

# Workshop modélisation Séjour 'MIC' à Dakar Mai 2023

Stéphane Humbel

Dans ce mini workshop on se pose d'abord des questions de chimistes. Le calcul est un outil.

### • ChemCompute.org

Il est recommandé de s'inscrire sur ChemCompute **avec une adresse universitaire**. Les adresses @ucad.edu.sn sont intégrées au programme chemcompute, et ont un usage privilégié des (énormes) ressources à disposition.

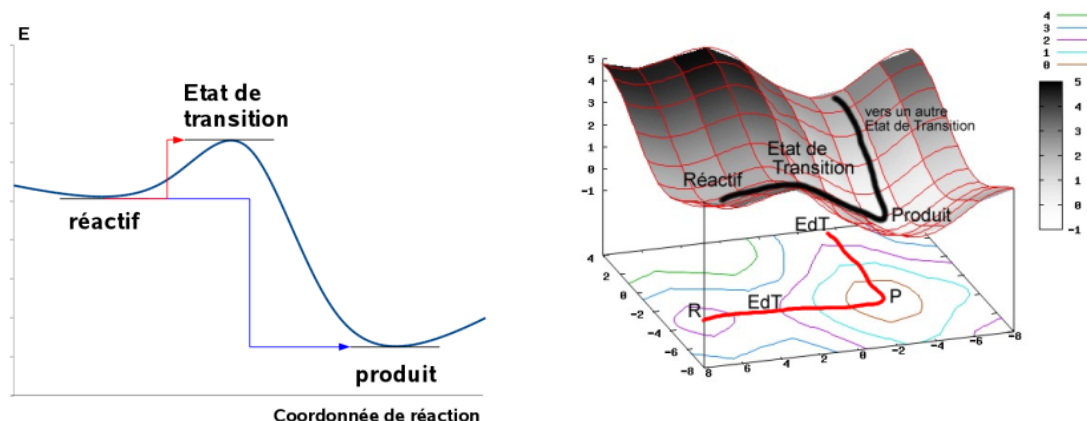
### • Energie et Niveau de calcul

L'unité d'énergie est le Hartree (h),  $1 \text{ h} = 2625,5 \text{ kJ/mol}$ . L'énergie d'une molécule prend en compte les interactions essentiellement électrostatiques entre ses constituants (Noyaux fixes et électrons). Plusieurs termes rentrent en compte ( $E_{NN}$ =répulsion Noyau-Noyau,  $E_{Ne}$ =attraction Noyau-électron et,  $E_{ee}$ =répulsion électron-électron. Les noyaux sont ponctuels et fixes, donc  $E_{NN}$  est précisément calculé. Les autres termes qui concernent un ou deux électrons le sont plus ou moins bien, selon le niveau de calcul, plus ou moins précis, plus ou moins long à calculer, plus ou moins facile à mettre en oeuvre. Par exemple les orbitales moléculaires sont décrites à l'aide d'une "base d'orbitales". Cette base peut être limitée à la valence, décrire plus ou moins bien les électrons de coeur, inclure des orbitales de "polarisation", etc. Dans nos sessions on se limitera à une petite **base : 6-31G(d)**.

Les termes  $E_{Ne}$  et  $E_{ee}$  peuvent être traités par diverses **méthodes**; les termes  $E_{ee}$  par exemple peuvent être calculés (méthode Hartree-Fock "HF") ou partiellement paramétrés (méthodes DFT). Un **niveau de calcul est défini en indiquant sa méthode et sa base d'orbitales**. Dans nos sessions, on fera tous nos calculs au niveau HF/6-31G(d) (*niveau=méthode/base*).

### • Optimisation

Pour décrire des réactions chimiques il faut connaître les géométries des réactifs, état de transition et produits. On a l'habitude de voir des profils de réaction (ou chemin : l'énergie est fonction d'une seule coordonnée), mais on devrait penser en *surface* d'énergie (Surface d'Energie Potentielle : SEP, l'énergie est fonction de deux coordonnées). Certains lieux dans la surface correspondent aux creux dans les courbes des énergies, ce sont les *minima* (réactifs, produits). D'autres sont les *états de transition* c'est-à-dire des cols reliant les vallées de ces minima.



