

Master de Chimie

**ENCADREMENT**  
Paul Fleurat-Lessard  
Émeline Barbet-Massin

## Travaux Pratiques de Chimie Orbitale

Ces TP sont en fait plutôt des TD assistés par Ordinateur. Ainsi, il est préférable d'avoir relu les cours et les TD avant de venir, ainsi que ce polycopié. Vous pouvez même venir avec votre cours et vos TD.

Le but de ces TP est double : au cours des deux premiers postes, vous allez utiliser MOPAC2009 (à l'aide de l'interface Gabedit) pour revoir des choses vues en cours et en TD, mais d'une autre façon. En particulier, nous ajouterons du 'quantitatif' dans plusieurs domaines.

La troisième séance aborde des 'mini-problèmes' que vous devrez résoudre en utilisant vos connaissances de cours, mais aussi l'outil de calcul MOPAC2009 pour obtenir des résultats quantitatifs.

### Rotation :

Vous aurez trois séances de TP chacun. Pas de binômes pour ces TP (sauf si affinités...). Chacun évolue à son rythme, tout le monde fait les TP dans le même ordre, donc pas de rotation nécessaire. Consultez l'emploi du temps affiché sur votre tableau pour connaître les jours de passage.

Une version PDF *couleur* est disponible sur le site PR@TIC ([formation.ens-lyon.fr](http://formation.ens-lyon.fr)).

### POSTES DE TP :

## Table des matières

<b>Premiers pas avec ...</b> .....	<b>2</b>
I-l'ordinateur Linux.....	2
II-MOPAC2009.....	3
III-Gabedit .....	3
<b>Poste 1.....</b>	<b>5</b>
I-Les molécules dans l'espace.....	5
II-Orbitales Moléculaires de petites Molécules.....	7
III-Diagrammes de Walsh .....	9
IV-Bonus : sortie de Ccl4 du cryptophane.....	11
<b>Poste 2.....</b>	<b>13</b>
I-Substitutions Nucléophiles.....	13
II-Réactions électrocycliques.....	16
III-Cycloadditions : réaction de Diels-Alder.....	19
<b>Poste 3.....</b>	<b>22</b>
I-A faire plutôt seul.....	22
II-Réactions électrocycliques.....	23
III-A faire plutôt en petit groupe.....	24

# Premiers pas avec ...

## I-L'ORDINATEUR LINUX

### 1 – Obtenir Gabedit et MOPAC2009

Ces deux programmes sont gratuits. Vous pouvez obtenir gabedit sur le site : <http://sites.google.com/site/alloucheat/Home/gabedit>. Pour plus de facilité, nous avons déjà regroupé ces fichiers sur les ordinateurs en libre service dans /soft/enseignants/Paul.Fleurat-Lessard/TPChimieOrb. Pour y avoir accès, il faut suivre les instructions suivantes, à n'effectuer que lors du *premier* TP. Créez tout d'abord un répertoire de travail pour ces TP. Par la suite, nous supposerons qu'il s'appelle TPChimieOrb. Ouvrez un terminal et tapez (chaque ligne est une commande différente, que vous devez valider par 'Entrée') :

```
mkdir TPChimieOrb
cd TPChimieOrb
source /soft/enseignants/Paul.Fleurat-Lessard/TPChimieOrb/TP.sh
```

Vous avez normalement accès à MOPAC2009, Gabedit et aux utilitaires que nous utiliserons dans ces TP.

### 2 - Lancement de Gabedit

Il suffit de taper :

```
Gabedit &
dans un terminal.
```

## II-MOPAC2009

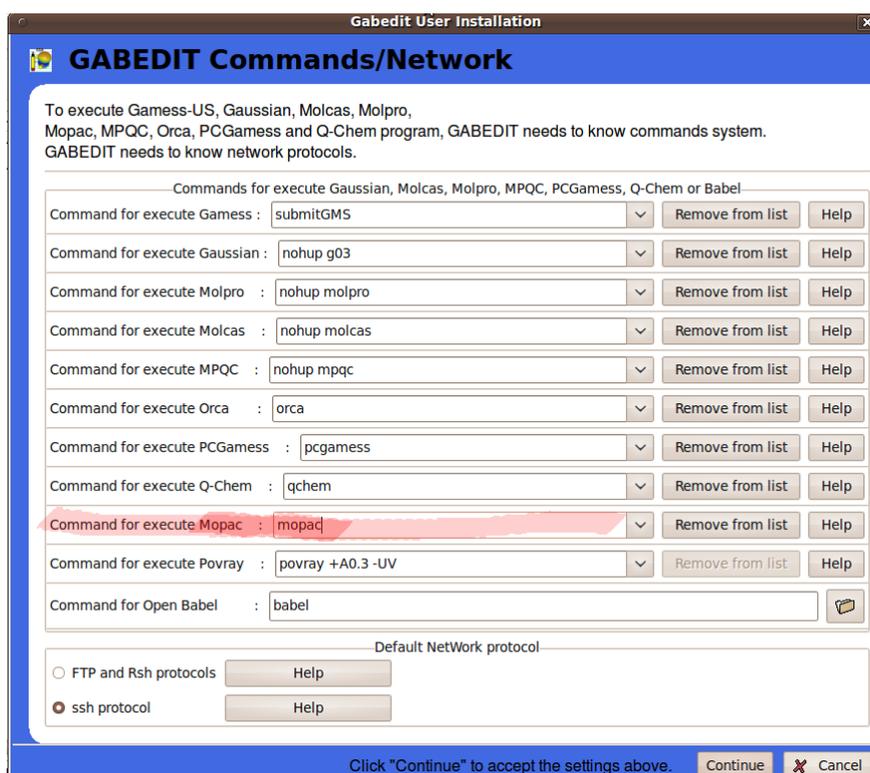
C'est un programme de calcul semi-empirique, disponible gratuitement pour les académiques, sous Linux, Windows et Mac OS X : <http://openmopac.net/MOPAC2009.html>.

Le manuel est un peu caché : <http://openmopac.net/manual/index.html>, la page la plus intéressante étant celles de mot clés (KeyWords).

## III-GABEDIT

La première fois que vous lancez Gabedit, vous devrez répondre à plusieurs questions. Les seules choses à changer concernent MOPAC dans la fenêtre 'Commands/Network', pour lequel il faudra rentrer le bon chemin pour son exécution.

Comme indiqué sur la figure ci-contre, il faut taper « mopac », puis valider avec « Entrée », puis faire « Continue »



Voici un récapitulatif des icônes disponibles dans Gabedit, je vous renvoie à l'aide disponible dans le logiciel pour une meilleure prise en main.

																											
Créer un input Gamess	Créer un input Gaussian	Créer un input Molcas	Créer un input Molpro	<b>Créer un input MOPAC09</b>	Créer un input MPQC	Créer un input Orca	Créer un input PCGamess	Créer un input QChem	Inclure un fichier	Ouvrir un fichier	Enregistrer	Enregistrer sous	Imprimer	Couper	Copier	Coller	Chercher	Tout sélectionner	Lancer un calcul ab initio	Dessiner une molécule	Visualiser les OM et al.	Utilitaire de conversion d'unités	Quitter	A propos...			

Dans ces TP nous utiliserons exclusivement le logiciel MOPAC2009, gratuit pour les académiques. Les logiciels en italiques sont aussi gratuits et vous pouvez les installer pour les tester si vous le souhaitez.

Pour lancer un calcul avec Gabedit, il faut d'abord créer une nouvelle géométrie, en la dessinant à l'aide de l'icône « Draw » (). Quand on clique sur cet icône, une fenêtre intitulée 'Gabedit: Draw Geometry' s'ouvre, qui contient le menu suivant sur la gauche :

	Translation
	Rotation
	Rotation autour de z
	Zoom
	Ajouter/Modifier un atome ou une liaison
	Choix de l'atome à insérer
	Ajouter les H automatiquement (Ajuster les H)
	Insérer un fragment
	Sélectionner des atomes. Par défaut, sélectionne la molécule. Laisser le bouton gauche de la souris appuyé pour définir une fenêtre et sélectionner un groupe d'atome arbitraire. On peut sélectionner plusieurs groupe avec pressant Shift.
	Supprimer la sélection
	Déplacer la sélection
	Faire tourner la sélection
	Faire tourner la sélection autour de z
	Recalculer les liaisons pendant un déplacement

	Mode Mesure: affiche une fenêtre supplémentaire indiquant les valeurs des distances, angles et angle dièdres.
	Dessin en bâtons (Stick)
	Dessin boule et bâtons (Ball&Stick)
	Voir/Cacher la fenêtre des mesures. Notez l'option 'Move Group' présente en bas à droite qui permet de déterminer ce qui bouge lorsque l'on modifier une valeur.

Et surtout, comme indiqué en bas de la fenêtre, le 'clic droit' est votre menu : nous y reviendrons au cours de ces TP.

Pour regarder les OM, il faut utiliser le mode 'Visualisation de la densité, des OM et des vibrations', accessible soit par l'icone  , soit lorsque l'on regarde le fichier de sortie d'un calcul en cliquant sur 'Dens. Orb.'. On fait alors apparaître une fenêtre 'Orbitals/Density/Vibration' qui contient un menu similaire au menu 'Dessin':

	Translation
	Rotation
	Rotation autour de x
	Rotation autour de y
	Rotation autour de z
	Zoom
	Vue en perspective ou projection orthographique
	Caméra optimale
	Représentation fil de fer
	Représentation bâtons
	Représentation Ball&Stick

# Poste 1

## GÉOMÉTRIE ET OM

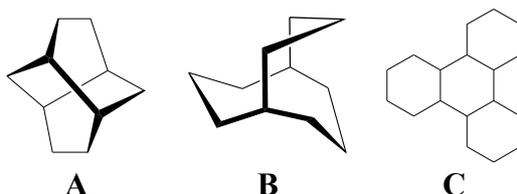
### I-LES MOLÉCULES DANS L'ESPACE

Ce premier exercice utilise des molécules vues lors du TD 1 de Chimie Organique II, pour vous permettre de prendre les outils de construction de Gabedit en main, et (re)voir que nos dessins de chimistes traduisent parfois mal l'arrangement spatial réel des molécules concernées, tant d'un point de vue structure qu'encombrement stérique.

Ouvrez une fenêtre "Draw Geometry" en cliquant sur . Dans cette fenêtre, utiliser l'outil insertion/modification d'atomes  pour construire **une** des molécules suivantes. Pour gagner du temps, vérifiez que le bouton "Ajout d'Hydrogène"  est enfoncé. Si vous avez commencé sans l'activer, vous pouvez ajouter les hydrogènes après coup en faisant un clic droit pour faire apparaître le menu et sélectionner Add → Add Hydrogens. Pour déplacer *un seul* atome, il suffit d'utiliser l'icône . Cliquez ensuite sur l'atome et déplacez-le en gardant le bouton de gauche enfoncé. Si vous souhaitez déplacer *un groupe* d'atomes, il faut auparavant les sélectionner avec l'icône . Si vous souhaitez sélectionner toute une molécule, un clic gauche sur un atome de la molécule suffit. Si vous souhaitez sélectionner une partie d'une molécule ou plusieurs molécules, il faut faire un clic gauche à côté des atomes à sélectionner et dessiner un cadre de sélection en maintenant le bouton de gauche enfoncé. Vous pouvez sélectionner *tous* les atomes par clic-droit → Selection → Select all atoms.

Pour la molécule C, vous pouvez utiliser l'ajout de fragment : . Ceci ouvre une fenêtre contenant une (longue !) liste de fragments que vous pouvez utiliser comme brique de base.

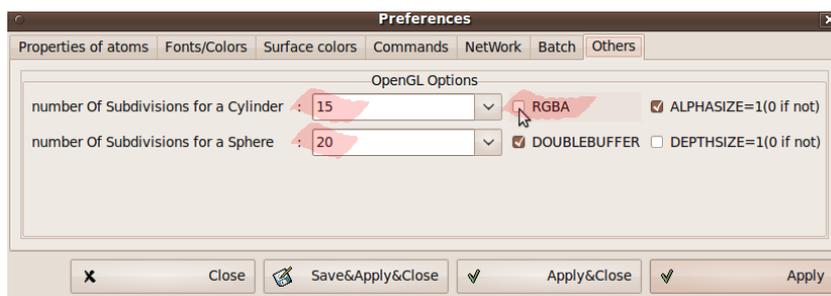
Lorsque la molécule est construite, clic-droit → Molecular Mechanics → Optimization, pour réaliser une optimisation de géométrie afin d'obtenir une géométrie affinée.



