

## Pregradnja alil-fenil etera

### UVOD:

Cilj vježbe je proučiti prvi korak u mehanizmu Claisenove pregradnje alil-fenil-etera.

### IZVJEŠTAJ:

Vježba se izvodi u srijedu, 29.01.2020. u računalnoj učionici od 8:15 do 12:00 sati. Na kraju vježbe svatko predaje PowerPoint dokument pod nazivom VPOK\_prezime.pptx. Dokument mora sadržavati kratku pripremu za vježbu (koju će svaki student napraviti doma, i donijeti u elektroničkom obliku na praktikumu), te rješenja pojedinih zadataka (slike optimiziranih geometrija, pripadajuće energije, energijske dijagrame, sažete komentare koje će svaki student napisati na praktikumu).

### ZADATAK:

*PRIPREMA ZA VJEŽBU* (napraviti doma kao PowerPoint dokument)

1. Predložite mogući mehanizam reakcije Claisenove pregradnje. (Nacrtajte shematski pomoću ChemDraw ili sličnog programa).

Kojoj skupini reakcija pripada? Što je karakteristično za tu vrstu reakcija?

Kojoj podskupini reakcija pripada?

Koji se pristupi najčešće koriste za objašnjavanje mogućih ishoda ovih reakcija. Pomoću jednog od tih pristupa ukratko objasnite nastajanje očekivanih produkata.

Koliko prijelaznih struktura očekujete za ovu reakciju? Po čemu se razlikuju?

*MODELIRANJE MEHANIZMA* (izvodi se na praktikumu, rezultate za svaki zadatak pišete u pripremljenu PowerPoint prezentaciju)

2. Pretpostavite geometriju prijelazne strukture za Claisenovu reakciju alil-fenil-etera u zadatku 1, nacrtajte je u GaussView-u ili sličnom programu i optimizirajte HF/3-21G razinom teorije pomoću Gaussian09.<sup>a</sup>
3. Potvrdite da je pronađena prijelazna struktura upravo ona koja odgovara predloženom mehanizmu u zadatku 1. Navedeno možete učiniti računom frekvencija na optimiziranoj geometriji i IRC računom.<sup>b</sup>
4. Prikažite energijski dijagram za nekorrigirane i korigirane energije (korekcija za energiju nulte točke, termalna korekcija i entropijski doprinosi). Komentirajte rezultate.
5. U dogovoru s asistentom dio računa provedite na serveru na višoj razini teorije B3LYP-D3/6-31G(d).<sup>c</sup> Komentirajte rezultate.
6. (dodatno) Modelirajte reakciju sa sumporom (tioeter) umjesto kisika (eter). Hoće li takva reakcija biti energijski povoljnija? Upotrijebite zaključak dijagramima. Jesu li rezultati u skladu s vašim pretpostavkama?
7. Predajte izvještaj u elektroničkom obliku.

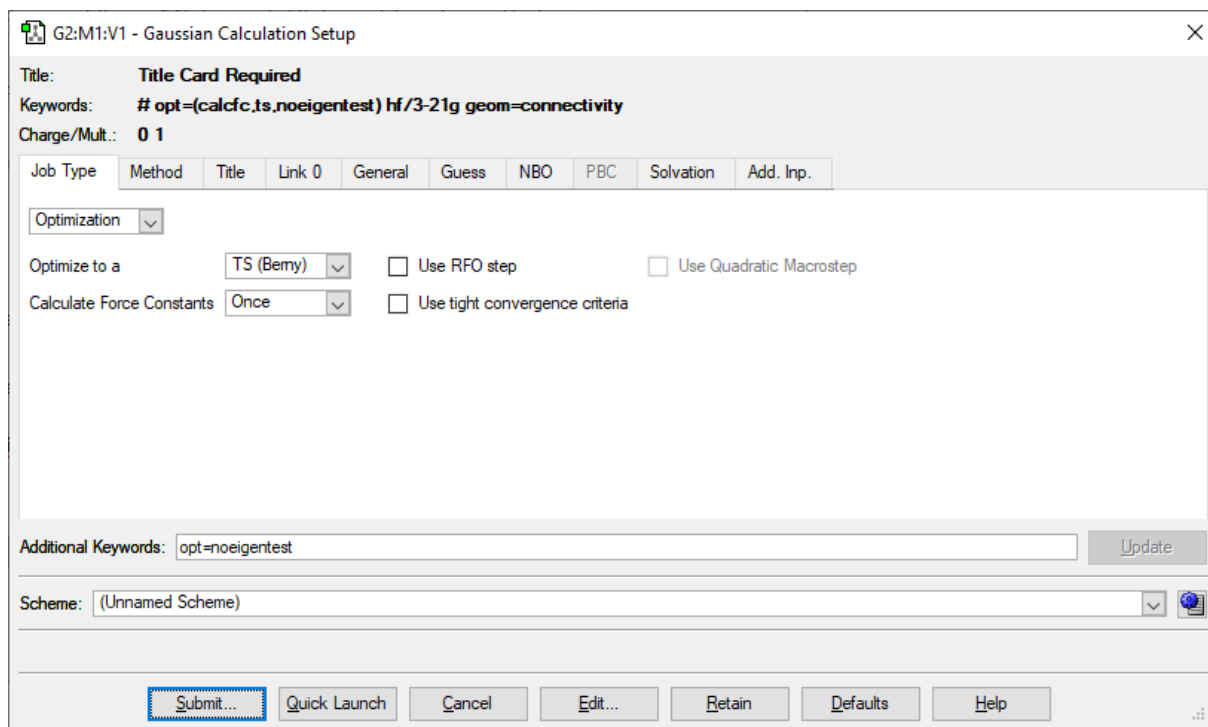
### OPĆENITE UPUTE ZA RAD:

Koristeći Gaussian09 optimizirajte pretpostavljene geometrije reaktanata i prijelaznih struktura (uz početni izračun konstanti sila). Provjerite jeste li dobili odgovarajuću prijelaznu strukturu izračunom frekvencija. Ako je struktura valjana, korištenjem IRC algoritma pratit ćete reakcijsku stazu za modeliranu reakciju. IRC (engl. Intrinsic Reaction Coordinate) metoda kreće od prijelazne strukture i slijedeći stazu najstrmijeg spusta kreće se prema pridruženim lokalnim minimumima na plohi potencijalne energije. S obzirom da se broj točaka u svakom smjeru od prijelazne strukture obično proizvoljno definira, potrebno je točke najmanje energije dalje optimizirati u lokalne minimume. Na ovakav način može se dobiti detaljan uvid u reakcijsku stazu promatrane reakcije.

### NAPOMENE:

- a) Za optimizaciju prijelaznih struktura koristite isti računski model (ne zaboravite izračun frekvencija na početku optimizacije). Koristite ključnu riječ `opt=noeigentest`.

Kako biste izbjegli greške u računima, pokušajte što točnije nacrtati početne geometrije prijelaznih struktura. Možete ih i prethodno optimizirati na nekoj nižoj razini teorije (npr. semiempirija, HF s manjim osnovnim skupom, itd.) pa onda reoptimizirati na zadanoj razini.



- b) Kako biste potvrdili ispravnost prijelazne strukture osim izračuna frekvencija, koristit ćete i IRC račun. Koristeći geometriju prijelazne strukture napravite IRC izračun u oba smjera s brojem točaka u svakom smjeru postavljenim na barem 10. Grafički prikažite rezultate (ovisnost relativne energije o reakcijskoj koordinati) ukoliko je moguće.

Ako ćete imati probleme tijekom izračuna, umjesto u oba smjera (both directions), IRC izračun možete podijeliti u dva dijela (forward, reverse) tako da se reakcijska koordinata prati zasebno za svaki smjer, ili možete smanjiti korak upisavši ključnu riječ `irc=(stepsize=5)`.

Krajnje točke IRC izračuna optimizirajte u lokalni minimum koji odgovara 'reaktantima' i 'produktima' povezanim preko nađene prijelazne strukture.

G2:M1:V1 - Gaussian Calculation Setup

Title: **Title Card Required**

Keywords: **# irc=(maxpoints=10,calcfc) hf/3-21g geom=connectivity**

Charge/Mult.: **0 1**

Job Type Method Title Link 0 General Guess NBO PBC Solvation Add. Inp.

Multilayer ONIOM Model

Method: Ground State Hartree-Fock Default Spin

Basis Set: 3-21G

Charge: 0 Spin: Singlet

Additional Keywords:  Update

Scheme: (Unnamed Scheme)

Submit... Quick Launch Cancel Edit... Retain Defaults Help

- c) Nakon preliminarnih računa na nižoj razini teorije, na računalnom serveru reoptimizirajte odabrane geometrije pomoću B3LYP/6-31G(d) računskog modela s Grimmeovom korekcijom za disperzne interakcije (zadaje se upisom ključne riječi `empiricaldispersion=gd3`). Također koristite finiju integracijsku mrežu za numeričke integracije (zadaje se upisom ključne riječi `int=ultrafine`). Bitno je da optimizacijski parametri budu jednaki tijekom svih optimizacija kako biste mogli usporediti energije.

G2:M1:V1 - Gaussian Calculation Setup

Title: **Title Card Required**

Keywords: **# opt=(calcfc,ts,noeigentest) b3lyp/6-31g(d) geom=connectivity  
empiricaldispersion=gd3 int=ultrafine**

Charge/Mult.: **0 1**

Job Type Method Title Link 0 General Guess NBO PBC Solvation Add. Inp.

Multilayer ONIOM Model

Method: Ground State DFT... Default Spin B3LYP

Basis Set: 6-31G ( d )

Charge: 0 Spin: Singlet

Use sparse matrices

Additional Keywords: opt=noeigentest empiricaldispersion=gd3 int=ultrafine Update

Scheme: (Unnamed Scheme)

Submit... Quick Launch Cancel Edit... Retain Defaults Help