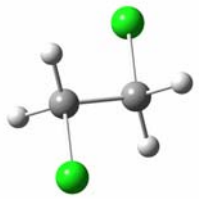
PRÁCTICO 10

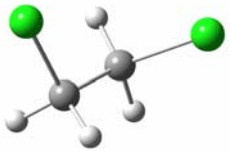
Modelando sistemas en solución

1) Comparación de la energía relativa entre dos confórmeros del dicloroetano en fase gaseosa y en solución. Evaluación del efecto del solvente.

Prediga la diferencia de energía entre el trans-dicloroetano y el gauche-dicloroetano en su estado líquido (ε=10.1) y diluído en una solución de acetonitrilo (ε=35.9) usando el modelo de Onsager (*keyword:* **SCRF=Dipole**).



trans-dicloroetano



gauche-dicloroetano

Analice las opciones y haga correr el archivo de entrada *c:\Mis documentos\Practico11\dicloroetano.**gjf*** que incluye toda la información y comandos necesarios para realizar los cálculos con el modelo de Onsager a nivel MP2 para el gauche-dicloroetano. Nótese que el trans-dicloroetano no posee momento dipolar por lo cual no es necesario calcular su energía con el modelo de Onsager. La información para el trans-dicloroetano en fase gaseosa se encuentra en el archivo de salida *c:\Mis documentos\Practico11\transdicloroetano.**out***. Extraíga de los archivos mencionados la información necesaria para completar las siguientes tablas:

	Energía relativa $\Delta E^{gauche\text{-}trans}$ (Kcal/mol)			
	Onsager		IPCM	
Medio	HF	MP2	B3LYP	Experimental
Fase gaseosa	1.96	1.51	1.76	1.20
Líquido puro	0.50		0.90	0.31
Ciclohexano	1.32	0.99	1.45	0.91
Acetonitrilo	0.30		0.73	0.15

	Efecto del solvente $\Delta E^{g\text{-}t\ (solvente)} - \Delta E^{g\text{-}t\ (gaseoso)}$			
	Onsager		IPCM	
Medio	HF	MP2	B3LYP	Experimental
Líquido puro	-1.46		-0.86	-0.89
Ciclohexano	-0.64	-0.52	-0.30	-0.29
Acetonitrilo	-1.66		-1.03	-0.95

2) Evaluación del efecto de diferentes solventes sobre la estructura y las frecuencias de los modos vibracionales del formaldehido.

Optimice y calcule las frecuencias vibracionales del formaldehido en:

a) fase gaseosa;
b) una solución de ciclohexano (ε=2.0);
c) una solución de acetonitrilo (ε=35.9);

Use el nivel RHF/6-31+G(d) para las optimizaciones y el cálculo de frecuencias y el modelo de Onsager (*keyword:* **SCRF=Dipole**) para la representación del solvente. Se recomienda el uso de a_0=2.92 Å como radio de cavidad para el formaldehido. A partir de la matriz Z del formaldehido (que se muestra a continuación) elabore los archivos de entrada necesarios para realizar los cálculos arriba mencionados.

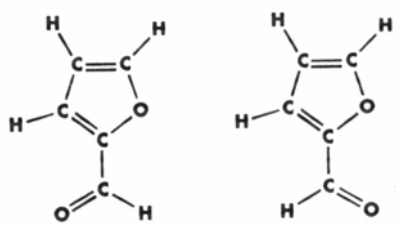
```
C
O,1,AB
H,1,AH,2,HAB
H,1,AH,2,HAB,3,180.

AB=1.18429
AH=1.09169
HAB=122.13658
```

Analice los resultados estructurales que pueda extraer de las optimizaciones de geometría. ¿Sufre el formaldehido significativos cambios estructurales en las distintas fases? Analice y extraíga las frecuencias de los modos vibracionales con la finalidad de completar la siguiente tabla:

	Efecto del solvente sobre las frecuencias vibracionales $\Delta\nu_n = \Delta\nu_n$ **(solvente) -** $\Delta\nu_n$ **(fase gaseosa)**					
Medio	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_3$	$\Delta\nu_4$	$\Delta\nu_5$	$\Delta\nu_6$
Ciclohexano						
Acetonitrilo						

3) Comparación de distintos métodos SCRF para el cálculo de la energía relativa entre dos isómeros del furfuraldehido en una solución de dimetileter (ε=12.0).



anty syn

A modo de ejemplo, analice el archivo de entrada *c:\Mis documentos\Practico11\furfuraldehido.**gjf*** que contiene la información y comandos necesarios para realizar un cálculo single-point a nivel B3LYP/6-31+G(d) con el uso del modelo SCIPCM de los dos isómeros del furfuraldehido que se muestran.
Discuta los resultados presentados en la tabla que sigue a continuación:

Modelos	$\Delta E^{syn-anty}$ (Kcal/mol)
HF/6-31+G(d) SCRF=Dipole	-0.13
MP2/6-31+G(d) SCRF=Dipole	-0.60
B3LYP/6-31+G(d) SCRF=IPCM	-0.39
B3LYP/6-31+G(d) SCRF=SCIPCM	-0.10
Experimental	-0.53