

C7790

Počítačová chemie a molekulové modelování I

C7800 Počítačová chemie a molekulové modelování I - cvičení

17. Samostatný projekt II

Petr Kulhánek

kulhanek@chemi.muni.cz

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

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

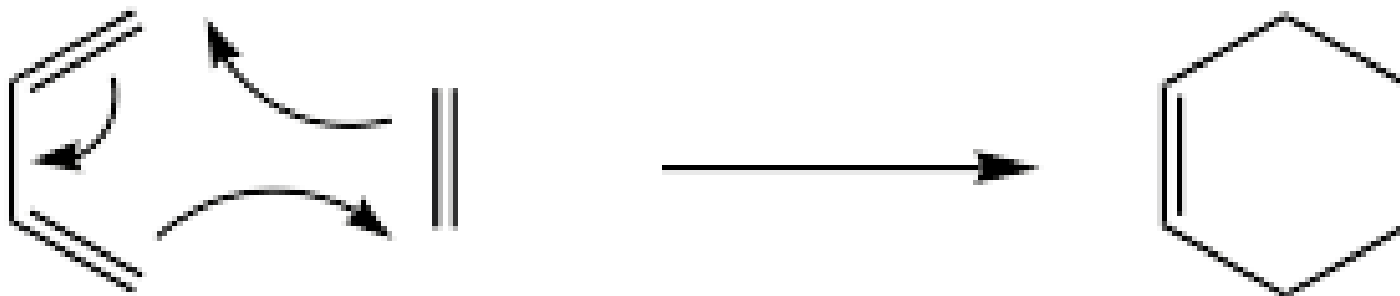
Požadavky na zpracování výsledků

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 konce semestru.

Dielsova-Alderova [4+2] cykloadiční reakce

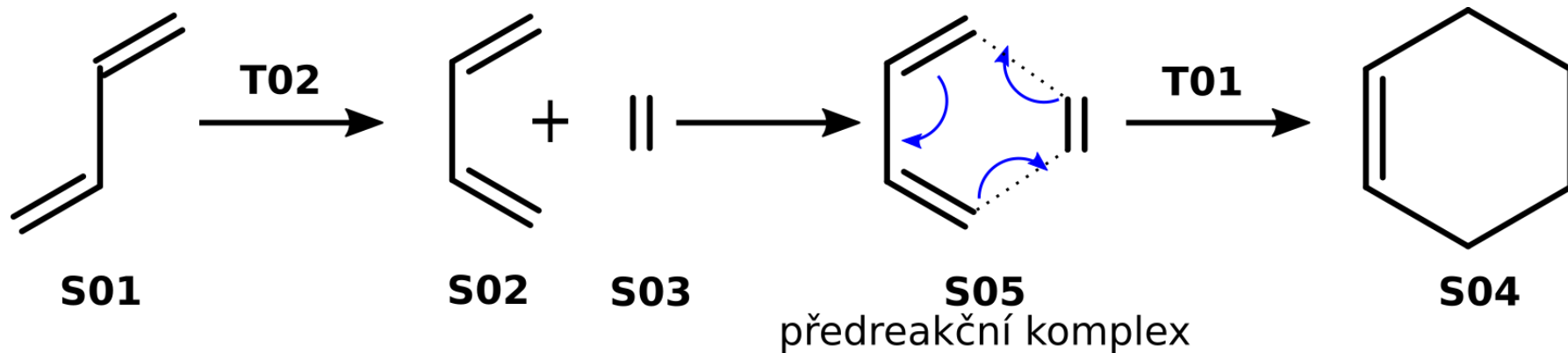


(Téměř) Samostatný projekt

Úkoly

- 1) Namodelujte molekulu butadienu (s-cis a s-trans konformace), ethenu a cyklohexenu a proveďte optimalizaci jejich geometrie pomocí molekulové mechaniky.
- 2) Zoptimalizujte geometrie molekul pomocí kvantově chemické metody PM3 (u této metody se explicitně neuvádí báze). 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) Proveďte SCD za použití metody 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 (hodnotu imaginární frekvence uveďte do protokolu).
- 6) Optimalizujte geometrii předreakčního komplexu metodou PM3. Ověřte, že se jedná o lokální minimum na PES.
- 7) Určete aktivační energie dopředné i zpětné reakce (vůči předreakčnímu komplexu a produktu reakce).
- 8) Určete energii vzniku předreakčního komplexu.
- 9) Srovnejte vypočtené energie s experimentálními hodnotami. Diskutujte případný rozdíl.

Analýza procesu



Nalezení T02 - volitelná část projektu.



