

---

# MOLEKÜLE MODELLIEREN

---

GRUPPE 23

DAVID RAESE  
# 01628909  
REMON HOZEIN  
# 01606055

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Abstract</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Ethan</b>	<b>2</b>
2.1	Aufgabenstellung . . . . .	2
2.2	Diagramm der Rotationsbarrieren . . . . .	3
2.3	Auswertung der erhaltenen Werte . . . . .	4
2.4	Statistische Fehlerrechnung . . . . .	5
2.5	Vergleich der Methoden . . . . .	5
2.6	Bestimmung des Schwingungsspektrum . . . . .	5
2.7	Bestimmung Bestzungszahlen . . . . .	6
2.8	Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Rotation . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Tetrachlorethan</b>	<b>7</b>
3.1	Aufgabenstellung . . . . .	7
3.2	Diagramme von Tetrachlorethan . . . . .	7
3.3	Auswertung der erhaltenen Werte . . . . .	8
3.4	Statistische Fehlerrechnung . . . . .	9
<b>4</b>	<b>Vergleich der Methoden</b>	<b>9</b>
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>10</b>
<b>6</b>	<b>Quellen</b>	<b>10</b>

# 1 Abstract

Das Ziel dieser Laborübung ist es mit dem Programm HyperChem die innere Energie (molare Energie) von Ethan und Tetrachlorethan zu bestimmen. Diese molare Energie setzt sich aus

$$\tilde{e} = e^v + e^T + e^R + e^{el} \quad (1)$$

$$\begin{array}{ll} e^v \dots \text{Schwingungsenergie} & e^T \dots \text{Translationsenergie} \\ e^R \dots \text{Rotationsenergie} & e^{el} \dots \text{Energie der elektrischen Anregung} \end{array}$$

zusammen.

Wenn man ein Molekül auf 0K abkühlt, fällt die Rotationsenergie und die Translationsenergie auf 0, aber selbst am absolutem Nullpunkt hat ein Molekül immer noch Energie in Form von  $e^V$  und  $e^{el}$ . Diese beiden Formen der Energien werden mit HyperChem bestimmt.

Für diese Bestimmung gibt es zwei verschiedenen Verfahren, einerseits die semiempirischen und andererseits die ab-initio Methoden. Der Unterschied zwischen den semiempirischen und den ab-initio Methoden besteht darin, dass bei den semiempirischen Methoden experimentell ermittelte Parameter mit in die Berechnung einfließen, aber bei den ab-initio Methoden lediglich die Ortskoordinaten der Atome und die physikalischen Konstanten in der Berechnung Verwendung finden. Dabei fällt auf, dass es eine relativ große Zahl an semiempirischen Methoden gibt. Diese Diversität entstand aus dem Drang heraus, für bestimmte Problemstellungen zu optimieren. Im Verlauf der Auswertung wird sich zeigen, dass zwei dieser Methoden für unsere Fragestellung keine korrekten Ergebnisse liefern. Sobald man dann die Nullpunktsenergien bestimmt hat, kann man über sie durch folgenden Zusammenhang,

$$\Delta \langle \tilde{e} \rangle (T) = \Delta e^V + \Delta e^{el} \quad (2)$$

den Energieunterschied zwischen den verschiedenen Konstitutionen (gestaffelt oder verdeckt) bestimmen, da die temperaturabhängigen Beiträge der Translation und Rotation sich gegenseitig aufheben. Eine besonders wichtige Energieform für die Chemie ist die Schwingungsenergie, da die Manipulation (Anregung) von Schwingungen der Moleküle durch Licht die Grundlage der Spektroskopie bildet. Dabei geht das Molekül, welches eine Grundschwingung besitzt in ein Schwingungsmuster über, welches mehr Energie benötigt. Da man diese Anregung auch thermisch erreichen kann, kann man über folgende Beziehung den Energieunterschied zwischen angeregtem und nicht angeregtem Zustand berechnen.