Les structures représentées correspondent-elles à celles obtenues à l'aide de Gabedit en 3D ?

Pour obtenir une vision de l'encombrement de ces molécules, on peut utiliser le mode 'SpaceFill' qui est un peu caché dans cette version de Gabedit. Pour cela, sauvez la géométrie au format XYZ : clic-droit → Save As → XYZ File. Choisissez un nom différent pour chaque molécule. Ensuite, fermez la fenêtre « Draw » et ouvrez la fenêtre « Densité, OM,... » avec . Chargez votre fichier XYZ avec clic-droit → Geometry → Read a geometry from XYZ File. Passez en mode 'SpaceFill' : clic-droit → Render → Geometry → Space Fill. Conclusion ?

Remarque technique : il se peut que l'affichage 'Space Fill' ne soit pas très beau, ou qu'on ait parfois l'impression que la molécule est 'plane'. Pour corriger cela, il faut fermer la fenêtre « Draw ». Dans la fenêtre principale de Gabedit, ouvrez le menu 'Settings → Preference. Sélectionnez le dernier onglet 'Others', et désélectionnez l'option RGBA. Au passage, vous pouvez augmenter les valeurs de « number of Subdivisions for a Cylinder » et « ... for a Sphere » :



Fermez la fenêtre en cliquant sur « Save&Apply&Close », puis **quittez** Gabedit, et **relancez-le**.

## II-ORBITALES MOLÉCULAIRES DE PETITES MOLÉCULES

On se propose dans cette partie d'étudier de façon plus quantitative qu'en TD l'évolution de l'énergie et de la forme des Orbitales Moléculaires (OM) pour de petites molécules.

### II.1. Molécules de type AH<sub>2</sub>

Dans la fenêtre "Draw", construisez la molécule d'eau H<sub>2</sub>O en utilisant l'outil d'insertion d'atomes . Fermez la fenêtre et créez un nouvel input Mopac (). Modifier le 'Job Type' en 'Equilibrium structure Search'. Garder le niveau de calcul (onglet 'Hamiltonian') à PM6, et 'Solvent' à 'Nothing'. Fermer la fenêtre, vous obtenez alors l'input suivant :

<i>Fichier</i>	<i>Signification</i>
* =====	Commentaire
* Input file for Mopac	Commentaire
* =====	Commentaire
PM6 XYZ CHARGE=0 Singlet BONDS AUX	1e ligne de Mots-clés
	2e ligne de Mots-clés (si nécessaire)
Mopac file generated by Gabedit	Titre
O -0.171705 1 -0.417987 1 -0.173378 1	Coordonnées du 1er atome
H -0.248893 1 -1.393241 1 -0.831378 1	Coordonnées du 2e atome
H 0.900243 1 -0.355560 1 0.313522 1	Coordonnées du 3e atome
	Ligne vide de fin de données

Les commentaires sont ignorés par MOPAC, mais permettent de se souvenir de ce que l'on fait. Une ligne de commentaire commence toujours par '\*'.  
Les mots-clés sont donnés dans les deux premières lignes qui ne sont pas des commentaires. On trouve ici :

- PM6 : ceci indique le niveau de calcul. C'est un niveau semi-empirique, on aurait pu aussi choisir AM1, RM1, PM3 ou PM6-DH2. Vous pouvez vous amuser à le changer pour voir les différences... ou pas ;
- XYZ : on indique à MOPAC que l'on va travailler en coordonnées cartésiennes. Ce sont les coordonnées les plus simples pour commencer ;
- CHARGE = 0 : La charge du système est nulle ;
- SINGLET : C'est la multiplicité de spin, soit 2S+1. On a ici un système à couche fermée, de spin nul, c'est à dire un singulet ;

- BONDS : on demande à MOPAC de nous indiquer la valeur de certaines distances dans le système ;
- AUX : on demande à MOPAC de donner plus de détails sur l'évolution du calcul dans un fichier auxiliaire

Sauver ce fichier sous un nom plus pertinent que "NoName", par exemple H2O. Lancer le calcul soit par le menu 'Run' soit par l'icône .

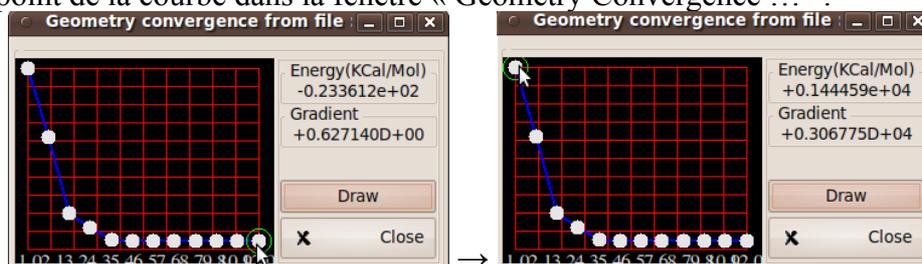
Une fois le calcul terminé (il est quasi immédiat), vous pouvez ouvrir l'onglet 'H2O.out'. Vous avez alors accès au fichier de sortie du calcul MOPAC. Voici des extraits de ce fichier (qui fait quand même 209 lignes), les informations importantes sont en gras :

<pre> ***** ** Site#: 4100                For non-commercial use only          Version 10.288L ** ***** ** Cite this work as: MOPAC2009, James J. P. Stewart, Stewart Computational ** ** Chemistry, Version 10.288L web: HTTP://OpenMOPAC.net Days remaining: 354 ** ***** ** **                               MOPAC2009                               ** ** *****                  PM6 CALCULATION RESULTS  ***** * CALCULATION DONE:                        Tue Oct 26 17:06:09 2010 * * PM6      - The PM6 Hamiltonian to be used * SINGLET  - SPIN STATE DEFINED AS A SINGLET [...] * BONDS    - FINAL BOND-ORDER MATRIX TO BE PRINTED ***** PM6 XYZ   CHARGE=0 Singlet  GNORM=0.01  BONDS AUX  [...]  General Reference for PM6: "Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements", J. J. P. Stewart, J. Mol. Mod., 13, 1173-1213 (2007)  [...]  CYCLE:    1 TIME:    0.000 TIME LEFT:  2.00D  GRAD.:   178.095 HEAT:-28.26738 [...] CYCLE:   20 TIME:    0.000 TIME LEFT:  2.00D  GRAD.:    0.010 HEAT:-54.30636  [...]  <b>FINAL HEAT OF FORMATION = -54.30636 KCAL/MOL = -227.21780 KJ/MOL</b>  TOTAL ENERGY      = -319.07752 EV ELECTRONIC ENERGY = -458.40543 EV  POINT GROUP:   C2v CORE-CORE REPULSION = 139.32791 EV  [...]    ATOM  CHEMICAL      X          Y          Z NUMBER  SYMBOL      (ANGSTROMS)  (ANGSTROMS)  (ANGSTROMS)      1    O          -0.14242029 * -0.44487192 * -0.17842286 * [...]  <b>EIGENVALUES</b> -30.40527 -18.98842 -14.10920 -11.90620  4.06797  6.04097  NET ATOMIC CHARGES AND DIPOLE CONTRIBUTIONS  ATOM NO.  TYPE      CHARGE  No. of ELECS.  s-Pop  p-Pop     1      O          -0.618789  6.6188  1.75977  4.85902 [...]  ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS  1.75977  1.51127  1.59490  1.75286  0.69061  0.69060  [...]  BOND ORDERS AND VALENCIES  ----- O  1  1.808254 H  2  0.904131  0.904279 H  3  0.904123  0.000148  0.904271  TOTAL CPU TIME:          0.01 SECONDS  == MOPAC DONE == </pre>	<p>Un récapitulatif de la licence et de la version de MOPAC utilisée</p> <p>On fait un calcul PM6</p> <p>Récapitulatif des mots clés de l'input. [...]</p> <p>Copie de l'input [...]</p> <p>suivie des détails sur les paramètres utilisés... [...]</p> <p>Les pas de l'optimisation de géométries [...]</p> <p><b>L'énergie finale</b> et sa décomposition en énergie électronique et nucléaire. [...]</p> <p>Les coordonnées cartésiennes finales [...]</p> <p><b>Les énergies des orbitales</b></p> <p>L'analyse des OM en terme de charges partielles, dipole, ...</p> <p>puis population atomique</p> <p>et les indices de liaison</p> <p>Temps de calcul : 0,01s, rapide ! <b>Tout s'est bien passé.</b></p>
--	--

Sur la droite de la fenêtre, vous avez aussi cinq options :

- Update : qui relit le fichier .out, utile pour les calculs longs (cf Cryptophane !) ;
- Go to end : qui permet d'aller directement à la fin du fichier ;
- Update/end : relit le fichier et va à la fin. Très utile pour les calculs longs ;
- Geom. Conv. : qui permet de voir évoluer les géométries lors de l'optimisation, ainsi que de voir les énergies à chaque étape ;
- Dens. Orb. : qui permet d'afficher la densité électronique, les OM et les vibrations.

Avant d'étudier les OM, mesurez l'angle HOH : ouvrez la fenêtre "Geom. Conv.". Une fenêtre affiche alors l'évolution de l'énergie électronique de la molécule au cours de l'optimisation. Cliquer sur "Draw" pour afficher aussi les géométries. Par défaut, Gabedit montre la dernière géométrie, c'est à dire la géométrie *optimisée*. Si vous voulez voir l'évolution de la géométrie au cours de l'optimisation, cliquer sur un point de la courbe dans la fenêtre « Geometry Convergence ... » :

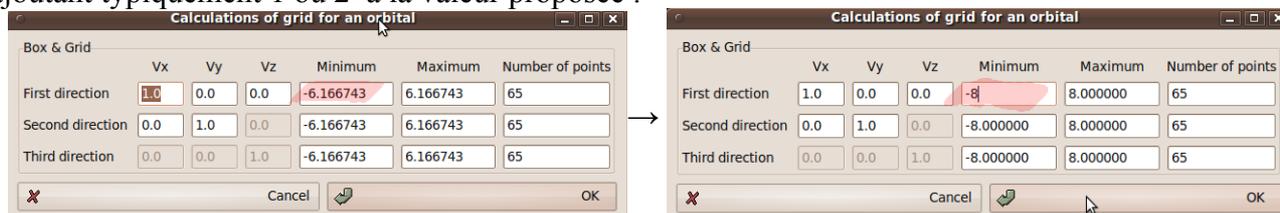


Dans la fenêtre 'Geometry Convergence from file', on peut se déplacer avec les touches n pour next, p pour précédent, f pour first et l pour last. Ainsi, pour aller à la dernière géométrie, presser la touche l suffit.

Mesurer la valeur de l'angle HOH grâce à l'outil mesure. Vous pouvez suivre l'évolution de cet angle au cours de l'optimisation. Notez la valeur obtenue en fin d'optimisation.

Pour visualiser les OM, cliquer sur 'Dens. Orb.'. La fenêtre 'Orbitals/Density/Vibration' s'ouvre (on aurait bien sûr pu l'avoir par ). Lire les OM par clic-droit → Orbitals → Read geometry and orbitals from a MOPAC aux file. Une fois le fichier ouvert (normalement, Gabedit sélectionne directement H2O.aux). La fenêtre de sélection des OM apparaît. Si ce n'est pas le cas, faites clic-droit → Orbitals → Selection.

Si vous double-cliquez sur un numéro d'OM, Gabedit la calcule et l'affiche. Si l'OM paraît coupée par endroit, c'est que la grille utilisée pour calculer l'OM est un peu trop petite, il faut alors la modifier en ajoutant typiquement 1 ou 2 à la valeur proposée :



Comme indiqué sur ces figures, il suffit de changer une seule valeur.

Si vous trouvez que la valeur de l'isovaleur proposée n'est pas optimale, vous pouvez la changer soit dès le départ dans la boîte de dialogue, soit après coup par clic-droit → Surfaces → reset isovalue.

