

C7800

Počítačová chemie a molekulové modelování I - cvičení

Petr Kulhánek, Jakub Štěpán

kulhanek@chemi.muni.cz

Národní centrum pro výzkum biomolekul, Přírodovědecká fakulta
Masarykova univerzita, Kotlářská 2, CZ-61137 Brno

Obsah

- **Požadavky na zpracování výsledků**
- **Tématické okruhy**
 - [3,3]-sigmatropní přesmyk chorismátu na prefenát
 - Diesova-Alderova [4+2] cykloadice
- **Referenční manuál**
 - Gaussian

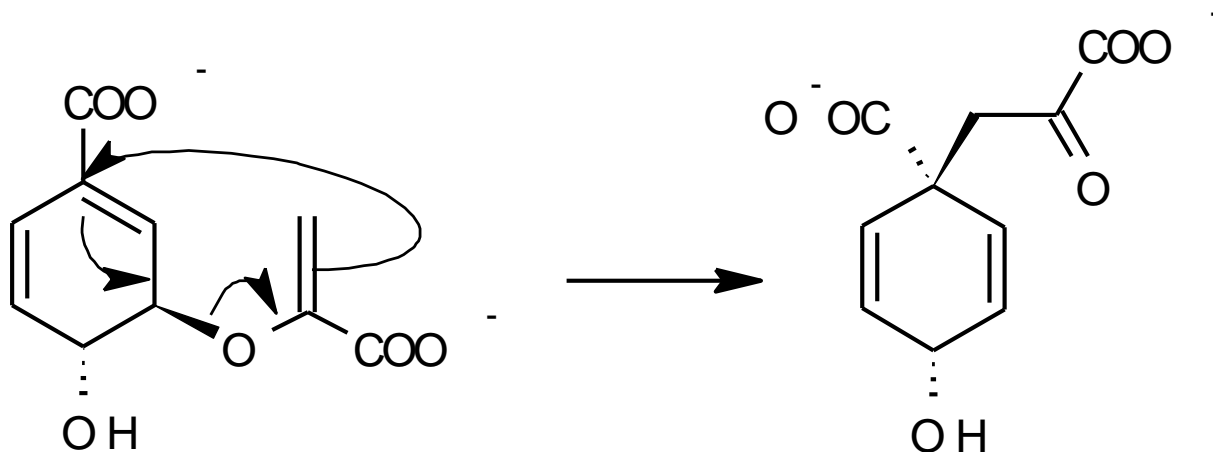
Požadavky na zpracování výsledků

Výsledky jednotlivých cvičení budou zpracovány do protokolu, který bude mít následující náležitosti:

- Jméno a příjmení, název cvičení a datum
- Pro každý tematický okruh:
 - Stručné shrnutí tématu včetně reakčního schématu, pokud je to vhodné
 - Použitý software včetně verzí
 - Výsledky (tabulky a grafy)
 - Diskuze výsledků dle zadání
 - Použitá literatura (např. u experimentálních hodnot)

Protokol ve formátu **pdf** je nutné odevzdat do 23.11. 24:00 do odevzdávnice **CV2**

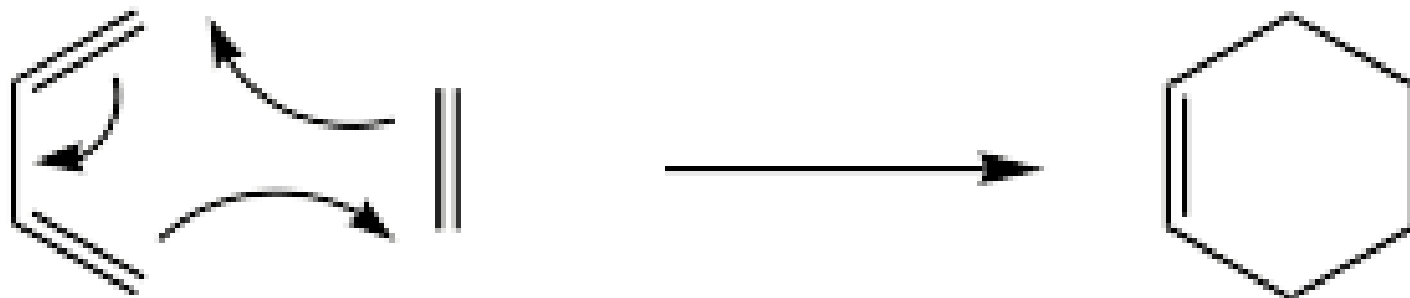
[3,3]-sigmatropní přesmyk chorismátu na prefenát



Úkoly

- 1) Namodelujte molekulu chorismátu a prefenátu a provedte optimalizaci jejich geometrie pomocí molekulové mechaniky.
- 2) Zoptimalizujte geometrie chorismátu a prefenátu pomocí kvantově chemické metody PM3. Ověřte, zda-li jsou nalezené geometrie lokálními minimy na PES. Určete reakční energii.
- 3) Vyberte vhodného kandidáta (reaktant nebo produkt) pro metodu single coordinate driving (SCD) sloužící pro nalezení odhadu geometrie tranzitního stavu. Pro daného kandidáta zvolte vhodnou aproximaci reakční koordináty.
- 4) Provedte SCD metodou PM3. Zobrazte průběh energie podél reakční koordináty. Vizuálně ověřte namodelovanou reakční cestu.
- 5) Optimalizujte geometrii tranzitního stavu reakce metodou PM3. Ověřte, že se jedná o sedlový bod prvního řádu na PES. Určete aktivační energie dopředné i zpětné reakce.

