

# CC-Kurs Übungen

Eva Katrin Mucke & Dr. Felix Köhler

21.04.2010

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Konformere 1</b>	<b>1</b>
1.1 Konformere des Cyclohexans . . . . .	1
1.2 Anomere des Methyl-cyclohexans . . . . .	1
1.3 Konformationen des Tetrahydro-pyran-2-ol . . . . .	2
<b>2 Konformere 2 (advanced)</b>	<b>3</b>
2.1 Isomerisierungsenergien freies Norbornadien/QuadricyclonSystem . . . . .	3
2.2 Nickel <sup>2+</sup> . . . . .	3
<b>3 Oberflächenplots</b>	<b>4</b>
3.1 Orbitale . . . . .	4
3.2 elektrostatisches Potential . . . . .	4
3.3 Spindichte . . . . .	4
<b>4 Oberflächenplots - Lösungen</b>	<b>5</b>
4.1 Orbitale . . . . .	5
4.2 elektrostatisches Potential . . . . .	5
<b>5 Spektren</b>	<b>6</b>
5.1 IR/Raman I . . . . .	6
5.2 IR/Raman I - Lösung . . . . .	7
5.2.1 gerechnete Spektren . . . . .	7
5.2.2 Zuordnung der gerechneten Wellenzahlen zu den gemessenen . . . . .	8
5.2.3 Zuordnung der gerechneten Wellenzahlen zu den gemessenen . . . . .	8
5.3 NMR I . . . . .	10
5.4 UV-Vis I . . . . .	11
5.5 ESR . . . . .	12
<b>6 Das Nickel[II]-Porphyrin und seine Komplexe</b>	<b>13</b>
<b>7 Reaktionen und Übergangsbarrieren</b>	<b>14</b>
<b>8 IRC-Rechnungen</b>	<b>15</b>
8.1 IRC - Rechnung eines Annulen-Dikations . . . . .	15
8.2 elektrocyclischer Ringschluss . . . . .	15
<b>9 Solvatationseffekte</b>	<b>16</b>
<b>10 VDW-Wechselwirkungen</b>	<b>16</b>

# 1 Konformere 1

## 1.1 Konformere des Cyclohexans

Cyclohexan liegt in Form von zwei Konformeren vor, der Sessel-Konformation und der *twist*-Konformation.

1. Erzeugen Sie beide Konformere mithilfe des Programms Hyperchem in der virtuellen Windows Maschine und speichern Sie diese. Wandeln Sie auf der Kommandozeile mithilfe des Programms *babel* die Strukturen in das xyz-Format um.
2. Erzeugen Sie beide Konformere mithilfe des Programms Avogadro. Starten Sie Avogadro aufgrund von Fehlern in den Ubuntupaketten von der Kommandozeile:

```
export LANG=C
export BABEL_DATADIR=/usr/share/openbabel/2.2.0
avogadro
```

3. Welche Symmetrie haben die Konformere?
4. Berechnen Sie die Energieunterschiede der Konformere auf den Niveaus

**Hyperchem:** MM+, Amber, OPL, Charmm, PM3, AM1

**Avogadro:** UFF, MMFF94, MMFF94s, Ghemical

**Gaussian:** B3LYP/6-31G\*

5. Wie groß sind die Unterschiede in Relation zur B3LYP/6-31G\* Energie als Referenzwert? Tragen Sie die Ergebnisse graphisch mithilfe des Programms *gnuplot* auf.

## 1.2 Anomere des Methyl-cyclohexans

Methyl-cyclohexan in der Sesselkonformation liegt in Form von zwei Anomeren vor, dem  $\alpha$ - und dem  $\beta$ -Anomer.

1. Wie groß ist der Energieunterschied der Anomere auf verschiedenen Kraftfeld- und semiempirischen Niveaus? Optimieren Sie dazu die Strukturen mit verschiedenen Programmen/Methoden:

**Hyperchem:** MM+, Amber, OPL, Charmm, PM3, AM1

**Avogadro:** UFF, MMFF94, MMFF94s, Ghemical

2. Optimieren Sie die Strukturen mithilfe des Programms Gaussian auf einem DFT/HF - Hybrid-Niveau B3LYP/6-31G\*. Verwenden Sie zur Erstellung der Eingabedateien *sessel.com* und *twist.com* entweder

- das Programm Gaussview,
- oder Hyperchem/Script/Write Gaussian inputfile,
- oder Avogadro/Erweiterungen/Gaussian Eingabe.

Editieren Sie die erhaltenen Eingabedateien mit einem Texteditor, wobei Sie zum Beschleunigen der Rechnung die Anzahl der parallel rechnenden Prozessoren auf zwei und den zu verwendenden Speicher auf 200MB erhöhen, indem Sie folgende Zeilen oben einfügen:

```
%NPROC=2
%MEM=200MB
```

3. Optimieren Sie die Strukturen mithilfe des Programms Turbomole. Verwenden Sie die Niveaus:

**BP/SVP**

**BP/TZVP**

ri-BP/TZVP  
PBE/SVP  
PBE/TZVP  
ri-PBE/TZVP  
b3-lyp/6-31G\*  
b3-lyp\_Gaussian/6-31G\*

Aufzurufende Programme in Folge:

x2t  
define  
dscf bzw. ridft  
jobex bzw. jobex -ri

4. Tragen Sie obige Werte tabellarisch zusammen und bestimmen Sie die relative Energie des  $\beta$ -Anomers relativ zum  $\alpha$ -Anomer. Wie hoch sind die Abweichungen der verschiedenen Methoden relativ zu Gaussians B3LYP/6-31G\*. Tragen Sie das Ergebnis graphisch auf mithilfe des Programms numeric (export LANG=C ist wieder hilfreich).

