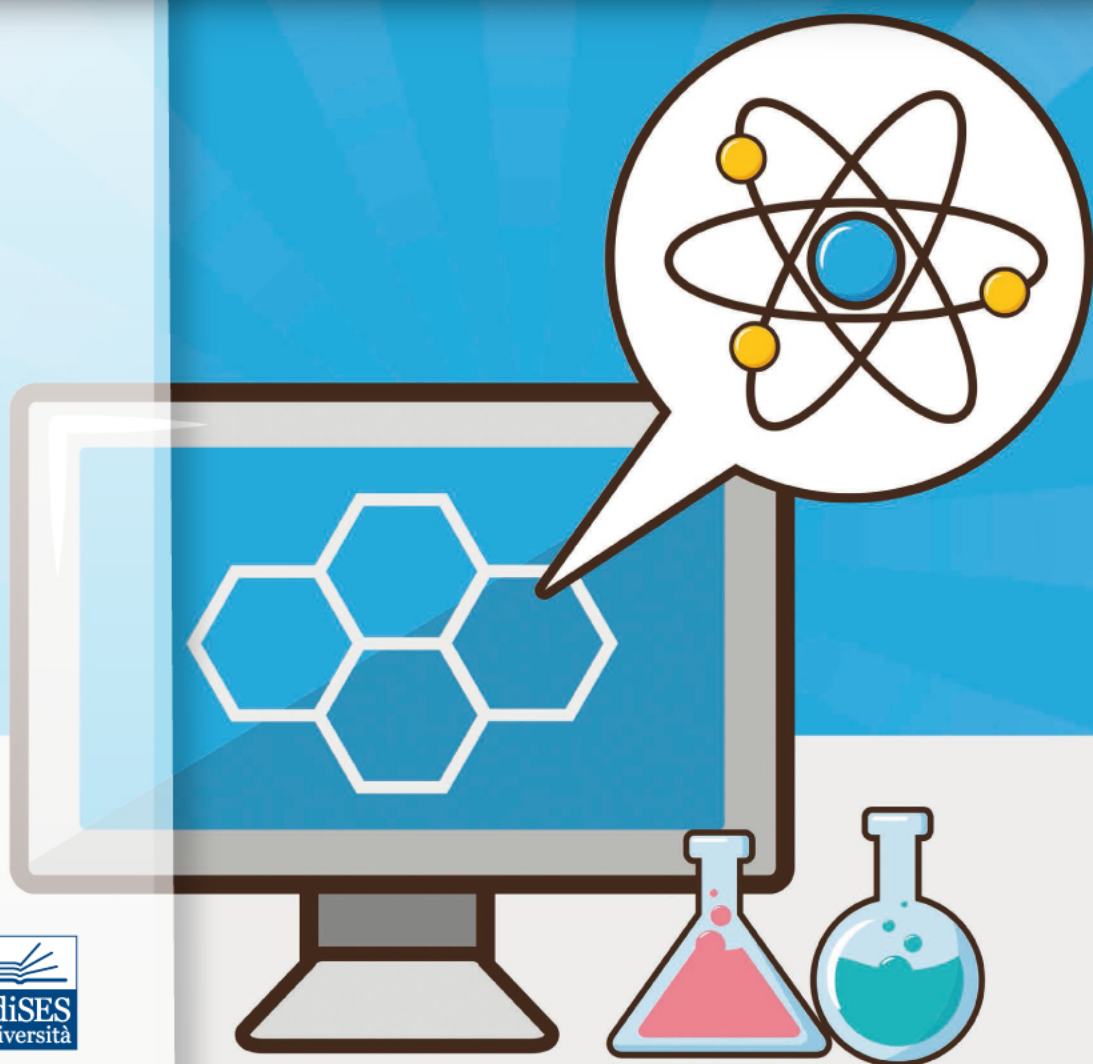


Comprende versione
ebook



Andrea Bottoni

Introduzione alla Chimica Organica Computazionale



Accedi ai contenuti digitali

Espandi le tue risorse

un libro che **non pesa**
e si **adatta** alle dimensioni
del **tuo lettore!**



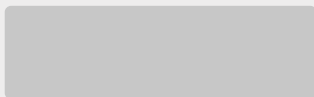
COLLEGATI AL SITO
EDISES.IT

ACCEDI AL
MATERIALE DIDATTICO

SEGUI LE
ISTRUZIONI

Utilizza il codice personale contenuto nel riquadro per registrarti al sito **edises.it** e accedere ai contenuti digitali.