Les OM obtenues sont-elles conformes à vos attentes ? Quel est le lien entre les OM que vous dessinez en TD et celles que vous donne Gabedit ? Considérez par exemple la troisième orbitale représentée ci-dessous. Comment la représentez-vous en TD ?

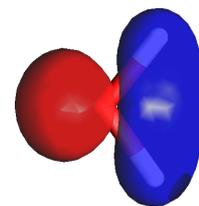


Figure 1: OM3 de H<sub>2</sub>O

Si vous souhaitez regarder plusieurs OM, par défaut Gabedit les superpose toutes. Il faut donc les effacer régulièrement : clic-droit → Surfaces → Delete All.

On s'intéresse maintenant plus particulièrement à l'évolution de l'énergie et de la forme de l'orbitale OM3 lorsque l'on modifie l'atome central. Construisez les OM des molécules BH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, et NH<sub>2</sub>. Que constatez-vous ? Cela vous paraît-il en accord avec vos prédictions à l'aide d'interactions à trois orbitales ?

Conseil : de façon à comparer les formes plus facilement, on peut gagner à sauver le dessin des OM dans un fichier. Si vous souhaitez comparer une seule orbitale : clic-droit → Screen Capture → Png Format. On pourra choisir ou pas "Transparent background". Vous pouvez ensuite afficher toutes les OM obtenues avec Gimp par exemple, ou en les important dans Open Office.

Si vous souhaitez comparer plusieurs orbitales, utilisez l'option clic-droit → Orbitals → Slideshow qui va générer puis afficher le dessin de toutes les orbitales sélectionnées:

Pour terminer cette section, on considère maintenant les molécules H<sub>2</sub>S et SiH<sub>2</sub>. Comment évolue la formes des OM lorsque l'on passe du carbène CH<sub>2</sub> au silène SiH<sub>2</sub> ? On comparera surtout les OM provenant de l'interaction à trois orbitales. Même question pour H<sub>2</sub>S et H<sub>2</sub>O.

### III-DIAGRAMMES DE WALSH

On termine ce premier TP par la construction explicite des diagrammes de Walsh pour les molécules de type AH<sub>2</sub> et AH<sub>3</sub>.

#### III.1. Molécules AH<sub>2</sub>

Le tracé d'un diagramme de Walsh avec Gabedit est un peu subtil (pour cette version au moins), car rien n'est prévu pour extraire les énergies des orbitales lors de la variation d'un paramètre. Ainsi, il va falloir faire ces diagrammes en deux temps.

Pour dire à MOPAC que l'on veut calculer l'énergie et les OM en faisant varier l'angle HOH, il faut faire plusieurs calculs en faisant varier cet angle, on appelle cela un 'scan' (balayage). Sauf qu'a priori, MOPAC ne sait pas que l'on veut faire varier un angle, par défaut, les atomes sont définis par leurs coordonnées cartésiennes :

```
O  -0.638431  1  1.052549  1  0.000000  1
H  -1.545817  1  1.295337  1  -0.712564  1
H  -0.177768  1  0.007183  1  -0.291617  1
```

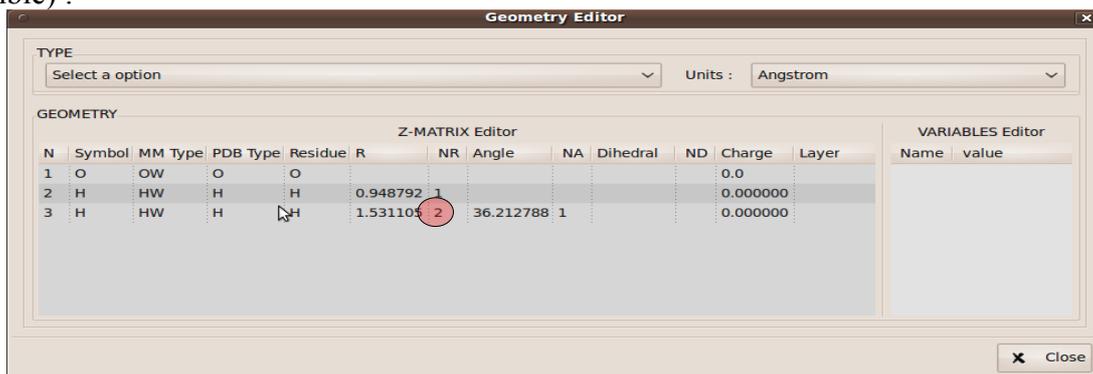
Une autre représentation souvent utilisée en chimie consiste à définir les atomes les uns par rapport aux autres. On place un premier atome au centre du repère, le deuxième est placé à une distance d1 du premier, le long de l'axe x, le troisième à une distance d2 du premier, en faisant un angle  $\alpha_1$  (dit angle de valence) avec le 2e atome défini le plan xOy. L'axe z est alors défini de façon unique pour que le trièdre (x,y,z) soit direct. Pour les atomes suivants (i.e. à partir du 4e atome), on va définir l'atome numéro i à l'aide de sa distance à un atome précédent numéroté j, de l'angle entre les atomes i,j et l'atome k. Enfin, il faut ensuite caractériser le plan ijk par rapport aux atomes précédents. Ceci est fait en définissant un angle dièdre avec un quatrième atome numéroté l : l'angle dièdre ijkl est en fait l'angle orienté entre les deux plans formés par les atomes (i,j,k) et (j,k,l). Ces distances, angles de valences et des angles dièdres sont appelées coordonnées internes. La représentation d'une molécule à l'aide de ces coordonnées s'appelle une Z-Matrice, souvent abrégée Z-MAT.

Voici un exemple pour être plus clair (au format MOPAC2009) :

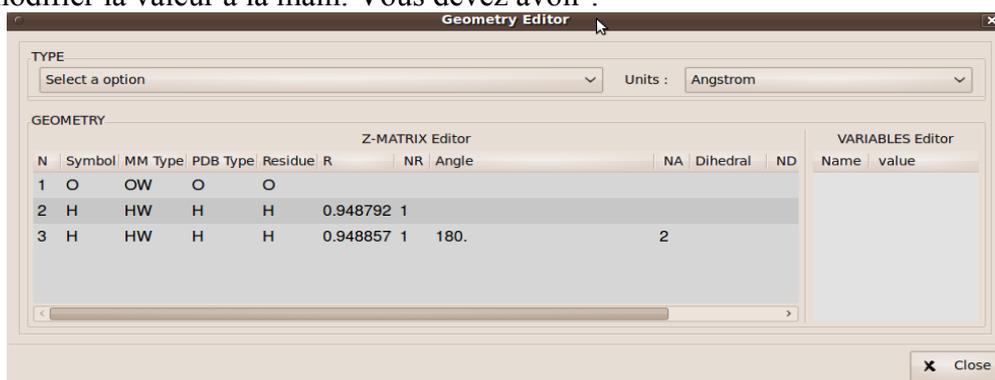
```
O  0.0  0  0.0  0  0.0  0  0  0  0
H  0.95 1  0.0  0  0.0  0  1  0  0
H  0.95 1  180.0  1  0.0  0  1  2  0
```

La première colonne définit le type de l'atome (O ou H ici), les colonnes 2, 4 et 6 correspondent respectivement aux valeurs des distances, angles et angles dièdres. Les indices des atomes concernés sont : l'indice de l'atome en cours, et les trois numéros en fin de ligne (colonnes 8,9 et 10). Les colonnes 3, 5 et 7 (ici des 1 et des 0) indiquent à MOPAC2009 si la variable est fixe (on a alors un 0) ou libre (on a alors un 1). Une autre valeur possible est -1 qui indique que cette variable doit être modifiée au cours d'un chemin, comme vous le ferez dans quelques minutes !

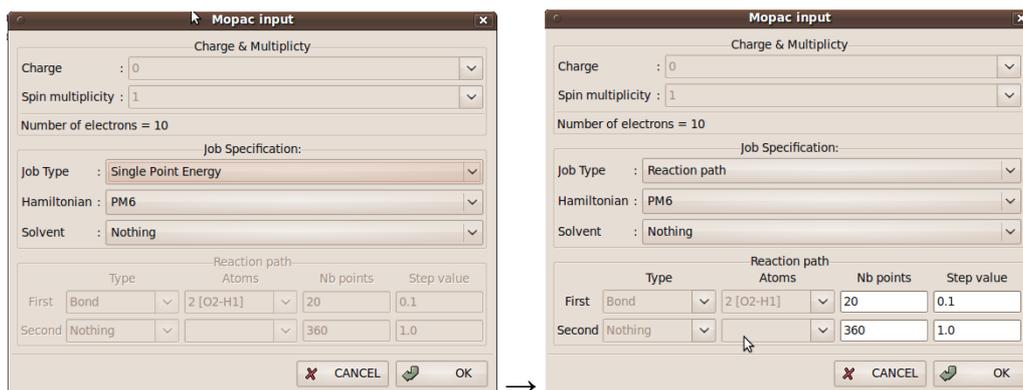
Pour obtenir les coordonnées Z-Mat, construisez une molécule d'eau H<sub>2</sub>O *linéaire*. Puis, clic-droit → Edit → Open XYZ or GZMAT. Dans la fenêtre « Geometry Editor » qui s'est ouverte : clic-droit → To Zmat (ça commence à venir, non ?). Vous obtenez alors la fenêtre suivante (ou quelque chose qui y ressemble) :



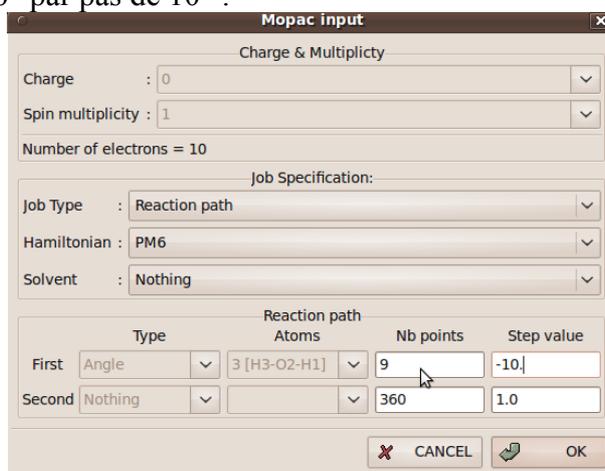
Ceci indique que le « centre » de la molécule est l'oxygène, ce qui semble logique. Ensuite, un atome d'hydrogène est lié à cet oxygène ce qui est indiqué par le 1 dans la colonne NR (entouré de rouge dans la figure ci-dessus). Enfin, le deuxième atome d'hydrogène est défini par rapport à l'oxygène et au premier hydrogène... sauf qu'ici, il est indiqué comme lié au premier hydrogène, ce qui n'est pas très logique : si c'est aussi le cas pour vous, il faut indiquer à Gabedit que le deuxième hydrogène est lui aussi lié à l'oxygène. Pour cela, avec la souris, cliquer sur le 2 de la colonne NR pour ce deuxième atome, et entrer '1'. Gabedit se plaint car du coup, il a l'impression que vous souhaitez définir cet atome comme lié à l'oxygène 1, et faisant un angle avec le même oxygène 1 (car il y a encore un 1 dans la colonne NA). Il corrige de lui-même en indiquant que l'angle est en fait l'angle HOH. Vérifier au passage que l'angle indiqué est bien de 180° car on veut une molécule linéaire. Si ce n'est pas le cas, modifier la valeur à la main. Vous devez avoir :



Fermez cette fenêtre et la fenêtre « Draw ». Créer un nouvel input Mopac, en précisant Job Type="Reaction path". Le bas de la fenêtre devient actif :



Dans la fenêtre First, en cliquant sur la flèche de menu () , sélectionnez 'Angle'. Vous devez alors avoir  et mettez le nombre de points à 9 avec un pas de -10. Ceci correspond donc à faire varier l'angle HOH de 180° (linéaire) à 90° par pas de 10° :



Sauver ce fichier sous un nom pertinent tel que H2O\_scan.mop. Il doit ressembler à :

```
* =====
* Input file for Mopac
* =====
PM6 1SCF STEP=-5 POINT=10      CHARGE=0 Singlet  BONDS AUX

Mopac file generated by Gabedit
O  0.0 0 0.0 0 0.0 0 0.0 0 0
H  0.950118  1 0.0 0 0.0 0 1 0 0
H  0.950119  1 180.  -1 0.0 0 1 2 0
```

Remarquez le -1 à côté du 180. qui indique que cet angle va varier en partant de 180°, puis va faire 10 pas (POINT=10) de -5° (STEP=-5).