### 1.3 Konformationen des Tetrahydro-pyran-2-ol

Für das Tetrahydro-pyran-2-ol gibt es ebenso wie beim Methyl-cyclohexan zwei Anomere.

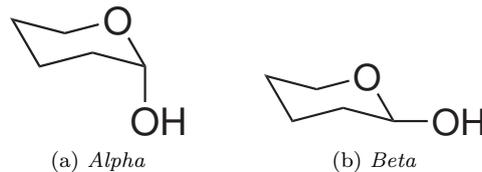


Abbildung 1: Anomere des Tetrahydro-pyran-2-ol.

Aufgrund der „zuckerartigen Halbacetalgruppe“ kommt es zum anomeren Effekt (Stabilisierung durch WW. des freien Elektronenpaars mit der  $\sigma$ -antibindenden C-O Bindung.)

1. Führen Sie die gleichen Schritte wie beim Methyl-cyclohexans auch für das Tetrahydro-pyran-2-ol durch und vergleichen Sie die Ergebnisse.
2. Versuchen Sie sich an einer Grenzorbitalerklärung des anomeren Effekts.

## 2 Konformere 2 (advanced)

Das Quadricyclan/Norbornadien-System ist ein lichtgesteuerter molekularer Schalter. Mittels UV-Licht kann das Norbornadien ins Quadricyclan überführt werden, katalytisch oder thermisch kann rückisomerisiert werden. Dabei ändert sich die Geometrie des Moleküls.

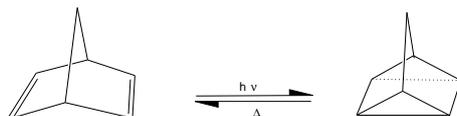


Abbildung 2: Isomerisierung im Norbornadien/Quadricyclan - System

Komplexe mit Metallionen, die mit Liganden “an allen vier Ecken” gebildet werden, zeigen zum Teil stark unterschiedliche Komplexationskonstanten, was sich mittels einer geeigneten Mechanik für einen aktiven Ionentransport durch eine Membran ausnutzen lassen sollte. Zu diesem Zweck werden die vier Ecken des Norbornadien/Quadricyclan Grundgerüsts chemisch modifiziert.

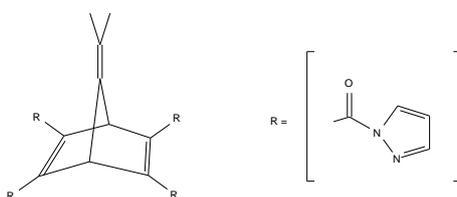


Abbildung 3: modifiziertes Norbornadien/Quadricyclan - System

### 2.1 Isomerisierungsenergien freies Norbornadien/Quadricyclan System

1. Wie hoch ist die Isomerisierungsenergie im unmodifizierten System?

**B3LYP/6-31G\* - Gaussian**

**ri-BP/SVP - Turbomole**

**ri-PBE/SVP - Turbomole**

2. Wie hoch ist die Isomerisierungsenergie im modifizierten System? Achtung, die Konformationshyperfleche ist hier sehr viel komplizierter, es sind mehrere Konformere zu untersuchen.

### 2.2 Nickel<sup>2+</sup>

Es soll die Komplexation von Ni<sup>2+</sup> untersucht werden. (ri-PBE/SVP)

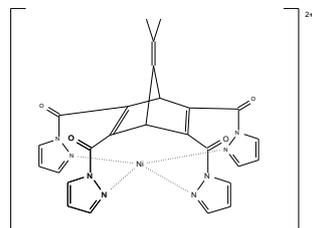


Abbildung 4: Nickel-Komplex des Norbornadiens

1. Wie hoch ist die Isomerisierungsenergie i.V., wenn von einer Komplexbildung wie in 4 ausgegangen wird?
2. Wie hoch sind die Komplexierungsenergien der Norbornadien- und Quadricyclankomplexe i.V. ?

### 3 Oberflächenplots

Isooberflächen von Eigenschaften der Wellenfunktion bzw. farbliche Kodierung dieser Eigenschaften auf einer Isooberfläche der Gesamtwellenfunktion sind ein probates Mittel zur Visualisierung von Konzepten wie Reaktivität und Lokalisierung von Radikalzentren.

#### 3.1 Orbitale

Aus der vorherigen Übung sollte noch ein *checkpoint file* der optimierten  $\alpha$ -Tetrahydro-pyran-2-ol Struktur vorhanden sein.

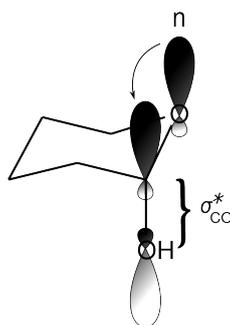


Abbildung 5: Hyperkonjugation im Tetrahydro-pyran-2-ol.

1. Erzeugen sie aus dieser .chk Datei ein sogenanntes *formatted checkpoint file* mithilfe des Befehls `formchk`.
2. Laden Sie diese Datei mit dem Programm Gaussview und berechnen sie mithilfe des MO-Unterprogrammteils MO die Grenzorbitale vor.
3. Welches könnten die Orbitale sein, bei denen eine Hyperkonjugation zu erwarten ist?

#### 3.2 elektrostatisches Potential

1. Erstellen Sie *formatted checkpoint files* für  
Essigsäure  
Essigsäurechlorid  
Essigsäureamid
2. Färben Sie im Programm Gaussview Isooberflächen der Gesamtwellenfunktion mit dem elektrostatischen Potential bei Verwendung (sinnvoller) identischer Parameter ein.
3. Kann die Reaktivität der Carbonylgruppe aus dieser Auftragsung erkannt werden?