Dielsova-Alderova [4+2] cykloadiční reakce



Úkoly

- 1) Namodelujte molekulu butadienu, ethenu a cyklohexenu a proved'te optimalizaci jejich geometrie pomocí molekulové mechaniky.
- 2) Zoptimalizujte geometrie molekul pomocí kvantově chemické metody PM3. Ověřte, zda-li jsou nalezené geometrie lokálními minimy na PES. Určete reakční energii.
- 3) Vyberte vhodného kandidáta (reaktanty nebo produkt) pro metodu single coordinate driving (SCD) sloužící pro nalezení odhadu geometrie tranzitního stavu. Pro daného kandidáta zvolte vhodnou aproximaci reakční koordináty.
- 4) Proved'te SCD metodou PM3. Zobrazte průběh energie podél reakční koordináty. Vizually ověřte namodelovanou reakční cestu.
- 5) Optimalizujte geometrii tranzitního stavu reakce metodou PM3. Ověřte, že se jedná o sedlový bod prvního řádu na PES.
- 6) Optimalizujte geometrii předreakčního komplexu metodou PM3. Ověřte, že se jedná o lokální minimum na PES.
- 7) Určete aktivační energie dopředné i zpětné reakce.
- 8) Určete energii vzniku předreakčního komplexu.

Hledání reakční cesty

(single coordinate driving)

Driving, strategie

Cílem **drivingu** je nalézt **odhad tranzitního stavu** reakce. Driving se provádí tak, že se mění zvolený geometrický parametr a všechny ostatní stupně geometrické volnosti se optimalizují. Parametrem může být např. zkracování délky mezi atomy, mezi kterými v průběhu reakce vzniká vazba.

Volba vhodné reakční koordináty popisující průběh reakce:

- Reakční koordináta je většinou velmi komplikovaná
- Je nutno použít zjednodušenou koordinátu co nejlépe postihující reakci
- Vybíráme z jednoduchých geometrických parametrů (délka, úhel, torzní úhel atd.)
- U reakcí se nejčastěji používají vzdálenosti mezi atomy, mezi kterými vznikají nebo zanikají vazby.
- U konformačních přechodů se většinou používají torzní úhly.
- Jako výchozí stav drivingu volíme stav s nejmenším počtem konformačních stupňů volnosti. Pokud je to tedy výhodné, driving můžeme provádět ve směru od produktu k reaktantu.

Driving, vstup

```
# PM3 Opt=ModRedundant NoSymm
```

```
(prazdny radek)
```

```
komentar
```

```
(prazdny radek)
```

```
naboj multiplicita
```

```
znacka x y z
```

```
znacka x y z
```

```
.....
```

```
(prazdny radek)
```

```
B A1 A2 S NStep StepSize
```

```
(prazdny radek)
```

aktivuje driving

počet kroků (celé číslo)

délka kroku (kladné nebo záporné číslo),
číslo musí obsahovat desetinou tečku
(pro vzdálenost je optimální délka kroku
okolo 0.1 Å)

měníme vzdálenost

čísla atomů, mezi kterými budeme měnit
vzdálenost (počítá se od jedné)

Driving, příklad

```
.....  
H      -7.27527      1.28418      0.56205
```

```
B 5 11 S 15 -0.1
```

 **prázdný řádek**

Zkracujeme délku mezi atomy 5 a 11 a to v patnácti krocích vždy o 0.1 Å.

Driving, výsledky

1) Aktivace modulu qmutil:

```
$ module add qmutil
```

Je vhodné podívat se na průběh drivingu, např. v programu vmd nebo Avogadro.

2) Zobrazení průběhu drivingu (energie):

```
$ extract-gdrv-ene soubor.log
```

3) Průběh drivingu (všechny geometrie):

```
$ extract-gdrv-xyz soubor.log > soubor_drv.xyz
```

4) Získání významné (N-té) geometrie:

```
$ extract-xyz-str soubor_drv.xyz N1 > soubor_TS.xyz
```

Číslo struktury, kterou chceme vyextrahovat ze souboru soubor_drv.xyz.