Scopri il tuo **codice personale** grattando delicatamente la superficie



Il volume NON può essere venduto, né restituito, se il codice personale risulta visibile.

L'**accesso ai contenuti digitali** sarà consentito **per 18 mesi**.

Per attivare i **servizi riservati**, collegati al sito **edises.it** e segui queste semplici istruzioni

Se sei registrato al sito

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- inserisci email e password
- inserisci le ultime 4 cifre del codice ISBN, riportato in basso a destra sul retro di copertina
- inserisci il tuo **codice personale** per essere reindirizzato automaticamente all'area riservata

Se non sei già registrato al sito

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- registrati al sito **edises.it**
- attendi l'email di conferma per perfezionare la registrazione
- torna sul sito **edises.it** e segui la procedura già descritta per *utenti registrati*



I contenuti digitali sono accessibili dalla propria **area riservata** secondo la procedura indicata nel frontespizio.

Dalla sezione **materiali e servizi** della tua area riservata potrai accedere all'**Ebook**, ovvero la versione digitale del testo in formato epub, standard dinamico che organizza il flusso di testo in base al dispositivo sul quale viene visualizzato. Fruibile mediante l'applicazione gratuita BookShelf, consente una visualizzazione ottimale su lettori e-reader, tablet, smartphone, iphone, desktop, Android, Apple e Kindle Fire.

L'accesso ai contenuti digitali sarà consentito per **18 mesi**.

Andrea Bottoni

Introduzione alla Chimica Organica Computazionale



Andrea Bottoni

Introduzione alla Chimica Organica Computazionale

Copyright © 2023, EdiSES Edizioni S.r.l. – Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

2027 2026 2025 2024 2023

Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata

A norma di legge è vietata la riproduzione, anche parziale, del presente volume o di parte di esso con qualsiasi mezzo.

L'Editore

L'Editore ha effettuato quanto in suo potere per richiedere il permesso di riproduzione del materiale di cui non è titolare del copyright e resta comunque a disposizione di tutti gli eventuali aventi diritto.

Stampato presso

PrintSprint S.r.l. – Napoli

per conto della

EdiSES Edizioni S.r.l. – Piazza Dante Alighieri, 89 – Napoli

www.edises.it

assistenza.edises.it

ISBN 978 88 3623 163 8

I curatori, l'editore e tutti coloro in qualche modo coinvolti nella preparazione o pubblicazione di quest'opera hanno posto il massimo impegno per garantire che le informazioni ivi contenute siano corrette, compatibilmente con le conoscenze disponibili al momento della stampa; essi, tuttavia, non possono essere ritenuti responsabili dei risultati dell'utilizzo di tali informazioni e restano a disposizione per integrare la citazione delle fonti, qualora incompleta o imprecisa.

Realizzare un libro è un'operazione complessa e, nonostante la cura e l'attenzione poste dagli autori e da tutti gli addetti coinvolti nella lavorazione dei testi, l'esperienza ci insegna che è praticamente impossibile pubblicare un volume privo di imprecisioni. Saremo grati ai lettori che vorranno inviarci le loro segnalazioni e/o suggerimenti migliorativi sulla piattaforma *assistenza.edises.it*

