Московский Государственный Университетим. М. В. Ломоносова
Биологический факультет

Отчет по циклу задач учебно-произвостенной практики: метод молекулярного моделирования

Подготовил студент
кафедры биофизики,
группы 317,
Жуков О.А.

Москва
2015 г.

1. *Оптимизация структуры молекулы метилмагния хлорида в разных базисах. Получение ИК-спектра и энергетических характеристик молекулы.*

(a) Сначала молекула CH_3MgCl была нарисована в PyMol. Координаты нарисованной молекулы были использованы для оптимизации ее структуры в программе FireFly в базисе SBKJC с псевдопотенциалом.
Тип волновой функции при оптимизации - *restricted Hartree-Fock.* Использовалась теория функцианала плотности, тип функцианала - B3LYP5. На каждой итерации интегралы волновой функции рассчитываются заново. Так же, используется метод DIIS минимизации ошибки.

Input и Output файлы соответственно: grinar_1_SBKJC.inp и grinar_1_SBKJC.log.

(b) После была проведена вторая оптимизация в валентно-расщепленном базисе 6-31*G: каждая невалентная орбиталь описывается single-zeta - волновой функцией, являющейся единичной функцией Слетера, состоящей из 6 гаусиан, - а каждая валентная - double-zeta - двумя слетеровскими функциями, первая из которых состоит из двух гаусиан, а вторая - из одной. Для описания поляризации орбиталей *s*-типа, к ним добавлены по одной орбитали *p*-типа (поляризационные функции). Используются делокализованные координаты. В остальном, параметры оптимизации схожи с приведенными выше

grinar_2_631.inp и grinar_2_631.log.

Совмещенные структуры молекулы, полученные при оптимизации в двух разных базисах представлены на рисунке 1.

(c) Затем была проведена оптимизация с учетом группы симметрии молекулы: C_{3v}: главная ось симметрии третьего порядка, а так же три плоскости симметрии, пересечение которых совпадает с главной осью.

Для оптимизации были необходимы координаты группы симметрии в декартовой системе координат молекулы, причем ось симметрии должна проходить по оси Oz, а плоскость группы симметрии - лежать с плоскостью xOz. Такое расположение группы симметрии было получено в PyMol, причем координатные оси были показаны при помощи скрипта axes.py. Декартовы координаты группы симметрии были использованы для оптимизации в

grinar_symm_aug_cc_pVDC.inp и grinar_symm_aug_cc_pVDC.log.

базисе aug-cc-pVDC: double-zeta с диффузными функциями, с поляризационными функциями для *s*- и *p*-орбиталей. Остальные параметры оптимизации совпадают с параметрами первой оптимизации.
Совмещенные структуры молекулы, полученные при оптимизации в пунктах b и c представлены на рисунке 2.

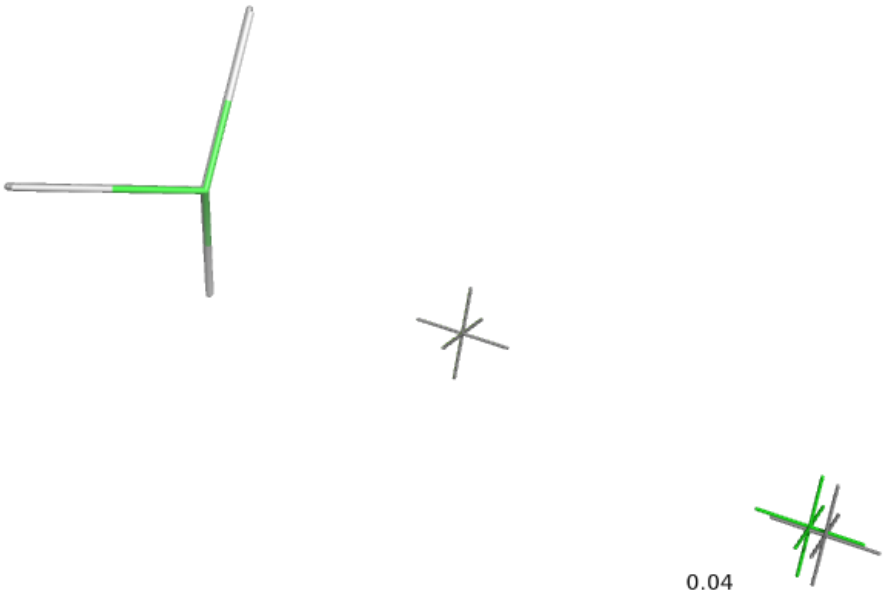


Рис. 1.
*Совмещенные пространственные структуры метилмагния хлорида, оптимизированные в базисах SBKJC (серый) и 6-31*G (раскрашена поэлементно). Изображение получено в программе PyMol. Атомы Mg и Cl представлены в виде трехмерных крестов. Атомы углерода и водорода соединены «палками» (sticks). Указано значение среднего квадрата несовпадения структур (RMS).*

