех пор, пока в нижней строке окна не появится соответствующая надпись (single, double, triple, aromatic)
- построенную модель автоматически достраивают добавлением водородов; для этого мышью устанавливают на пункт меню "Build", щелчком по левой кнопке разворачивают меню и выбирают "Add Hydrogens"
- для устранения неточностей выполненного рисунка мышью устанавливают на пункт меню "Build", щелчком по левой кнопке разворачивают меню и выбирают "Model build"; данная команда корректирует межатомные расстояния и углы

3. Оптимизация геометрии молекулы методами молекулярной механики

- курсор мыши устанавливают на пункт меню "Setup", щелчком по левой кнопке разворачивают меню и выбирают метод молекулярной механики (ММ) ("Molecular Mechanics"); в раскрывшемся окошечке устанавливают "ММ+" и щелкают по кнопке "OK"
- запускают процесс оптимизации геометрии путем выбора пункта меню "Compute", которое разворачивают щелчком по левой кнопке мыши, далее выбирают "Geometry Optimize"; в раскрывшемся окошечке щелкают по кнопке "OK"
- процесс оптимизации заканчивается, когда в нижней строке окна появляется надпись "Converged=YES"

4. Расчет молекулы полуэмпирическим квантово-химическим методом.

Прежде чем запустить процесс оптимизации геометрии молекулы полуэмпирическим методом, целесообразно определить геометрические характеристики (длины связей и валентные углы) симметрично независимой части молекулы, полученные в ходе ММ оптимизации. Для этого выбирают курсор в виде двух концентрических окружностей, ставят этот курсор на один из интересующих атомов, нажимают левую кнопку мыши и, не отпуская ее, подводят курсор к следующему атому (для измерения длины связи) или к атому, находящемуся через один от исходного (для измерения величины валентного угла); затем кнопку отпускают. В нижней строке экрана появится значение длины связи (Е) или валентного угла (град.).

Далее можно проводить расчет методом MNDO с оптимизацией геометрии. Для этого :

- курсор мыши устанавливают на пункт меню "File", щелчком по левой кнопке разворачивают меню и выбирают "Start Log" (создание файла отчета); файлу дают название и устанавливают "Quantum print level" = 9

- курсор мыши устанавливают на пункт меню "Setup", щелчком по левой кнопке разворачивают меню и выбирают "Semiempirical methods"; в раскрывшемся окошечке устанавливают "MNDO"
- щелкают по кнопке "options" и устанавливают соответствующий заряд и мультиплетность в соответствующих полях и щелкают по кнопке "OK"
- еще раз щелкают по кнопке "OK"
- запускают процесс расчета с оптимизацией геометрии путем выбора пункта меню "Compute", которое разворачивают щелчком по левой кнопке мыши, и далее выбирают "Geometry Optimize"; в раскрывшемся окошечке щелкают по кнопке "OK"
- расчет заканчивается, когда в нижней строке окна появляется надпись "Conv=YES"
- закрывают файл отчета (.log file) путем выбора пункта меню "File", которое разворачивают щелчком по левой кнопке мыши, и далее выбирают "Stop Log"

Интерпретация результатов полуэмпирического квантово-химического расчета

1. Строение молекулы.

Сравнить геометрию молекулы, полученную с помощью методов **MM** и **MNDO**, с экспериментом (см. "Справочник химика" или информацию на домашней странице кафедры в Интернет). Сделать вывод о точности проведенного расчета.

2. Построение диаграммы энергетических уровней. Графическое изображение ВЗМО и НВМО.

В отличие от неэмпирических расчетов, где учитываются все электроны системы, полуэмпирические методы используют валентное приближение. Например, для описания атома F учитывают только 7 электронов из 9-и.

- для получения графического изображения МО выбирают пункт меню "Compute", которое разворачивают щелчком по левой кнопке мыши и далее выбирают "Orbitals". В раскрывшемся окошке выбирают номер нужной МО, и устанавливают "3D"; затем нажимают "OK"
- полученную картинку можно скопировать, используя пункт меню "Edit" и далее "Copy image". При этом изображение помещается в буфер обмена, откуда может быть вставлено в любой текстовый или графический редактор

3. Разложение ВЗМО и НВМО по атомным орбиталям.

Эти данные приведены в .log файле.

4. Определение нуклеофильных и электрофильных свойств молекулы

Осуществляется по знаку энергии **НВМО** (нижней вакантной МО) молекулы:

➤ знак «+» – **нуклеофил**; знак «-» - **электрофил**.

5. Построение распределения электростатического потенциала и визуализация неподеленных электронных пар

- выбирают пункт меню “Compute”, которое разворачивают щелчком по левой кнопке мыши и далее выбирают “Plot molecular properties”. В раскрывшемся окошке выбирают “electrostatic potencial” и устанавливают “3D”, и нажимают “OK”

Положительный знак электростатического потенциала отображается зеленым цветом. В области неподеленных электронных пар на атомах азота, кислорода и др. электростатический потенциал отрицателен, что отображается красным цветом.

Это оказывается важным, например, при сравнении анилина $(\text{NH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)$ и *para*-нитроанилина $(\text{NH}_2)(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{NO}_2)$. В первом случае на азоте видна неподеленная пара электронов, в то время как в случае нитроанилина она в большей степени втянута внутрь кольца и явно не видна.

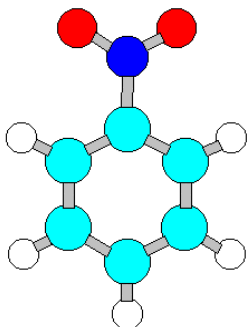
6. Квантово-химическое обоснование модели резонансных структур.

