

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

А.В. Фатеев, В.П. Тугульдурова

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Учебно-методическое пособие по курсу «Вычислительные
методы в химии» для студентов химического факультета ТГУ,
обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 – Химия и
специальности и 04.05.01 – Фундаментальная и
прикладная химия

Томск
2021

РАССМОТРЕНО И УТВЕРЖДЕНО методической комиссией
химического факультета

Протокол № 67 от «27» октября 2020 г.

Председатель МК ХФ В.В. Хасанов

В пособии описана методика работ с программами ChemDraw, Gaussian и GaussView, предназначенными для проведения квантово-химических расчетов электронной структуры молекул и вычисления геометрических и спектральных параметров молекул и физико-химических свойств веществ, таких как молекулярные орбитали, электронные и инфракрасные спектры и т.д. Приведены алгоритмы изучения механизмов химических реакций. Рассмотрены некоторые теоретические аспекты квантово-химических расчетов и разобраны примеры, позволяющие новичку быстро освоиться с соответствующими вычислительными методами и программами. Предлагаемые в лабораторных работах квантово-химические расчеты основаны на конкретных примерах органических соединений.

Для студентов бакалавриата, специалитета и магистратуры, обучающихся по химическим направлениям подготовки, а также аспирантов, научных сотрудников и преподавателей, специализирующихся в области расчетной химии.

Предисловие

Вычислительная (компьютерная) химия – раздел химии, в котором математические методы используются для расчета молекулярных свойств, моделирования поведения молекул, планирования синтеза. Вычислительная химия использует результаты классической и квантовой теоретической химии, реализованные в виде эффективных компьютерных программ, для вычисления свойств и определения структуры молекулярных систем. Она включает ряд теоретических подходов к приближенному решению уравнения Шредингера.

В химии компьютерное моделирование заменило не только традиционные аналитические методы расчета, но во многих случаях и сложный эксперимент. Вычислительная химия позволяет иногда предсказать ранее не наблюдаемые химические явления. Она фактически представляет собой новый способ проведения научных исследований в химии – компьютерный эксперимент и компьютерное моделирование. Развитие компьютеров в течение последних лет дало возможность решать многие проблемы не только в случае упрощенных моделей, но и для реальных химических процессов и структур. Теперь можно исследовать интермедиаты, переходные состояния, неизвестные и даже несуществующие молекулы, что невозможно выполнить на основе экспериментальных методов.

Основной целью пособия является формирование у студентов навыков компьютерного моделирования. В пособие включены работы, которые показывают, как различные химические задачи решаются на основе расчетов электронной структуры молекул.

I. Знакомство с программой ChemDraw

В данном разделе представлены две лабораторные работы, которые помогут вам освоить основные операции в программе ChemDraw, касающиеся построения и редактирования молекулярных структур на плоскости. Представлены методика вычисления химических сдвигов органических соединений при помощи этой программы и оценка качества воспроизведения ^1H и ^{13}C ЯМР спектров путем сравнения с экспериментальными данными, доступными в базах данных.

Лабораторная работа № 1

Построение и редактирование структурных химических формул в программе ChemDraw

Цель работы: освоить приемы построения и редактирования структурных химических формул.

Программа ChemDraw является одним из компонентов интегрированного пакета программных средств ChemOffice и предназначена для двумерного изображения молекулярных структур, то есть относится к двумерным химическим редакторам. Она позволяет отображать на плоскости молекулярные структуры любой сложности, преобразовывать их в трехмерные модели Chem3D. Можно записывать уравнения реакций, называть молекулы и так далее. На рис. 1.1 показано рабочее окно программы ChemDraw.

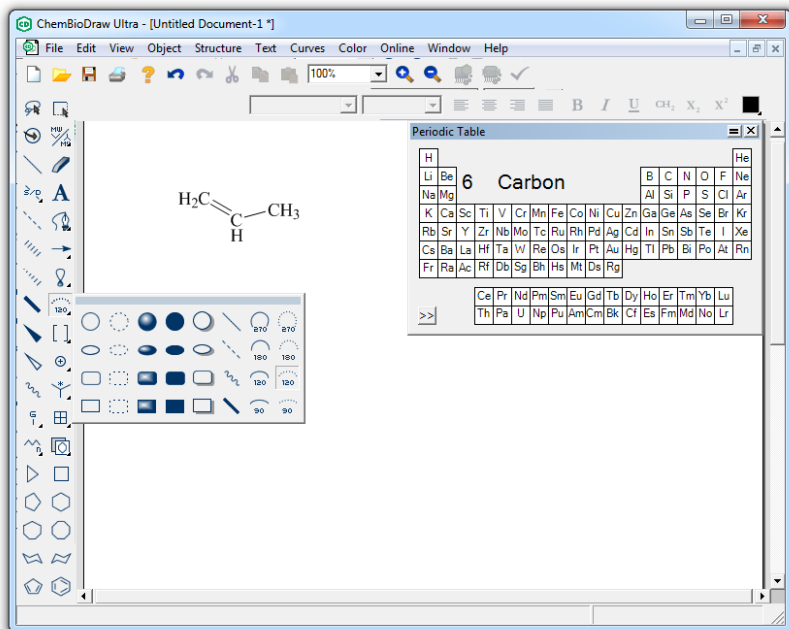


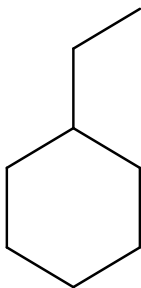
Рис. 1.1. Рабочее окно программы Chem Draw

Слева находятся панель, в которой сгруппированы структурные элементы. Сверху находятся главное меню, главная панель и панель редактирования текста. Положение этих и других панелей может быть и другим, их можно перемещать с помощью мыши.

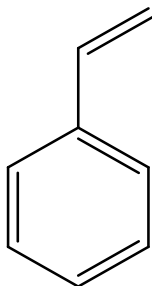
Для построения нужного элемента необходимо выбрать его левой кнопкой мыши на панели и затем выполнить щелчок в рабочей области. Если под одним значком спрятано несколько элементов, то выбор осуществляется с удержанием левой кнопки мыши (рис. 1.1). Наиболее часто используемые инструменты рисования – это простая одинарная связь , инструмент выделения  и инструмент ввода текста .

Пример. Построение молекулы бензальдегида

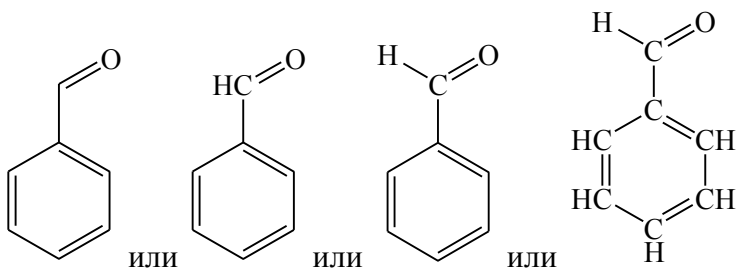
Построим молекулу бензальдегида. Выберите инструмент  и щелкните в рабочем окне один раз – появится одинарная связь. По существу вы уже построили молекулу этана, так как по умолчанию строится углеродный скелет, а свободные валентности насыщаются водородом. Для того чтобы атомы углерода и водорода отражались, можно поставить галочки напротив *Show Labels On Terminal Carbons* и *Hide Implicit Hydrogens* во вкладке *Atom Labels* в окне *Document Setting* меню *File*. Чтобы присоединить к первой связи вторую наведите курсор на «конец» первой связи (на атом углерода) – он приобретет особое выделение. Теперь нажмите левой кнопкой и, перемещая мышь, задайте направление новой связи. Таким же образом добавляйте новые связи и нарисуйте весь скелет молекулы, предполагая, что все атомы в ней – атомы углерода. У вас должна получиться такая структура.



Теперь в нужных местах поставим двойные связи. Сделать это можно тремя способами: а) выбрав инструмент , щелкните на середину связи (при наведении курсора связь подкрашивается синим прямоугольником); б) протяните связь от одного атома до другого; в) выбрав инструмент , щелкните на середину нужной связи. В принципе данный инструмент можно было использовать сразу при построении.



Теперь нужно вставить гетероатомы, остальные атомы указываются по желанию. Опять же есть два способа. Первый – ввести символ элемента с клавиатуры с помощью инструмента **A**, установив английский язык. Стоит отметить, что в последних версиях программы отсутствует возможность ввода текста на русском языке. Второй – выбрать символ элемента в Периодической системе химических элементов и щелкнуть мышью на стык связей. Панель Периодической системы включается в меню *View, Show Periodic Table Window*. Насколько подробной будет ваша структура решать вам.



Для построения бензальдегида также можно использовать заготовки (бензольное кольцо) и атомы из Периодической системы (красные линии на рис. 1.2). Синие линии на рис. 1.2 показывают ручной режим рисования. В зависимости от ситуации предпочтителен тот или иной способ, но часто создание струк-

тур из заготовок быстрее и «позволяет» сделать меньше ошибок. Если необходимо построить структуру с более длинными связями и нестандартными валентными углами, можно отключить соответствующие опции в закладке *Object* (*Fixed Lengths* и *Fixed Angles*, соответственно).

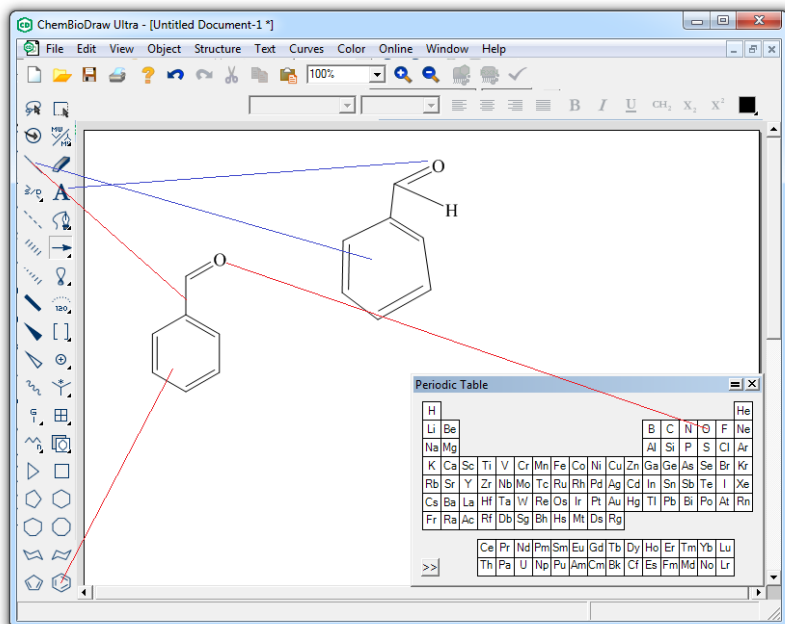


Рис 1.2. Варианты построения молекулы бензальдегида

Для выделения структуры или её части с целью перемещения, изменения размера или поворота в плоскости можно использовать следующие инструменты: *Lasso*  или *Marquee* ; для поворота в другой плоскости нужно использовать инструмент *Structure Perspective* .

Ошибки обозначаются красным квадратом. Обычно программа автоматически их показывает, однако иногда полезно

использовать для этого функцию *Check Structure* , предварительно выделив структуру.

Если вы рисовали структуру вручную и вас не устраивает её симметрия или внешний вид, то можно воспользоваться функцией *Clean Up Structure* . При этом программа проверяет соответствие молекулы обычным длинам связей и углам и делает необходимые исправления в её структуре. Несколько последовательных нажатий позволяет выбрать наиболее подходящий вам вариант (рис. 1.3).

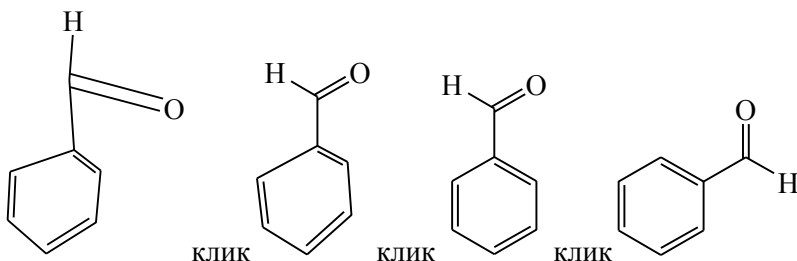
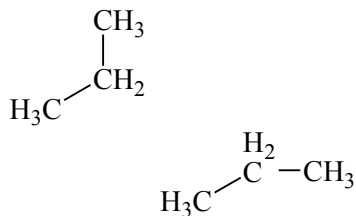


Рис. 1.3. Постепенное выравнивание длин связей и валентных углов структуры с помощью функции *Clean Up Structure*.

Для того чтобы переместить выделенные объекты на передний или задний план, а также для выравнивания нескольких структур относительно друг друга, используйте кнопки панели *Object Toolbar* . Нарисуйте рядом две молекулы пропана в следующем положении относительно друг друга:



Выделите их одной рамкой. Опробуйте работу всех активных кнопок панели *Object Toolbar*, каждый раз отменяя выполненную операцию перед тем, как совершить следующую. Повернуть структуру на нужный угол можно командой *Rotate* в закладке *Object*, за ярлычок над выделением, а также через команду *Rotate*, вызванную правой кнопкой мыши.

Если вы хотите получить подробные физические характеристики молекулы, то щелкните кнопку *Show Chemical Properties Window* в закладке *View*. Поставив галочки напротив нужных величин и нажав кнопку *Paste*, вы вставите эти данные в файл (рис. 1.4).

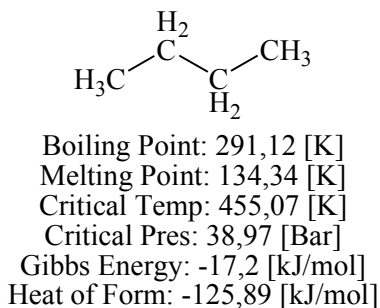
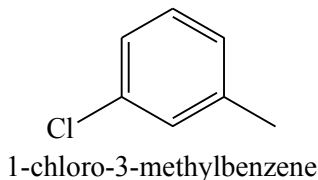


Рис.1.4. Молекула бутана и её некоторые характеристики

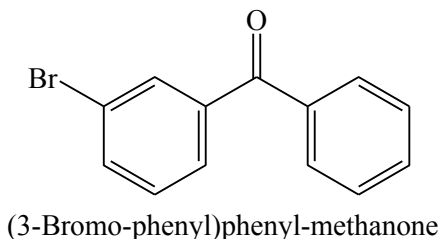
Напишите температуры кипения и плавления, теплоту образования воды, пентана, муравьиной кислоты. Ознакомьтесь с работой остальных функций главной панели *View* самостоятельно.

Еще одна важная функция, о которой следует упомянуть, это возможность именовать молекулярные структуры по внешнему виду. Вы рисуете или выбираете молекулу, затем выделяете ее и нажимаете *Convert Structure to Name* (преобразовать структуру в название) главного меню *Structure*. Конечно, вы получите англоязычное название. Существует и обратная процедура, однако для получения формулы по названию вам необходимо правильно написать его на английском языке и выбрать обратную опе-

рацию – преобразование имени в структуру (*Convert Name to Structure*) – из того же пункта главного меню *Structure*.



Например, если (3-бромфенил)-фенилметанон (верно записанный по-английски (3-Bromo-phenyl)phenyl-methanone) вписать в появившееся окно, затем нажать *OK*, то программа нарисует эту молекулу следующим образом.



Важнейшие элементы контрольной панели

С помощью контрольной панели осуществляется процесс рисования большинства молекулярных структур. С некоторыми командами вы уже знакомы, кратко охарактеризуем каждую из них. Более подробное исследование данной панели проведите самостоятельно.

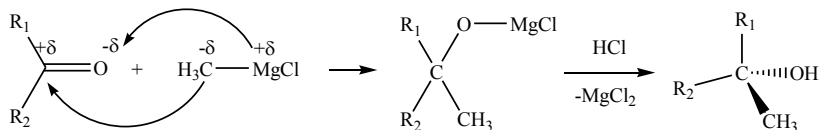
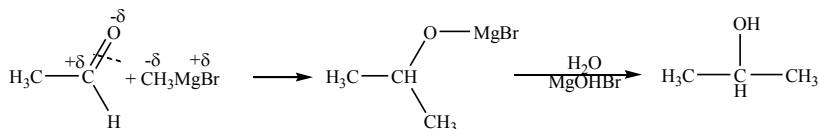
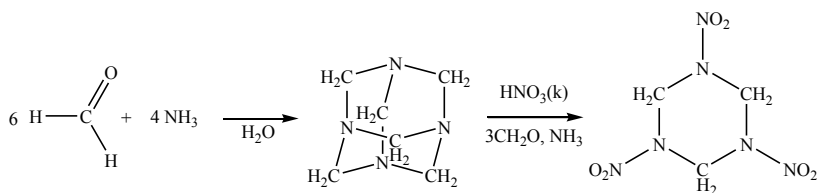
– Инструменты    осуществляют выделение нарисованных молекул или их фрагментов с помощью лассо или прямоугольников;

– Инструмент  (*Eraser*) удаляет элементы с рабочей области;

- Инструменты  (*Bonds*) предназначены для добавления связей разных типов (названия приведены не по химическому типу, а по виду отображения);
- Инструмент  (*Text*) предназначен для ввода текста. Параметры шрифта и индексация настраиваются с помощью главной панели;
- Инструмент  (*Pen*) позволяет нарисовать сглаженную ломаную линию;
- Добавление всевозможных стрелок производится инструментом  (*Arrow*);
- Инструмент  (*Orbital*) позволяет нарисовать различные электронные орбитали;
- Инструмент  (*Drawing*) добавляет различные элементы рисования: плоские фигуры, линии и др.;
- Инструмент  (*Bracket*) позволяет рисовать различные скобки;
- Инструменты  (*Chemical Symbols*) позволяют нарисовать особые химические символы (заряды ионов, значки радикалов и прочие);
- Инструмент  (*Templates*) вызывает контекстное меню заготовок аминокислот, ароматических циклов, бициклов, конформеров, биологических объектов, оборудования и т.д. Все они могут быть вставлены в вашу работу для экономии времени;
- Инструмент  (*Chain*) создает незамкнутую цепь с указанным числом звеньев;
- Инструменты  (*Rings*) позволяют быстро добавить в вашу работу различные кольца.

Задание 1

Ниже приведены примеры построенных с помощью программы ChemDraw схем и механизмов реакций: альдегидов с аммиаком, а также реакций с участием реактива Гриньяра. Воспроизведите одну из трех схем.



Задание 2

1. Изобразите механизм реакции хлорирования 2-метилбутана на свету. Подпишите названия всех стадий и веществ.

2. Изобразите механизм реакции электрофильного замещения толуола с азотной кислотой. Подпишите названия всех стадий и веществ.

3. На одной схеме изобразите все σ - и π -связи в молекуле пропена с использованием инструмента  (*Orbital*).

4. Изобразите граничные структуры и перераспределение электронной плотности в молекуле фенола.

5. Изобразите молекулу бутана в транс- и гош-конформации, используя проекции Ньюмана.

6. Используя формулы Фишера и Хеуорса, изобразите структуру молекулу глюкозы в α -пиранозной форме (α -D-глюкопираноза).

Лабораторная работа № 2

Расчет спектров ЯМР с использованием программы ChemDraw

Цель работы: научиться рассчитывать ^1H и ^{13}C ЯМР спектры органических соединений и оценивать качество их воспроизведения.

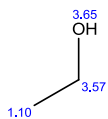
Программа ChemDraw оценивает химические сдвиги для всех атомов водорода или углерода, для которых доступны правила аддитивности. Следуя иерархическому списку, программа сначала идентифицирует ключевые подструктуры молекулы. Подструктура дает базовое значение для оценочного сдвига. Например, для тринитротолуола ключевой подструктурой будет бензол. Остающиеся части молекулы рассматриваются как заместители подструктуры. Каждый заместитель добавляет или вычитает часть химического сдвига из базового сдвига подструктуры, к которой он прикреплен. Правила аддитивности определяют прирост каждого вклада.

В случае ^1H ЯМР в 90% случаев программа оценивает сдвиги со стандартным отклонением 0,2-0,3 ppm (м.д.). Использование полярных растворителей может сильно увеличить эти отклонения. Программа не оценивает сдвиги атомов водорода, связанных с гетероатомами, поскольку на них оказывают значительное влияние растворители, концентрация, примеси и стерические эффекты. В случае ^{13}C ЯМР программа оценивает более 95% сдвигов со стандартным (среднеквадратичным) отклонением 2,8 ppm.

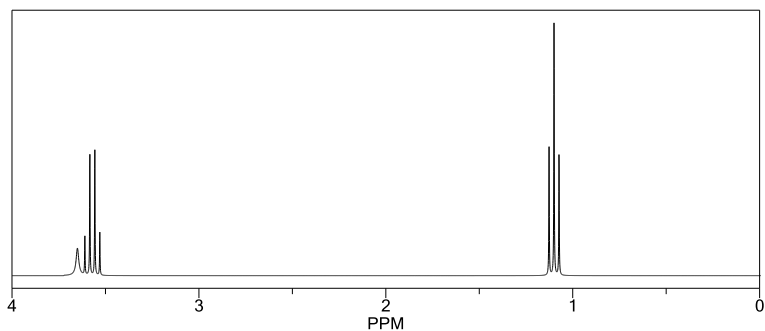
Пример

Постройте в программе ChemDraw молекулу этилового спирта. Найдите химические сдвиги ^1H и ^{13}C . Для этого выделите структуру и в меню *Structure* выберите *Predict ^{13}C -NMR Shifts* или *Predict ^1H -NMR Shifts*, соответственно. При этом откроется новое окно, в котором будет представлена вся информация по оценке химических сдвигов (рис. 2.1 и 2.2).