#### 3.3 Spindichte

Beantworten Sie mithilfe der Spindichteplots auf dem Niveau B3LYP/6-31G\* im Programm Gaussview:

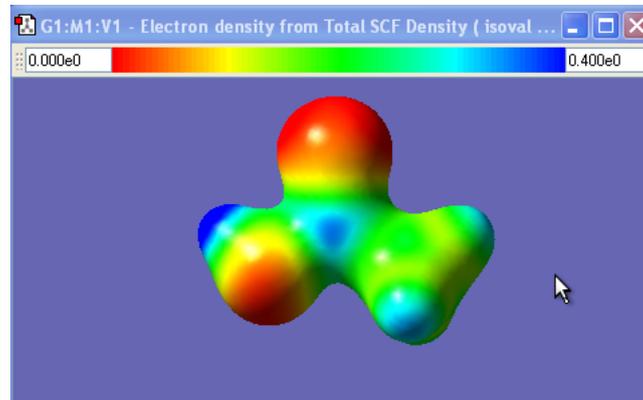
1. Wo befindet sich im Allylradikal das/die Radikalzentrum/-zentren?
2. Zeichnen Sie ein qualitatives MO-Schema der  $\pi$ -Orbitale.
3. Welche Orbitale der Rechnung korrespondieren mit diesen  $\pi$ -Orbitale.
4. Wo befinden sich die Radikalzentren im tert.-Butylradikal?

## 4 Oberflächenplots - Lösungen

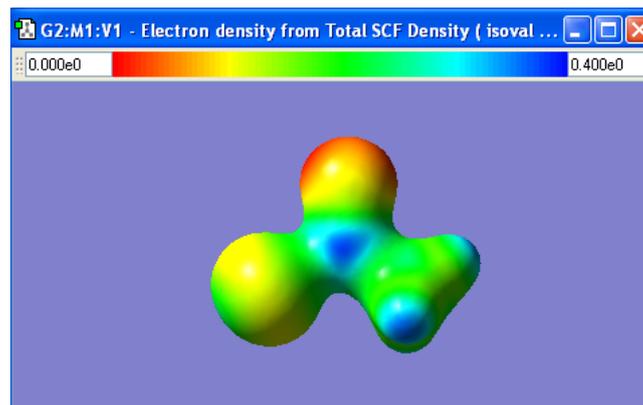
### 4.1 Orbitale

Die Molekülorbitale haben mit den Grenzorbitalen der Lehrbucheklärung nicht mehr viel überein.

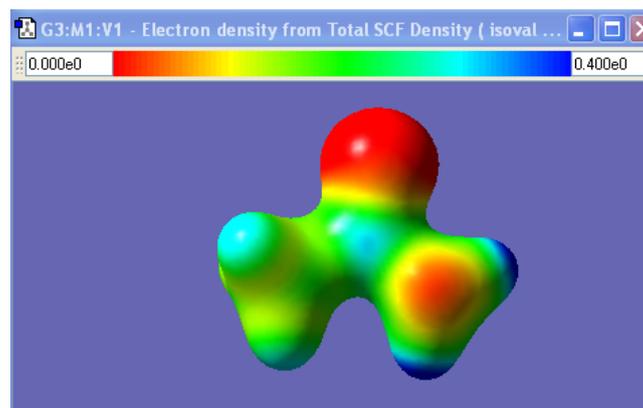
### 4.2 elektrostatisches Potential



(a) Essigsäure



(b) Essigsäurechlorid



(c) Essigsäureamid

Abbildung 6: elektrostatisches Potential gemapped auf die Gesamtwellenfunktion bei einem Isowert von 0.05

## 5 Spektren

Spektren beruhen auf Messungen von Moleküleigenschaften und sind von daher theoretisch prinzipiell durch quantenchemische Rechnungen zu reproduzieren. Praktisch sind zumindest die "Standardmethoden" einigermaßen gut zugänglich.

### 5.1 IR/Raman I

Unmittelbar werden bei Frequenzrechnungen, die notwendig sind, um sicherzustellen, dass ein stationärer Punkt wirklich ein Minimum ist, die IR-Spektren "für umsonst" mit erhalten.

Die beiden unteren Spektren (entnommen aus Hesse/Meier/Zeeh, 4. Auflage, S 65./66) wurden von einer Chemikalie der Summenformel  $C_2H_2Cl_2$  erstellt, dem Produkt einer radikalischen Photooxidation von Acetylen mit Chlor. Um welche Substanz handelt es sich?

1. Stellen Sie dazu eine Liste der möglichen Isomere auf.
2. Berechnen Sie die Minimumsstrukturen und die IR/Raman-Spektren dieser Isomere
  - (a) mit Gaussian auf dem Niveau B3LYP/6-31G\* (#b3lyp/6-31g\* opt freq)
  - (b) mit Turbomole auf dem Niveau PBE/TZVP (x2t, jobex, aoforce)
3. und animieren Sie die Schwingungen mit einem geeigneten Programm (molden, gaussview, turbomole)
4. Ordnen Sie sämtliche der markierten Schwingungen widerspruchsfrei zu und benennen Sie diese korrekt (z.B. asymmetrische C-H Streckschwingung)
5. Gerechnete Wellenzahlen sind in der Regel größer als gemessene. Dies gilt insbesondere für niedrigere Niveaus. In der Literatur sind Skalierungsfaktoren publiziert, die die durchschnittliche Abweichung einigermaßen gut wiedergeben:  
Wie hoch ist der durchschnittliche Skalierungsfaktor auf den obigen Niveaus für dieses Molekül?  
(Puhley: Skalierungsfaktor(B3LYP/6-31G\*)=0.93)