INDICE

Introduzione	7
1. La matematica che ci serve	15
1.1. Le matrici: che cosa sono	15
1.2. Matrici e determinanti	18
1.3. Alcune matrici un po' speciali	19
1.4. Vettori e matrici	22
1.5. Operatori e rappresentazione matriciale	28
1.6. Il problema agli autovalori e la diagonalizzazione di una matrice ..	32
1.7. Trasformazioni di similitudine e cambio di rappresentazione	35
2. Superfici di energia potenziale	37
2.1. Che cosa è una superficie di energia potenziale? Il chimico organico usa le superfici di energia potenziale?.....	37
2.2. Possiamo descrivere quantitativamente una superficie di energia potenziale? L'approssimazione armonica.....	46
2.3. La matrice hessiana e il suo significato. Come possiamo leggere e interpretare la matrice hessiana	49
2.4. Vogliamo esplorare una superficie di energia potenziale: quali strumenti abbiamo?.....	63
2.5. Esplorando la superficie di energia potenziale. Alla ricerca di minimi e stati di transizione.....	76
2.6. Le coordinate interne e la matrice Z. Un modo facile per definire una geometria molecolare.....	99
3. Un po' di meccanica quantistica: di cosa abbiamo bisogno?	109
3.1. L'equazione d'onda di Schrödinger e i principi della meccanica quantistica	109
3.2. Funzioni d'onda mono- e poli-elettroniche. Lo spin elettronico. L'antisimmetria: una proprietà fondamentale della funzione d'onda ...	119
3.3. Qualche cosa di più sullo spin	125
3.4. Il metodo variazionale	130

4. Come calcolare la funzione d'onda.**I metodi di calcolo della quantomeccanica141**

- 4.1. Il modello Hartree-Fock 141
- 4.2. Le matrici sono utili per risolvere il problema di Hartree-Fock?
L'approccio LCAO e le equazioni di Roothaan-Hall 147
- 4.3. Le equazioni di Roothaan per sistemi a "guscio aperto"
("open-shell"): il formalismo "unrestricted" 152
- 4.4. L'analisi di popolazione di Mulliken 154
- 4.5. Caratteristiche di simmetria degli orbitali molecolari 159
- 4.6. Le soluzioni al problema di Hartree-Fock non sono uniche:
orbitali canonici e orbitali localizzati. Quali orbitali usare? 166

5. Insiemi di base. Come possiamo rappresentare gli**orbitali molecolari in chimica quantistica? 175**

- 5.1. Che cosa è un insieme di base: concetti generali 176
- 5.2. Quali funzioni possiamo usare come funzioni di base?
Orbitali di Slater o funzioni gaussiane? 177
- 5.3. Le basi minime. Le basi minime sono buone basi? 183
- 5.4. Possiamo risolvere i problemi di una base minima?
Quali strumenti abbiamo?..... 188
- 5.5. Le base estese 192
- 5.6. Funzioni di polarizzazione e funzioni diffuse. Quando usarle?..... 194
- 5.7. Le basi di tipo ECP (Effective Core Potential)..... 200
- 5.8. Una convenzione per indicare il livello di un calcolo 201
- 5.9. L'effetto della base nel calcolo di alcune proprietà molecolari 202
- 5.10. Un aspetto importante per i chimici computazionali:
il "Basis set superposition error (BSSE)" 217

6. La correlazione elettronica 221

- 6.1. Che cosa è la correlazione elettronica
La correlazione elettronica è importante in chimica organica?..... 221
- 6.2. Possiamo calcolare la correlazione elettronica? I metodi correlati
e post-Hartree-Fock per il calcolo della correlazione elettronica. 224
- 6.3. L'interazione di configurazione: il metodo CI
(Configuration Interaction) 225
- 6.4. "Size-consistency": un problema importante nel calcolo
delle proprietà chimiche 238
- 6.5. Un calcolo CI equivale ad utilizzare una funzione d'onda che
contiene esplicitamente la coordinata elettronica r_{ij} 240

6.6. Quanti tipi di correlazione esistono? La correlazione dinamica e non-dinamica. Il metodo MC-SCF (Multi Configuration Self Consistent Field): una estensione del metodo HF-SCF.....	242
6.7. Il metodo di Møller-Plesset	253
6.8. Il metodo del funzionale densità (DFT)	259
6.9. Effetto della correlazione sul calcolo dell'energia di attivazione..	269
Bibliografia	271
Indice analitico	279

Oltre a semplificare notevolmente il calcolo, la tecnica ECP (nota anche come Pseudo-potenziale) porta ad un ulteriore vantaggio. Essa permette di introdurre effetti relativistici associati agli elettroni interni. Negli atomi pesanti, infatti, la velocità degli elettroni interni è abbastanza vicina alla velocità della luce da rendere tali effetti non trascurabili.