Смотри пример отчета.

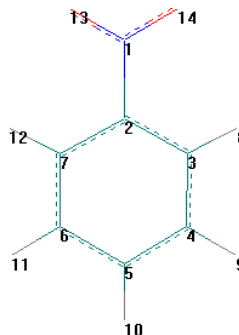
ПРИМЕР

Полуэмпирический расчет молекулы нитробензола методом MNDO (МПДП).

Общий вид молекулы



Общий вид молекулы с нумерацией атомов



Цель работы. Знакомство с программным комплексом HyperChem. Проведение полуэмпирического квантово-химического расчета по методу MNDO с помощью программного комплекса HyperChem и химическая интерпретация полученных результатов.

Интерпретация полученных результатов

1. Строение молекулы нитробензола.

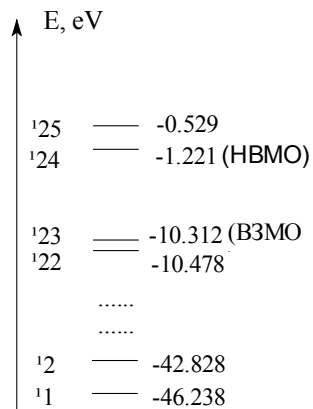
Длина связи или валентный угол	Данные ММ расчета	Данные MNDO расчета	Эксперимент (РСА)
O1 - N3	1.225	1.212	1.229
N3 - C4	1.476	1.499	1.465
C4 - C5	1.398	1.416	1.385
C5 - C6	1.397	1.406	1.383
C6 - C7	1.396	1.406	1.389
O1 - N3 - O2	126.2	120.1	123.2
O1 - N3 - C4	116.9	120.0	118.6
N3 - C4 - C5	119.7	119.8	118.4
C4 - C5 - C6	119.5	119.3	118.1
C5 - C6 - C7	120.2	120.6	120.3
C6 - C7 - C8	120.0	119.8	120.5

Точность проведенного расчета составляет ~ 0.02 Å для длин связей и $\sim 3^\circ$ для валентных углов.

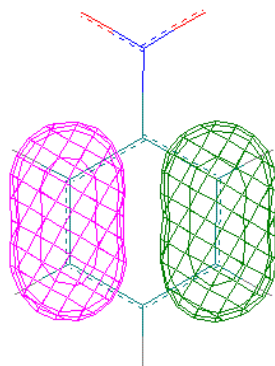
2. Построение диаграммы энергетических уровней. Графическое изображение ВЗМО и НВМО.

Энергия ВЗМО (№23) -10.312 эВ; Энергия НВМО (№24) -1.221 эВ

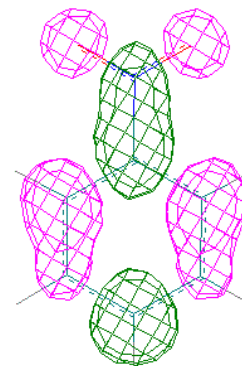
Энергетическая диаграмма



Вид ВЗМО



Вид НВМО



3. Вклады атомных орбиталей в ВЗМО и НВМО.

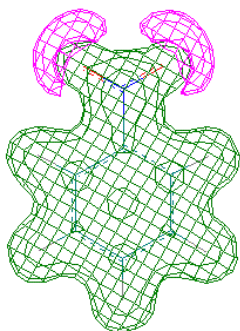
		ВЗМО	НВМО
N1	Pz	0.00000	0.31496
C2	Pz	-0.00001	0.44102
C3	Pz	0.49946	-0.35691
C4	Pz	0.50052	-0.16993
C5	Pz	0.00001	0.48335
C6	Pz	-0.50052	-0.16993
C7	Pz	-0.49947	-0.35691
O13	Pz	-0.00408	-0.28297
O14	Pz	0.00409	-0.28297

Положительные значения коэффициентов при атомных орбиталях дают связывающие вклады в МО, отрицательные значения - разрыхляющие вклады

4. Определение нуклеофильных и электрофильных свойств

Энергия НВМО отрицательна, следовательно, нитробензол – электрофил.

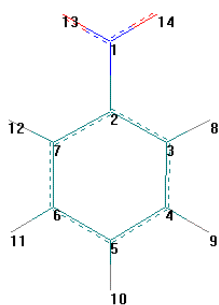
5. Построение распределения электростатического потенциала



Данный рисунок показывает области положительного и отрицательного распределения электростатического потенциала и визуализирует неподеленные электронные пары на атомах кислорода (красным показаны отрицательные значения потенциала). Это позволяет, например, сделать предположение о взаимодействии молекулы с растворителем. Очевидно, что катионы стремятся подойти к области отрицательного электростатического потенциала, анионы к положительной области.

6. Квантово-химическое обоснование модели резонансных структур

В случае молекулы нитробензола представляет интерес сравнить распределение зарядов на атомах с классическими представлениями



N1	+0.487
C2	-0.084
C3	+0.016
C4	-0.077
C5	-0.009
O14	-0.342

Наблюдаемое распределение зарядов на атомах согласуется с существующим представлением, что замещение бензола акцепторным заместителем приводит к возрастанию положительного заряда в *орто*- и *пара*-положениях и возрастанию отрицательного заряда в *мета*-положениях. Полученные результаты дают количественную оценку данного эффекта.

Примечание. Заряды на атомах приведены только для симметрично-независимой части молекулы