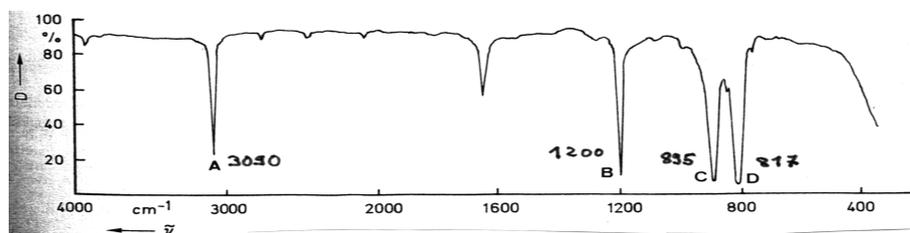


Abbildung 7: gemessenes IR-Spektrum von  $C_2H_2Cl_2$ .

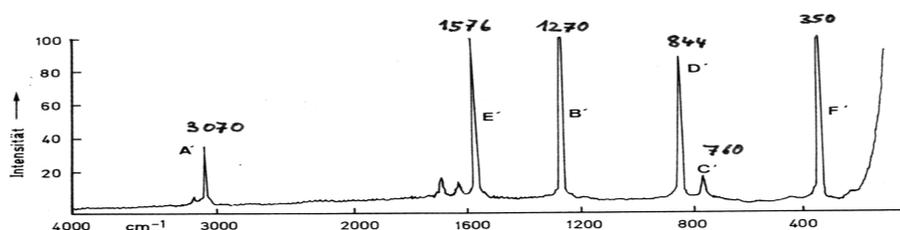


Abbildung 8: gemessenes Raman-Spektrum von  $C_2H_2Cl_2$ .

## 5.2 IR/Raman I - Lösung

### 5.2.1 gerechnete Spektren

mögliche Isomere: *1,2*-Dichlorethylen, (*Z*)-Dichlorethylen, (*E*)-Dichlorethylen

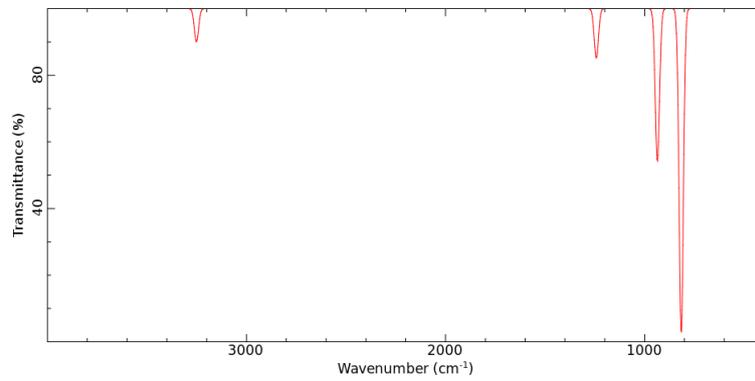


Abbildung 9: IR-Spektrum des (*E*)-Dichlorethylen (B3LYP/6-31G\*)

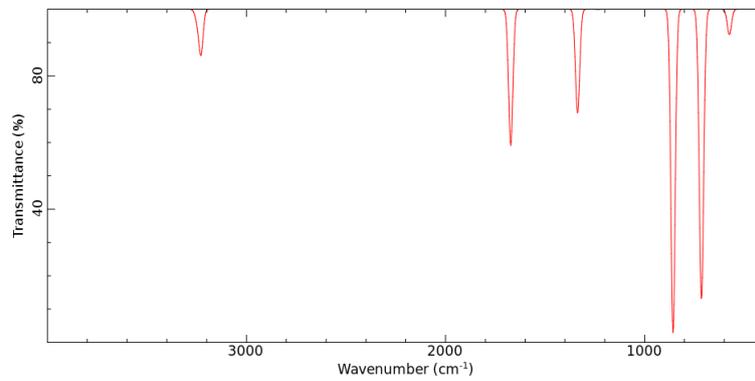


Abbildung 10: IR-Spektrum des (*Z*)-Dichlorethylen (B3LYP/6-31G\*)

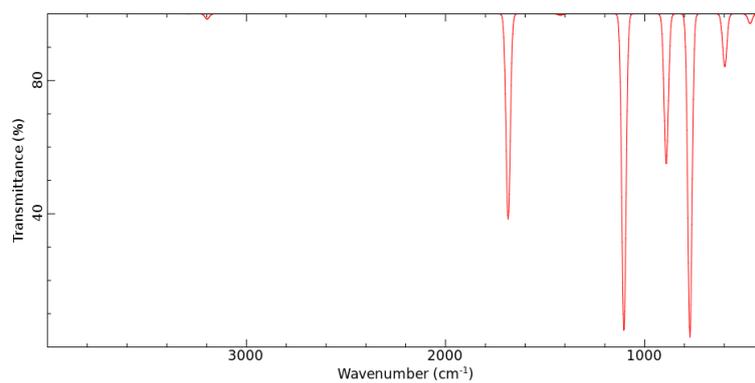


Abbildung 11: IR-Spektrum des *1,2*-Dichlorethylen (B3LYP/6-31G\*)

