

### Задание 3

Для двух указанных преподавателем молекул построить модель, оптимизировать геометрию (полуэмпирическим методом MINDO3), сравнить рассчитанные энергии связей и межатомные расстояния с экспериментальными (см. таблицу ниже). Сохранить в числовом файле \*.ent информацию об оптимальной геометрии каждой молекулы. Просмотреть в текстовом редакторе файл \*.ent и разобраться в его структуре. Построить модели молекул, открыв файл \*.ent.

Для молекулы HF оптимизировать геометрию методами CNDO, INDO, MINDO3, AM1. Сравнить рассчитанные энергии связей и межатомные расстояния с экспериментальными.

**Отчет о работе:** документ WORD или EXCEL, содержащий 1) для двух указанных молекул: таблицу экспериментальных и рассчитанных (MINDO3) энергий и длин связей и таблицы координат атомов (из файла \*.ent), 2) таблицу экспериментальных и рассчитанных различными методами энергий связи и длин связи для молекулы HF, выводы.

### Задание 4

Для четырех указанных преподавателем молекул вида  $C_6H_5R$  после геометрической оптимизации (AM1) выписать заряды на атомах углерода бензольного кольца. Определить какие заместители являются заместителями первого, а какие – второго рода в реакциях электрофильного замещения в бензолах. Расположить заместители одного рода в ряд по возрастанию силы ориентирующего действия. Информацию о реакциях электрофильного замещения в бензолах см. ниже.

Сохранить информацию о структуре одной из молекул в числовом файле \*.ent. Проконтролировать правильность записи в файл построением 3D модели молекулы. (File – Open).

**Отчет о работе:** документ WORD или EXCEL, содержащий данные о зарядах атомов углерода бензольного кольца, выводы, ряд заместителей, расположенных по возрастанию силы ориентирующего действия.

---

См. ниже

### К заданию 3

Табл.1 Экспериментальные значения энергии и длины связей некоторых молекул. (Б.В.Некрасов, Основы неорганической химии, т.1, М.,1973.)

Молекула	Связь	Е, ккал/моль	$r_e$ , А
H <sub>2</sub>	H-H	104.0	0.751
HF	H-F	135.0	0.92
HCl	H-Cl	103.0	1.28
H <sub>2</sub> O	O-H	110.5	0.96
NH <sub>3</sub>	N-H	93.0	1.01
CO <sub>2</sub>	C-O	192.0	1.16
H <sub>2</sub> S	S-H	87.0	1.33
SO <sub>2</sub>	S-O	128.0	1.43
NF <sub>3</sub>	N-F	65.0	1.32
SO <sub>3</sub>	SO	113.0	1.41
CH <sub>4</sub>	C-H	99.0	1.10
Cl <sub>2</sub>	Cl-Cl	58.0	1.98
F <sub>2</sub>	F-F	38.0	1.42
N <sub>2</sub>	N-N	226.0	1.10
PCl <sub>3</sub>	P-Cl	76.0	2.04

---

## К заданию 4

### Реакции электрофильного замещения в замещенных бензолах $C_6H_5R$

В химии ароматических соединений большую роль играют реакции электрофильного замещения. Электрофильные (“любящие электроны”) частицы (протон, катионы металлов, карбокатионы, органические остатки с частичным положительным зарядом) взаимодействуют с  $\pi$ -электронным облаком бензольного кольца. Вследствие равноценности всех атомов углерода в бензоле однозамещенные бензолы изомеров не имеют. При вступлении в молекулу второго заместителя могут образоваться *орто*-, *мета*- или *пара*- изомеры.

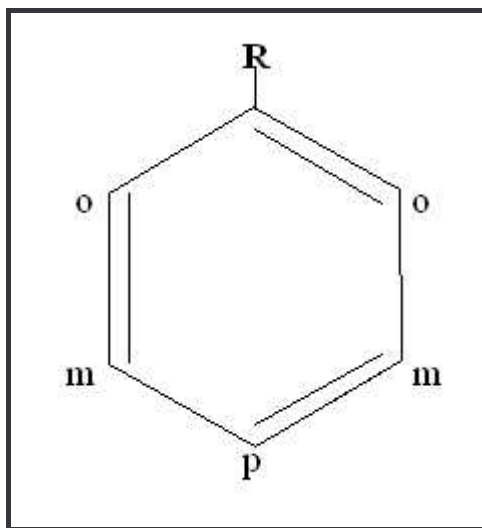
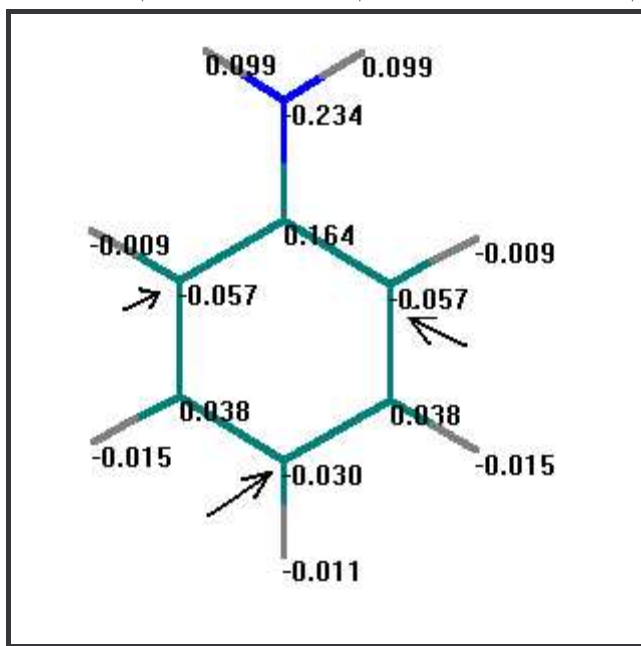


Рис.1 орто-, мета- и пара- положения в монозамещенном бензоле.

Место вступления электрофильного заместителя определяется природой уже имеющегося заместителя R. Иными словами, стоящий в ароматическом ядре заместитель оказывает при дальнейшем замещении определенное ориентирующее действие. Все заместители можно разделить на две группы: заместители первого рода ориентируют замещение в *орто*- и *пара*- положения; большинство из этих заместителей облегчает протекание реакции по сравнению с незамещенным бензолом. Заместители второго рода затрудняют реакцию электрофильного замещения и ориентируют новый заместитель в *мета*- положение. Описанные выше закономерности не следует понимать так, что электрофильное замещение для  $C_6H_5R$ , где R – заместитель I рода, происходит исключительно в *орто*- и *пара*- положения. Речь идет только о главном направлении реакции. Очень часто в реакции

образуются все возможные изомеры, однако преобладают количественно те из них, которые образуются в соответствии с правилами ориентации.

Ориентирующее действие заместителя связано с его влиянием на величину и распределение электронной плотности в бензольном ядре. Таким образом, можно оценить тип заместителей и относительную силу их ориентирующего действия, сравнивая распределение зарядов на атомах углерода бензольного кольца в незамещенном и замещенных бензолах.



На рисунке показано распределение зарядов на атомах углерода анилина. Стрелками указаны наиболее вероятные места атаки электрофильных агентов.