$$\Delta E = k_b T \quad (3)$$

Da nicht alle Teilchen immer gleich viel Energie haben, sich also nie alle Moleküle in einem angeregtem Zustand befinden können, ist es wichtig, die Verteilung zwischen den Zuständen zu kennen. Für diese statistische Berechnung wird oft die Boltzmann-Verteilung zugrunde gelegt.

$$n_i = \frac{N_i}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{k_b T}} \quad (4)$$

$$\begin{array}{ll} n_i \dots \text{Verteilungsunterschied} & N_i \dots \text{Teilchen im angeregtem Zustand} \\ N_0 \dots \text{Teilchen im Grundzustand} & k_b \dots \text{Boltzmannkonstante} \end{array}$$

## 2 Ethan

### 2.1 Aufgabenstellung

1. Energie in Abhängigkeit des Diederwinkels zeichnen und die Anzahl der Min- bzw. Maxima bestimmen.
2. Auswertung der erhaltenen Werte.
3. Statistische Fehlerrechnung
4. Vergleich der Methoden
5. Schwingungsspektrum und Besetzungszahlen bestimmen.
6. Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Rotation

## 2.2 Diagramm der Rotationsbarrieren

Da die beiden Kohlenstoffatome nur über ein  $\sigma$ -Bindung miteinander verbunden sind, können sich beide Enden frei drehen. Dabei sind manche Winkel energetisch günstiger als Andere. Dies ist gut zu sehen, wenn Ethan in der Newman-Projektion dargestellt wird.

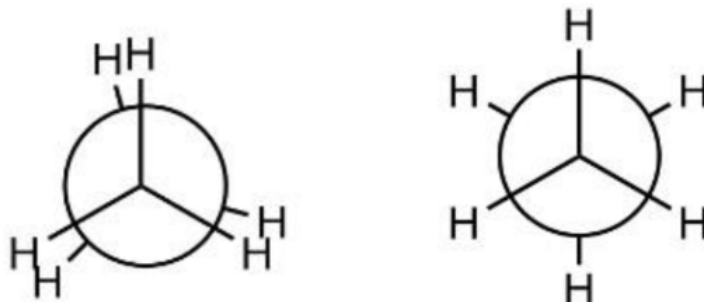


Abbildung 1: Newman Darstellung von Ethan

Wie man in Abbildung 1 erkennen kann gibt es zwei Extrema, links sind die H-Atome genau hintereinander angeordnet, es kommt somit zu einer größeren Abstoßung der negativ geladenen  $sp^3$ -Orbitale. Diese Anordnung nennt sich auch "eclipsed". Bei der rechten Darstellung sind die Orbitale weiter voneinander entfernt, es können daher nicht zu einer so starken elektrostatischen Abstoßung kommen wie bei der Linken. Diese Anordnung nennt sich "staggered".

Mit dem Programm HyperChem wurden in der Laboreinheit, die Energieunterschiede zwischen verschiedenen Diederwinkel bestimmt. Dabei wurden von jedem Zweiterteam sechs semiempirische und zwei ab-initio Methoden verwendet (siehe Abbildung 2 und 3).