## 5.2.2 Zuordnung der gerechneten Wellenzahlen zu den gemessenen

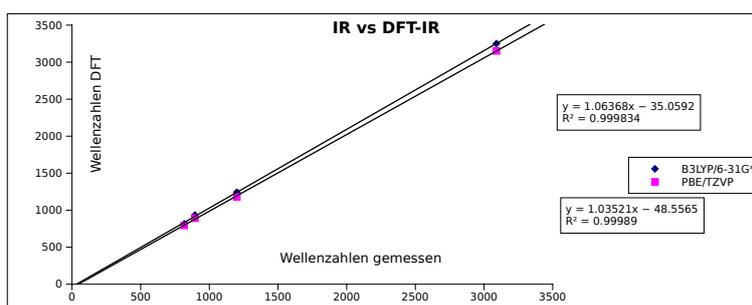


Abbildung 12: berechnet IR-Wellenzahlen (B3LYP/6-31G\*) des (*E*)-Dichlorethylen aufgetragen gegen die gemessenen Wellenzahlen [in  $\text{cm}^{-1}$ ]

## 5.2.3 Zuordnung der gerechneten Wellenzahlen zu den gemessenen

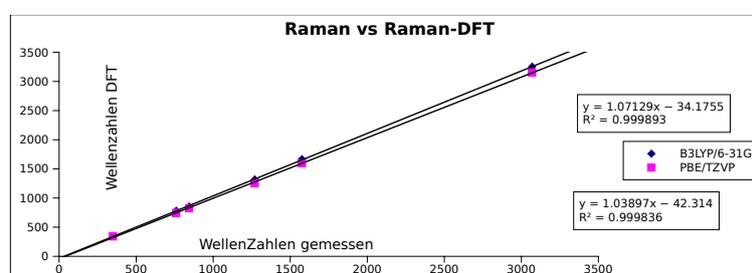


Abbildung 13: berechnet Raman Wellenzahlen (B3LYP/6-31G\*) des (*E*)-Dichlorethylen aufgetragen gegen die gemessenen Wellenzahlen [in  $\text{cm}^{-1}$ ]

Tabelle 1: Zuordnung der IR-Peaks zu den DFT-Frequenzen, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$

IR-Peaks	B3LYP/6-31G*	PBE/TZVP	
3090	3251	3152	asymm. C-H Streck
1200	1242	1180	asymm. C-H Biege
895	935	893	H out of plane
817	816	794	asymm C-Cl Streck

Tabelle 2: Zuordnung der Raman-Peaks zu den DFT-Frequenzen, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$

Raman-Peaks	B3LYP/6-31G*	PBE/TZVP	
3070	3254	3154,63	symm. C-H Streck
1576	1667	1596,03	symm. C=C Streck
1270	1319	1259,25	symm C-H Biege
844	854	825,6	symm C-Cl Biege
760	782	747,03	H out of plane
350	350	340,25	symm C-Cl Streck

nach Hesse/Meier/Zeeh:

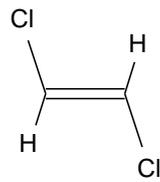


Abbildung 14: (E)-Dichlorethylen

Schwingungsart	asymmetr. Schwingung (IR-aktiv)	IR-Bande Abb. 2.34 ( $\text{cm}^{-1}$ )	symmetr. Schwingung (Raman-aktiv)	Raman-Bande Abb. 2.35 ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu(\text{C-H})$		3090 (A)		3070 (A')
$\nu(\text{C-Cl})$		817 (D)		844 (D')
$\delta(\text{C-H})$		1200 (B)		1270 (B')
$\gamma(\text{C-H})$		895 (C)		760 (C')
$\nu(\text{C=C})$	-	-		1576 (E')
$\delta(\text{C-Cl})$	im IR unterhalb $300 \text{ cm}^{-1}$	-		350 (F')

Abbildung 15: Zuordnung der Schwingungen des  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Produkts.

### 5.3 NMR I

1. Berechnen Sie das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (NMR=GIAO) von Bromethan (#B3LYP/6-31G\* NMR=SpinSpin).
2. Beziehen sie das Spektrum mit den Verschiebungen auf den NMR-Standard TMS und plotten Sie das Spektrum mit Hilfe von Gaussview.
3. Wie kommt es zu den Unterschieden zwischen gemessenem und gerechneten Spektren?