Avant de lancer le calcul, nous allons demander à MOPAC d'afficher plus de détails sur le calcul. Tout d'abord, il faut supprimer le mot clé '1SCF' qui indique à MOPAC de ne pas optimiser les liaisons OH lorsque l'angle HOH évolue. Ensuite, rajouter les mots clés 'GNORM=0.1 EIGS' dont la signification est :

- GNORM=0.1 : l'optimisation de géométrie s'arrêtera lorsque les forces seront inférieures à 0.1 kcal/mol, et non 1 kcal/mol qui est le défaut.
- EIGS : les énergies des OM sont affichées à chaque itération. On va se servir de cela pour les afficher en fonction de l'angle dièdre.

Une fois que le calcul est terminé, il faut analyser le fichier de sortie et en faire un diagramme de Walsh. Ceci peut être réalisé par l'utilitaire que l'on vous fournit qui s'appelle : Mop2Walsh.sh. Pour l'utiliser, dans le terminal, il faut vous placer dans le répertoire contenant le fichier H2O\_scan.out, et taper :

```
Mop2Walsh.sh H2O_scan
```

Comment ce diagramme se compare-t-il à celui vu en cours ?

Dans la première partie de ce TP, vous avez calculé les OM de plusieurs molécules AH<sub>2</sub>. Vous avez aussi obtenu les géométries. Pouvez-vous rationaliser les géométries obtenues précédemment à l'aide de ce diagramme de Walsh ?

### III.2. Molécule HOOH

On considère maintenant le peroxyde d'hydrogène HOOH. Notre but est de regarder l'évolution de la forme et de l'énergie des OM lorsque l'on passe de la forme cis à la forme trans. Cette analyse nous permettra de justifier la géométrie d'équilibre coudée de cette molécule.

1) On calcule d'abord l'énergie des formes planes cis, trans et coudées de HOOH. Pour cela, il faut dire à MOPAC d'optimiser tous les paramètres sauf l'angle dièdre HOOH. Procéder comme précédemment : 1) Dans une nouvelle fenêtre 'Draw', construisez la molécule HOOH. Ensuite, ouvrez l'éditeur XYZ. Vérifier que les atomes sont dans l'ordre H, O, O H. Si ce n'est pas le cas, vous pouvez modifier l'ordre des atomes, en changeant leur numéro dans la première colonne :

Nr	Symbol	MM Type	PDB Type	Residue	X	Y	Z	Charge	Li
1	H	HO	H	H	-0.965150	-0.725075	0.237525	0.000000	
2	O	OH	O	O	0.040550	-0.725075	0.237525	0.000000	
3	H	HO	H	H	0.635850	0.779325	-0.712575	0.000000	
4	O	OH	O	O	0.288750	0.670825	0.237525	0.000000	

Passer en mode Zmat (clic-droit → To Zmat using connections). Vérifier que la définition du dernier hydrogène est correcte, c'est à dire qu'elle permet de bloquer la molécule dans une géométrie plane : pour cela, cet hydrogène doit être connecté à l'oxygène proche de lui, faire un angle avec l'oxygène le plus éloigné et un angle dièdre avec le deuxième hydrogène :

N	Symbol	MM Type	PDB Type	Residue	R	NR	Angle	NA	Dihedral	ND	Charge	Layer
1	H	H	H								0.0	
2	O	O	O		RO2	1					0.0	
3	O	O	O		RO3	2	AO3	1			0.0	
4	H	H	H		RH4	3	AH4	2	AO3	1	0.0	

Faire un 'All=>'. Sélectionner l'angle dièdre dans la fenêtre de droite (intitulée Variables Editor) et faire 'clic-droit → <=One' pour obliger MOPAC à laisser cet angle fixe. Mettre sa valeur à 0° pour la forme cis, 180° pour la forme trans ou 90° pour la forme coudée.

Fermer les fenêtres et créer un nouvel input avec Job Type="Equilibrium structure Search". Ce fichier doit ressembler à :

```
* =====
* Input file for Mopac
* =====
```

PM6 XYZ CHARGE=0 Singlet BONDS AUX

```
Mopac file generated by Gabedit
Mopac file generated by Gabedit
H 0.0 0 0.0 0 0.0 0 0.0 0 0
O 1.004958 1 0.0 0 0.0 0 1 0 0
O 1.415241 1 101.838746 1 0.0 0 2 1 0
H 1.004958 1 101.828840 1 0.0 0 3 2 1
```

Notez le 0 à côté du 0.0, indiquant que cet angle dièdre doit rester fixe pendant l'optimisation.  
Lancer MOPAC pour les trois formes. Comparer les énergies : quelle est la géométrie la plus stable ?  
Visualiser les OM pour comprendre l'origine de cette stabilité.

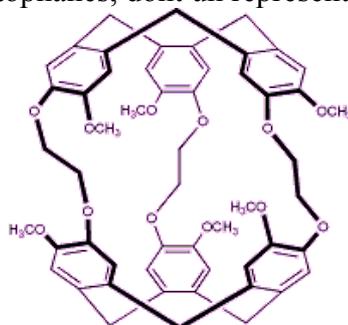
Vous pouvez recommencer ces calculs en utilisant différentes approches semi-empirique : PM6 (la méthode utilisée pour l'instant), AM1 ou RM1 par exemple. Pour changer de méthode, vous pouvez directement modifier les fichiers d'input, ou re-créez des nouveaux inputs et modifier la valeur de Hamiltonian.

2) En partant de la forme cis, créer un nouvel input avec Job Type="Reaction Path", et First="Dihedral", Nb Point=72, Pas=5. Vérifier que l'angle dièdre correspond bien à 4[H4-O3-O2-H1]. Sauver l'input sous un nom pertinent (HOOH\_scan). Enlever le mot clé "1SCF" et rajouter "GNORM=0.1 EIGS". Lancer le calcul, puis analyser le avec Mop2Walsh.sh comme précédemment.  
Conclusions ?

## IV-BONUS : LE CRYPTOPHANE

### IV.1. Énergie de complexation

On s'intéresse maintenant aux cryptophanes, dont un représentant est donné ci-dessous :



Il est conseillé de repasser en mode Stick ou Ball&Stick pour la construction et de n'utiliser le mode SpaceFill que pour la visualisation finale.

Construisez cette molécule dans Gabedit. On pourra le faire 'brique par brique' et utiliser la haute symétrie de la molécule pour 'copier/coller' les briques. Pour ce faire, cliquer sur 'Sélection d'atomes' (  ), sélectionner les atomes/molécules que vous souhaitez dupliquer. Ensuite, clic-droit → Edit → Copy&Paste of selected atoms. A partir de maintenant, un clic gauche de la souris sur la fenêtre « Draw » collera les atomes sélectionnés précédemment.

Vous pouvez utiliser l'outil 'Measure' associé à la fenêtre de mesure pour ajuster à la main certains paramètres. Attention, c'est le **dernier** atome sélectionné qui bouge, et non le premier ! Cette option est particulièrement utile pour faire tourner un bout de molécule, par exemple un groupe méthoxy.

Une autre option pour déplacer ou ré-orienter une molécule ou un bout de molécule est d'utiliser l'outil 'Sélection d'atomes' (  ) puis les outils de 'rotation de fragments' (  et  ) et 'déplacement d'atomes'

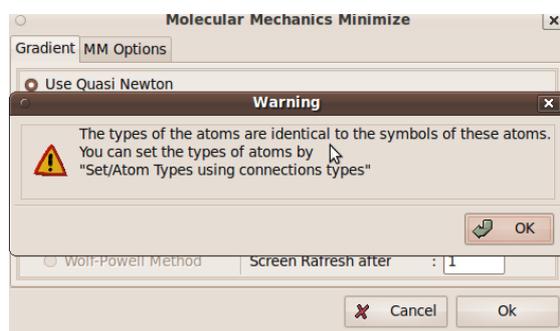
(). On peut gagner à faire 'clic-droit → Molecular Mechanics → Optimization' de temps en temps pour 'améliorer' la géométrie des briques.

Dernière petite 'aide': si vous utiliser le bouton du milieu, vous pouvez faire tourner vos molécules quelque soit l'action en cours.

On ne cherchera pas à reproduire la symétrie  $C_3$  de la molécule. La représentation ci-dessus est-elle vraiment en accord avec ce que vous obtenez ? Repasser en mode Space Fill : la cage est-elle si grande que ça ?

Pour vous convaincre que la cage est relativement grande mais qu'il est difficile d'y entrer ou d'en sortir, nous allons tenter d'y faire entrer une molécule de  $CCl_4$ . Pour cela, construisez une molécule de  $CCl_4$ , environ à 10 Å d'un bord de la cage. On rappelle qu'une distance C-Cl vaut environ 1.7 Å. Optimiser ce 'super-système' en Mécanique Moléculaire et noter son énergie.

Il arrive parfois que Gabedit se plaigne que les types des atomes sont indéfinis lors de l'optimisation en mécanique moléculaire :



Ceci vient du fait que Gabedit n'a pas encore attribué de type à certains atomes du système.

Dans ce cas là, cliquer sur Ok, puis 'Cancel'. Faites clic-droit → Set → Atom types using connections types, puis relancer l'optimisation en MM.

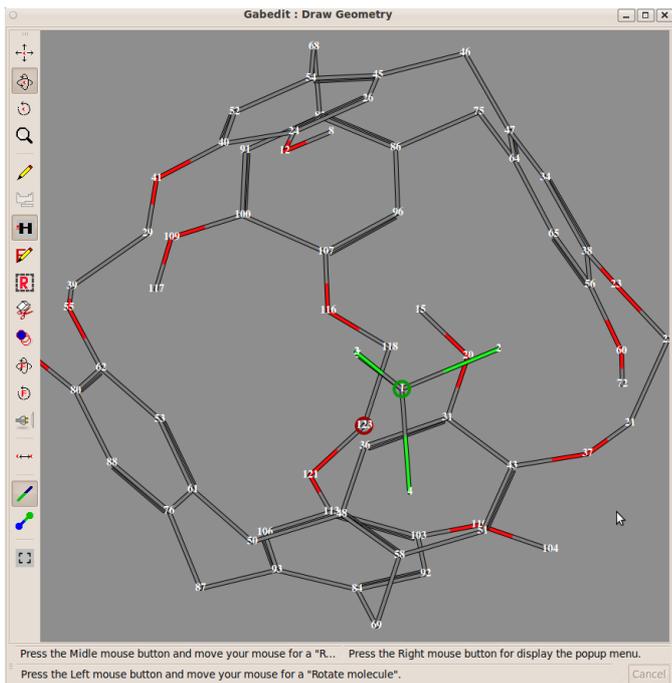
Déplacer la molécule  $CCl_4$  à l'intérieur de la cage, et calculer à nouveau l'énergie du système. Conclusion ? À ce stade, vous pouvez aussi regarder le système en représentation Space Fill.

## IV.2. Énergie de sortie de la cage

Pour évaluer la barrière d'énergie nécessaire à l'entrée ou à la sortie de la cage, on va réaliser trois calculs en PM6 :  $CCl_4$  dans la cage, à l'extérieur de la cage et bloquée à l'entrée de la cage. Les deux premiers calculs sont très similaires à ceux déjà fait au début du TP, nous vous laissons les faire seuls. Pour la molécule bloquée sur la cage, on va demander à MOPAC2009 de relaxer le système tout en maintenant une distance constante. On partira d'une géométrie dans laquelle le  $CCl_4$  est à l'intérieur de la cage.

En pratique, il faut utiliser une description à l'aide des distances, angles de valence et angles de torsions pour la molécule, que nous avons déjà un peu vu pour  $H_2O$  et  $NH_3$ . Ceci s'appelle une Z-Matrice, souvent abrégée Z-MAT. Tout d'abord, pour que Gabedit ne modifie pas les numéros des atomes, il faut ouvrir la fenêtre Edit → Open XYZ or GZMAT editor, puis 'clic-droite → To Zmat' pour passer en mode Zmat .