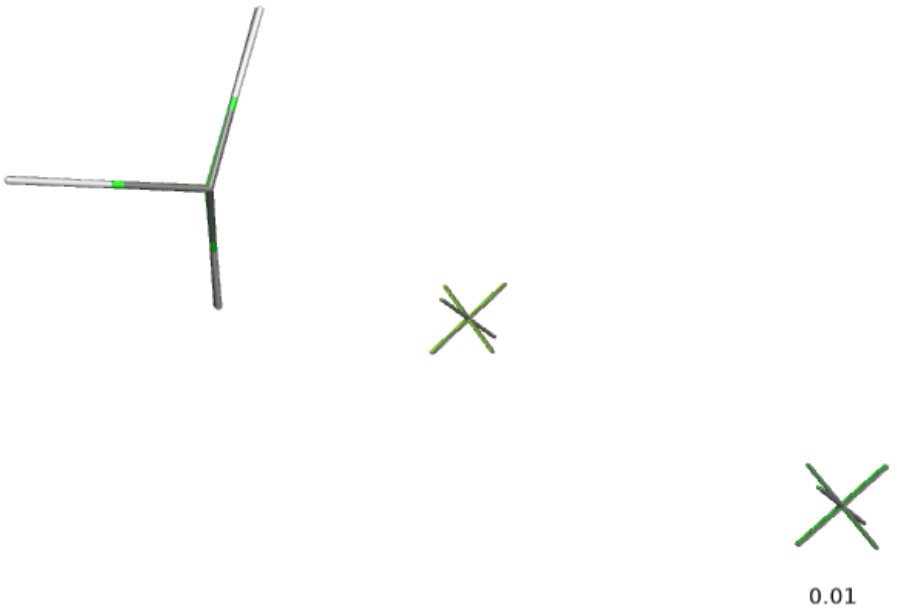


Рис. 2.
*Совмещенные пространственные структуры метилмагния хлорида, оптимизированные в базисе 6-31*G без использования группы симметрии и в базисе aug_cc_pVDC с группой симметрии C3v. Изображение получено в программе PyMol. Указано значение RMS.*

(d) В программе Molden из output файла *grinar_2_631.log* оптимизации в базисе 6-31*G была получена z-матрица. Сначала она была отредактирована: те параметры, которые должны быть одинаковы (например, длины связей C—H) были обозначены одинаковыми параметрами, а лишние параметры были стерты:

```
 c
mg    1 mgc2
cl    2 clmg3       1 clmgc3
 h    1 hc4         2 hcmg4         3 dih4
 h    1 hc4         4 hch5          2 dih5
 h    1 hc4         5 hch5          4 dih6

mgc2=       2.099280
clmg3=      2.302447
clmgc3=     179.907
hc4=        1.122063
hcmg4=      111.370
dih4=       27.097
hch5=       107.477
dih5=       122.303
dih6=      -115.432
```

Для того, чтобы расчет происходил во внутренних координатах, составлены внутренние координаты на базе z-матрицы (которые были занесены в группу $zmat в *.inp файле):

```
1, 1, 2,
1, 2, 3,
1, 1, 4,
1, 1, 5,
1, 1, 6,
2, 3, 2, 1,
2, 4, 1, 2,
2, 5, 1, 4,
2, 6, 1, 5,
3, 4, 1, 2, 3,
3, 5, 1, 4, 2,
3, 6, 1, 5, 4,
```

Проведена оптимизация в координатах z-матрицы в базисе 6-31**G с поляризационными функциями для *s*- и *p*-орбиталей.

grinar_zmat.inp и *grinar_zmat.log*

Структура молекулы, полученная при последней оптимизации и совмещенная со структурой оптимизированной по координатам группы симметрии, представлена на рисунке 3.