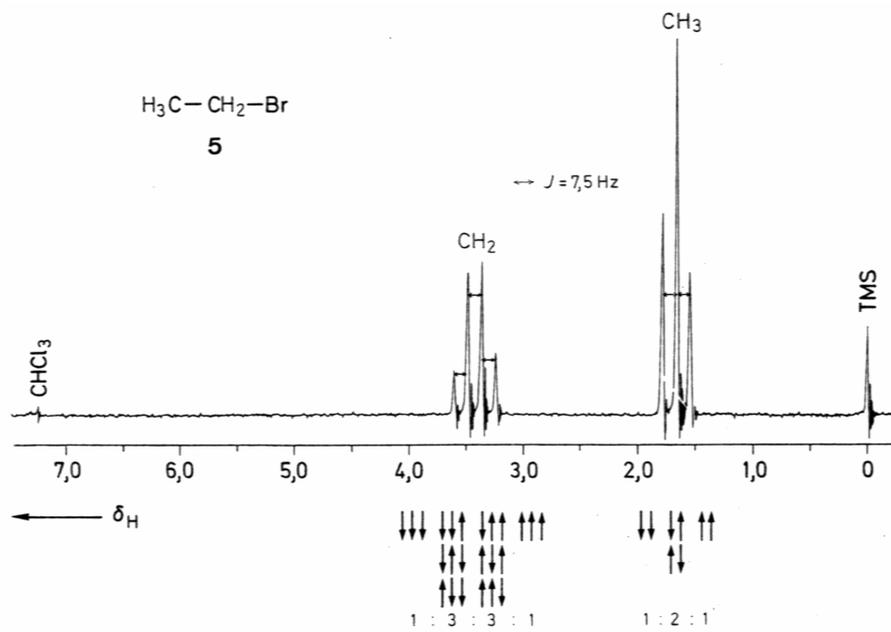
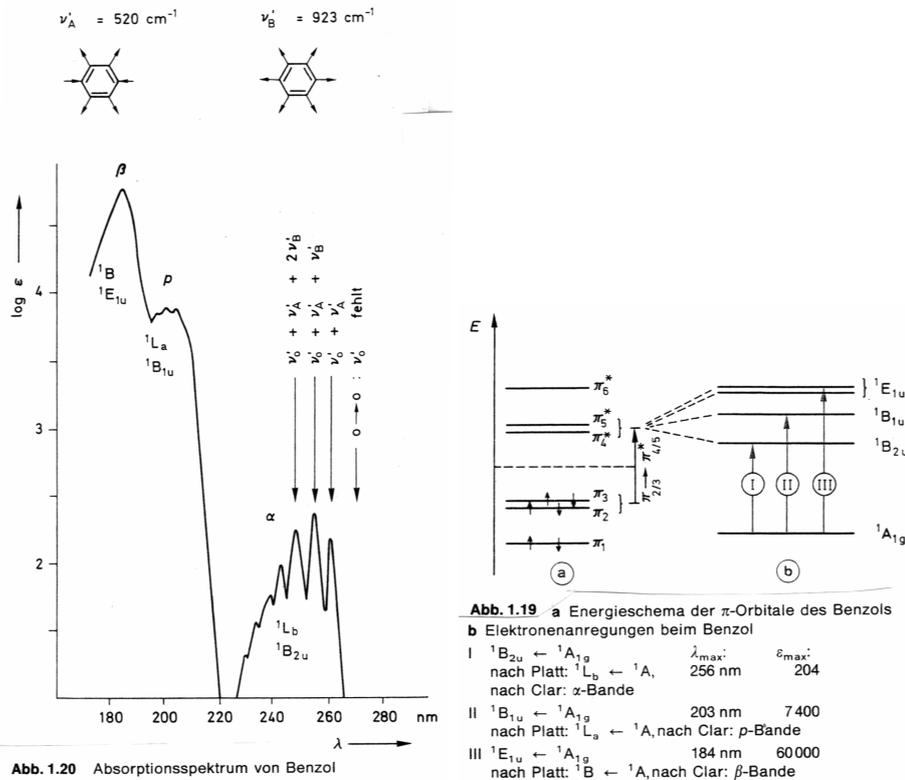


Abbildung 16:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Ethylbromids.

## 5.4 UV-Vis I

- Berechnen Sie die möglichen Elektronenübergänge im Benzol (#B3LYP/6-31g\* TD=(NSTATES=10)) und vergleichen sie mit den experimentellen Daten. Lesen Sie dazu die Hilfefunktion zum keyword TD auf der Gaussian website.



- Welche der gemessenen Werte gehören zum 1,2-Benzochinon, welche zum 1,4-Benzochinon?

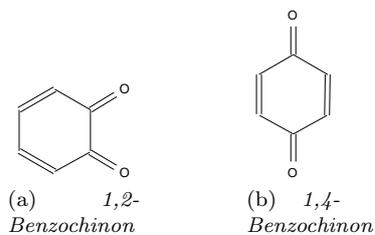


Abbildung 17: Zwei Isomere des Benzochinon.

$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}}$ (in Benzol)		$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}}$ (in Benzol)
242	24300 (erl. $\pi \rightarrow \pi^*$ )		390	3020
281	400 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )		610	20 (verb. $n \rightarrow \pi^*$ )
434	20 (verb. $n \rightarrow \pi^*$ )			

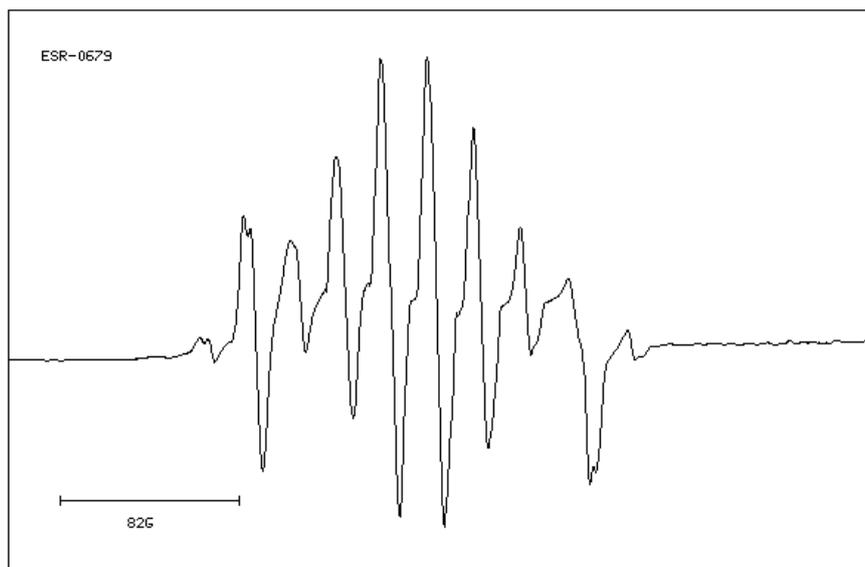
## 5.5 ESR

Radikale können als reaktive Spezies meist nicht isoliert werden, können aber trotzdem oft als Intermediate über ihre ESR-Spektren identifiziert werden. Der Abgleich der Hyperfeinkopplungskonstanten zwischen Rechnung und Experiment ist dabei meist möglich, da sich diese praktisch als "Abfallprodukt" aus normalen single-point Rechnungen ergeben.

