

## Komplexace anilidů s atomy bromu

## Bakalářská práce

Studijní program: Studijní obor:

Autor práce: Vedoucí práce: B3942 Nanotechnologie Nanomateriály

**Petr Myslík** Ing. Pavel Márton, Ph.D. Ústav mechatroniky a technické informatiky

Liberec 2022



#### Zadání bakalářské práce

## Komplexace anilidů s atomy bromu

Jméno a příjmení:	Petr Myslík
Osobní číslo:	M17000114
Studijní program:	B3942 Nanotechnologie
Studijní obor:	Nanomateriály
Zadávající katedra:	Ústav mechatroniky a technické informatiky
Akademický rok:	2021/2022

#### Zásady pro vypracování:

- Interakce mezi atomy bromu a chloro- /kyano-acetanilidy byly nedávno studovány z experimentálního hlediska na TUL. Účelem této práce je zopakovat kvantově mechanické výpočty publikované v [1].
- 2. Proveďte rešerši dostupných výpočetních kódů a metod [2] vhodných pro kvantově-chemické výpočty.
- 3. Konstruujte molekuly anilidů a různých konformací amidové skupiny uvažovaných v [1].
- 4. Proveďte strukturní optimalizaci a vypočtěte vibrační spektra molekul pomocí několika metod.
- 5. Studujte povahu komplexace atomu bromu s amidovou skupinou.
- 6. Pokud to je možné, vyhodnoťte EFG tensory (pro NMR experiment).
- 7. Výsledky srovnejte s [1] a sepište zprávu v požadovaném rozsahu.

Rozsah grafických prací: Rozsah pracovní zprávy: Forma zpracování práce: Jazyk práce: dle potřeby dokumentace 30–40 stran tištěná/elektronická Čeština



#### Seznam odborné literatury:

- J. Müllerová, V. Zajícová, M. Řezanka., P. Matějka, M. Čajan a I. Stibor: The complexation of anions by chloro- and cyanoacetanilides; IR, 1H-NMR and computation study, Supramolecular Chemistry 28, 249 (2016).
- [2] F. Jensen: *Introduction to Computational Chemistry,* John Wiley & Sons, 2017. ISBN 978-1-118-82599-0.

1/ /			
Vod	ALICI	nraco	•
veu	ouci	DIUCE.	
		P	

Ing. Pavel Márton, Ph.D. Ústav mechatroniky a technické informatiky

L.S.

Datum zadání práce: 12. října 2021 Předpokládaný termín odevzdání: 16. května 2022

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D. děkan doc. Ing. Josef Černohorský, Ph.D. vedoucí ústavu

V Liberci dne 12. října 2021

## Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

18. ledna 2022

Petr Myslík

### Komplexace anilidů atomy bromu

#### Abstrakt

Účelem této bakalářské práce je zopakovat DFT výpočty publikované v článku The complexation of anions by chloro- and cyanoacetanilides vydaném v časopise Supramolecular Chemistry autory Janou Müllerovou, Veronikou Zajícovou, Michalem Řezankou, Pavlem Matějkou, Michalem Čajanem a Ivanem Stiborem.

Byla provedena konstrukce konformerů molekuly N-[3,5bis(trifluoromethyl)fenyl]-2,2-dichloroacetamidu a jejich strukturní optimalizace za použití metody B3LYP a báze cc-pVDZ. U těchto struktur byla vypočtena vibrační spektra. Byla také studována jejich schopnost tvořit komplexy s bromidovým aniontem výpočtem energie komplexace.

Byla provedena rešerše různých výpočetních metod a bází. Došlo také ke zopakování strukturní optimalizace pomocí různých zkoumaných metod a bází a porovnání výsledků.

Údaje získané pomocí DFT výpočtu byly porovnány s těmi uvedenými ve zmíněném článku. Zjistilo se, že se získané výsledky shodují, což potvrzuje schopnost chloracetanilidu tvořit komplexy s bromidovým aniontem.

**Klíčová slova:** Komplexy anilidů, DFT výpočty, výpočetní metody

# Complexation of a bromine atom with anilides

#### Abstract

The goal of this thesis is to recalculate the results published in the paper "The complexation of anions by chloro- and cyanoacetanilides" published in the journal Supramolecular Chemistry by Jana Müllerová, Veronika Zajícová, Michal Řezanka, Pavel Matějka, Michal Čajan & Ivan Stibor. Conformers of N-[3,5bis(trifluoromethyl)phenyl]-2,2- dichloroace- tamide were constructed and a structural optimization was performed on them using the B3LYP method with the cc-pVDZ basis set. The vibration frequencies of these structures were then calculated. The ability of different conformers to form complexes with bromide anion was studied using energy and electric field gradient calculations.

Different computational methods and basis sets were studied and used for structural optimizations. The results obtained using different methods and basis sets were mutually compared.

The data obtained from DFT calculations were compared to the results published in the aforementioned paper. It was found that the results were successfully repeated, confirming the ability of chloroacetanilide to form stable complexes with bromide anion.

**Keywords:** anilide complexes, DFT calculation, computational chemistry methods

### Poděkování

Mé poděkování patří vedoucímu práce Ing. Pavlu Mártonovi, Ph.D. a konzultantovi Mgr. Martinu Slavíkovi, Ph.D. za jejich odbornou pomoc při zpracovávání bakalářské práce a trpělivost při komunikaci.

Tato práce vznikla za podpory projektu CERIT Scientific Cloud, reg.č.: CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_013/0001802 financovaného z EFRR.

## Obsah

	Seznam zkratek	10
1	Úvod	11
2	Programy použité k výpočtům a zpracování dat         2.1       Gaussian         2.2       Jmol         2.3       VESTA         2.4       Vim         2.5       Python	<b>12</b> 12 12 13 13 13
3	<ul> <li>Struktura studovaných molekul</li> <li>3.1 Optimalizace</li></ul>	14 14 15 17 17 17 18 18 19 19
4	Výpočetní metody4.1Metody silového pole4.2Ab initio metody4.3Semiempirické metody4.4Metody funkcionálu elektronové hustoty (DFT)4.5Vyhodnocení použitých metod4.5Vyhodnocení použitých metod5.1Příklady některých bází5.2Porovnání vybraných bází	<ul> <li>21</li> <li>21</li> <li>22</li> <li>23</li> <li>23</li> <li>24</li> <li>26</li> <li>27</li> <li>28</li> </ul>
6	Komplexace anilidu s bromidovým aniontem         6.1 Optimalizace komplexů         6.1.1 Výpočet energie komplexace	<b>30</b> 30 30

7	<b>Spektroskopická analýza</b> 7.1 Studium vibrace s imaginární frekvencí	<b>34</b> 34
8	Analýza elektrických vlastností	37
9	Závěr	38
A	Relaxované struktury molekul	39
В	EFG tenzory	45

## Seznam zkratek

AO	Atomové Orbitaly
$\mathbf{AU}$	Atomic Unit (atomová jednotka)
$\mathbf{TS}$	Transition State (přechodný stav)
PGTO	Primitive Gaussian Type Orbital (primitivní orbital Gaussova typu)
$\mathbf{EFG}$	Electric Field Gradient (gradient elektrického pole)
BSSE	Basis Set Superposion Error (Chyba superpozice báze)
$\mathbf{NMR}$	Nuclear Magnetic Resonance (nukleární magnetická rezonance)
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr
cc- $pVDZ$	correlation consistent polarized Valence Double Zeta
$\mathbf{RMS}$	Root Mean Square (kvadratický průměr)
$\mathbf{FF}$	Force Field (silové pole)
$\mathbf{DFT}$	Density Functional Theory (teorie funkcionálu hustoty)
$\mathbf{MP}$	Møller–Plesset
$\mathbf{PM}$	Parameterization Method
PES	Potential Energy Surface (povrch potenciální energie)

## 1 Úvod

Tato práce navazuje na článek The complexation of anions by chloro- and cyanoacetanilides [1], který pojednává o vazbě aniontů s neutrálním receptorem, konkrétně bromu s aromatickými amidy. Při výzkumu byly připraveny různé komplexní sloučeniny bromu s aminy, ty byly následně analyzovány pomocí IR spektroskopie a NMR titrace.

Amidy byly vytvořeny reakcí příslušného aminu s chloroacetylchloridem nebo dichloroacetylchloridem v roztoku dichloromethanu a triethylaminu. Bylo připraveno celkem 6 různých amidů: 2-chloroacetanilid (1); 2,2-dichloroacetanilid (2); 2kyanoacetanilid (3); N-[3,5-bis(trifluoromethyl)fenyl]-2-chloroacetamid (4); N-[3,5bis(trifluoromethyl)fenyl]-2,2-dichloroacetamid (5); N-[3,5-bis(trifluoromethyl)fenyl]-2-kyanoacetamid (6). Jako nejsilnější ligand se ukázala sloučenina 5 a byla tak použita jako reprezentativní příklad. Pomocí NMR titrace byly zjištěny konstanty stability pro komplexy jednotlivých sloučenin.

Schopnost sloučenin tvořit komplexy byla zkoumána také pomocí chemických výpočtů. Všechny výpočty byly provedeny metodou B3LYP za použití báze cc-PVDZ v programu Gaussian 03. Nejprve proběhlo hledání konformerů amidové skupiny schopných tvořit stabilní komplexy s bromidovým aniontem, podařilo se nalézt celkem 4 takové konformery dále označované jako a, b, c a d. Poté byla zkoumána stabilita komplexů, které tyto konformery tvoří.

Bylo zjištěno, že u všech sloučenin kromě sloučeniny 5 není schopen konformer a tvořit komplexy. Oproti tomu konformer b tvoří nejstabilnější komplexy, přestože se jedná o přechodný stav. Tyto komplexy bromu s konformerem b jsou stabilizovány třemi vodíkovými můstky, zatímco komplexy ostatních konformerů pouze dvěma. Nejvíce přispívá ke stabilitě komplexu N-H···Br. Přítomnost triflourmethylových skupin na aromatickém kruhu zvyšuje stabilitu komplexu a kyanoskupina stabilizuje komplex více než chlor. Nejstabilnějším komplexem je tím pádem komplex konformeru 6b.

V této práci byly zopakovány optimalizace jednotlivých konformerů, výpočty energií komplexace, vibračních spekter a chemických posunů. Nejprve byl vybrán software k provedení chemických výpočtů a zpracování získaných údajů (kapitola 2). Dále byla provedena rešerše těchto programů. Následně byly zkonstruovány konformery amidu 5 uvedené v původní studii (kapitola 3). Byla také provedena rešerše dostupných výpočetních metod a bází a vzájemnému porovnání jejich náročnosti a přesnosti při optimalizaci těchto molekul (kapitoly 4 a 5).

