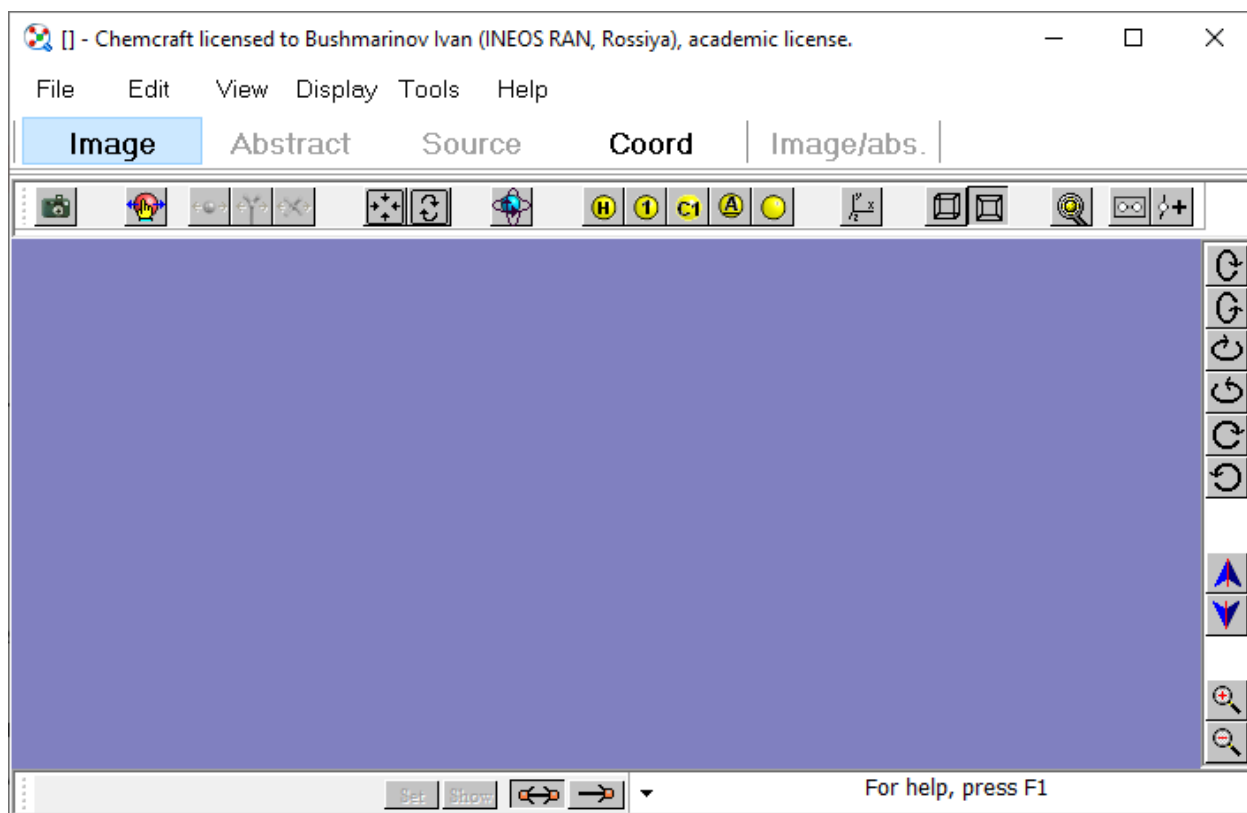


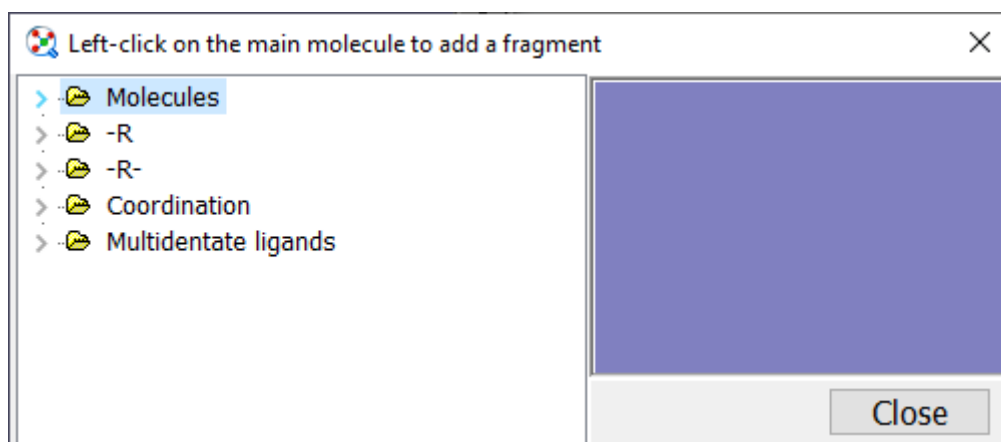
Модификация химических структур в ChemCraft.

ChemCraft представляет собой мощный инструмент для визуализации и редактирования трёхмерных структур химических соединений. Основное окно ChemCraft выглядит таким образом:

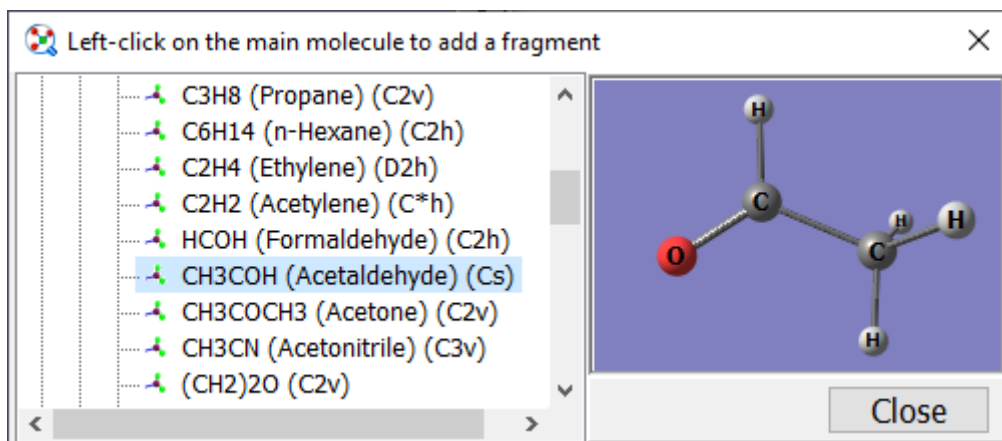


Оптимальным стилем отображения для небольших молекул является, с моей точки зрения «GaussView style», который можно выбрать в меню Display.

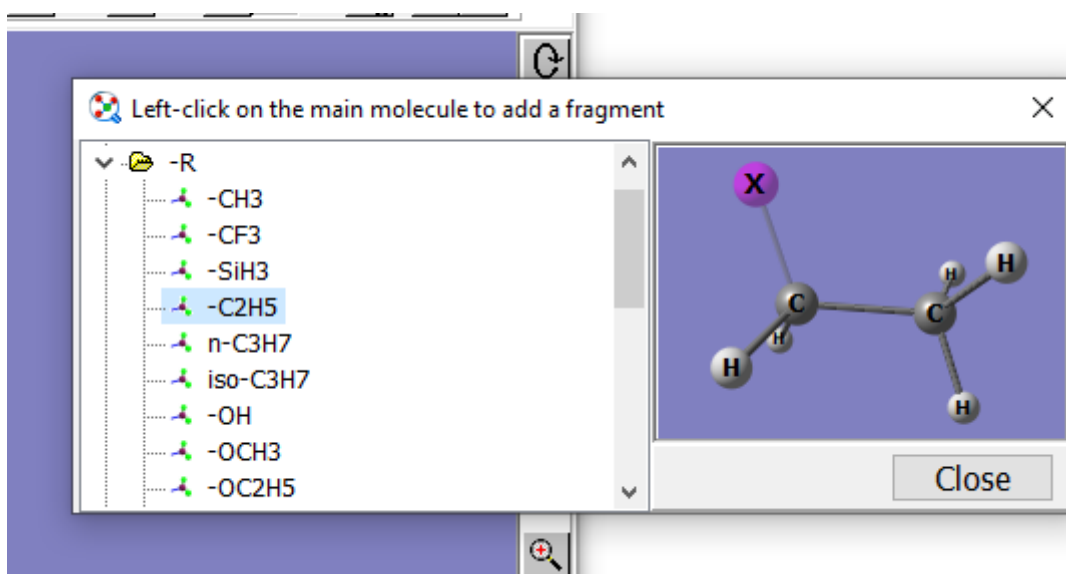
Для конструирования молекулярных систем «с нуля» в ChemCraft предусмотрена библиотека фрагментов. Она вызывается по сочетанию клавиш Ctrl+F:



В ней есть как цельные молекулы, например, ацетальдегид:

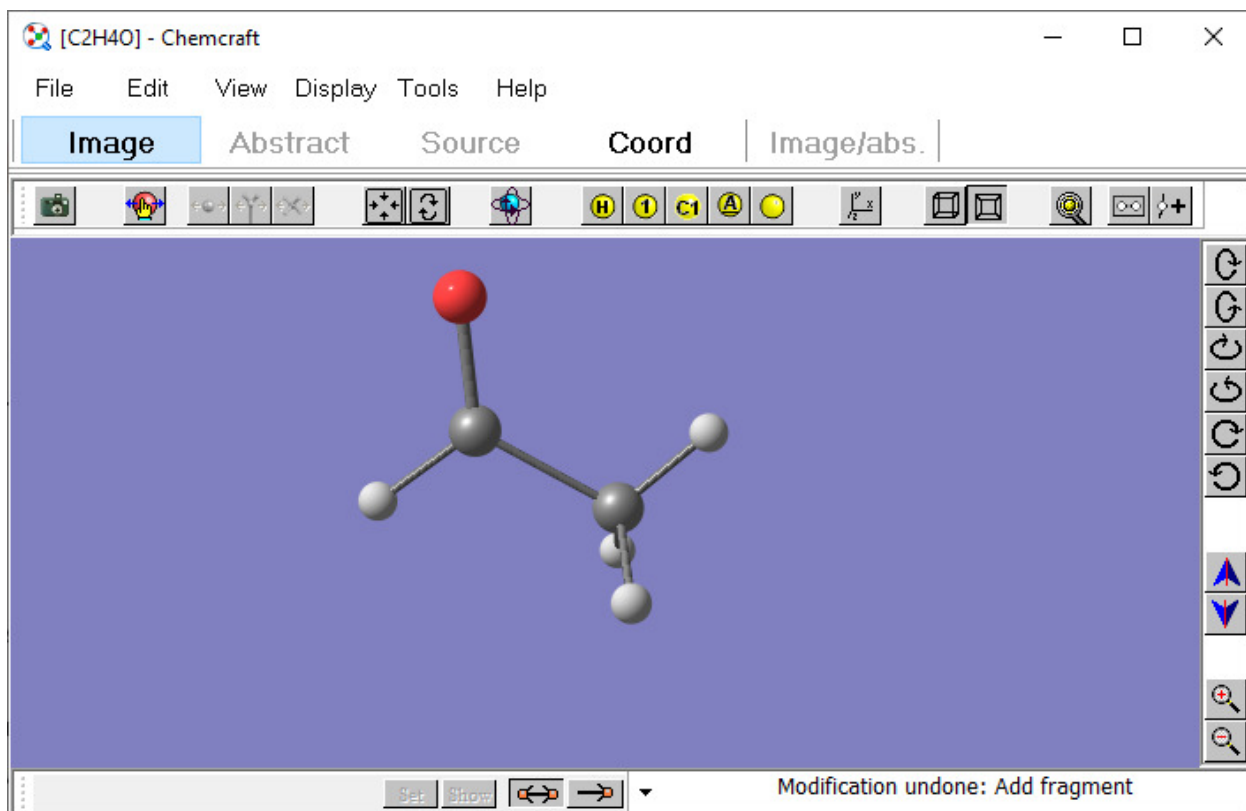


, так и заместители —, например, этильная группа:

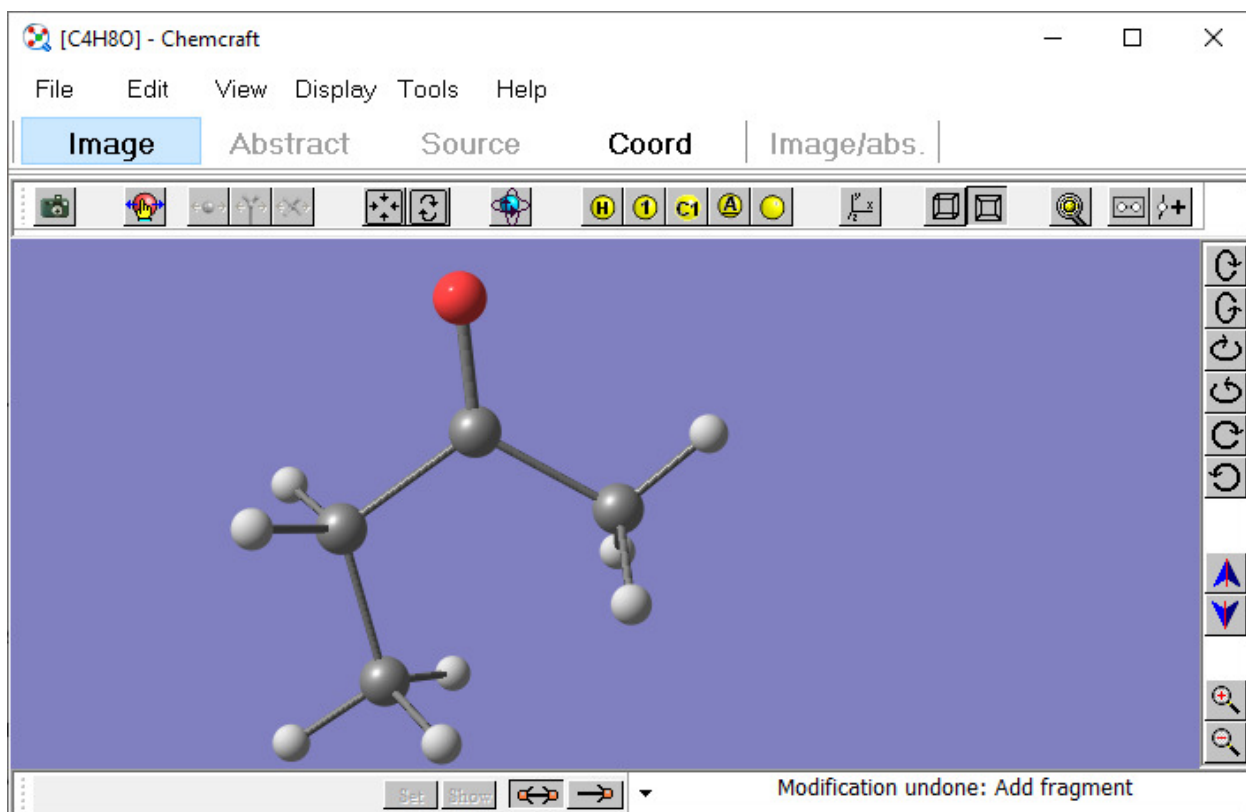


Выбрав фрагмент из библиотеки, его можно добавить в основное окно, где и происходит конструирование химической системы путём щелчка левой кнопкой мыши. Заместители (имеющие в своём составе «атом» X) «присоединяются» к атому, на который происходит щелчок (если он не H или X), или (если это H или X), заместитель замещает его и присоединяется к тому атому, с которым был связан H или X.

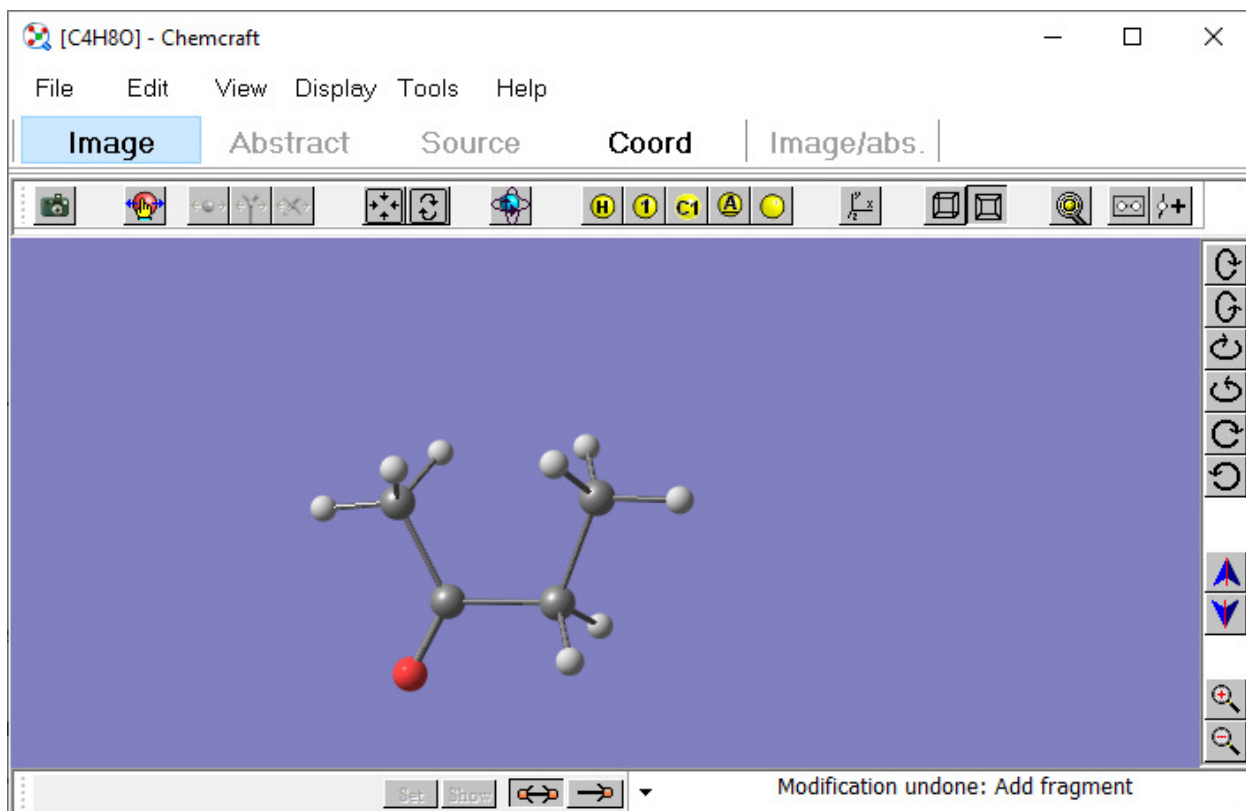
Результат добавления ацетальдегида в основную область:



И последующего щелчка по его альдегидному атому водорода этильным заместителем:

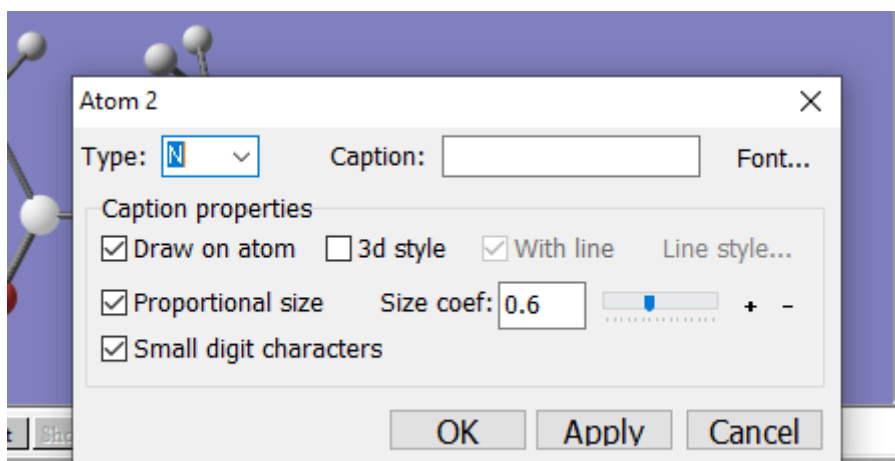


Вращение структуры происходит при зажатой правой клавише мыши:

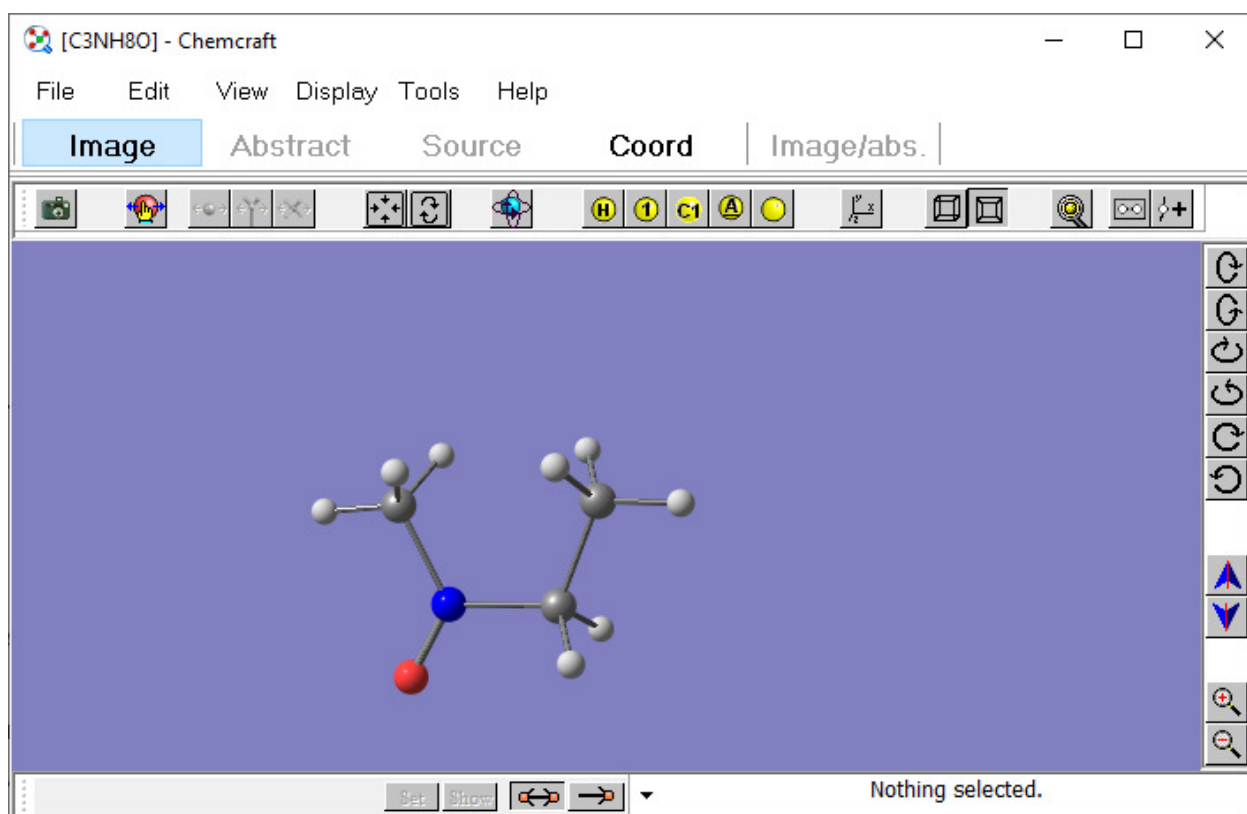


Приближение/удаление структуры достигается путём вращения колёсика мышки.

Заменить один из атомов на другой можно либо дважды щёлкнув на нём (предварительно закрыв окно с библиотекой фрагментов). В этом случае длины образуемых им связей не поменяются:

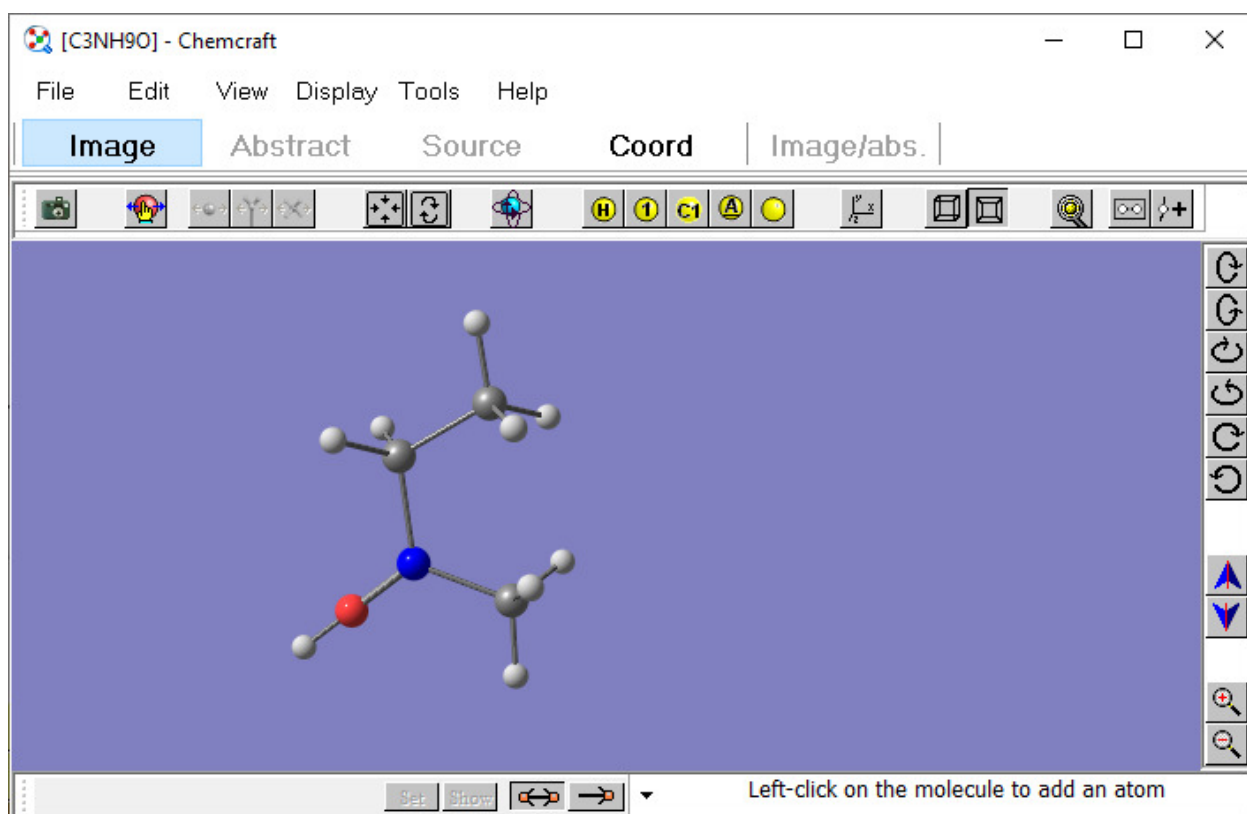


Вот так мы заменили карбонильный углерод на азот:

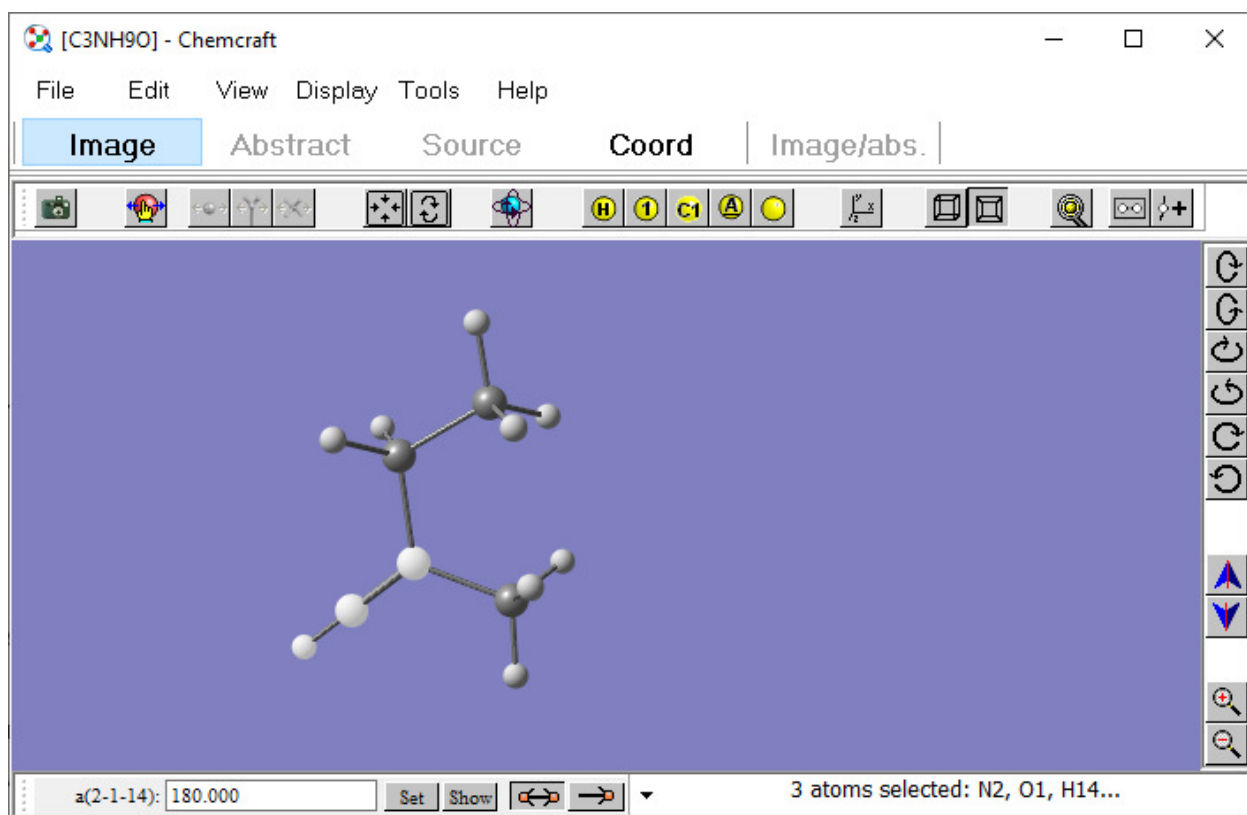


Теперь у нас радикальная молекула, поэтому давайте добавим протон на кислород – будет у нас метилэтилгидроксиламин, или как-то так. Для этого вызываем библиотеку элементов с помощью Ctrl+A, выбираем атом водорода и тыкаем по кислороду:

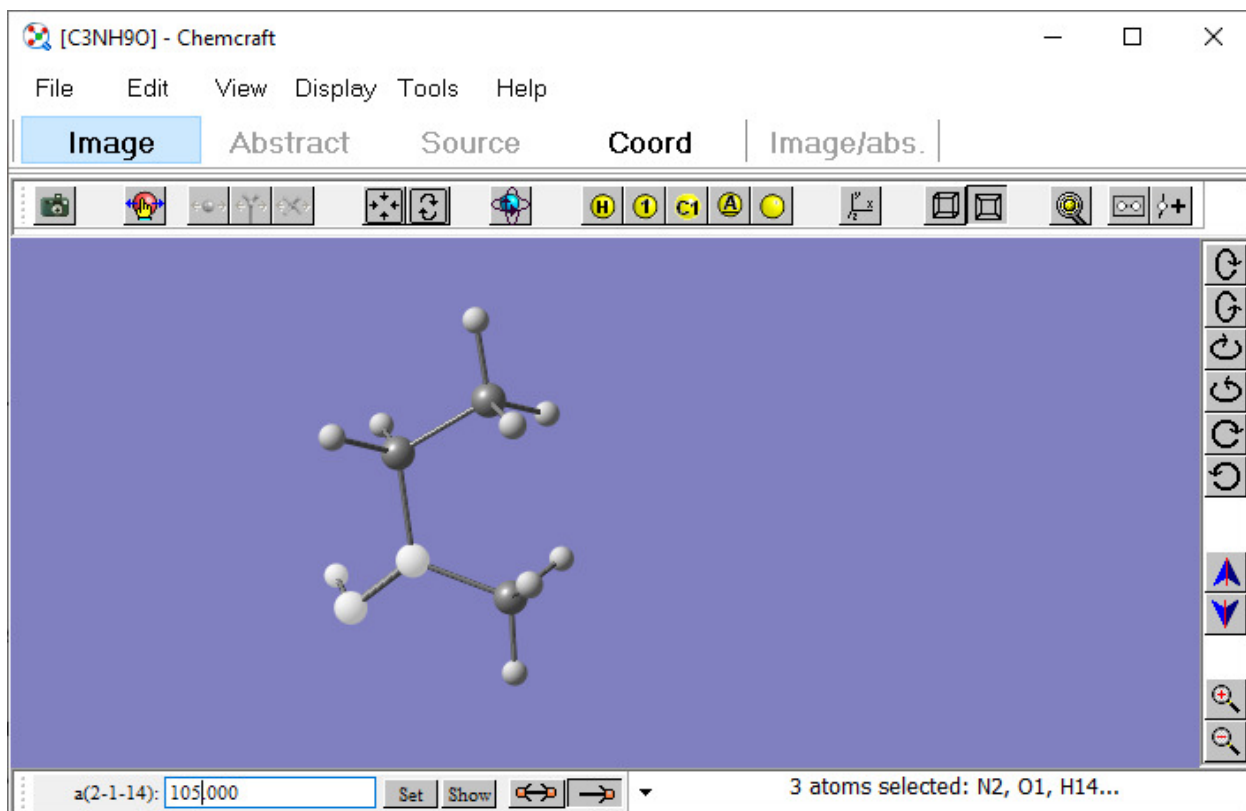
| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|--|--|
| X | | | | | | | | | | | | | | | | |
| H | He | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | Be | B | C | N | O | F | Ne | | | | | | | | | |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | | | | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | | | | | | | |
| Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | | | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | | | | | | | |
| Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | | | | |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | | | | | | | |
| Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | | | | |
| Fr | Ra | Ac | Ku | Ns | | | | | | | | | | | | |
| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | | |
| Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | | |
| Close | | | | | | | | | | | | | | | | |



Атом водорода добавляется под углом 180 градусов к атому азота, что не очень физично. Изменить угол мы можем выбрав образующие его атомы (в правильном порядке):