1. In einem Experiment wurde tert.-Butylchlorid harter  $\gamma$ -Strahlung ausgesetzt und das Spektrum 18 erhalten. Welche radikalische Spezies dürfte im ESR-Spektrum des mit bestrahlten tert.-Butylchlorids vorliegen?
2. Optimieren Sie die Struktur dieser Spezies mit dem Programm Gaussian  
#T B3LYP/epr-II opt prop=EPR
3. Suchen Sie die Hyperfeinkopplungskonstante aus der Rechnung sowie untenstehendem Spektrum heraus und vergleichen Sie.  
(suchen nach *Contact Coupling*)
4. Welches Problem gibt es wieder?

### SDBS-ESR

ESR-0679      SDBS NO. 8622 ( 1233)  
TERT-BUTYL RADICAL  
C4H9  
GAMMA-RAY IRRADIATION OF TERT-BUTYL CHLORIDE AT 77K



Sample Preparation:  
GAMMA-RAY IRRADIATION OF TERT-BUTYL CHLORIDE AT 77K  
Remarks EXTRA PEAK DUE TO (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CC<sub>2</sub>CL RADICAL  
Remarks  
LOW AND HIGH FIELD SIDE WERE RECORDED BY HIGH AMP. GAIN  
Measuring Conditions:  
Medium and Temperature (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCl, 80K  
Source:  
M.C.R. SYMONS, MOL. PHYS., VOL. 24, 461-463 (1972) / TP462, FIG. 1

Abbildung 18: ESR-Spektrum des *tert.*-Butylchlorids.

## 6 Das Nickel[II]-Porphyrin und seine Komplexe

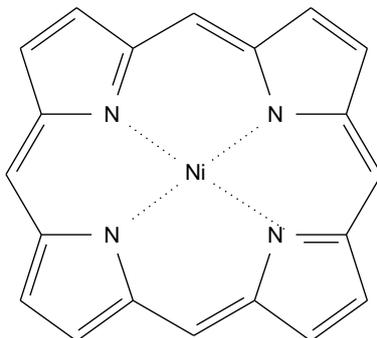


Abbildung 19: Nickel[II]-Porphyrin.

Nickel[II]-Porphyrin ist ein interessanter Kandidat für *spin-switching* Anwendungen auf molekularer Ebene. Unkomplexiert oder in einem schwachen Ligandenfeld liegt das Porphyrin im Singulettzustand und in sattelförmiger  $D_{2d}$  Struktur vor. In einem starken Ligandenfeld liegt der Komplex dann als weitgehend planarer Triplettzustand vor.

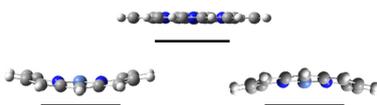


Abbildung 20: Nickel[II]-Porphyrin Komplexe in verschiedenen Symmetrien.

1. Modellieren Sie Nickel[II]-Porphyrin in  $D_{4h}$ -Symmetrie.
2. Optimieren Sie mit dem Programm Turbomole das Nickel[II]-Porphyrin und führen Sie eine Frequenzrechnung durch.
3. Relaxieren Sie anhand der vom Betrag her höchsten negative Schwingung mithilfe des Turbomole Moduls *vibration*.
4. Welche Symmetrie ergibt sich? Optimieren Sie auf dieser Symmetrie und führen Sie wieder eine Frequenzrechnung durch.
5. Wie hoch ist die Barriere beim Durchschwingen durch die Planarität?
6. Berechnen Sie die Komplexierungsenergie des Komplexes Abb. 21 im Triplettzustand.

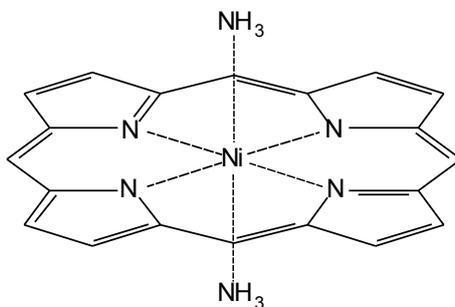


Abbildung 21: Diamino-Komplex des Nickelporphyrins.

## 7 Reaktionen und Übergangsbarrieren

Die folgenden Rechnungen sollen auf dem Niveau ri-PBE/SVP voroptimiert und die voroptimierten Strukturen in nachfolgende Rechnungen auf höherem Niveau eingesetzt werden (B3LYP/6-31G\*/Gaussian und ri-PBE/TZVP/Turbomole).

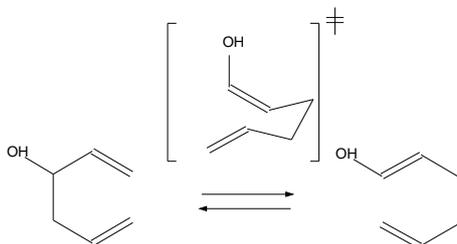


Abbildung 22: Erster Schritt der Oxy-Cope Umlagerung.

1. Optimieren Sie die Strukturen für das Edukt und das Produkt aus dem ersten Schritt der Oxy-Cope Umlagerung aus Abb. 22
2. Wie hoch ist die Reaktionsenthalpie?
3. Generieren Sie mithilfe des Programms Hyperchem „Zwischenstrukturen“ zwischen Edukt und Produkt und verwenden Sie diese um den Übergangszustand auf PM3 und dann auf den DFT-Niveaus zu finden.
4. Wie hoch ist die Aktivierungsbarriere der Reaktion?