## 2 Programy použité k výpočtům a zpracování dat

Modelování kvantově chemických systémů vyžaduje specializované výpočetní programy. K tomuto účelu byl zvolen program Gaussian, protože umožňuje všechny potřebné výpočty, a byl použitý i v původní studii [1]. Kromě toho byly při této práci potřebné také programy pro úpravu a vizualizaci molekul. V tomto případě byly vybrány programy Jmol a VESTA. Některé výpočty také vyžadovaly vygenerování velkého počtu vstupních souborů a zpracování velkého množství dat. To bylo provedeno za pomoci skriptů v jazyce Python a editoru Vim. Mimo Gaussianu je veškerý použitý software k dispozici zdarma.

#### 2.1 Gaussian

Gaussian[2] je výpočetní software schopný modelovat chemické struktury pomocí celé řady metod. Toho lze využít jak k nalezení stabilních konformací a přechodných stavů molekul, tak k určení celé řady jejich chemických vlastností (energie, vibrační spektra, ...). Ke spuštění výpočtu v tomto programu je potřeba zadat vstupní soubor, který musí obsahovat:

- zvolenou výpočetní metodu a bázi
- příznaky určující typ výpočtu
- specifikaci geometrie zkoumané struktury

Vzhledem k ceně licencí bylo nutné pro přístup k programu využít služeb virtuální organizace Metacentrum, která poskytuje servery s řadou výpočetních programů pro akademické pracovníky a studenty. Pro připojení k serverům Metacentra byl použit terminál bash operačního systému Linux Ubuntu. Výpočty byly spouštěny pomocí dávkovacího skriptu. Při původní studii byla použita verze Gaussian03, tato práce využila modernější verzi Gaussian16-B.01. Potřebné informace o programu byly čerpány přímo ze stránek Gaussianu[8], z návodu Gaussian W09 Tutorial[10] a příručky Průvodce světem kvantových výpočtů[9].

#### 2.2 Jmol

Jmol[3] je open source software pro zobrazování molekul. Lze použít například ke zobrazení molekul z online databází, úpravě molekul, měření délek vazeb a vazebných úhlů a generování vstupních souborů pro Gaussian. Podporuje řadu formátů včetně formátu výstupního souboru Gaussianu. Je s ním možné pracovat pomocí grafického rozhraní nebo konzole. Hlavním zdrojem informací při práci s programem byla online dokumentace Jmol/JSmol interactive scripting documentation[11].

## 2.3 **VESTA**

Vesta[5] je krystalografický program pro vizualizaci molekul, prostorových údajů jako jsou elektronové hustoty a krystalických mřížek. Program dokáže zpracovat soubory vygenerované Gaussianem obsahující udaje o elektronové hustotě. S jeho pomocí byly vygenerovány kvalitní obrázky zkoumaných struktur i s vyznačenými elektronovými orbitaly.

## 2.4 Vim

Vim[4] je open source textový editor používaný zejména v Unixových systémech. Umožňuje pokročilé vyhledávání a nahrazování textových řetězců, což bylo výhodné při zpracování výstupních souborů. Program lze používat přímo v terminálu, takže ho bylo možné použít při vzdáleném přístupu bez grafického rozhraní. Kromě toho byl také použit při psaní skriptů. Při práci s programem byly použity informace z online návodu od Pavla Satrapy[12].

## 2.5 Python

Python[6] je programovací jazyk, jednoduchý na naučení a často používaný při výpočtech. Skripty napsané v tomto jazyce posloužily k rychlému vyhodnocení dat z výstupních souborů a vygenerování velkého počtu vstupních souborů. Pomocí skriptů a knihovny Matplotlib[7] byly také vytvořeny grafy obsažené v této práci.

## 3 Struktura studovaných molekul

Jak již bylo uvedeno v úvodu práce, molekula N-[3,5 - bis(trifluoromethyl)fenyl] - 2,2 - dichloroacetamidu má čtyři konformery schopné tvořit stabilní komplexy s aniontem bromu, které se liší orientací acetamidové skupiny. Konformery *a*, *c*, *d* jsou stabilní, konformer *b* je ve přechodném stavu. Jedním z cílů této práce je konstrukce těchto konformerů. V původní studii byly tyto konformery získány analýzou povrchu potenciální energie (PES). V našem případě to bylo podstatně jednodušší díky informacích o konformerech uvedených v článku. Stačilo pouze vytvořit jednotlivé konformery na základě těchto informací a následně je optimalizovat. Jako základní struktura byla použita molekula N-[3,5-bis(trifluoromethyl)fenyl]-2,2-dichloroacetamidu (dále jen amidu) stažená z databáze PubChem. Z ní byly v programu Jmol vytvořeny jednotlivé konformery rotací acetamidové a dichloridové skupiny. Následně byla provedena optimalizace struktur metodou B3LYP v bázi cc-PVDZ.

#### 3.1 Optimalizace

Obecně je cílem optimalizace nalézt stacionární body funkce (minima, maxima a sedlové body). U komplikovaných funkcí mnoha proměnných nesměřuje optimalizace z výchozího stavu do hledaného bodu přímo, pouze se k němu přiblíží. K získání dostatečně dobrého výsledku je funkce optimalizována opakovaně, přičemž se při se při novém kroku použije výsledek z kroku předchozího jako výchozí stav. Optimalizace se opakuje dokud není rozdíl mezi výsledkem předchozího a současného kroku dostatečně malý (je splněno kritérium konvergence).

V případě chemických výpočtů je optimalizovanou funkcí závislost energie struktury na souřadnicích atomových jader. Tuto funkci je předtím nutné sestavit za pomoci výpočetních metod (více v kapitole 4). Lokální minima této funkce pak odpovídají stabilním konformacím a sedlové body přechodným stavům.

#### 3.2 Optimalizace konformerů do lokálního minima

Výchozí struktury konformerů *a*, *c* a *d* byly optimalizovány do lokálního minima. Protože se jedná o první výpočet této práce, bylo nutné zvolit vhodné příznaky pro tento a další výpočty. Optimalizace každého konformeru byla proto provedena několikrát s různými příznaky. Následně byla vyhodnocena přesnost výsledků jednotlivých optimalizací a jejich výpočetní náročnost Při zjišťování konvergence po-



Obrázek 3.1: Konformery a až d. Obrázek převzat z [1].

	Opt	Opt=Tight	Opt=VeryTight
Maximální síla (AU)	0.00045	0.000015	0.000002
RMS síly (AU)	0.0003	0.00001	0.000001
Maximální velikost kroku (AU)	0.0018	0.00006	0.000006
RMS velikosti kroku (AU)	0.0012	0.00004	0.000004

Tabulka 3.1: Mezní hodnoty konvergence v závislosti na použitém příznaku. Hodnoty získány z výstupního souboru Gaussianu

suzuje Gaussian vypočítané síly působící na atomy a posunutí atomů při posledním kroku (nejvyšší hodnota a kvadratický průměr pro všechny atomy). Tyto hodnoty je možné upravit pomocí příznaku Opt=Loose, Tight, VeryTight, … Přísnější krité-rium konvergence by mělo vést k výsledku bližšímu skutečnému minimu. Toho je ale dosaženo za cenu zvýšení počtu kroků optimalizace. Při optimalizaci konformerů do lokálního minima byla použita celkem 3 různá kritéria konvergence, mezní hodnoty pro tato kriteria jsou uvedeny v tabulce 3.1.

Pomocí příznaků je také možné upravit náročnost a přesnost použité výpočetní metody (více v kapitole 4), například změnou přesnosti dvouelektronových integrálů. Ty přestavují nejnáročnější část výpočtu pro řadu metod včetně B3LYP. Proto bylo kromě kritéria konvergence měněno také rozlišení integrační mřížky.

#### 3.2.1 Konformer a

Jedná se o nejstabilnější ze všech konformerů. Podle článku [1] str. 253 má úhel H4-N1-C9-O1 u tohoto konformeru činit 180° stejně jako úhel N1-C9-C10-H5. Jako výchozí byla použita modifikovaná struktura z databáze PubChem, úhly H4-N1-C9-O1 a N1-C9-C10-H5 byly nastaveny na očekávané hodnoty. Byla proveden optimalizace do minima, které představuje globální minimum (neboli základní stav této molekuly).

Optimalizace tohoto konformeru proběhla bez větších problémů. Jak je vidět z tabulky 3.2, úhly se blíží očekávaným i bez specifikace přesnější optimalizace. Při zvýšení přesnosti numerické integrace dostaneme úhly velmi blízké očekávaným.



Obrázek 3.2: Konformer a Přehledový obrázek konformeru a s názvy atomů. Číslovací konvence je dodržovaná v celém textu. Obrázek vytvořen v programu Vesta [5].

Příznaky	E (eV)	HNCO (°)	NCCH (°)	Kroky	Čas (s)
Opt	-55338,03558	178,81	175,16	38	2513
Opt=Tight	-55338,03558	178,81	175,17	42	2607
Opt=VeryTight	-55338,03558	178,81	175,17	46	3166
Opt Int=UltraFine	-55338,03491	179,89	179,74	15	1613
Opt Int=SuperFine	-55338,03504	179,93	179,91	21	3129

Tabulka 3.2: Energie a struktura konformer<br/>uaoptimalizovaného různými způsoby.

Příznaky	E (eV)	HNCO (°)	NCCH (°)	Kroky	$\tilde{C}as$ (s)
Opt	-55337,66095	6,59	16,59	24	2020
Opt=Tight	-55337,66095	6,58	16,54	29	2058
Opt=VeryTight	-55337,66095	6,58	16,54	33	2246
Opt Int=UltraFine	-55337,66040	6,62	16,15	27	2894
Opt Int=SuperFine	-55337,66037	6,62	16,16	27	4509

Tabulka 3.3: Energie a struktura konformer<br/>u $\,c$ optimalizované různými způsoby.

Příznaky	E (eV)	HNCO (°)	NCCH (°)	Kroky	$\check{C}as$ (s)
Opt	-55337,66110	6,19	164,08	32	3059
Opt=Tight	-55337,66110	6,18	164,08	35	2522
Opt=VeryTight	-55337,66110	6,19	164,08	42	2969
Opt Int=UltraFine	-55337,66033	6,16	164,24	31	3812
Opt Int=SuperFine	-55337,66038	6,15	164,25	31	6443

Tabulka 3.4: Energie a struktura konformer<br/>udoptimalizované různými způsoby.