On va maintenant repérer les numéros de quelques atomes dans la molécule : Clic-droit → Labels → Numbers. Si vous trouvez qu'il y a trop d'atomes, vous pouvez cacher les atomes d'hydrogène : Clic-droit → Render → Hide hydrogens atoms.



Repérer le numéro du carbone de  $\text{CCl}_4$  ainsi que le numéro d'un carbone d'un bord de la cage. Sur l'exemple ci-contre, le carbone de  $\text{CCl}_4$  est le numéro 1 (je l'ai déplacé là volontairement), et le carbone que j'ai choisi est le numéro 123.

Si l'atome de la cage porte un numéro supérieur à celui du carbone de  $\text{CCl}_4$  (comme c'est le cas sur l'exemple), dans la fenêtre « Geometry Editor », allez à la ligne de l'atome de la cage et remplacer le numéro de la colonne NR par celui du carbone de  $\text{CCl}_4$ . À l'inverse, si le carbone de la cage porte un numéro inférieur à celui du  $\text{CCl}_4$ , allez à la ligne du carbone de  $\text{CCl}_4$  et remplacer le numéro de la colonne NR par celui de l'atome de la cage.

On va maintenant dire à MOPAC de tout optimiser sauf cette distance. Clic-droit → All=>, puis sur la colonne de droite, clic-droit sur le nom de la distance entre l'atome de la cage et celui de  $\text{CCl}_4$  (RC123 pour cet exemple) et '<=One'.

Fermer cette fenêtre ainsi que la fenêtre 'Draw'. Créer un nouvel input MOPAC grâce à l'icône . Changer seulement 'Job Type' en 'Equilibrium Structure Search'. Vous obtenez alors un input qui ressemble à :

```
* =====
* Input file for Mopac
* =====
PM6 XYZ      CHARGE=0 Singlet  BONDS AUX

Mopac file generated by Gabedit
C  0.0 0 0.0 0 0.0 0 0.0 0 0
Cl  1.700000  1 0.0 0 0.0 0 1 0 0
Cl  1.700000  1 102.690102  1 0.0 0 1 2 0
[...]
```

H	3.940243	1	66.072400	1	7.969686	1	121	120	119
C	24.435239	0	2.958996	1	-12.226930	1	1	121	120
H	1.088070	1	165.438878	1	152.377921	1	123	122	121

```
[...]
```

Vous pouvez vérifier que pour l'atome de la cage (le N°123 pour cet exemple), la distance le reliant au carbone de  $\text{CCl}_4$  est gelée : il y a un 0 dans l'input.

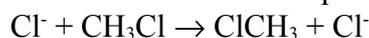
Ensuite, lancer le calcul soit par le menu 'Run' soit par l'icône . Vous pouvez suivre le calcul en cliquant sur l'onglet 'Fichier.out' de la fenêtre principale de Gabedit, et en faisant régulièrement 'Update/End'. Une fois l'optimisation terminée, regarder la fin du fichier de sortie, l'énergie que l'on cherche est indiquée par 'FINAL HEAT OF FORMATION'. Conclusion ?

## Poste 2

### RÉACTIVITÉ

#### I-SUBSTITUTIONS NUCLÉOPHILES

On considère tout d'abord une réaction de substitution nucléophile de deuxième ordre :



##### I.1. Phase gazeuse

##### I.1.a. Quelle attaque ?

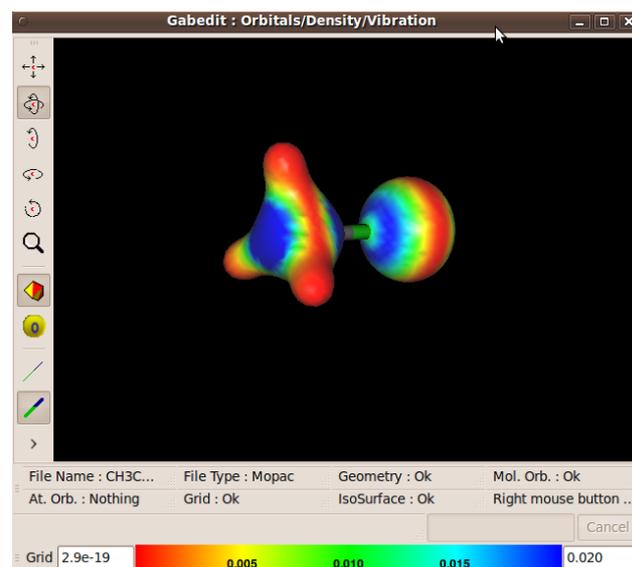
Deux approches sont possibles pour déterminer la géométrie d'attaque : soit on utilise la forme de l'orbitale la plus basse vacante (BV ou LUMO en anglais), soit on utilise une généralisation des orbitales frontières qui consiste à calculer la susceptibilité nucléophile de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . La susceptibilité nucléophile est une fonction qui décrit la facilité d'une attaque nucléophile. La formule introduite par Fukui<sup>1</sup>, et utilisée par Gabedit<sup>2</sup> est :

$$F(\vec{r}) = \frac{\sum (2 - n_j) |\varphi_j(\vec{r})|^2 e^{\alpha(\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_j)}}{\sum (2 - n_j) e^{\alpha(\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_j)}},$$

dans laquelle  $\varepsilon_{\text{LUMO}}$  est l'énergie de la BV,  $\varepsilon_j$  l'énergie de l'orbitale  $\varphi_j$  et  $n_j$  le nombre d'électrons dans l'orbitale  $\varphi_j$ .  $\alpha$  est un paramètre qui permet de jouer sur l'importance des OM autres que la BV. Par défaut, il vaut 3 dans Gabedit. La somme se fait sur toutes les OM.

Nous avons déjà vu lors de la première séance comment tracer une OM. Nous allons donc détailler ici comment visualiser la susceptibilité nucléophile. Pour cela, créez et optimisez  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Ensuite, ouvrez le mode « Density... ». Dans ce mode, faites lire le fichier .aux correspondant par clic-droit → Orbitals → Read geometry and orbitals from a MOPAC aux file. Calculez alors la densité électronique avec Clic droit → Density → Electronic. Laissez les valeurs par défaut pour le calcul de la densité, puis choisissez dans la fenêtre suivante un affichage de la surface d'isodensité électronique à 0.2 (champs "isovalue").

On va maintenant afficher les valeurs de la susceptibilité nucléophile sur cette surface d'isodensité : clic-droit → Fukui → Mapping by the nucleophilic susceptibility. Gabedit redemande la valeur à choisir pour l'isodensité, soyez cohérent : 0.2. Il faut ensuite ajuster l'échelle des couleurs, en bas de la fenêtre "density" : mettez le maximum ) à 0.02.



Conclusion ?

<sup>1</sup> K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Singu *J. Chem. Phys.* **1954**, vol. 22(8), pp. 1433-1442.

<sup>2</sup> En fait, Gabedit utilise une formule plus générale, valable aussi pour les susceptibilités électrophile et radicalaire.

### I.1.b. Profil d'énergie

Quel profil d'énergie attendez vous ? Nous allons vérifier cela en utilisant Gabedit pour calculer le profil d'énergie correspondant à l'approche du chlorure. Dans la fenêtre "Draw", ajoutez un atome Cl situé à l'opposé de la liaison C-Cl de CH<sub>3</sub>Cl, environ à 5 ou 6 Å. Ouvrez la fenêtre "Edit XYZ or GZMAT".

Afficher les numéros de atomes Clic droit (sur la fenêtre Draw) → Labels → Numbers. Repérez les numéros des deux atomes qui vont se rapprocher. Vérifiez que l'ion chlorure qui s'approche est en dernière position, au besoin, modifiez son numéro en cliquant sur la colonne 'Nr' et en tapant "6" :

Passez en mode Zmat : clic-droit → To Zmat. Vérifiez que le chlorure est bien lié au carbone. Si ce n'est pas le cas, notez le numéro du carbone (4 sur notre exemple), puis rentrer le dans la colonne NR sur la ligne de nucléophile.

Nr	Symbol	MM Type	PDB Type	Residue	X	Y
1	H	H	H		0.0	0.0
2	H	H	H		XH2	YH
3	Cl	Cl	Cl		XCl3	YCl
4	C	C	C		XC4	YC
5	H	H	H		XH5	YH
6	Cl	Cl	Cl		XCl6	YC

Si besoin est, convertissez les valeurs en variables par clic-droit sur la partie gauche de la fenêtre puis → All=>. Dans la fenêtre de droite, cliquez sur la variable correspondant à la distance entre le chlorure et le carbone (normalement 'RCl6'), et faites : clic-droit → <= One pour qu'elle repasse en constante. Mettre cette valeur à 6.

Fermer les fenêtre et préparer un calcul de chemin de réaction pour MOPAC (MOP). Définir la charge du système (combien vaut-elle?). Sous Job type, choisir Reaction path (chemin de réaction), avec un hamiltonien PM6. La coordonnée de réaction est la liaison qui va se former : dans l'onglet First, garder 'Bond', mais utiliser la flèche de menu pour sélectionner la distance Cl-C, soit 6[Cl6-C4] dans notre exemple. Choisir 90 points et un pas de -0.05. Validez sur 'Ok'.

Mopac input

Charge & Multiplicity

Charge : -1

Spin multiplicity : 1

Number of electrons = 44

Job Specification:

Job Type : Reaction path

Hamiltonian : AM1

Solvent : Nothing

Reaction path Atoms

Type	Atoms	Nb points	Step value	
First	Bond	6 [Cl6-C4]	90	-0.05
Second	Nothing		360	1.0

CANCEL OK

Le fichier d'input est créé dans l'onglet NoName. Sauvez le sous un nom plus parlant, tel que SN2. Il faut le modifier un peu : supprimez l'option 1SCF, qui empêcherait l'optimisation de géométrie à chaque étape, et rajoutez 'GNORM=0.1' qui impose une optimisation plus fine.

Lancez le calcul ( ). Observez le résultat dans l'onglet .out, Clic Update/end. Une fois le calcul terminé (ie lorsque vous pouvez lire 'Mopac Done'), ouvrez la fenêtre « Draw », puis chargez les géométries par clic-droit → Read → Mopac → Read geometries from a MOPAC scan. Le profil d'énergie s'affiche dans la fenêtre 'Geometry Convergence from file' avec les géométries correspondantes dans la fenêtre Draw. Sélectionnez la fenêtre 'Convergence'. On peut se déplacer en utilisant les touches n(ext), p(receding), f(irst) et l(ast). Ceci permet d'analyser plus facilement l'évolution de l'énergie et des géométries. Il est conseillé d'utiliser l'outil 'measure' pour voir évoluer la distance Cl-C au cours de la réaction.

Le profil obtenu correspond-il à vos attentes ? À quoi correspond le minimum à faible distance ( $d \approx 2.85 \text{ \AA}$ )?

### I.1.c. État de transition

De façon à caractériser plus précisément l'état de transition, il faut déterminer sa géométrie plus finement. Cliquer sur le maximum d'énergie du profil précédant ; dans la fenêtre des structures, l'état

de transition approximatif devrait s'afficher. Sinon cliquer sur 'Draw'. Dans la fenêtre DRAW, convertissez toutes les constantes en variables par : clic-droit → Edit XYZ or GZMAT, si besoin clic-droit → To Zmat, puis clic-droit → All=>. Fermer ces fenêtres. Préparer un nouveau calcul MOPAC. Ne pas oublier de vérifier la charge du système, choisir 'Transition structure search' pour Job Type, avec un hamiltonien PM6. L'état de transition est un maximum local, où les forces sont nulles. MOPAC optimise la géométrie pour minimiser ces forces. Avant de lancer le calcul, ajoutez l'option 'GNORM=0.1'.

Regardez les résultats dans l'onglet .out, Update/end puis Geom. Conv. Le profil d'énergie s'affiche, dans ce cas choisir la structure la plus basse en énergie (la dernière, que l'on peut atteindre facilement en pressant la touche *l* pour last). Si vous obtenez un message d'erreur de gabedit ('Sorry I can not read energies'). Cela signifie que la structure n'a pas été changée parce qu'elle correspondait déjà à l'état de transition.