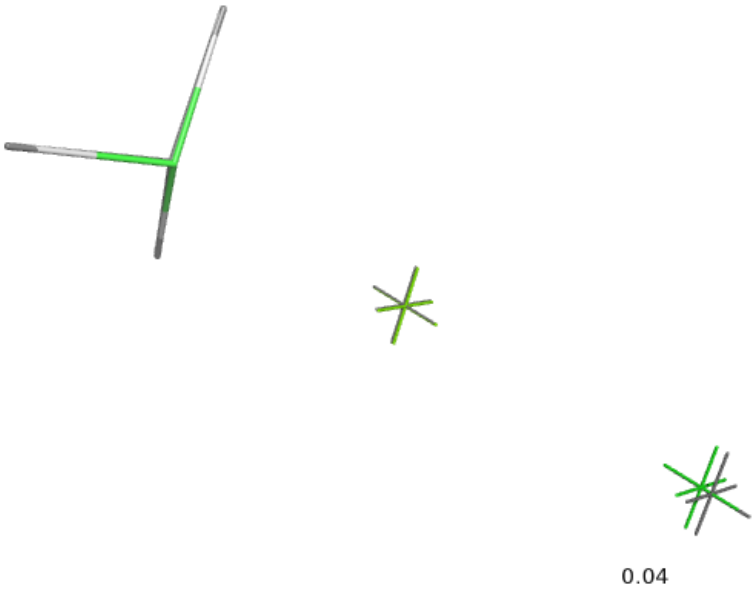


Рис. 3.
*Совмещенные пространственные структуры метилмагния хлорида, оптимизированные в базисе aug_cc_pVDC в декартовых координатах с использованием группы симметрии (серый) и в координатах z-матрицы в базисе 6-31**G (окрашена поэлементно). Изображение получено в программе PyMol. Указано значение RMS.*

(е) Расчет матрицы Гессе производился в режиме runtyp=hessian - сначала во внутренних координатах z-матрицы (приведены выше), полученной из *grinar_2_631.log* - output-файла оптимизации в базисе 6-31*G в декартовых координатах. При попытке поставить расчет в оптимизированных координатах z-матрицы, по неизвестным причинам, успешного расчета провести не получилось.

grinar_zmat_neopt_hess.inp и *grinar_zmat_neopt_hess.log*

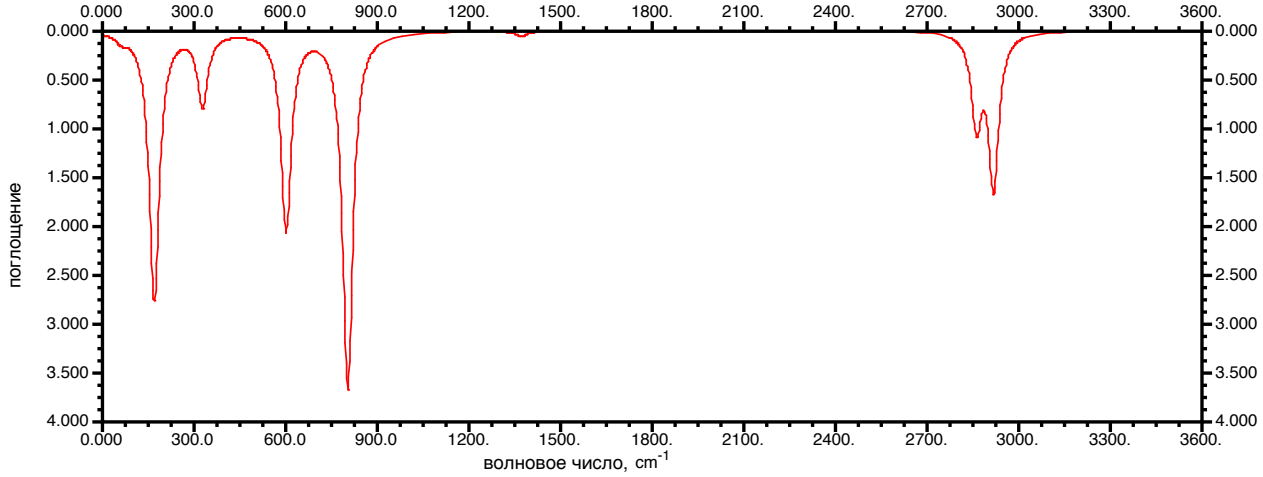
В последствии структура молекулы была повторно оптимизирована в координатах z-матрицы, и, на этот раз, был проведен расчет матрицы Гессе в оптимизированных координатах z-матрицы (в том же базисе 6-31*G).

grinar_zmat_opt_hess.inp и *grinar_zmat_opt_hess.log*

Из рассчитанных матриц Гессе были получены ИК-спектры поглощения молекулы (см. рис. 4).