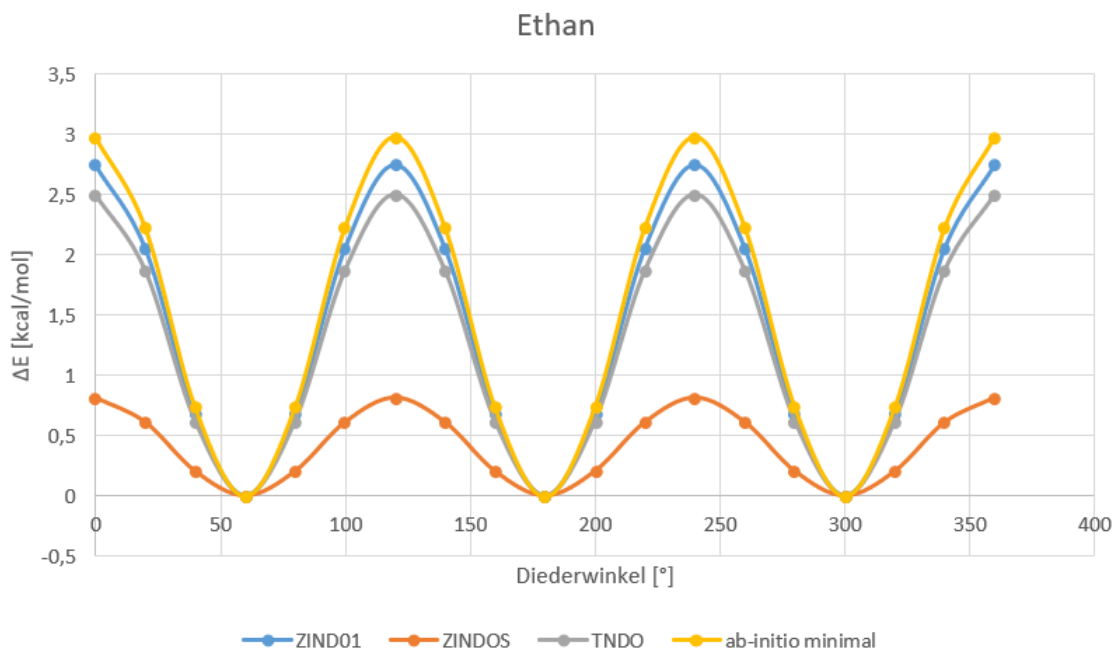


Abbildung 2: Ethan

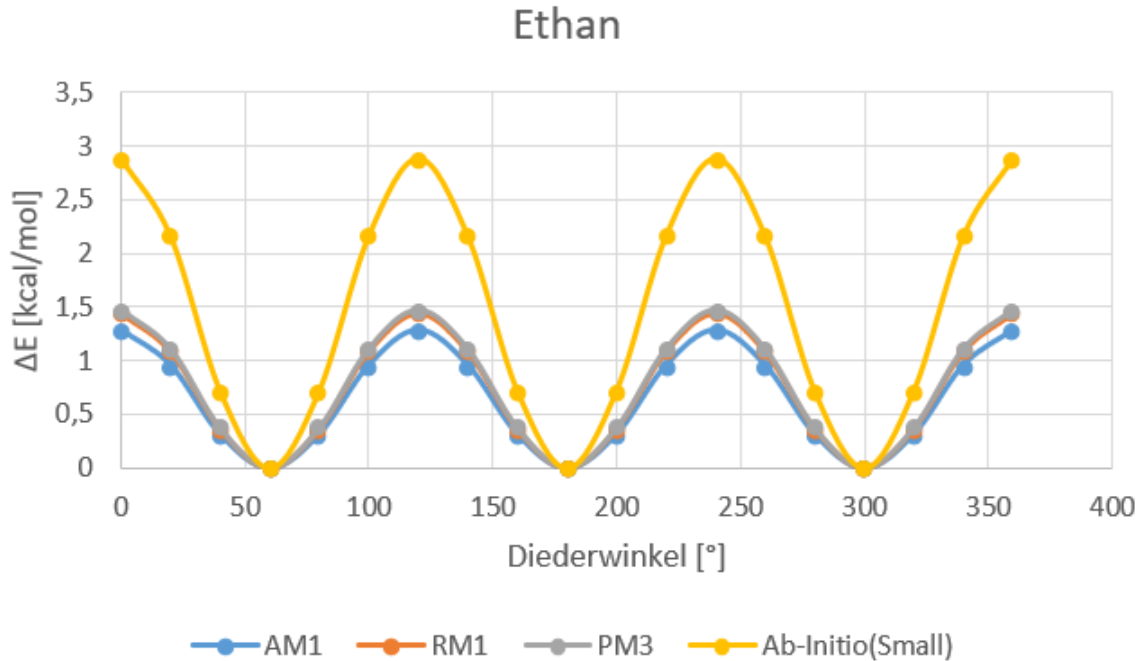


Abbildung 3: Ethan

Um alle Graphen auf eine Achse zu skalieren, wurden von allen, mit HyperChem bestimmten Werte für die elektronische Anregung, die geringste elektronische Anregung subtrahiert. Desweiteren sieht man der Graph je vier Maxima und drei Minima bei einer Umdrehung von 360° hat. Wenn man bei der linken Anordnung aus Abbildung 1 bei 0° anfängt, dann sind die Maxima jeweils bei, 0°, 120°, 240° und wieder bei 360°. Die Minima befinden sich bei 60°, 180° und 300°.

