

Piotr Chojnacki
IV rok informatyki chemicznej
piątek, godz. 11⁰⁰

Wrocław dnia 31 marca 2006 roku

Przedmiot specjalizacyjny II

**Przewidywanie geometrii równowagowych i stanu elektronowego
karbenów i ich analogów krzemowych przy użyciu metod półempirycznych
– badanie wpływu podstawnika.**

Cząsteczka	Stan elektronowy	Podstawnik X	AM1				PM3			
			długość wiązania (Å)	Kąt walencyjny (deg)	E/E względna (kcal/mol)		długość wiązania (Å)	Kąt walencyjny (deg)	E/E względna (kcal/mol)	
CH ₂	Singlet	-	1,102	110,6	-164,27	0,0	1,092	103,7	-161,90	0,0
	Tryplet	-	1,067	151,6	-197,87	-33,6	1,064	150,0	-203,48	-41,6
CHX	Singlet	F	1,12/1,29	110,6	-221,01	0,0	1,28/1,10	105,6	-206,65	0,0
	Tryplet	F	1,06/1,27	136,6	-230,92	-9,9	1,28/1,07	136,1	-22,99	183,7
	Singlet	Cl	1,10/1,64	111,1	-174,35	0,0	1,55/1,10	115,4	-168,83	0,0
	Tryplet	Cl	1,06/1,58	145,5	-195,39	-21,0	1,52/1,06	153,0	-197,94	-29,1
	Singlet	Br	1,10/1,81	113,7	-151,02	0,0	1,88/1,09	108,3	-139,78	0,0
	Tryplet	Br	1,06/1,71	156,5	-181,83	-30,8	1,79/1,06	142,3	-167,97	-28,2
	Singlet	I	1,09/2,00	115,0	-129,88	0,0	1,97/1,09	109,7	-131,54	0,0
	Tryplet	I	1,05/1,89	166,2	-165,97	-36,1	1,91/1,06	141,9	-157,70	-26,2
	Singlet	Li	1,08/1,76	179,9	-142,26	0,0	-	-	-	-
	Tryplet	Li	1,08/1,79	179,9	-182,48	-40,2	-	-	-	-
CX ₂	Singlet	F	1,31/1,31	105,9	-276,63	0,0	1,29/1,29	106,3	-257,78	0,0
	Tryplet	F	1,28/1,28	129,0	-249,04	27,6	1,29/1,29	127,2	-243,54	14,2
	Singlet	Cl	1,67/1,67	118,2	-180,46	0,0	1,59/1,59	120,1	-171,43	0,0
	Tryplet	Cl	1,58/1,58	145,6	-189,06	-8,6	1,53/1,53	152,3	-188,31	-16,9
	Singlet	Br	1,81/1,81	122,6	-134,37	0,0	1,85/1,85	98,4	-119,43	0,0
	Tryplet	Br	1,68/1,68	172,9	-167,06	-32,7	1,79/1,79	141,4	-129,30	-9,9
	Singlet	I	1,84/1,84	179,3	-100,36	0,0	1,95/1,95	97,7	-100,37	0,0
	Tryplet	I	1,87/1,87	179,9	-137,16	-36,8	1,92/1,92	180,0	-91,20	9,2
	Singlet	Li	1,77/1,77	179,9	-108,22	0,0	-	-	-	-
	Tryplet	Li	1,80-1,80	179,9	-141,29	-33,1	-	-	-	-

Cząsteczka	Stan elektronowy	Podstawnik X	AM1				PM3			
			długość wiązania (Å)	Kąt walencyjny (deg)	E/E względna (kcal/mol)		długość wiązania (Å)	Kąt walencyjny (deg)	E/E względna (kcal/mol)	
SiH ₂	Singlet	-	1,457	101,0	-144,79	0,0	1,513	94,9	-139,83	0,0
	Tryplet	-	1,444	116,5	-172,03	-27,2	1,463	122,6	-144,47	-4,6
SiHX	Singlet	F	1,46/1,60	102,4	-22,16	0,0	1,52/1,57	101,2	-216,79	0,0
	Tryplet	F	1,44/1,60	119,8	-236,22	-214,1	1,46/1,57	121,6	-207,34	9,4
	Singlet	Cl	1,45/2,02	102,5	-178,73	0,0	1,51/1,98	99,5	-177,79	0,0
	Tryplet	Cl	1,45/1,97	122,7	-199,36	-20,6	1,98/1,46	122,7	-166,83	11,0
	Singlet	Br	1,45/2,19	104,2	-156,89	0,0	1,52/1,88	101,8	-162,27	0,0
	Tryplet	Br	1,43/2,00	178,6	-156,79	0,1	1,46/1,86	179,9	-128,53	33,7
	Singlet	I	1,45/2,42	103,2	-123,81	0,0	1,50/2,46	95,3	-141,01	0,0
	Tryplet	I	1,45/2,39	131,3	-132,36	-8,6	1,50/2,74	178,9	-143,49	-2,5
	Singlet	Li	1,44/2,19	178,7	-108,83	0,0	-	-	-	-
	Tryplet	Li	1,146/2,27	109,1	-142,08	-33,3	-	-	-	-
SiX ₂	Singlet	F	1,61/1,61	97,1	-300,79	0,0	1,57/1,57	95,3	-301,08	0,0
	Tryplet	F	1,60/1,60	116,6	-300,62	0,2	1,56/1,56	115,5	-272,05	29,0
	Singlet	Cl	2,02/2,02	104,4	-213,09	0,0	2,00/2,00	101,9	-215,82	0,0
	Tryplet	Cl	1,97/1,97	125,0	-226,66	-13,6	1,97/1,97	123,3	-188,54	27,3
	Singlet	Br	2,19/2,19	109,3	-167,85	0,0	1,85/1,85	98,2	-189,31	0,0
	Tryplet	Br	2,05/2,05	131,7	-163,43	4,4	1,83/1,83	122,9	-161,63	27,7
	Singlet	I	2,26/2,26	175,7	-103,89	0,0	2,46/2,46	110,9	-141,41	0,0
	Tryplet	I	2,27/2,27	134,2	-104,29	-0,4	2,67/2,67	179,0	-142,69	-1,3
	Singlet	Li	2,16/2,16	180,0	-73,79	0,0	-	-	-	-
	Tryplet	Li	2,23/2,23	104,4	-106,74	-32,9	-	-	-	-

Wnioski:

- W większości przypadków struktury karbenów oraz ich serii analogów krzemowych wykazują budowę kątową. Wyjątkami są jedynie $\text{Cl}_2(\text{singlet})$, $\text{ClLi}_2(\text{singlet})$, oraz $\text{CHLi}(\text{singlet})$ jak i również $\text{ClLi}_2(\text{tryplet})$, $\text{Cl}_2(\text{tryplet})$, które wykazują strukturę liniową.
- Dla cząsteczek CHX, CX_2 , gdzie $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ wraz ze wzrostem promienia atomowego X wzrasta długość wiązania C–X oraz wartość kąta walencyjnego.
- Rozpatrując zmiany energii można wywnioskować, że stanem bardziej trwałym jest tryplet gdyż energia jest niższa. Tylko dla CF_2 bardziej stabilna jest struktura w stanie singletowym.
- Metoda PM3 przypomina AM1, jednak różnią się one zbiorem parametrów. Wiarygodność metod (wielkość błędów): $\text{AM1} > \text{PM3}$

Wpływ atomu centralnego na otrzymywane wyniki jest bardzo duży, wynika to ze znacznych różnic pomiędzy nimi. Metoda AM1 jak i PM3 są mniej dokładne dla związków zawierających atom Si niż atom C.