Un problema importante che si pone nella costruzione di una base ECP riguarda il numero di elettroni che devono essere trattati come elettroni interni (“*core electrons*”). A tale proposito si possono utilizzare due approcci. Nel primo tutti gli elettroni non di valenza vengono trattati come elettroni interni e quindi descritti dal termine di potenziale aggiunto all’hamiltoniano. Questo tipo di approccio è noto come “*large core ECP*”. Nel secondo approccio (“*small core ECP*”) vengono trattati esplicitamente anche gli elettroni del guscio immediatamente sottostante al guscio di valenza. La polarizzazione di questi elettroni è in genere importante dal punto di vista chimico nel caso dei metalli pesanti e la maggiore accuratezza ottenuta giustifica il maggiore sforzo computazionale richiesto. In questo caso, per gli elementi di transizione che vanno da Sc a Zn gli elettroni interni corrispondono alla configurazione dell’atomo di Ne, per quelli che vanno da Y a Cd e da La a Hg il nucleo interno corrisponde alla configurazione di Ar e Kr, rispettivamente.

Fra le basi ECP più popolari ricordiamo quelle proposte da Hay and Wadt e note come basi LANL2 (Los Alamos National Laboratory 2) ECP. [97] La base LANL2DZ, una base doppio zeta nella sfera di valenza, è definita tramite calcoli atomici HF non relativistici per gli elementi Na-Kr e calcoli HF relativistici per gli elementi più pesanti Rb-Bi. La base LANL2 non è stata definita per gli elementi H-Ne per i quali viene utilizzata la base D95V proposta da Dunning. [98] Altri esempi di basi ECP sono quelle proposte da Stevens [99] e Dolg. [100]

5.8. Una convenzione per indicare il livello di un calcolo

È utile nella discussione dei risultati di calcoli quantistici avere a disposizione delle regole semplici e sintetiche per indicare in modo esauriente il livello al quale sono stati effettuati i calcoli. Questo implica l’identificazione sia del *livello di teoria* che l’*accuratezza della base* utilizzati. Una convenzione soddisfacente e che si è andata diffondendo nella letteratura specializzata, è quella derivata dalla serie di programmi Gaussian. [51], che consiste nell’indicare con acronimi opportuni il *livello di teoria* e, separato dal simbolo /, l’insieme di base utilizzato (*livello di accuratezza*). La forma generale è quindi: *teoria / simbolo che identifica la*

base. Per esempio, se HF è l'acronimo che identifica il livello di teoria Hartree-Fock e se abbiamo utilizzato la base STO-3G, il livello del calcolo è identificato dal simbolo HF/STO-3G. Se abbiamo utilizzato una base più accurata, per esempio la base 6-31+G*, il calcolo è indicato come HF/6-31+G*. Questa convenzione sarà utilizzata nella parte rimanente del testo per illustrare vari esempi di calcoli quantistici introducendo acronimi opportuni per livelli di teoria più evoluti del metodo Hartree-Fock. Essa è già stata impiegata nel Capitolo 2 per indicare il livello di calcolo utilizzato nella discussione della struttura di alcuni stati di transizione e sarà chiarita pienamente nel capitolo successivo.

5.9. L'effetto della base nel calcolo di alcune proprietà molecolari

È interessante a questo punto esaminare l'effetto della qualità dell'insieme di base nel calcolo di alcune proprietà molecolari importanti per i chimici. Tutti i calcoli riportati e discussi nel seguito sono stati eseguiti a livello Hartree-Fock risolvendo le equazioni di Roothaan-Hall con basi di accuratezza diversa e utilizzando la serie di programmi Gaussian 09.[51] Quindi, in base a quanto detto nel paragrafo precedente, i simboli che identificano il livello e la qualità dei vari calcoli riportati sono del tipo HF/STO-3G, HF/4-31G, HF/6-31G* e così via. Un'analisi molto accurata dell'effetto della qualità della base su alcune proprietà molecolari è riportata nel riferimento 56.

