

TP 2

Logiciels, Spectre IR , Orbitales.

Prise en main, Réactifs de réaction de Diels-Alder.

2.1 Objectifs

- Représentation tridimensionnelle des molécules
- Optimiser la géométrie en minimisant l'énergie.
- Visualiser les modes normaux de vibration
- Visualiser les orbitales et étudier l'effet de substituant

Logiciels utilisés : GAMESS sous Chemcompute

Recommandations :

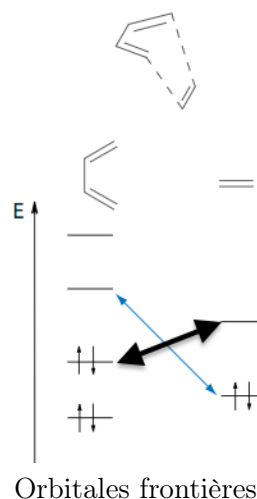
- Donnez des noms de Job évocateurs de leurs contenus.
- Précisez les numéros de jobs utiles en les ayant cochés comme publiques.

2.2 Concepts

2.2.1 Réaction de Diels-Alder, contrôle orbitalaire

Dans les années 1960 il a été proposé que différents aspects des réactions de Diels-Alder pouvaient se comprendre par les interactions entre orbitales frontières. On parle de *contrôle orbitalaire* de la réaction. Les interactions sont plus importantes quand les orbitales sont proches en énergies, et quand elles se recouvrent bien.

Dans le schéma ci-contre on a mis en gras l'interaction dominante (HOMO du diène - LUMO du dienophile) sur la base de leur proximité énergétique. On peut modifier les énergies des orbitales frontières en jouant sur les substituants : un donneur d'électron déstabilise les orbitales d'un substrat, tandis qu'un attracteur les stabilise. Puisqu'il s'agit d'orbitales π on parle de donneur/d'accepteur π .



2.2.2 Effet d'un donneur π

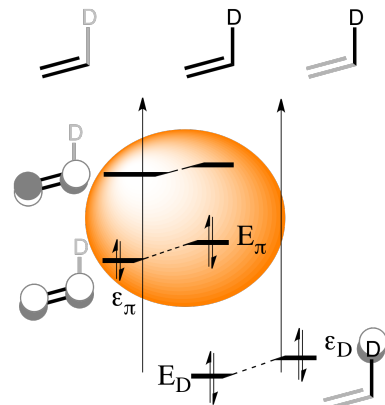
On modélise un donneur par une orbitale bioccupée, basse en énergie (nommée ici D). Son effet sur les orbitales de l'éthylène est montré ci-contre : dans chaque interaction 2 à 2 (par exemple D avec π) la plus haute monte et la plus basse descend. De même pour l'interaction D avec π^* . Ainsi l'orbitale (D) déstabilise les deux orbitales frontières de l'éthylène.

Pour aller plus loin :

Ce modèle d'interaction est relié à une vision perturbative de l'interaction, la modification de l'énergie de l'orbitale π peut être évaluée ainsi :

$$E_{\pi} = \epsilon_{\pi} + \frac{\beta_{\pi,D}^2}{(\epsilon_{\pi} - \epsilon_D)}$$

- $\beta_{\pi,D}$ est relié au recouvrement entre les orbitales concernées ;
- Puisque $\epsilon_{\pi} - \epsilon_D$ est > 0 , l'orbitale π est déstabilisée ;
- Si une autre orbitale (D') agit aussi sur π , les termes perturbatifs s'ajoutent $E_{\pi} = \epsilon_{\pi} + \frac{\beta_{\pi,D}^2}{(\epsilon_{\pi} - \epsilon_D)} + \frac{\beta_{\pi,D'}^2}{(\epsilon_{\pi} - \epsilon_{D'})}$
- Le dénominateur ne doit pas être trop petit.



Effet d'un donneur π sur une double liaison.

2.3 Géométrie, Spectre IR du méthanal

2.3.1 Calcul

- Sur chemcompute.org, avec le menu "Gamess">"Submit a job", construire la molécule de méthanal (ou formaldéhyde = H_2CO) et la transférer au visualiseur 3D. Une préoptimisation et une détection de groupe de symétrie est faite. A ce stade on peut garder le groupe de symétrie (C_{2v})
- En pressant le bouton next on accède à l'éditeur d'options pour le logiciel Gamess, qui effectue le calcul quantique. Voici les choix que vous devez faire à ce stade : ^(a)
 1. Name for input file : OPT FREQ Methanal B3LYP 6-31G(d) ^(b)
 2. Comment : premier calcul
 3. Charge : 0
 4. Multiplicity : 1
 5. Type : Geometry Optimization
 6. Add-Ons : IR
 7. Basis Set : 6-31G*
 8. Molecular Orbital Method : RHF
 9. DFT Functional : B3LYP
 10. PCM Solvent : None
 11. Computer Cluster : auto
 12. Processor Cores : 1
 13. Time Limit : 1 hour

(a). Vous devez vous faire expliquer ces choix, et noter les indications sur votre cahier.

