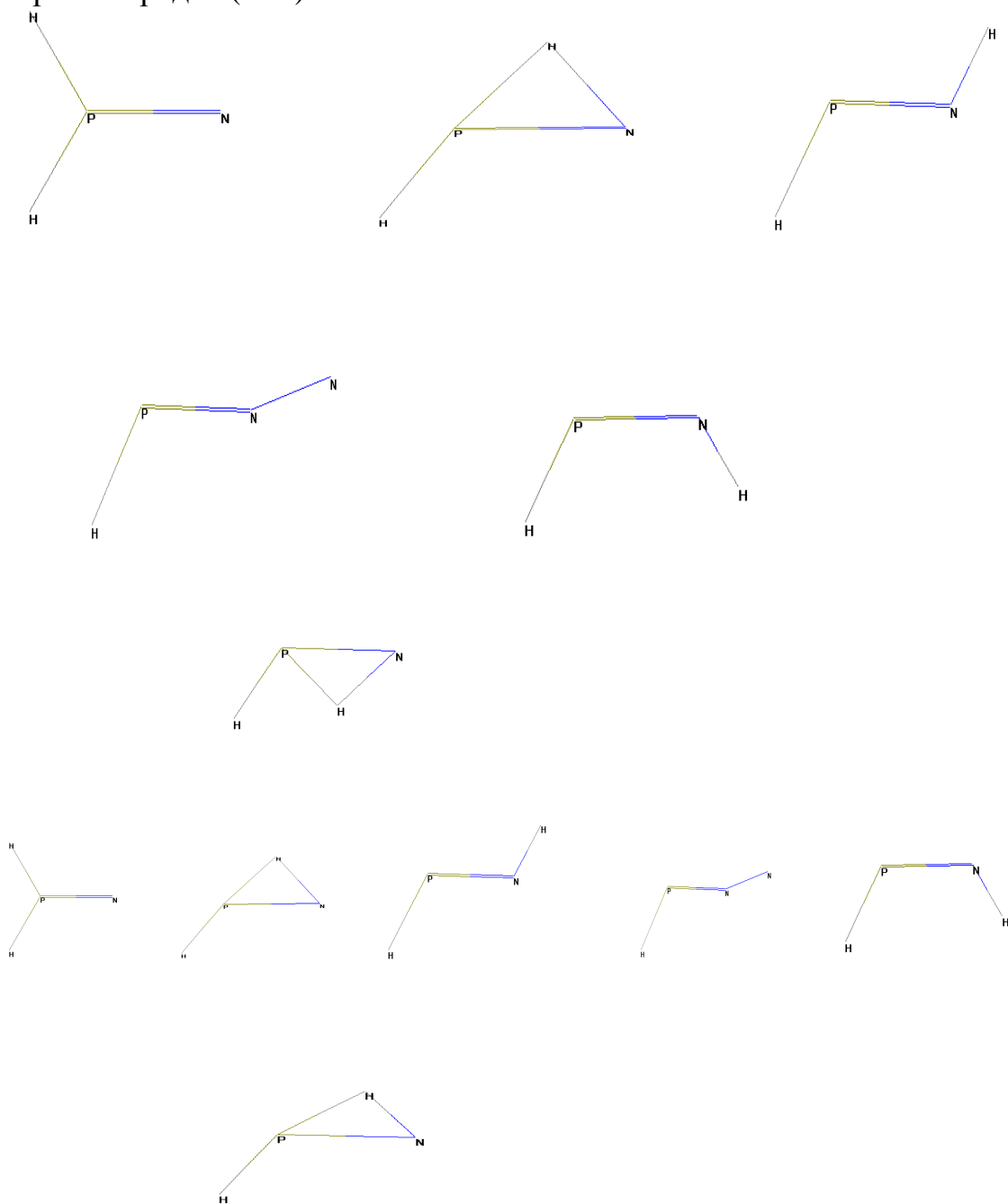


Задачи по курсу «Моделирование молекулярных процессов»

Задача 1

1,2 H сдвиг в молекуле фосфинитрен H_2PN

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



Задание:

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

- а) Рассчитать энергию локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии.
- б) Рассчитать энергию переходных состояний и колебательные частоты.

Задача 2.

Путь реакции нуклеофильного присоединения аммиака к атому С карбонильной группы формальдегида в газовой фазе.