Weiter ist noch zu sehen, dass alle Methoden verschiedene Ergebnisse liefern, das liegt an der Tatsache, dass jede Methode für eine bestimmte Aufgabe optimiert wurde und dann andere Parameter nicht berücksichtigt wurden.

### 2.3 Auswertung der erhaltenen Werte

Um den Energieunterschied zwischen der gestaffelten und der verdeckten Konformation zu bestimmen, müssen folgende Werte bekannt sein:

- Die maximale und minimale ZPE (Zero Point Energie).
- Die maximale und minimale Energie der elektronischen Anregung.

Mit diesen Werten kann über folgende Beziehung bestimmt werden:

$$\begin{aligned}\Delta \langle \tilde{e} \rangle (T) &= \Delta e^V(0) + \Delta e^{el}(0) \\ &= \Delta ZPE + \Delta e^{el}\end{aligned}$$

Damit gilt:

$$\Delta e_{mol} = \Delta ZPE + \Delta e^{el} \quad (5)$$

Tabelle 1: Berechnungen der Energien

Methode	$e_{min}^{el}$ [kcal/mol]	$ZPE_{min}$	$e_{max}^{el}$	$ZPE_{max}$	$\Delta e_{elec}$	$\Delta ZPE$	$\Delta e_{mol}$
<i>ZIND01</i>	-1821,792	65,930	-1819,042	65,245	2,749	-0,685	2,064
<i>ZINDOS</i>	-3491,392	64,060	-3490,575	62,859	0,818	-1,201	-0,383
<i>TNDO</i>	-1842,166	65,250	-1839,666	64,564	2,500	-0,686	1,814
<i>ab-initio minimal</i>	-49137,871	56,280	-49134,887	55,622	2,984	-0,658	2,326
<i>AM1</i>	-7821,005	46,608	-7819,756	46,112	1,249	-0,496	0,753
<i>RM1</i>	-7763,136	45,194	-7761,745	44,604	1,391	-0,590	0,801
<i>PM3</i>	-7611,633	46,476	-7610,204	45,845	1,429	-0,631	0,798
<i>Ab-Initio(Small)</i>	-49443,952	50,230	-49440,147	49,845	3,805	-0,385	3,420
<i>Mittelwert</i>					2,116	-0,666	1,449
<i>Stabw.</i>					1,041	0,240	1,186
<i>Präzision MW.</i>					0,425	0,098	0,484

## 2.4 Statistische Fehlerrechnung

Um den Größtfehler von  $\Delta e_{mol} = \Delta ZPE + \Delta e^{el}$  zu bestimmen, wird die Gauß'sche Formel zur Fehlervorpflanzung benutzt.

$$f(x, y, \dots) = \left| \frac{\delta f}{\delta x} \right| \cdot \Delta x + \left| \frac{\delta f}{\delta y} \right| \cdot \Delta y + \dots \quad (6)$$

Um die Formel besser lesbar zu machen, wird  $\Delta e_{mol}$  mit  $f(x, y)$  ersetzt.

$$f(x, y) = \left| \frac{\delta(x+y)}{\delta x} \right| \cdot \Delta x + \left| \frac{\delta(x+y)}{\delta y} \right| \cdot \Delta y = \Delta x + \Delta y$$

## 2.5 Vergleich der Methoden

Die ZINDOS Methode ist für unsere Fragestellung nicht brauchbar, da das Ergebnis darauf schließen lässt, dass die Energie der gestaffelten Konformation höher ist als in der Verdeckten. Dieses Ergebnis widerspricht den physikalischen Grundlagen dieses Versuches.