ChemNMR ^1H Estimation



Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



Protocol of the H-1 NMR Prediction:

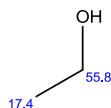
Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
OH	3,65	2,00	alcohol
		1,65	general corrections
CH2	3,57	1,37	methylene
		0,00	1 alpha -C
		2,20	1 alpha -O
CH3	1,10	0,86	methyl
		0,25	1 beta -O
		-0,01	general corrections

^1H NMR Coupling Constant Prediction

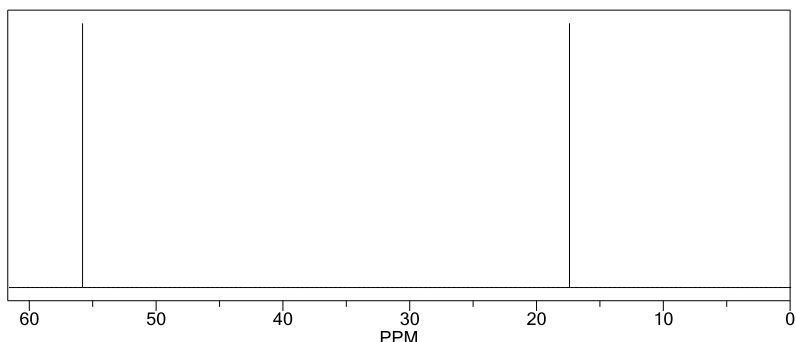
shift	atom index	coupling partner	constant and vector
3,65	3		
3,57	2		
		1	8,0 H-CH-CH2-H
1,10	1		
		2	8,0 H-CH2-CH-H

Рис. 2.1. Предсказанный программой ChemDraw ^1H ЯМР спектр этилового спирта

ChemNMR ^{13}C Estimation



Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



Protocol of the C-13 NMR Prediction:

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH2 55,8		-2,3	aliphatic
		9,1	1 alpha -C
		49,0	1 alpha -O
CH3 17,4		-2,3	aliphatic
		9,1	1 alpha -C
		10,1	1 beta -O
		0,5	general corrections

Рис. 2.2. Предсказанный программой ChemDraw ^{13}C ЯМР спектр этилового спирта

Для оценки качества воспроизведения программой ChemDraw ЯМР спектров органических веществ необходимо сравнение с экспериментальными данными. Для этого выполните поиск экспериментальных ЯМР спектров в базах данных.

Очень удобной и обширной базой данных является Spectral Database for Organic Compounds — SDBS. Она содержит спектры ЯМР (на ядрах ^1H и ^{13}C) примерно для 15 000 веществ. Большая доля спектров получена экспериментально, но некоторая часть рассчитана теоретически. Электронный адрес базы: https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi.

База данных предназначена для решения двух задач:

- обнаружение спектра заданного вещества;
- идентификация вещества по известному спектру.

Для того чтобы начать работать с базой, вы должны согласиться с правилами работы, нажав кнопку "*I agree the disclaimer and use SDBS*" на главной странице.

На странице поиска (рис. 2.3) расположено более 20 полей для формулирования запроса, которые по умолчанию объединены оператором AND. Исключение составляют поля *CAS Registry No.* и *SDBS No.* Если в одно из этих полей внесен какой-нибудь текст, поиск ведется только по этому полю.

В текстовых графах левой колонки поискового бланка разрешено использование шаблона. Формат шаблона: %(знак процента) или *(звездочка). Шаблон заменяет собой любое количество символов, в том числе, нулевое. Возможно проведение поиска по систематическому и по тривиальному названию вещества. В брутто-формуле элементы должны быть расположены в следующем порядке: углерод C, водород H, далее остальные элементы по алфавиту.

SDBS Compounds and Spectral Search

Compound Name:
 match partial ▼

Molecular Formula:

C, H, then the other elements are alphabetical order. "%," for the wild card

Molecular Weight:
 to

Numbers between left and right columns Up to the first place of a decimal point

CAS Registry No.:

%" ,"" for the wild card.

SDBS No.:

%" ,"" for the wild card.

Atoms:

C(Carbon)		to	
H(Hydrogen)		to	
N(Nitrogen)		to	
O(Oxygen)		to	
F(Fluorine)		to	
Cl(Chlorine)		to	
Br(Bromine)		to	
I(Iodine)		to	
S(Sulfur)		to	
P(Phosphorus)		to	
Si(Silicon)		to	

Numbers between left and right columns.

Spectrum:
Check the spectra of your interest.

☐ MS ☐ IR

☐ ¹³C NMR ☐ Raman

☐ ¹H NMR ☐ ESR

IR Peaks(cm⁻¹): Allowance ±10

"" or space is the separator for multiple peaks. Use "-", to set a range..eg. 550-750,1650 3000- Transmittance < 80 %

¹³C NMR Shift(ppm): Allowance ±2.0

"" is the separator for multiple shifts, eg. 129.3,18.4...

No shift regions:

Range defined by two numbers separated by a space, eg. 110 78...

¹H NMR Shift(ppm): Allowance ±0.2

No shift regions:

MS Peaks and intensities:

Mass and its intensity are a set of data separated by a space, eg. 110 22...

Hit: 20hit ▼ Sort by: Molecular Weight ▼ Ascending Order ▼ Result Display type: ☐ with Structures

Рис. 2.3. Страница поиска базы данных Spectral Database for Organic Compounds

Введите в поле *Molecular Formula* брутто-формулу этилового спирта C₂H₆O и нажмите кнопку *Search*. Из выданных результатов выберите нужный вам (рис. 2.4). В данном случае можно нажать на 1300 (*SDBS No*) или на соответствующий спектр (буква Y означает, что данный спектр есть в базе данных; буква N – что нет).

SDBS Search Results: 1 - 2 out of 2 hits Sort by: Molecular Weight ▼ Ascending Order ▼

SDBS No	Molecular Formula	Molecular Weight	MS	CNMR	HNMR	IR	Raman	ESR	Compound Name
1300	C ₂ H ₆ O	46.1	Y	Y	Y	Y	Y	Y	ethyl alcohol
9556	C ₂ H ₆ O	46.1	N	N	Y	N	N	N	dimethyl ether

(c) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Рис. 2.4. Выбор нужного спектра в базе данных Spectral Database for Organic Compounds

На рис. 2.5 и 2.6 представлены экспериментальные ^1H и ^{13}C спектры этанола, соответственно.

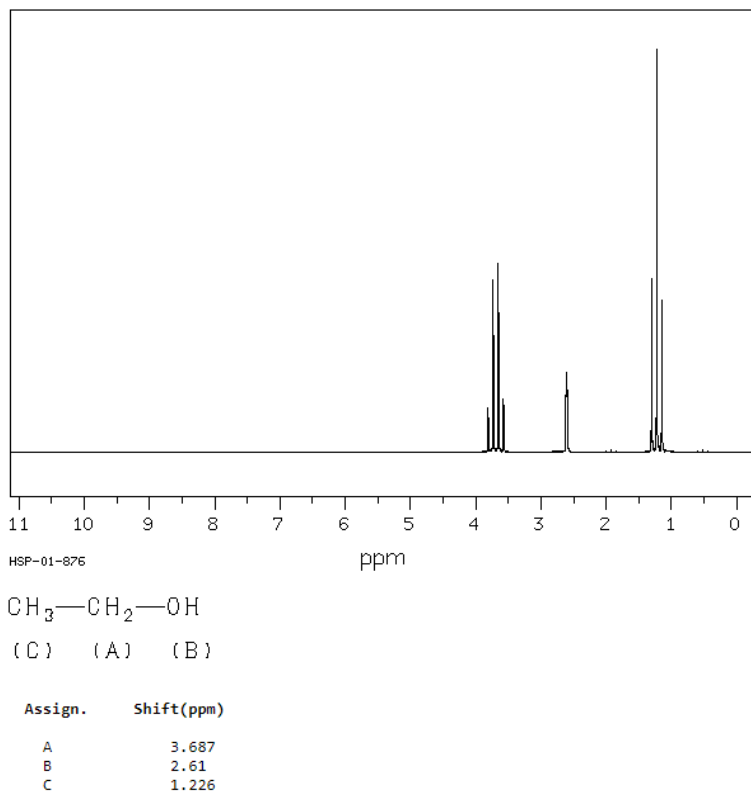
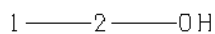
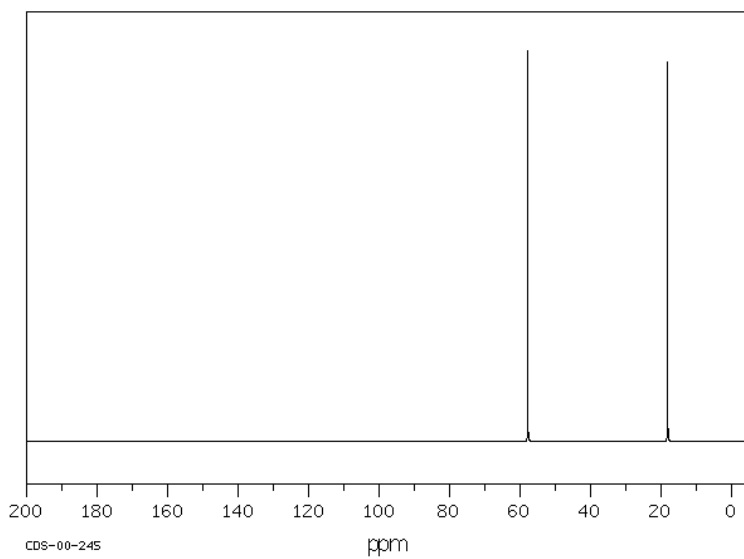


Рис. 2.5. Экспериментальный ^1H -спектр этанола (растворитель CDCl_3)



ppm	Int.	Assign.
57.79	1000	2
18.13	970	1

Рис. 2.6. Экспериментальный ^{13}C -спектр этанола (растворитель CDCl_3)

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений химических сдвигов для этанола представлено в Таблице 2.1.

Таблица 2.1

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений химических сдвигов ^1H и ^{13}C спектров для этанола

	Хим.сдвиги ^1H -спектра, ppm			Хим.сдвиги ^{13}C -спектра, ppm	
	CH_3	CH_2	OH	CH_3	CH_2
теория	1,10	3,57	3,65	17,4	55,8
эксперимент	1,23	3,69	2,61	18,1	57,8
Δ , ppm	0,13	0,12	1,04	0,7	2,0

Как видно из таблицы, все предсказанные значения химических сдвигов лежат в пределах указанной точности (0,2-0,3 ppm для ^1H и 2,8 ppm для ^{13}C). Исключением является химический сдвиг протона при гетероатоме, ошибка составила 1,04 ppm, поскольку программа не оценивает сдвиги атомов водорода, связанных с гетероатомами.

Задания

1. На примере трех непредельных углеводородов оцените качество воспроизведения программой ChemDraw ЯМР спектров ^1H и ^{13}C .

2. На примере бензола и фенола оцените качество воспроизведения программой ChemDraw ЯМР спектров ^1H и ^{13}C . Сделайте вывод о влиянии окси-группы на хим. сдвиги в кольце.

3. На примере *o*-нитротолуола и *m*-нитротолуола оцените качество воспроизведения программой ChemDraw ЯМР спектров ^1H и ^{13}C .

4. Как вид галогена влияет на хим. сдвиги ^1H и ^{13}C соответствующих атомов в ряду изопропилгалогенидов. Теоретические предсказания подтвердите экспериментальными спектрами.

5. Оцените влияние заместителя на хим. сдвиги ^1H и ^{13}C соответствующих атомов в ряду соединений: бензол, толуол, хлорбензол.

6. Сколько хлорзамещенных пропана имеется в базе SDBS? Для скольких из них имеются спектры ^1H -ЯМР?

II. Знакомство с программами Gaussian и GaussView

В данном разделе вы познакомитесь и приобретете навыки работы с программным пакетом Gaussian – одним из самых первых пакетов квантовой химии (с 1970 г.). Его основные алгоритмы хорошо отлажены и надежны. При этом он активно развивается и в настоящее время позволяет рассчитывать целый ряд свойств молекул и характеристик реакций, в том числе:

- Структуры молекул, интермедиатов и переходных состояний;

- Колебательные ИК- и КР-спектры;
- Термохимические параметры реакций, энергии связей;
- Поверхность потенциальной энергии;
- Молекулярные орбитали и заряды атомов;
- Электростатический потенциал и электронную плотность;
- Сродство к электрону и потенциал ионизации;
- Тензоры экранирования ЯМР и др.

С его помощью вы можете рассчитать свойства систем не только в газовой фазе, но и в растворах. Можно исследовать молекулы в основных и возбужденных состояниях.

Стоит пояснить, что программа Gaussian не имеет собственных средств визуализации результатов расчетов. Поэтому вместе с ней используют индивидуальную программу-визуализатор GaussView.

Лабораторная работа № 3

Оптимизация геометрических параметров, расчет электронной энергии

Цель работы: освоить операции построения и оптимизации молекулярных моделей.

Для оптимизации геометрии молекул нужно в программе GaussView построить молекулярную структуру, задать параметры оптимизации (метод, базисный набор, точность, алгоритм и

т.д.) и затем «отправить» эту информацию в программу Guassian, которая и будет выполнять расчет.

Пример. Оптимизация структуры молекулы ацетальдегида

Создание молекулярной модели. Откройте программу GaussView. При этом откроется контрольная панель программы (рис. 3.1, сверху) и активное окно для построения молекулярной структуры (рис. 3.1, снизу). Если активное окно не открылось, нужно сделать это вручную *File, New, Create Molecule Group*. Программа легко работает с несколькими активными окнами. Новое окно открывается *File, New, Create Molecule Group* или нажатием кнопки .

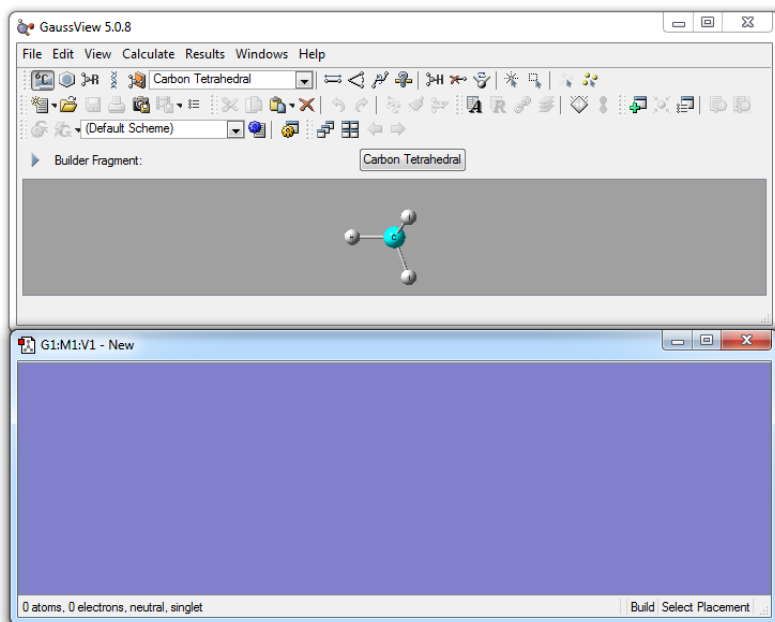


Рис. 3.1. Контрольная панель программы GaussView (сверху) и активное окно (снизу)

Периодическая таблица, заготовки различных циклов, а также некоторые функциональные группы вызываются кнопками , соответственно. Первое нажатие на кнопку активирует последнюю структуру из этого раздела, повторное нажатие активирует библиотеку с выбором другого структурного элемента. Активная структура всегда отражается в окне контрольной панели (по умолчанию у окна серый фон).

Для расчета требуемой структуры необходимо нарисовать ее в активном окне (сиреневый фон). Чтобы фрагмент структуры появился в активном окне нужно щелкнуть левой кнопкой мыши по той части окна, где должен быть фрагмент, изображенный на контрольной панели. Обычно, чтобы присоединить вторую часть структуры или другой атом, нужно нажать на тот атом уже установленной структуры, вместо которого встанет новая группа (тем атомом, который выделен голубым цветом в окне контрольной панели). Например, создадим молекулу этана. Выберите тетраэдрический атом углерода одним или двумя нажатиями на кнопку , в окне контрольной панели появится модель молекулы метана. Нажатием левой кнопки мыши в области активного окна вы построите эту молекулу. Теперь присоединим к молекуле метана еще один атом углерода для создания молекулы этана. Наведите курсор мыши на один из атомов водорода и нажмите левую кнопку мыши (рис. 3.2).

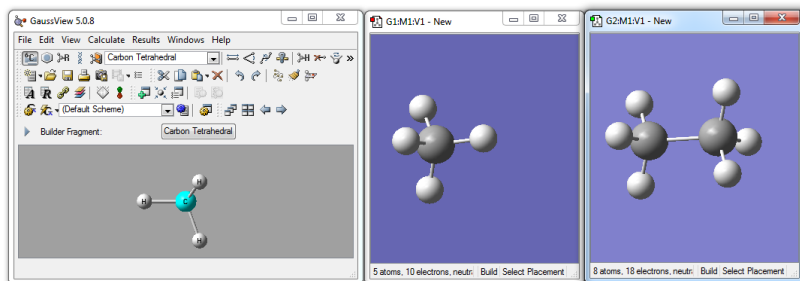


Рис. 3.2. Правильное построение молекулы этана

Обратите внимание на положение курсора мыши и на то, что в окне контрольной панели выделен (подсвечен голубым цветом) атом углерода. Поэтому именно он встанет вместо атома водорода. Сравните, когда активным атомом выбран водород (рис. 3.3).

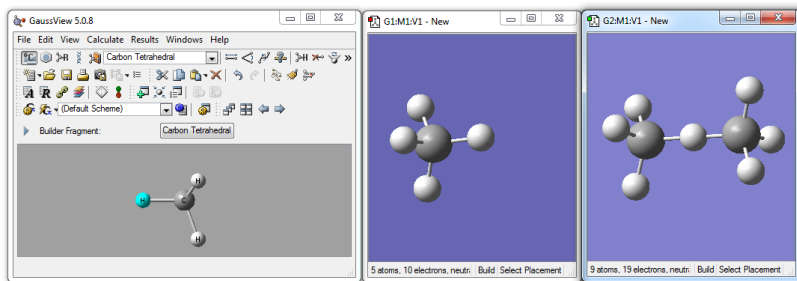


Рис. 3.3. Ошибочное построение молекулы этана

Активный атом в окне контрольной панели переключается нажатием левой кнопкой мыши.

Итак, строим молекулу уксусного альдегида. В меню *R-Group Fragments*  выберите *formyl* и установите его в рабочее окно (рис. 3.4).

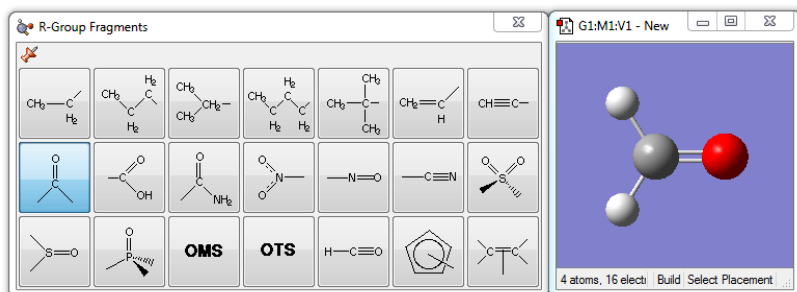


Рис. 3.4. Использование меню *R-Group Fragments*

Затем в меню *Element Fragments*  выберите атом углерода в sp^3 -гибридном состоянии (рис. 3.5) и щелкните по одному из атомов водорода ранее построенной молекулы формальдегида – атом водорода заменится на метил.

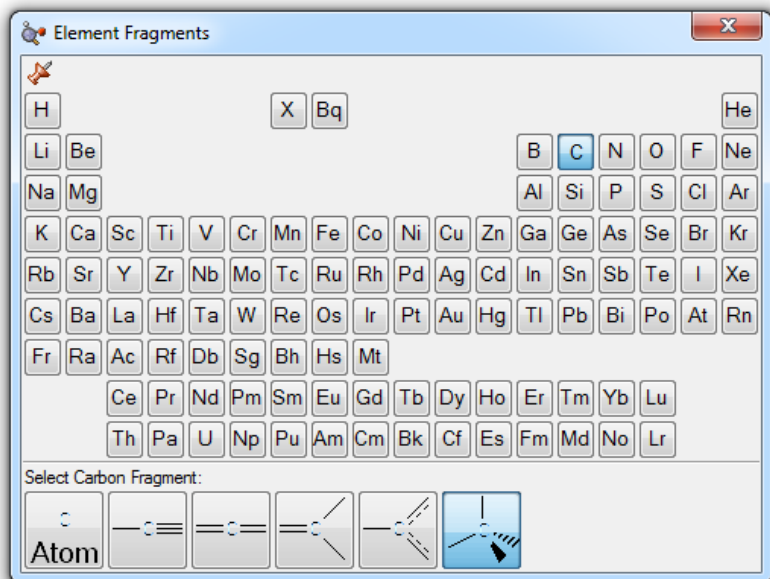


Рис.3.5. Выбор атома углерода в sp^3 -гибридном состоянии в меню *Element Fragments*

Молекула готова (рис.3.6). Как видите, использование заготовок сильно облегчает и ускоряет построение необходимых структур.

но плоскости экрана) и одновременно вращать её в плоскости экрана.

– Если в активном окне имеются несвязанные фрагменты, то есть две (или более) структурные области, между которыми нет визуализированной химической связи, то ими можно манипулировать как отдельными фрагментами, так и как целой структурой. При необходимости манипулирования целой структурой используются описанные выше комбинации клавиш. Для манипуляции с каким-либо отдельным фрагментом дополнительно зажимается клавиша *Alt*. Устанавливаем курсор на фрагмент, которым мы хотим манипулировать. *Alt* + левая кнопка мыши – вращение фрагмента, *Alt* + *Shift* + левая кнопка мыши – перемещение фрагмента в плоскости экрана. Опробуйте все описанные манипуляции с построенной молекулой ацетальдегида. При необходимости постройте вторую структуру.

Если вы случайно поставили лишний атом или группу атомов, то их можно удалить инструментом  или просто отменить последние действия комбинацией клавиш *Ctrl*+*Z*. Удалить все атомы можно инструментом  или клавишей *Delete*.

Функция *Clean*  приводит все длины связей и валентные углы в соответствии с табличными величинами. Если вы строили молекулу вручную, не применяя заготовок, то обязательно используйте эту функцию перед запуском оптимизации геометрии. Это сократит время на оптимизацию и увеличит шансы найти глобальный минимум на поверхности потенциальной энергии (ППЭ).

