

TP 5

Evaluer des tensions de cycles

5.1 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.

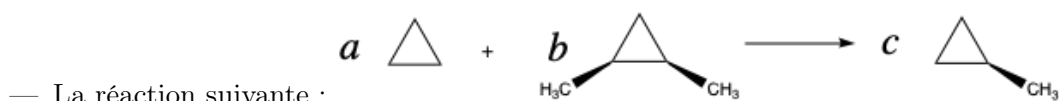
Logiciels utilisés : Gamess sur ChemCompute et tableur local. *Les calculs sont à faire au niveau HF/6-31G(d).*

5.2 Réactions

5.2.1 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. Dans votre rapport vous équilibrerez les équations suivantes :

- La combustion du n-propane qui consomme aussi de l'oxygène (O_2) et produit du CO_2 et de l'eau.

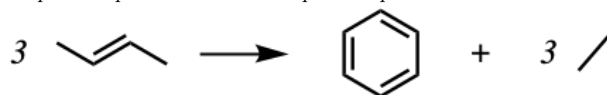


5.2.2 Réaction iso ou homodesmique

On définit les réactions isodesmiques comme celles conservant le type de liaison (exemple simple ou double) entre mêmes atomes, sans tenir compte de l'hybridation de ces atomes.

Une réaction homodesmique tient compte en plus de l'hybridation des atomes, ce qui est plus restrictif. ^(a) Est homodesmique une réaction chimique dans laquelle réactifs et produits ont exactement : le même nombre de liaisons de même type impliquant des atomes d'hybridation donnée ($C_{sp^2}=C_{sp^2}$, $C_{sp^3}-C_{sp^2}$, $C_{sp^2}-H$, $C_{sp^3}-H$, etc. . .)

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 $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ alors qu'à droite nous avons moitié liaison $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ et moitié $C_{sp^3}-C_{sp^3}$.



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 décrits (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 ici on s'intéresse 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.

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

5.3 Tension de cycle Calculée

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. La réaction homodesmique que vous de-

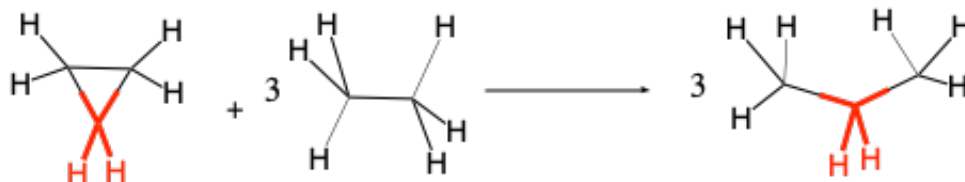


FIGURE 5.1

vez utiliser est montrée pour le cyclopropane (Figure 5.1). 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 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.

5.3.1 Application

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.

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.

5.3.2 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 longueur 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 expliquant la cause principale de la tension de cycle.

5.3.3 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).

5.3.4 Evaluation de la tension de cycle

Pour chacun des trois cycloalcanes, évaluer la tension de cycle totale (ΔE_{cyc}) et la tension de cycle par groupement CH_2 ($\Delta E_{CH_2}^{isodsmq}$).

Vous comparerez ces valeurs calculées aux valeurs expérimentales.

5.4 Tension de cycle expérimentale

Expérimentalement, on pourrait penser déterminer la tension d'un cycle en comparant son enthalpie standard de combustion (ou de formation) avec celle de l'alcane linéaire correspondant, la différence correspondrait alors à la tension de cycle (Figure 5.2). Cette détermination ne fonctionne pas (expliquez).

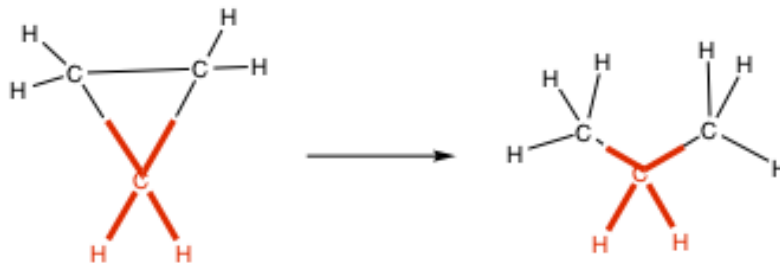


FIGURE 5.2 – Energie de tension de cycle : réaction ne marchant pas.

Comment faire alors ? Pour évaluer une tension de cycle, on doit calculer ΔH_f^0 d'un cycle tendu et ramener cette valeur à un seul maillon CH_2 : $\Delta H_f^0(CH_2^{constraint})$. On compare alors $\Delta H_f^0(CH_2^{constraint})$ à l'enthalpie de formation d'un CH_2 sans contrainte : $\Delta H_f^0(CH_2^{relax})$.^(b) La tension de cycle par maillon CH_2 est alors $E_{Tension} = \Delta H_f^0(CH_2^{constr}) - \Delta H_f^0(CH_2^{relax})$.