## 2.6 Bestimmung des Schwingungsspektrum

Zur Bestimmung der Schwingungsspektren wurden drei Schwingungsarten bei verschiedenen Wellenzahlen notiert.

Wellenzahl [ $cm^{-1}$ ]	Schwingungsart
275,1	Drehschwingung der Methylgruppe
1369,2	Asymmetrische C-H Streckschwingung
2121,7	Symmetrische Streckschwingung

Ausgehend von der Wellenzahl wird die Wellenlänge wie folgend berechnet:

$$\lambda = \frac{1}{Wellenzahl} \cdot 10^7 \quad (7)$$

Die Energie wird über die Planck-Einstein-Korrelation berechnet:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (8)$$

$$\begin{array}{ll} h \dots \text{Plancksches Wirkungsquantum} [J/s] & c \dots \text{Lichtgeschwindigkeit} [m/s] \\ \lambda \dots \text{Wellenlänge} [m] & \end{array}$$

Die Temperatur wird dann schließlich mit folgender Formel berechnet:

$$\Delta E = k_b T$$

$$T = \frac{\Delta E}{k_b}$$

Tabelle 2: Add caption

Wellenzahl [1/cm]	Schwingungsart	$\lambda$ [nm]	$\Delta E$ J	Temp. [K]
275,1	Drehschwingung der Methylgruppe	36350,42	5,46E-21	395,81
1369,2	Asymmetrische C-H Streckschwingung	7303,53	2,72E-20	1969,97
2121,7	Symmetrische Streckschwingung	4713,2	4,21E-20	3052,65

## 2.7 Bestimmung Bestzungszahlen

Um auf die Besetzungszahl zu kommen wird ein Energiedifferenzwert gewählt an dem die Berechnung durchgeführt wird und eine Temperatur. Die Besetzungszahl gibt das Verhältnis zwischen den Molekülen die bei dieser Temperatur den angeregten Energiezustand und denen die den Ausgangszustand besetzen. In diesem Fall wird mit der Energie der Drehschwingung der Methylgruppe und den Temperaturen:  $\approx 0$ K, 293,15 K und 473,15 K gerechnet. Die Formel zur Berechnung lautet:

$$n_i = \frac{N_i}{N_0} = e^{\frac{-\Delta E}{k_b T}} \quad (9)$$

Tabelle 3: Add caption

T [K]	$\approx 0$ K	293.15K	473.15K
<i>Bestzungszahl 1</i>	0	2,59E-01	4,33E-01
<i>Bestzungszahl 2</i>	0	1,20E-03	1,55E-02
<i>Bestzungszahl 3</i>	0	3,02E-05	1,58E-03

## 2.8 Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Rotation

Die Geschwindigkeitskonstante gibt hier an, in welcher Geschwindigkeit das Molekül zwischen den Zuständen fluktuiert.

Der  $\Delta G$ -Wert von Ethan wurde bestimmt, indem die Differenz zwischen Maximum und Minimum der Freien Gibbschen Enthalpie bei 293,15 K gebildet wird.

$$\Delta G = (-7714.95 - -7715.74) \text{ kcal/mol} = 0.79 \text{ kcal/mol} = 3.305 \text{ kJ/mol}$$

Daraus lässt sich nun aus dieser Formel die Geschwindigkeitskonstante bestimmen:

$$K = \frac{k_b T}{h} \cdot e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (10)$$

Daraus folgt durch einsetzen:  $K = 1.57 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$

### 3 Tetrachlorethan

#### 3.1 Aufgabenstellung

1. Energie in Abhängigkeit des Diederwinkels zeichnen und die Anzahl der Min- bzw. Maxima bestimmen.
2. Auswertung der erhaltenen Werte.
3. Statistische Fehlerrechnung
4. Vergleich der Methoden

#### 3.2 Diagramme von Tetrachlorethan

Für Tetrachlorethan wurden, zur Bestimmung der Energie in Abhängigkeit des Drehwinkels, je zwei semiempirische und zwei ab-initio Methoden gewählt. Zur Skalierung wurden wieder alle, durch HyperChem, erhaltenen Werte mit dem minimalsten Wert subtrahiert. Der zu erwartende Verlauf ist in Abbildung 4 zu sehen.

