

# Theoretisch-chemische Übungen

## Quantenchemischer Teil

Gunther Zechmann  
Universität Wien  
Institut für Theoretische Chemie

Sommersemester 2006

### 1 Berechnung der Rotationsbarriere von Ethan

- Auswahl der Rechenmethoden über **Setup**  
Ab initio (SCF), 3-21G, 6-31G\*  
DFT (B3-LYP), 3-21G
- Konstruktion der gestaffelten und ekliptischen Form (**Edit/Set Bond Torsion**)
- Geometrieoptimierung der beiden Strukturen, Bestimmen der Geometrie (C–C und C–H Abstände und  $\angle\text{HCC}$ )
- MP2 single-point Rechnungen
- Bestimmen der Konformationsbarriere gestaffelt/ekliptisch und der C–C und C–H Bindungslängen
- Punktweise Berechnung des Torsionspotentials (starre Rotation) für beliebige Torsionswinkel und Zeichnen der Potentialkurve ( $0^\circ$ - $120^\circ$ )  
Zeichnen der Kurven mit Excel

**Dokumentation:** Barrierehöhe in Abhängigkeit von Rechenmethode (SCF 6-31G\*, MP2 6-31G\*, DFT 3-21G), Potentialkurve mit DFT.

### 2 Molekülorbitale von Ethen, Butadien und Benzen

- Konstruktion der Moleküle
- Single-point Rechnungen (SCF 3-21G)

- Diskussion der MOs und der Populationsanalyse anhand des Log Files (`File/Start Log`)
- Plotten der Orbitale und Gesamtdichte  
`Compute/Orbitals: 2D Contours` oder `3D Isosurface`
- Orbitalschema (Energie, Symmetrie und Typ ( $\sigma$  oder  $\pi$ ))
- Beschreibung der Knotenstruktur aller  $\pi$  und  $\pi^*$  Orbitale

### 3 Cyclohexan in Sessel-, Boot- und Twistform

- Konstruktion der Sesselform
- Geometrieoptimierung (SCF (3-21G))
- Konstruktion der Bootsform  
**Hinweis:** Spiegeln der Sesselform in die Bootsform: Auswahl zweier gegenüberliegender CC Bindungen, `Select/Name Selection/PLANE`, Auswählen einer Seite des Cyclohexans mit `LR-drag`, `Edit/Reflect`
- Geometrieoptimierung der Bootsform (SCF (3-21G))
- Erzeugung der Twist Bootform: Auswählen eines CCCC Torsionswinkels, Setzen auf  $30^\circ$  mit `Build/Constrain Bond Torsion/Other` und Ausführen mit `Build`, Geometrieoptimierung SCF (3-21G)

**Dokumentation:** Energiedifferenzen der drei Strukturen (SCF (3-21G))

### 4 Schwingungsspektren am Beispiel des Ethens

- SCF 3-21G
- Geometrieoptimierung
- `Compute/Vibrations`
- `Compute/Vibrational Spectrum`
- Charakterisierung der einzelnen Schwingungsmoden (`Animate Vibrations` und `Display/Rendering/Sticks/IR vectors`)
- Qualitative Beschreibung der Moden (z. B. C=C stretch, CH<sub>2</sub> rocking, scissoring, etc.)

**Dokumentation:** Tabelle mit Schwingungsfrequenzen und Zuordnung

## 5 Protonenaffinitäten von Ammoniak, Formaldehyd und Formamid

### Definition



Die Protonenaffinität PA ist die Energiebilanz von Reaktion (1)

Berechnen Sie die PA der folgenden Verbindungen:

- Ammoniak und Formaldehyd
- Formamid (Welche Protonierungen sind möglich?)

**Hinweis:** Erstellen von beliebig vielen Valenzbindungen mit `Build/Allow Arbitrary Valence`.

Rechenmethoden: SCF/3-21G, SCF/6-31G\* und MP2/6-31G\*. Welche Protonierungen sind günstiger: am N oder am O?