Barriera d'inversione in sistemi del tipo AH_3 . Il primo esempio che discutiamo è il calcolo della barriera di inversione in molecole del tipo AH_3 (CH_3^- , NH_3 , $\text{OH}_3^{(+)}$, PH_3). In sistemi di questo tipo l'inversione rispetto al centro costituito dall'atomo pesante, coinvolge uno stato di transizione planare in cui l'atomo A passa da una ibridizzazione sp^3 (piramidale) ad una sp^2 (planare). È naturale pensare che in un processo di questo tipo il doppietto elettronico sia coinvolto direttamente e che la sua rappresentazione debba essere il più accurata possibile se si vogliono ottenere risultati in buon accordo con l'esperimento. Le barriere d'inversione calcolate a livello Hartree-Fock con basi diverse sono riportati in Tabella 5.2.

Tabella 5.2

Barriere di inversione (kcal mol^{-1}) calcolate a livello HF con diversi insiemi di base per $\text{CH}_3^{(-)}$, NH_3 , $\text{OH}_3^{(+)}$ e PH_3 . Per ogni insieme di base è riportato in parentesi il numero complessivo di funzioni. Il valore sperimentale è riportato nell'ultima riga della tabella.

	$\text{CH}_3^{(-)}$	NH_3	$\text{OH}_3^{(+)}$	PH_3
HF/STO-3G (8)	24.0 (22.5)	11.1 (9.5)	1.3 (0.1)	61.3 (59.0)
HF/STO-3G*(13)	30.9 (29.5)	21.4 (19.5)	9.7 (7.7)	74.1 (71.9)
STO-3+G (12)	0.5 (0.0)	3.4 (2.3)	-- (--)	36.8 (35.0)
STO-3+G*(17)	2.0 (1.4)	11.4 (9.9)	6.3 (4.4)	47.1 (45.2)
4-31G (15)	8.1 (7.9)	0.4 (--)	--	33.5 (32.5)
6-31G (15)	7.2 (6.9)	0.4 (--)	--	29.1 (28.2)
6-31G* (21)	13.0 (12.6)	6.5 (5.3)	1.7 (0.4)	37.8 (36.7)
6-31+G*(25)	3.1 (2.7)	5.5 (4.2)	1.9 (0.5)	37.3 (36.2)
6-31++G*(28)	3.2 (2.8)	5.6 (4.4)	2.0 (0.6)	37.3 (36.2)
6-31++G** (41)	2.6 (2.3)	4.3 (3.2)	1.0 (--)	36.0 (35.0)
Esp.	1.71 ^(a)	5.80 ^(b)	0.96 ^(c)	37.2 ^(d)

(a) Duke, A. J. *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 21, 275. (b) Snaken, J. D.; Ibers, J. A. *J. Chem. Phys.* **1961**, 36, 1914. (c) Lischka, J. *Theor. Chim. Acta.* **1973**, 31, 39. (d) Weston Jr, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2645.

L'analisi dei valori riportati in Tabella 5.2 mostra che la base minima STO-3G sovrastima largamente la barriera sperimentale tranne che nel caso $\text{OH}_3^{(+)}$. L'introduzione di funzioni di polarizzazione sull'atomo pesante