Comme on ne connaît pas précisément la géométrie d'un réactif, on doit toujours "optimiser la géométrie" des molécules, c'est-à-dire demander à l'ordinateur de descendre vers le minimum le plus proche.

- 1/ Dessiner approximativement la molécule
- 2/ Demander l'optimisation et lancer le calcul
- 3/ Récupérer la géométrie optimisée (et les propriétés)

# TP 1

## Evaluer des tensions de cycles

### 1.1 Objectifs

Comprendre les réactions iso ou homodesmiques et leur utilité pour chiffrer des énergies associées à un concept connu. Application à la tension de cycle de différents cycloalcanes.

**Logiciels utilisés :** Gamess sur ChemCompute et tableur local.

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

### 1.2 Tension de cycle : qu'est ce que c'est ? comment l'évaluer ?

Les petits cycles 'stockent' une énergie parce que les angles entre liaisons ne sont pas cohérents avec la valence : un carbone avec 4 voisins devrait être tétraédrique, donc avoir des angles  $\angle CCC$  à  $109.5^\circ$ . Dans le cyclobutane par exemple ces angles sont beaucoup plus fermés ( $60^\circ$ ). Que ce soit par la mesure expérimentale ou par le calcul, l'évaluation de la tension de cycle, n'est pas quelque chose d'immédiat. On présente ici quelques 'stratégies'.

#### 1.2.1 Réaction d'ouverture : mauvais choix

On pourrait penser déterminer la tension d'un cycle avec la réaction d'ouverture du cycle (Figure 1.1). Cette réaction ne fonctionne certainement pas car elle n'est pas équilibrée. On pourrait penser l'équilibrer avec une molécule de  $H_2$ , mais alors on ne mesurerait pas seulement l'ouverture du cycle (commentez).

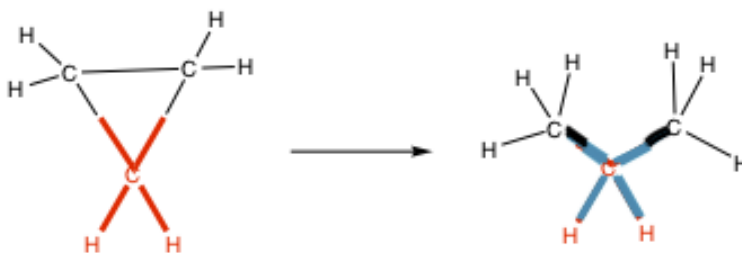


FIGURE 1.1 – Énergie de tension de cycle : réaction ne marchant pas.

#### 1.2.2 Enthalpie de formation d'un maillon : un bon choix

On peut réfléchir avec la tension contenue dans un seul maillon.

- L'enthalpie de formation d'un  $CH_2$  'tendu', est facile à connaître : il suffit de diviser l'enthalpie de formation du cycle par sa taille ( $n$ ) :  $\Delta H_f^0(CH_2^{constr}(n)) = \Delta H_f^0(C_nH_{2n})/n$ .
- L'enthalpie de formation d'un  $CH_2$  sans contrainte :  $\Delta H_f^0(CH_2^{relax})$  s'obtient par la différence entre deux alcanes linéaires différent d'un seul maillon  $CH_2$ , par exemple éthane et propane  $\Delta H_f^0(CH_2^{relax}) = \Delta H_f^0(propane) - \Delta H_f^0(ethane)$ , qui ne dépend pas de la taille du cycle ( $n$ ).
- La tension de cycle par maillon  $CH_2$  est alors  $E_{Tension}(n) = \Delta H_f^0(CH_2^{constr}(n)) - \Delta H_f^0(CH_2^{relax})$ .

On résume cette stratégie par la figure 1.2.

