



Atelier thématique

« Modélisation des propriétés de molécules : pratique du logiciel Gaussian »

Reims - 2008

Cet atelier (3 ou 4 journées) est soutenu conjointement par le centre de calcul régional ROMEIO et la plate forme « Modélisation » (PPF modélisation) récemment mise en place. Cette formation s'adresse en priorité aux doctorants et postdoctorants, expérimentateurs en chimie organique, biochimie, pouvant ponctuellement avoir recours à la modélisation dans le cadre de leur travail de recherche.

Objectifs de formation :

- Introduction de la pratique du logiciel de calcul de chimie quantique « Gaussian » et du logiciel de visualisation « Molden » :
 - optimisation de géométries, prédiction de charges, visualisation d'orbitales moléculaires
 - prédiction de spectres IR et RMN
 - introduction à la recherche d'un état de transition

- Compréhension des enjeux (modèles théoriques et chimiques, paramètres calculatoires, ressources informatiques) liés à la modélisation des propriétés physico-chimiques avec les approches de la chimie quantique.

- Sensibilisation aux noms des méthodes et niveaux de calcul rencontrés dans la littérature



URCA

ROMEO



Grands axes du programme :

Ces ateliers seront basés sur des **travaux pratiques** uniquement. La partie théorique se limitera à des « rappels » au cours des séances.

Un volet pratique, « **structural** », introduira les bases pour **construire et visualiser une molécule dans l'espace** grâce au logiciel graphique « Molden ». La notion d'**optimisation de géométrie** sera traitée dans la foulée dans le cas de la recherche de minima, et les notions associées seront abordées (notions de convergence, point stationnaire, nature d'un point stationnaire, ...). C'est au cours de ce premier volet que seront abordées les notions minimales informatiques nécessairement liées à la pratique de la modélisation.

Un autre volet sera orienté vers l'exploitation des calculs pour l'obtention de **propriétés des molécules** étudiées (charges, spectres IR, RMN, orbitales frontières, ...).

Une **introduction à la recherche d'un état de transition** sera réalisée au cours de la dernière partie.

Chaque participant aura également la possibilité de soumettre un « **projet personnel** » **dont la faisabilité sera discutée** au cours de la formation.

Des supports de travaux pratiques seront remis aux participants avant le début de la formation.



- PARTIE 1-

I. Prise en main « informatique »: les détails pratiques

- se « logger » (taper son login)
- entrer son mot de passe
- selon la machine, l'utilisateur se retrouve en mode graphique directement ou pas: dans ce dernier cas lancer le serveur graphique par la commande « **startx** »
- Ouvrir un « terminal » en cliquant sur l'icône appropriée
- créer un premier répertoire « geom » par la commande « **mkdir geom** » (respecter les caractères blancs entre la commande et son paramètre !!)
- se déplacer dans ce répertoire par la commande: « **cd geom** »
- lancer l'éditeur de structure chimique par la commande « **molden** »

quelques autres commandes linux:

- « **ls** »: pour voir le contenu d'un répertoire
- « **cd ..** » pour revenir en arrière dans l'arborescence
- « **rm nom_d'un_fichier** » pour effacer un fichier d'un répertoire
- « **rmdir nom_d'un_repertoire** » pour effacer un répertoire vide
- « **nedit** » pour lancer l'éditeur de texte
- « **pwd** » pour voir où l'on se trouve dans l'arborescence

Sous Linux, la plupart de ces commandes en mode « terminal » ont aussi maintenant leur équivalent en mode graphique *via* menus déroulants, ...

II. Construire et visualiser une molécule dans l'espace

Objectifs:

- se familiariser avec l'emploi de l'éditeur de structure « molden »
- comprendre la notion de coordonnées internes
- manipuler un édifice chimique en 3D
- mesurer à la « souris » des distances et angles
- savoir préparer un fichier « géométrie » pour un futur calcul de

Responsable de la formation : Eric Henon

ICMR – UMR CNRS 6229

UFR Sciences - Université de Reims Champagne-Ardenne



chimie quantique

Pour plus d'informations sur Molden, voir
<http://www.cmbi.ru.nl/molden/zmat/zmat.html>

Construction d'une structure chimique simple, notion d'angle dièdre

H_2O , NH_3 , CH_4 , C_2H_4 , chlorobenzène, cyclohexane bateau

Possibilité d'utiliser des groupes prédéfinis: construire,

- ✓ CH_4 en une étape seulement
- ✓ le chlorobenzène en trois étapes seulement
- ✓ la séquence des 10 acides aminés suivants: cystéine-alanine-tyrosine-histidine-lysine-acide_aspartique-arginine-serine-leucine-phenylalanine.
 - Faire apparaître le nom des atomes ou résidus sur la visualisation.
 - Faire apparaître une boîte cubique contenant la molécule.