#### 3.2.2 Konformer b

Konformer b není možné optimalizovat do lokálního minima, protože se na rozdíl od ostatních konformerů jedná o přechodný stav. Jeho optimalizací se budeme zabývat později v 3.3.

#### 3.2.3 Konformer c

Tento konformer je stabilní stav stejně jako konformer *a*, ale nikoliv základní stav. Podle článku [1] str. 253 má úhel H4-N1-C9-O1 u tohoto konformeru činit 0° stejně jako úhel N1-C9-C10-H5. Jako výchozí byla použita modifikovaná struktura z databáze PubChem, úhly H4-N1-C9-O1 a N1-C9-C10-H5 byly nastaveny na očekávané hodnoty. Byla proveden optimalizace do lokálního minima.

Také tato optimalizace vedla do požadované konformace bez větších problémů. Trvala déle a byla výpočetně náročnější než optimalizace konformeru *a*. Úhly optimalizovaného konformeru se značně lišily od původních bez ohledu na použité příznaky.

#### 3.2.4 Konformer d

Tento konformer je také stabilní stav, méně stabilní než konformer *a.* Podle článku [1] str. 253 má úhel H4-N1-C9-O1 u tohoto konformeru činit 0°, úhel N1-C9-C10-H5 má činit 180°. Jako výchozí byla použita modifikovaná struktura z databáze PubChem, úhly H4-N1-C9-O1 a N1-C9-C10-H5 byly nastaveny na očekávané hodnoty. Byla provedena optimalizace do lokálního minima.

I u tohoto konformeru optimalizace snadno došla k požadované struktuře. Proces trval nejdéle a byl výpočetně nejnáročnější. Podobně jako u konformeru c se konečné úhly značně lišily od původních.

Příznaky	E [eV]	HNCO [°]	NCCH [°]	Kroky	$\tilde{C}as [s]$
Opt=(TS, CalcFC)	-55337,84074	179,95	0,03	4	1342

Tabulka 3.5: Energie a struktura konformace b optimalizované různými způsoby.

#### 3.2.5 Vyhodnocení použitých příznaků

Z výsledků je vidět, že zmenšení kritéria konvergence vedlo ke značnému zvýšení časové náročnosti výpočtu a přitom mělo zanedbatelný vliv na konečnou energii a konformaci. Oproti tomu zvýšení přesnosti dvouelektronových integrálů vedlo ve všech případech k přiblížení se očekávané konformaci. Použití příznaku Int=SuperFine ale přineslo jen nepatrné zlepšení oproti příznaku Int=UltraFine za cenu výrazného nárůstu časové náročnosti. Z těchto důvodů budou při dalších výpočtech použity příznaky Opt Int=UltraFine a konformace a až d získané za použití těchto příznaků budou použity jako výchozí struktury pro další výpočty, není-li uvedeno jinak.

# 3.3 Optimalizace konformeru *b* do přechodného stavu

Jeden z hledaných konformerů, konformer *b* se nachází v přechodném stavu, nikoli ve stabilním stavu [1], s. 3, Tab. 5. Přechodný stav označuje strukturu při přechodu z jednoho stabilního konformeru do druhého, konkrétně strukturu s nejvyšší energií na spojnici mezi dvěma stabilními konformery. Hledání přechodného stavu je možné optimalizací očekávané struktury do sedlového bodu. U takové optimalizace ale není jasné, zda tam bude skutečně směřovat. To nastane pouze v případě, když je výchozí struktura dostatečně blízká hledanému stavu. Další možností je při optimalizaci použít struktury počátečního a konečného stavu, mezi kterými se nachází hledaný přechodný stav. Tento postup lze i zkombinovat a použít strukturu očekávanou, počáteční i konečnou.

K optimalizaci konformeru b došlo pouze prvním zmíněným způsobem. V článku [1] bohužel není uvedeno mezi jakým počátečním a konečným stavem se konformer b nachází, takže další způsoby hledání přechodného stavu nemohly být provedeny. V prvním případě byla nejprve optimalizovaná struktura z databáze PubChem, úhel H4-N1-C9-O1 byl nastaven na 180° a úhel N1-C9-C10-H5 na 0°. Tato struktura ale nebyla dostatečně blízko přechodnému stavu, takže optimalizace neproběhla. Proto byl jako výchozí struktura použit optimalizovaný konformer a, úhly byly nastaveny stejně jako v předchozím případě.

Z výsledků v tabulce 3.5 vidíme, že již optimalizace očekávané struktury přinesla velmi přesný výsledek, vyžadovala ale počáteční strukturu velmi blízko konečnému stavu. Z času výpočtu a počtu kroků optimalizace je vidět, že výpočet byl méně náročný a optimalizace mnohem kratší než u stabilních konformerů. I to je s největší pravděpodobností následkem toho, že výchozí struktura byla tak blízko hledané.

Konformer	E (eV)	E (eV) (Müllerová)	Rozdíl (eV)
a	0,0	0,0	0,0
b	0,81236	0,81023	0,00213
С	1,56670	1,57337	0,00667
d	1,56700	1,56691	0,00009

Tabulka 3.6: Srovnání získaných relativních energií vzhledem ke konformeru a s údaji ve článku [1], str. 253 tab. 2, energie převedeny z kJ/mol na eV (1 eV = 23,06 kJ/mol).

# 3.4 Srovnání energií získaných konformerů s údaji ve článku [1]

Hodnoty energií konformerů b, c a d získané s použitím nejvhodnějších příznaků (Opt Int=UltraFine) byly přepočítány na relativní energie vzhledem ke konformeru a (energeticky nejvýhodnějšímu konformeru). Tyto hodnoty byly porovnány s údaji uvedenými v článku [1](tab. 2) převedenými z kJ/mol na eV.

Vzhledem k tomu, že energie jsou uvedeny vzhledem ke konformeru a, není u tohoto konformeru žádný rozdíl oproti původním údajům. U konformeru d je rozdíl nejmenší, řádově  $10^{-6}$  eV, o něco větší je u konformeru b, řádově  $10^{-5}$  eV. Největší rozdíl je u konformeru c, řádově  $10^{-4}$  eV. Vzhledem k tomu, že byla při obou výpočtech metoda a báze shodná, jsou nejpravděpodobnější příčinou rozdílů různé příznaky. U této práce bylo vyzkoušeno použití pouhých dvou příznaků, počet příznaků, které mají vliv na výsledky výpočtů je ale mnohem vyšší.[8] I to je ale přijatelný výsledek.

Stejně jako z původních údajů, je z údajů v této práci vidět, že nejstabilnějším konformerem je a. Konformery c a d jsou méně stabilní, c nepatrně stabilnější než d. Konformer b v přechodném stavu je pak energeticky přibližně mezi konformery a a c. Můžeme tedy říci, že se podařilo dosáhnout obdobných výsledků jako ve výchozím článku.

### 3.5 Závislost energie molekuly na orientaci amidové skupiny

Jak již bylo zmíněno, energie molekuly je funkcí polohy jednotlivých atomů. Tato funkce má pro n-atomovou molekulu 3n-6 proměnných, takže pro vetší molekuly je prakticky nemožné ji vizualizovat. Pro zjednodušení je ale možné fixovat hodnotu některých proměnných a zkoumat závislost energie pouze na zbylých hodnotách.

Ze značného rozdílu energie mezi konformery a a d a velmi malým rozdílem mezi c a d lze usuzovat, že na celkovou energii molekuly chloracetanilidu má významný vliv natočení amidové skupiny. Proto byla provedena analýza závislosti energie na orientaci skupiny (úhlu H4-N1-C9-O1). Jako výchozí struktura byla použita opti-



Obrázek 3.3: Graf závislosti energie molekuly anilidu na orientaci amidové skupiny. E(a) je energie optimalizovaného konformeru a, E(d) energie optimalizovaného konformeru d.

malizovaná struktura konformeru *a.* Za použití příznaku Scan byl proveden výpočet energie pro různé hodnoty zvolené proměnné, jednalo se pouze o výpočet energie uvedené struktury, nikoliv optimalizaci. Byl proveden výpočet energie pro úhel -180° až 170° po 10°. V oblasti -80° až 80°, kde docházelo ke větším změnám energie v závislosti na úhlu, byl proveden výpočet pro úhly po 2.5°.

Závislost energie na úhlu je vykreslena v obrázku 3.3. Nejnižší energii má molekula při úhlu -180°, který odpovídá konformeru *a*. Při tomto úhlu je amidová skupina co nejdále od benzenového jádra, dochází k nejmenšímu odpuzování. Při úhlu -32.5° je jeden z atomů chloru na amidové skupině natočený k benzenovému jádru, energie dosahuje lokálního maxima. Absolutní maximum nastává při úhlu 32.5°, kdy se k benzenovému jádru nejvíce přiblíží druhý atom chloru. Lokální minimum nastává při úhlu 7.5°, který přibližně odpovídá konformeru *d* (jeho energie je pro srovnání uvedena do grafu). Výrazný rozdíl je způsobený tím, že struktura, jejíž energie je v grafu, není optimalizovaná. U této struktury je úhel NCCH 180°, zatímco u optimalizované struktury činí 164,24°.

Z průběhu grafu vyplývá, že konformer d je stejně jako a stabilní. Rozdíl lokálního minima oproti maximu činí přes 10 eV. To, že existují pouze dvě minima, ukazuje, že rotací okolo vazby N1-C9 získáme pouze dva stabilní konformery, a a d, se kterými pracujeme.

## 4 Výpočetní metody

Aby bylo možné hledat existující chemické struktury a zjišťovat jejich vlastnosti bez provádění experimentů, je nutné modelovat tyto struktury pomocí výpočetních metod. Je prakticky nemožné vytvořit model zcela odpovídající realitě, různé metody proto zanedbávají některé jevy a používají aproximace k získání přibližného popisu systému. Odlišné metody pak fungují různě dobře pro různé druhy struktur a liší se také ve výpočetní náročnosti. Při provádění chemických výpočtů je nutné zvolit vhodnou metodu na základě druhu a velikosti zkoumaného systému. Tato práce využívá DFT metodu B3LYP, protože se jedná o metodu použitou ve studii, na kterou navazuje.

#### 4.1 Metody silového pole

Metody silového pole nepočítají s jednotlivými elektrony, ale s explicitně definovanými chemickými vazbami a nevazebnými interakcemi. Někdy se také označují jako molekulová mechanika, protože počítají pouze s klasickou mechanikou, nikoli Schrödingerovou rovnicí. Atomová jádra jsou totiž dostatečně těžká na to, aby bylo možné jejich kvantovou povahu zanedbat. Energie molekuly je pak funkcí délek chemických vazeb a nevazebných interakcí, vazebných úhlů a torzních úhlů (4.1).

$$E = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} \tag{4.1}$$

Je možné počítat energie interakce mezi libovolnou dvojicí atomů nebo pro zjednodušení energii méně významných interakcí zanedbat.