Les enthalpies de formations sont obtenues par des enthalpies de réactions de combustion $\Delta_c H^0$ dans un cycle thermodynamique habituel (cycle de Hess).

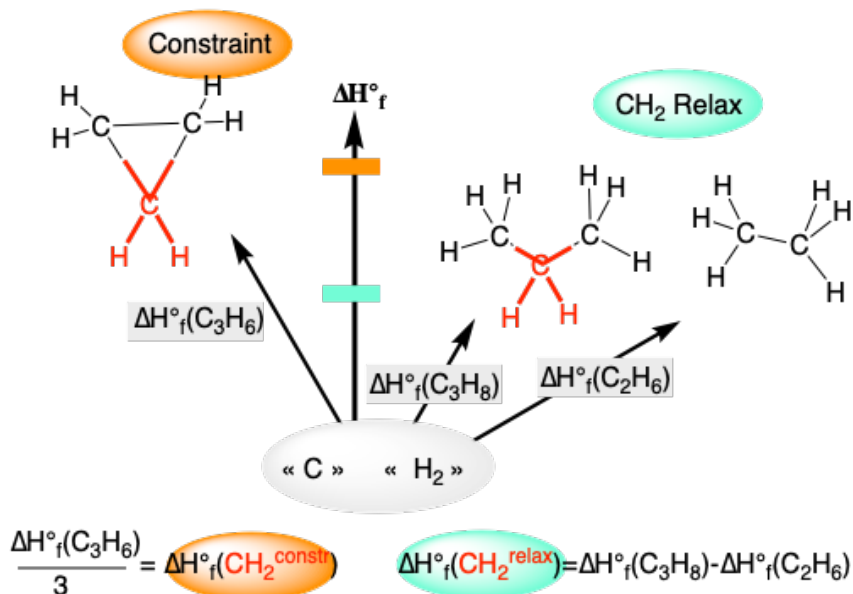


FIGURE 5.3 – Obtention de l'énergie de tension de cycle par maillon CH_2 en thermodynamique, exemple du cyclopropane.

(b). C'est la différence entre les ΔH_f^0 des deux alcanes linéaires (non contraint), voir Figure 5.3.

Travail sur des données expérimentales

On donne (Tableau 5.1) quelques $\Delta_c H^0$ (enthalpie de combustion à 25°C, 1 atm) extraites du "NIST" (<http://webbook.nist.gov>). Ces valeurs sont négatives car la combustion est exothermique. L'erreur est négligeable (de l'ordre de $\pm 0.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) pour toutes ces valeurs. Après avoir écrit les réactions de combustion correspondantes, calculer les enthalpies de formation des cycles. Indiquez ainsi l'enthalpie de formation par maillon d'un seul CH_2 contraint, pour les différents cycles.

TABLE 5.1 – Valeurs expérimentales des combustions ($\Delta_c H^0$) .

Système	$\Delta_c H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	gaz/liq	Auteurs
n-propane (C_3H_8)	-2219.2	gaz	Pittam and Pilcher, 1972
n-butane (C_4H_{10})	-2877.5	gaz	Pittam and Pilcher, 1972
n-pentane (C_5H_{12})	-3535.4	liq	Pilcher and Chadwick, 1967
n-hexane (C_6H_{14})	-4163.2	liq	Good and Smith, 1969
cyclopropane (C_3H_6)	-2091.4	gaz	Knowlton, Rossini, 1949
cyclobutane (C_4H_8)	-2720.0	liq	Kaarsemaker and Coops, 1952
cyclohexane (C_6H_{12})	-3918.6	liq	Kaarsemaker and Coops, 1952

Données :

1 Hartree = 2625 kJ.mol⁻¹.

$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) = -285.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (liquide)

$\Delta H_f^0(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (gaz)

En comparant les combustions des alcanes linéaires, évaluez l'enthalpie de formation d'un CH_2 non contraint. Dédurre de ces calculs la tension de cycle par maillon CH_2 dans les différents cycles. Comparez vos résultats avec ceux du tableau 5.2.

TABLE 5.2 – Valeurs expérimentales des tensions de cycle (ΔE_{cyc}) et tension de cycle par groupement ($\Delta E_{maillon}$).

Taille (n)	3	4	5	6	7	8	9	10	> 11
ΔE_{cycle} (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

5.5 À retenir

Concept :

- Réaction chimique et iso ou homodesmique
- Tension de cycle
- Thermochimie par combustion