Для просмотра или изменения длины или кратности связи, а также валентного или двугранного угла используйте клавиши . Просмотр без изменения осуществляется посредством клавиши . Делаем щелчок левой кнопкой мыши по этому значку. Затем для просмотра длины связи левой кнопкой мыши выделяем два атома в молекуле активного окна, для просмотра угла – последовательно три атома (рис. 3.7) и для просмотра значения двугранного угла – последовательно 4 атома. Значения

длин связей (в Å) и углов (в градусах) появляются в левом нижнем углу активного окна.

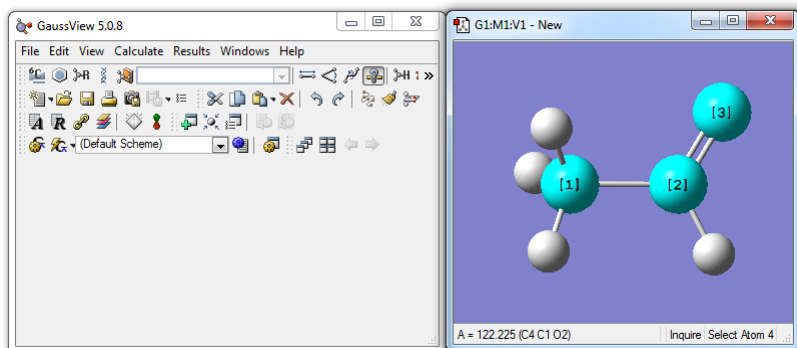


Рис.3.7. Просмотр значения валентного угла CCO уксусного альдегида

Создание исходного (input) файла для расчета

Для формирования input файла и запуска программы Gaussian с помощью программы GaussView выбираем *Gaussian Calculation Setup* в меню *Calculate* контрольной панели. После этого открывается диалоговое окно (рис. 3.8) для задания входных параметров задачи, которое включает ряд панелей:

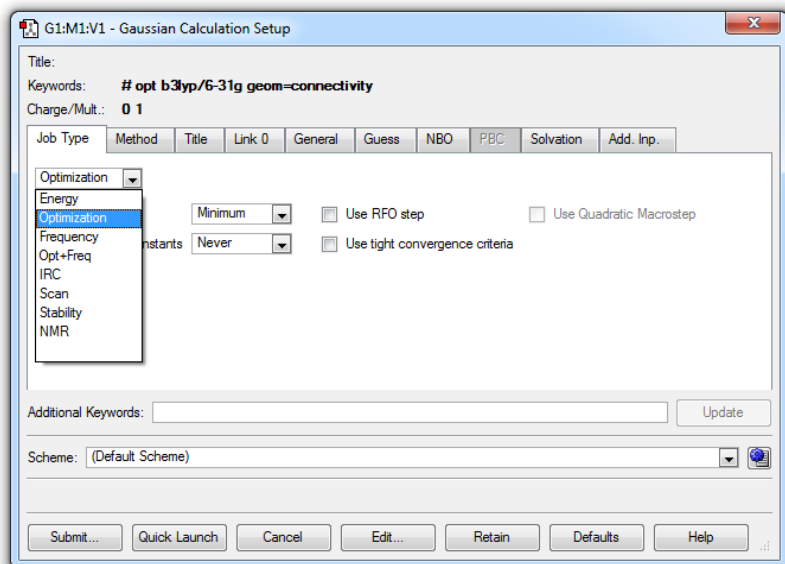


Рис. 3.8. Вкладка «Тип работы» диалогового окна *Gaussian Calculation Setup* для задания входных параметров задачи

1. *Job Type* (Тип работы) – здесь указаны ключевые слова, с помощью которых программе задается тип необходимых вычислений. Например, можно вычислить энергию молекулы (*Energy*) или рассчитать колебательные частоты (*Frequency*) и т.д. Нам необходимо оптимизировать структуру, поэтому устанавливаем *Optimization*. Ключевые слова программы Gaussian описаны в Приложении 1. Если необходимо выполнить работы, отсутствующие в меню *Job Type*, их можно указать в строке *Additional Keywords*. Эта строка предназначена исключительно для дополнительных ключевых слов, поэтому в нее нельзя писать название соединения или что-либо другое.

2. Для указания метода и базисного набора расчета откройте панель *Method* и во всплывающих окнах установите метод Хартри-Фока, базисный набор 6-31G(d), в строке *Charge* укажите заряд рассчитываемой системы (0). Мультиплетность основного

состояния программа определяет автоматически, при необходимости расчета возбужденного состояния мультиплетность задается пользователем (рис. 3.9).

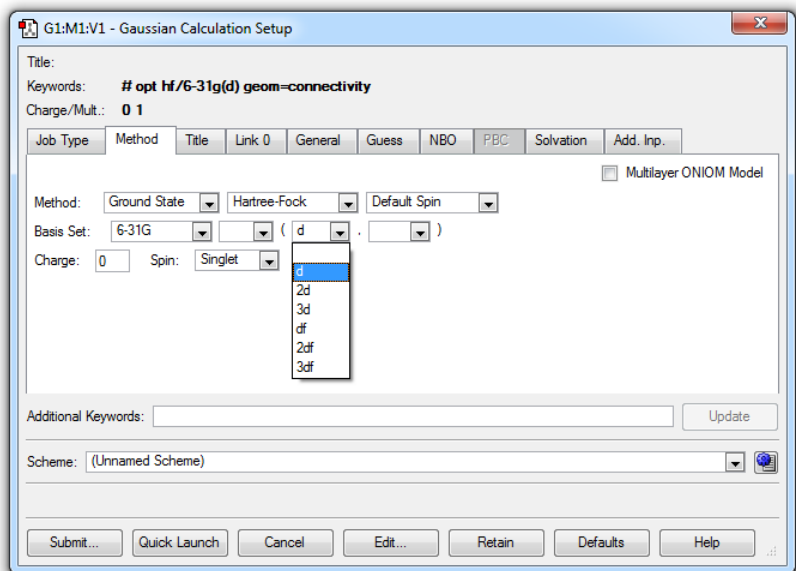


Рис. 3.9. Вкладка «Метод» диалогового окна *Gaussian Calculation Setup* для задания входных параметров задачи

3. Панель *Title* – панель комментариев. Здесь обычно пишут название соединения и/или другие пояснения. Используйте буквы только латинского алфавита. Напишите *acetaldehyde*.

4. *Link 0* панель служит для указания имени chk-файла, в который будут записываться промежуточные результаты расчета. Также можно указать максимальный объем используемой оперативной памяти и число участвующих в работе процессоров. Оставьте все значения по умолчанию.

5. В панели *General* можно выбрать некоторые дополнительные опции. Оставьте все значения по умолчанию.

6. В панели *Guess* указываются характеристики стартовых молекулярных орбиталей. Чем «лучше» выбраны стартовые орбитали, тем меньше число итераций в процедуре самосогласования. На каждой итерации вычисляется $\sim M^2$ одноэлектронных интегралов и $\sim M^4$ двухэлектронных интегралов, поэтому молекулярные орбитали нужно выбирать наилучшим образом. Оставьте все значения по умолчанию.

7. *NBO* панель используется при необходимости проведения анализа заселенности с использованием натуральных орбиталей связи. Оставьте все значения по умолчанию.

8. Панель *Solvation* служит для формирования input файла задачи моделирования систем в растворах. Сначала в меню моделей выбирается желаемый метод расчета, по умолчанию (строка *Default*) используется метод РСМ. После выбора модели сольватации открывается меню выбора растворителя, и можно выбрать любой доступный растворитель. Мы будем оптимизировать молекулу в газовой фазе, поэтому в строке *Model* поставьте *None*.

После всех установок (рис. 3.10) строка *Keywords* (не путать с *Additional Keywords*) должна выглядеть следующим образом:

```
# opt hf/6-31g(d) geom=connectivity
```

Она содержит следующую информацию: будет произведена оптимизация геометрии методом Хартри-Фока с базисным набором 6-31G(d). Надписи «geom=connectivity» может и не быть. Эта опция добавляет во входной файл информацию о порядке связывания атомов в молекуле в явном виде с использованием особого синтаксиса и не влияет на расчет параметров.

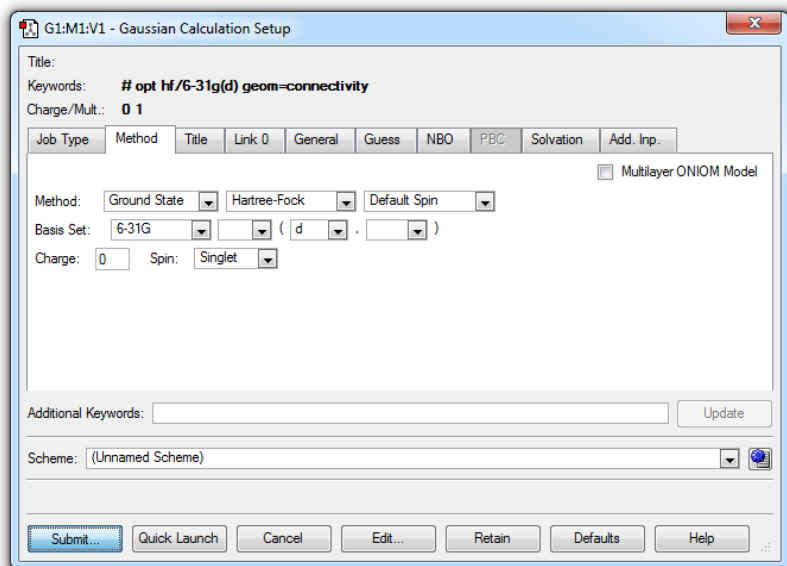


Рис. 3.10. Диалоговое окно *Gaussian Calculation Setup* с заданными параметрами для расчета

Теперь можно осуществить запуск программы Gaussian. Нажмите кнопку *Submit* и в появившемся диалоговом окне ответьте на задаваемые вопросы (задайте имя входного и выходного файлов и их расположение на компьютере), после чего GaussView запустит программу Gaussian. **Важно! Имя файла, а также путь, ведущий к его расположению, не должен содержать русскоязычные символы.**

В процессе расчета в окне программы Gaussian отражается последняя информация, которая регулярно сохраняется в выходной (*.out или *.log) файл. В строке *Run Progress* отражается выполняемый линк (подпрограмма, выполняющая конкретные вычисления).

По завершению работы программы появится надпись *Processing Complete* (рис. 3.11). В конце расчета обязательно долж-

на быть строка *Normal termination of Gaussian*. Она означает, что расчет завершился удачно.

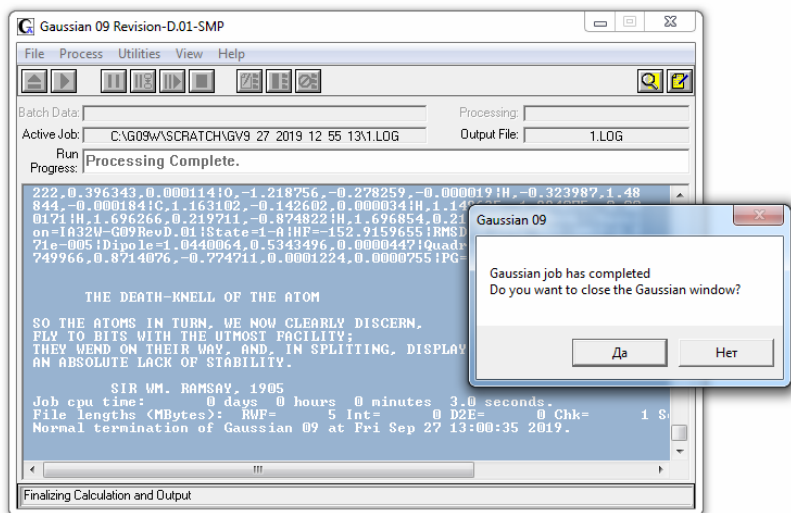


Рис. 3.11. Окно программы Gaussian, соответствующее удачно
завершенному расчету

После окончания работы программы Gaussian появляется диалоговое окно с вопросом о закрытии программы. Смело соглашайтесь, потому что все результаты сохранены, их можно посмотреть с помощью GaussView.

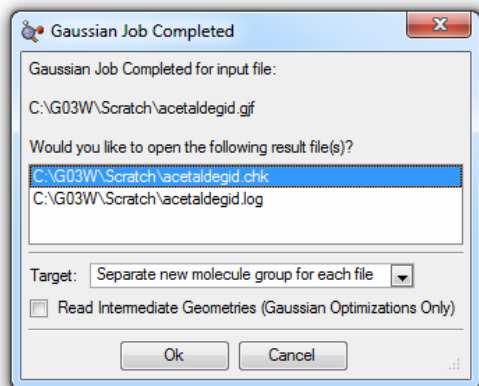


Рис. 3.12. Диалоговое окно программы GaussView с выбором файлов после расчета

Кстати, программа сразу предлагает открыть два файла с расширениями *.log и *.chk (рис. 3.12). Выберите файл с расширением *.log, откроется оптимизированная структура. Открыть этот файл повторно можно, нажав кнопку  или через меню *File, Open* в программе GaussView. Выберите тип отражаемых файлов .out, .log, найдите свой файл и откройте его, при этом появится окно с графическим изображением оптимизированной структуры.

Для анализа результатов расчета выберите сначала *Results, Summary*. При выборе *Results, View File* открывается текстовый .log файл задачи. Текстовый файл задачи, соответствующий структуре, находящейся в активном окне, также можно открыть также с помощью кнопки  на контрольной панели. **Важно!** *Все операции производятся только с тем окном, которое активно в данный момент времени.*

После выполнения других типов работ в меню *Results* станут активны и другие результаты: *Charge Distribution, Surfaces/Contours, Vibrations, NMR, UV-VIS, Scan, IRC/Path, Trajectory, Optimization* (см. в следующих разделах).

Анализ результатов. Полную электронную энергию для ацетальдегида можно взять из полученного .log файла. Найдите надпись *Optimized Parameters* в текстовом файле, обычно она расположена во второй половине файла.

```

      Item              Value      Threshold  Converged?
Maximum Force          0.000013      0.000450      YES
RMS      Force          0.000005      0.000300      YES
Maximum Displacement    0.001679      0.001800      YES
RMS      Displacement    0.000490      0.001200      YES
Predicted change in Energy=-2.033202D-08
Optimization completed.
  -- Stationary point found.

      !      Optimized Parameters      !
      ! (Angstroms and Degrees)      !

-----
! Name  Definition              Value      Derivative Info.      !
-----
! R1    R(1,2)                  1.1992      -DE/DX =    0.0      !
! R2    R(1,3)                  1.1163      -DE/DX =    0.0      !
! R3    R(1,9)                  1.5297      -DE/DX =    0.0      !

```

Рис. 3.13. Фрагмент текстового .log файла с надписью *Optimized Parameters*

Поднимаясь с этого места вверх по файлу, вы найдете энергию молекулы после последней итерации: – 152,915964882 атомных единиц хартри.

```

SCF Done:  E(RHF) = -152.915964882      A.U. after 10 cycles
             Convrg =    0.5892D-08      -V/T =    2.0016
             S**2 =    0.0000

```

Рис. 3.14. Фрагмент текстового .log файла со значением полной электронной энергии после последней итерации

Также можно выбрать пункт *Summary* в меню *Results* (рис. 3.15), где указана эта энергия $E(\text{RHF}) = -152,91596488$ атомных единиц хартри.

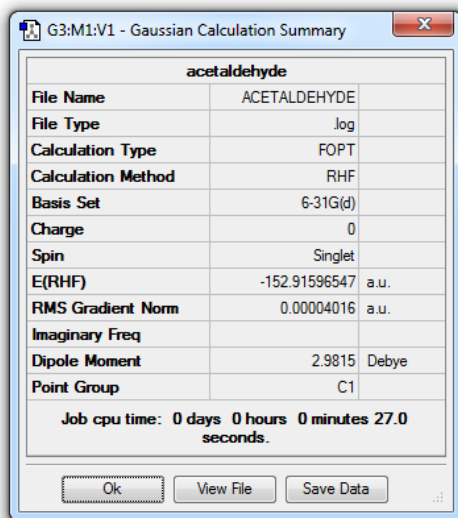


Рис. 3.15. Общая информация о результатах расчета молекулы

Найдите энергии двумя описанными выше способами. Эти значения энергий должны совпадать!!!

Следует заметить, что для расчетов необходимо брать значение энергии до 4 знака после запятой с округлением. Это будет соответствовать точности примерно 0,1 ккал/моль. В нашем случае мы берем значение – 152,9160 хартри. Для перевода в ккал/моль нужно умножить это число на 627,5095. Для перевода в кДж/моль нужно умножить полученное число в ккал/моль на 4,184. Перевод единиц приведен в Приложении 2.

Задание 1

Сравните относительную устойчивость трех изомеров – ацетальдегида и двух конформеров винилового спирта с диэдральным углом С-С-О-Н равным 180° и 0° (рис.3.16).

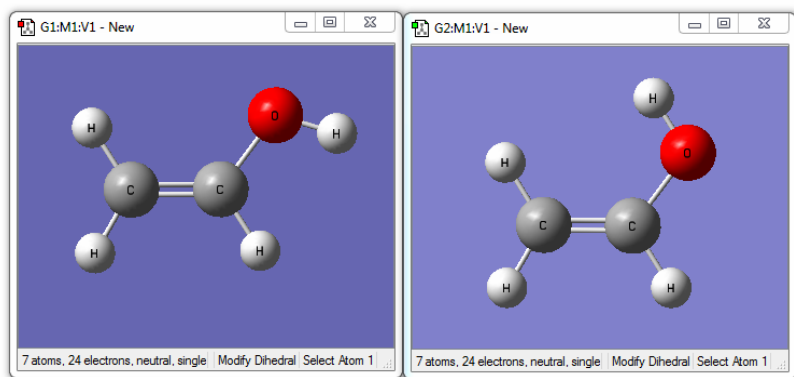


Рис. 3.16. Структуры изомеров винилового спирта с диэдральным углом C-C-O-H 180° (слева) и 0° (справа)

Чтобы сравнить относительную устойчивость двух конформаций молекулы винилового спирта и его структурного изомера – ацетальдегида необходимо рассчитать электронную энергию каждой структуры и затем вычислить разницу в энергиях изомеров всех трех структур относительно ацетальдегида. Для этого заполните таблицу:

Молекула	E, хартри	ΔE , хартри	ΔE , ккал/моль
Ацетальдегид		0	0
Виниловый спирт (0°)			
Виниловый спирт (180°)			

Сделайте вывод об относительной устойчивости этих трех изомеров.

Задание 2

Заполните таблицу геометрических параметров молекулы уксусного альдегида

Длина связи, Å		Валентный угол, град.	
C-H (CH ₃)		H-C-H	
C-C		C-C-H	
C=O		O-C-H	
C-H		C-C-O	

Используйте только оптимизированную структуру (файл с расширением *.log)! Значения длин связей можно узнать с помощью инструмента Modify Bond . Выделите два атома, длина связи между которыми вас интересует, появится диалоговое окно (рис. 3.17), в котором показана длина выбранной связи в ангстремах (10^{-10} м). В этом же окне можно изменить длину связей, передвигая бегунок или просто ввести нужное значение в окошко.

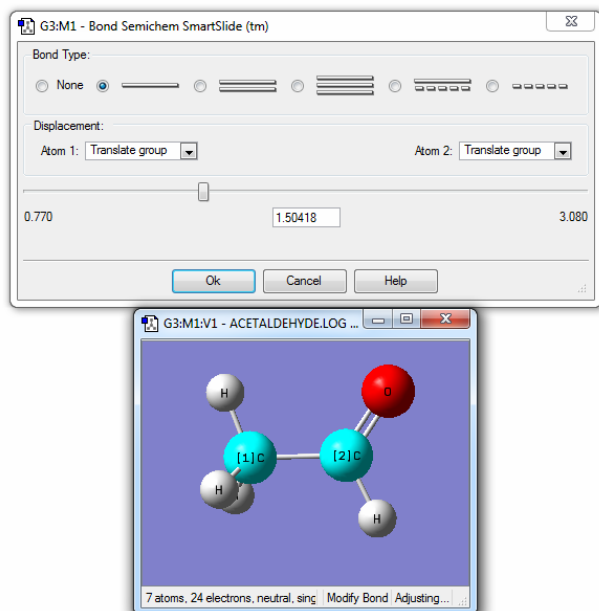


Рис. 3.17. Диалоговое окно инструмента Modify Bond для измерения/изменения длин связей

Значения валентных углов узнаются аналогичным образом с помощью инструмента Modify Bond . Выделите последовательно три атома, появится диалоговое окно (рис. 3.18), в котором указано значение угла в градусах.

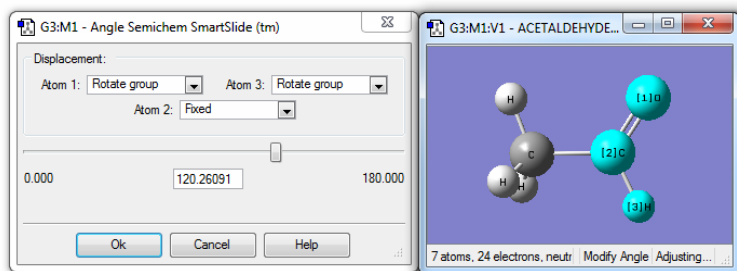


Рис. 3.18. Диалоговое окно инструмента Modify Angle для измерения/изменения валентного угла

Значения длин связей и валентных углов записаны в текстовом *.log файле сразу после надписи *Optimized Parameters* (рис. 3.19).

! Optimized Parameters ! ! (Angstroms and Degrees) !				
! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!
! R1	R (1, 2)	1.1877	-DE/DX = 0.0	!
! R2	R (1, 3)	1.0953	-DE/DX = 0.0	!
! R3	R (1, 4)	1.5042	-DE/DX = 0.0	!
! R4	R (4, 5)	1.0866	-DE/DX = 0.0	!
! R5	R (4, 6)	1.0815	-DE/DX = 0.0	!
! R6	R (4, 7)	1.0866	-DE/DX = 0.0	!
! A1	A (2, 1, 3)	120.2707	-DE/DX = 0.0	!
! A2	A (2, 1, 4)	124.3929	-DE/DX = 0.0	!
! A3	A (3, 1, 4)	115.3363	-DE/DX = 0.0	!
! A4	A (1, 4, 5)	109.812	-DE/DX = 0.0	!
! A5	A (1, 4, 6)	110.2701	-DE/DX = 0.0	!
! A6	A (1, 4, 7)	109.8163	-DE/DX = 0.0	!
! A7	A (5, 4, 6)	109.842	-DE/DX = 0.0	!
! A8	A (5, 4, 7)	107.1979	-DE/DX = 0.0	!
! A9	A (6, 4, 7)	109.8504	-DE/DX = 0.0	!
! D1	D (2, 1, 4, 5)	-121.1587	-DE/DX = 0.0	!
! D2	D (2, 1, 4, 6)	0.0161	-DE/DX = 0.0	!
! D3	D (2, 1, 4, 7)	121.2041	-DE/DX = 0.0	!
! D4	D (3, 1, 4, 5)	58.8423	-DE/DX = 0.0	!
! D5	D (3, 1, 4, 6)	180.0171	-DE/DX = 0.0	!
! D6	D (3, 1, 4, 7)	-58.7949	-DE/DX = 0.0	!