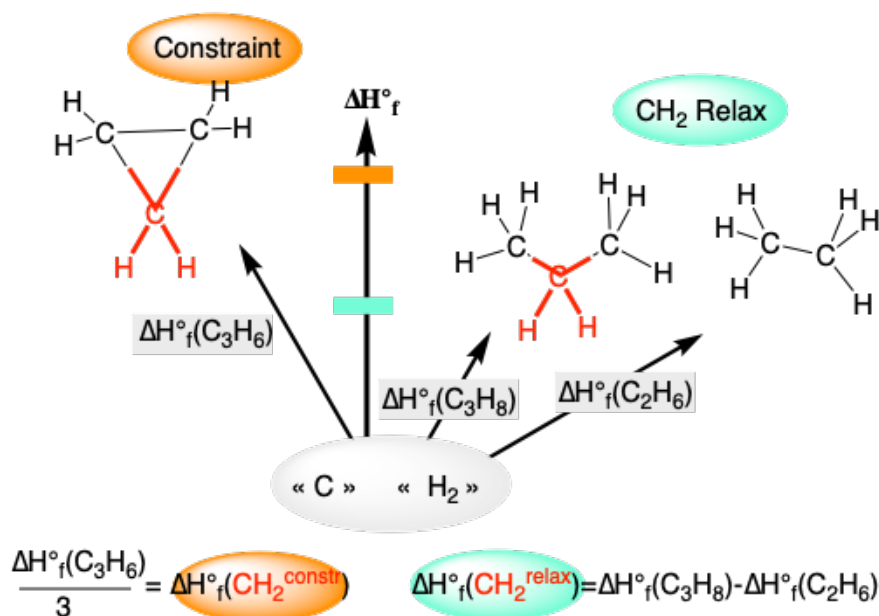


FIGURE 1.2 – Obtention de l'énergie de tension de cycle par maillon  $\text{CH}_2$  en thermodynamique, exemple du cyclopropane.

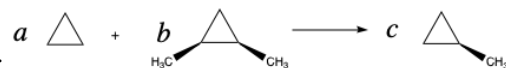
### 1.2.3 Les réactions iso- (homo-)desmiques : une stratégie universelle.

#### Réaction et équation chimique

Pour décrire une réaction chimique, on écrit une équation que l'on équilibre. C'est la conservation de la matière et des charges. On peut s'entraîner à équilibrer les équations suivantes :

— La combustion du n-propane qui consomme de l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) et produit du  $\text{CO}_2$  et de l'eau.

— La réaction suivante est fictive, mais peut s'équilibrer :

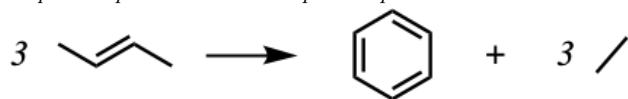


#### Réaction iso- ou homo-desmique

On définit les réactions **isodesmiques** comme celles conservant non seulement les atomes, mais aussi le type de liaison (exemple simple ou double) entre mêmes atomes.

Une sous-classe de ces réactions sont les réactions **homodesmiques**. Elles conservent en plus de l'hybridation des atomes, ce qui est plus restrictif. <sup>(a)</sup> Est homodesmique une réaction isodesmique dans laquelle réactifs et produits ont exactement : le même nombre de liaisons de même type impliquant des atomes d'hybridation donnée ( $\text{C}_{sp^2}=\text{C}_{sp^2}$ ,  $\text{C}_{sp^3}-\text{C}_{sp^2}$ ,  $\text{C}_{sp^2}-\text{H}$ ,  $\text{C}_{sp^3}-\text{H}$ , etc...). La réaction fictive précédente est homodesmique.

La réaction suivante par exemple conserve le nombre de simple liaison C-C avec 6 C-C de chaque côté. Mais à gauche nous avons 6 liaisons  $\text{C}_{sp^3}-\text{C}_{sp^2}$  alors qu'à droite nous avons moitié liaison  $\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$  et moitié  $\text{C}_{sp^3}-\text{C}_{sp^3}$ . Elle est donc **isodesmique**, mais n'est pas **homodesmique**.