Из экспериментальных данных (Salinger & Mosher, 1964) известно, что в ИК-спектре поглощения раствора метилмагния хлорида в тетрагидрофуране имеется максимум 527 см$^{-1}$ (см рис. 5). На спектрах, полученных из матрицы Гессе присутствуют максимумы 600 см$^{-1}$ (рис. 4а) и 635 см$^{-1}$ (рис. 4б). Эти полосы среди остальных (на рисунках 4а, б) наиболее близки к экспериментальной, что может говорить о том, что эти полосы относятся к колебаниям одной и той же связи. Отличия между расчетными полосами и полученной

(а)



(б)

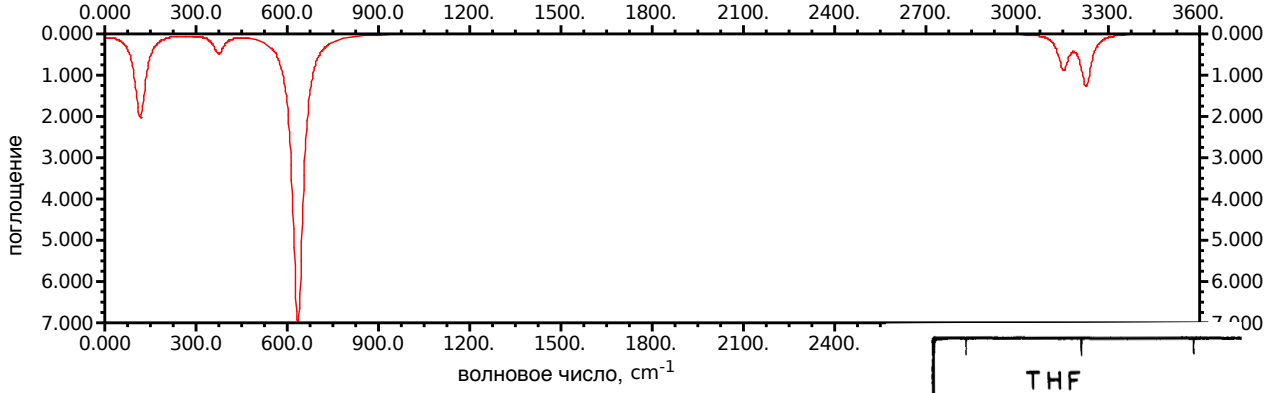
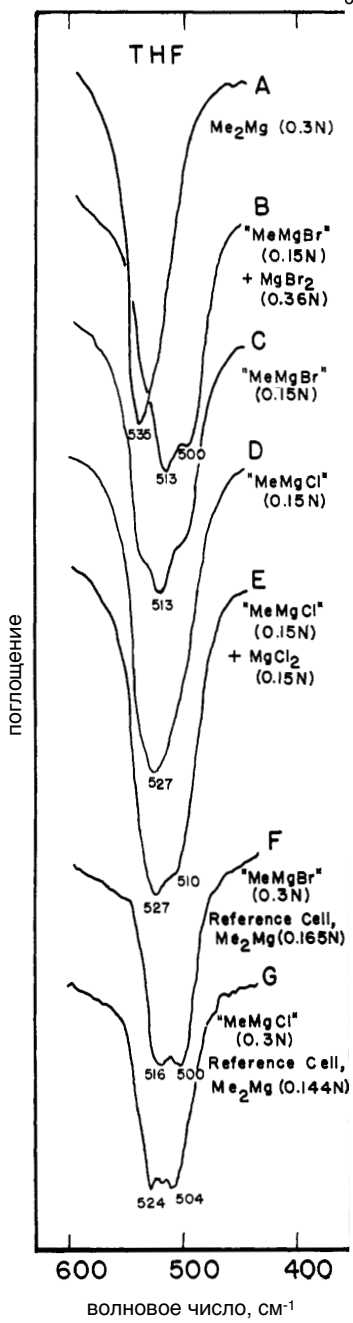


Рис. 4. *ИК-спектры метилмагния хлорида, полученные из матриц Гессе структур молекулы, оптимизированной в базисе 6-31*G (а) в декартовых координатах и (б) в координатах z-матрицы.*

Рис. 5. *Полосы поглощения в диапозоне 400-600 см$^{-1}$ ИК-спектров растворов диметилмагния, хлорида и бромида метилмагния в тетрагидрофуране (Salinger & Mosher 1964).*



экспериментально можно объяснить различиями в окружении исследуемой молекулы: в эксперименте CH_3MgCl растворен тетрагидрофуране, а в программе Firefly молекулы представлены в вакууме.