Рис. 3.19. Геометрические параметры молекулы: длины связей, валентные и диэдральные углы

Строка R1 R(1,2) 1.1877 означает, что длина связи между атомом номер 1 и атомом номер 2 равна 1,1877 ангстрем. Запись A1 A(2,1,3) обозначает валентный угол, а D1 D(2,1,4,5) – диэдральный угол.

Задание 3

Изобразите в программе ChemDraw структуру молекулы метилового спирта. Подпишите значения всех длин связей, валентных углов и зарядов на атомах, рассчитанных методом HF/6-31G(d).

Заряды на атомах находятся в выходном файле после надписи оптимизированные параметры (*Optimized Parameters*). Чтобы легко идентифицировать атомы, поставьте галочку напротив слов *Labels* и *Symbol* в закладке *View* (рис.3.20). В рабочем окне отразятся символы и порядковые номера атомов, которые соответствуют номерам атомов в выходном файле. Откройте *.log файл, почти в самом низу файла представлены малликовские заряды на атомах молекулы метиламина (рис. 3.21).

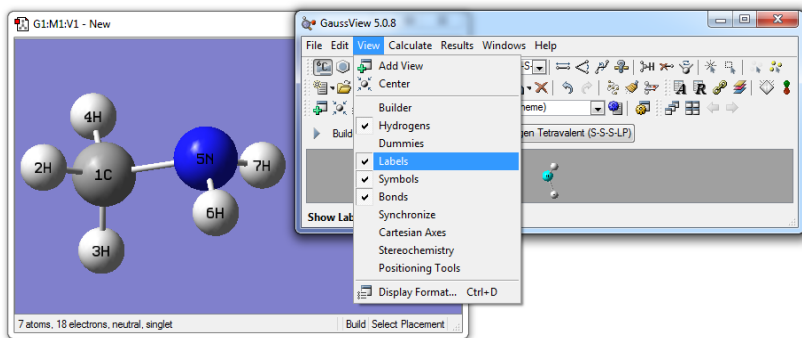


Рис. 3.20. Установка символов и порядковых номеров атомов

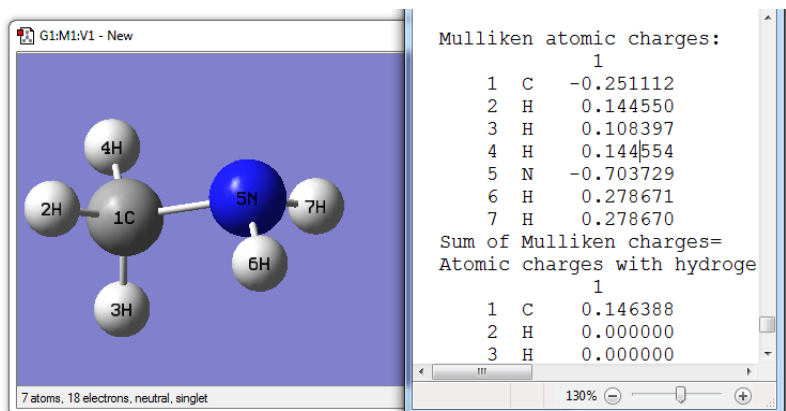


Рис. 3.21. Маллиkenовские заряды на атомах в молекуле метиламина

Другой вариант. Снимите галочки напротив слов *Labels* и *Symbol* в закладке *View*. Во вкладке *Results* нажмите *Charge Distribution*. Появится диалоговое окно, в котором нужно поставить галочку напротив *Show Numbers*. Значения зарядов отразятся непосредственно на атомах в активном окне (рис. 3.22).

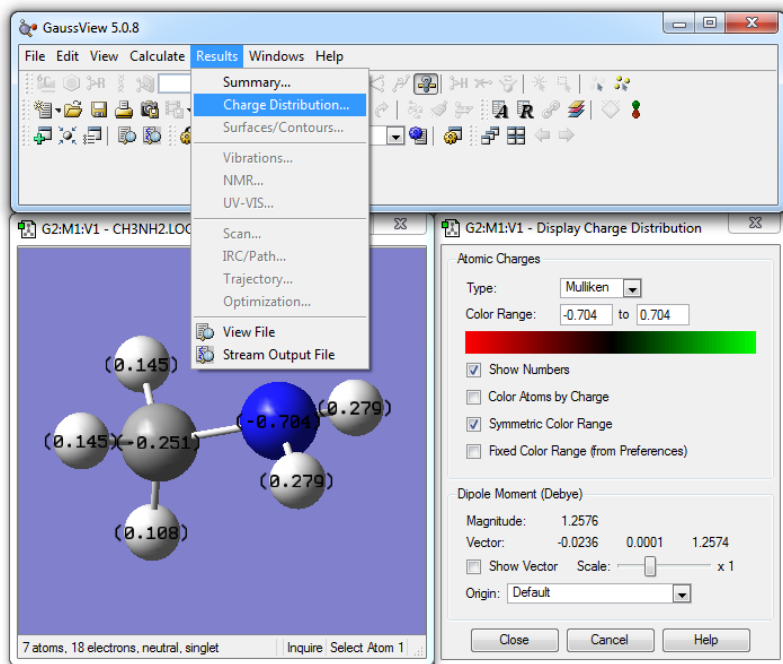


Рис. 3.22. Заряды на атомах в молекуле метиламина

Лабораторная работа № 4

Расчёт колебательных спектров

Цель работы: научиться рассчитывать колебательные спектры органических соединений и визуализировать типы колебаний для расшифровки экспериментальных данных.

С помощью программы Gaussian можно рассчитать колебательные (ИК и КР) спектры молекул (частоты, интенсивности, силовые постоянные, форму нормальных колебаний и др.) в основном и возбужденных электронных состояниях. При этом можно идентифицировать тип найденной стационарной точки (минимум или седловая точка), рассчитать энергию нулевых колебаний (Zero Point Energy, ZPE) и термодинамические свойства молекул. Все характеристики могут быть вычислены для оптимизированной и неоптимизированной структуры, однако в последнем случае расчет будет некорректен.

Пример. Расчет колебательного спектра метанола и сравнение полученного спектра с экспериментальным

1. Постройте молекулу метанола (рис. 4.1) и выполните оптимизацию геометрии структуры с использованием неэмпирического метода Хартри-Фока (HF) и базисного набора 6-31G(d) (рис. 4.2).

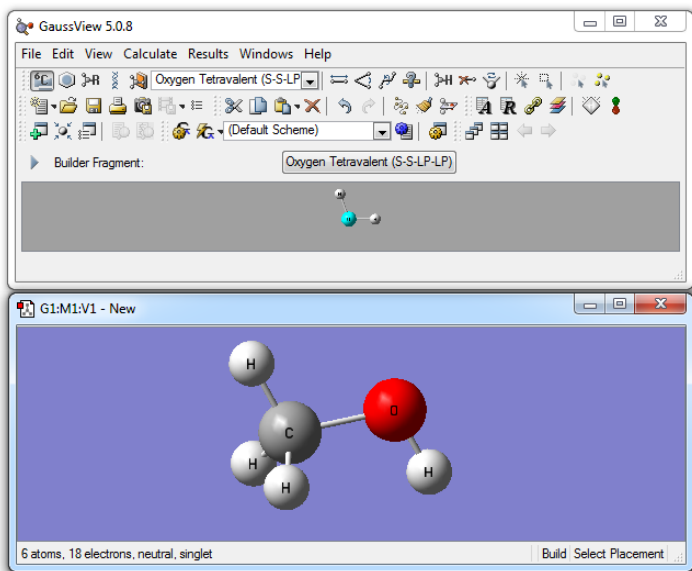


Рис. 4.1. Построение молекулы метанола

The image shows the 'G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Setup' dialog box. The 'Title' field is empty. The 'Keywords' field contains '# opt hf/6-31g(d) geom=connectivity'. The 'Charge/Mult.' field is set to '0 1'. The 'Job Type' tab is selected, showing the 'Method' section with 'Ground State' selected in the 'Method' dropdown, 'Hartree-Fock' in the 'Hartree-Fock' dropdown, and 'Default Spin' in the 'Default Spin' dropdown. The 'Basis Set' is set to '6-31G' in the 'Basis Set' dropdown, with '(d)' in the 'Basis Set' dropdown. The 'Charge' is set to '0' and the 'Spin' is set to 'Singlet'. The 'Additional Keywords' field is empty. The 'Scheme' dropdown is set to '(Unnamed Scheme)'. At the bottom, there are buttons for 'Submit...', 'Quick Launch', 'Cancel', 'Edit...', 'Retain', 'Defaults', and 'Help'.

Рис. 4.2. Выбор параметров для оптимизации структуры молекулы

Шаг 2. После оптимизации откройте *.log файл с оптимизированной структурой. Для расчёта частот нормальных колебаний используйте ключевое слово *freq* (сокращение от frequency), его нужно выбрать во вкладке тип работы *Job Type* (рис. 4.3). Установите тот же базисный набор, что и при оптимизации структуры (6-31G(d)). По умолчанию расчет будет выполняться для давления 1 атм. и температуры 298,15 К.

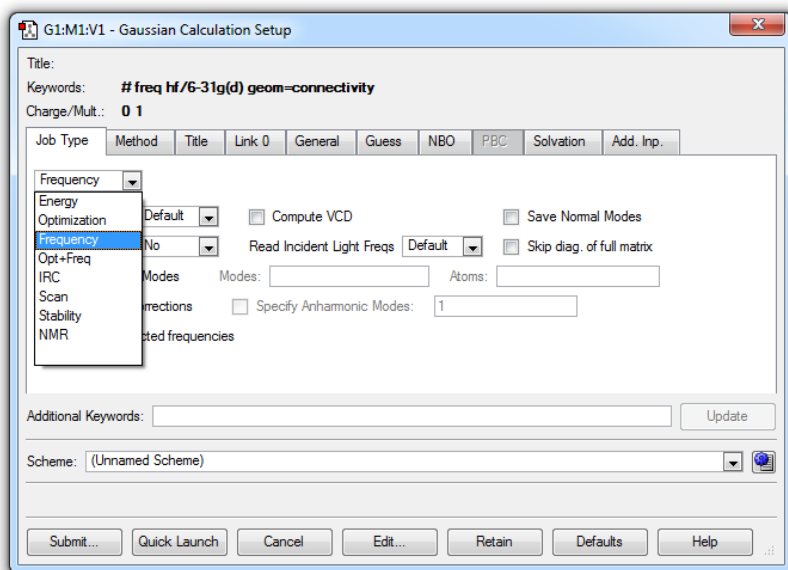


Рис. 4.3. Выбор параметров для расчёта ИК спектра молекулы

Нажмите кнопку **Submit**, сохраните файл как, например, *ch3oh_freq.gjf*, программа автоматически создаст файл с именем *ch3oh_freq.log* для записи всех результатов расчета.

*Для ускорения процедуры расчетов в программе заложена возможность запустить оптимизацию геометрии и расчет частот сразу с помощью команды **Opt+Freq**. Программа сначала оптимизирует геометрию, а затем на её основе вычислит*

частоты колебаний. Все результаты будут записаны в одном файле. Эта опция доступна во вкладке *тип работы*.

После расчета частот во вкладке *Results* становится активным пункт *Vibrations* (рис. 4.4). Нажмите его, в появившемся диалоговом окне *Display Vibrations* (рис. 4.5) представлены частоты всех колебаний (столбец *Freq*), их интенсивность в ИК-спектре (столбец *Infrared*) и КР-спектре (столбец *Raman Activity*).

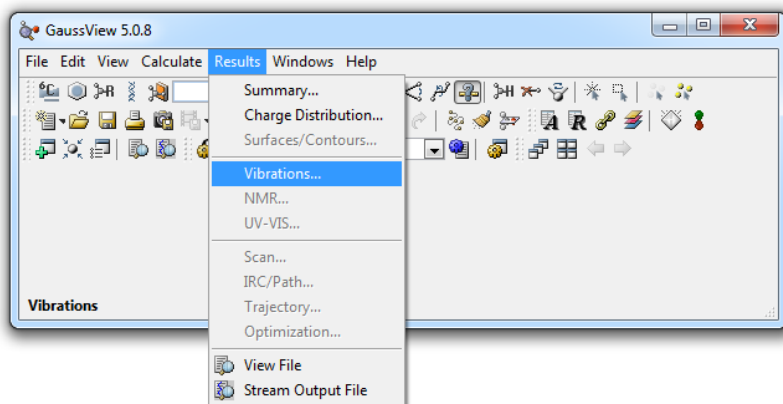


Рис. 4.4. Открытие результатов расчета частот ИК спектра

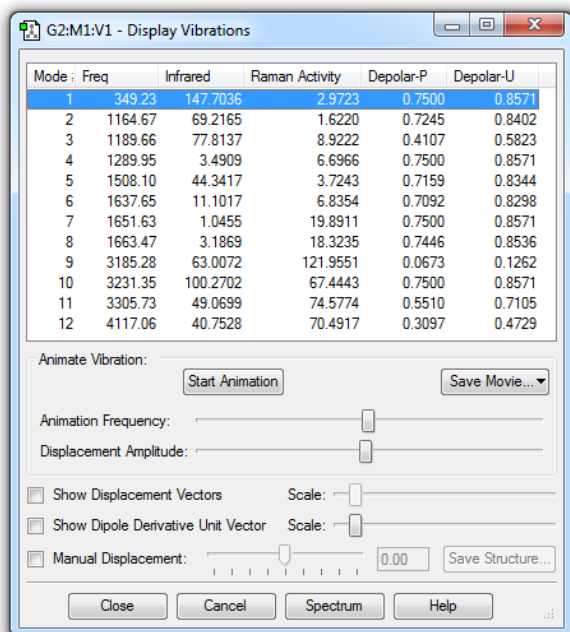


Рис. 4.5. Частоты ИК спектра молекулы метанола

Обратите внимание, что не все из 12 частот ($3N - 6$) имеют заметную интенсивность, и поэтому на спектре мы увидим только девять сигналов. В спектроскопии комбинационного рассеяния активными являются колебания связей, при которых происходит изменение поляризуемости (α) связи, а в ИК- и КР-спектроскопии – изменение дипольного момента (μ) связи. ИК- и КР-спектроскопия – взаимодополняющие друг друга методы. Колебания связей проявляются в обоих спектрах, но с разной интенсивностью. Для визуализации спектра нажмите кнопку *Spectrum* (рис 4.6).

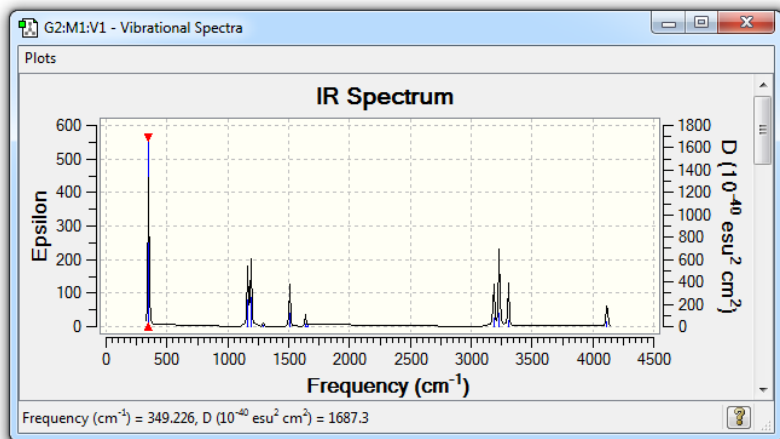


Рис. 4.6. ИК спектр молекулы метанола

Для визуализации колебания (смещения атомов относительно друг друга) выберите любую частоту и нажмите кнопку *Start Animation*. Эта же кнопка останавливает визуализацию колебания. Эта опция позволяет легко определять тип колебания, чем и пользуются исследователи при интерпретации экспериментально полученных спектров. Особенно это помогает, когда структура вещества не известна и есть несколько предположений о строении молекулы. Вся информация о частотах естественно содержится и в текстовом*.log файле (рис. 4.7).

Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities (A⁴/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A), and normal coordinates:

		1			2			3		
		A			A			A		
Frequencies	--	349.2266			1164.6688			1189.6551		
Red. masses	--	1.0715			1.0999			5.7989		
Frc consts	--	0.0770			0.8791			4.8355		
IR Inten	--	147.7037			69.2167			77.8135		
Raman Activ	--	2.9723			1.6220			8.9223		
Depolar (P)	--	0.7500			0.7245			0.4107		
Depolar (U)	--	0.8571			0.8402			0.5823		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.00	0.00	0.00	-0.02	-0.07	0.00	0.46	-0.06	0.00
2	1	0.00	0.00	-0.29	-0.56	0.16	0.00	0.24	0.03	0.00
3	1	0.06	0.22	0.10	0.28	0.19	0.04	0.46	0.02	0.01
4	1	-0.06	-0.22	0.10	0.28	0.19	-0.04	0.46	0.02	-0.01
5	8	0.00	0.00	0.07	0.05	0.00	0.00	-0.40	0.04	0.00
6	1	0.00	0.00	-0.89	-0.58	0.30	0.00	-0.37	0.01	0.00
		4			5			6		
		A			A			A		
Frequencies	--	1289.9506			1508.1004			1637.6480		
Red. masses	--	1.2658			1.2953			1.1573		
Frc consts	--	1.2410			1.7357			1.8287		
IR Inten	--	3.4909			44.3417			11.1017		
Raman Activ	--	6.6966			3.7243			6.8354		

Рис. 4.7. Фрагмент *.log файла расчета частот для молекулы метанола

Методы квантовой химии при расчете дают завышенные значения частот нормальных колебаний. Эта ошибка является систематической и исправляется с помощью масштабирующих множителей (скалирующих факторов), которые получены путем сравнения большого количества экспериментальных и рассчитанных данных. Каждое сочетание метод/базисный набор дает свою систематическую ошибку и поэтому имеет свой скалирующий фактор (таблица 4.1), на который умножают полученную при расчете частоту для более точного совпадения с экспериментальным значением.

Таблица 4.1

**Масштабирующие множители частот нормальных колебаний для
некоторых расчетных схем**

Метод/базис	Масштабирующий множитель	Метод/базис	Масштабирующий множитель
AM1	0,9532	HF/ 6-311G(d,p)	0,9051
PM3	0,9761	HF/ 6-311G(df,p)	0,9054
HF/ 3-21	0,9085	MP2/ 6-31G(d)	0,9427
HF/ 6-31G(d)	0,8953	BLYP/ 6-31G(d)	0,9945
HF/ 6-31+G(d)	0,8970	B3LYP/ 6-31G(d)	0,9614
HF/ 6-31G(d,p)	0,8992	B-LYP/ 6-311G(df,p)	0,9986

Чтобы идентифицировать типы колебаний, выполните следующие действия, параллельно заполняя таблицу 4.2 (таблица уже заполнена для большей ясности):

1. Используя экспериментальный спектр, заполните колонку $\nu_{\text{эксп}}$. Экспериментальный ИК спектр (рис. 4.8) можно взять в базе данных <https://webbook.nist.gov> или https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi.

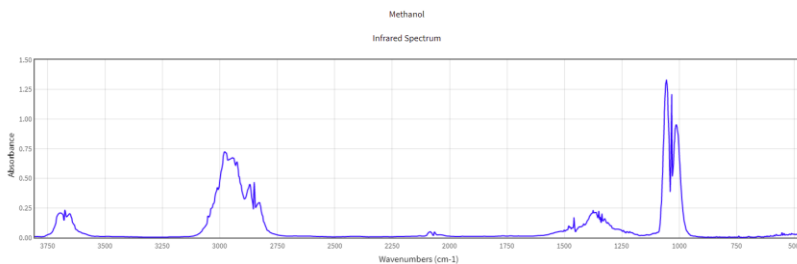


Рис. 4.8. Экспериментальный ИК спектр метанола (газ)

2. Найдите в результатах расчета колебательного спектра метанола частоты с достаточной интенсивностью в ИК, соответствующие экспериментальным значениям (столбец $\nu_{\text{расч}}$).

3. Умножьте эти значения на скалирующий фактор, то есть заполните столбец $\nu_{\text{расч}} \cdot \text{скал. фактор}$. Если вы все сделали правильно, то полученные значения должны практически совпадать с экспериментальными.

4. Для определения типа колебания выделите нужное колебание и нажмите кнопку *Start Animation*. Используйте следующие обозначения: ν_s ($\nu_{\text{ас}}$) – валентное симметричное (антисимметричное) колебание (изменение длины связи); β – плоскостное деформационное колебание, связанное с изменением валентного угла (ножничное, маятниковое); δ – внеплоскостное деформационное колебание (вверное, крутильное). Частоты характеристических колебаний приведены в Приложении 3.

