

TP 3

Un effet de substituant : gêne stérique

Logiciels utilisés : Gamess sur ChemCompute et tableur (Excel).

Les calculs sont à faire au niveau HF/6-31G(d).

On fera une optimisation et un calcul de fréquence avec dérivées analytiques pour caractériser les minimums, mais on n'utilisera pas la ZPC dans les calculs d'énergie de réaction.

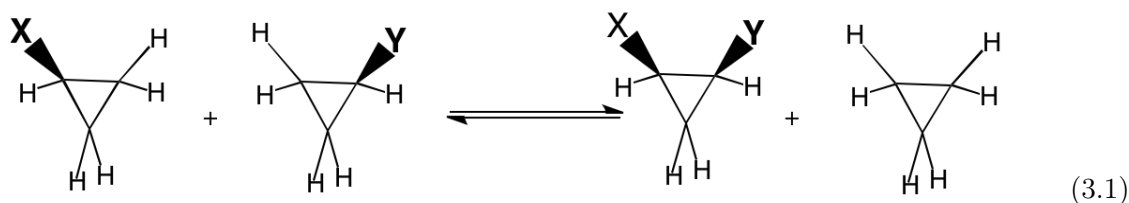
3.1 Gène stérique et équation homodesmique

Des substituants portés par des atomes voisins peuvent se gêner, on parle de gêne stérique. Il s'agit d'une énergie positive (une déstabilisation). Comment évaluer cette énergie ?

Nous prendrons l'exemple du cyclopropane portant deux substituants en cis. Cet exemple est pratique car l'effet est assez fort. Dans l'équation 3.1 on crée la gêne stérique entre les substituants X et Y d'un cyclopropane. Aucune liaison n'est modifiée la réaction est homodesmique. On devrait évaluer très précisément ce que la réaction montre, ici la création de gêne stérique.

Puisqu'il s'agit d'une gêne créée, on s'attend à une réaction "endothermique" dont l'énergie de réaction est précisément la gêne stérique.

A savoir : un des avantages des réactions homodesmiques est que l'on obtient des résultats assez précis même au niveau Hartree-Fock. ^(a)



3.2 Cas à étudier

On veut évaluer la gêne stérique entre 2 méthyls, entre 1 méthyl et un t-butyl. On a mis un 3ieme cas avec la gêne entre 2 t-butyl.

Label	Cas 1	Cas 2	Cas 3
A	CH ₂	CH ₂	CH ₂
X	CH ₃	CH ₃	tBu
Y	CH ₃	tBu	tBu

Optimisez les géométries des molécules nécessaires, récupérez les énergies des molécules optimisées. Pour le cas 3 (R₁=R₂=tBu), les calculs ont été fait à l'avance au même niveau (HF/6-31G(d)). Utilisez les résultats des jobs publics pour calculer la gêne stérique de 2 tBu : jobs 869867 et 869864

Vous pourrez commenter brièvement l'évolution de la gêne stérique dans cette série d'exemples. Vous pourrez aussi mesurer des paramètres géométriques. Les distances C – C entre les atomes du cycle et les angles C – C – X et C – C – Y peuvent montrer la gêne stérique.

Et en réfléchissant ... il existe une façon plus simple d'évaluer cette gêne stérique. Vous devrez la tester.

(a). Car les liaisons sont conservées