**Dokumentation:** PA berechnet mit den angegebenen Methoden und Basissätzen

## 6 Formamid — Elektrostatisches Potential und Wasserstoffbrückenbindung

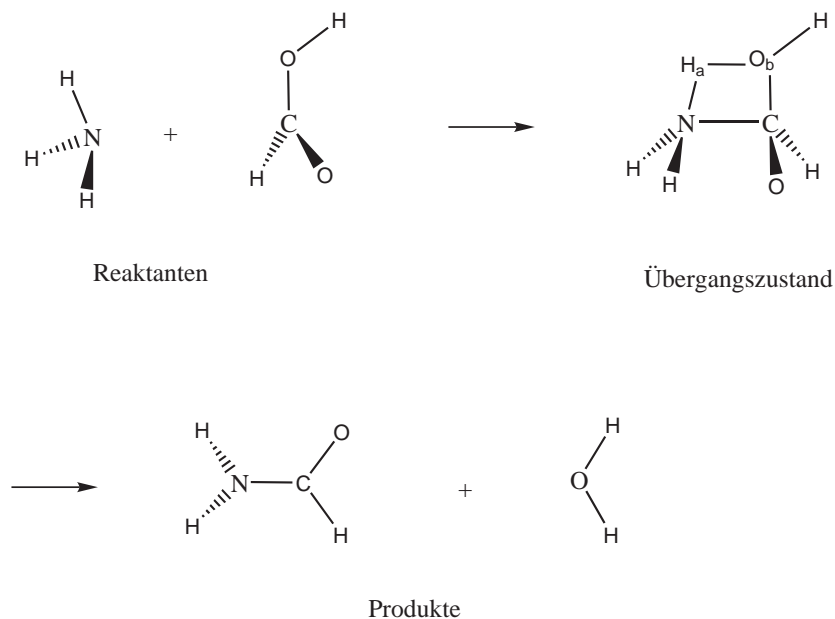
- Berechnung des elektrostatischen Potentials (SCF/STO-3G)  
`Compute/Plot Molecular Graphs`
- Berechnung der Wechselwirkung Formamid/H<sub>2</sub>O: Konstruieren und speichern Sie die beiden Moleküle separat, Konstruktion des Gesamtkomplexes mit `File/Merge`
- Auf Basis des elektrostatischen Potentials wählen Sie geeignete Startorientierungen des Wassermoleküls, um durch Geometrieoptimierung stabile Strukturen zu finden.

**Dokumentation:** Optimierte Strukturen und Wechselwirkungsenergien  $\Delta E$   
( $\Delta E = E(\text{Komplex}) - E(\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Formamid})$ )

## 7 Chemische Reaktion — Bildung einer Peptidbindung

### 7.1 Näherungsweise Beschreibung des Reaktionswegs

- Rechenmethode: Ab initio, SCF, STO-3G
- Berechnung der Ausgangs- und Endprodukte und der Reaktionsenergie



- Berechnen Sie den Reaktionsweg **näherungsweise** durch die folgende Serie von NC und  $H_a-O_b$  Abständen (Tabelle).  
 Vorgangsweise: Geometrieoptimierung unter Berücksichtigung der “Restrains” CN und  $H_a-O_b$  (Startorbitale: CNDO, Kraftkonstante 500)

NC / Å	$H_a-O_b$ / Å
2.0	opt.
1.70	1.70
1.70	1.50
1.70	1.40
1.70	1.30
1.70	1.25
1.70	1.20
1.70	1.10

Was geschieht im letzten Fall?

## 7.2 Bestimmung des Sattelpunktes mittels der Synchronous Transit Methode

- Konstruieren Sie die Reaktanten und Produkte. Reaktantenstruktur: nahe des genäherten Übergangszustandes, Produktstruktur: Transfer des H-Atoms mit Moleküleditor von N nach O (OH Abstand 1 Å)
- “Merge” der beiden Strukturen in ein gemeinsames Fenster

- Benennung als “Reactant” bzw. “Product” durch `Selection/Name Selection`
  - Definition einer “Reaction Map” (`Setup/ Reaction Map`)
  - Berechnung des Sattelpunktes
  - Charakterisierung durch Schwingungsspektrum
  - Berechnung der Aktivierungsenergie bezüglich der Energie der Reaktanten
  - Rechenmethode: Ab initio, SCF, STO-3G
- Berechnung des Sattelpunktes mit der 3-21G Basis
  - Berechnung der Aktivierungsenergie und der Reaktionsenergie
  - Vergleich mit STO-3G Resultaten

**Dokumentation:** Reaktionsenergie und Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Rechenmethode, Bindungsabstände innerhalb des Reaktionszentrums.

## 8 Vertiefende Literatur

### References

- [1] Attila Szabo and Neil S. Ostlund *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* Dover Publications, 1996. ISBN: 0486691861
- [2] Werner Kutzelnigg *Einführung in die Theoretische Chemie* Wiley-VCH, 2002. ISBN: 3527306099
- [3] Frank Jensen *Introduction to Computational Chemistry* John Wiley and Sons Ltd, 1998. ISBN: 0471984256