Таблица 4.2

Анализ колебаний метанола

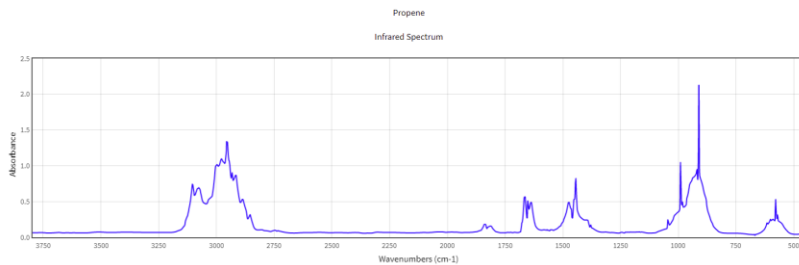
№ п/п	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{расч}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{расч}} \cdot \text{скал.}$ фактор, см^{-1}	Тип колебания
1	1030	1164	1042	β СОН
2	1065	1189	1064	ν СО
3	1340	1508	1350	β СОН
4	1450	1637	1465	δ CH ₃
5	2850	3185	2851	ν_s CH ₃
6	2900	3231	2892	$\nu_{\text{ас}}$ CH ₃
7	2970	3305	2959	ν CH ₃
8	3680	4117	3686	ν ОН

Задание

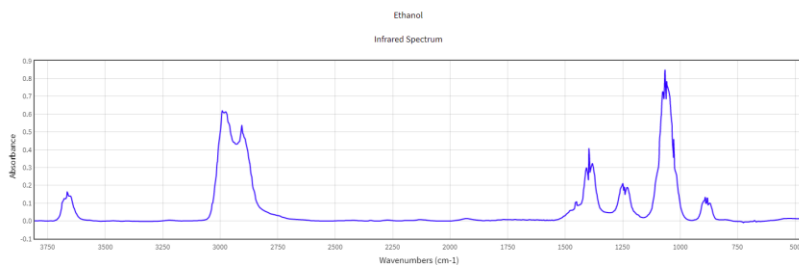
Заполните аналогичную таблицу колебаний для одного из шести соединений, экспериментальные ИК-спектры которых представлены ниже. Определите, какому колебанию соответствует каждый пик. В отчет вставьте также и изображение рассчи-

танного ИК-спектра. Оцените качество воспроизведения частот ИК-спектра данным расчетным методом.

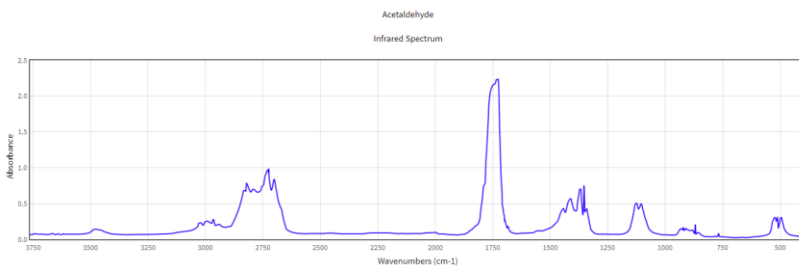
1. Пропен



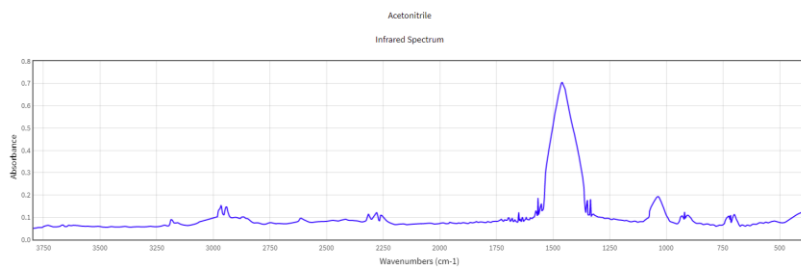
2. Этанол



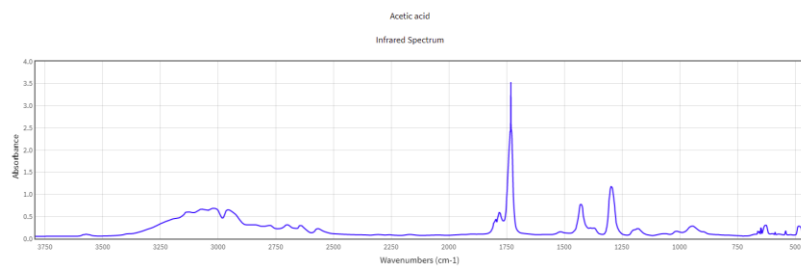
3. Ацетальдегид



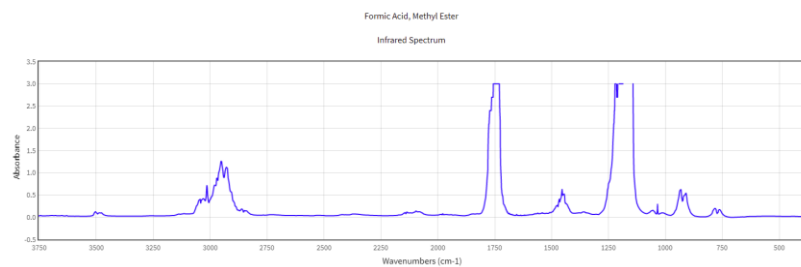
4. Ацетонитрил



5. Уксусная кислота



6. Метилформиат



Лабораторная работа № 5

Расчёт термодинамических параметров веществ

Цель работы: освоить операции по расчету энтальпии, энтропии и энергии Гиббса веществ и с их помощью оценить устойчивость изомеров.

Программа Gaussian позволяет выполнить расчет следующих термодинамических параметров: энтальпия (H), энтропия (S), энергия Гиббса (G). Стоит отметить, что расчет этих параметров производится для индивидуальной молекулы. Уравнения, используемые для вычислений термодинамических величин в программе Gaussian, эквивалентны стандартным термодинамическим уравнениям.

Одно из основных приближений всех вычислений заключается в том, что они применяются к невзаимодействующим (изолированным) частицам, то есть фактически применимы только для идеального газа. Это приближение вносит некоторую ошибку, так как системы, которые мы изучаем, не идеальны. Моделируя исследуемую систему необходимо помнить про это.

Для расчета частот необходимо использовать структуры, которые находятся в минимумах или максимумах на ППЭ (глобальный минимум, локальный минимум и переходные состояния).

Пример. Вычисление энтальпии и энергии Гиббса уксусной кислоты

Постройте структуру уксусной кислоты, используя заготовки метана и карбоксильной группы. Проведите оптимизацию геометрии и расчет частот в одной задаче. Для этого на контрольной панели нажмите *Calculate* и *Gaussian Calculation Setup*. В закладке *Job Type* выберите в выпадающем меню *Opt+Freq* (рис. 5.1). Это означает, что программа выполнит сначала оптимизацию геометрии, а затем автоматически запустит расчет колебательных частот. Если необходимо провести опти-

мизацию геометрии и расчет частот в разных базисных наборах (что не рекомендуется), тогда необходимо сначала запустить оптимизацию геометрии молекулы в одном базисном наборе, а затем провести отдельный расчет колебательных частот в другом базисе, выбрав *Frequency*.

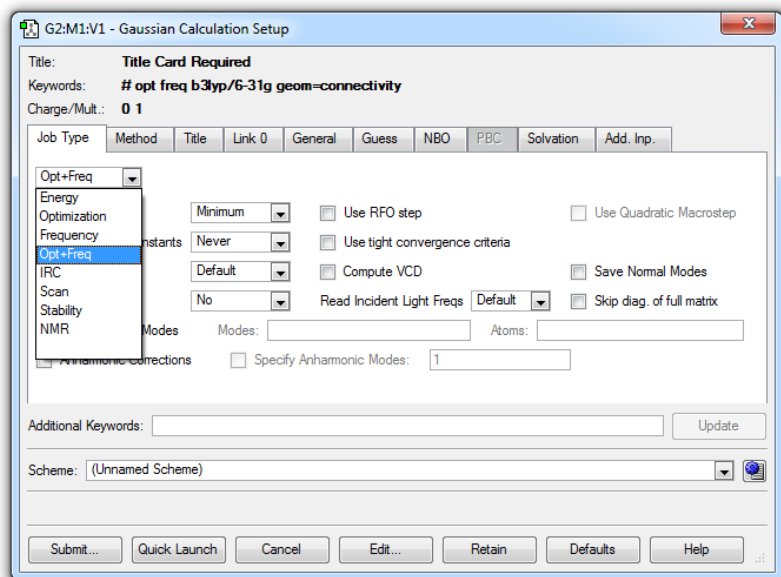


Рис. 5.1. Выбор типа расчета в окне Gaussian Calculation Setup

В закладке метод выберите теорию функционала плотности (DFT), функционал B3LYP и базисный набор 6-31G (рис. 5.2). Нажмите кнопку *Submit*.

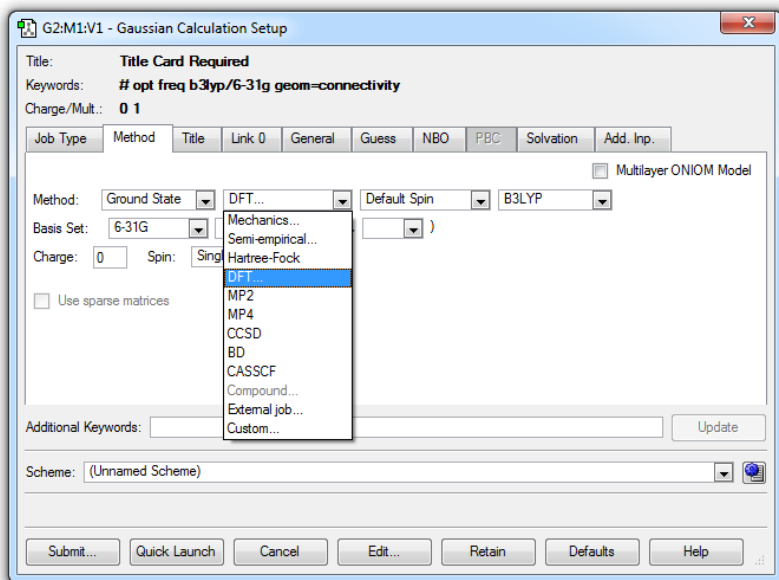


Рис. 5.2. Выбор параметров на вкладке Method

Для сохранения молекулы в виде декартовых координат необходимо поставить галочку в боксе рядом со словосочетанием *Write Cartesians* (записать в декартовых координатах) в окне сохранения. Если снять галочку, то координаты молекулы будут сохранены в виде Z-матрицы. Поставьте галочку, назовите файл Acetic acid и нажмите сохранить. Начнется расчет. При корректном завершении расчета в строке *Run Progress* будет написано «*Processing Complete.*», а в последней строке в окне программы будет написано «*Normal termination of Gaussian...*». При этом программа предложит закрыть Gaussian и открыть два файла. Выберите файл с расширением *.log (рис.5.3).

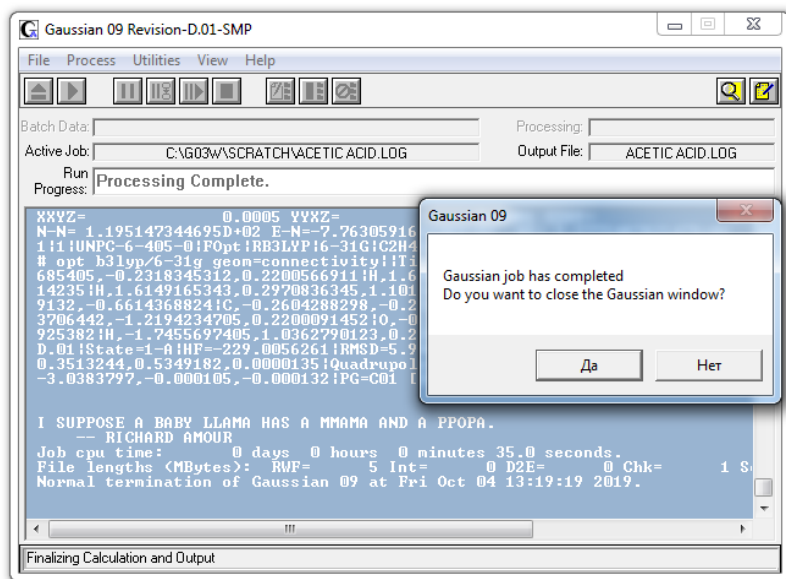


Рис. 5.3. Удачное окончание расчета в программе Gaussian

Откроется оптимизированная структура (рис.5.4). Также можно открыть любой расчёт классическим способом, нажав *File, Open* и выбрав тип файлов *.out *.log или *.chk. Во вкладке *Results* станет активной строка *Vibrations*, нажмите её. Для анимации частоты колебания необходимо нажать кнопку *Start Animation*. Обязательно проверьте структуру на наличие или отсутствие мнимых частот (отрицательное значение частоты) через диалоговое окно *Display Vibrations* (рис. 5.4). В нашем случае первая частота равна 67 см^{-1} , это значит, что отрицательных частот нет, и мы имеем дело с минимумом, а не с переходным состоянием. Выпишите в отчет частоты валентных колебаний групп C=O и OH, вставьте спектр.

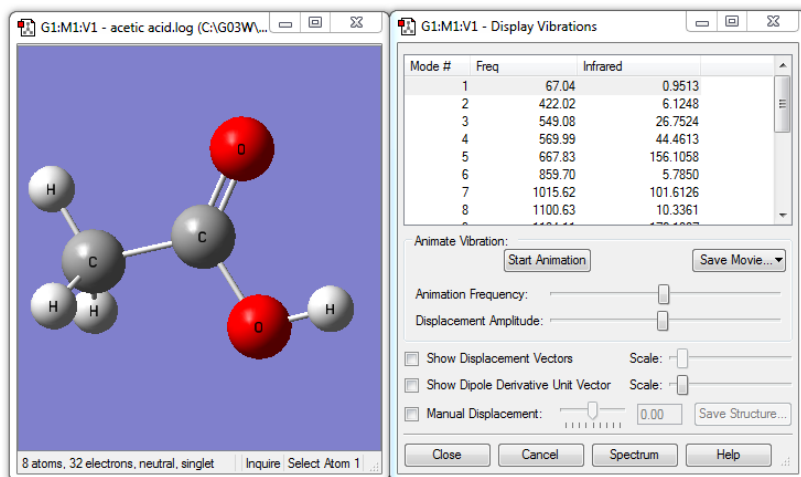


Рис. 5.4. Частоты нормальных колебаний оптимизированной структуры уксусной кислоты

Чтобы найти значения энтальпии, свободной энергии Гиббса и энтропии, откройте в текстовом редакторе выходной файл и найдите раздел «Thermochemistry» (рис. 5.5).

```

-----
- Thermochemistry -
-----
Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.
Atom 1 has atomic number 6 and mass 12.00000
Atom 2 has atomic number 1 and mass 1.00783
Atom 3 has atomic number 1 and mass 1.00783
Atom 4 has atomic number 1 and mass 1.00783
Atom 5 has atomic number 6 and mass 12.00000
Atom 6 has atomic number 8 and mass 15.99491
Atom 7 has atomic number 8 and mass 15.99491
Atom 8 has atomic number 1 and mass 1.00783
Molecular mass: 60.02113 amu.
Principal axes and moments of inertia in atomic units:
      1      2      3
Eigenvalues -- 165.32516 193.08008 347.21890
X      0.99724 0.07430 0.00000
Y     -0.07430 0.99724 0.00000
Z      0.00000 0.00000 1.00000
This molecule is an asymmetric top.
Rotational symmetry number 1.
Rotational temperatures (Kelvin) 0.52390 0.44859 0.24945
Rotational constants (GHz): 10.91631 9.34711 5.19770
Zero-point vibrational energy 161874.0 (Joules/Mol)
                               38.68882 (Kcal/Mol)
warning -- explicit consideration of 4 degrees of freedom as
           vibrations may cause significant error
vibrational temperatures: 96.41 607.20 790.00 820.08 960.85
(Kelvin) 1236.91 1461.24 1583.56 1703.66 1963.41
          2089.42 2178.69 2185.15 2534.01 4421.58
          4518.90 4595.18 5191.63
Zero-point correction= 0.061655 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.066235
Thermal correction to Enthalpy= 0.067179
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.034368
Sum of electronic and zero-point Energies= -228.943971
Sum of electronic and thermal Energies= -228.939391
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -228.938447
Sum of electronic and thermal Free Energies= -228.971258

```

Рис. 5.5. Раздел термохимия «Thermochemistry» в выходном файле

Если расчет завершился ошибкой или у вас есть одна или несколько отрицательных частот, то необходимо переоптимизировать молекулу. Иногда помогает добавление ключевого слова «nosymm». Для этого на вкладке *General* в окне *Gaussian Calculation Setup* поставьте галочку *Ignore Symmetry* (рис. 5.6).

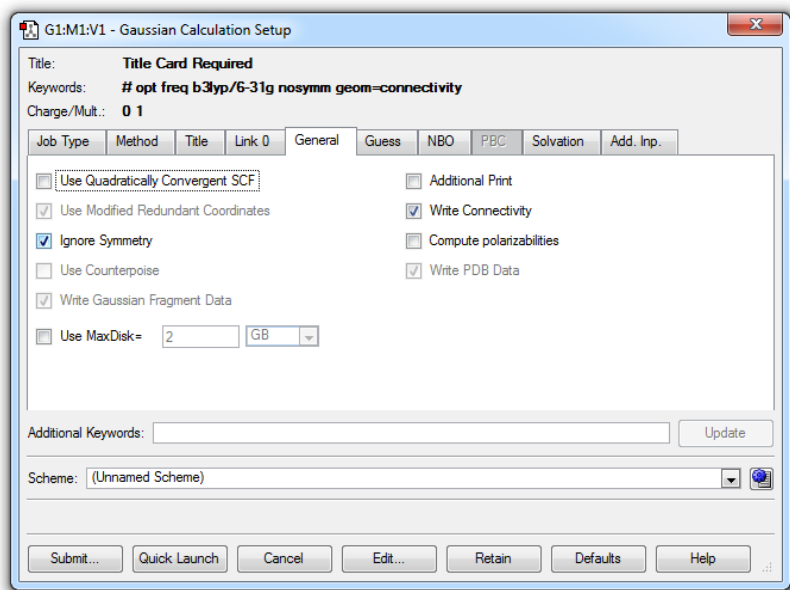


Рис. 5.6. Вкладка General в окне Gaussian Calculation Setup

В разделе «Thermochemistry» найдите следующее место в файле (рис.5.7):

```

Zero-point correction=                0.061655 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=         0.066235
Thermal correction to Enthalpy=       0.067179
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.034368
sum of electronic and zero-point Energies= -228.943971
sum of electronic and thermal Energies= -228.939391
sum of electronic and thermal Enthalpies= -228.938447
sum of electronic and thermal Free Energies= -228.971258

```

Рис. 5.7. Термодинамические поправки к полной электронной энергии в разделе «Thermochemistry» выходного файла

В первых четырех строках представлены различные поправки к электронной энергии ϵ_0 , причем каждая следующая поправка уже включает предыдущую. Например, температурная поправка уже включает в себя поправку нулевых колебаний. В

следующих четырех строках представлена сумма электронной энергии и этих поправок. Подробно смысл всех поправок и итоговых значений энергий описан в таблице 5.1. Все энергии приведены в атомные единицы энергии Хартри, приходящуюся на одну частицу. Перевод единиц энергии приведен в Приложении 2.

Таблица 5.1

Термохимические поправки к полной электронной энергии

Формулировка в файле	Математическое обозначение и формула для расчета	Описание поправки
Zero-point correction	ε_{ZPE}	учитывает энергию колебаний атомов при 0 К
Thermal correction to Energy	$E_{tot} = E_t + E_r + E_v + E_e$	дает поправку к внутренней тепловой энергии при 298 К
Thermal correction to Enthalpy	$H_{corr} = E_{tot} + k_B T$	поправка для энтальпии
Thermal correction to Gibbs Free Energy	$G_{corr} = H_{corr} - TS_{tot}$	поправка для энергии Гиббса
Sum of electronic and zero-point Energies	$\varepsilon_0 + \varepsilon_{ZPE}$	Сумма полной электронной энергии и поправки на энергию нулевых колебаний
Sum of electronic and thermal Energies	$\varepsilon_0 + E_{tot}$	Сумма электронной энергии и температурной поправки для 298 К.
Sum of electronic and thermal Enthalpies	$\varepsilon_0 + H_{corr}$	Сумма электронной энергии и энтальпийной поправки (энтальпия)
Sum of electronic and thermal Free Energies	$\varepsilon_0 + G_{corr}$	Сумма электронной энергии и поправки для энергии Гиббса (энергия Гиббса)

Значение энтропии (S) приведено в файле сразу после энергий в строке Total и равно 69,056 кал/моль·К (рис.5.8).

Sum of electronic and zero-point Energies=	-228.943971
Sum of electronic and thermal Energies=	-228.939391
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-228.938447
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-228.971258

	E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	41.563	14.275	69.056
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	38.196
Rotational	0.889	2.981	23.920
Vibrational	39.786	8.314	6.940

Рис. 5.8. Значение энтропии (S) в разделе «Thermochemistry» выходного файла

По умолчанию все расчеты выполняются при давлении 1 атм. и температуре 298,15 К. В результате у вас должны получиться следующие значения:

Первая частота $\nu = 67 \text{ см}^{-1}$;

Электронная энергия $\varepsilon_0 = -229,0056$ хартри;

Энергия с учетом нулевых колебаний $E_0 = -228,9440$ хартри;

Энтальпия $H = -228,9384$ хартри;

Энергия Гиббса $G = -228,9713$ хартри;

Энтропия $S = 69,1$ кал/моль·К.

Задание

Вычислите, используя теорию функционала плотности и валентно-расщепленный базисный набор 6-31G, электронную энергию, энтальпию, энтропию и свободную энергию Гиббса для следующих молекул:

1. Этиловый спирт и диметиловый эфир;
2. Ацетон и 2-пропенол;
3. 1-бутен и 2-бутен;
4. Глюкоза (линейная форма) и α -D-глюкопираноза;
5. Пентан и 2-метилбутан;
6. Бензол и призмат.

Для каждой молекулы укажите первую частоту колебания. Сделайте вывод об относительной устойчивости исследуемых молекул на основе сравнения значений электронной энергии, энтальпии и энергии Гиббса в кДж/моль.

Лабораторная работа № 6

Расчёт термодинамических параметров реакций

Цель работы: научиться рассчитывать изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса реакции.