Nejjednodušší aproximací energie vazeb a vazebných úhlů představuje **harmonický potenciál**, kde je energie přímo úměrná druhé mocnině výchylky z rovnovážné polohy. Existují i přesnější aproximace využívající polynom vyššího stupně. Tato aproximace funguje pro energii vazeb pouze pokud se délka vazby blíží rovnovážné poloze. Při větší vzdálenosti atomů od sebe ale není použitelná, protože nepředpokládá rozpad vazeb. Proto je pro některé interakce nutné použít přesnější aproximace jako Lennard Jonesův potenciál.

Pro výpočet energie vazby pomocí potenciálů je nutné znát jeden nebo více koeficientů (v závislosti na použitém potenciálu) pro každou možnou dvojici atomů. Tyto koeficienty je možné získat experimentálně nebo pomocí jiných výpočetních metod. Různé FF metody rozlišují různé druhy atomů. Jeden prvek se může dále dělit na více druhů v závislosti na hybridizaci a chemickém prostředí. Program Gaussian využívá silová pole Amber force field, Dreiding force field a Universal force field.

#### 4.2 Ab initio metody

Oproti metodám silového pole ab initio metody počítají s jednotlivými elektrony. Kvůli malé hmotnosti elektronů již nelze zanedbat kvantové jevy a při výpočtu energie je nutné využít Schrödingerovu rovnici.

$$\hat{\mathbf{H}}\Psi = E\Psi \tag{4.2}$$

Jedná se o diferenciální rovnici, kde  $\Psi$  je vlnová funkce celého systému, Ĥ operátor energie systému a E hodnota energie. Cílem ab initio metod je nalezení této vlnové funkce. Při hledání řešení pro skutečné struktury ale existuje problém - pro jakoukoli strukturu složitější než atom vodíku již neexistuje obecné analytické řešení. Tento problém známý již z klasické fyziky označujeme jako problém tří těles. K nalezení použitelného řešení je proto nutné použít řadu aproximací.

**Oppenheimerova aproximace** říká, že pohyb elektronů a jader můžeme řešit odděleně. To je možné díky tomu, že jádra jsou mnohem těžší než elektrony a pohybují se mnohem menší rychlostí. Při výpočtu je pak možné pracovat s elektronovou vlnovou fukncí a použít souřadnice jader jako parametry. Tuto aproximaci je možné použít v naprosté většině případů, takže ji využívají téměř všechny abinitio metody. Protože elektronová vlnová funkce musí být antisymetrická, musíme ji hledat ve formě Slaterova determinantu, který je složený z molekulových orbitalů jednotlivých elektronů.

**Fockaova aproximace** představuje to, že počítáme pouze s průměrnou interakcí mezi elektrony. Díky tomu můžeme použít Hartree-Fockovu rovnici pro jednotlivé elektrony.

$$\hat{\mathbf{F}}_i \phi_i = \epsilon_i \phi_i \tag{4.3}$$

 $\hat{F}$  je operátor energie molekulového orbitalu nazývaný Fockův operátor. Ten v sobě zahrnuje kinetickou energii elektronu, energii interakce elektronu s jádrem a energii interakce elektronu se všemi ostatními elektrony. K sestavení operátoru interakce s ostatními elektrony je ale potřebné znát jejich molekulové orbitaly (na jejichž výpočet potřebujeme znát Fockův operátor). K nalezení molekulových orbitalů se proto použije variační princip - čím menší je energie vlnové funkce, tím bližší je správné vlnové funkci.

Hledání jednotlivých orbitalů za pomoci variačního počtu vyžaduje řešení soustavy integro-diferenciálních Fockových rovnic. Tomu se ale lze vyhnout dalším zjednodušením, kdy molekulové orbitaly uvažujeme jako lineární kombinaci **atomových orbitalů konečné báze**. Ab initio metody tak využívají kromě základů kvantové mechaniky také bázi atomových orbitalů pro atomy modelované struktury (více v kapitole 5).

$$\phi_i = \sum_j^{Mbaze} c_{ij} \chi_j \tag{4.4}$$

Namísto molekulových orbitalů tudíž hledáme koeficienty  $c_{ij}$ . Místo soustavy integro-diferenciálních rovnic pak stačí vyřešit soustavu algebraických Roothano-

vých rovnic. Při hledání vhodných molekulových orbitalů se používá metoda samosouhlasného pole (SCF).

- 1. Nejprve jsou odhadnuty koeficienty  $c_{ij}$  a sestaveny molekulové orbitaly.
- 2. Díky znalosti molekulových orbitalů jsou sestaveny jednoelektronové hamiltoniány pro každý elektron.
- 3. Díky hamiltoniánům jsou vypočteny nové koeficienty.
- 4. Proces se opakuje, přičemž nově získané koeficienty jsou použity jako výchozí. Celková energie elektronů by měla být nižší než při předchozím kroku.

Není zaručeno, že energie skutečně klesne a SCF bude konvergovat. Protože se při hledání molekulových orbitalů využívá variační princip, bude energie systému získaná touto metodou vždy vyšší než skutečná.

Metoda, která používá právě tento postup, se nazývá Hartree-Fockova. Existují také ab initio metody, které počítají s elektronovou korelací, ta je u HF metody zanedbána při Fockově aproximaci. Mezi tyto metody patří např. Møllerova–Plessetova poruchová metoda (MPn).

Ab initio metody sice nepotřebují žádné parametry kromě bází atomových orbitalů, ale výpočetní náročnost je oproti metodám silového pole mnohem vyšší. Nejnáročnější na celém procesu je výpočet interakcí mezi dvěma elektrony (tzv. dvouelektronové integrály).

#### 4.3 Semiempirické metody

Semiempirické metody představují jakýsi kompromis mezi metodami silového pole a ab initio. U těchto metod se také počítá s elektrony, dvouelektronové integrály jsou ale nahrazeny parametry.

- Metoda CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) nahrazuje všechny dvouelektronové integrály
- Metoda INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) nahrazuje pouze integrály, kde je alespoň jeden orbital z jiného atomu než ty ostatní.

Stejně jako u metod silového pole lze parametry získat experimentálně nebo vypočítat pomcí ab initio metod. Program Gaussian nabízí semiempirické metody Austin Model (AMn) a Parametric Model (PMn).

#### 4.4 Metody funkcionálu elektronové hustoty (DFT)

DFT metody pracují podobně jako ab-initio metody s kvantovým systémem. Vlnová funkce je ale nahrazena elektronovou hustotou.

DFT metody vycházejí z Hohenberg-Kohnových teorémů. **První Hohenberg-Kohnův teorém** říká, že energie systému je funkcionálem elektronové hustoty. Elektronová hustota má oproti vlnové funkci tu výhodu, že je vždy funkcí pouze tří prostorových souřadnic. Podle **druhého Hohenberg-Kohnova teorému** je správná

Konformer	E (eV)	$E_{rel}$ (eV)	Kroky	$\check{C}as$ (s)
a	-15,33315	0	31	45
С	-15,14877	0,18437	24	23
d	-15,20891	0,12424	58	50

Tabulka 4.1: Energie konformerů vypočtené pomocí metody PM6, doba trvání výpočtů a počet kroků optimalizace

hustota taková, při které má systém nejnižší možnou energii. Stejně jako molekulové orbitaly lze tak získat elektronovou hustotu pomocí variačního počtu.

Problém spočívá v tom, že funkcionál elektronové hustoty neznáme. Výpočet kinetické energie pouze z elektronové hustoty je velmi nepřesný, pro lepší výsledek je nutné použít Kohnovu-Shamovu rovnici, která zahrnuje molekulové orbitaly. Funkcionál energie je možné zapsat jako součet funkcionálů kinetické a potenciální energie. Výpočet kinetické energie pouze z elektronové hustoty je ale nepřesný je nutné se vrátit k elektronovým orbitalům.

$$E_{kin} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \int \phi_i \Delta_i \phi_i d\mathbf{r}_i$$
(4.5)

DFT metody tak stejně jako ab-initio metody potřebují bázi AO.

Kohn-Shamovy rovnice ale neumožňují vypočítat výměně korelační energii. K tomu je nutné použít další další funkcionál.

- Aproximace lokální hustoty (LDA) vychází z modelu homogenního elektronového plynu, kde je elektronová hustota všude přibližně stejná.
- Generalized Gradient Approximation (GGA) na rozdíl od LDA využívá navíc gradient elektronové hustoty  $\Delta \rho$ .
- Hybridní funkcionály počítají část energie výměnné interakce pomocí výše zmíněných aproximací a část pomocí metody HF. Například metoda B3LYP, s pomocí které byla provedena většina výpočtů v této práci, má metoda HF podíl při výpočtu výměnné energie 20%.

V současnosti jsou DFT metody nejčastěji používaným druhem metod. Jejich náročnost totiž nepřevyšuje náročnost HF metody, ale poskytují přesnější výsledky. Program Gaussian nabízí celou řadu DFT metod.

#### 4.5 Vyhodnocení použitých metod

Při dosavadních výpočtech byla použita metoda B3LYP. Pro srovnání byla ale provedena strukturní optimalizace konformerů a až d dalšími metodami. Konkrétně ab-initio metodou MP2 a semiempirickou metodou PM6.

Konformer	E (eV)	$E_{rel}$ (eV)	Kroky	$\operatorname{\check{C}as}(s)$
a	-55147,87142	0	14	15824
b	-55147,67536	0,19606	5	80808
С	-55147,48543	$0,\!38599$	16	17201
d	-55147,47653	0,39490	26	18588

Tabulka 4.2: Energie konformerů vypočtené pomocí metody MP2, doba trvání výpočtů a počet kroků optimalizace

Optimalizace metodou PM6 přinesla značně odlišné výsledky oproti metodě B3LYP. Výpočty ale proběhly mnohonásobně rychleji. Menší přesnost a rychlejší výpočet se daly očekávat, protože PM6 je semiempirická metoda. Absolutní hodnoty energií vypočítané touto metodou se zcela lišily od těch získaných metodou B3LYP a MP2.

Metoda MP2 přinesla o něco méně přesné výsledky než B3LYP. Výpočty trvaly mnohem déle, což se dalo předpokládat, vzhledem k tomu, že MP2 je ab-initio metoda, která počítá s elektronovou korelací. Z výsledků je vidět že DFT metody poskytují lepší výsledky než ab-initio a přitom jsou méně časově náročné, jak již bylo zmíněno dříve. Absolutní hodnoty energií vypočtené touto metodou byly řádově nižší než ty vypočtené metodou B3LYP, přibližně o 190 eV.