Il ne faut pas croire qu'à cause de toutes ces conservations il ne se passe rien : des phénomènes chimiques de grande importance peuvent être décrit (gène stérique, tension de cycle ou de cage, aromaticité, conjugaison, ...). En effet, l'énergie d'une telle réaction peut correspondre à différents phénomènes. Le signe de l'énergie de réaction devra être interprété. Par exemple si on s'intéresse

(a). S. E. Wheeler, K. N. Houk, P. v. R. Schleyer, and W. D. Allen, J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 2547 - 2560

à la tension de cycle dans des petits cycloalcanes. Si la réaction homodesmique crée le cycle, on s'attend à une énergie de réaction positive. Si au contraire on relaxe de la tension, l'énergie de la réaction sera négative. On peut réfléchir à quelles grandeurs correspondent l'énergie des réactions iso- et homo- desmique que nous venons de voir.

## 1.3 Application

### 1.3.1 Tension de cycle calculée par des réactions homodesmiques

La réaction homodesmique à utiliser est montrée pour le cyclopropane dans la Figure 1.3. Tout se passe comme si chaque  $CH_2$  du cycle s'insère dans une molécule d'éthane. Pour chaque cyclopropane on a donc 3 molécules d'éthane, et on forme 3 molécules de propane. Avec les critères énoncés

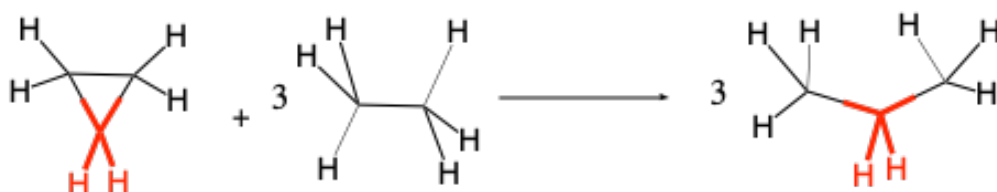


FIGURE 1.3

ci-dessus, vérifier à l'aide d'un tableau que la réaction proposée est homodesmique et écrire des réactions analogues pour le cyclobutane et le cyclohexane. Expliquer en quoi l'énergie de ces réactions peut être reliée directement à des tensions de cycle. Prédire le signe de l'énergie de la réaction. On veut déterminer cette tension de cycle par des calculs quantiques via des réactions homodesmiques. Le cyclopropane, le cyclobutane et le cyclohexane seront les 3 molécules à étudier, elles possèdent des tensions de cycles fort différentes.

Optimiser la géométrie de chaque molécule avec la méthode **HF/6-31G(d)**, et vérifier que la géométrie obtenue correspond à un minimum sur la surface d'énergie potentielle par un calcul de fréquences.

*Conseil* - On fera un (ou plusieurs) tableau(x) de résultats avec une colonne par composé utile (éthane, propane, cyclopropane, ...) Faites la liste des calculs à faire pour un cycle à 3 chaînons. Continuez la liste pour 4 et 6 atomes de carbone. Vous penserez à réserver une ligne pour le numéro de job.

### 1.3.2 Géométries

Comme on veut conserver l'état d'hybridation des carbones ainsi que les liaisons, on veut que les angles et les distances entre atomes voisins changent peu. Pour vérifier ce point, reporter rapidement dans le tableau les éléments les plus significatifs des géométries (moyenne des longueurs de liaisons  $d(C-C)$  et des angles  $\theta_{(CCC)}$  et  $\theta_{(HCH)}$ ). Commentez rapidement si quelques valeurs changent significativement (ou pas).

Commentez l'état d'hybridation des atomes de C et la conformation des squelettes carbonés en rappelant la cause principale de la tension de cycle.

### 1.3.3 Energies

Reporter dans le tableau les valeurs d'énergie corrigées par la ZPE et les valeurs de H des molécules calculées. Commentez vos résultats. Dans le compte rendu, on pourra rappeler de l'expression de la ZPE (zero point energy, premier niveau vibrationnel dans l'oscillateur harmonique).