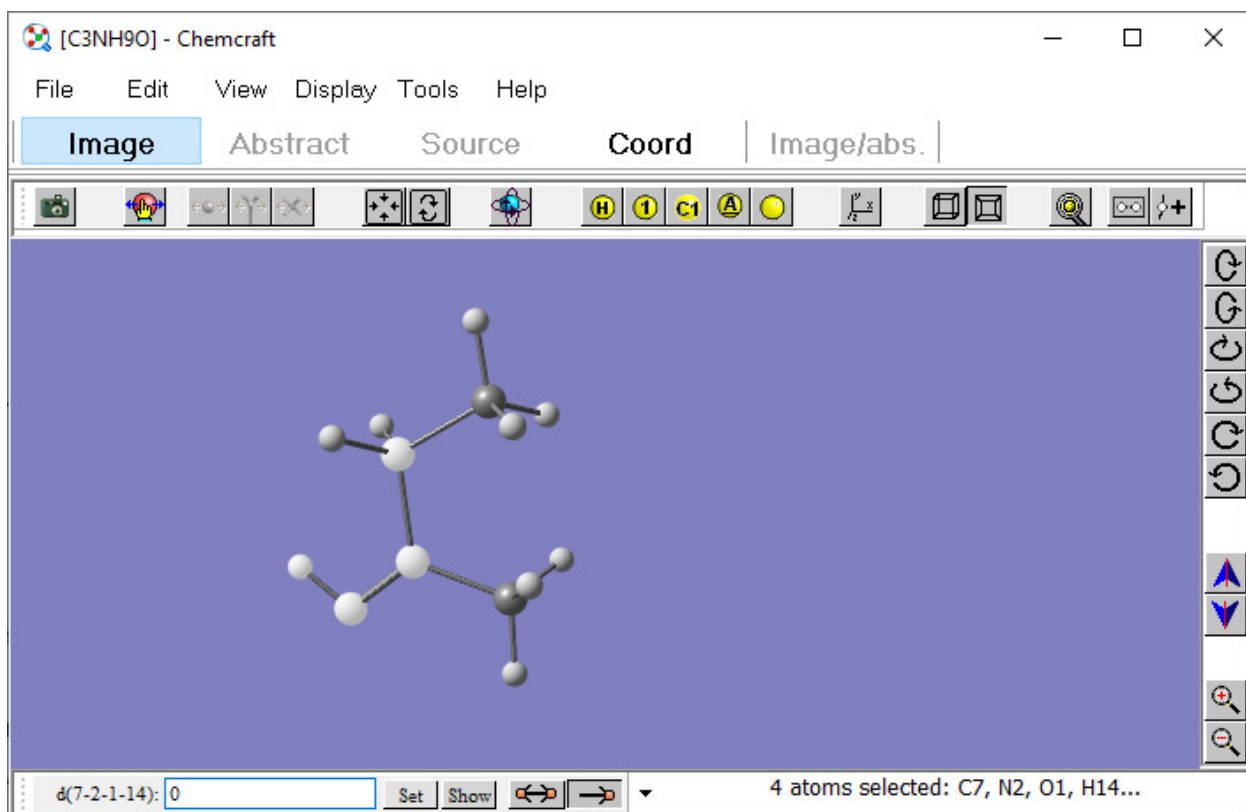


И изменив значение в поле внизу на предпочитаемое нами – 105 градусов, например; и нажав “Set”. При этом желательно выбрать «одностороннее изменение» - в той же строке правее – оно сделает так, что сдвигаться будет только часть молекулы по одну сторону выделения. В нашем случае – только атом водорода:



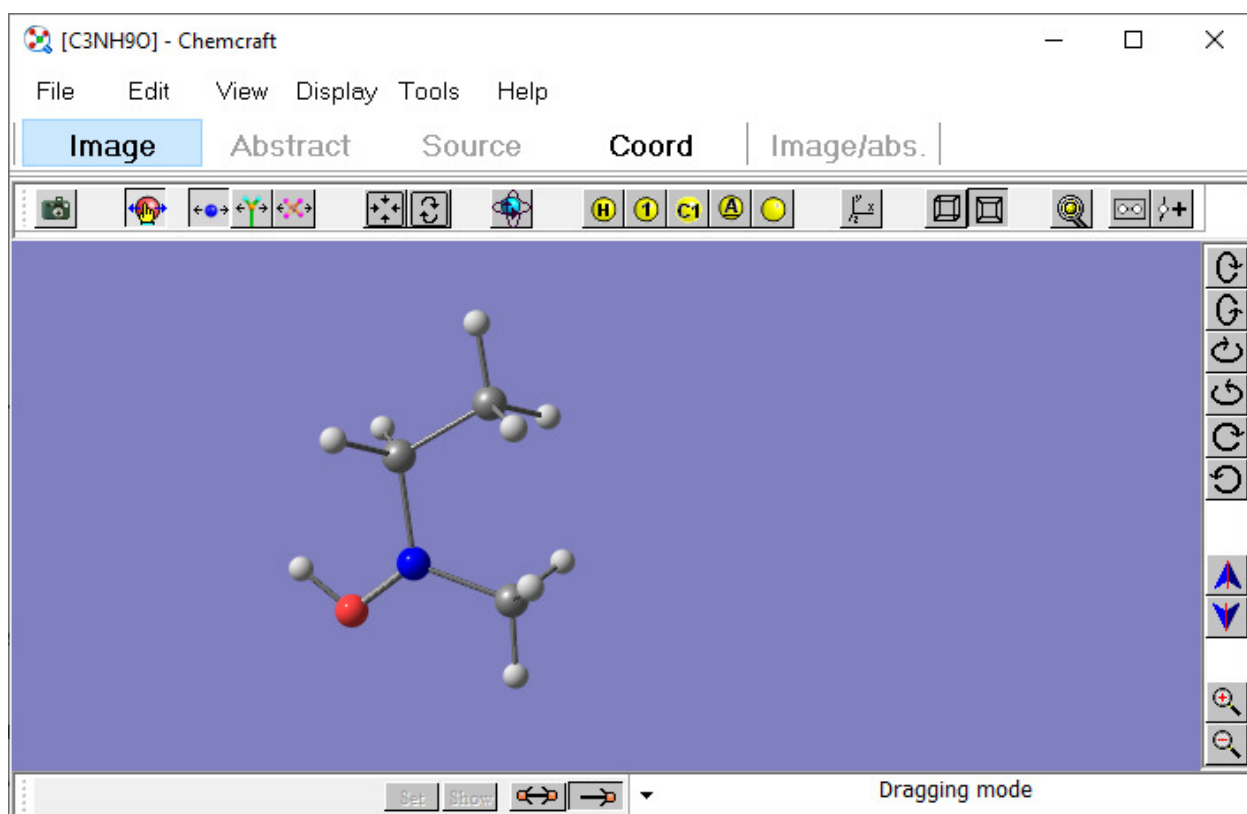
Аналогично работает и для длин связей/торсионных углов.

Водород выгнулся в непонятном направлении, а мы, допустим, хотим, чтобы он был в плоскости заместителей азота и повернут к этильной группе. Для этого выберем четыре атома, образующих интересующий нас торсионник и зададим ему нужную нам величину:

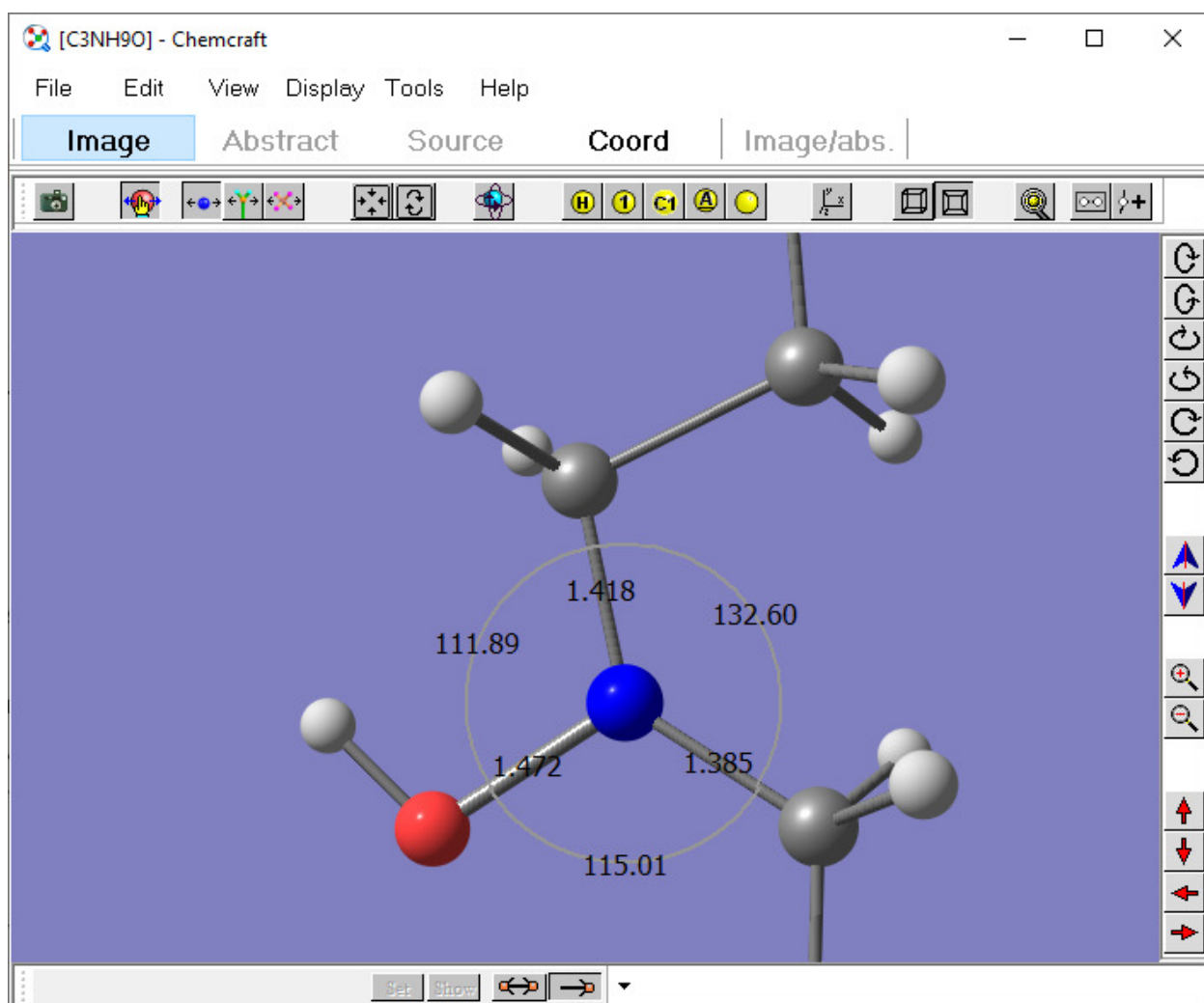


Теперь пришло время более тонкого контроля – и это тоже возможно: нажатие на кнопку с рукой и красным шариком переключает ChemCraft в режим манипуляции атомами.

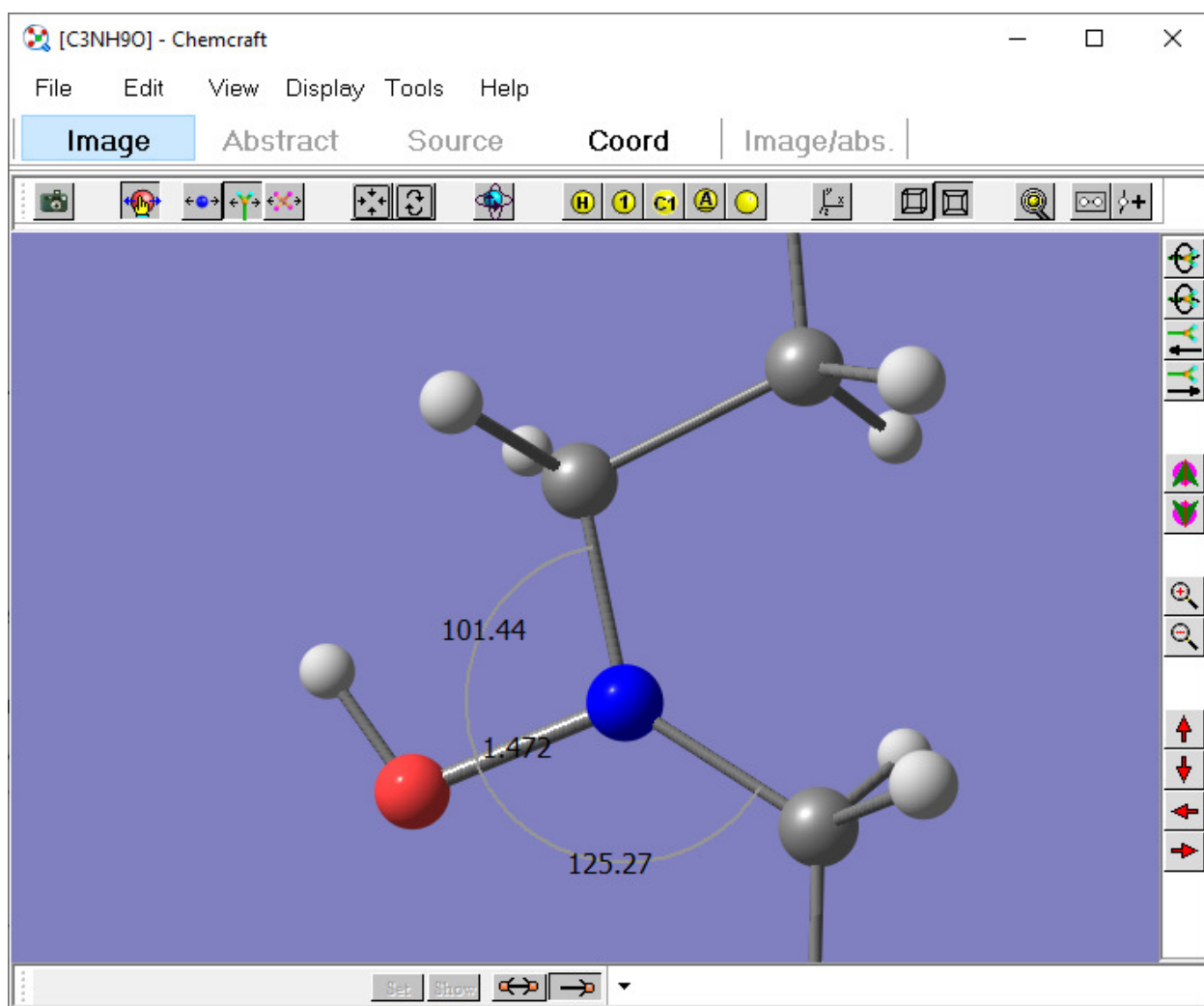
Справа от кнопки с шариком расположены три кнопки, которые становятся активными при её нажатии:



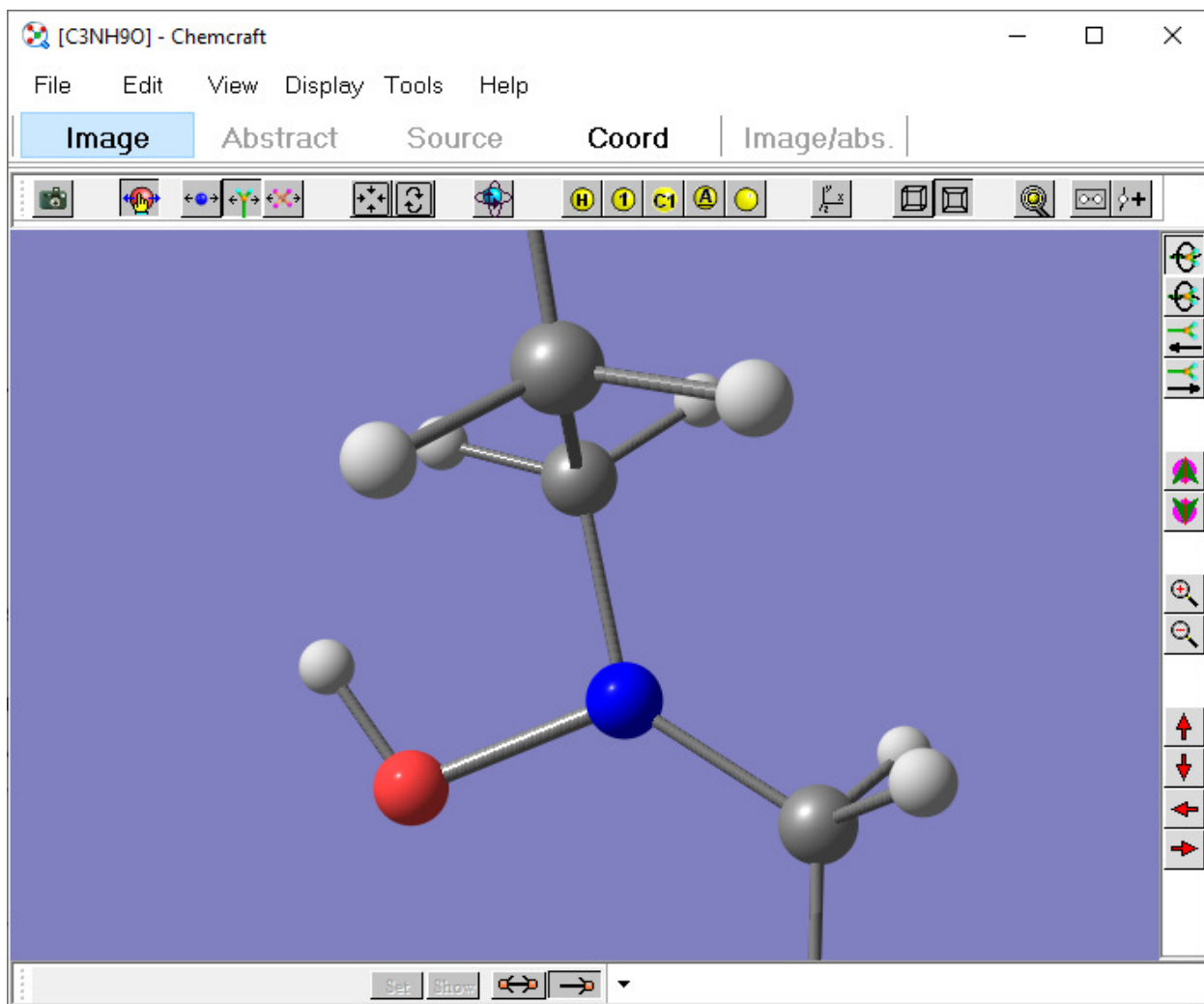
Первая из этих кнопок позволяет перетаскивать единичные атомы, хватаясь за них мышкой:



Вторая позволяет менять углы, не изменяя длин связей:



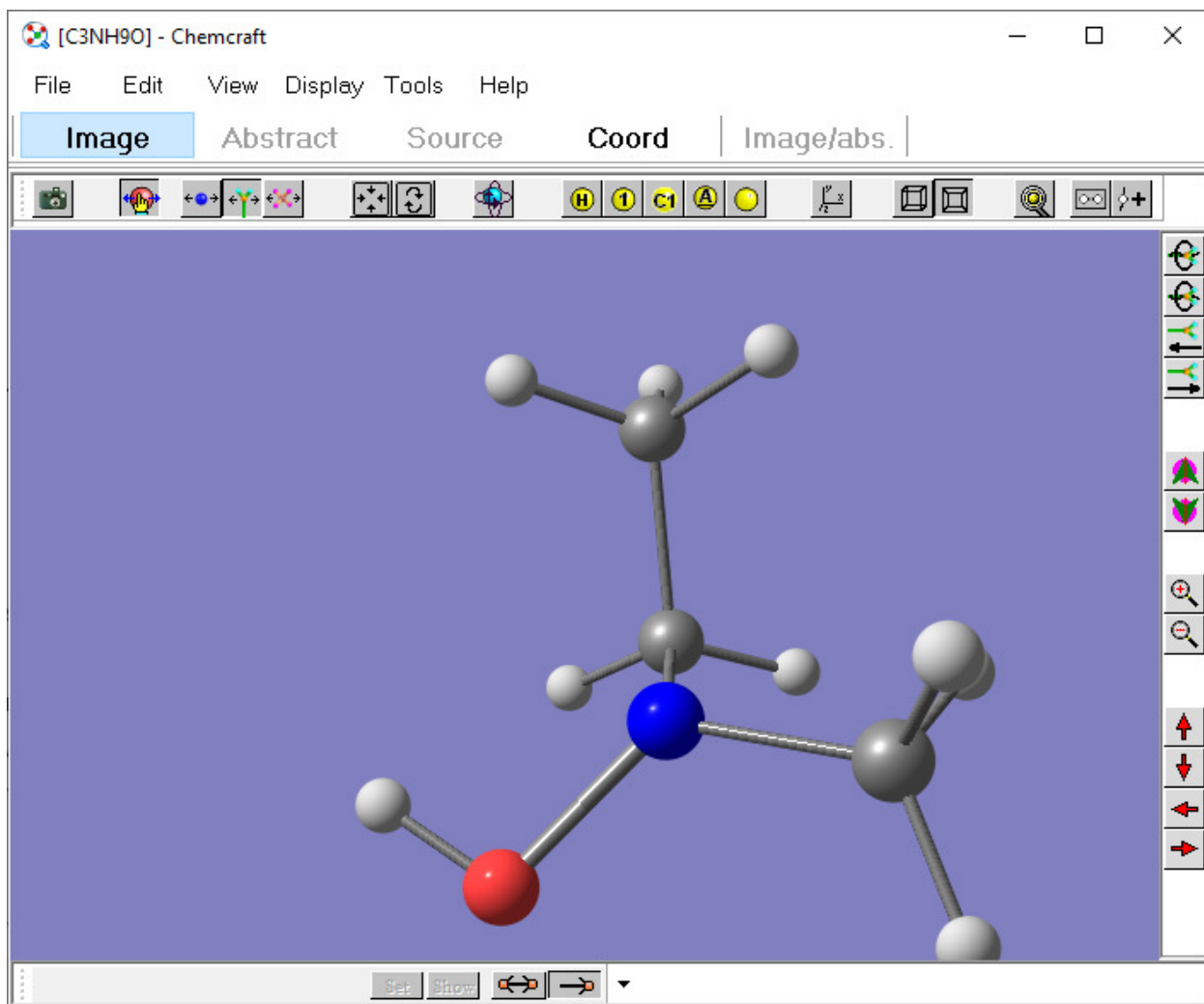
Кроме того, она позволяет, кликнув на атом, воспользоваться двумя верхними кнопками в вертикальном меню справа, которые позволяют плавно изменять угол поворота одной части молекулы относительно другой:



Пара кнопок ниже в правом меню изменяют длину связи, вокруг которой происходит вращение засчёт первых двух кнопок.

Так как многие аспекты поведения ChemCraft существенно зависят от того, как расставлены химические связи, полезно знать, что создать новую, или убрать существующую связь можно с помощью сочетания **Ctrl+V** нажатом при выделенной паре атомов (2 атома, ни больше, ни меньше).

Расположенная отдельно ниже пара кнопок позволяет двигать одну из половин молекулы на себя/от себя:



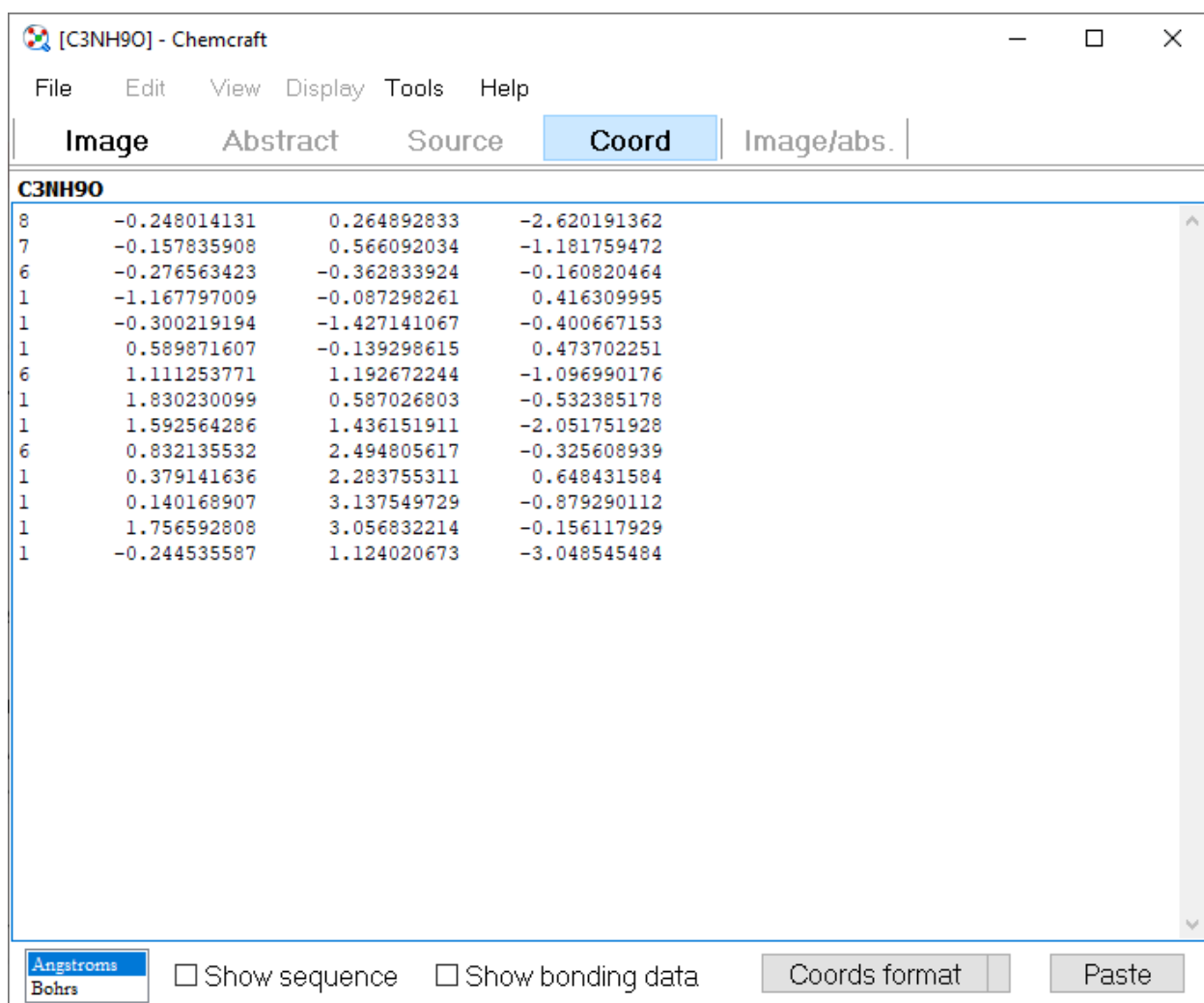
Наконец, третья из этих кнопок позволяет перемещать и вращать одну молекулу как целое, что очень удобно при построении супрамолекулярного комплекса.