Согласно первым *ab initio* расчетам, на начальном этапе реакции молекулы NH_3 и $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ формируют слабый предреакционный комплекс **1**, в котором расстояние

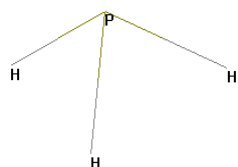
$\text{N}\dots\text{C}$ (г) равно 2.6 А. Далее система проходит через четырехцентровое переходное состояние **2**, преодолевая энергетический барьер в 40 ккал/моль (или выше). Реакция завершается образованием аминметанола **3**.

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

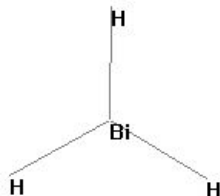
Задание: С помощью программ HyperChem и ChemOffice построить структуры всех молекул, рассчитать энергии и частоты колебаний локальных минимумов и переходных состояний методами молекулярной механики, полуэмпирическим методом PM3 и неэмпирическим методом STO-3G (по программе GAMESS).

Задача 3

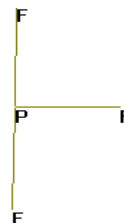
Согласно экспериментальным и теоретическим данным, инверсия трикоординированных пирамидальных гидридов XH_3 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) осуществляется через плоское переходное состояние (II) симметрии D_{3h} , при этом барьер инверсии увеличивается в ряду $\text{N},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



(I), C_{3v}



(II), D_{3h}



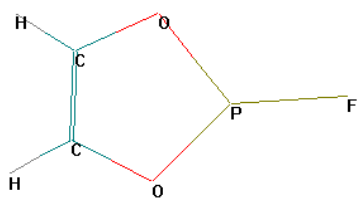
(III), C_{2v}

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

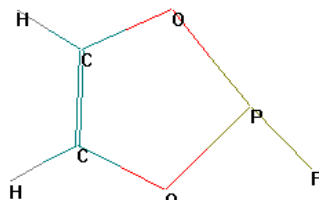
Задача 4

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

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



IV

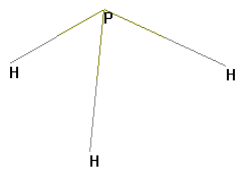


V

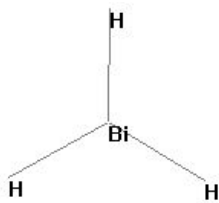
$X = P, As$

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

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



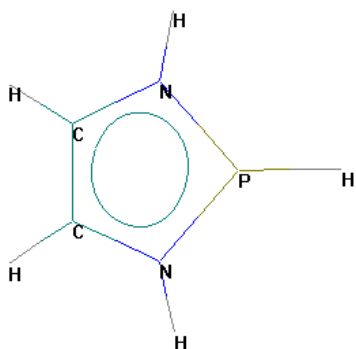
(I), C_{3v}



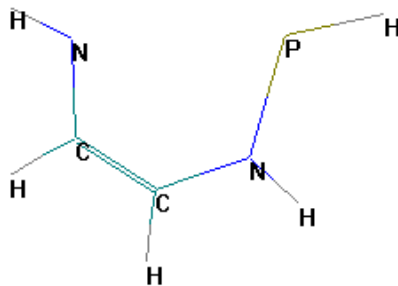
(II), D_{3h}

Задача 5

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



(IXa)



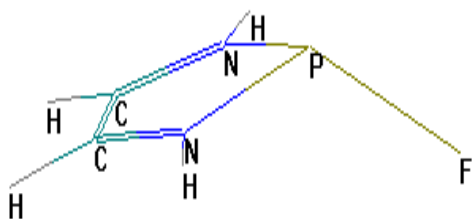
(Xa)

Задание 1

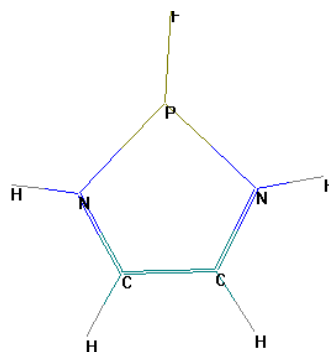
Используя программы HyperChem и Gamess, построить и рассчитать для этих структур энергии и колебательные частоты. Какая из структур энергетически более устойчивая?