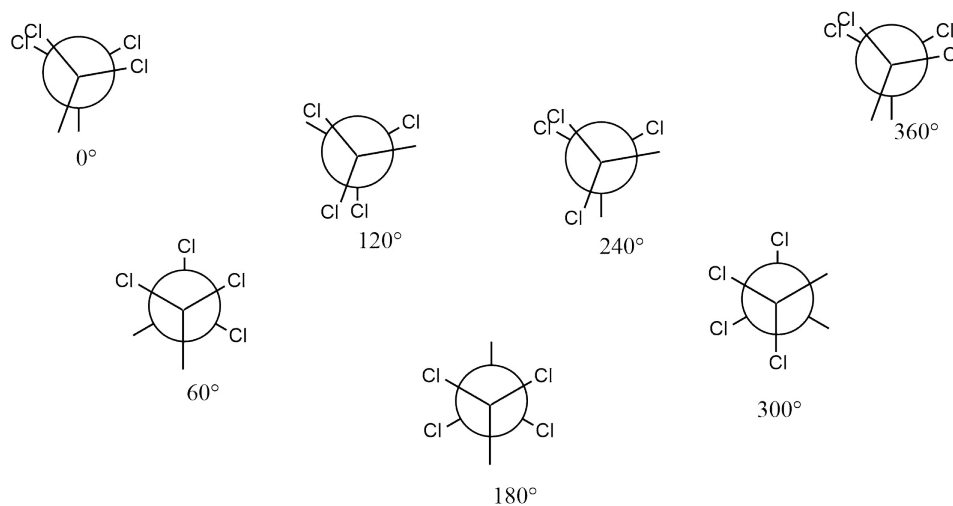


Abbildung 4: Newman-Projektion von Tetrachlorethan

Der graphische Verlauf mit den Werten aus HyperChem sind in Abbildung 5 und 6 zu sehen.



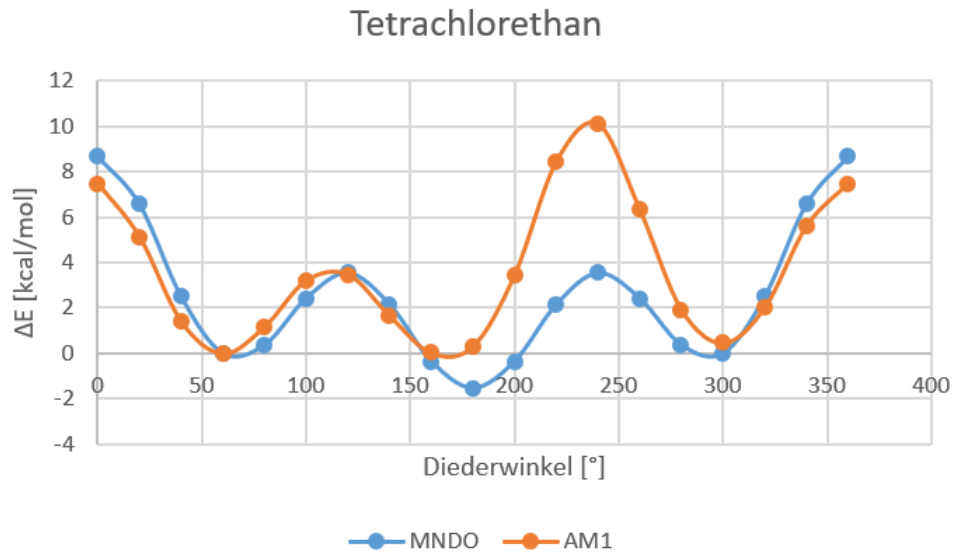


Abbildung 5: Tetrachlorethan

Man kann sofort erkennen, dass die semiempirische AM1 Methode nicht für diese Aufgabenstellung geeignet ist, da der zu erwartende Verlauf (siehe Abbildung 4) nicht eingehalten wird. Die anderen Methoden liefern ein für unsere Aufgabenstellung zu erwartendes Ergebnis, die globalen Maxima sind bei 0 bzw. 360° und das globale Minima befindet sich bei 180° (siehe Abbildung 4).