С другой стороны, пик 600 см$^{-1}$ - молекулы, оптимизированной в декартовых координатах, - ближе к экспериментальному, чем пик 635 см$^{-1}$ - молекулы, оптимизированной в координатах z-матрицы. То есть, возможно, структура молекулы, оптимизированная в декартовых координатах, белее схожа с реальной (в растворе тетрагидрофурана), чем оптимизированная в координатах z-матрицы.

Заселенность первых 19 молекулярных орбиталей: на каждой орбитали по 2 электрона.

Жесткости некоторых связей (из *grinar_zmat_opt_hess.log*) приведены в таблице 1.

Из значений зарядов атомов, приведенных в таблице 2, видно, что общий заряд на группе CH_3 равен -0.28, что соответствует представлениям о полярности связи C—Mg (Черкасов, 1997), в

соответствии которым, степень ее ионности не превышает 0.34.

Табл. 1. *Жесткости некоторых связей структуры метилмагнийхлорида, оптимизированной в базисе 6-31*G в координатах z-матрицы.*

связь	жесткость связи, кДж/моль*нм
C-Mg	1,07E+05
Mg-Cl	1,17E+05
H-Mg	3,42E+05

Табл. 2. *Заряды атомов структуры метилмагнийхлорида, оптимизированной в базисе 6-31*G в координатах z-матрицы.*

атом	атомный заряд
C	-0,64
Mg	0,67
Cl	-0,38
H	0,12
H	0,12
H	0,12

2. Расчет энергии гомо- и гетеролитического разрывов связи C—Mg.

Для того, чтобы рассчитать энергию гомолитического разрыва связи C—Mg были проведены оптимизации радикалов CH_3•, •MgCl и молекулы CH_3MgCl в базисе maug-cc-pVTZ (triple-zeta с диффузными и поляризационными функциями) с использованием группы симметрии. Таким образом были получены значения полной электронной энергии для каждого из радикалов и молекулы в целом, разница в которых и представляет собой энергию разрыва связи:

$$E_{breakage} = \left| E_{RMgCl} - E_{R\bullet} - E_{\bullet MgCl} \right|$$

Аналогичные расчеты были проведены для гетеролитического разрыва: проведена оптимизация ионов CH_3-, MgCl+ и молекулы в целом в том же базисе, с группой симметрии. Также, проведен расчет энергии гомолитического разрыва связи в молекуле CH_3MgBr в базисе aug-cc-pVTZ-DK с группой симметрии. Полученные значения энергии в единицах кДж/моль представлены в таблице 3.

Таблица 3. *Энергии исследованных молекул и их отдельных частей - радикалов или ионов, - а также, энергия разрыва связи.*

тип разрыва связи	Энергия, кДж/моль							
гомолитический	**CH**	**•MgCl**	**CH**	**$E_{breakage}$**	**CH**	**•MgBr**	**CH**	**$E_{breakage}$**
	-104570,79	-1733617,52	-1838444,33	256,02	-104569,99	-7233292,98	-7338394,13	531,16
гетеролитический	**CH**	**$^{+}$MgCl**	**CH**	**$E_{breakage}$**				
	-104579,06	-1732863,44	-1838444,33	1001,83				

Рассчитанные энергии говорят о том, что в вакууме выгоднее гомолитический разрыв, так как энергия этого процесса меньше, чем энергия гетеролитического разрыва.

*Все *.inp и *.log файлы, имеющие отношение к разрыву связи, можно найти в папке 2_grinar_breakage*

3. Расчет потенциальной энергии молекулы цАМФ при вращении вокруг связи C—N рибозы с аденином.

*output сканирования camp2_scan.log и декартовы координаты атомов молекулы при разной величине двугранного угла camp2_re_scan_movie.xyz. *.inp для оптимизации и сканирования утеряны.*

Сначала было проведено построение молекулы в PyMol. Файл с координатами *.pdb был переконвертирован программой babel в input файл для Firefly, после чего была проведена оптимизация в базисе 6-31**G (см рис. 7).

После оптимизации в Firefly было проведено сканирование потенциальной энергии путем вычисления ее при последовательном изменении двугранного угла O—C—N—C связи рибозы с аденином. На каждом шаге в 10 градусов производилась оптимизация структуры молекулы по всем атомам, кроме тех, которые были заданы в качестве изменяемого двугранного улга.