Sauvegarde du fichier d'une structure

- ✓ Construire et sauver le fichier de la molécule H_2 au format « xyz »
- ✓ Constater le résultat en éditant le fichier sauvé par l'éditeur « nedit »
- ✓ Recommencer mais au format « Gaussian »

Sondage interactif de la géométrie d'une molécule

Utiliser les boutons « distance » « angle » et « dihedral » pour



URCA

ROMEO



mesurer les quantités correspondantes sur une série d'atomes choisis.

Construction de surface moléculaire: notion d'encombrement stérique:

Construire l'hexane et faire apparaître sa « surface » de VDW correspondante en cliquant sur le bouton représentant un cube et en choisissant l'option « Packed-1+Surf ».



- PARTIE 2 -

I. Le premier calcul sur une molécule !

FICHER:**h2.com**

Objectif:

- s'habituer au format de fichier d'entrée de Gaussian
- examiner un fichier de sortie de Gaussian (où sont les informations intéressantes, repérer la géométrie, l'énergie finale, l'analyse de population électronique)
- visualiser les orbitales atomiques en 3D.

Tout calcul de chimie quantique nécessite la description du système: **coordonnées + charge + multiplicité de spin**. De plus, il faut décider d'un **niveau de calcul**. Toutes ces « données » sont regroupées dans un « fichier d'entrées ».

Une fois préparé le fichier de données nécessaires au calcul, il y a deux façons de lancer le calcul: soit depuis un terminal de travail en tapant la commande: « g03 nom_du_fichier » (sans l'extension .com du fichier d'entrées), soit en se laissant guider par Molden qui se charge de la commande.

Le plus convivial est bien sûr d'utiliser Molden pour créer les coordonnées atomiques. Molden interfaçant Gaussian, il suffit ensuite de sélectionner le niveau de calcul dans une liste préétablie de choix possibles, et de lancer le calcul directement depuis le menu molden/submit job ». Cela reste valable pour des calculs (jobs) standards.



Cependant, Molden ne prenant pas en charge tous les types de calcul il faut savoir construire soit-même le fichier de données et le lancer manuellement dans certains cas de figure (calcul RMN par exemple).

Il n'en reste donc pas moins intéressant de connaître la procédure générale:

(1) Créer un fichier d'entrées ==> (2) lancer le calcul gaussian ==> (3) exploiter

et la forme du fichier intermédiaire (d'entrées) créé par Molden pour Gaussian, par exemple pour un calcul sur l'atome de krypton:

#P HF STO-3G POP=FULL GFINPUT IOP(6/7=3)

mon premier calcul de chimie quantique

0 1

Kr

quelques explications:

- « ***STO-3G*** » ==> base d'orbitales atomiques choisie
- « ***HF*** » ==> la méthode pour le calcul de l'énergie: ***Hartree-Fock***
- « ***POP=FULL*** » ==> une analyse complète de la population électronique (charges) est demandée
- « ***GFINPUT IOP(6/7=3)*** » ==> permet de visualiser les résultats par Molden ensuite
- « ***0 1*** » ==> charge et multiplicité de spin du système
- « ***Kr*** » ==> description des atomes présents et coordonnées (fourni par molden): une ligne par atome

Premier calcul sur la molécule H₂

« Effectuer un calcul simple d'énergie sur l'hydrogène moléculaire H₂, dans son état fondamental, en base ***STO-3G***, par la méthode ***Hartree-Fock***. Une ***analyse de population*** sera demandée. On prendra volontairement une



distance internucléaire trop élevée: 1 Angstrom.»

Pour cela:

- 1) créer H₂ dans Molden
- 2) cliquer sur le bouton « gaussian » du menu « zmat » (choix du logiciel)
- 3) cliquer sur le bouton « submit job »
- 4) sélectionner « single point » dans la liste des actions possibles (single point = un calcul d'énergie sur la géométrie donnée)
- 5) sélectionner la charge et multiplicité appropriée au système
- 6) donner un nom pour le fichier résultat (job name)
- 7) cliquer sur le bouton submit
- 8) après quelques secondes de calcul (pour H₂ !), charger dans molden le fichier résultat (read job name.out) et faire apparaître les charges (bouton « label/atom+charge»), en profiter pour observer graphiquement l'allure des orbitales moléculaires obtenues (bouton « Dens. Mode »/Orbital).
- 9) éditer ce même fichier résultat par un éditeur de texte et repérer les différentes opérations effectuées par Gaussian (appeler l'encadrant).

