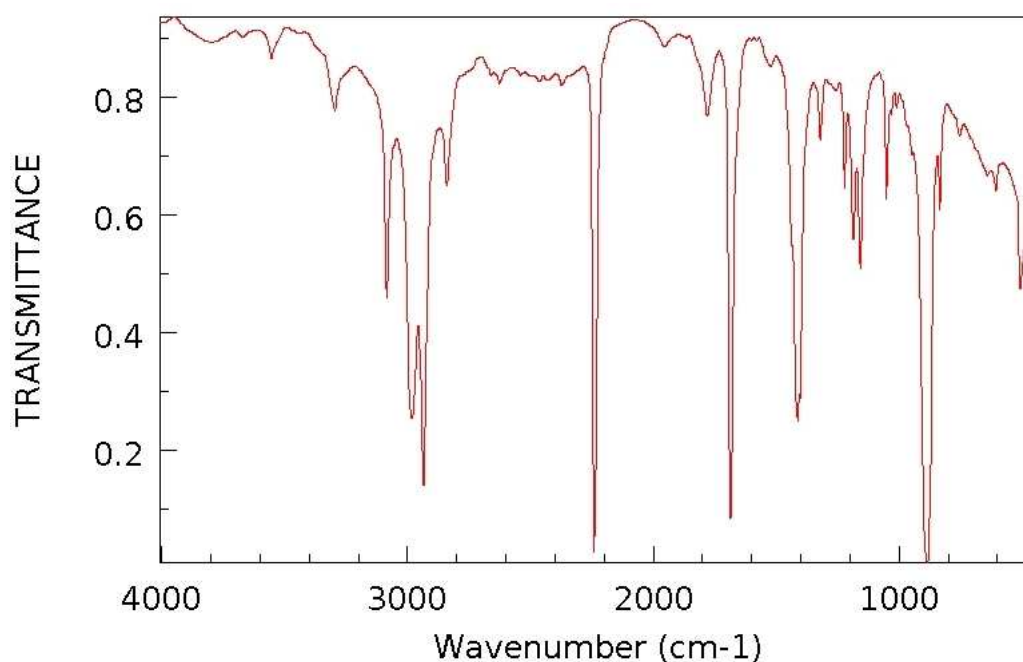


## 6. Übungsblatt: Projekt

### Aufgaben

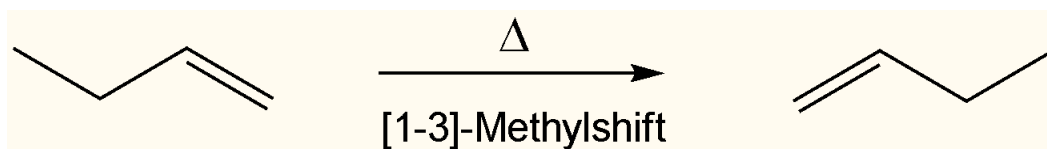
1. Ermitteln Sie mit Hilfe von *MOLPRO*, um welches Konstitutionsisomer es sich bei diesem IR-Spektrum handelt!



Zur Auswahl stehen: Anilin, o-Methylpyridin und 3-Methylencyclobutancarbonitril

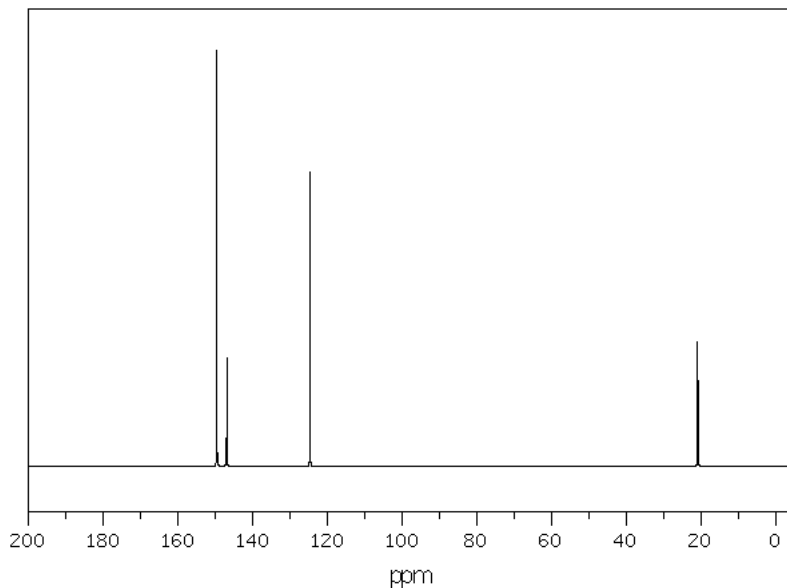
Begründen Sie Ihre Entscheidung anhand von ausgiebigen Rechnungen an allen Spezies und an einer Beschreibung der relevanten Schwingungen der unterschiedlichen Moleküle, die zur Unterscheidung genügen! Verwenden Sie auch den von Ihnen ermittelten Skalierungsfaktor aus Übungsblatt 4. Finden Sie auch passende Literaturangaben. Zur Veranschaulichung können Sie Ihre errechneten IR-Frequenzen und -Intensitäten mit Hilfe von *MOLDEN* und einem geeigneten Programm (z.B. *gnuplot* oder *EXCEL*) als simuliertes Spektrum visualisieren (siehe Tipps und Hinweise).