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

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



(IXб)



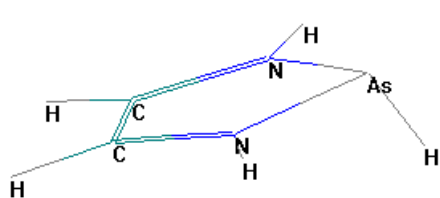
(Xб)

Задание 2

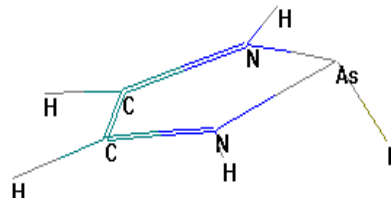
Построить и рассчитать энергии и частоты структур (IXб) (Xб) (IXб*). Сравнить геометрические параметры с литературными данными.

Задача 6

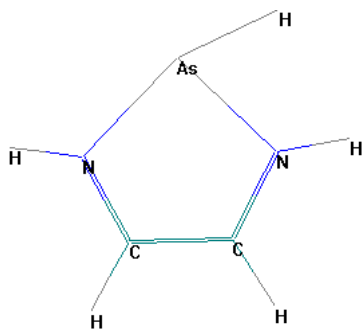
Для мышьяксодержащих соединений (молекула 1,3,2-диазаарсолена $\text{AsN}_2\text{C}_2\text{H}_5$) и пирамидальные структуры (XIIa,б), и плоские структуры (XIIIa,б) отвечают минимумам ($\lambda=0$) на поверхности потенциальной энергии основного состояния. В случае **2-фтор**-1,3,2-диазаарсолена плоская структура (XIIIб) отвечает неглубокому минимуму –интермедиату, о чем свидетельствует низкое значение частоты первого гармонического колебания.



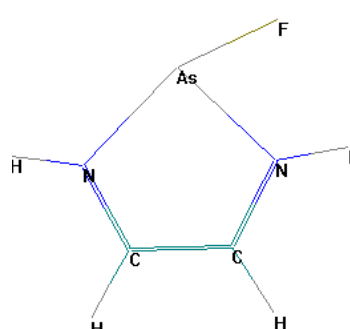
(XIIa)



(XIIб)



(XIIIa)



(XIIIб)

Задание 1

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

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

Задача 7. Двойные протонные миграции в ассоциатах муравьиной кислоты

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

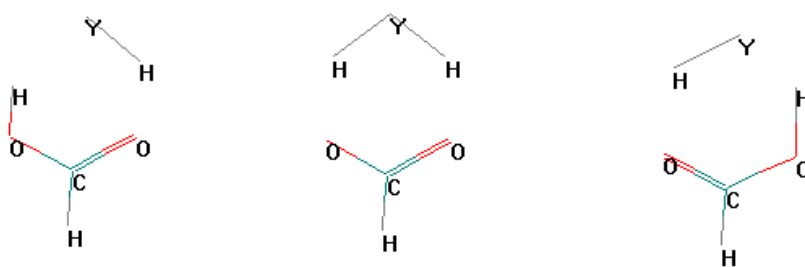
Взаимопревращающиеся ассоциаты муравьиной кислоты с различными органическими и неорганическими соединениями являются простейшими системами, моделирующими взаимодействия карбоксильной группы с молекулой субстрата. Методами *ab initio* изучены межмолекулярные кооперативные протонные миграции в ассоциатах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

Задание.

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

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

Схема 1



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

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

Задача 8

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

субстратами составляют основу их распознавания, фиксации ферментом и передачи сигнала по всей длине молекулы белка. Донирование (или акцептирование) протона этими группами инициирует цепочку ферментативных превращений.

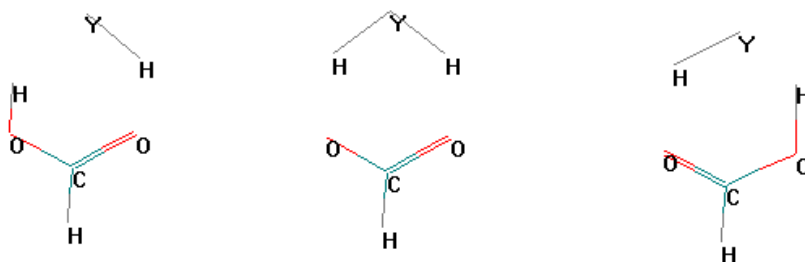
Взаимопревращающиеся ассоциаты муравьиной кислоты с различными органическими и неорганическими соединениями являются простейшими системами, моделирующими взаимодействия карбоксильной группы с молекулой субстрата. Ранее методами *ab initio* изучены межмолекулярные кооперативные протонные миграции в ассоциатах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

Задание.