Notez les distances obtenues sur la structure correspondant à l'état de transition affiné.

## I.2. Phase aqueuse

### I.2.a. Profil d'énergie

On a vu à l'étape précédente que le profil obtenu en phase gazeuse ne correspond pas à celui que l'on voit dans les livres. En effet, ce dernier correspond à un profil en phase aqueuse.

Recharger la structure initiale (SN2.mop). Créer un nouvel input MOPAC (). Calculer le chemin de réaction correspondant à l'approche du chlorure avec les mêmes options que précédemment en modifiant juste l'onglet 'Solvent' en 'Water [H2O]'.

Une autre façon de faire, plus rapide à notre avis, est de modifier directement le fichier .mop dans l'éditeur de texte, en rajoutant ' EPS=78.39 RSOLV=1.3 ' à côté de 'GNORM=0.1' par exemple.

Remarque sur la signification de ces mots-clés :

Une modélisation simple (mais efficace) du solvant est de le décrire comme un continuum diélectrique qui entoure le soluté. Ce dernier se retrouve alors au milieu d'une cavité creusée dans le continuum. Pour définir cette cavité, il faut indiquer à quelle distance le solvant se situe du soluté en moyenne. Ceci est réalisé en imaginant que les molécules de solvant sont des sphères dont on fournit le rayon. Voici donc la signification des mots-clés :

- EPS : ceci indique la valeur de la permittivité relative  $\epsilon_r$  du solvant.
- RSOLV : rayon effectif du solvant.

Dans tous les cas, sauvez le fichier sous un nom parlant, tel que SN2\_water.mop. Lancez le calcul. Le profil obtenu correspond-il mieux à vos attentes ?

### I.2.b. Etat de transition

Optimisez l'état de transition dans l'eau en prenant la structure correspondant approximativement à l'état de transition dans le profil d'énergie et faites une optimisation de la géométrie de l'état de transition ('Transition structure search') avec un hamiltonien PM6 et l'eau comme solvant.

Comparer les distances obtenues avec celles obtenues en phase gaz.

## I.3. Chemin de réaction

Dans les études précédentes, nous avons supposé que la distance C-X était une bonne approximation de la coordonnée de réaction. Pour ce cas simple, c'est amplement suffisant. Cependant, lors de l'étude de réaction complexes (cf. questions suivantes !), il est parfois important de connaître de façon précise la coordonnée de réaction. Une façon de faire est de partir de l'état de transition, situé au sommet d'un col, et de suivre le col vers les réactifs et/ou vers les produits.

Cette option est disponible dans MOPAC, mais pas directement par Gabedit, il faut donc travailler un peu plus. Reprenez la structure de l'état de transition obtenue en *phase gaz*. Créer un nouvel input MOPAC (MOP). Pour Job Type, indiquer 'Equilibrium structure search', Hamiltonian=PM6, Solvent=Nothing. Avant de lancer le calcul, il faut indiquer à MOPAC qu'on veut en fait suivre le chemin menant de l'état de transition aux réactifs ou aux produits. Ce chemin, défini par Fukui,<sup>3</sup> est celui qui suit la coordonnée de réaction intrinsèque au système, appelée IRC (Intrinsic Reaction Coordinate). Pour suivre un tel chemin, il faut ajouter les mots clés : LARGE IRC=1\* GNORM=0.1. Sauvez le calcul avec 'IRC=1\*' sous le nom CH3Cl\_IRC1.mop (par exemple), puis lancez le. Gabedit ne sait pas (encore) lire un IRC, il faut donc convertir le fichier de sortie obtenu pour qu'il ressemble davantage à un scan. Pour cela, dans un terminal, placez vous dans le dossier contenant le fichier .out, et faites:

```
Irc2Scan CH3Cl_IRC1
```

ceci va créer le fichier CH3Cl\_IRC1\_Irc2Scan.out que vous pouvez maintenant ouvrir dans la fenêtre « Draw » par clic-droit → Read → Mopac → Read geometries from a MOPAC scan.

Le profil obtenu est-il semblable à celui établi précédemment ? si non pourquoi ?

## II-RÉACTIONS ÉLECTROCYCLIQUES

Nous avons vu lors de l'étude de la S<sub>N</sub>2 que l'on pouvait parfois obtenir une idée correcte du chemin de réaction à l'aide d'une coordonnée approchée. Nous allons voir ici que pour la réaction de cyclisation du 1,3-butadiène il est nécessaire d'avoir une bonne réaction de coordonnée.

### II.1. Voie thermique

#### II.1.a. Distance C-C terminaux.

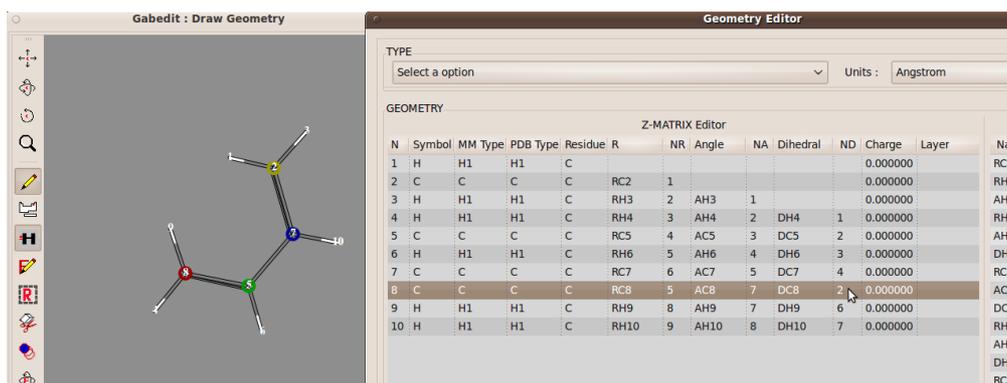
Pour mettre ceci en évidence, construire cyclobutène, optimiser sa géométrie (attention à la charge) et mesurer la distance CC simple opposée à la double liaison. Construire ensuite le butadiène cis et optimiser sa géométrie. Mesurer la distance entre les carbones terminaux.

Pour calculer le profil d'énergie, ouvrez la fenêtre Draw pour le butadiène. Ouvrez l'éditeur XYZ. Afficher les numéros des atomes (labels → Numbers) et repérer les numéros des 4 carbones. Parmi ces quatre atomes, il faut que l'un des carbones terminaux aie le plus grand numéro, et l'autre le plus petit. Si ce n'est pas le cas, modifiez les numéros des carbones dans la colonne 'Nr'. Passez ensuite en mode Zmat. Dans la fenêtre 'Geometry Editor', vérifier que le dernier atome de carbone (celui de plus grand numéro) est bien défini par rapport aux trois autres carbones : dans notre exemple, ce n'est pas le cas au départ :

N	Symbol	MM Type	PDB Type	Residue	R	NR	Angle	NA	Dihedral	ND	Charge	Layer
1	H	H1	H1	C							0.000000	
2	C	C	C	C	RC2	1					0.000000	
3	H	H1	H1	C	RH3	2	AH3	1			0.000000	
4	H	H1	H1	C	RH4	3	AH4	2	DH4	1	0.000000	
5	C	C	C	C	RC5	4	AC5	3	DC5	2	0.000000	
6	H	H1	H1	C	RH6	5	AH6	4	DH6	3	0.000000	
7	C	C	C	C	RC7	6	AC7	5	DC7	4	0.000000	
8	C	C	C	C	RC8	7	AC8	6	DC8	5	0.000000	
9	H	H1	H1	C	RH9	8	AH9	7	DH9	6	0.000000	
10	H	H1	H1	C	RH10	9	AH10	8	DH10	7	0.000000	

Modifier les numéros des colonnes NR, NA et ND pour que l'angle dièdre soit bien défini par les atomes 8-5-7-2, comme représenté au final :

<sup>3</sup>K. Fukui *J. Phys. Chem.* **1970**, vol. 74, pp 416-4163 ; K. Fukui *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14 (12), pp 363-368.



Transformer tout en variable par clic-droit  $\rightarrow$  All $\Rightarrow$ . Puis repasser la distance entre les C terminaux en constante en la sélectionnant puis clic-droit  $\rightarrow$  <=One. Dans notre exemple, c'est la variable RC8. Fermer les fenêtre. Calculer le profil d'énergie (hamiltonien PM6) en faisant varier la distance CC entre les deux valeurs mesurées avant, par pas de 0.02 Å. Ne pas oublier d'éliminer l'option 1SCF et de rajouter le mot clé GNORM=0.1. Que constatez-vous ?

Pour vous convaincre que le chemin obtenu est inexploitable, vous pouvez recommencer la procédure précédente en partant du cyclobutène pour obtenir le butadiène cis.

### II.1.b. Distance CC et angle HCCC.

L'étude précédente montre que la coordonnée de réaction est beaucoup plus complexe que la simple liaison CC. En particulier, l'angle de rotation des groupes CH<sub>2</sub> terminaux joue un rôle non négligeable. De façon à quantifier ce rôle, ainsi que pour avoir une meilleure vue du processus réactionnel, nous allons tracer la *surface* d'énergie potentielle associée à ces deux coordonnées. Cette surface est la généralisation d'un profil d'énergie : on représente l'énergie *électronique* du système en fonction de deux coordonnées de réaction.

Pour cela, en partant du 1,3-butadiène, ouvrez l'éditeur XYZ/Z-MAT, faites afficher les numéros et vérifier qu'un des hydrogènes du carbone terminal de plus haut numéro est défini par rapport par rapport au carbone terminal, puis au carbone interne lié à ce carbone, puis au second carbone interne. Dans notre exemple, on a bien H9 lié à C8 puis C7 puis C6. Si ce n'est pas le cas pour vous, faites tout d'abord un clic-droit  $\rightarrow$  <=All sur la fenêtre des variables, puis éditez les numéros des colonnes NR, NA et ND pour l'hydrogène terminal comme on l'a fait précédemment pour le carbone terminal.

Dans la fenêtre de droite, sélectionner la distance entre les carbones terminaux (RC8 dans notre cas) et transformez-là en constante. Avant de faire de même pour l'angle dièdre concernant l'hydrogène (DH9 dans notre exemple), vérifiez que sa valeur est positive, proche de 180° normalement. Si ce n'est pas le cas, ajoutez 360° à la valeur lue. Convertissez cette variable en constante. Votre Z-MAT doit ressembler à celle-ci :

N	Symbol	MM Type	PDB Type	Residue	R	NR	Angle	NA	Dihedral	ND	Charge	Layer
1	H	H	H								0.0	
2	H	H	H			RH2	1				0.0	
3	C	C	C			RC3	2	AC3	1		0.0	
4	H	H	H			RH4	3	AH4	2	DH4	1	0.0
5	H	H	H			RH5	4	AH5	3	DH5	2	0.0
6	C	C	C			RC6	5	AC6	4	DC6	3	0.0
7	C	C	C			RC7	6	AC7	5	DC7	4	0.0
8	C	C	C			3.089000	3	AC8	6	DC8	7	0.0
9	H	H	H			RH9	8	AH9	7	180.	6	0.0
10	H	H	H			RH10	9	AH10	8	DH10	7	0.0

Fermer les fenêtres, créer un nouvel input MOPAC. Sauvez le fichier sous un nom raisonnable (tel que Buta\_Cyclo\_2D.mop) et lancer un calcul « Reaction Path » en PM6. À l'aide des menus déroulants, sélectionnez la distance entre les C terminaux comme première variable (8[C8-C3] dans notre exemple), et l'angle dièdre pour l'hydrogène en seconde variable (9[H9-C9-C7-C6] dans notre cas). On prendra 16 pas de -0.1 Å pour la distance et 35 de -2° pour l'angle dièdre. Remplacez le 1SCF par GNORM=0.2 avant de sauver puis de lancer le calcul.

Une fois le calcul terminé, dans le terminal, allez dans le répertoire contenant le fichier Buta\_Cyclo\_2D.out et tapez :

```
Mop2Surf.sh Buta_Cyclo_2D
```

On obtient la surface d'énergie représentée sur la Figure 1. Vous pouvez faire tourner cette surface grâce à la souris dans Gnuplot.