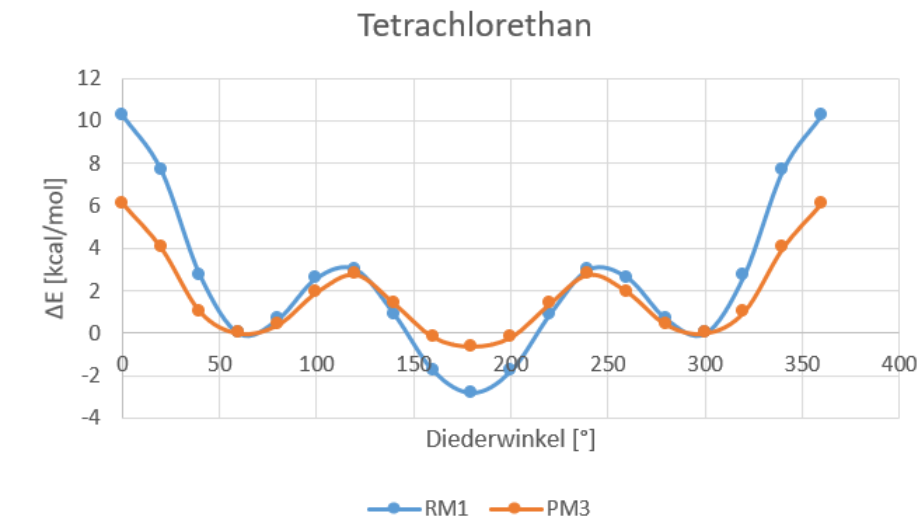


Abbildung 6: Tetrachlorethan

### 3.3 Auswertung der erhaltenen Werte

Um die Methoden untereinander zu vergleichen, wird wieder für die erhaltenen Werte, der Mittelwert, die Standardabweichung und die Präzision des Mittelwertes bestimmt.

Tabelle 4: Add caption

Methode	$e_{min}^{el}$ [kcal/mol]	$ZPE_{min}$	$e_{max}^{el}$	$ZPE_{max}$	$\Delta e_{elec}$	$\Delta ZPE$	$\Delta e_{mol}$
<i>MNDO</i>	-599,7047119	25,780	-589,5214233	25,710	10,183	-0,070	10,113
<i>AM1</i>	-601,1816406	24,450	-591,1367798	24,310	10,045	-0,140	9,905
<i>RM1</i>	-41867,949	22,441	-41857,142	22,182	10,807	-0,259	10,548
<i>PM3</i>	-35400,070	23,074	-35393,390	22,954	6,680	-0,120	6,560
<i>Mittelwert</i>					9,429	-0,147	9,282
<i>Stabw.</i>					1,862	0,080	1,834
<i>Präzision MW.</i>					0,760	0,033	0,749

### 3.4 Statistische Fehlerrechnung

Für die statistische Fehlerrechnung wird, wie bei Ethan, die Formel der gauß'schen Fehlerfortpflanzung (Gl. 2) angewendet.

$$\Delta e_{mol} = \Delta ZPE + \Delta e^{el}$$

$$\Delta e_{mol} = 1.862 + 0.08 = \pm 1.942 \text{ [kcal/mol]}$$

## 4 Vergleich der Methoden

Wie schon in Teil 3.2 dargelegt, ist die Methode AM1 für diese Aufgabenstellung nicht anwendbar.