Tyto výsledky ukazují, že DFT metoda B3LYP je vhodná optimalizaci zkoumané struktury a dalším výpočtům. Poskytuje přesnější výsledky než PM6 a je rychlejší než MP2. Značně odlišné hodnoty relativních energií ukazují že nelze porovnávat energie získané různými metodami, všechny výpočty musejí být provedeny stejnou metodou.

## 5 Báze atomových orbitalů

Jak již bylo řečeno v kapitole 4, vyžadují jak ab initio tak DFT bázi atomových orbitalů ke konstrukci molekulových orbitalů. Energie takového molekulového orbitalu (MO) je vždy vyšší než energie skutečného. Čím nižší energie je, tím více se aproximace blíží skutečnosti. Báze s velkým počtem atomových orbitalů (funkcí) dokáže molekulový orbital lépe aproximovat. Náročnost výpočtu ale roste zpravidla se čtvrtou mocninou počtu funkcí [16](s. 192).

Existují dva základní druhy atomových orbitalů, orbitaly Slaterova typu (STO) 5.1 a orbitaly Gaussova typu (GTO) 5.2.

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\phi) = NY_l, m(\theta,\phi)r^{n-1}e^{-\zeta r}$$
(5.1)

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\phi) = NY_{l,m}(\theta,\phi)r^{2n-n-l}e^{-\zeta r^2}$$
(5.2)

GTO umožňují snazší výpočet dvouelektronových integrálů, ale jsou méně přesné (k dosažení stejné přesnosti je potřeba asi třikrát více GTO než STO). V praxi se proto používají aproximace STO získané lineární kombinací většího počtu primitivních orbitalů Gaussova typu (PGTO).

$$S_G = \sum_{j=1}^n C_j e^{-\alpha_j r^2}$$
(5.3)

 $\alpha_j$  jsou exponenty PGTO a  $C_j$  jejich koeficienty v lineární kombinaci. Tyto hodnoty musí být předem definovány pro každý orbital každého atomu, který báze popisuje. V některých případech má více PGTO stejný exponent, pouze jiné koeficienty. V tabulce 5.1 můžete vidět ukázku exponentů a koeficientů jedné použité báze.

Kombinace velkého počtu PGTO se využívá zejména při popisu nevalenčních orbitalů, které mají velký vliv na energii molekuly. Tyto orbitaly jsou u atomů stejného prvku přibližně stejné bez ohledu na okolní prostředí [16] (s. 200). Oproti tomu se u valenčních orbitalů vyplatí použít k jejich popisu více orbitalů tvořených menším počtem PGTO. To umožňuje vyšší flexibilitu při modelování interakcí s ostatními

Exponent	Koeficient $s$ orbitalu	Koeficient $p$ orbitalu
0,0071616837	0,1543289673	
0,0013045096	0,5353281423	
0,0353051216	0,4446345422	
0,0294124936	-0,9996722919	0,1559162750
0,6834830964	0,3995128261	0,6076837186
0,2222899159	0,7001154689	0,3919573931

Tabulka 5.1: Báze STO-3G atomu C. Obsahuje exponenty a koeficienty PGTO pro orbitaly 1s, 2s a 1p. PGTO orbitalů 2s a 1p mají schodné exponenty. Zdroj: Basis set exchange [14]

atomy. Báze, které přidávají další valenční orbitaly, označujeme jako double zeta (zdvojené valenční orbitaly), triple zeta (ztrojené valenční orbitaly), atd. Některé báze navíc přidávají další orbitaly s vyšším vedlejším kvantovým číslem než nejvyšší obsazený orbital pro popis polarizace valenčních orbitalů, např. p orbital u atomů první řady.

## 5.1 Příklady některých bází

Při dosavadních výpočtech byla použita báze cc-pVDZ (*correlation consistent polarized Valence Double Zeta*). Pro srovnání byl ale konformer *a* optimalizován i za použití jiných bází vhodných pro výpočet energie, konkrétně STO-3G, 3-21G, 6-31G a cc-pVTZ. V tabulce 5.2 jsou uvedeny orbitaly, které použité báze využívají k popisu elektronů atomu v závislosti na tom, v jaké řadě periodické tabulky se příslušný prvek nachází. Zkoumaná molekula chloracetanilidu je tvořena 5 atomy první řady, 18 atomy druhé řady a 2 atomy třetí řady. Srovnání použitých bází najdete v tabulce 5.3.

- Báze STO-3G je takzvaná minimální báze. To znamená, že má jen tolik atomových orbitalů, kolik je potřeba k umístění všech elektronů v atomu. Jedná se o aproximaci orbitalů Slaterova typu získaných lineární kombinací tří PGTO. Existují i báze, kde je k aproximaci STO použito více PGTO (STO-4G, STO-5G, ...), ty ale nejsou o moc přesnější.
- Báze 3-21G je takzvaná split valence báze [16] (s. 203), což znamená, že má dvakrát více valenčních orbitalů než minimální báze. Jeden z nich je kombinací dvou PGTO, druhý je tvořen jen jediným. Nevalenční orbitaly jsou tvořeny kombinací tří PGTO. Tato báze má stejný počet PGTO jako STO-3G, lineární kombinace těchto orbitalů ale mohou být mnohem flexibilnější [16] (s. 203).
- Báze 6-31G je také split valence báze, ale jeden z dvojice valenčních orbitalů je tvořen lineární kombinací tří PGTO namísto dvou a nevalenční orbitaly jsou lineární kombinací šesti PGTO. Počet funkcí báze je tudíž stejný jako u 3-21G, tyto funkce jsou ale přesnější.

Báze	(H-He)		(Li-Ne)		(Na-Ar)	
	Orbitaly	PGTO	Orbitaly	PGTO	Orbitaly	PGTO
STO-3G	1s	3s	2s1p	6s3p	3s2p	9s6p
3-21G	2s	3s	3s2p	6s3p	4s3p	9s6p
6-31G	2s	4s	3s2p	10s4p	4s3p	16s10p
cc-pVDZ	2s1p	4s1p	3s2p1d	9s4p1d	4s3p1d	12s8p1d
cc-pVTZ	3s2p1d	5s2p1d	4s3p2d1f	10s5p2d1f	5s4p2d1f	15s9p2d1f

Tabulka 5.2: Přehled orbitalů použitých bází využívané pro elementy z různých řádků periodické soustavy prvků. Zdroj: Basis set exchange[14].

Báze	$E_{rel}$ (eV)	$\Delta E_{ac} \; (eV)$	Počet funkcí	PGTO	Kroky	$\tilde{C}as$ (s)
STO-3G	701,1365	0,3434	113	339	37	510
3-21G	298,6046	0,4452	198	339	9	168
6-31G	22,3077	0,4275	198	508	12	269
cc-pVDZ	10,5828	0,3745	313	771	17	1341
cc-pVTZ	0,0	0,3545	678	1209	44	32695

Tabulka 5.3: Srovnání přesnosti výpočtů a jejich náročnosti v závislosti na zvolené bázi. Srovnána relativní energie konformeru a vzhledem k jeho energii v nejlepší bázi (cc-pVTZ) a konformeru c vzhledem ke konformeru a ve stejné bázi

- Báze cc-pVDZ má také dvakrát více valenčních orbitalů než minimální báze (proto valence double zeta), ale kromě toho i polarizační orbitaly (p orbital pro prvky 1. řady, d orbital pro prvky 2. řady, atd), které umožňují modelovat polarizaci molekulových orbitalů.
- Báze cc-pVTZ má třikrát více valenčních orbitalů než minimální báze (proto valence triple zeta) a větší počet polarizačních orbitalů. Existují i valence quadruple zeta báze a valence quintuple zeta báze, ale simulace zkoumané struktury by s použitím těchto bází trvaly příliš dlouho.

### 5.2 Porovnání vybraných bází

U vybraných bází byla posuzována přesnost a náročnost výpočtu energie zkoumané molekuly (konkrétně konformeru a) vzhledem k bázi cc-pVDZ. Konkrétně byly pro porovnání vybrány báze STO-3G, 3-21G, 6-31G a cc-pVTZ. Do tabulky 5.3 byly uvedeny relativní energie konečných struktur vzhledem k energii získané optimalizací s nejpřesnější bází (cc-pVTZ), celkový počet funkcí bází použitých k popisu struktury, počet PGTO a doba trvání výpočtu. Optimalizován byl spolu s konformerem a i konformer c, v tabulce jsou uvedeny také rozdíly energie těchto konformerů získané za použití různých bází (energie uvedená ve výchozím článku získaná v bázi cc-pVDZ činí přibližně 0,3760 eV).

I přesto, že báze STO-3G měla nejméně orbitalů, trval výpočet déle než za použití báze 3-21G nebo 6-31G. Pravděpodobně kvůli tomu, že s méně přesným popisem

energie byla samotná optimalizace náročnější, což je vidět z většího počtu kroků nutných ke konvergenci. Báze cc-pVTZ přinesla další zlepšení, ale za cenu značného zvýšení časové náročnosti výpočtu (což lze očekávat vzhledem k nárůstu počtu funkcí báze). Byl spočítán celkový počet orbitalů orbitaly a PGTO použitých bází a hodnoty byly srovnány s údaji uvedenými v tabulce 5.3. Počet bázových funkcí pro atom každé řady periodické tabulky byl vynásoben počtem těchto atomů ve zkoumané molekule.

Výpočet očekávaného počtu orbitalů a PGTO pro jednotlivé báze STO-3G:

$$\begin{split} &113 = 5 \cdot 1(1 \times s) + 18 \cdot 5(2 \times s, 1 \times p) + 2 \cdot 9(3 \times s, 2 \times p) \\ &339 = 5 \cdot 3(3 \times s) + 18 \cdot 15(6 \times s, 3 \times p) + 2 \cdot 27(9 \times s, 6 \times p) \\ &3-21G: \\ &198 = 5 \cdot 2(2 \times s) + 18 \cdot 9(3 \times s, 2 \times p) + 2 \cdot 13(4 \times s, 3 \times p) \\ &339 = 5 \cdot 3(3 \times s) + 18 \cdot 15(6 \times s, 3 \times p) + 2 \cdot 27(9 \times s, 6 \times p) \\ &6-31G: \\ &198 = 5 \cdot 2(2 \times s) + 18 \cdot 9(3 \times s, 2 \times p) + 2 \cdot 13(4 \times s, 3 \times p) \\ &508 = 5 \cdot 4(4 \times s) + 18 \cdot 22(10 \times s, 4 \times p) + 2 \cdot 46(16 \times s, 10 \times p) \\ &cc-pVDZ: \\ &313 = 5 \cdot 5(2 \times s, 1 \times p) + 18 \cdot 14(3 \times s, 2 \times p, 1 \times d) + 2 \cdot 18(4 \times s, 3 \times p, 1 \times d) \\ &cc-pVTZ: \\ &678 = 5 \cdot 14(3 \times s, 2 \times p, 1 \times d) + 18 \cdot 30(4 \times s, 3 \times p, 2 \times d, 1 \times f) + 2 \cdot 34(5 \times s, 4 \times p, 2 \times d, 1 \times f) \end{split}$$

U bází cc-pVDZ a cc-pVTZ již není možné snadno určit počet PGTO potřebných k popisu systému. Jinak se počet bázových funkcí a primitivních orbitalů uvedený ve výstupních souborech se shodoval s očekávanými.