Согласно следствию из закона Гесса для расчета изменения энтальпии реакции нужно найти разницу между суммами энтальпий (электронная энергия + тепловая энтальпийная поправка) продуктов и реагентов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов, используя следующие формулы:

$$\Delta_p H^o(298K) = \sum_{\text{продукты}} \Delta_f H^o_{\text{prod}}(298K) - \sum_{\text{реагенты}} \Delta_f H^o_{\text{reag}}(298K)$$

или

$$\Delta_p H^o(298K) = \sum_{\text{продукты}} (\varepsilon_0 + H_{\text{corr}}) - \sum_{\text{реагенты}} (\varepsilon_0 + H_{\text{corr}})$$

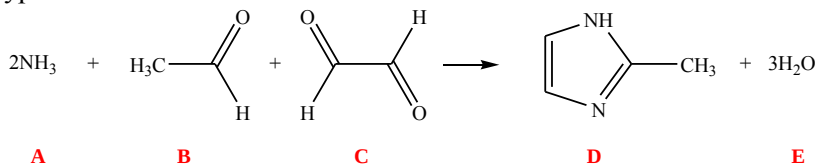
Аналогично можно рассчитать и другие термодинамические параметры реакций ($\Delta_r G$, $\Delta_r S$).

Задание 1

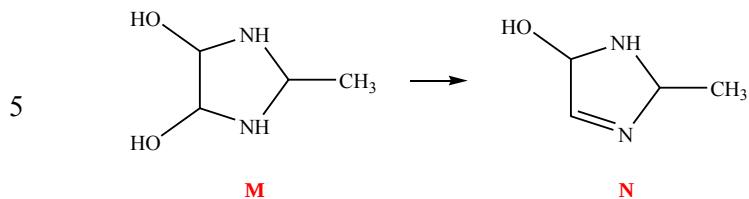
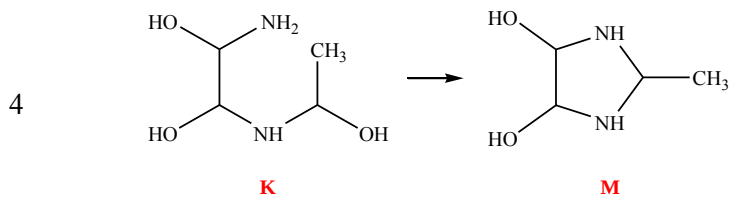
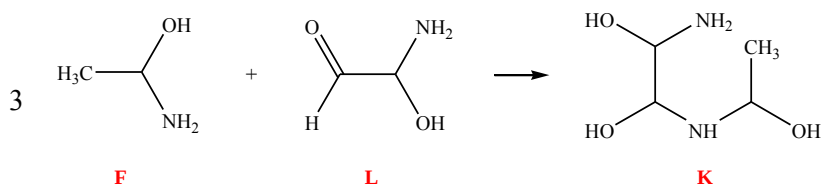
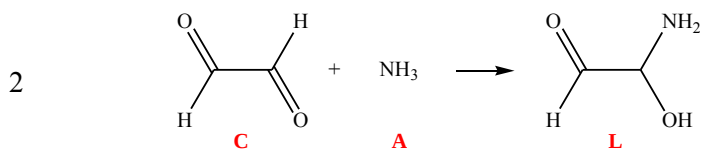
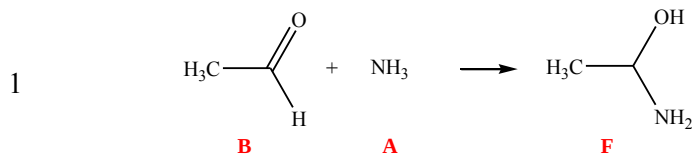
Рассчитайте $\Delta_r H$ и $\Delta_r G$ реакции гидрирования этилена, используя метод Хартри-Фока и базисный набор 6-31G(d,p).

Задание 2 (групповое)

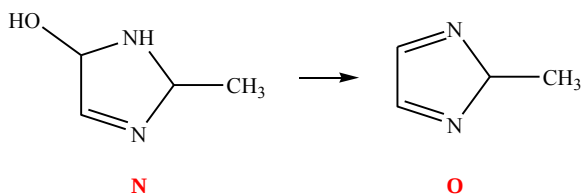
Изучите поверхность потенциальной энергии реакции образования 2-метилимидазола. Суммарно реакция протекает по уравнению:



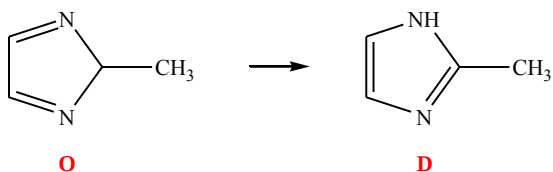
Предложен возможный механизм ее протекания:



6



7



1. Проведите оптимизацию геометрии каждой структуры в газовой фазе с помощью теории функционала плотности. Для этого выберите в закладке метод DFT (теория функционала плотности), гибридный функционал B3LYP и валентно-расщепленный базисный набор 6-31G (рис. 6.1). Структура К должна иметь такую исходную геометрию, чтобы аминогруппа находилась достаточно близко к атому углерода, с которым она замкнет цикл в структуре М.

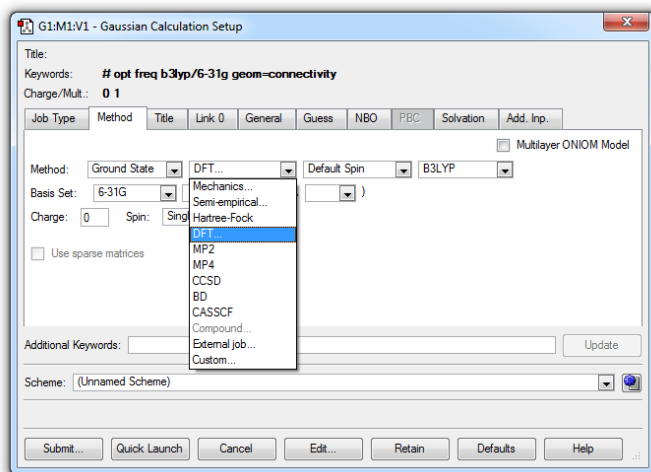


Рис. 6.1. Выбор метода расчета

Рассчитайте колебательные частоты и термодинамические параметры для каждой структуры, проверьте их на наличие мнимых (отрицательных) частот.

2. Рассчитайте изменение энтальпии и энергии Гиббса для каждой стадии механизма. Заполните таблицу 6.1 для каждой стадии реакции.

3. Используя следствие из закона Гесса, рассчитайте ΔH и ΔG всей реакции из ΔH и ΔG отдельных стадий. Рассчитайте ΔH и ΔG реакции, используя суммарную запись реакции, и сравните со значением, полученным ранее.

4. Сделайте вывод о возможности/невозможности протекания каждой стадии и суммарной реакции и их тепловых эффектах.

Таблица 6.1

ТД величина	Реак.1	Реак.2	Прод.1	Прод.2	Δ , кхартри	Δ , ккал/моль	Δ , кДж/моль
H							
G							

Лабораторная работа № 7

Исследование химических реакций радикального распада

Цель работы: научиться рассчитывать энтальпию активации безбарьерной реакции радикального распада.

Для получения наиболее полной информации о механизме реакции необходимо вычислить многомерную поверхность потенциальной энергии (ППЭ), т.е. рассчитать зависимость полной энергии от координат атомных ядер. Наиболее интересными и важными при изучении механизма реакции являются стационарные точки на ППЭ. Под этим термином понимают минимумы, максимумы и седловые точки (рис. 7.1).

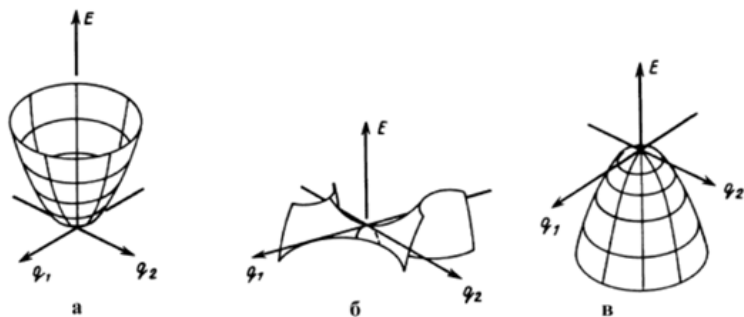


Рис. 7.1. Стационарные точки ППЭ: локальный минимум (а), седловая точка (б), двухмерный максимум (в)

Для большинства реакций ППЭ имеют сложный вид. На них может быть более двух глубоких минимумов, которые соответствуют исходным реагентам и различным конечным продуктам реакции (если реакция может идти по нескольким направлениям). Кроме того, может быть несколько мелких локальных минимумов, соответствующих интермедиатам. Реакция может идти по нескольким траекториям через разные переходные состояния и приводить к разным конечным продуктам. При вычислении константы скорости $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$ элементарных реак-

ций с участием органических молекул обычно пользуются теорией переходного состояния. В рамках этой теории для вычисления энергии активации E_a и предэкспоненты k_0 необходимо знать потенциальную энергию, геометрию, а также полный набор колебательных частот исходных реагентов и переходного состояния.

Для определения константы скорости реакции нет необходимости рассчитывать всю ППЭ. Достаточно найти на ней лишь стационарные точки. Геометрию исходных реагентов для любой реакции можно найти с помощью минимизации полной энергии (оптимизации геометрии). Гораздо сложнее найти геометрию переходного состояния. Переходные состояния являются седловыми точками на ППЭ. Они похожи на минимумы, поскольку в них, как и в минимумах, градиент полной энергии по координатам равен нулю, но их нельзя найти с помощью минимизации полной энергии.

Все элементарные химические реакции могут быть разделены на две группы:

- реакции, для которых на ППЭ вдоль координаты реакции имеется максимум (седловая точка), который принимается за переходное состояние;

- реакции, для которых на ППЭ вдоль координаты реакции отсутствует максимум, что типично для многих процессов гомолитического разрыва связи с образованием двух радикалов.

Если мы имеем дело с реакциями второго типа, то энтальпия активации совпадает с энтальпией реакции. Эта замена избавляет нас от необходимости поиска структуры и энергии переходного состояния для расчета скорости реакции. Однако, чтобы использовать это упрощение, сначала нужно доказать, что рассматриваемая реакция идет без четко выраженного максимума. Для этого необходимо произвести расчет спуска по координате реакции (IRC), начиная со структуры, отвечающей двум радикалам, удаленных друг от друга на большое расстояние.

Пример. Определение энthalпии активации разрыва связи C-N в молекуле нитрометана

План работы:

1. доказательство отсутствия переходного состояния для этой реакции;
2. оптимизация и расчет частот всех участников реакции: продуктов и реагентов;
3. вычисление энthalпии активации реакции как энthalпии реакции.

1. Докажем, что эта реакция идет без выраженного переходного состояния. В программе GaussView постройте молекулу нитрометана и сохраните файл как CH₃NO₂.gjf (рис. 7.2).

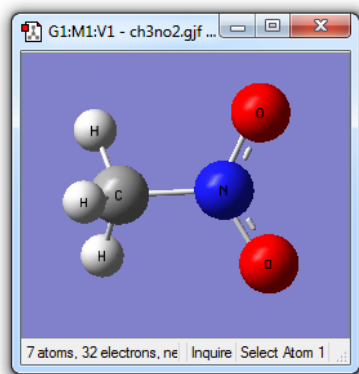


Рис. 7.2. Молекула нитрометана

Проведите оптимизацию геометрии в программе Gaussian, используя следующую расчетную схему:

opt freq b3lyp/6-31g nosymm geom=connectivity.

В программе GaussView откройте файл CH₃NO₂.log с результатами расчета. В *Меню инструментов* главного окна программы нажмите кнопку *Изменение длин связей* , а затем в рабочем окне программы последовательно выделите атомы углерода

и азота. Поставьте тип связи (Bond Type) *None* и значение длины связи C-N равным 4,5Å (рис. 7.3).

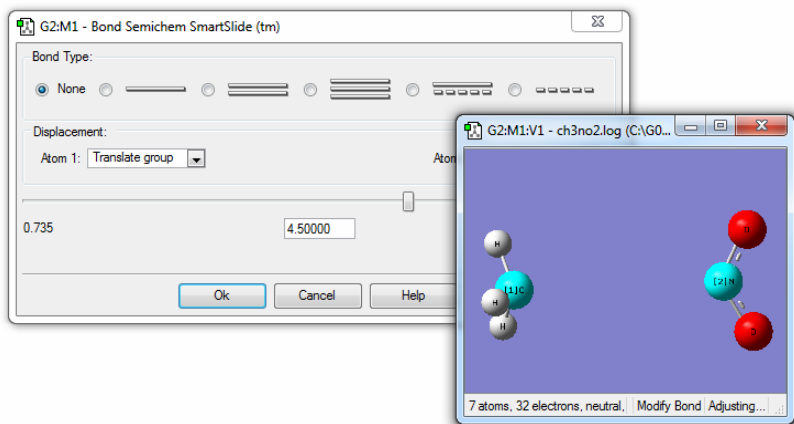


Рис. 7.3. Изменение длины связи C-N в молекуле нитрометана в программе GaussView

Теперь выполните IRC расчет (рис. 7.4). В закладке тип работы *Job Type* выберите *IRC*, в выпадающем списке *Follow IRC* (направление расчета) установите *Forward only* и, поставив галочку рядом с *Compute more points*, установите число 150. Для ускорения расчета можно увеличить шаг, который выполняет программа, двигаясь по внутренней координате реакции. Для этого в поле *Additional Keywords* напишите ключевое слово *irc=stepsize=40* (число от 20 до 100). Последнее делать не обязательно, более того это может спровоцировать ошибочное завершение расчёта. Запустите расчет.

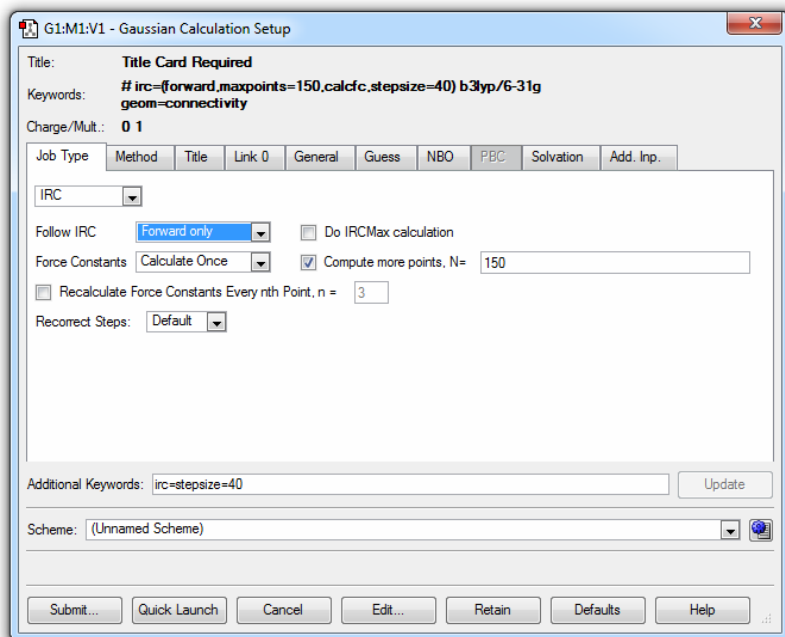


Рис. 7.4. Параметры IRC расчета в программе GaussView

Иногда расчет заканчивается неудачно, однако при любом исходе нужно закрыть окно программы Gaussian и открыть *.log файл. Для визуализации результатов расчета IRC в главном меню программы выберите *Results/IRC/Path*, как показано на рис. 7.5. Если вы задавали другой размер шага, то у вас кривая может иметь немного другой вид и состоять из другого количества точек. Видно, что кривая зависимости энергии от координаты реакции не имеет выраженного максимума. Следовательно, энтальпию активации данной реакции можно определить как изменение энтальпии реакции гомолитического разрыва связи C-N с образованием двух радикалов.

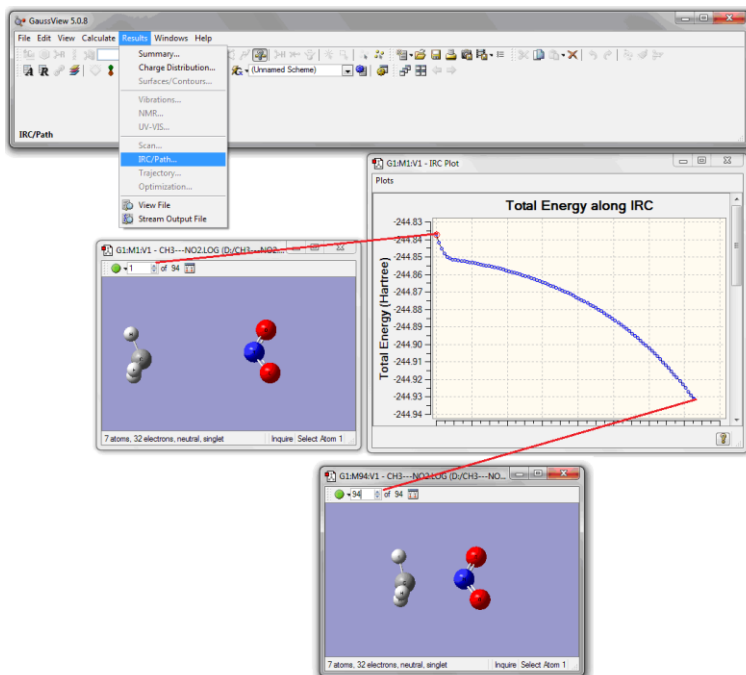


Рис. 7.5. Визуализация расчетов IRC в GaussView

2. Теперь постройте и проведите оптимизацию геометрии и расчет частот колебаний для радикалов $\text{CH}_3\cdot$ и $\text{NO}_2\cdot$, используя параметры командной строки, использованные вами в пункте 1 (# opt freq b3lyp/6-31g nosymm geom=connectivity) (рис. 7.6).



Рис. 7.6. Оптимизированные структуры радикалов $\text{CH}_3\cdot$ и $\text{NO}_2\cdot$

3. Рассчитайте энтальпию активации разрыва связи C-N как энтальпию реакции, используя следствие из закона Гесса. Значения энтальпии соединений с учетом энергии нулевых колебаний и термических поправок находятся в выходных файлах, как было показано ранее.

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_p = -39,7971 + (-204,9755) - (-244,8643) = 0,0907 \text{ хартри} = 56,9 \text{ ккал/моль} = 238,1 \text{ кДж/моль}.$$

Задания

1. Рассчитайте энтальпию активации реакции гомолитического разрыва связи O-O в молекуле пероксида водорода.

2. Рассчитайте энтальпию гомолитического разрыва связи C-Cl в молекуле хлорметана.

3. Оцените влияние заместителей F, Cl, Br на величину энтальпии активации реакции гомолитического разрыва связи C-H в молекулах галогенпроизводных метана.

4. Рассчитайте энтальпию активации реакции разложения молекулы хлора на атомы.

5. Сравните энтальпии активации реакций отрыва атома водорода от первичного и вторичного атомов углерода пропана.

6. Сравните энтальпии активации реакции отрыва атома водорода от молекулы этана и реакции разложения этана на два метильных радикала.

Лабораторная работа № 8

Исследование нерадикальных реакций методом TS

Цель работы: освоить операции по поиску переходного состояния методом TS и расчету активационных параметров реакции.

На ППЭ существует множество путей перехода от одного энергетического минимума в другой. Любой из этих путей связан с прохождением через область с повышенным значением потенциальной энергии – локальный максимум. Путь, наиболее выгодный в энергетическом отношении, называют *маршрутом реакции*. Минимумы, разделенные энергетическим барьером, соответствуют изолированным реагентам или продуктам, а область локального максимума – переходному состоянию. *Переходное состояние* (или переходный комплекс, или активированный комплекс) – это такое состояние молекулярной системы, в котором некоторые связи ослаблены или усилены по сравнению с реагентами. Разница между энергией переходного состояния и энергией исходных веществ – это *энергия активации* прямой реакции.

Изучение кинетики и механизмов химической реакции с использованием квантово-химических программ связано с рассмотрением элементарных актов химической реакции и включает несколько основных этапов:

1. Оптимизация геометрии реагентов и продуктов изучаемой реакции.

2. На основе геометрии реагентов и продуктов реакции построение структуры переходного состояния и оптимизация геометрии переходного состояния.

3. Расчет частот колебаний с целью проверки соответствия найденной структуры переходному состоянию по наличию первой мнимой (отрицательной) частоты колебания и с целью получения термодинамических параметров.

4. Проверка соответствия полученного переходного состояния изучаемой реакции с помощью расчета спусков по координатам.

нате реакции из переходного состояния в сторону реагентов и продуктов реакции (IRC). Первые и последние точки спусков по координате реакции должны соответствовать реагентам и продуктам реакции.

5. Расчет значений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса активации и определение величины предэкспоненциального множителя и расчет константы скорости реакции. Энтальпия активации, энтропия активации и свободная энергия Гиббса активации рассчитываются по формулам:

$$\Delta H^\ddagger = H_{298}(TS) - \sum H_{298}(R),$$

$$\Delta S^\ddagger = S_{298}(TS) - \sum S_{298}(R),$$

$$\Delta G^\ddagger = G_{298}(TS) - \sum G_{298}(R),$$

где $H_{298}(TS)$, $S_{298}(TS)$, $G_{298}(TS)$ – соответственно энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса переходного состояния, а $H_{298}(R)$, $S_{298}(R)$, $G_{298}(R)$ – соответственно энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса реагентов реакции.

Энтальпия активации реакции $\Delta H^\ddagger$ связана с энергией активации E_a уравнением

$$E_a = \Delta H^\ddagger + nRT,$$

где n – молекулярность реакции.

Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT},$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель,

E_a – энергия активации,

R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/моль·К),

T – температура реакции.

Предэкспоненциальный множитель k_0 можно выразить как:

$$k_0 = \frac{K_b T}{h} e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)},$$

где T – температура реакции,

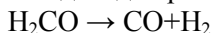
K_b – константа Больцмана ($K_b = 1,380 \cdot 10^{-23}$ Дж/К),

h – постоянная Планка ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

6. Расчет изменения энтальпии и свободной энергии Гиббса реакции по следствию из закона Гесса.

Пример. Исследование реакции распада формальдегида

Реакция распада формальдегида протекает по схеме:



1. На первом этапе постройте и оптимизируйте геометрии молекул формальдегида, угарного газа и водорода, соответствующие реагенту и продуктам реакции (рис. 8.1). Для оптимизации используйте следующие ключевые слова:

opt freq B3LYP/6-31G(d) geom=connectivity.