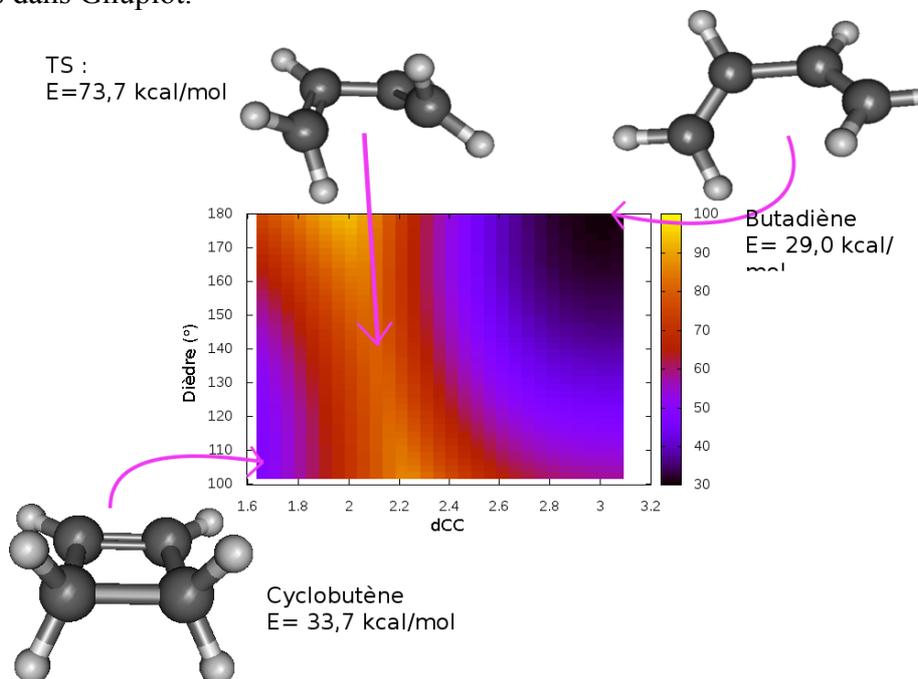


Figure 1 : Carte d'énergie pour l'ouverture du cyclobutène.

### II.1.c. Etat de transition.

Utiliser la structure approchée de l'état de transition trouvée grâce à cette étude comme géométrie de départ pour une optimisation d'état de Transition en PM6. Pour cela, se placer à la position de l'état de transition sur le profil réactionnel. Utiliser 'Draw' si nécessaire. Lancer l'optimisation de géométrie de l'état de transition en utilisant un hamiltonien PM6.

De façon à vérifier la nature du mouvement à l'état de transition, calculez les fréquences de vibration de l'état de transition. Préparez un nouveau calcul MOPAC, et choisissez 'Frequencies' avec un hamiltonien PM6. Il faut éditer le fichier MOPAC à la main. Ajouter le mot 'LET' dans la 4<sup>e</sup> ligne, après 'FORCE'. Puis lancer le calcul.

Aller dans l'onglet out, 'Update/end' puis 'Dens. Orb'. Dans la nouvelle fenêtre, Clic Droit → Animation → Vibration. Dans la nouvelle fenêtre, lire le fichier contenant les fréquences File → Read → Read a Mopac aux file. Choisir le fichier \*.aux (\* est le nom que vous avez donné à votre calcul).

Sélectionner la fréquence la plus basse (associée à un nombre d'onde négatif<sup>4</sup>) et cliquer sur 'Play'. Le mouvement est-il conrotatoire ou disrotatoire ? D'après les règles de Woodward-Hoffman, cette réaction est-elle permise suivant ce chemin ?

### II.2. Voie photochimique

Cette voie utilise des états excités et sera vue au cours du troisième poste.

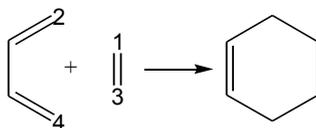
<sup>4</sup> En fait, le nombre d'onde est imaginaire car il correspond à la racine carrée d'une constante de force négative. Mais on a pris l'habitude de convertir ces fréquences imaginaires en fréquences négatives.

### III-CYCLOADDITIONS : RÉACTION DE DIELS-ALDER

Le but de cette partie est d'étudier l'effet des substituants sur la stéréo et la régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder.

#### III.1. Reaction sans substituants

On commence tout d'abord par l'étude de la réaction sans substituants :



Construisez le butadiène et la molécule d'éthylène. D'après les règles de Woodward-Hoffman, comment devez-vous placer ces deux molécules l'une par rapport à l'autre pour favoriser la réaction ? Faites-le et modifiez les distances de manière à avoir 3 Å pour les distances C1-C2 et C3-C4.<sup>5</sup> Sauvez votre fichier. Pour définir les deux coordonnées de réaction correspondant aux distances C1-C2 et C3-C4, il va sans doute falloir changer la z-matrice (sinon, vous êtes très chanceux, lancez le calcul!) pour pouvoir définir ces labels : Clic droit → Edit → Open XYZ or GZMAT editor. Dans l'éditeur : Clic droit → to Zmat. Il est plus facile de travailler si toutes les valeurs sont dans la Zmat, pour s'en assurer, faites un clic-droit → <=All, sur la fenêtre « VARIABLES Editor ».

Repérez maintenant les numéros des atomes qui vous intéressent (les atomes sont souvent renumérotés quand on passe à la z-matrice). Disons que les labels que vous voulez définir pour le chemin de réaction correspondent aux atomes 14-7 et 6-13.

Vous allez changer les labels relatifs à l'atome de plus grand numéro à chaque fois (ici, 13 et 14).

La ligne de l'atome 14 sur l'ancienne z-matrice est (14-13-12-11), ce qui signifie que la z-matrice donne la distance 14-13, puis l'angle défini par 14-13-12 puis l'angle dièdre défini par 14-13-12-11.

Pour pouvoir définir 14-7 comme label, il faut donc changer la valeur de NR en 7 au lieu de 14. Idem pour l'atome 13 qui doit être défini par rapport à 6.

Vous pouvez maintenant définir de nouveaux labels. Transformez toutes les valeurs en variables par clic-droit (sur la fenêtre Z-MATRIX Editor) → All=>), puis convertissez les deux distances en constantes par clic-droit → <=One sur leur nom (dans notre exemple RC14 et RC13).

Calculez la surface de potentiel (Job Type= « Reaction Path ») en PM6, avec une recherche allant de 3 Å à 1.5 Å par pas de 0.2 Å pour chaque distance. Vous devez donc définir First et Second. N'oubliez pas d'enlever l'option 1SCF et d'ajouter GNORM=0.2. Sauvez ce fichier (par exemple DielsAlder.mop) et lancez le calcul. Une fois le calcul terminé, dans un terminal, exécutez le script de visualisation :

```
Mop2Surf.sh DielsAlder
```

Vérifiez en faisant tourner la surface que le point le plus stable du col correspond bien à un processus concerté synchrone. Pensez au passage à vérifier que vous savez ce que cela signifie vraiment !

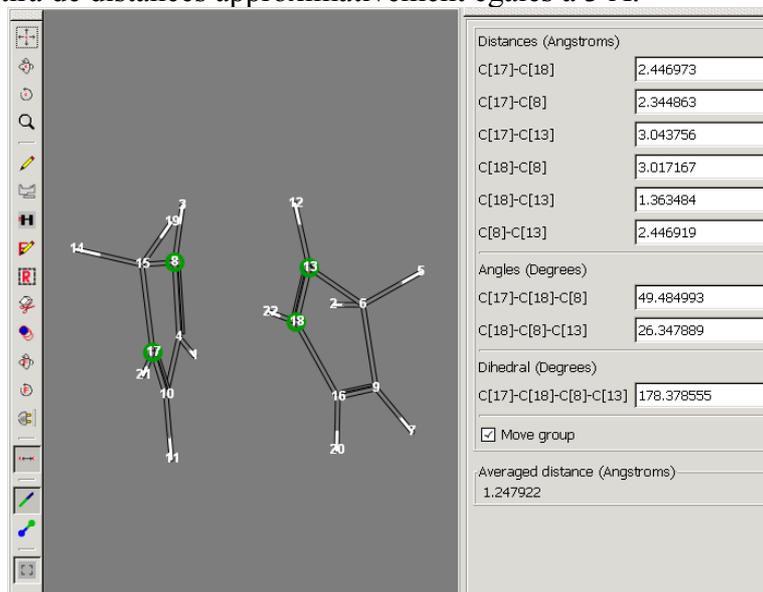
Dans la fenêtre « Draw », chargez le .out du scan (Read geometries from a MOPAC output scan). Dans la fenêtre 'Geometry convergence', récupérez l'état de transition approximatif, optimisez-le et vérifiez à nouveau que le mécanisme est bien concerté et synchrone en calculant les vibrations à l'état de transition.

#### III.2. Endo/exo

On considère maintenant la réaction entre deux molécules de 1,3-cyclopentadiène. On va tracer le chemin correspondant à la réduction *simultanée* des deux liaisons C-C pour une approche endo et une

<sup>5</sup> Les outils 'déplacement/rotation de la sélection' ( ,  et  ) s'avèrent très utile pour modifier l'orientation relative des molécules.

approche exo.<sup>5</sup> Pour réduire simultanément les deux longueurs, vous allez imposer une « symétrie » entre deux labels, qui impose qu'ils soient égaux. Il faudra modifier les labels de la zmat pour que ce soit possible. Par exemple ici le label 18-17 est déjà défini donc pas besoin de modification. Par contre le label 13-8-11-10 doit être défini à la main dans l'éditeur de zmat (mais vous savez faire maintenant!). On partira de distances approximativement égales à 3 Å.



Préparer un calcul MOPAC en choisissant 'Reaction Path', 20 pas de -0.1 et un seul label (ici, 18-17). Puis à la main, éditer le fichier d'input dans l'éditeur de texte. Enlever le 1SCF, mettre l'option GNORM=0.2, et ajoutez l'option SYMMETRY.

Il faut également dire à MOPAC de ne pas chercher à optimiser la distance 13-8 (mettez un 0 à la place du 1 derrière cette distance).

En bas des coordonnées, ajoutez un zéro, il informe MOPAC que la section donnant les coordonnées est complète. Sur la ligne suivante, on met les détails de la symétrie imposée.

Ajoutez le numéro de l'atome qui possède le label qui va être varié (sur l'exemple, 18), suivi de 1 et du numéro de l'atome qui correspond à la deuxième distance qui devrait varier simultanément (sur l'exemple, 13). Le 1 indique que vous imposez lors de l'optimisation que les labels-distance des atomes soient égaux. Votre input devrait ressembler à (avec les liaisons 15-4 et 19-5):

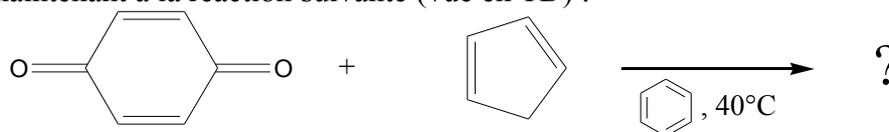
```
* =====
* Input file for Mopac
* =====
PM6 GNORM=0.2 STEP=-0.1 POINT=20      CHARGE=0 Singlet  BONDS AUX SYMMETRY
```

```
Mopac file generated by Gabedit
H  0.0 0 0.0 0 0.0 0 0.0 0 0
H  1.758311  1 0.0 0 0.0 0 1 0 0
H  4.097619  1 44.873765  1 0.0 0 2 1 0
C  2.165308  1 18.972423  1 -55.044117  1 3 2 1
C  1.334825  1 23.926518  1 -42.791339  1 4 3 2
C  2.359733  1 36.165505  1 179.999891  1 5 4 3
C  2.359733  1 36.194202  1 179.999985  1 6 5 4
C  1.335775  1 36.152277  1 179.999957  1 7 6 5
H  2.165411  1 23.939506  1 179.999979  1 8 7 6
H  2.588337  1 24.494285  1 -179.946613  1 9 8 7
H  2.707146  1 101.372123  1 19.935462  1 10 9 8
H  5.664049  1 111.910985  1 14.896558  1 11 10 9
C  1.089015  1 17.079069  1 128.133105  1 12 11 10
C  1.287202  1 113.174277  1 140.585271  1 13 12 11
C  3.600000  -1 98.190000  1 115.970000  1 4 6 8
H  2.165308  1 23.926470  1 179.999911  1 15 14 13
```

H	2.588976	1	24.509954	1	179.999851	1	16	15	14
C	2.230770	1	91.070216	1	-15.134235	1	17	16	15
C	3.600000	0	107.210000	1	-86.420000	1	5	7	8
H	1.459369	1	24.245416	1	-152.103726	1	19	18	17
H	1.199388	1	108.792823	1	60.808354	1	20	19	18
H	2.941398	1	54.428211	1	35.911605	1	21	20	19
0.									
15 1 19									

Lancez l'optimisation. En déduire une géométrie approchée des états de transition. Calculez plus précisément les énergies et les géométries des états de transition. Quelle approche est favorisée ? pourquoi ?