Rozdíly oproti nejpřesnější použité bázi jsou i u přesných bází v desítkách elektronvoltů, u méně přesných bází dokonce ve stovkách. Z toho je zřejmé, že pokud chceme porovnávat energie různých struktur, je nutné provádět všechny výpočty ve stejné bázi.

## 6 Komplexace anilidu s bromidovým aniontem

Jak již bylo řečeno, článek [1] se zabýval schopností molekuly acetanilidu tvořit komplexy s bromidovým aniontem. To, zda bude komplexní struktura stabilní, je možné opět posoudit porovnáním energie zkoumané struktury a energie samostatných komponentů. Rozdíl těchto energií označujeme jako **energii komplexace**.

Aby byla struktura stabilní, musí být energie záporná. Při vzniku komplexní struktury dochází také k deformaci jednotlivých komponentů. Míru deformace je možné posoudit výpočtem rozdílu energie komponentu před komplexací a po komplexaci (bez zbytku komplexu).

#### 6.1 Optimalizace komplexů

Byla provedena strukturní optimalizace jednotlivých konformerů chloracetanilidu s bromidovým aniontem. Jako výchozí struktury byly použité konformery a až d po strukturní optimalizaci. K nim byl přidán bromidový aniont přibližně do polohy, ve které se nachází v komplexech uvedených v článku (podle obrázku 6.1). Výsledky byly zaznamenány do tabulky 6.1.

#### 6.1.1 Výpočet energie komplexace

**Energie deformace** 6.1 představuje rozdíl energie molekuly anilidu v původní konformaci a energie anilidu v konformaci, jakou má molekula v komplexu s bromido-



Obrázek 6.1: Komplexy a až d s vyznačenou polohou bromidového ani<br/>ontu. Obrázek převzat z [1].



Obrázek 6.2: Optimalizovaný komplex konformeru a s bromidovým aniontem, vyznačený nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO)

Komplex	E (AU)	r(Br-H2) (Å)	r(Br-H4) (Å)	Kroky	$\check{C}as$ (s)
a	-4607,90578	2,541445	2,2376387	58	2547
b	-4607,91853	2,946354	2,1682982	42	2032
С	-4607,89367	2,71	2,15	40	4402
d	-4607,89134	2,7215204	2,1548915	72	7079

Tabulka 6.1: Energie a struktura komplexů acetanilidu s bromidovým ani<br/>ontem.

Komplex	$E_{rel}$ (eV)	$E_{def}$ (eV)	$E_{int}$ (eV)	$E_{int2}$ (eV)
a	0,34722	0.0	-1,44877	-1,44877
b	0	0.08528	-1,99015	-1,79598
c	$0,\!67648$	0.15382	-1,49408	-1,11950
d	0,73996	0.16111	-1,43061	-1,05603
a	0,34732	0.13802	-1,21325	-1,21325
b	0	0.08457	-1,75475	-1,56058
С	0,63696	0.17345	-1,29813	-0,92362
d	0,70094	0.16338	-1,23422	-0,85963
a	0.35212	0.13836	-1.21001	-1.21001
b	0	0.08472	-1.75239	-1.55874
С	0.68161	0.15910	-1.29297	-0.91693
d	0.74749	0.17065	-1.22483	-0.85033

Tabulka 6.2: Porovnání energií komplexů s Müllerovou [1]. V horní části tabulka jak vyšla nám bez counterpoise korekce, uprostřed s counterpoise korekcí, ve spodní části tabulka převzata z Reference [1]

•

vým aniontem. Energie bromidového aniontu v tomto případě není důležitá. Jeho konformace se nezmění, protože je to jediný atom.

$$E_{def} = E(anilid) - E(anilid)_{komplex}$$
(6.1)

**Energie komplexace** představuje energii uvolněnou při vzniku komplexu molekuly anilidu s bromidovým aniontem. Pro výpočet energie komplexace byla od energie komplexu odečtena energie jeho komponentů před komplexací. Energie samotného bromidového aniontu byla také vypočtena v programu Gaussian, činí 70048,08603 eV.

$$E_{int} = E(komplex) - E(anilid) - E(Br)$$
(6.2)

V článku [1] je také uvedena energie komplexace vzhledem k energeticky nejvýhodnějšímu konformeru (konformeru a).

$$E_{int2} = E(komplex) - E(anilid a) - E(Br)$$
(6.3)

Vypočtené energie jsou uvedeny v tabulce 6.2, v horní části. Z tabulky je jasně vidět, že energie komplexace je u komplexu konformeru b výrazně nižší než u ostatních. To ukazuje, že tento komplex je ze všech nejstabilnější, což se očekávalo. U

hodnot energií komplexace jsou ale viditelné značné rozdíly oproti údajům z výchozího článku. Příčinou těchto nepřesností může být tzv. chyba superpozice báze (BSSE) [19]. K této chybě dochází při výpočtu energie pro struktury složené z více molekul spojených nevazebnými interakcemi. Jednu z možností jak zpřesnit výpočet je counterpoise korekce, která aproximuje velikost BSSE a upraví hodnotu energie. Při provádění counterpoise korekce je nejprve vypočtena energie každého komponentu komplexu samostatně ve vlastní bázi. Poté je opět vypočtena energie každého komponentu komplexu, ale nyní za použití báze celého komplexu. Velikost chyby je pak aproximována jako rozdíl těchto energií.

Pro získání opravené hodnoty byl výpočet zopakován, tentokrát za použití příznaku Counterpoise=2 a v zadání bylo specifikováno do jaké části komplexu patří jaké atomy. Hodnoty energií získaných s použitím counterpoise korekce jsou uvedeny v tabulce 6.2 ve střední části. Většina vypočtených energií je přesnější než v předchozím případě a od očekávaných hodnot se liší řádově v tisícinách elektronvoltu. Z toho lze usuzovat, že při výpočtech, na které práce navazuje, byla také použita korekce BSSE. U  $E_{rel}$  a  $E_{def}$  komplexů c a d jsou ale rozdíly řádově vyšší, dokonce vyšší než při výpočtu bez counterpoise korekce.

## 7 Spektroskopická analýza

Jedním z cílů této bakalářské práce je výpočet vibračního spektra molekul chloracetanilidu. Proto byla nejprve provedena vibrační analýza u samotné molekuly bez komplexu s bromidovým aniontem. K tomu byly použity struktury získané při předchozí optimalizaci. Výsledkem výpočtu vibračních spekter v Gaussianu jsou

- vibrační frekvence
- relativní intenzity
- atomové výchylky (eigenvektory)

jednotlivých módů pro každý konformer.

Celkově očekáváme 3N vibračních módů, kde N je počet atomů v dané molekule. Data ke srovnání nejsou k dispozici, v článku byly uvedeny pouze spektroskopické údaje o komplexu. Výsledná spektra jsou vidět na obrázku 7.1.

Stojí za zmínku, že u konformeru b je jedna frekvence imaginární (ve výsledku z Gaussianu uvedena jako záporná). Imaginární frekvence znamená, že při vibraci atomů v určitém směru dochází zpočátku k poklesu energie molekuly, nikoli k jejímu nárůstu. Prvních 10 frekvencí pro každý konformer je uvedeno v tabulce 7.1.

#### 7.1 Studium vibrace s imaginární frekvencí

Imaginární frekvence konformeru b byla podrobena dalšímu studiu. Byl proveden výpočet energie (bez optimalizace) při vychýlení atomů o různé násobky vektorů vibrace. Závislost energie na vychýlení atomů (v násobcích vektoru vibrace) je za-

a	b	С	d
4,8209	-15,8058	7,9021	10,1825
8,0713	8,8348	14,5319	12,2248
11,4081	$12,\!0752$	18,2913	$15,\!6331$
36,9150	28,8318	40,9183	46,0087
53,9123	51,7964	53,4501	57,1492
66,7130	64,0538	55,4341	75,0830
7,8297	103,8249	100,5231	100,3395
100,7239	106,6364	113,9930	114,2028
139,9608	149,7181	150,1250	144,9468
150,2758	174,6062	159,1888	154,5876

Tabulka 7.1: Prvních 10 frekvencí spektra každého konformeru



Obrázek 7.1: Graf vibračních frekvencí konformací samotné molekuly, f je vlnočet, I intenzita v bezrozměrné veličině.



Obrázek 7.2: Graf závislosti energie molekuly v konformaci b na vychýlení atomů ve směru vibrace s imaginární frekvencí.

znamenána v grafu 7.2. Z grafu je patrné, že při malém vychýlení skutečně dochází k poklesu energie. To potvrzuje, že se jedná o imaginární frekvenci. Vývoj energie v závislosti na výchylce je přibližně stejný v obou směrech. Z tabulky A.5 obsahující vektory zkoumané vibrace je vidět, že k největšímu vychýlení dochází u atomů Cl 1, Cl 2 a H 5. Přechodný stav b se od globálního minima a liší zejména v poloze těchto atomů Dá se tedy očekávat, že jejich vychýlením lze dosáhnout snížení celkové energie. Stojí za zmínku, že hloubka potenciálové jámy je velice malá, řádově desetitisíciny eV. To vysvětluje, proč bylo nutné se natolik přiblížit skutečné struktuře konformeru b při konstrukci výchozí struktury.

## 8 Analýza elektrických vlastností

Kromě analýzy vibračních spekter byla v původní studii provedena také NMR titrace.

Chemický posun představuje rozdíl NMR frekvence u zkoumané látky oproti standardu. NMR spektra neexistují u jader, kde je sudý jak počet protonů, tak počet neutronů. Proto se obvykle měří spektra izotopů  $H^1$ ,  $C^{13}$  nebo  $Cl^{35}$ . V dodatku výchozího článku [1] je uveden chemický posun NMR frekvencí komplexu oproti samotnému konformeru u jader atomů H1 až H5. Z těchto údajů je vidět výrazný posun u atomů H4 a H5, které se podílejí na komplexaci vodíkovými můstky  $H \cdot \cdot \cdot Br$ .