(b). Toujours mettre ici description succincte mais précise, incluant le niveau de calcul

- la case grise "Optional : Edit input file" vous permet d'afficher le fichier de commande que vous allez soumettre au programme Gamess. Remarquez la structure de commandes débutant par "\$BASIS" et finissant par "\$END". Entre les 2 se trouvent les options relatives à la base de gaussiennes.
 - de même dans \$CONTRL se trouvent les options de méthode et objectifs du calcul : RUNTYP=OPTIMIZE , DFTTYP=B3LYP, MULT=1 et ICHARG=0.
 - dans \$STATPT on trouve des options relatives à l'optimisation, c'est-à-dire la recherche de STATIONary PoinTs.
 - dans \$FORCE on donne les options pour le calcul de forces, ce qui permettra de simuler le spectre Infra Rouge (option IR demandée).
- Soumettre le calcul en cliquant le bouton bleu "Submit Job".
- Tout job lancé pourra être suivi dans votre "Dashboard", qui accessible par le lien en haut à droite (en blanc sur fond noir). Le tableau de vos jobs contient notamment un Statut (Submitting, Active, Complete), un résultat (Success, Error) et une date. La ligne du dessous contient un descriptif et les mots que vous avez écrit dans la rubrique "Name for input file". Un bouton "Cancel" permet d'arrêter un calcul en cours. La case recherche (Search) vous permet de sélectionner vos job en filtrant les occurrences que vous avez écrit en "Name for input file". Vous devez noter dans votre cahier de labo le numéro de job avec un commentaire suffisamment parlant. Si la case "public" est cochée, ce numéro de job permet de partager votre travail avec d'autres utilisateurs , les enseignants en particulier.

2.3.2 Résultats

A la suite de ce premier calcul, vous allez visualiser vos résultats de 2 façons.

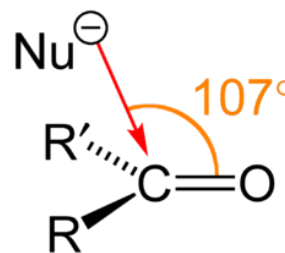
- Par le fichier "out" : c'est un fichier texte que vous devez récupérer avec le bouton "Download output file". Cela sauvera sur votre ordinateur le travail fait sur ChemCompute, sous la forme d'un long fichier texte, difficile à lire, mais contenant toutes les informations. Il existe de nombreux freeware permettant de visualiser ce fichier ".out", mais on peut aussi l'éditer. De même que vous pouvez sauver l'output, l'input peut aussi être récupéré en vue de modifications.
- Graphiquement : en cliquant sur le numéro de job (lien) vous obtenez les outils de visualisation pour ce fichier. Ils permettent de visualiser la molécule, de mesurer des distances ou des angles, tracer les orbitales, animer les vibrations, voir le spectre IR simulé, etc. (Pensez à rendre public le numéro de job, et à l'inclure dans le compte rendu).

2.3.3 Résultats pour le formaldéhyde

Etudiez votre molécule pour connaître par vous même le nombre d'électrons de coeur et de valence de la molécule, ce qui vous donnera accès aux orbitales HOMO et LUMO. De même le nombre de degrés de liberté pour mieux comprendre les vibrations proposées.

- Visualiser les OM du formaldéhyde. Identifier chaque OM de la molécule. Le "slider" "MO Cutoff" permet de jouer sur l'extension spatiale des OM. Pour le méthanal, une valeur de 0.15 est utile. Dessinez qualitativement les plus remarquables, en expliquant pourquoi elles vous paraissent importantes.

- Pour les OM π et π^* . On doit voir que l'OM π est polarisée vers l'oxygène tandis que π^* est plutôt polarisée vers le carbone. Un diagramme d'interaction prenant en compte qualitativement l'électronégativité de ces atomes permet de comprendre ce point, et de discuter de l'angle d'attaque d'un nucléophile sur ce type de groupement d'atomes.
- Commentez brièvement la nature des orbitales HOMO et LUMO. En reliant le dessin à des propriétés très courante en chimie (attaque électrophile, catalyse acide vs nucléophile).



- Dans ce calcul nous avons non seulement demandé d'optimiser la géométrie de la molécule, (5. Type : Geometry Optimization) mais nous avons aussi demandé un calcul de spectre Infra rouge (6. Add-Ons : IR). Ceci permet de vérifier la nature du point stationnaire en étudiant si il y a des fréquences de vibration imaginaires / négatives. ^(c)

La géométrie obtenue correspond-elle à un minimum sur la surface d'énergie potentielle ?

- Visualiser les fréquences IR et Raman, afficher le spectre IR.

Identifiez la fréquence d'élongation de la double liaison C=O ? Comparez à des données expérimentales.

2.4 Etude de l'effet de substituant sur l'éthylène

Vous devez maintenant étudier les effets de substituants sur les énergies des orbitales π de l'éthylène en remplaçant un ou plusieurs H par des groupements donneurs ou attracteurs π . Optimisez les géométries à l'aide de la méthode B3LYP/6-31G(d) (inutile de calculer les fréquences sur ces cas). Vous pourrez donner vos résultats de calcul sous la forme de tableau(x) : Commentez ces

TABLE 2.1 – Energies des orbitales frontières de l'éthylène selon la substitution (eV)

Système	Job N°	E (HOMO)	E(LUMO)
éthylène
éthylène-CN			
éthylène-(CN) ₄			
éthylène-OMe			

résultats en dessinant des schémas explicatifs comme décrit en 2.2.2 . Donnez un schéma similaire pour l'effet attracteur. Vous situerez cette évolution des énergies de HOMO et LUMO du diénophile par rapport aux orbitales frontières du diène cis-butadiène que nous avons préoptimisé (job n°296320).

2.5 À retenir

Concept :

- Optimisation de la géométrie de molécules
- Spectre IR et modes de vibration visualisables
- Contrôle orbitalaire des réactions

(c). Attention, GAMESS donne les fréquences des 3N déplacements, qui incluent 3 translations et 3 rotations.

- Effet d'un donneur sur HOMO et LUMO.

Technique :

- Construction d'une molécule
- Utiliser les outils de base de chemcompute
- Utiliser les consignes de base de GAMESS
- Retrouver un job par son numéro