Řešení

Štábní kultura

01.S01

01.opt

02.freq

02.S02, 03.S03, 04.S04 (obdobně jako S01)

05.SCD01

06.TS01

01.opt

02.freq

07.S05 (obdobně jako S01)

08.SCD02

09.TS02

01.opt

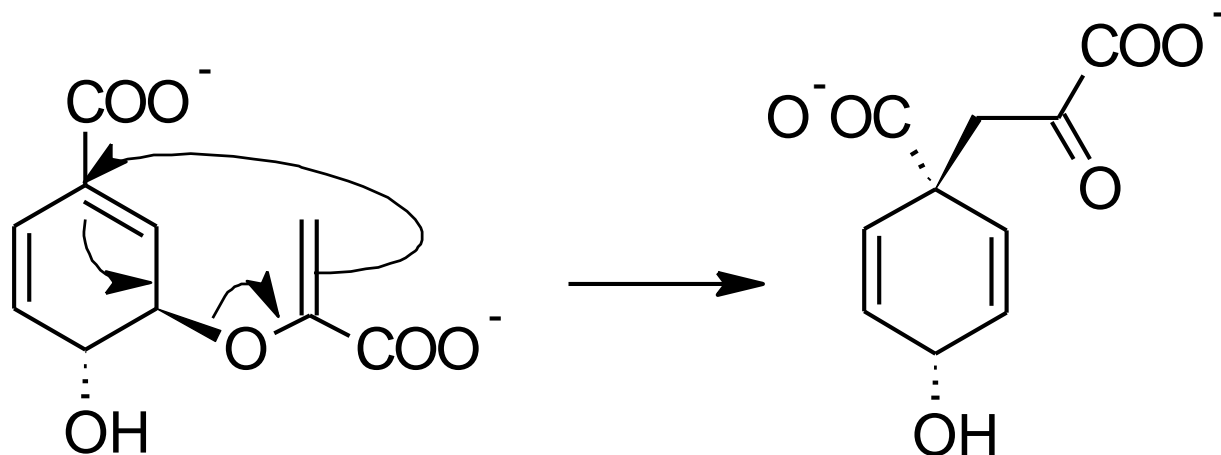
02.freq

- 1) Vytvořte modely pro S01, S02, S03, S04. Předoptimalizujte jejich geometrii pomocí molekulové mechaniky (silové pole MMFF94). Poté proveďte optimalizaci geometrie semiempirickou kvantově-chemickou metodou PM3 (báze se explicitně neuvádí). Ověřte, že optimalizované geometrie jsou lokální minima na PES.

Řešení

- 2) Zvolte vhodnou výchozí strukturu a hrubou reakční koordinátu (geometrický parametr) pro SCD s cílem nalézt TS01.
- 3) Načtěte výchozí geometrii do projektu „Build project“. V nástroji „Geometry“ zvolte vybraný geometrický parametr a vytvořte z něj vlastnost (tlačítko Property).
- 4) Vytvořte vstupní soubor pro SCD výpočet (File->Export Structure as...->Gaussian Input). Nastavte parametry výpočtu (metoda, náboj). Vyberte “Single Coordinate Driving” a nastavte způsob drivingu (počet kroků a jejich délku). Vstupní soubor uložte (scd.com) a spusťte výpočet.
- 5) Soubor scd.log načtete do Nemesis (Projekt: **Trajectory**, File->Import Trajectory from ...->Gaussian->Geometry 1D driving File). Analyzujte průběh SCD. Strukturu s maximální hodnotou energie použijte pro nalezení TS01. Strukturu s odhadem předreakčního stavu pak pro nalezení S05.
- 6) Pro nalezení tranzitního stavu použijte vhodnou geometrii z SCD. Vytvořte vstupní soubor pro výpočet (File->Export Structure as...->Gaussian Input). Nastavte parametry výpočtu (metoda, náboj). Vyberte “Transition Structure Optimization“. Vstupní soubor uložte (ts.com) a spusťte výpočet.
- 7) Proved'te vibrační analýzu pro TS01 a S05.

[3,3]-sigmatropní přesmyk chorismátu na prefenát



Úkoly

- 1) Namodelujte molekulu chorismátu a prefenátu a proveďte optimalizaci jejich geometrie pomocí molekulové mechaniky. Použijte program avogadro a pokuste se nalézt globální konformační stav pro oba stavy.
- 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) Proveďte 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 (hodnotu imaginární frekvence uveďte do protokolu).
- 6) Určete předreakční a postreakční geometrie. Srovnejte je s globálními konformačními stavy a diskutujte rozdíl.
- 7) Určete aktivační energie dopředné i zpětné reakce vůči předreakčnímu a postreakčnímu stavu.
- 8) Srovnejte vypočtené energie s experimentálními hodnotami. Diskutujte případný rozdíl.