Driving, výsledky

Příklad: Dielsova Alderova cykloadiční reakce

Coordinate: R(4,7)

#	Step	Value	Energy [kcal/mol]	S	Energy [au]
	1	1.5380	0.000	-	0.002554791
	2	1.6380	2.648	/	0.006774307
	3	1.7380	8.526	/	0.016141320
	4	1.8380	15.826	/	0.027774776
	5	1.9380	23.919	/	0.040672342
	6	2.0380	32.626	/	0.054548199
	7	2.1380	41.714	/	0.069029627
	8	2.2380	50.746	/	0.083423613
	9	2.3380	59.194	/	0.096886686
	10	2.4380	66.597	/	0.108683559
	11	2.5380	72.657	/	0.118340986
	12	2.6380	77.257	/	0.125671188
	13	2.7380	80.400	/	0.130680500
	14	2.8380	36.191	\	0.060228061
	15	2.9380	35.376	\	0.058929736
	16	3.0380	34.774	\	0.057970622

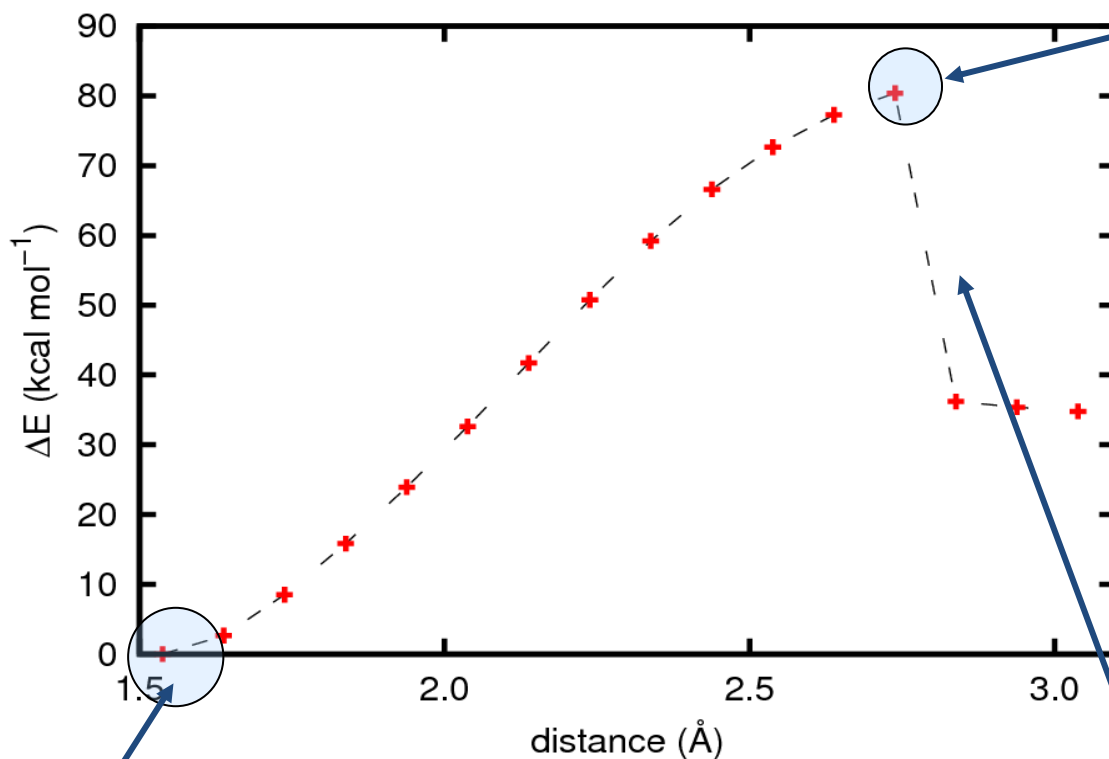
Číslo struktury

Struktura s maximální energií na reakční cestě =>
odhad tranzitního stavu

Driving, výsledky

Příklad: Dielsova Alderova cykloadiční reakce

coordinate driving



Struktura s maximální energií na reakční cestě => odhad tranzitního stavu

produkt (výchozí stav drivingu)

trháme vazbu

Zlom indikuje, že použitá koordináta ne zcela postihuje průběh reakce

Optimalizace geometrie tranzitního stavu reakce

Optimalizace TS, vstup

optimalizace geometrie tranzitního stavu



```
# PM3 Opt( CalcFC, TS, NoEigenTest, MaxCycle=25) NoSymm
(prazdny radek)
komentar
(prazdny radek)
naboj 1
znacka x y z
znacka x y z
znacka x y z
.....
(prazdny radek)
```

soubor ukládáme s příponou **.com**

Optimalizace TS, výstup

Výstup **zpracováváme stejně** jako by se jednalo o normální optimalizaci geometrie.

- Pokud je překročen maximální počet kroků, je možné zkusit pokračovat v optimalizaci (extrahovat poslední souřadnice a znovu provést optimalizaci). Druhou možností je místo klíčového slova **CalcFC** použít klíčové slovo **CalcAll**.
- Pokud není TS nalezen do cca 30 optimalizačních kroků, je nutné nalézt vhodnější odhad TS.
- TS musí mít pouze jednu imaginární (“zápornou”) frekvenci.
- Vibrační pohyb s imaginární frekvencí musí sledovat vznik a zánik vazeb odpovídající reakčním kroku.

- Pokud se TS nepodaří nalézt, je možné použít místo drivingu metodu QST2 (Opt=QST2, viz. http://gaussian.com/g_tech/g_ur/k_opt.htm)