

Tentamen CBII "computational chemistry" 30-8-2004

Let op! Het is de bedoeling dat je aan dit gedeelte van het tentamen maximaal een uur besteedt. Gebruik alleen meer tijd als je de rest al af hebt!

Bereken het energie-profiel voor de additie van de Be-H band van beryllium hydride-fluoride (HBeF) aan etheen (C_2H_4) op RHF/sto-3g niveau:

A) De minima

Bereken geoptimaliseerde structuren van HBeF, C_2H_4 , het π -complex en het additie-product CH_3CH_2BeF met Gaussian op RHF/sto-3g niveau. Maak de beginstructuren met GaussView. Noteer de totale energieën na optimalisatie. Controleer met een frequentie-analyse of het additie-product inderdaad een minimum is. Hoe zie je dat?

B) De overgangstoestand

Zoek de overgangstoestand voor de additie. Als je begint met $Be-H \approx 1.32$, $Be-C \approx 1.80$, $C-H \approx 1.69 \text{ \AA}$ en $\angle HBeF \approx 135^\circ$ zal de TS optimalisatie doorgaans convergeren. Controleer eerst of je 1 imaginaire frequentie hebt (noteer die waarde). *De kans is voor dit voorbeeld vrij groot dat je er twee hebt; toch zal dan de TS optimalisatie meestal goed gaan, mits je "opt=noeigentest" gebruikt.* Doe dan de TS optimalisatie, en noteer de geoptimaliseerde waarden voor bovengenoemde afstanden en de uiteindelijk totale energie. Controleer met een nieuwe frequentie-analyse of je inderdaad een overgangstoestand hebt gekregen, noteer de negatieve (eigenlijk imaginaire) frequentie.

C) Energie-profiel

Teken het energieprofiel (energieën van aparte reaktanten, het complex, de overgangstoestand en het produkt), op zijn minst bij benadering op schaal. Geef alle energieën in kcal/mol, relatief ten opzichte van de vrije reaktanten (1 a.u. = 627.51 kcal/mol). Bereken ook het profiel in *Gibbs vrije energie*. Daarvoor heb je nog frequentie-analyses van de reaktanten en het complex nodig. Waarom is het energieverschil tussen reaktanten en π -complex heel anders voor de "gewone" energie en de Gibbs vrije energie (terwijl de rest van het profiel weinig verandert)?

D) Orbitals

Omschrijf in woorden, of teken ruwweg, hoe de HOMO en HOMO-1 van het π -complex eruit zien (HOMO-1 is de orbital direkt onder de HOMO). Welk van deze twee orbitals zal voornamelijk verantwoordelijk zijn voor de bindende interactie tussen HBeF en C_2H_4 , en hoe zou je die binding dan beschrijven?

Voorbeeldjob: TS optimalisatie voor BH₃ additie aan etheen

```
%mem=6MW
%nproc=1
%chk=e:\BH3_test.chk
```

```
# opt=(calcfc,ts,noeigentest) rhf/sto-3g
```

```
BH3+C2H4 Transition State
```

```
0 1
```

```
C
H          1          B1
H          1          B2      2          A1
C          1          B3      2          A2      3          D1
H          4          B4      1          A3      2          D2
H          4          B5      1          A4      2          D3
B          1          B6      2          A5      4          D4
H          7          B7      1          A6      2          D5
H          7          B8      1          A7      2          D6
H          7          B9      1          A8      2          D7
```

```
B1          1.070000
B2          1.070000
B3          1.355200
B4          1.070000
B5          1.070000
B6          2.330888
B7          1.180000
B8          1.180000
B9          1.180000
A1          119.886527
A2          120.226946
A3          120.226946
A4          119.886527
A5          104.926933
A6          109.815596
A7          104.863611
A8           53.450789
D1          180.000000
D2          180.000000
D3           0.000000
D4          -56.092518
D5           49.894307
D6          -179.902564
D7          -63.338019
```