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

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

Схема 1



$\text{Y} = \text{Me}$ (a), NH_2 (b), OH (c), F (d)

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

Задача 9. Двойные протонные миграции в ассоциатах муравьиной кислоты

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

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

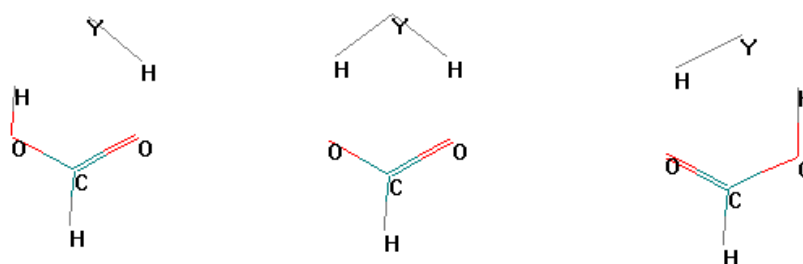
кооперативные протонные миграции в ассоциатах муравьиной кислоты $\text{H}(\text{CO})\text{OH}$ с метаном ($\text{Y}=\text{Me}$), аммиаком ($\text{Y}=\text{NH}_2$), водой ($\text{Y}=\text{OH}$) и фтористым водородом ($\text{Y}=\text{F}$). Как показали расчеты, протекание кооперативного 1,3-переноса протона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

Задание.

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

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

Схема 1



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

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

Задача 10. Двойные протонные миграции в ассоциатах муравьиной кислоты

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

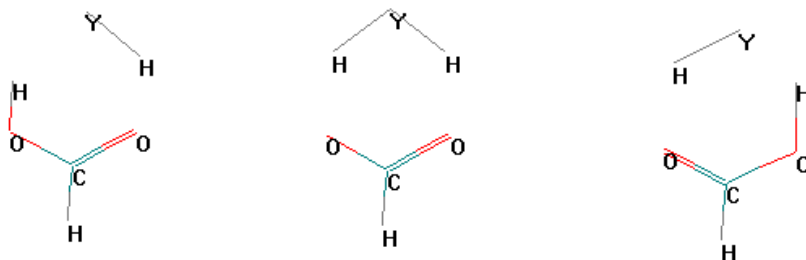
Взаимопревращающиеся ассоциаты муравьиной кислоты с различными органическими и неорганическими соединениями являются простейшими системами, моделирующими взаимодействия карбоксильной группы с молекулой субстрата. Методами *ab initio* были изучены **межмолекулярные кооперативные протонные миграции** в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

Задание.

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

1) построить и рассчитать структуры, энергии и колебательные частоты для межмолекулярных ассоциатов муравьиной кислоты $\text{H}(\text{CO})\text{OH}$ с ортофосфорной ($\text{Y}=\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2$) серной ($\text{Y}=\text{O}_3\text{SOH}$) кислотами. Найти структуры и энергии переходных состояний в соответствии со схемой 1. Проанализировать зависимость активационного барьера этой реакции от природы молекулы – медиатора YH .

Схема 1



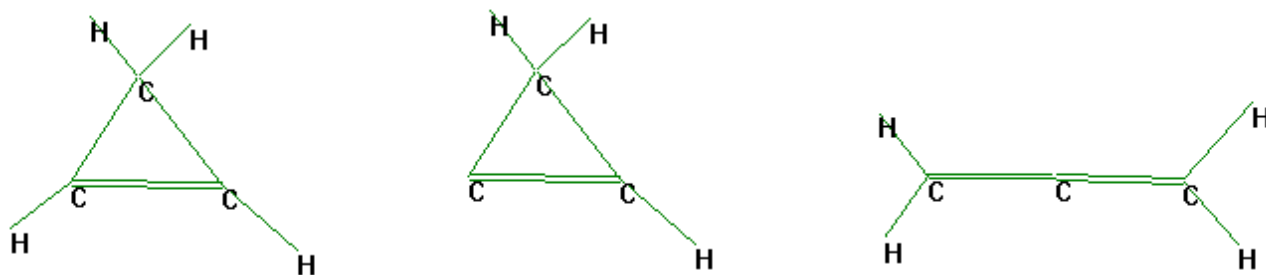
$\text{Y} = \text{ONO}$ (a), ONO_2 (b)