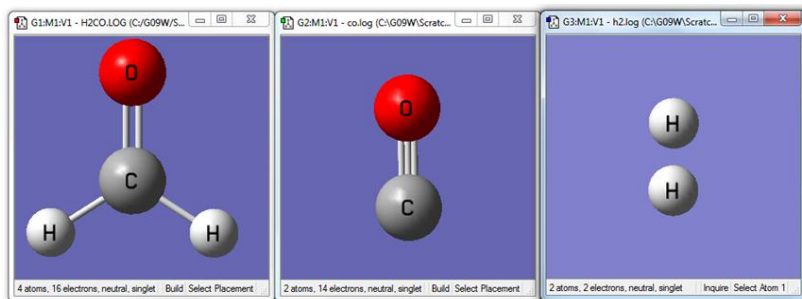


Рис. 8.1. Оптимизированные структуры H_2CO , CO и H_2 , соответственно

2. Постройте структуру переходного состояния и оптимизируйте её. Переходному состоянию реакции будет соответствовать структура, в которой разрываются связи C-H и начинает образовываться связь H-H. Поэтому для построения стартовой геометрии переходной структуры откройте в программе GaussView *.log-файл, соответствующий оптимизированной структуре формальдегида, и в открытом окне постройте переходное состояние. Для этого в молекуле формальдегида измените длины связей C-H и размеры углов O-C-H до следующих примерных значений (рис. 8.2):

- длина связи $1\text{C}-3\text{H} \approx 1,100 \text{ \AA}$

- длина связи $1\text{C}-4\text{H} \approx 1,757 \text{ \AA}$
- угол $2\text{O}-1\text{C}-3\text{H} \approx 157,1^\circ$
- $2\text{O}-1\text{C}-4\text{H} \approx 113,0^\circ$

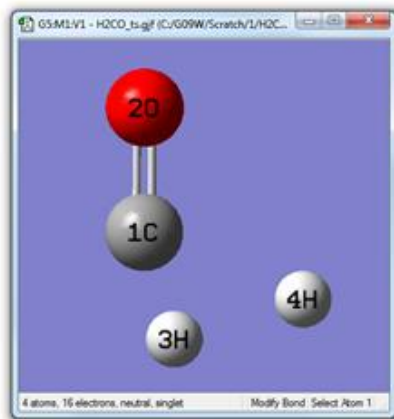


Рис. 8.2. Построение стартовой структуры для расчета переходного состояния

Обратите внимание, что третий атом водорода нужно переместить на другую сторону относительно линии связи $\text{C}=\text{O}$ и только потом выставить необходимые геометрические параметры. Переместить атом водорода можно, если сначала изменить угол $\text{H}-\text{C}-\text{H}$.

Для расчета переходного состояния используйте в командной строке входного файла следующие параметры:

opt=(TS, calcFC) freq B3LYP/6-31G(d).

TS – задает поиск переходного состояния, *calcFC* – расчет силовых констант проводится только один раз перед расчетом, *freq* – расчет частот колебаний.

Выбрать оптимизацию структуры переходного состояния можно на вкладке *Job type* с помощью выпадающего меню *Optimize to a*, выбрав в нем *TS(Berny)*. Эта возможность появляется, если выбрана функция *Opt+Freq* или *Optimization*. Способ расчета силовых констант задается следующим выпадающим меню

– *Calculate Force Constants*. Выберите в нем *Once*. Сохраните файл как TS.gif и запустите расчет.

3. Для того чтобы проверить соответствие полученной структуры переходному состоянию, откройте в программе *GaussView* файл TS.log, в главном меню программы выберите *Results/Vibrations*. Первая мнимая (отрицательная) частота переходного состояния составляет -1887 см^{-1} и соответствует отрыву молекулы водорода (рис. 8.3). Это видно, если нажать анимацию колебания.

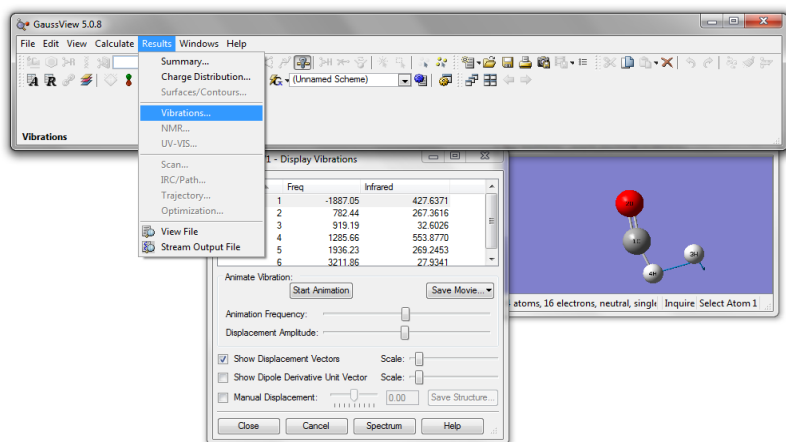


Рис. 8.3. Частоты колебаний, соответствующие переходному состоянию

4. Проведем расчет спусков по координате реакции. Для создания входного файла снова откройте в программе *GaussView* файл TS.log и запустите расчет спуска по координате реакции со следующими ключевыми словами: *IRC=(calcFC,maxpoint=20) B3LYP/6-31G(d)*. Во вкладке тип работы поставьте галочку напротив *Compute more points*, укажите значение 20. Для визуализации результатов IRC расчетов откройте рассчитанный файл и в *Главном меню* программы выберите *Results/IRC/Path*, как по-

казано на рис. 8.4. Первые и последние точки графика соответствуют реагентам и продуктам реакции или структурам, близким к ним, в зависимости от количества точек просчитанных в IRC расчете. Если у вас получились другие структуры, это значит, что искомое переходное состояние соответствует какой-то другой реакции, и необходимо искать другое переходное состояние. Программа *GaussView* на графике IRC иногда меняет местами реагенты и продукты реакции, это нормально. Точка максимума энергии на графике IRC соответствует переходному состоянию.

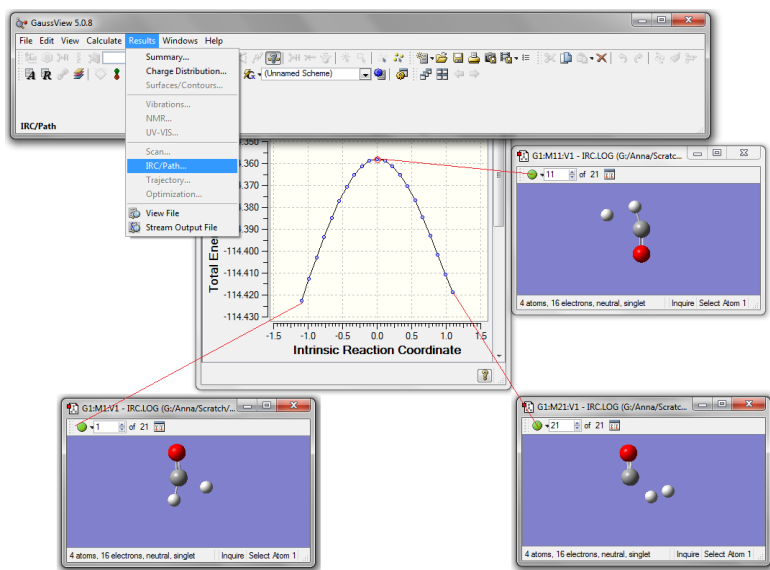


Рис. 8.4. Визуализация кривой спусков по координате реакции в программе *GaussView*

Видно, что на графике, приведенном на рис. 8.4 крайние точки соответствуют продуктам и реагенту реакции, что говорит о правильности переходного состояния. Иногда первую и послед-

ную точку оптимизируют, чтобы убедиться в корректности переходного состояния. Процедура оптимизации должна привести вас к реагентам и продуктам реакции, соответственно.

5. Проведите расчет энтальпии активации, энтропии активации, энергии Гиббса активации и энергии активации реакции по формулам, приведенным выше.

6. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель и константу скорости реакции.

Задания

1. Определите значения энтальпии активации, энтальпии реакции элиминирования азотистой кислоты от молекулы нитроэтана



Данная реакция протекает через переходное состояние с плоским пятичленным циклом (рис. 8.5), углы между связями в котором $\text{C-C-N} \approx 95,3^\circ$, $\text{O-H-C} \approx 156^\circ$.

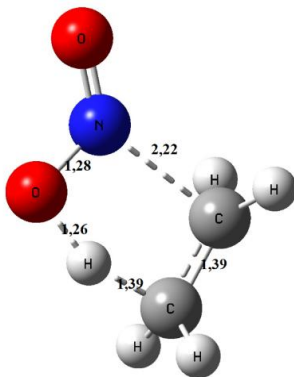
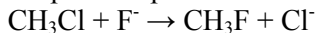


Рис. 8.5. Оптимизированная структура переходного состояния реакции элиминирования азотистой кислоты от молекулы нитроэтана

2. Определите значение энтальпии активации и энтальпии реакции замещения хлора в хлорметане



Лабораторная работа № 9

Исследование нерадикальных реакций методом квадратичного синхронного транзита QST2

Цель работы: освоить операции по поиску переходного состояния реакции методом QST2.

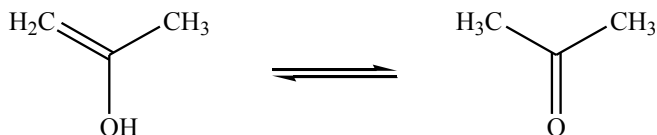
Для поиска переходного состояния в программе Gaussian обычно используют метод квадратичного синхронного транзита – QST2 (Quadratic Synchronous Transit Approach). При использовании данного метода начальная структура переходного состояния генерируется на основе известных структур исходных реагентов и продуктов реакции с последующей его оптимизацией. В этом состоит одно из преимуществ данного метода: вам не нужно задавать структуру переходного состояния, она генерируется программой. Поэтому метод QST2 более универсален, чем метод TS. При использовании данного метода есть обязательное условие. Атомы в молекуле(ах) реагентов и в молекуле(ах) продуктов должны иметь одинаковую нумерацию. Выполнение этого условия можно обеспечить несколькими способами:

1. Изначально построить структуры реагентов и продуктов с одинаковой нумерацией, то есть из одной структуры. Этот способ подходит для реакций изомеризации, когда мы можем построить второй изомер, просто вращая группу атомов, используя процедуру изменения диэдрального угла. Однако этот подход можно использовать и в других случаях.

2. Если изначально задать одинаковую нумерацию невозможно, это необходимо сделать в момент создания файла для оптимизации. Эти способы будут описаны ниже в примере.

Пример. Поиск переходного состояния при кето-енольной таутомерии ацетона

Переход 2- пропенола в ацетон представлен на схеме:



1. Постройте в *GaussView* исходную структуру 2-пропенола и проведите её оптимизацию в программе *Gaussian*, используя для этого следующую расчетную схему: *opt freq B3LYP/6-31G(d) nosymm*. В программе *GaussView* откройте *.log файл (рис. 9.1a) и командами *Results/Vibrations* проверьте значения частот колебаний. Если все значения положительны, то переходите к следующему пункту. Если есть хотя бы одна (или более) частота отрицательна, то необходимо перестроить структуру молекулы, изменив углы и длины связей, и провести оптимизацию снова.

2. Постройте структуру ацетона (пропанона) и оптимизируйте её, используя для расчёта те же параметры, что и в пункте 1. Откройте файл *.log и командами *Results/Vibrations* проверьте значения частот колебаний (они должны быть все положительными).

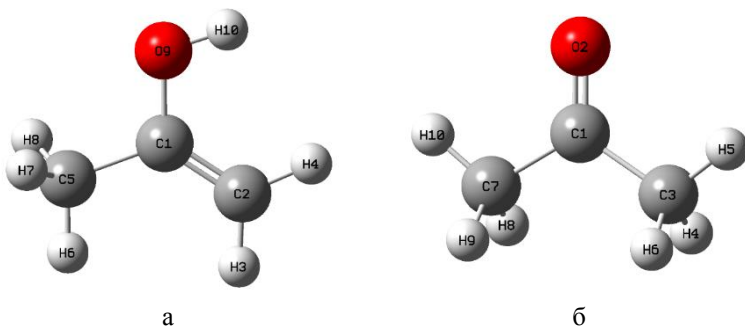


Рис. 9.1. Оптимизированные структуры 2-пропенола (a) и ацетона (б)

3. Откройте одновременно в программе *GaussView* обе оптимизированные структуры. Отобразите порядковые номера атомов (команда *View/Labels*). Как видно на рис. 9.1, нумерация атомов в структурах не совпадает. Используя команды

File/New/Create Molecule Group и затем *File/New/Add to Molecule Group*, создайте файл с двумя окнами. Скопируйте в эти окна свои структуры (рис. 9.2).

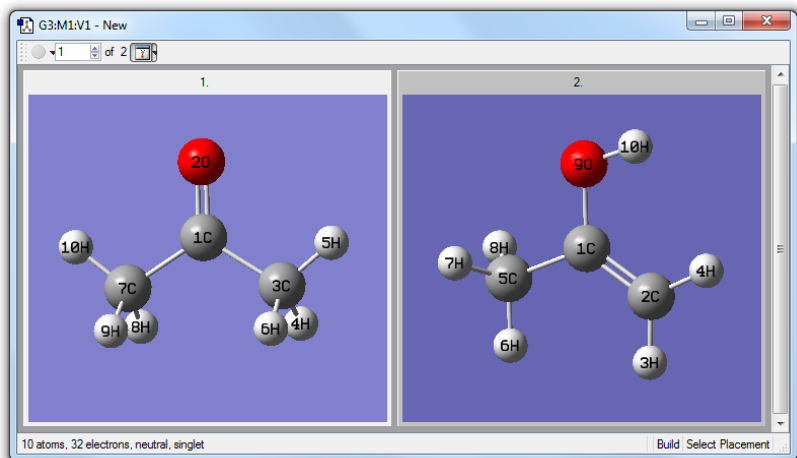


Рис. 9.2. Создание файла для поиска переходного состояния

Используя путь *Edit/Connection*, откройте диалоговое окно. В открывшемся окне справа щелкните на кнопку *Z-Mat Tools* и выберите *Opt All*, затем нажмите ОК. Нажмите *Enable Auto fixing*, программа автоматически исправит нумерацию, и в окне появится надпись *Valid structure found* (рис. 9.3).

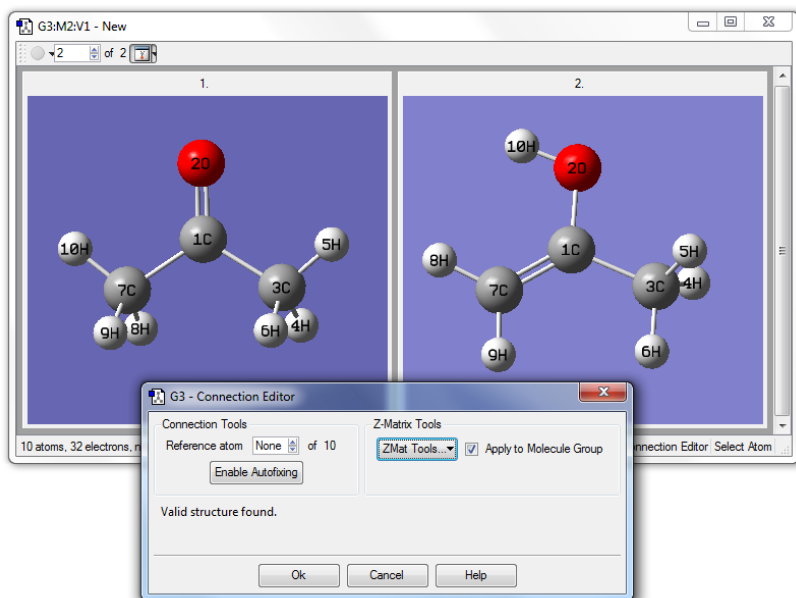


Рис. 9.3. Нумерация атомов для поиска переходного состояния

Если вы видите, что автоматическая нумерация неверно закрепила номера атомов, то придется эту операцию сделать вручную. Используя путь *Edit/Atom List* или кнопку  (*Atom List Editor*), откройте перечень атомов в Z-матрице для обеих структур. Порядок атомов в Z-матрицах обоих соединений должен быть одним и тем же, поэтому столбцы Tag и Symbol должны быть идентичны для обоих файлов (рис. 9.4). Нужно исправить номера атомов, изменяя их в колонке Tag. Теперь создайте файл с двумя окнами, как описано выше.

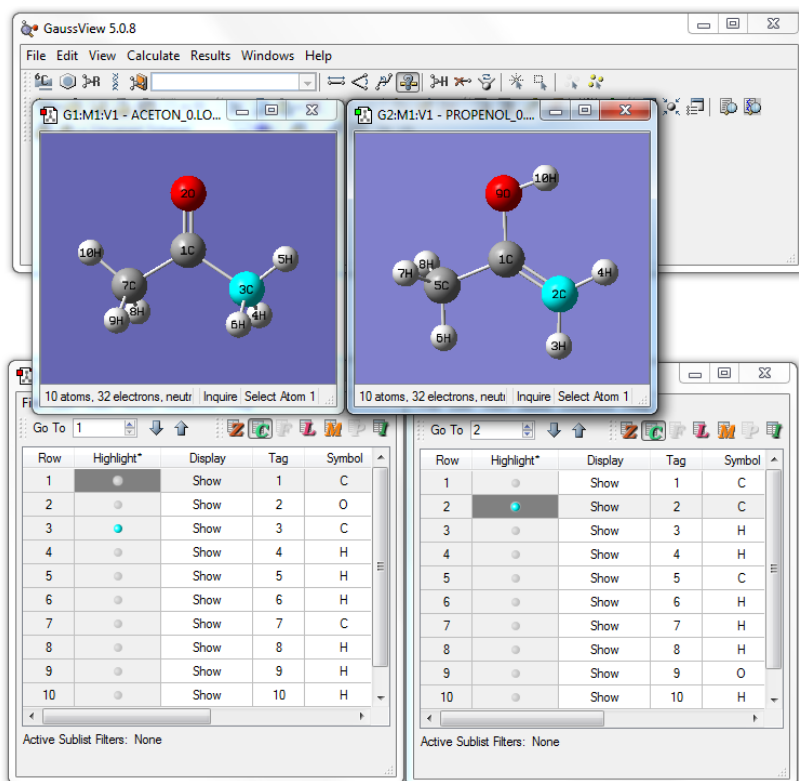


Рис. 9.4. Порядок атомов в Z-матрице для создания файла поиска переходного состояния методом QST2

Запустите расчет переходного состояния ($opt=(calcFC,QST2)$ $freq B3LYP/6-31G(d)$).

4. Откройте полученный файл *.log в программе GaussView и посмотрите наличие отрицательных частот в *Results/Vibrations*. Должна присутствовать одна отрицательная частота колебания, соответствующую переходному состоянию (рис. 9.5). При запуске анимации атом водорода перемещается между атомом углерода и кислорода.

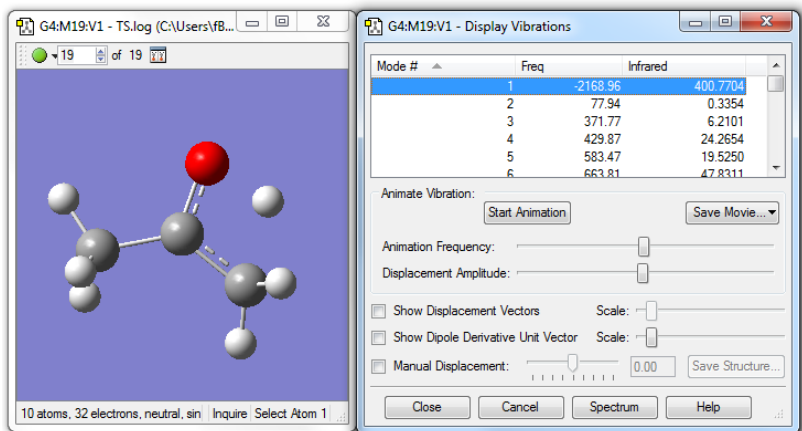


Рис. 9.5. Оптимизированная структура переходного состояния и первая отрицательная частота

5. Проверим соответствие переходного состояния нашей реакции. Для этого нужно провести спуск по координате реакции (тип работы IRC) с командной строкой: $IRC=(calcFC,maxpoint=20) B3LYP/6-31G(d)$ (рис. 9.6).

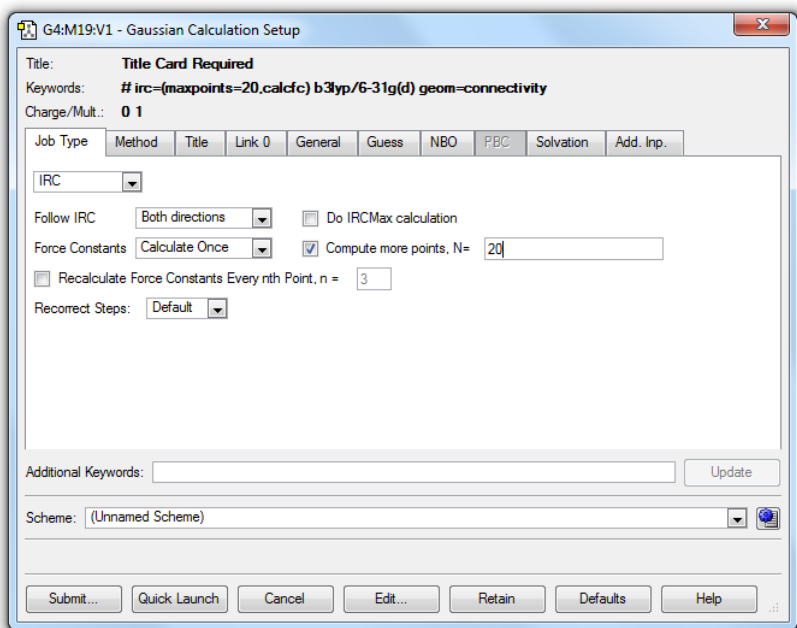


Рис. 9.6 Параметры IRC расчета в программе GaussView

6. Откройте полученный файл и в *Главном меню* программы выберите *Results/IRC/Path*. На появившемся графике проверьте соответствие первой и последних структур молекулам 2-пропенола и ацетона (рис. 9.7).