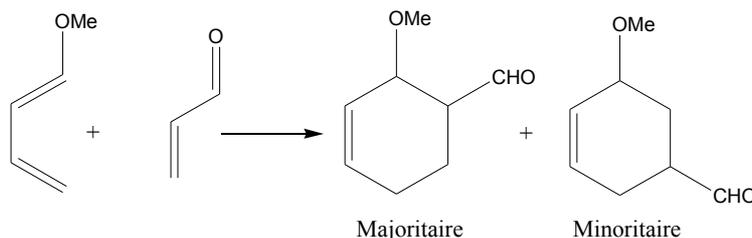
On s'intéresse maintenant à la réaction suivante (vue en TD) :



En calculant les orbitales frontières de symétrie  $\pi$  des deux réactifs, indiquez la molécule qui joue le rôle de diène et celle qui est le diénophile. En déduire aussi l'approche (endo ou exo) conduisant au produit majoritaire. Vérifiez en calculant l'énergie des états de transition mis en jeu.

### III.3. Régiosélectivité

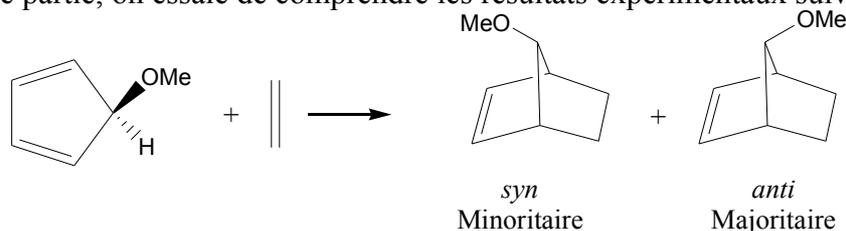
Vérifiez que, comme (presque) vu en TD :



Pour cela, calculez la géométrie et l'énergie des différents produits et des différents états de transition.

### III.4. Orientation syn/anti

Dans cette dernière partie, on essaie de comprendre les résultats expérimentaux suivants :



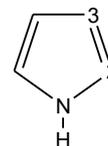
## Poste 3

### MINI-PROBLÈMES

Ces mini-problèmes sont classés par difficulté et non par genre. N'hésitez pas à discuter entre vous pour les résoudre, ou à demander à votre encadrant si vous bloquez totalement.

#### I-A FAIRE PLUTÔT SEUL

\*) On observe expérimentalement que l'attaque d'un électrophile sur le pyrrole se fait préférentiellement en position 2. On considèrera l'attaque d'un proton. Justifier les observations expérimentales en calculant la susceptibilité électrophile.

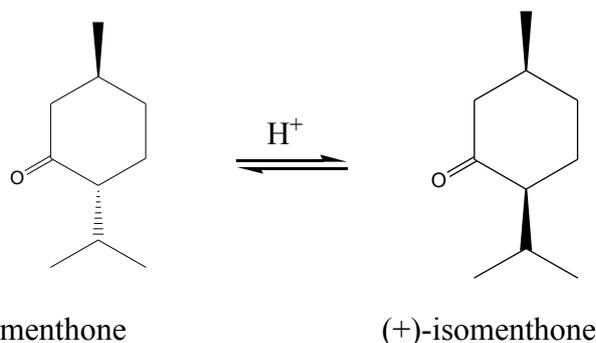


\*) Substitutions nucléophiles : effet du groupe partant.

Comparer la géométrie des états de transition et les profils énergétiques des réactions  $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{X} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{X}^-$ , en phase aqueuse avec  $\text{X}=\text{F}, \text{Br}$  et  $\text{OH}$ . Conclusions ?

\*) Isomérisation de la menthone

En milieu acide, on observe l'isomérisation de la (-)-menthone en (+)-menthone.



L'analyse du pouvoir rotatoire indique qu'à l'équilibre on a environ 65% de (-)-menthone. Quelle proportion prédiriez vous ?

\*) Influence de l'atome sur la stabilité d'une double liaison

La chimie du carbone est maintenant bien connue. Elle se caractérise en particulier par l'existence de composés présentant de longues chaînes carbonées, ainsi que par la stabilité des liaisons multiples CC. Sachant que Si et C sont isoélectroniques, on pourrait s'attendre à ce qu'il en soit de même pour la chimie du silicium. Il n'est malheureusement rien.

Nous nous intéressons ici aux molécules isoélectroniques  $\text{H}_2\text{X}=\text{XH}_2$  où  $\text{X}=\text{C}$  ou  $\text{Si}$ .

Construisez ces molécules et trouvez la géométrie la plus stable dans chaque cas. On partira de molécules non planes<sup>6</sup>. Conclusion ? Nous ne détaillerons pas ici les raisons responsables de cette différence de géométrie, sauf si vous insistez. Pour ceux qui sont intéressés, vous pouvez consulter les articles suivants : G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, vol 113, p 144 ; G. Trinquier, J.-P. Malrieu et P. Rivière, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, vol 104, p 4529.

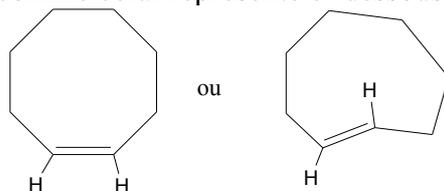
<sup>6</sup> Ceci est obligatoire si l'on veut pouvoir obtenir à la fin une géométrie non plane. En effet, techniquement, la procédure d'optimisation ne peut pas modifier le groupe de symétrie d'une molécule. Ainsi une molécule plane restera toujours plane, mais pas l'inverse.

\*) Géométrie de molécule hypervalente.

La règle de l'octet s'applique bien aux molécules de la seconde période, mais est très souvent violée pour les périodes suivantes. On se propose ici de regarder si la géométrie des molécules hypervalentes est en accord avec les règles de Gillespie (VSEPR).

Pour les molécules suivantes, indiquer quelles sont les géométries envisageables, quelle est celle prédite par VSEPR, et quelle est celle qui est la plus stable dans le cadre d'un calcul PM6 : SF<sub>4</sub>, ClF<sub>3</sub> et SOF<sub>4</sub>.

\*) On s'intéresse à nouveau à la conformation d'une liaison double. Cependant, on considère maintenant un système cyclique, comme celui représenté ci-dessous :



Construisez et optimisez les alcènes cycliques Z et E pour des cycles comprenant 8, 10, 12 et 14 atomes. Quel est l'isomère le plus stable dans chaque cas ? pourquoi ?

## II-RÉACTIONS ÉLECTROCYCLIQUES

### II.1. Voie photochimique

On étudie maintenant la cyclisation lors d'une réaction photochimique. Pour cela, on va étudier l'état de spin triplet du système butadiène → cyclobutène. Suivez la procédure présentée pour le Poste2, mais en remplaçant dans tous vos fichiers le mot clé SINGLET par TRIplet. Pensez aussi à sauver vos fichiers sous des noms différents.

### II.2. Chemin disrotatoire thermique et conrotatoire photochimique

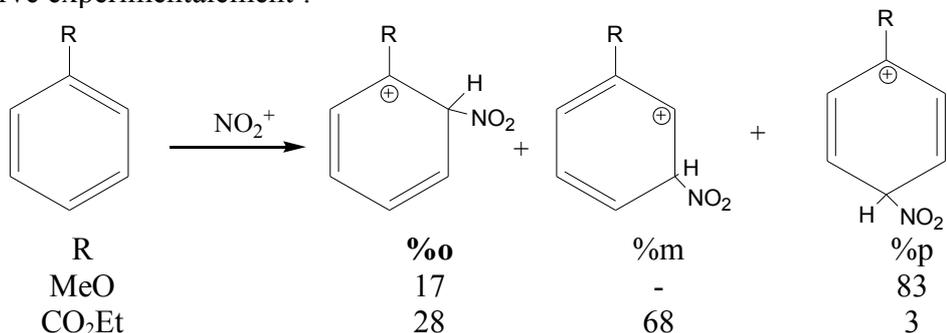
De façon à vérifier que les chemins précédents sont bien les chemins de plus basse énergie, nous allons calculer les variations de l'énergie lors en suivant un chemin disrotatoire lors d'une activation thermique, puis en suivant en chemin conrotatoire lors d'une activation photochimique.

Pour cela, sélectionnez cinq structures le long du chemin obtenu par voie photochimique (le butadiène, l'état de transition, le cyclobutène et deux point intermédiaires). Pour chaque structure, créez une nouvel input MOPAC et lancez le calcul de l'énergie (Job Type=Single Point). Pour chaque structure, indiquez bien SINGLET. Notez les énergies et reporter les sur un graphe en utilisant Excel ou Gnuplot par exemple. La barrière obtenue suivant ce chemin est-elle plus grande ou plus petite qu'auparavant ?

De façon similaire, sélectionnez cinq structures le long du chemin obtenu par voie thermique (le butadiène, l'état de transition, le cyclobutène et deux point intermédiaires). Pour chacune de ces structures, lancer le calcul de l'énergie en précisant bien TRIplet. Notez les énergies et reporter les sur un graphe en utilisant Excel par exemple. La barrière obtenue suivant ce chemin est-elle plus grande ou plus petite que celle obtenue en suivant un chemin disrotatoire ?

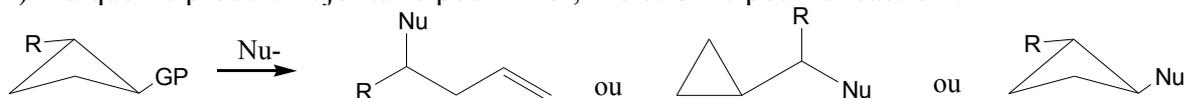
### III-A FAIRE PLUTÔT EN PETIT GROUPE

\*) On observe expérimentalement :



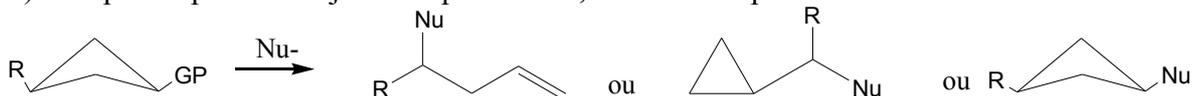
- Calculer les OM frontières pour les réactifs dans le cas R=OMe et R=CO<sub>2</sub>Et. Les OM obtenues sont-ils cohérents avec les pourcentages observés ?
- Une autre information, plus complète que l'analyse des orbitales frontières est la carte de susceptibilité électrophilique. Construisez cette carte. Comment se compare-t-elle aux OF ?
- Vérifiez en calculant les énergies des états de transition que les proportions sont conformes aux prédictions des OF. Comment se classent les énergies des produits ?

\*) Indiquer le produit majoritaire pour R=Cl, Me et OMe pour la réaction :



(GP est un groupe partant quelconque).

\*) Indiquer le produit majoritaire pour R=Cl, Me et OMe pour la réaction :



\*) Carbone Plan carré.

La théorie VSEPR prédit qu'un carbone tétravalent doit être tétraédrique. Nous regardons ici comment faire pour favoriser la géométrie plan carrée.

- Vérifier que la géométrie plan carrée est moins stable que la géométrie tétraédrique pour CH<sub>4</sub>.
- On considère la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupe XH<sub>2</sub>. Est-il préférable de prendre un groupe donneur ou accepteur ?
- On considère C(XH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. En supposant que les groupes XH<sub>2</sub> restent plans, quelles sont les géométries possibles ? Laquelle est la plus stable ?