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

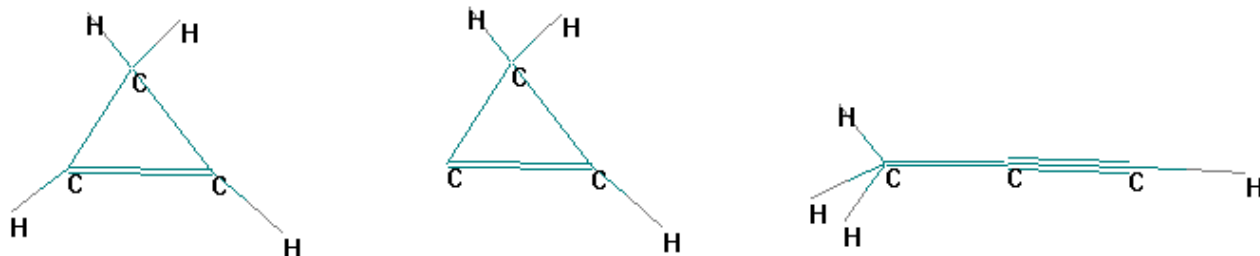
Задача 11 Квантовохимическое изучение реакции размыкания цикла в циклопропене с образованием изомеров – аллена и метилацетилена.

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

Путь 1:



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



(2)

Задание.

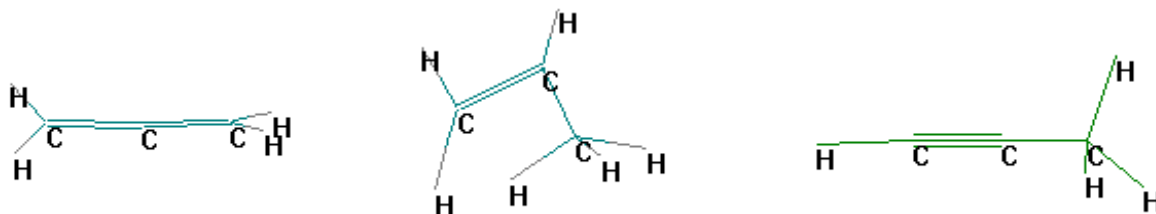
Используя программы HyperChem и Gamess (применить методы PM3, STO-3G), выполнить следующие расчеты:

- 1) Построить и рассчитать энергии и колебательные частоты для указанных выше структур, найти активационные барьеры и определить, какой путь реакции более предпочтителен.
- 2) Результаты представить в виде рисунков структур с указанием данных о геометрических параметрах, энергиях и частотах

Задача 12

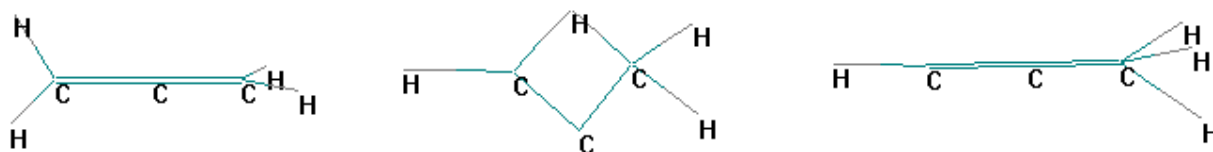
Квантовохимическое изучение реакции изомеризации аллен - метилацетилен.

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



(1)

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



(2)

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

Циклическая структура на втором пути (2) была найдена стабильной, т.е. ей соответствует интермедиат, в котором имеет место связывание C...H...C и

C...C в мостиковом фрагменте. Барьер для всего процесса в целом составил 136 кДж/моль.

Задание.

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

- 3) Построить и рассчитать энергии и колебательные частоты для указанных выше структур, найти активационные барьеры и определить, какой путь реакции более предпочтителен.
- 4) Результаты представить в виде рисунков структур с указанием данных о геометрических параметрах, энергиях и частотах.