(STO-3G*) non è in grado di correggere le deficienze della base minima e peggiora ulteriormente la situazione (anche per $\text{OH}_3^{(+)}$): le barriere sono maggiormente sovrastimate probabilmente a causa di una eccessiva stabilizzazione da parte degli orbitali 3d della struttura piramidale. L'introduzione delle sole funzioni diffuse (STO-3+G) ha un effetto opposto e riconduce le barriere a valori più ragionevoli, anche se ancora lontani dai valori sperimentali. Fa eccezione il caso PH_3 , dove si osserva un buon accordo (36.8 vs 37.2 kcal mol⁻¹) fra valore calcolato e valore sperimentale. Tuttavia per $\text{OH}_3^{(+)}$ non è possibile localizzare a questo livello di calcolo lo stato di transizione (planare) per il processo di inversione. L'aggiunta simultanea di funzioni di polarizzazione e funzioni diffuse (STO-3+G*) determina nuovamente un aumento delle barriere, portando di nuovo ad una sovrastima nei casi NH_3 , $\text{OH}_3^{(+)}$ e PH_3 . Le due basi SV 4-31G e 6-31G danno risultati pressoché identici, fatto facilmente comprensibile visto che le due basi differiscono essenzialmente nella descrizione degli elettroni interni ("core-electrons"). Con queste basi l'accordo con i dati sperimentali è assai poco soddisfacente, e a questo va aggiunta l'impossibilità di determinare lo stato di transizione per l'inversione di $\text{OH}_3^{(+)}$. L'aggiunta di funzioni di polarizzazione (6-31G*) aumenta come già osservato tutte le barriere portando nel caso PH_3 ad un buon accordo con i dati sperimentali. Solo l'aggiunta di funzioni diffuse (o sul solo atomo pesante (6-31+G*) o anche sugli idrogeni (6-31++G*)) porta ad un buon accordo generalizzato fra dati teorici e sperimentali per tutte e quattro le specie. L'aggiunta di funzioni *p* anche sugli atomi d'idrogeno (6-31++G**) peggiora un po' l'accordo, il che è probabilmente dovuto ad una eccessiva stabilizzazione dello stato di transizione planare da parte delle funzioni *p* sugli idrogeni (le barriere diminuiscono in tutti e quattro i casi). In conclusione i dati riportati dimostrano il ruolo fondamentale delle funzioni diffuse, che si rivelano essenziali per una buona descrizione del doppietto elettronico coinvolto direttamente nel processo di inversione. Uno studio dettagliato dell'importanza delle funzioni diffuse e del meccanismo con cui esse intervengono nella definizione della barriera d'inversione, è stato effettuato da Bernardi e collaboratori in un lavoro del 1985. [101]

Struttura di alcune semplici molecole contenenti due atomi pesanti.

In Tabella 5.3 è possibile confrontare i dati strutturali calcolati a livello Hartree-Fock con insiemi di base di diversa accuratezza per alcune semplici molecole contenenti due atomi pesanti, uno dei quali è sempre un atomo di carbonio (sistemi del tipo $\text{H}_n\text{C-XH}_m$, X = C, N, O, S). Per ogni molecola sono riportati i dati relativi alle strutture sperimentali. Sono state prese in esame poche molecole, solo a titolo esemplificativo, dato che già esistono

studi molto dettagliati nei quali si esamina l'effetto dell'insieme di base per molte tipologie di molecole organiche. Il riferimento 56 è particolarmente esaustivo a questo proposito.

I dati riportati mostrano che i legami singoli CC, CN, CO sono in generale descritti in modo soddisfacente dalla base minima STO-3G. L'accordo con i dati sperimentali peggiora leggermente per i legami multipli CC (etilene e acetilene), anche se l'errore nel confronto con i dati sperimentali rimane abbastanza piccolo. Anche per quanto riguarda i valori degli angoli HCC e HCH l'accordo è abbastanza buono, mentre scostamenti maggiori rispetto ai valori sperimentali si possono osservare per gli angoli HXC ($X = N, O, S$). Per la molecola H_3C-SH l'aggiunta di orbitali 3d alla base minima per l'atomo S (valori STO-3G* in parentesi) peggiora il valore del legame C-S e non migliora quello dell'angolo HSC. Probabilmente l'aggiunta di funzioni di polarizzazione al solo atomo S in una base minima rende la descrizione del legame C-S molto sbilanciata a favore dell'atomo di zolfo, con un conseguente eccessivo accorciamento della distanza di legame.