Als Literaturwert für die Rotationsbarriere von Ethan wird 12.1 kJ/mol bzw. 2.89 kcal/mol als Wert angegeben. Diesem Wert kommen vor allem die Ab-Initio Methoden mit 2.98 kcal/mol für Medium und 2.88 kcal/mol für Small, aber auch die semiempirischen Methoden wie ZINDO1 mit 2.75 kcal/mol und TND0 mit 2.50 kcal/mol sehr nahe. Alle anderen Methoden weichen von diesem Literaturwert stärker ab, da die verschiedenen semiempirischen Methoden für verschiedene Fragestellungen konzipiert wurden und experimentelle Parameter in die Berechnungen miteinfließen lassen, während die Ab-Initio Methoden meist nur mit den Ortskoordinaten der Atomkerne und fundamentalen physikalischen Konstanten rechnen.

Weiter fällt auf, dass die Energiewerte der ab-initio Methoden bei den Maximas größer und bei den Minimas kleiner sind, als die ihrer semiempirischen Pendanten. Dies liegt wahrscheinlich an folgender Tatsache, da bei den ab-initio Methoden zur Vereinfachung ideales Verhalten angenommen wird, werden kleinere Einflussfaktoren wie die intramolekularen Wechselwirkungen nicht mit einbezogen. Für die Geschwindigkeitskonstante wurde auch ein Vergleichswert von 10-12 s gefunden, der dem Wert der berechneten Geschwindigkeitskonstante von  $1.57 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$  sehr nahe kommt.

## 5 Zusammenfassung

Bei Ethan wurden jeweils 8 maximal und 8 minimal Werte, einerseits für die Nullpunktsenergie und andererseits für die Energie der elektronischen Anregung, mit 8 verschiedenen Methoden ermittelt. Diese Werte wurden dazu genutzt, um aus der maximalen und minimalen Nullpunktsenergie und der maximalen und minimalen Energie der elektronischen Anregung, die Energie zu ermitteln, die das Molekül benötigt, um vom staggered (gestaffelt) Konformer ins eclipsed (überlappend) Konformer überzugehen.

Unter den Werten befindet sich jedoch 1 Wert, der ZINDOS-Wert, welcher sehr auf einen Ausreißer hindeutet, jedoch handelt es sich hier um keinen, da der Dixon und Dean Ausreißertest die Hypothese, dass es sich um einen handelt, widerlegt. Der Ausreißertest ist nicht inkludiert im Protokoll, wurde jedoch durchgeführt.

Der Wert der Rotationsbarriere ergibt sich aus dem gemitteltem Wert der Rotationsbarrieren aller Methoden und weicht deshalb vom Literaturwert ab. Die Rotationsbarriere für Ethan beträgt  $1.449 \pm 0.484$  kcal/mol.

Da man für die Schwingungsspektren von Ethan in HyperChem Wellenzahlen raussuchen musste und dies leider nicht gemacht wurde in der Einheit, mussten wir auf Werte von Kollegen/Kolleginnen zurückgreifen, um die Berechnung dann doch durchführen zu können.

Die Geschwindigkeitskonstante beträgt laut Berechnung  $1.57 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ . Für das Tetrachlorethan wurden auch jeweils 4 maximal und 4 minimal Werte, einmal für die Nullpunktsenergie und einmal für die Energie der elektronischen Anregung, mit 4 verschiedenen Methoden ermittelt. Da die 4 Chloratome viel massiger sind als die 4 Wasserstoffatome die sie ersetzen, erhält man hier eine viel höhere Rotationsbarriere, da die überlappenden Chloratome träger und vorallem größer sind, als die Wasserstoffatome. Durch ihre Größe beeinflussen sie sich viel mehr im eclipsed Konformer und sorgen damit für einen höheren benötigten Energiebetrag, um aus dem staggered Konformer ins eclipsed Konformer überzugehen, als Ethan. Die Rotationsbarriere für Tetrachlorethan beträgt  $9.282 \pm 0.749$  kcal/mol.

## 6 Quellen

- K. Peter; C. Vollhardt; N. Schore: Organische Chemie. 5. Auflage, 2011, Seite 87
- K. Peter; C. Vollhardt; N. Schore: Organische Chemie. 5. Auflage, 2011, Seite 90