## 8 IRC-Rechnungen

IRC (*intrinsic reaction coordinates*) - Rechnungen ermöglichen das Auffinden der beiden zu einem Maximum auf der Potentialhyperfläche gehörenden Minima entlang der imaginären Frequenz.

### 8.1 IRC - Rechnung eines Annulen-Dikations

Ein Übergangszustand TS ist mit den folgenden kartesischen Koordinaten gegeben. Es handelt sich um ein Dikation.

C	0.00477200	1.12871600	1.13166000
C	-1.09622600	1.41466100	0.29229400
C	-1.50191000	0.68942100	-0.86274200
C	-1.50878600	-0.67694400	-0.86178600
C	-1.10966700	-1.40473400	0.29393500
C	-0.00472200	-1.12929900	1.13133400
C	1.09666500	-1.41458300	0.29219700
C	1.50221500	-0.68926000	-0.86274400
C	1.50840200	0.67710800	-0.86192700
C	1.10925500	1.40481600	0.29392500
H	0.00601400	1.56300100	2.12120600
H	-1.71798200	2.25783400	0.57545800
H	-2.07309800	1.20897100	-1.61766800
H	-2.08540200	-1.19173700	-1.61586000
H	-1.73983300	-2.24104600	0.57884700
H	-0.00591700	-1.56394400	2.12072200
H	1.71876200	-2.25746400	0.57548000
H	2.07368400	-1.20858100	-1.61761800
H	2.08467000	1.19213200	-1.61610500
H	1.73910900	2.24142700	0.57865800

1. Optimieren Sie den Übergangszustand TS auf dem Hybriddichtefunktional B3PW91 mit dem Basissatz 6-31G\* auf GAUSSIAN. Stellen Sie sicher, dass es sich um einen Übergangszustand handelt.
2. Ermitteln Sie anschließend das Edukt bzw. Produkt mit dem Keyword IRC.  
Die *route-section* des *inputs* lautet:

```
B3PW91/6-31G* IRC=(calcfc,stepsize=8,maxcycle=80)
```

3. Nach der IRC-Rechnung können Sie bei GAUSSVIEW unter *Results* den *IRC/Path* anschauen und jeweils die Koordinaten des Edukts bzw. Produkts übernehmen und eine erneute Optimierung durchführen (zwei Optimierungen!).
4. Zeichnen Sie das Edukt bzw. Produkt und berechnen Sie die Aktivierungsbarriere.

### 8.2 elektrocyclischer Ringschluss

Das [10]Annulen geht bevorzugt elektrocyclische Ringschlussreaktionen ein. Es bilden sich bicyclische Systeme.

1. Überlegen Sie sich, welche verschiedenen Bicyclen sich bilden können (mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften)? Gehen Sie davon aus, dass sich bevorzugt 5- bzw. 6-Ringe bilden können.
2. Vergleichen Sie die Energien der verschiedenen Bicyclen auf B3PW91/6-31G\*. Berechnen Sie den Übergangszustand des stabilsten Bicyclus zum monocyclischen [10]Annulen durch Verlängerung der Bindung mit dem Brückenkopfatom.
3. Berechnen Sie durch eine IRC-Rechnung das Edukt bzw. Produkt. Wie lautet die Aktivierungsbarriere und um welches Edukt handelt es sich?

## 9 Solvatationseffekte

Quantenchemische Berechnungen werden meist grundsätzlich in der Gasphase ausgeführt, jedoch gibt es auch Möglichkeiten das Verhalten von Systemen in Lösungsmitteln zu berechnen.

1. Optimieren Sie die Strukturen der  $\alpha$ -D-Glucose und  $\beta$ -D-Glucose mit dem Hybriddichtefunktional B3LYP mit dem Basissatz TZVP.
2. Wiederholen Sie die Berechnungen mit ORCA unter Verwendung von COSMO als Solvatationsmethode und Wasser als Lösemittel.

```
! B3LYP/TZVP opt freq=noraman scrf=(solvent=water)
```

3. Wiederholen Sie die Berechnungen mit GAUSSIAN unter Verwendung von PCM als Solvatationsmethode und Wasser als Lösemittel.

```
# B3LYP/TZVP opt freq=noraman scrf=(solvent=water)
```

4. Vergleichen Sie die relativen Energien und die verschiedenen Methoden miteinander.

## 10 VDW-Wechselwirkungen

Dichtefunktionale haben verschiedene Schwächen, u.a. werden Dispersionswechselwirkungen nur unzureichend beschrieben. Bei ORCA können diese für verschiedene Berechnung in parametrisierter Form als Korrekturen mitberechnet werden.

Im folgenden werden die Strukturen der Isomere *Twist* und *Heart* aus J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 10788-10793 verwendet. (Tipp: Die kartesischen Koordinaten werden in den Supporting Informations des Journals angegeben!)

1. Optimieren Sie die zwei Isomere des [10]Annulens mithilfe der Dichtefunktionale B3LYP und B2PLYP jeweils mit dem Basissatz 6-31G\*. Vergleichen Sie die relativen Energien miteinander.
2. Fügen Sie im Anschluss in den Input VDW hinzu, optimieren Sie erneut die Systeme. Vergleichen Sie die relativen Energien miteinander. Wie unterscheiden die sich von den vorherigen Ergebnissen bzw. den Ergebnissen aus der angegebenen Literatur?
3. Wiederholen Sie die Optimierungen unter TURBOMOLE mit dem reinen Dichtefunktional PBE und der Basis def2-TZVP. Wiederholen Sie unter Verwendung des Schlüsselworts `$disp` im *control-file*. Wie unterscheiden die sich von den vorherigen Ergebnissen bzw. den Ergebnissen aus der angegebenen Literatur?