

Ćwiczenie 4C

Obliczanie i interpretacja widm NMR

Celem ćwiczenia jest obliczenie i interpretacja widma ^1H i ^{13}C NMR dla wybranej struktury molekularnej. Sprowadza się to do wyznaczenia teoretycznych wartości magnetycznych stałych ekranowania i przeliczenie ich na wartości przesunięć chemicznych.

Przed przystąpieniem do zajęć wymagana jest znajomość następujących zagadnień

1. Podstawy teoretyczne spektroskopii NMR
 - 1.1. Zjawisko rezonansu magnetycznego
 - 1.2. Mechanizm ekranowania jąder atomowych
2. Skale i substancje wzorcowe stosowane w spektroskopii NMR
3. Teoretyczne wyznaczanie widm NMR –
 - 3.1. Magnetyczne stałe ekranowania
 - 3.2. Metoda GIAO

Warunkiem uzyskania zaliczenia jest przeprowadzenie obliczeń i poprawne przygotowanie sprawozdania. Należy przygotować jedno sprawozdanie z ćwiczeń 4A, 4B i 4C.

UWAGA:

Za zgodą prowadzącego sprawozdanie może być przesłane w formie elektronicznej na adres podany przez prowadzącego zajęcia

1) Instrukcja wykonania ćwiczenia

- a) Zalogować się do systemu.
- b) W bazie danych¹
 - Spectral Database for Organic Compounds, SDDBS
http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
 - Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase
<http://cccbdb.nist.gov/>

¹ Można skorzystać również z innych dostępnych źródeł literaturowych.

znaleźć eksperymentalne widmo ^1H i ^{13}C NMR analizowanego układu molekularnego. Utworzyć tabelę TAB. 6A i TAB. 6B zawierające doświadczalne wartości przesunięć chemicznych jąder wodoru i węgla.

Nr atomu H	δ_{H} [ppm]


Nr atomu C	δ_{C} [ppm]

Zwrócić szczególną uwagę na sposób numeracji atomów!

- Wejść do swojego katalogu roboczego. Utworzyć katalog 4C
Wejść do tego katalogu. Utworzyć katalog NMR.
- Uruchomić program pqsmol.
- Z menu **File** wybrać opcję **Import** i zaimportować do programu geometrię badanej cząsteczki zoptymalizowaną w bazie funkcyjnej 6-311G-dp na poziomie DFT/B3LYP (plik dft3.out z katalogu ~/4A/MOLECULE/)
- Dla zaimportowanej geometrii zoptymalizowanej na poziomie DFT/B3LYP/6-311G-dp wykonać obliczenia magnetycznych stałych ekranowania (szczegóły – poniższa tabela)

Nazwa pliku	Baza funkcyjna	Metoda
nmr_scf.pqb	6-311G-dp	HF SCF
nmr_dft.pqb	6-311G-dp	DFT/B3LYP

UWAGA! Pliki nazywać zgodnie z oznaczeniami podanymi w powyższej tabeli.

- Przeanalizować informacje zawarte w pliku wynikowym (*.out).
- Skorzystać z programu **pqsviiew** umożliwiającego wizualizację danych zawartych w pliku wynikowym (typu output)
 - wybierając z paska narzędziowego ikonę  zapoznać się teoretycznym widmem NMR (magnetyczne stałe ekranowania)
- Korzystając z plików wynikowych (*.out i *.log) odszukać obliczone wartości (teor.) magnetycznych stałych ekranowania jąder wodorowych i węglowych

badanej cząsteczki. Obliczyć wartości przesunięć chemicznych jąder wodoru i węgla na podstawie znajomości wartości σ_H i σ_C substancji wzorcowej (TMS) (patrz tabela poniżej)

Metoda ²	TMS	
	σ_H	σ_C
DFT/B3LYP/6-311G-dp	32.00522	184.45605
SCF/6-311G-dp	32.24766	194.90134

- j) Wyznaczyć błędy bezwzględne i względne wartości teoretycznych otrzymanych na poziomie HF SCF/6-311G-dp oraz na poziomie DFT/B3LYP/6-311G-dp względem wyników doświadczalnych (eksp. - patrz TAB 6A i TAB 6B). Wyniki zestawień dla każdej metody w tabeli TAB. 7A i TAB. 7B

Nazwa metody/baza	σ teor	δ teor.	δ eksp.	Błąd bezwzględny	Błąd wzgl.
H ₁					
H ₂					
...					
¹ H TMS					
C ₁					
...					
C ₂					
¹³ C TMS					

2) Opracowanie wyników obliczeń – część 4C

Warunkiem uzyskania zaliczenia z wykonanego ćwiczenia jest poprawne przygotowanie opracowania. Opracowanie (**część 4C**) powinno zawierać:

- wyjaśnienie pojęć: magnetyczny rezonans jądrowy, magnetyczna stała ekranowania
- wyjaśnienie istoty obliczeń magnetycznych stałych ekranowania metodą GIAO
- poprawnie wypełnione tabele TAB. 6A, TAB 6B i TAB. 7A, TAB. 7B wraz z komentarzem dotyczącym dokładności obliczeń przesunięć chemicznych metodą HF SCF/GIAO i DFT/GIAO

Literatura

1. Piela, *Idee chemii kwantowej*, PWN, Warszawa 2003,
2. P.W. Atkins, *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa 2001,
3. Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN, Warszawa 1998,
4. I. Kozioł *Modelowanie wpływu efektu rozpuszczalnikowego na magnetyczne stałe ekranowania azotu w cząsteczce pirydyny* – praca

² Dane dla geometrii zoptymalizowanej na poziomie DFT/B3LYP/6-311G-dp.

dyplomowa, Zakład Chemii Teoretycznej UMCS, Lublin 2010r. – załącznik 1 do instrukcji

5. E. Tomaszewska *Wpływ efektu rozpuszczalnikowego na widma ^{13}C monofluorowcopochodnych toluenu*– praca dyplomowa, Zakład Chemii Teoretycznej UMCS, Lublin 2010r – załącznik 2 do instrukcji