Группа кнопок с жёлтыми шариками определяют, какая информация будет указываться на атомах:

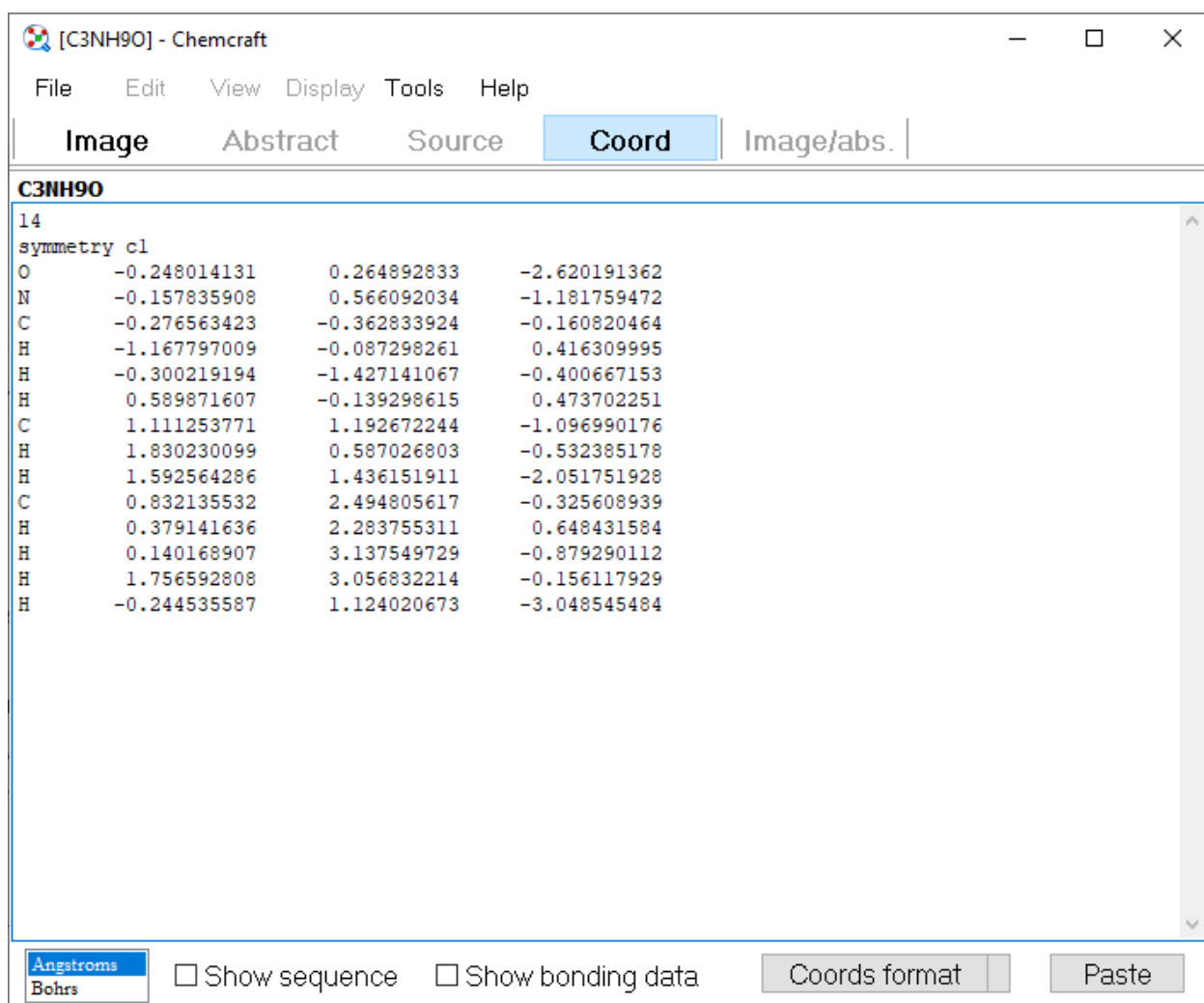
1. Тип атома
2. Порядковый номер атома
3. Тип атома и его порядковый номер в этом типе
4. «Параметры отображения»
5. Ничего

В самом конце верхнего меню идут кнопки, отвечающие за выделение атомов: (справа) выделить все атомы, соединённые с уже выделенными, (левее) выделить все атомы, которые попадут в прямоугольник, очерченный мышью.

Данные инструменты позволяют построить молекулярную модель любой сложности. Для использования построенной модели в расчёте далее необходимо перейти на вкладку Coord:



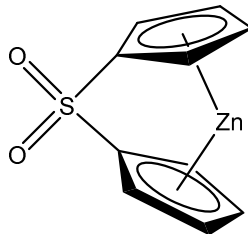
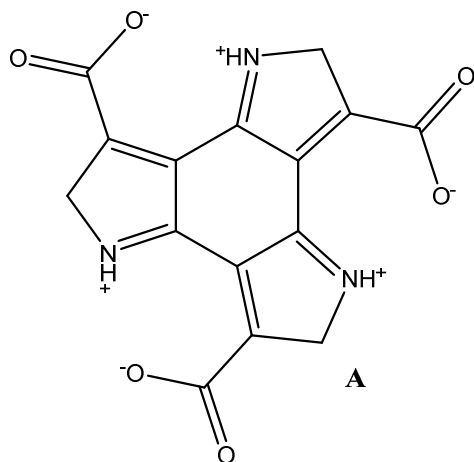
И выбрать Coords format -> XMOL format (unique atoms):



Данные координаты атомов можно непосредственно использовать в инпут-файлах Orca.

Задание:

Нарисуйте трёхмерные структуры следующих соединений в ChemCraft и оптимизируйте их геометрию методом PBE-D3/6-31+G(d) в Orca:



Образец инпут-файла:

```
! PBE D3BJ 6-31+G(d)
! TightOpt Freq

%scf
SOSCF Start 0.00000001
MaxIt 50 end
end

* xyz 0 1
-----
*
```

Имейте ввиду, что ошибка:

ERROR

This wavefunction IS NOT CONVERGED!

And it is 'too far' from meeting the convergence thresholds.

Aborting ...

Please restart calculation (with larger maxiter?)

в конце output-файла означает, что Orca не удалось свести волновую функцию системы. Это обычно происходит из-за того, что сконструированная вами геометрия слишком далека от правильной, и электроны «не могут найти себе места в таком потенциале». Чтобы избавиться от этой ошибки, перезапустите расчёт с НОВОЙ геометрией, более близкой к правильной. Самое важное – соблюдение длин связей и величин валентных углов – корректные значения можно найти в статьях про похожие соединения.

Кроме того, для молекулы **A** полезно сделать предварительную оптимизации на уровне теории «PM3» вместо «PBE D3BJ 6-31+G(d)», так как в методе PM3 волновая функция более устойчива. После предварительной оптимизации, полученную геометрию нужно использовать в качестве стартовой для оптимизации целевым методом: PBE-D3/6-31+G(d)

После оптимизации геометрий целевым методом, убедитесь, что локализованные вами структуры являются минимумами и соответствуют стационарному (невозбуждённому) электронному состоянию. Рассчитайте их ИК-, УФ- и ЯМР(¹H, ¹³C)-спектры. Приведите все рассчитанные вами свойства (геометрии и спектры) в отчёте и пришлите его мне на почту.