### 1.3.4 Evaluation de la tension de cycle

Pour chacun des trois cas  $n=3,4,6$ , évaluer la tension de cycle du cycloalcane :  $\Delta E_{Tension}^{isodsmq}(Cycloalcane)$ . On chiffre ainsi la tension de cycle. La valeur pour le cyclohexane doit être faible, elle peut être négative, ce qui indique l'imprécision de l'approche.

On pourrait comparer les valeurs calculées par ces réactions isodesmiques aux valeurs issues de l'approche par enthalpie de formation d'un maillon (figure 1.2). Dans cet esprit, on divise la tension de cycle ( $\Delta E_{Tension}^{isodsmq}$ ) par le nombre de maillons  $CH_2$  :  $E_{Tension}^{isodsmq}(n) = \Delta E_{Tension}^{isodsmq}(Cycloalcane)/n$

## 1.4 Tension de cycle expérimentale

### Travail sur des données expérimentales

On peut récupérer, par exemple dans "NIST" (<http://webbook.nist.gov>) les enthalpies de formation des différentes molécules impliquées dans l'approche par maillon vue figure 1.2. On accède ainsi à l'enthalpie de formation d'un  $CH_2$  contraint, pour les différents cycles. On procède de la même façon pour évaluer l'enthalpie de formation d'un seul  $CH_2$  non contraint.

par différence entre l'enthalpie de formation d'un  $CH_2$  non contraint et contraint on obtient la tension de cycle par maillon  $CH_2$  dans les différents cycles. Le tableau 1.1 sert d'indicateur.

TABLE 1.1 – Valeurs approximatives des tensions de cycle ( $\Delta E_{cyc}$ ) et tension de cycle par maillon ( $\Delta E_{maillon}$ ).

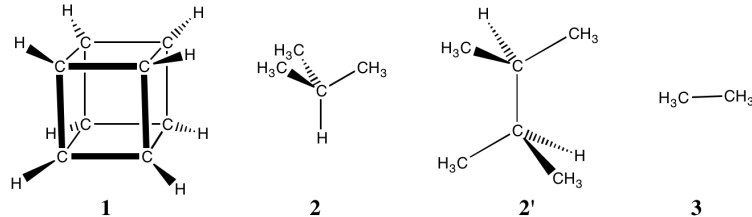
Taille (n)	3	4	5	6	7	8	9	10	> 11
$\Delta E_{cyc}$ (kJ/mol)	116	111	28	1	27	42	55	51	< 10
$\Delta E_{maillon}$ (kJ/mol)	39	28	6	0,1	4	5	6	5	< 1
Cycle	petit		classique			moyen			grand

## 1.5 À retenir et à étendre

### Concept :

- Optimisation de géométrie
- Energie d'une molécule et ZPC
- Réaction chimique et iso ou homodesmique
- Tension de cycle
- Thermochimie

**Pour se tortre un peu les méninges :** ... évaluer la tension de cage dans le cubane, par exemple en utilisant seulement les molécules **1 2 3** :



Même question avec seulement les molécules **1 2' 3** :

## TP 2

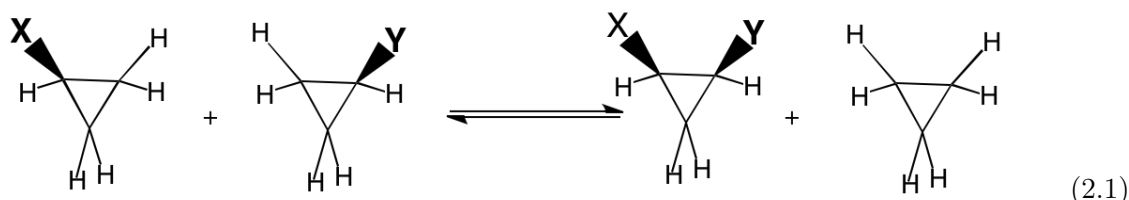
# Un effet de substituant : gêne stérique

## 2.1 Gène stérique

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 2.1 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. <sup>(a)</sup> Les réactions isodesmiques sont un peu moins précises.