Профиль потенциальной энергии при вращении вокруг связи C—N представлен на рисунке 8. На графике присутствуют два пика, один из которых - 40° - видимо соответствует затруднению, вызванному близким расположением аденина и водорода рибозы. Второй максимум - 190° - соответствует затруднению между атомами азота аденина и кислорода рибозы. В Pymol в режиме sculpting при значении двугранного угла 190° видно, как атомы азота аденина смещаются в сторону атомов водорода рибозы.

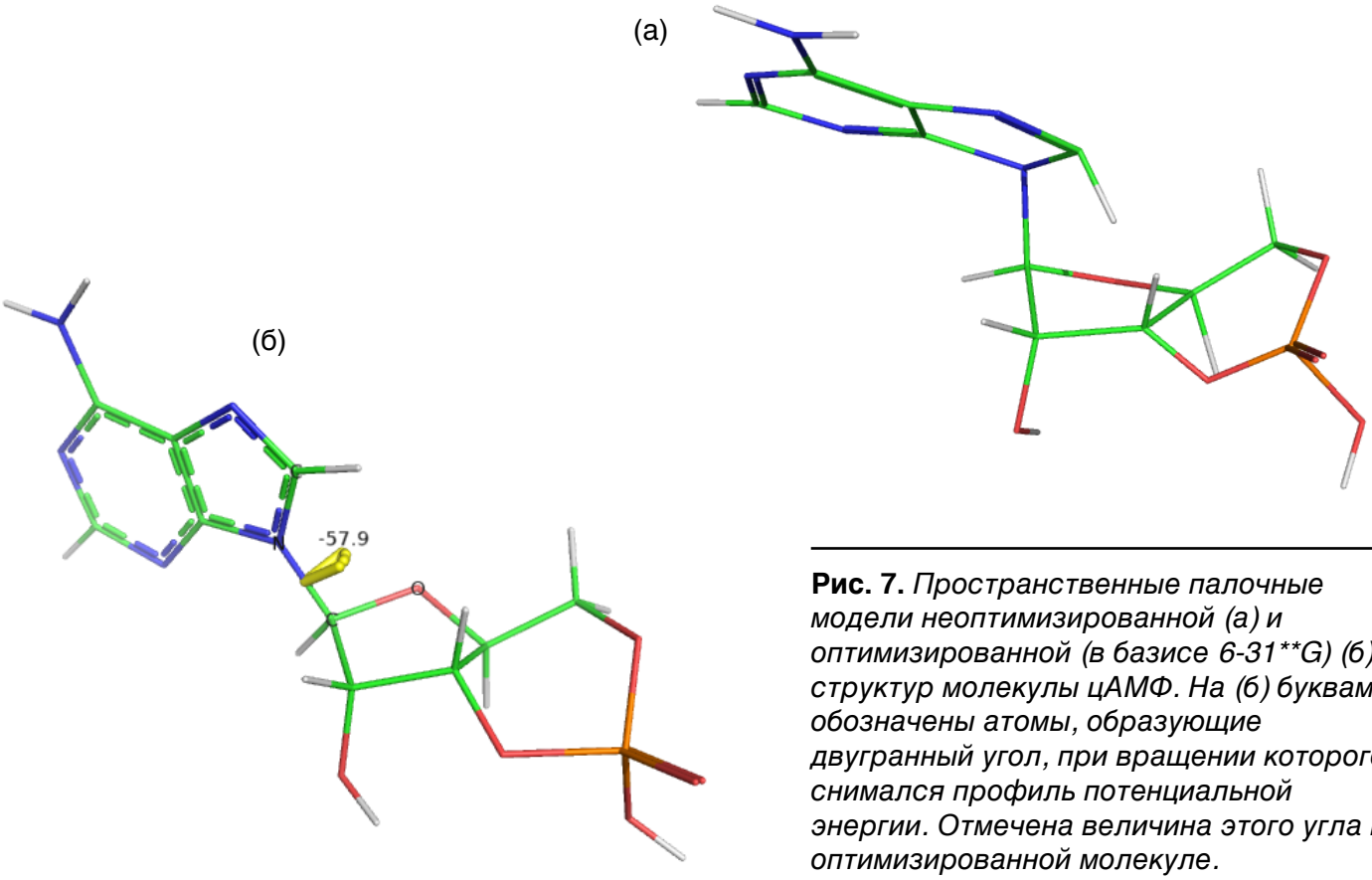


Рис. 7. *Пространственные палочные модели неоптимизированной (а) и оптимизированной (в базисе 6-31**G) (б) структур молекулы цАМФ. На (б) буквами обозначены атомы, образующие двугранный угол, при вращении которого снимался профиль потенциальной энергии. Отмечена величина этого угла в оптимизированной молекуле.*