2. Finden Sie den Reaktionspfad und den Übergangszustand für den thermalen [1-3]-Methylshift am 1-Buten!



Findet dabei eine Inversion der wandernden Methylgruppe statt? Finden Sie in der Literatur eine vergleichbare Theoriestudie zu diesem Problem und vergleichen Sie ihre Lösung damit! Überprüfen Sie, ob Ihr gefundener Übergangszustand plausibel ist. Zeigen Sie dies anhand eines einfachen MO-Modells. Betrachten Sie hierzu auch das HOMO des Übergangszustandes. Überprüfen Sie durch eine Geometrieoptimierung, ob Sie den tatsächlichen Übergangszustand gefunden haben und beschreiben Sie auch die Art bzw. Form der imaginären Frequenz.

3. Gegeben ist folgendes  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum einer Verbindung mit der Summenformel  $\text{C}_6\text{NH}_7$ .



D(1) = 149.60 ppm (Intensität 2); D(2) = 146.93 ppm (Intensität 1); D(3) = 124.63 ppm (Intensität 2); D(4) = 20.89 ppm (Intensität 1)

Versuchen Sie anhand ihres Wissens über NMR-Spektroskopie und durch Rechnungen mit *MOLPRO* herauszufinden, um welches Molekül es sich hierbei handelt.

Zur Auswahl stehen Anilin, o-Methylpyridin, m-Methylpyridin und p-Methylpyridin. Geben Sie die berechneten  $^{13}\text{C}$  Verschiebungen im Vergleich zu experimentell bestimmten Spektren an und vergleichen Sie!

Vergleichen Sie für das zutreffende Molekül zusätzlich das experimentelle und berechnete  $^1\text{H}$ -Spektrum.

4. (a) Warum stellt man bei einer Frequenzrechnung an einem Übergangszustand exakt eine imaginäre Frequenz fest? Begründen Sie kurz.
- (b) Betrachten Sie das  $\text{CO}_2$  Molekül. Entscheiden Sie ohne Rechnung mit *MOLPRO*, welche Schwingungsfrequenzen Sie für dieses Molekül erwarten würden. Welche davon sind IR aktiv und welche Raman aktiv? Nennen Sie die Auswahlregeln, die Sie für die Beantwortung der Frage herangezogen haben.

### Tipps und Hinweise

Verwenden Sie für alle Rechnungen einen aussagekräftigen Basissatz. Geben Sie als Anhang im Protokoll auch die von Ihnen erstellten Z-Matrizen an (optimiert?!). Ebenfalls in den Anhang gehören sämtliche Frequenzen und chemischen Verschiebungen, die Sie erhalten haben. Vergessen Sie nicht, kurz eine Einleitung vor der Beantwortung der jeweiligen Aufgabe zu verfassen, in der sowohl die verwendete Methode als auch der verwendete Basissatz erwähnt werden, als auch eine kurze Wiederholung der Fragestellung. Falls Sie Literatur zitieren, nennen Sie diese auch in einer aussagekräftigen Form im Anhang.

Achten Sie besonders bei den Berechnungen der chemischen Verschiebungen darauf, dass Ihre Geometrien die Symmetrie des Moleküls sinnvoll widerspiegeln.

Sie können mit *MOLDEN* auch ein IR-Spektrum simulieren. Benutzen Sie hierzu folgenden Befehl:

```
ir_spectrum_for_molden.tcl <molpro_output> <molden_input>
```

Wichtig dabei ist, dass Sie durch *MOLPRO* schon das oben gewählte *MOLDEN* Inputfile erstellt haben.