## 2.2 Objectif, Mode opératoire, et Données

### 2.2.1 Objectif

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. <sup>(b)</sup>

Label	Cas 1	Cas 2	Cas 3
A	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
X	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	tBu
Y	CH <sub>3</sub>	tBu	tBu

### 2.2.2 Mode opératoire

Niveau de calcul à utiliser : **HF/6-31G(d)** Optimisez (à ce niveau) les géométries molécules nécessaires, récupérez les énergies des molécules optimisées. Pour le cas 3 (R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=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 **351392** et **351396**

Vous pourrez commenter brièvement l'évolution de la gêne dans votre série, et, si c'est pertinent, la relier à un ou plusieurs paramètres géométriques.

On travaillera cette fois avec les énergies internes, corrigées de la ZPE. Pour obtenir la ZPE, il faut demander un calcul de thermodynamique (+ instruction " METHOD=ANALYTIC "). On pourra tester avec et sans cette correction pour voir si elle est importante dans ce cas.

**Pour se tordre un tout petit peu les méninges : ...** il existe une façon beaucoup beaucoup plus simple d'évaluer cette gêne stérique.

(a). Car les liaisons sont conservées

(b). On pourrait se demander aussi si un iso-propyl est plus encombrant qu'un méthyl, ou si des époxydes se comportent différemment. On pourrait aussi mettre 3 substituants pour tester une éventuelle synergie de la gêne stérique

# TP 3

## Evaluer des effets $\pi$

### 3.1 Objectifs

Comprendre les réactions iso ou homodesmiques et leur utilité pour chiffrer des énergies associées à un concept connu. Evaluer la conjugaison et l'aromaticité à l'aide d'une approche théorique.

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

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

*Quelques molécules ont été calculées à l'avance pour vous :*

*hexatriene : job n° 466997.*

*benzene : job 466996.*

### 3.2 Concepts : délocalisation $\pi$ & résonance

Deux doubles liaisons séparées par une simple liaison conduisent à une "délocalisation électronique  $\pi$ ", et un gain d'énergie (une "stabilisation par résonance"). On montre les effets de cette résonance par des petits dessins de formes limites. La résonance est un terme général pour tout gain d'énergie dans ce contexte. Les chimistes connaissent la résonance dans des systèmes  $\pi$ -conjugués linéaires <sup>(a)</sup> <sup>(b)</sup> et appellent l'énergie correspondante "l'énergie de conjugaison".

On sait que dans le benzène il y a une stabilisation additionnelle, que l'on a nommé "Aromaticité". E. Hückel a rationalisé ces choses avec la règle disant que les systèmes  $\pi$ -conjugués cycliques à  $[4N+2]$  électrons  $\pi$  étaient aromatiques. Le tableau 3.1 résume l'affaire pour ce qui nous concerne aujourd'hui. Nous verrons comment évaluer ces grandeurs, et comment extraire de la résonance la part de la conjugaison.

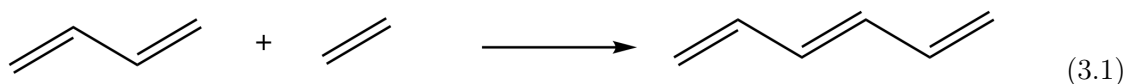
TABLE 3.1 – Systèmes  $\pi$ -conjugués

linéaires	Résonance=Conjugaison
cycliques à $[4N+2]$	Résonance=Conjugaison+Aromaticité

### 3.3 Evaluation des effets de résonance

#### 3.3.1 Conjugaison dans les alcènes linéaires

L'énergie de conjugaison dans les alcènes est une grandeur qui n'est pas toujours évaluée alors que c'est un concept très habituel. On pourrait dire qu'elle correspond au gain d'énergie d'un éthylène ajouté sur un système déjà conjugué. Mais la réaction la plus évidente (3.1) ne peut pas être utilisée. Pourquoi donne-t-elle des résultats aberrants ? (équilibrez la réaction)

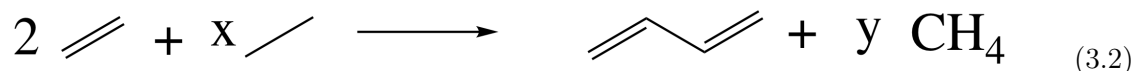


(a). Ils peuvent aussi être ramifiés.