I valori dei legami C-X ottenuti con la base 3-21G mostrano un buon accordo con i dati sperimentali, leggermente superiore a quello ottenuto con la base minima. Per quanto riguarda il legame C-S giocano un ruolo molto importante le funzioni 3d su S (valori 3-21G* in parentesi) che danno un valore calcolato della distanza C-S pari a 1.813 Å, in ottimo accordo con il valore sperimentale di 1.818 Å. Evidentemente la base doppia sull'atomo di carbonio diminuisce il non-bilanciamento della base osservato con la base minima. Migliora anche il valore previsto per l'angolo HXC, sottostimato dalla base minima.

Non si osservano variazioni significative con le basi 4-31G e 6-31G per quanto riguarda etano, etilene e acetilene. Per metilammina e metanolo le due nuove basi sovrastimano l'angolo HXC. Per H_3CSH l'assenza di funzioni di polarizzazione sovrastima la distanza CS; il valore migliore per questo legame è dato infatti dalla base 3-21G* che include orbitali 3d sul solo atomo di zolfo. In conclusione il raddoppio della base nella sfera di valenza non produce un miglioramento particolarmente significativo rispetto ai dati ottenuti con la base minima. Questo non sorprende dato che la base STO-3G è stata ottimizzata per molecole dello stesso tipo qui esaminato. I calcoli mettono tuttavia in evidenza l'importanza delle funzioni 3d per atomi del terzo periodo.

L'analisi dei dati 6-31G* mostra che i legami multipli CC, in particolare il doppio legame, sono leggermente sottostimati a questo livello di accuratezza. Lo stesso vale per i legami singoli CN e CO: anche in questo caso la distanza di legame è un po' sottostimata con l'introduzione delle

funzioni *3d* su carbonio ed eteroatomo. Migliora invece notevolmente il valore calcolato del legame CS, che coincide con il valore sperimentale (1.818 Å). Un miglioramento significativo a livello 6-31G* caratterizza anche l'angolo HXC. Tuttavia, in una valutazione complessiva di tutti i parametri geometrici, la base 6-31G* produce i risultati migliori fra le basi esaminate.

Tabella 5.3

Parametri geometrici calcolati e sperimentali per alcune semplici molecole. I calcoli sono stati effettuati a livello Hartree-Fock con basi di diversa accuratezza. I dati fra parentesi sono stati ottenuti con le basi STO-3G* e 3-21G* che includono funzioni *3d* solo sull'atomo S.

Parte A.

	STO-3G	3-21G	4-31G	6-31G	Sper. (a),(b),(c)
C₂H₆^(a)					
C-C	1.538	1.543	1.529	1.530	<i>1.536</i>
C-H	1.086	1.084	1.083	1.084	<i>1.091</i>
<HCC	110.7	110.8	111.2	111.2	<i>110.9</i>
C₂H₄^(a)					
C-C	1.306	1.315	1.316	1.322	<i>1.339</i>
C-H	1.082	1.074	1.073	1.074	<i>1.086</i>
<HCC	122.2	121.9	122.0	121.9	<i>121.2</i>
C₂H₂^{(a) (b)}					
C-C	1.168	1.188	1.190	1.194	<i>1.203</i>
C-H	1.066	1.051	1.051	1.053	<i>1.063</i>
H₃C-NH₂^(b)					
C-N	1.486	1.472	1.450	1.451	<i>1.471</i>
C-H	1.093	1.082	1.089	1.082	<i>1.093</i>
N-H	1.033	1.004	0.994	0.994	<i>1.018</i>

Andrea Bottoni

Introduzione alla Chimica Organica Computazionale

Accedi ai contenuti digitali > Espandi le tue risorse > con un libro che **non pesa** e si **adatta** alle dimensioni del tuo **lettore**



All'interno del volume il **codice personale** e le istruzioni per accedere ai **contenuti digitali**.
L'accesso alle risorse digitali è **gratuito** ma limitato a **18 mesi dalla attivazione del servizio**.