=> ne jamais perdre de vue que les résultats se trouvent dans le fichier portant l'extension .out, et que Molden ne fait que nous en montrer une partie seulement. Toujours vérifier que le calcul s'est bien déroulé en éditant ce fichier résultat et en regardant quelques points clefs (à demander à l'encadrant).

II. Optimisation de Géométrie

Objectif:

- examiner les différentes étapes d'une optimisation de géométrie (géométrie initiale, calcul des gradients, critères de convergence,



gradients nuls pour un point stationnaire, ...).

« Recommencer l'opération *précédente* pour réaliser l'**optimisation** de la distance internucléaire dans l'hydrogène moléculaire, en utilisant le même niveau de calcul que précédemment. Partir de $r_{H_2} = 1.0$ angstrom et après calcul charger le résultat dans molden et:

- 1) Cliquer sur le bouton « movie » faisant défiler une à une les géométries explorées par Gaussian jusqu'à la géométrie finale.
- 2) Cliquer sur le bouton « Géom. conv. » et demander des explications à l'encadrant
- 3) Editer le fichier résultats dans un éditeur et demander des explications sur les opérations effectuées par Gaussian:

Refaire ensuite le même calcul mais dans la base plus étendue: **6-31G****. »

Comparer les géométries finales obtenues (STO 3G et 6-31G**), et les temps de calcul.

III. Optimisation de géométrie: exercices

Objectifs:

- réaliser l'optimisation de la géométrie de divers composés organiques et inorganiques.

« Effectuer l'optimisation de géométrie en HF/STO-3G de molécules choisies dans la liste suivante:

- 1) le chlorométhane CH_3Cl
- 2) CH_3MgCl
- 3) le fluoroéthane
- 4) HNO_3
- 5) H_2SO_4
- 6) H_3PO_4
- 7) toluène



- 8) *aniline*
- 9) $CH_3-C(O)Cl$
- 10) $CH_3-C(O)NH_2$
- 11) $C_2H_5-O-C_2H_5$

et sur des molécules de votre choix (projet personnel).

IV. La chimie quantique: un panel de méthodes

La chimie théorique propose deux grandes méthodes pour le calcul de l'énergie potentielle : mécanique classique, mécanique quantique. Dans cette dernière catégorie, la méthode Hartree-Fock (HF) figure parmi les moins « précises ». Une autre méthodologie appelée « théorie de la fonctionnelle de la densité » (DFT) a pris une ampleur considérable ces dernières années grâce aux bons résultats qu'elle procure. La littérature regorge de résultats obtenus grâce à cette méthode.

Le niveau du calcul est principalement déterminé par:

- 1) Le niveau de théorie (Hartree-Fock (HF), ou DFT ou post-hartree-Fock (MP2, CCSD, CCSD(T), MRCI, CASSCF, CASPT2, ...))
- 2) La base d'orbitales atomiques de travail: plus elle est grande, meilleure est la description du système, mais plus long est le calcul
- ...

« Sur une des molécules précédentes, recommencer l'optimisation avec les niveaux suivants, pris dans cet ordre: »

- a) *HF/6-31G*
- b) *HF/6-31++G***
- c) *DFT/6-31G++G***
- d) *MP2/6-31G++G***

Conclure.



Remarque: le niveau de calcul peut aussi être adapté pour tenir compte de l'effet implicite du solvant, de perturbations extérieures, ...

V. Calcul de Fréquence(s) de vibration: (spectre IR)

Objectifs:

- vérifier sur un des exemples précédents que le point stationnaire trouvé est un minimum
- utiliser le logiciel Molden pour visualiser le déplacement des atomes dans un mode normal de vibration trouvé.
- Examiner les propriétés thermodynamiques obtenues par Gaussian à l'occasion du calcul de Fréquences.

Après avoir minimisé l'énergie d'un composé et avoir trouvé une géométrie, il faut toujours vérifier à *posteriori* que l'on a bien effectivement trouvé un minimum sur la surface d'énergie potentielle (SEP). En effet, d'autres types de points peuvent être obtenus, comme par exemple des états de transition. La vérification s'effectue toujours par un calcul de fréquences de vibration (reliées aux dérivées secondes de l'énergie potentielle par rapport aux coordonnées nucléaires).

UN CALCUL DE FREQUENCES DE VIBRATION N'A DE SENS QUE SUR UNE GEOMETRIE OPTIMISEE !