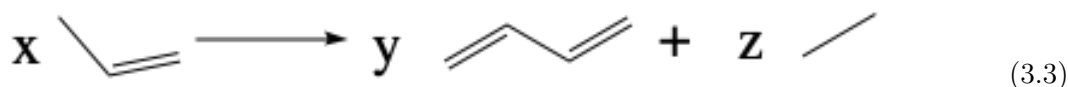
(b). Les français préfèrent parfois le mot mésomérie, ce qui ajoute un mot.



Au milieu des années 1980, Bock et collaborateur<sup>(c)</sup> ont utilisé la réaction (3.2), que vous devez équilibrer en trouvant x et y.

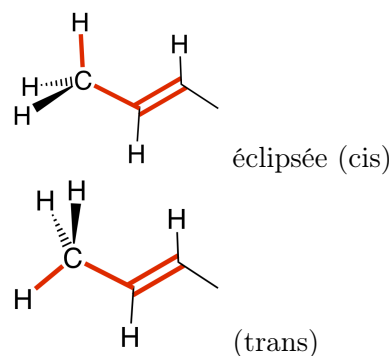


Une autre équation (3.3) peut être utilisée. Equilibrez aussi cette réaction.



Calculez les valeurs d'énergie de conjugaison de 2 double liaisons (avec le trans-butadiène). Pour le propène, la conformation à prendre dans ces calculs est "éclipsée" (cis).

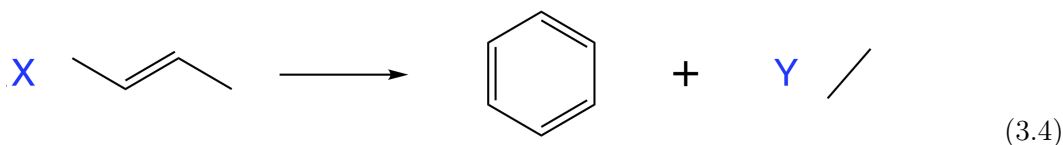
On a coutume de parler d'énergie de conjugaison "par double liaison". Pour un butadiène qui a 2 doubles liaisons, on divise l'énergie de conjugaison par 2. Vous devez voir que dans le butadiène la valeur varie entre 15 et 25 kJ/mol par double liaison, selon la façon de calculer. On retiendra pour la suite une valeur moyenne d'énergie de conjugaison de 20 kJ/mol (par double liaison).



### 3.3.2 Evaluation des effets $\pi$ dans les systèmes aromatiques

Dans le benzène, qui est un cycle conjugué à  $[4n+2]$  électrons  $\pi$ , on a une stabilisation due à la résonance, mais on remarque que cette stabilisation est anormalement forte par rapport à ce que l'on attend si on ne pense qu'à la conjugaison des liaisons  $\pi$ . On nomme énergie d'"aromaticité" ce surcroît de stabilisation. On ne rencontre ce phénomène que dans certains cycles (ceux à  $4n+2$  électrons). On peut évaluer expérimentalement cette énergie de résonance par hydrogénation du benzène, qui conduit au cyclohexane ([https://www.youtube.com/watch?v=j4iuEY7b\\_hE](https://www.youtube.com/watch?v=j4iuEY7b_hE)).

Pour évaluer l'énergie d'aromaticité du benzène par le calcul, la réaction (3.4) a été proposée. Cette réaction en fait donne accès non pas à l'énergie d'aromaticité, mais à l'énergie de résonance (conjugaison + aromaticité). Justifiez cela. Vous en déduirez l'énergie d'aromaticité du benzène,



Évaluez l'aromaticité dans le benzène par cette équation. Vous prendrez garde qu'on utilise E-but-2-ène et le cis-butadiène. À la manière de ce qui a été dit pour l'orientation du méthyle dans le propène, vous décrierez l'orientation préférée des méthyles dans le E-but-2-ène.

(c). C.W. Bock et al *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM* **1984**, 109, 1-16; DOI 10.1016/0166-1280(84)80130-X