Výpočet NMR spekter těchto atomů byl bohužel nad rámec této práce. Byla ale provedena alespoň analýza elektrostatických vlastností systému a byly vypočteny gradienty elektrického pole v pozici každého atomu. Protože je elektrické pole vektor, jeho gradient je tenzor druhého stupně. Ten je možné zapsat jako matici  $3 \times 3$ . Tato matice je vždy symetrická a je ji možné diagonalizovat. EFG tenzor se tak zredukuje na tři složky, které zpravidla označujeme  $V_{ZZ}$ ,  $V_{YY}$  a  $V_{XX}$  v pořadí podle velikosti. Hodnoty EFG tenzoru byly získány pomocí výpočtu s příznakem Prop=EFG. Výpočet byl proveden pro konformer a a jeho komplex. Z výsledků je jasně vidět, že největší rozdíl EFG komplexu oproti konformeru mezi atomy vodíku je u atomů H2 a H4. Právě tyto atomy se mají podílet na komplexaci vodíkovým můstkem s bromidovým aniontem.

Vypočtené údaje nelze přímo porovnat s údaji uvedenými v dodatku původního článku, protože tam jsou uvedeny NMR chemické posuny, nikoli EFG. Navíc se jedná o údaje, které nebyly získány pro specifický konformer. Je ale vidět, že největší chemický posun je u atomu H4, stejně jako je tomu u EFG. Velký chemický posun je také u atomu H5, který se ale podílí pouze na komplexaci konformeru b.

Atom	$V_{zz} konformer$ (AU)	$V_{ZZ}komplex$ (AU)	rozdíl (AU)
H1	-0,2970	-0,2989	0,0019
H2	-0,3011	-0,2537	0,0474
H3	-0,3031	-0,3081	0,0050
H4	-0,3730	-0,2138	-0,1592
H5	-0,2893	-0,2936	0,0043

Tabulka 8.1: Rozdíl nejvýznamnější složky EFG komplexu oproti konformeru

## 9 Závěr

Jak již bylo zmíněno dříve, cílem této práce bylo navázat na výzkum popsaný v článku Pomocí strukturní optimalizace se podařilo získat struktury jednotlivých konformerů acetanilidu. U těchto konformerů byla poté vypočtena vibrační spektra. Byla také provedena strukturní optimalizace těchto konformerů s bromidovým aniontem. U těchto komplexů proběhl výpočet EFG tenzorů. Strukturní optimalizace konformerů se opakovala za použití jiných metod a bází.

Ukazuje se, že použitá metoda a báze byly vhodně zvoleny pro studium zkoumané sloučeniny. Existují sice metody a báze dosahující lepších výsledků, ale za cenu výrazně vyšší náročnosti výpočtu.

Strukturní optimalizací molekuly chloracetanilidu se podařilo získat 4 stabilní komplexy shodné s těmi uvedenými ve výchozím článku. Stabilita jednotlivých komplexů byla následně srovnána výpočtem energie komplexace a byly získány údaje velice podobné těm ve výchozím článku. Na závěr byly prozkoumány změny EFG struktury při komplexaci s cílem zjistit, jaké atomy se na ní nejvíce podílely. Zde se sice nepodařilo přímo porovnat výsledky se článkem, závěr byl ale podobný.

Tato práce tak potvrzuje výsledky uvedené ve výchozím článku. Byla prokázána stabilita konformerů acetanilidu a, c a d a existence přechodného stavu b. Stejně tak došlo k potvrzení stability jednotlivých komplexů a v případě komplexu a také to, jaké atomy se podílejí na komplexaci.

Tvorba této práce pro mne byla první zkušeností v oblasti kvantově chemických výpočtů. Díky ní mi bylo umožněno pracovat s programem Gaussian a seznámit se s různými druhy chemických výpočtů a výpočetními metodami. Také se pro mne jednalo o příležitost seznámit se s operačním systémem Linux a některými programy používanými ke zpracování dat a vizualizaci molekul.

## A Relaxované struktury molekul

Atom	Х	У	Z
F1	1.14190	-3.46147	-0.85419
C1	1.98140	-2.68970	-0.04370
C2	1.56071	-1.24450	-0.11700
C3	0.23680	-0.92200	-0.34241
C4	-0.15020	0.41000	-0.40940
C5	0.79610	1.41380	-0.24953
C6	2.11840	1.08470	-0.02440
C7	2.49960	-0.24260	0.04700
C8	3.14600	2.17330	0.14880
F2	2.76112	3.29924	-0.58707
F3	3.24304	2.51187	1.50273
F4	4.38778	1.71936	-0.30859
N1	-1.49060	0.74011	-0.63800
C9	-2.40764	-0.23521	-0.79372
C10	-3.85146	0.12029	-1.03931
Cl1	-4.47631	1.08850	0.34752
Cl2	-3.98277	1.08763	-2.55511
O1	-2.07103	-1.39903	-0.73609
F5	1.89061	-3.13527	1.27940
F6	3.30209	-2.81410	-0.48806
H1	-0.49670	-1.70490	-0.46670
H2	0.49830	2.45060	-0.30140
H3	3.53420	-0.49740	0.22313
H4	-1.75977	1.67084	-0.68450
H5	-4.43854	-0.79267	-1.13885

Tabulka A.1: Výchozí struktura konformeru $\boldsymbol{a}$ 

Atom	Х	У	Z
F1	-1.90465	3.41801	-0.70472
C1	-2.55134	2.46704	0.00165
C2	-1.82082	1.14554	-0.03316
C3	-0.42286	1.15293	-0.02141
C4	0.26764	-0.06871	-0.01370
C5	-0.45368	-1.27417	-0.02213
C6	-1.84647	-1.25716	-0.03416
C7	-2.54530	-0.04642	-0.04663
C8	-2.61242	-2.55656	-0.00091
F2	-1.87517	-3.59088	-0.46394
F3	-2.99114	-2.87583	1.25746
F4	-3.73720	-2.49295	-0.74423
N1	1.67235	-0.15691	-0.00856
C9	2.58389	0.86283	-0.00124
C10	4.05597	0.41000	0.00638
Cl1	4.91994	0.97600	-1.47484
Cl2	4.90063	0.96571	1.50255
O1	2.33304	2.05403	-0.00054
F5	-2.67072	2.93009	1.26676
F6	-3.80101	2.36498	-0.50062
H1	0.13100	2.08762	-0.02636
H2	0.07330	-2.23002	-0.02738
H3	-3.63354	-0.03432	-0.07521
H4	2.05495	-1.09706	-0.00683
H5	4.07164	-0.68336	0.00273

Tabulka A.2: Výchozí struktura konformer<br/>u $\boldsymbol{b}$ 

Atom	Х	У	Z
F1	1.14190	-3.46147	-0.85419
C1	1.98140	-2.68970	-0.04370
C2	1.56071	-1.24450	-0.11700
C3	0.23680	-0.92200	-0.34241
C4	-0.15020	0.41000	-0.40940
C5	0.79610	1.41380	-0.24953
C6	2.11840	1.08470	-0.02440
C7	2.49960	-0.24260	0.04700
C8	3.14600	2.17330	0.14880
F2	2.76112	3.29924	-0.58707
F3	3.24304	2.51187	1.50273
F4	4.38778	1.71936	-0.30859
N1	-1.49060	0.74011	-0.63800
C9	-2.47070	-0.04860	-0.15450
C10	-2.12292	-1.28637	0.63181
Cl1	-2.82949	-1.16559	2.28628
Cl2	-2.79298	-2.73694	-0.20338
O1	-3.63265	0.23764	-0.35226
F5	1.89061	-3.13527	1.27940
F6	3.30209	-2.81410	-0.48806
H1	-0.49670	-1.70490	-0.46670
H2	0.49830	2.45060	-0.30140
H3	3.53420	-0.49740	0.22313
H4	-1.71440	1.53650	-1.14450
H5	-1.03925	-1.37756	0.70528

Tabulka A.3: Výchozí struktura konformeru $\boldsymbol{c}$ 

Atom	Х	У	Z
F1	1.14190	-3.46147	-0.85419
C1	1.98140	-2.68970	-0.04370
C2	1.56071	-1.24450	-0.11700
C3	0.23680	-0.92200	-0.34241
C4	-0.15020	0.41000	-0.40940
C5	0.79610	1.41380	-0.24953
C6	2.11840	1.08470	-0.02440
C7	2.49960	-0.24260	0.04700
C8	3.14600	2.17330	0.14880
F2	2.76112	3.29924	-0.58707
F3	3.24304	2.51187	1.50273
F4	4.38778	1.71936	-0.30859
N1	-1.49060	0.74011	-0.63800
C9	-2.47070	-0.04860	-0.15450
C10	-2.12292	-1.28637	0.63181
Cl1	-2.82949	-1.16559	2.28628
Cl2	-2.79298	-2.73694	-0.20338
O1	-3.63265	0.23764	-0.35226
F5	1.89061	-3.13527	1.27940
F6	3.30209	-2.81410	-0.48806
H1	-0.49670	-1.70490	-0.46670
H2	0.49830	2.45060	-0.30140
H3	3.53420	-0.49740	0.22313
H4	-1.71440	1.53650	-1.14450
H5	-1.03925	-1.37756	0.70528

Tabulka A.4: Výchozí struktura konformerud

Atom	Х	у	Z
F1	0.00992	0.00582	0.04625
C1	0.00053	0.00026	0.02930
C2	-0.00033	0.00023	0.01950
C3	-0.00060	0.00025	0.07180
C4	-0.00062	0.00028	0.05870
C5	-0.00020	0.00023	-0.00463
C6	0.00027	0.00021	-0.05225
C7	0.00041	0.00047	-0.04115
C8	-0.00016	-0.00108	-0.10865
F2	0.01352	0.01080	-0.12295
F3	-0.03396	-0.03247	-0.12591
F4	0.01957	0.01622	-0.13084
N1	-0.00077	0.00042	0.11344
C9	-0.00148	0.00056	0.23088
C10	-0.00119	0.00069	0.19658
Cl1	-0.29541	-0.35657	-0.09877
Cl2	0.29595	0.35760	-0.09641
O1	-0.00220	0.00061	0.32845
F5	-0.01207	-0.01196	0.03349
F6	0.00668	0.00739	0.01671
H1	-0.00042	0.00054	0.12577
H2	0.00021	0.00036	-0.01304
H3	0.00153	0.00083	-0.07776
H4	-0.00042	0.00033	0.04159
H5	-0.00254	0.00095	0.48290