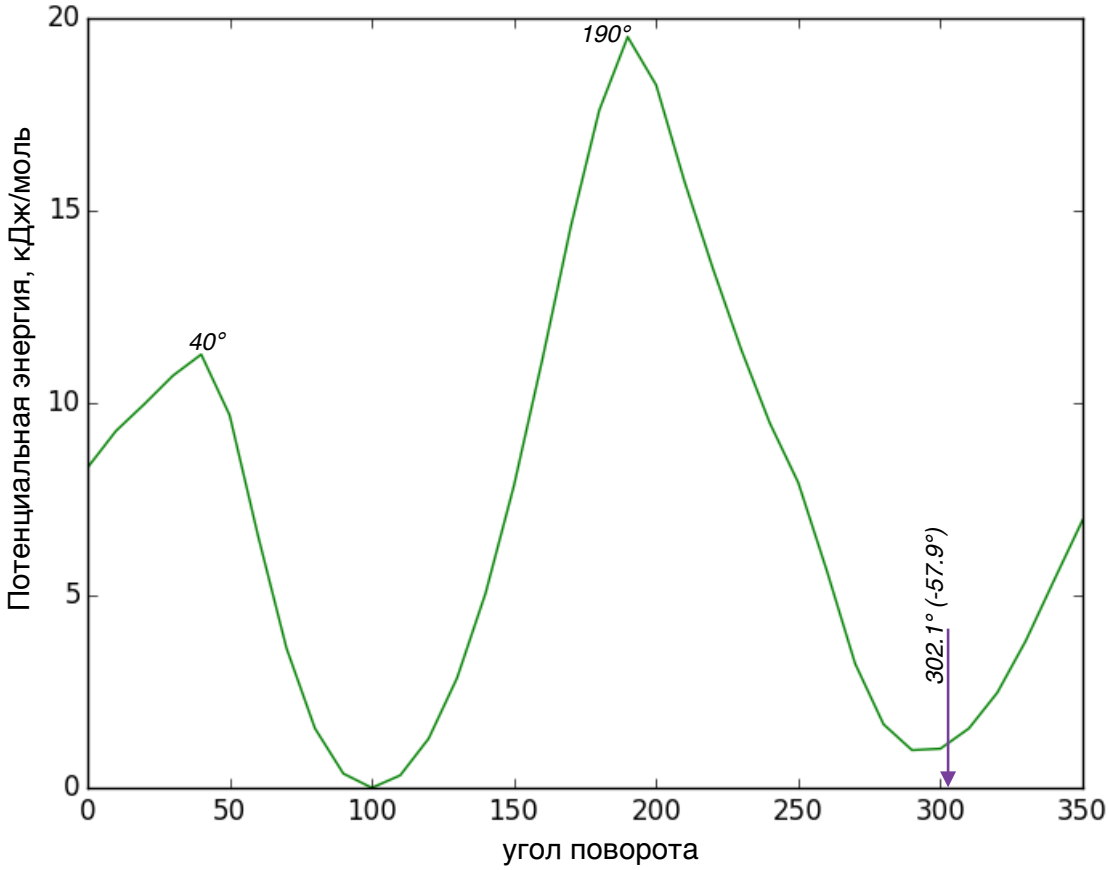
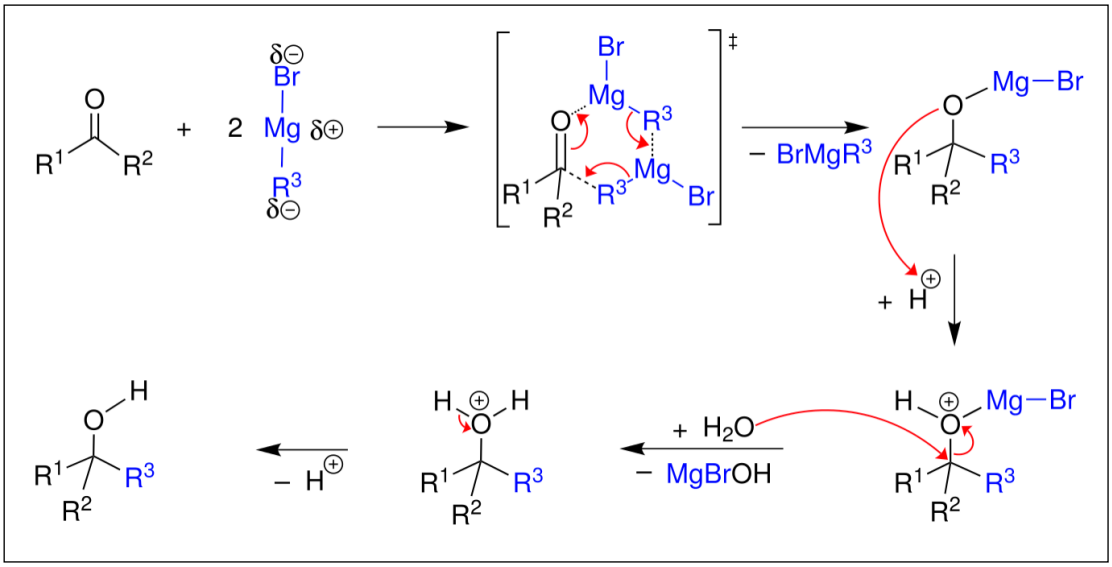


