

Mastère Infochimie - MIS1C1 - Modélisation Moléculaire. G. Wipff

Examen de juin 2009 - Durée 1H30. Sans documents.

On veut simuler la molécule d'éther – couronne 18C6 pour en étudier la structure la plus stable, et ses propriétés complexantes vis-à-vis de l'ion K^+

1- Questions générales

1- Dessiner une structure " D_{3d} " du 18C6

2- On veut chercher dans la banque CSD "toutes les conformations possibles" pour un cycle à 18 atomes, dont celui du 18C6. Discuter comment procéder.

3- En phase gazeuse:

- a) Comment faire pour évaluer laquelle des structures trouvées ci-dessus est la plus stable ?
- b) Peut-on connaître *expérimentalement* la structure du 18C6 en phase gaz ? Pourquoi ?
- c) Les énergies relatives des structures optimisées par mécanique moléculaire ont-elles un "sens thermodynamique" ? Discuter brièvement.

4- La structure à l'état solide de la forme C_i conduit à des distances C-C et C-O en moyenne plus courtes à 300 K qu'à 100 K.

- a) Proposer des valeurs approximatives pour ces distances.
- b) Comment l'expliquer ?

5- Pour faire un calcul avec AMBER, on a besoin de charges atomiques.

- a) Dites comment vous procéderez pour les obtenir et les "valider".
- b) Qu'y a-t-il de particulier pour les interactions 1...4 ?
- c) Estimer l'interaction électrostatique entre deux atomes O...O en 1..4 dans cette molécule (pour ceci, on suppose que $q_O = -0.5 e$ et $d_{O...O} = 3,3 \text{ \AA}$).

6- On calcule les *modes normaux de vibration* du 18C6.

- a) Combien y en a-t-il pour un conformère donné ?
- b) Peut-on ainsi simuler l'échange entre deux conformères ?
- c) Que faut-il impérativement faire avant de calculer les modes normaux de vibration ?
- d) En quoi diffèrent la dynamique des modes normaux de vibration et la dynamique moléculaire classique (Newton) ?

**** TSVP ****

II- Echantillonnage conformationnel dans le vide.

- 1) Quel est le critère majeur indiquant que l'échantillonnage est "correct" ?
- 2) S'il s'agissait d'une chaîne linéaire dont chaque dièdre peut être *gauche*, ou *gauche'*, ou *trans*, quel serait le nombre total de conformères ?
- 3) On simule le 18C6 par dynamique moléculaire pendant 10 ns avec un pas de calcul δt de 1 fs.
 - a) Quelle température T choisir ? Pourquoi ?
 - b) Quel est le nombre de structures ainsi générées ?
 - c) On en stocke une sur 100, et on la "minimise"
 - pourquoi faut-il la "minimiser" ?
 - proposer une méthode de minimisation, en indiquant sur quel(s) critère(s) vous arrêtez ce calcul.
 - d) Tri des structures: proposer au moins un critère de similarité entre deux formes.

III - Solvatation du complexe K^+ / 18C6 dans l'eau

On simule ce complexe en immergé d'une boîte cubique de 300 molécules H_2O .

- a) Quelle est la taille initiale de cette boîte ?
- b) Combien d'interactions coulombiennes en 1-6-12 y a-t-il à l'intérieur de cette boîte pour les interactions $O_w \dots O_w$ des molécules d'eau ?
- c) Proposer un modèle pour l'eau. De quoi rend-il compte ?
- d) Tracer schématiquement la fonction de distribution radiale $g_{K(O_w)}(r)$ des atomes O_w de l'eau autour de K , en précisant les caractéristiques de cette fonction: valeurs aux limites, pic(s) etc ...

Données Numériques

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$	$1 \text{ eV} = 96,472 \text{ KJ mol}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$N = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Permittivité du vide	$4\pi\epsilon_0 = 1,11265 \cdot 10^{-10} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$

RAPPELS: Interaction de Coulomb : $E (\text{kcal/mol}) = 332 \frac{q q'}{R}$ (avec q en e^- et R en \AA)

Interaction de Lennard-Jones: $E = \epsilon (R^*/R)^{12} - 2 \epsilon (R^*/R)^6$