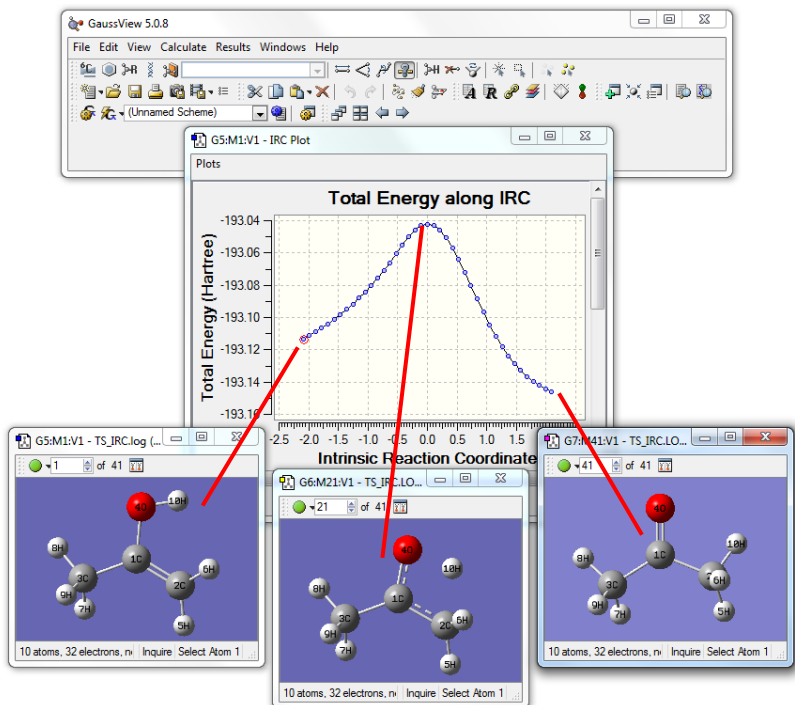


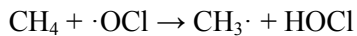
Рис.9.7. Визуализация кривой спусков по координате реакции в программе *GaussView*

7. Рассчитайте значения изменений энтальпии и свободной энергии Гиббса реакции, а также значения энтальпии активации, энергии Гиббса активации и энергии активации по формулам, приведенным в Лабораторной работе № 8.

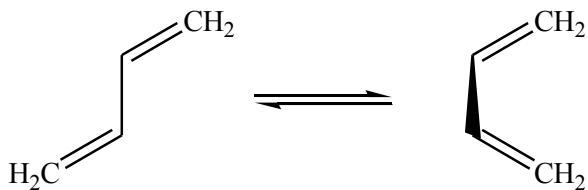
Задания

Определите структуру переходного состояния и рассчитайте значение энергии активации для реакций

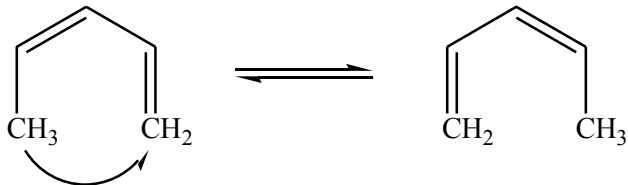
1. Отрыва водорода:



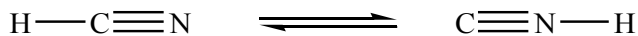
2. Изомеризации транс-1,3-бутадиена в гош-форму:



3. [1,5] гидридного сдвига в молекуле 1,3-пентадиена:



4. Изомеризации цианида водорода в изоцианид



Приложение 1

Ключевые слова для задания типа работы в программе Gaussian

Energy

Данное ключевое слово запускает вычисление электронной энергии структуры без предварительной оптимизации геометрии (в одной точке, single point). Эта задача выполняется по умолчанию, если не указан тип расчета.

Optimization

Это ключевое слово запускает оптимизацию геометрии структуры. Геометрия будет корректироваться до тех пор, пока не будет найдена стационарная точка на потенциальной поверхности. Для HF, CIS, MP2, MP3, MP4 (SDQ), CID, CISD, CCD, CCSD, QCISD, BD, CASSCF и для всех методов DFT и полуэмпирических методов по умолчанию установлен алгоритм Берни.

Для поиска структур переходных состояний в Gaussian включен метод STQN. Этот метод, реализованный Х. Б. Шлегелем и его коллегами, использует подход квадратичного синхронного транзита, чтобы приблизиться к квадратичной области переходного состояния, а затем использует квазиньютоновский алгоритм или алгоритм следования по собственным векторам для завершения оптимизации. Как и алгоритм по умолчанию для минимизации, он выполняет оптимизацию по умолчанию в избыточных внутренних координатах. Этот метод будет эффективно сходиться при наличии эмпирической оценки гесса и подходящих исходных структур.

Этот метод задается ключевыми словами QST2 и QST3. QST2 требует двух спецификаций молекул для реагентов и продуктов в качестве входных данных, в то время как QST3 требует трех спецификаций молекул: реагентов, продуктов и предполагаемой структуры переходного состояния. Порядок атомов должен быть одинаковым во всех спецификациях молекулы.

Frequency

Это ключевое слово запускает расчет силовых констант и колебательных частот (и их интенсивностей). Если для метода доступны только первые производные, то силовые константы определяются аналитически с помощью одного численного дифференцирования. И с помощью двойного численного дифференцирования для тех методов, для которых доступны только энергии.

Колебательные частоты вычисляются путем определения вторых производных энергии по декартовым ядерным координатам, а затем преобразования в масс-взвешенные координаты. Это преобразование работает только в стационарной точке. Поэтому бессмысленно вычислять частоты для любой другой геометрии, кроме стационарной точки.

Например, вычисление частот базисным набором 6-311G(d) для оптимизированной 6-31G(d) базисным набором геометрии дает бессмысленные результаты. Рекомендуется вычислять частоты сразу после предыдущей оптимизации геометрии с использованием того же метода расчета. Это может быть выполнено автоматически при указании опции Opt+Freq.

Opt+Freq

Последовательное выполнение в одном расчете оптимизации геометрии и расчета колебательных частот.

IRC

Это аббревиатура выражения *intrinsic reaction coordinate*. Данный тип расчета обычно применяется для проверки истинности переходного состояния. Исходная геометрия (приведенная в разделе спецификации молекулы) соответствует геометрии переходного состояния. Изменение внутренней координаты реакции может идти в одном или обоих направлениях от этой точки. Прямое направление определяется как направление, на которое указывает вектор перехода, когда наибольшая компонента вектора перехода («фаза») является положительной. По умолчанию используются оба направления реакции.

Для расчетов IRC требуется расчет силовых констант. Можно сохранить файл из предыдущего расчёта частот (используется для проверки того, что оптимизированная геометрия, которая будет использоваться в вычислениях IRC, фактически является переходным состоянием), а затем указать опцию RCFC в разделе маршрута. Или вычислить их в начале расчета IRC (опция CalcFC).

По умолчанию сообщаются только энергия и координата реакции в каждой точке пути; если необходимо получить геометрические параметры вдоль пути реакции, необходимо использовать избыточные внутренние координаты через `Geom = ModRedundant`.

Scan

Задаёт сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Сканирование может быть жестким и мягким. Жесткое сканирование ППЭ состоит из расчета энергии в одной точке по прямоугольной сетке, включающей выбранные внутренние координаты. Молекулярная структура должна быть задана с использованием координат Z-матрицы. Количество шагов и размер шага для каждой переменной указываются в строках определения переменной после начального значения переменной. Например:

```
R1 1,41 3 0,05  
A1 104,5 2 1,0  
A2 120,0
```

Согласно этой записи программа изменит переменную R1 3 раза на 0,05 ангстрем. Таким образом, четыре значения длины связи (1,41, 1,46, 1,51 и 1,56) будут доступны для каждой комбинации других переменных. Точно так же будут использоваться 3 значения для A1 (104,5, 105,5 и 106,5). Угол A2 будет оставаться фиксированным (120,0 градусов). Итого будет выполнено 12 расчетов энергии структуры без оптимизации геометрии. Может быть задано любое количество переменных. По умолчанию значения длин связей и углов задаются в ангстремах и градусах соответственно.

Мягкое сканирование ППЭ (с оптимизацией геометрии в каждой точке) запрашивается с ключевым словом Opt.

Если какая-либо переменная сканирования нарушает симметрию во время вычисления, тогда вы должны включить опцию NoSymm в раздел маршрута задания, иначе задание не будет выполнено или закончится ошибкой.

NMR

Это ключевое слово предсказывает тензоры экранирования ЯМР и магнитную восприимчивость, используя метод Хартри-Фока, все методы DFT и метод MP2. Тензоры экранирования ЯМР могут быть рассчитаны с помощью метода непрерывного набора калибровочных преобразований (CSGT) и метода независимой от калибровки атомной орбитали (GIAO).

Структуры, используемые для ЯМР расчетов, должны быть оптимизированы на хорошем уровне теории. Обратите внимание, что вычисления CSGT требуют больших базисных наборов для достижения точных результатов. Также во время ЯМР расчета могут быть вычислены константы спин-спинового взаимодействия с помощью добавления опции SpinSpin.

Приложение 2

Перевод единиц энергии

Таблица П2

Перевод единиц энергии

Пересчет		В				
		кДж/моль	ккал/моль	эВ	хартри	Дж
Из	кДж/моль	1	0,239	0,01036	0,0003809	-
	ккал/моль	4,184	1	0,0434	0,001594	-
	эВ	96,485	23,0605	1	0,03675	$1,6022 \cdot 10^{-19}$
	хартри	2625,5	627,5095	27,2114	1	$4,3598 \cdot 10^{-18}$
	Дж	$6,022 \cdot 10^{20}$	$1,4393 \cdot 10^{20}$	$6,2415 \cdot 10^{18}$	$2,2937 \cdot 10^{17}$	1

Энергия Хартри (E_h) — атомная единица энергии, названная в честь английского математика и физика Дугласа Хартри. В литературе называется также «хартри». Энергия Хартри равна абсолютному значению электрической потенциальной энергии атома водорода в основном состоянии. Она равна $4,3597482 \cdot 10^{-18}$ Джоуля. Энергия, приводимая программой Gaussian, дается в Хартри на частицу (молекулу, атом и т.д.). А для расчета изменения энтальпии реакции или энергии Гиббса реакции мы обычно используем кДж/моль или ккал/моль, то есть энергии относятся к 1 моль вещества, а не к одной частице. При использовании числа Авогадро $N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ получаем, что 1 хартри/частицу = 627,5095 ккал/моль = 2625,500 кДж/моль.

Приложение 3

Частоты характеристических колебаний

Таблица ПЗ.1

Частоты характеристических колебаний с участием атома водорода

Группы	ν , см^{-1}	$I_{\text{отн}}$	Отнесение и примечания
R(OH)	3620 ± 50	с	$\nu(\text{OH})$ в неассоциированных молекулах при концентрации $< 0,01$ м/л
	3500 ± 50	с	В димерах
	3300 ± 100	с	В полиассоциатах, широкая расплывчатая полоса
	3500 ± 100	с	ВМС типа О-хлорфенола, резкая полоса, при разбавлении почти не меняется
	2950 ± 250	сл	ВМС типа салицилового альдегида, широкая расплывчатая полоса, при разбавлении не меняется
(R)NH ₂	~ 3500	сл	Обычно две полосы $\nu_{\text{ас}}(\text{NH}_2)$ и $\nu_{\text{с}}(\text{NH}_2)$, соотношение между ними: $\nu_{\text{с}} = 0,876\nu_{\text{ас}} + 345$
(R)NH ₂	~ 3400	ср	
	1600 ± 40	ср	$\delta(\text{NH}_2)$
(R) ₂ NH	3330 ± 20	сл	$\nu(\text{NH})$
(R)NH ₃ ⁺	~ 3000	с	Две полосы в указанной области $\nu_{\text{ас}}$ и $\nu_{\text{с}}(\text{NH}_3)$ - широкие
(R) ₃ NH ⁺	2500 ± 200	с	$\nu(\text{NH})$ широкая полоса вступает в резонанс Ферми с обертонами
≡CH	~ 3300	ср	$\nu(\text{CH})$
	650 ± 50	ср	$\delta(\text{CCH})$
=CH ₂	~ 3085	ср	$\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$
	~ 2975	ср	$\nu_{\text{с}}(\text{CH}_2)$
	~ 420		$\delta(\text{CH}_2)$
	~ 910	с	$\pi(\text{CH}_2)$
R-CH ₃	2960 и 2870	с, ср	$\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{с}}(\text{CH}_3)$
R-CH ₂ -R	~ 2925 и 2850	с, с	$\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{с}}(\text{CH}_2)$

Таблица П3.2.

Частоты характеристических колебаний с участием тройных и алленовых связей

Группа	ν , см ⁻¹	I _{отн}	Отнесение и примечания
(R)C≡N	2235 ± 25	с- ср	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, при сопряжении понижается, при комплексообразовании повышается
RN ₂ ⁺	2260 ± 20		Валентное колебание диазониевой группы
RN ₃	2140 ± 20		Валентное колебание N ₃ в азидах
C≡C	2120 ± 20	сл	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ в концевом положении
	2130 ± 30	оч. сл	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ в центральном положении
C=C=C	~1950		Колебания алленовой группы, иногда расщепляется
(R)N=C=O	2260	оч. сл	Колебания изоцианатной группы
(R)S-C≡N	2160 ± 20	с	Колебания тиоцианатной группы
(R) ₂ C=C=O	2150		Колебания в кетенах
RC≡O ⁺	2250 ± 50	оч. с	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в катионах ацилия

Таблица П3.3

Частоты характеристических колебаний с участием двойных связей и ароматических колец

Группа	ν , см ⁻¹	I _{отн}	Отнесение и примечания
RHC=CH ₂	~1645	ср	$\nu(\text{C}=\text{C})$. Интенсивность увеличивается, если двойная связь непосредственно соединена с O, Cl и т.д. При сопряжении с C=C, C=O и т.д. расщепляется на две и более полосы
RC=CH ₂	~1655	ср	
цис- RHC=CHR	~1660		
транс- RHC=CHR	~1675	сл	
R ₂ C=CHR	~1670	сл	
R ₂ C=CR ₂	~1670	сл	
C=C аромат. коль- ца	~1600	ср - сл	Различные колебания ароматического кольца. Интенсивность возрастает при сопряжении с заместителем. Полоса 1580 см ⁻¹ присутствует только в сопряженных системах, особенно сильно при <i>n</i> -замещении, например, CH ₃ SOC ₆ H ₄ OSCH ₃
	~1580		
	~1500		
	~1450		
R'R''C=O	1730 ± 80	с	$\nu(\text{C}=\text{O})$, в этот интервал укладывается большая часть карбонильных соединений. Комплексообразование понижает $\nu(\text{C}=\text{O})$ на 20-15 см ⁻¹ .
R'R''C=N-R	1660 ± 30	ср - с	$\nu(\text{C}=\text{N})$ в открытой цепи. Сопряжение приводит к смещению в низкочастотную сторону. Комплексообразование может как снижать, так и повы-

			шать $\nu(\text{C}=\text{N})$.
$-\text{C}=\text{N}-$ (цикл.)	1580 ± 30	сл - ср	$\nu(\text{C}=\text{N})$ в цикле. Сильно взаимодействует с $\nu(\text{C}=\text{C})$, имеется несколько полос с колебаниями $\text{C}=\text{N}$.
$-\text{N}=\text{N}-$	1600 ± 30	сл - ср	$\nu(\text{N}=\text{N})$ в азосоединениях. В азотсодержащих гетероциклах значение то же, что и для $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$ кольца
$(\text{R})\text{N}=\text{O}$	1550 ± 50	с	$\nu(\text{N}=\text{O})$, частота сильно зависит от характера заместителей – донорные понижают ее, акцепторные повышают. Комплексообразование понижает
$(\text{RR}'\text{R}'')\text{N} \rightarrow \text{O}$	1275 ± 25	с	$\nu(\text{N} \rightarrow \text{O})$ в окислах пиридинов и др. Донорные заместители понижают, акцепторные повышают $\nu(\text{N} \rightarrow \text{O})$. При комплексообразовании понижается
	1280 ± 30	с	$\nu(\text{N} \rightarrow \text{O})$ в окисях алифатических аминов
$(\text{R})\text{O}-\text{N}=\text{O}$	1640 ± 40	оч. с	$\nu(\text{N}=\text{O})$ в нитритах, обертон 3300 см^{-1}
	830 ± 20	с	$\nu(\text{N}-\text{O})$
	620 ± 70	с	$\delta(\text{ONO})$
$(\text{R})-\text{NO}_2$	1555 ± 10	с	$\nu_{\text{as}}(-\text{NO}_2)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ в алифатических нитросоединениях
	1370 ± 10		
	1540 ± 10	с	$\nu_{\text{as}}(-\text{NO}_2)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ в ароматических нитросоединениях
	1350 ± 10		
$(\text{R})\text{ONO}_2$	1630 ± 20	с	ν_{as} и $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ в ковалентных нитратах
	1335 ± 75		
$(\text{R})_3\text{P}=\text{O}$	1335 ± 75	оч. с	$\nu(\text{P}=\text{O})$ в фосфорилгалогенидах
	1255 ± 25	с	$\nu(\text{P}=\text{O})$ в эфирах-фосфатах, фосфонатах, фосфинатах
	1175 ± 25		$\nu(\text{P}=\text{O})$ в в фосфиоксидах R_3PO
	1175 ± 25	с	$\nu(\text{P}=\text{O})$ в амидах кислот и окисях фосфинов. Комплексообразование понижает $\nu(\text{PO})$ на $20-100 \text{ см}^{-1}$
$(\text{R})_3\text{P}=\text{S}$	725 ± 25	ср - сл	$\nu(\text{P}=\text{S})$, малохарактеристична
$(\text{R})_2\text{S}=\text{O}$	1050 ± 10		$\nu(\text{S}=\text{O})$ в сульфоксидах, обычным образом зависит от характера заместителя. При координации по О понижается, по S - повышается
$(\text{R})_2\text{SO}_2$	1380 ± 70	с	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ в сульфонах, сульфонамидах, сульфохлоридах
	1120 ± 10		
	1200 ± 50	с	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ в сульфокислотах
	1045 ± 35		

Таблица П3.4

Частоты характеристических колебаний с участием одинарных связей

Группа	ν , см^{-1}	$I_{\text{отн}}$	Отнесение и примечания
C–C	1050 ± 10	с - ср	Обычно наблюдается несколько полос. Для целей идентификации не применяется
C–O–C	1105 ± 45	с	$\nu_{\text{ас}}(\text{C–O–C})$ в ациклических эфирах
C–O–C	1050 ± 10	с	$\nu_{\text{ас}}(\text{C–O–C})$ в алкиларилловых и алкилвиниловых эфирах
C–O(H)	~ 1050	ср	$\nu(\text{C–O})$ соответственно в первичных, вторичных и третичных спиртах, указания ориентировочны
	~ 1100		
	~ 1150		
C–O(H)	1200 ± 20		$\nu(\text{C–O})$ в фенолах
C–N	1305 ± 55	с	$\nu(\text{C–N})$ в ароматических аминах и амидах
	1230 ± 50	ср	$\nu(\text{C–N})$ в алифатических аминах и амидах
	870 ± 10	ср	$\nu(\text{C–N})$ в нитросоединениях
C–F	1050 ± 50	с	В монофторзамещенных
	1250 ± 150	оч.с	В ди- и полифторзамещенных. Чем выше степень замещения, тем выше частота
C–Cl	725 ± 25	с	В монохлорзамещенных. В полихлорзамещенных выше – до 800 см^{-1}
C–Br	650 ± 30	с	
C–I	500	с	
P–O	1000	ср	В ароматических соединениях
Si–CH ₃	800 ± 50	оч.с	Наблюдается наряду с $\delta(\text{CH}_3)$ при 1360 см^{-1}
Si–Ph	1430	оч.с	Точное отнесение неизвестно
	1115 ± 25	оч.с	
P–O–C	1040 ± 10	оч.с	В алифатических эфирах
	1215 ± 25	ср	В ароматических эфирах

Колебания с участием одинарных связей обычно малохарактеристичны, что следует учитывать при идентификации функциональных групп.

Частоты колебаний карбонильной группы

Частоты характеристических колебаний карбонильной группы хорошо изучены. В спектрах это колебание проявляется интенсивной полосой поглощения в области приблизительно от 1650 до 1800 см^{-1} . Частота поглощения весьма сильно зависит от электронодонорных и акцепторных свойств заместителей при

$\nu(\text{C}=\text{O})$ группе. Удобно в качестве исходной частоты выбрать частоту в насыщенных алифатических кетонах (например, ацетоне) – $1715 \pm 10 \text{ см}^{-1}$. При замене алкильных групп, на более акцепторные, частота поглощения будет повышаться, на более донорные – понижаться. При этом необходимо учитывать результат налегания этих двух эффектов – сопряжения и индукционного.

Литература

1. *Бутырская Е.В.* Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. М. : ООО «СОЛОН-ПРЕСС», 2011. 218 с.
2. *Полещук О.Х., Кижнер Д.М.* Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул : учебное пособие. Томск : Издательство ТПУ, 2006. 146 с.
3. *Соловьев М.Е., Соловьев М.М.* Компьютерная химия. М. : ООО «СОЛОН-ПРЕСС», 2005. 536 с.
4. *Цирельсон В.Г.* Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учеб. пособие для вузов 3-е изд., М. : Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний», 2014. 495 с.
5. *Цышевский Р.В., Гарифзянова Г.Г., Храпковский Г.М.* Квантово-химические расчеты механизмов химических реакций : учебно-методическое пособие. Казань : Издательство КНИТУ, 2012. 87 с.
6. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. and et al.* Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
7. *Ochterski J.W.* Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc., 2000. 19 p.
8. Официальный сайт Gaussian, Inc. URL: <https://gaussian.com/> (дата обращения 23.03.2021).

Содержание

Предисловие.....	3
I. Знакомство с программой ChemDraw	4
Лабораторная работа № 1	4
Лабораторная работа № 2	14
II. Знакомство с программами Gaussian и GaussView.....	22
Лабораторная работа № 3	22
Лабораторная работа № 4	44
Лабораторная работа № 5	55
Лабораторная работа № 6	65
Лабораторная работа № 7	69
Лабораторная работа № 8	76
Лабораторная работа № 9	83
Приложение 1	92
Приложение 2	96
Приложение 3	97
Литература	102