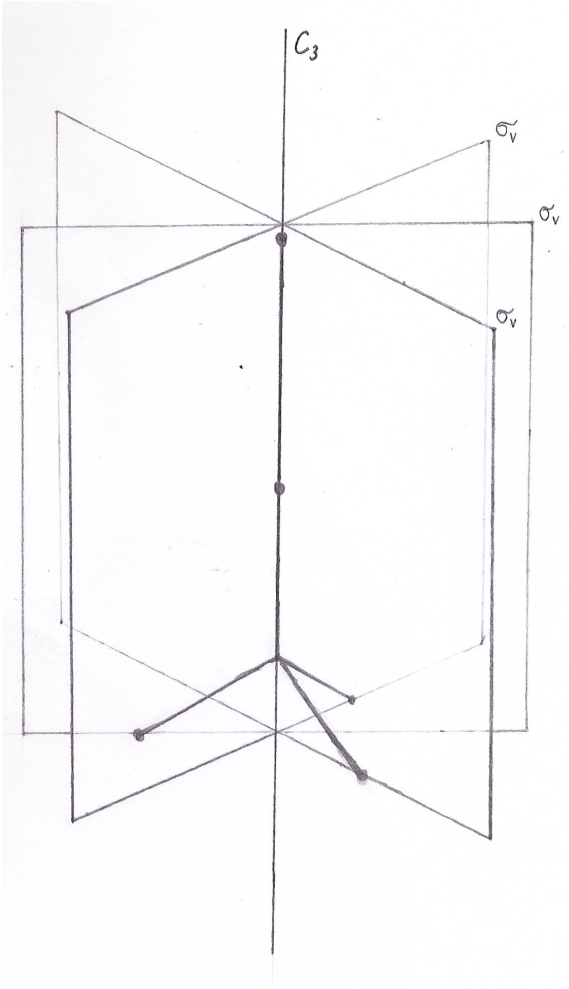
Рис. 8. *Профиль потенциальной энергии цАМФ при вращении молекулы вокруг связи C—N рибозы с аденином. Максимумы подписаны соответствующими им значениям двугранного угла. Стрелкой указано значение угла оптимизированной структуры молекулы.*

Список литературы:

1. *K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, H. Buntenschön (Hrsg.): Organische Chemie. 4. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim 2005, S. 351.*
2. *Rudolf M. Salinger & Harry S. Mosher. Infared Spectral Studies of Gringard Solutions: J. Am. Chem. Soc.,* ***1964****, 86 (9), pp 1782–1786.*
3. *В. Я. Сосновских: Реакция Гриньяра: Соровский образовательный журнал. 1999. No 6. С. 47-53.*
4. *Р. А. Черкасов: Элементоорганические соединения: Интеграция химии на современном этапе: Соросовский Образовательный Журнал. 1997. No 5. С. 30–34.*



ПР1. Механизм реакции Гриньяра на примере взаимодействия реактива Гриньяра с кетоном. *Реакция происходит по механизму нуклеофильного присоединения, причем в роли нуклеофила выступает атом углерода в группе R^3 реактива Гриньяра, имеющий частичный отрицательный заряд. В реакции участвют две молекулы реактива Гриньяра, при чем к кетону*



ПР2. *Элементы группы симметрии C_{3V} молекулы CH_3MgCl .*