Tabulka A.5: Vektor vibrace konformer<br/>u $\boldsymbol{b}$ s imaginární frekvencí

## B EFG tenzory

AtomAXYYZZF1 $-2.729562$ $1.275663$ $1.453899$ C1 $-0.226054$ $-0.198849$ $0.424903$ C2 $-0.127100$ $-0.039767$ $0.166867$ C3 $-0.250058$ $0.074653$ $0.175406$ C4 $-0.182906$ $-0.082661$ $0.265568$ C5 $-0.314834$ $0.079376$ $0.235459$ C6 $-0.141192$ $-0.024506$ $0.165698$ C7 $-0.219558$ $0.102068$ $0.117490$ C8 $-0.224126$ $-0.189536$ $0.413662$ F2 $-2.754440$ $1.301146$ $1.453294$ F3 $-2.738506$ $1.288714$ $1.449792$ F4 $-2.700753$ $1.283606$ $1.417147$ N1 $-0.548829$ $-0.095547$ $0.644377$ C9 $-0.282405$ $0.099310$ $0.183095$ C10 $-0.327643$ $-0.038042$ $0.365685$ C11 $-3.723500$ $1.724344$ $1.999156$ C12 $-3.720778$ $1.723876$ $1.996902$ O1 $-0.899319$ $-0.694123$ $1.593442$ F5 $-2.712658$ $1.297639$ $1.415018$ H1 $-0.298884$ $0.142679$ $0.156206$ H2 $-0.253729$ $0.116155$ $0.137575$ H3 $-0.308082$ $0.143850$ $0.164232$ H4 $-0.213772$ $0.074580$ $0.139192$ H5 $-0.293610$ $0.141546$ $0.152064$	<u></u>	VV	VV	77
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	Atom	$\frac{\Lambda\Lambda}{2.7205.02}$	ΥΥ 1.075.000	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	F1 C1	-2.729562	1.275663	1.453899
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	CI	-0.226054	-0.198849	0.424903
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	C2	-0.127100	-0.039767	0.166867
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	C3	-0.250058	0.074653	0.175406
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C4	-0.182906	-0.082661	0.265568
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C5	-0.314834	0.079376	0.235459
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C6	-0.141192	-0.024506	0.165698
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	C7	-0.219558	0.102068	0.117490
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	C8	-0.224126	-0.189536	0.413662
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	F2	-2.754440	1.301146	1.453294
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	F3	-2.738506	1.288714	1.449792
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	F4	-2.700753	1.283606	1.417147
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N1	-0.548829	-0.095547	0.644377
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C9	-0.282405	0.099310	0.183095
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C10	-0.327643	-0.038042	0.365685
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Cl1	-3.723500	1.724344	1.999156
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Cl2	-3.720778	1.723876	1.996902
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	O1	-0.899319	-0.694123	1.593442
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	F5	-2.734113	1.277258	1.456854
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	F6	-2.712658	1.297639	1.415018
H2-0.2537290.1161550.137575H3-0.3080820.1438500.164232H4-0.2137720.0745800.139192H5-0.2936100.1415460.152064D_10.7720740.1828480.500195	H1	-0.298884	0.142679	0.156206
H3-0.3080820.1438500.164232H4-0.2137720.0745800.139192H5-0.2936100.1415460.152064D10.7720740.1828480.500195	H2	-0.253729	0.116155	0.137575
H4       -0.213772       0.074580       0.139192         H5       -0.293610       0.141546       0.152064         D       0.772074       0.182848       0.500195	H3	-0.308082	0.143850	0.164232
H5 -0.293610 0.141546 0.152064	H4	-0.213772	0.074580	0.139192
$D_{1} = 0.772074 = 0.102040 = 0.102001$	H5	-0.293610	0.141546	0.152064
Br1 - 0.773974 - 0.183848 - 0.590125	Br1	-0.773974	0.183848	0.590125

Tabulka B.1: EFG tenzory komplex<br/>u $\boldsymbol{a}$ 

Atom	XX	YY	ZZ
F1	-2.744243	1.294872	1.449371
C1	-0.203503	-0.183727	0.387231
C2	-0.176250	0.010142	0.166107
C3	-0.245379	0.065854	0.179525
C4	-0.141656	-0.132936	0.274591
C5	-0.190406	0.074637	0.115768
C6	-0.161601	0.002417	0.159184
C7	-0.239089	0.109330	0.129758
C8	-0.205704	-0.182747	0.388451
F2	-2.730577	1.304331	1.426246
F3	-2.757037	1.296376	1.460661
F4	-2.743582	1.290454	1.453128
N1	-0.488389	-0.378886	0.867275
C9	-0.273548	0.059521	0.214027
C10	-0.331585	-0.048698	0.380284
Cl1	-3.704852	1.803805	1.901048
Cl2	-3.707366	1.804006	1.903360
O1	-0.814211	-0.808682	1.622893
F5	-2.756495	1.299582	1.456913
F6	-2.735194	1.307465	1.427729
H1	-0.296984	0.140424	0.156559
H2	-0.301114	0.136123	0.164991
H3	-0.303136	0.140994	0.162142
H4	-0.372950	0.145733	0.227218
H5	-0.289271	0.139862	0.149409

Tabulka B.2: EFG tenzory konformer<br/>u $\boldsymbol{a}$ 

## Literatura

- MÜLLEROVÁ, Jana, Veronika ZAJÍCOVÁ, Michal ŘEZANKA, Pavel MA-TĚJKA, Michal ČAJAN a Ivan STIBOR, 2016. The complexation of anions by chloro- and cyanoacetanilides; IR, 1H-NMR and computation study. *Supramolecular Chemistry* [online]. 28(3–4), 249–255. ISSN 1061-0278, 1029-0478. Dostupné z: doi:10.1080/10610278.2015.1092536
- [2] FRISCH J. M., G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, G. A. PETER-SSON, H. NAKATSUJI, X. LI, M. CARICATO, A. MARENICH, J. BLOINO, B. G. JANESKO, R. GOMPERTS, B. MENNUCCI, H. P. HRATCHIAN, J. V. ORTIZ, A. F. IZMAYLOV, J. L. SONNENBERG, D. WILLIAMS-YOUNG, F. DING, F. LIPPARINI, F. EGIDI, J. GOINGS, B. PENG, A. PETRONE, T. HENDERSON, D. RANASINGHE, V. G. ZAKRZEWSKI, J. GAO, N. REGA, G. ZHENG, W. LIANG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, K. THROSSELL, J. A. MONTGOMERY, JR., J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, T. KEITH, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHA-VACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, J. M. MILLAM, M. KLENE, C. ADAMO, R. CAMMI, J. W. OCH-TERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, O. FARKAS, J. B. FORESMAN a D. J. FOX, 2016. Gaussian 16 [Počítačový program]. Wallingford CT: Gaussian, Inc.
- [3] Jmol development team, 2016. Jmol [online]. Dostupné z: http://jmol.sourceforge.net/
- KOWARIK, Alexander a Matthias TEMPL, 2016. Imputation with the R Package VIM. Journal of Statistical Software [online]. 74, 1–16. ISSN 1548-7660. Dostupné z: doi:10.18637/jss.v074.i07
- [5] MOMMA, Koichi a Fujio IZUMI, 2011. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* [online]. 44(6), 1272–1276. ISSN 0021-8898. Dostupné z: doi:10.1107/S0021889811038970
- [6] VAN ROSSUM, Guido a Fred L. DRAKE, 2009. Python 3 Reference Manual. Scotts Valley, CA: CreateSpace. ISBN 978-1-4414-1269-0.

- HUNTER, John D., 2007. Matplotlib: A 2D Graphics Environment. Computing in Science & Engineering [online]. 9(3), 90–95. ISSN 1521-9615. Dostupné z: doi:10.1109/MCSE.2007.55
- [8] Gaussian inc., nedatováno. Gaussian.com [online] [vid. 2021b-12-01]. Dostupné z: https://gaussian.com/
- [9] CVEJN, Petr, 2019. Studentův průvodce světem (kvantových) výpočtů [prezentace].
- [10] TOMBERG, Anna. GAUSSIAN 09W TUTORIAL. nedatováno. Dostupné z: https://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/Gaussian%20tutorial.pdf
- [11] St. Olaf College, nedatováno. Jmol/JSmol interactive scripting documentation [online] [vid. 2021b-12-01]. Dostupné z: https://chemapps.stolaf.edu/jmol/docs/index.htm?ver=14.6.4\_2016.11.05
- [12] SATRAPA, Pavel, nedatováno. Vim [online] [vid. 2021b-10-21]. Dostupné z: http://www.nti.tul.cz/~satrapa/docs/vim/
- [13] PUBCHEM. [online]. [vid. 2021-07-19]. Dostupné z: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov
- [14] PRITCHARD, Benjamin P., Doaa ALTARAWY, Brett DIDIER, Tara D. GIB-SON a Theresa L. WINDUS. New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community. *Journal of Chemical Information* and Modeling [online]. 2019, 59(11), 4814–4820. ISSN 1549-9596, 1549-960X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jcim.9b00725
- [15] MUCHOVÁ, Eva a Petr SLAVÍČEK, 2019. Kvantová chemie: První čtení [online]. 1. vyd. Praha: VŠCHT. ISBN 978-80-7592-042-3. Dostupné z: http://photox.vscht.cz/files/kvantova-chemie-ver1.pdf
- [16] JENSEN, Frank, 2007. Introduction to computational chemistry. 2nd ed. Chichester, England; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons. ISBN 978-0-470-01186-7.
- Chris-Kriton. [17] SKYLARIS, nedatováno. DENSITY FUNCTI-ONAL THEORY for calculations molecules and on materials. In: [online]. University of Southampton. Dostupné z: https://www.southampton.ac.uk/assets/centresresearch/documents/ compchem/DFT L1.pdf
- [18] SHERRILL, C David. Counterpoise Correction and Basis Set Superposition Error [online]. [Atlanta, Ga]: Georgia Institute of Technology. 21. červenec 2010. Dostupné z: http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/cp.pdf
- [19] FACULTY FOR CHEMISTRY AND PHARMACY LMU MUNICH, nedatováno. Computational Chemistry 1 [online] [vid. 2021-10-07]. Dostupné z: https://www.cup.uni-muenchen.de/ch/compchem/

[20] VO Metacentrum, nedatováno. MetaCentrum [online] [vid. 2021b-12-01]. Dostupné z: https://wiki.metacentrum.cz/wiki/Hlavní\_strana