



**Übungsblatt 4** Abgabe bis 23.05.2022 vor der Übung

**Vorname, Name:**

**Matrikelnummer:**

1. Um zwei verschiedene Konformere in einem spektroskopischen Experiment unterscheiden zu können, müssen diese zumindest in einem Besetzungsverhältnis von mindestens 1:100 zueinander stehen. Die Barriere für die Rotation um die entsprechende Einfachbindung betrage  $4000 \text{ J mol}^{-1}$ .

a) Bei welcher Temperatur ist dieses Besetzungsverhältnis erreicht?

b) Reicht für dieses Experiment die Kühlung mit flüssigem Stickstoff (77 K) aus, oder muß man zu noch tieferen Temperaturen gehen?

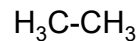
$$R = k \cdot N_A = 8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(10 Punkte)

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$$

2. a) Wieviele Bindungen (A-B) weisen die folgenden Moleküle auf ?

(13 Punkte)



b) Wieviele Bindungswinkel (A-B-C) gibt es in den obigen Molekülen ?

(19 Punkte)

(Hinweis: C-B-A = A-B-C und zählt nur einmal) Tipp: Zeichnen Sie die Strukturformeln und nummerieren Sie die Atome.

c) Wieviele Torsionswinkel (A-B-C-D) gibt es in Ethan (rechtes Molekül)?

(9 Punkte)

3. Führen Sie eine Energieoptimierung an dem Molekül C7H16.pdb (siehe Webseite) mittels simulated annealing durch. Die Energie berechnet sich anhand

$$E = \sum_i^{bonds} k(r - r_0)^2 + \sum_i^{angles} k(\theta - \theta_0)^2 + \sum_i^{torsions} V(1 + \cos(3\phi)) + \sum_i \sum_{j>i}^{vdW} \left[ \left( \frac{A_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{B_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Benötigte Kraftfeldparameter sind:

Bindungen: C-C 1.526, 310.0; C-H 1.090, 331.0 ( $r_0$  Å, k kcal/(mol Å<sup>2</sup>))

Bindungswinkel C-C-C, H-C-C, H-C-H jeweils 109.5, 35.0; ( $\theta_0$  Grad, k kcal/(mol rad<sup>2</sup>))

Torsionen H-C-C-C, H-C-C-H, H-C-C-C jeweils 1.30 (V kcal/mol)

Achtung: Trigonometrische Funktionen erwarten rad (Bogenmaß) anstelle von Grad!

Nichtbindende van der Waals Wechselwirkungen zwischen Atomen die nicht über eine Bindung, einen Bindungswinkel oder eine Torsion miteinander verknüpft sind:

$A_{CC}$  69.41,  $A_{HH}$  1.78,  $A_{CH}$  11.53 (Å<sup>12</sup> kcal/mol)

$B_{CC}$  4.08,  $B_{HH}$  0.27,  $B_{CH}$  1.06 (Å<sup>6</sup> kcal/mol)

Generieren Sie als erstes Listen mit den Bindungen, Bindungswinkeln, Torsionen und van der Waals W.W. zwischen den Atomen. Die Bindungen zwischen den Atomen erhalten Sie aus den CONECT Zeilen in der pdb Datei.

Verändern Sie die jeweiligen Koordinaten aller Atome zufällig, indem sie diese um  $\Delta$  verändern (z.B.  $x_{neu} = x_{alt} \pm \Delta$ ; ebenso für die y und z Koordinaten).  $\Delta = t * rand()$

Lassen sie t von 0.1 bis 0.0 nach jeweils 10 Schritten

a) linear um 0.0001 abfallen.

b) logarithmisch abfallen:  $0.0001 * \log(\text{Anzahl Schritte})$

c) linear um 0.0001 abfallen, wobei energetisch ungünstigere Konformere gemäß Boltzmann-gewichtung akzeptiert werden (Vorlesung 4, Folie 27).  $T = 298K$ . Setzen Sie anstelle von  $\Delta E$  die berechnete Energie  $E$  ein:

$$w = \exp\left(\frac{-E}{RT} = \frac{-E \cdot 1000}{8.314 \cdot 298 \cdot 4.1868} \frac{cal \cdot mol^{-1}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot K \cdot cal \cdot J^{-1}}\right)$$

Eine neue Konformation wird immer akzeptiert wenn ihre Energie niedriger ist als die der vorherigen Konformation. Plotten Sie den Verlauf der Energie über die Anzahl Schritte.

Welche Methode a), b) oder c) führt am schnellsten zur Konvergenz der Energie?

Geben Sie ihre energetisch günstigsten Moleküle aus a), b) und c) im pdb Format zur visuellen

Kontrolle aus. (Dazu müssen Sie nur die Atomkoordinaten im ursprünglichen Molekül ersetzen).

(49 Punkte)