« Depuis Molden, effectuer le **calcul de fréquences de vibration** (niveau HF/STO-3G) d'une des molécules optimisées précédemment. **On utilisera la géométrie optimisée**»

- 1) Une fois le calcul effectué, charger le résultat dans Molden et cliquer sur le bouton « Norm. mode », puis sélectionner une des fréquences de vibration pour en visualiser l'animation.

Responsable de la formation : **Eric Henon**

ICMR – UMR CNRS 6229

UFR Sciences - Université de Reims Champagne-Ardenne



URCA

ROMEO



2) Editer le fichier résultat et retrouver le jeu des fréquences, ainsi que les propriétés thermodynamiques (enthalpie, entropie, enthalpie libre).

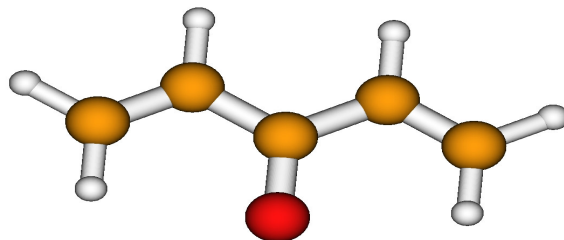
Pour H_2 , comparer entropies expérimentale et théorique.

Donnée expérimentale: $S = 31,26 \text{ cal/mol/K}$



- PARTIE 3 -

I. Composé insaturé: étude d'un système PI



- 1) Réaliser l'optimisation de géométrie de la molécule suivante (C_5OH_6) (méthode RHF/STO-3G)
- 2) Repérer par Molden l'indice des Orbitales Moléculaires (OM) de type PI (occupées et virtuelles). Visualiser celles qui sont occupées et déterminer leur caractère liant ou antiliant pour les différentes paires d'atomes.
- 3) Donner l'énergie de la HOMO et de la LUMO du système PI.

II. Les Orbitales Frontières: un outil dans la prédiction de réactivité

TOUS LES CALCULS SERONT EFFECTUES AU NIVEAU HF/STO-3G

Rappel sur l'utilisation des orbitales frontières (OF) en réactivité:

- 1) Une réaction entre 2 molécules est interdite si le recouvrement HOMO-LUMO est nul.
- 2) Une molécule A réagira de préférence avec une molécule B ayant les OF les plus proches des siennes. Plus précisément, si A est un nucléophile (respectivement électrophile), il réagira avec la molécule ayant la LUMO (HOMO) la plus basse (haute) en énergie.

*Responsable de la formation : **Eric Henon***

ICMR – UMR CNRS 6229

UFR Sciences - Université de Reims Champagne-Ardenne



3) Si A est un nucléophile (respectivement électrophile), l'attaque préférentielle se fera sur le site ayant le plus gros coefficient dans la LUMO (respectivement HOMO).

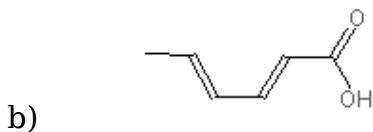
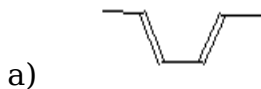
4) « Règle de Woodward et Hoffmann » : *La stéréochimie des réactions péricycliques unimoléculaires (électrocyclique, transposition sigmatropique) est contrôlée par les propriétés de symétrie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) du système réagissant (donc la HOMO pour une réaction thermique, et la LUMO pour une réaction photochimique).*

Site d'attaque

« Pour la molécule de l'exercice I, et d'après l'expression des deux OM frontières (HOMO, LUMO), prédire pour ce composé les sites d'attaque nucléophile et électrophile. »

Réactivité absolue

« Donner le type de processus (conrotatoire ou disrotatoire) dans le cas soit d'une réaction thermique ou photochimique, et la stéréochimie du produit obtenu par réaction électrocyclique des deux molécules suivantes: »



Pour cela, utiliser Gaussian et Molden afin de visualiser les orbitales
Responsable de la formation : **Eric Henon**
ICMR – UMR CNRS 6229
UFR Sciences - Université de Reims Champagne-Ardenne



URCA

ROMEO



frontières à considérer.

Réactivité relative: Addition nucléophile sur un composé carbonylé: assistance d'un électrophile.

« Les études cinétiques effectuées sur de nombreuses réactions d'addition nucléophile prouvent que la réactivité des composés carbonylés vis à vis des "nucléophiles est exaltée en présence d'un électrophile E^+ comme H^+ , Li^+ , ...Ce phénomène peut être expliqué qualitativement en considérant l'impact de l'électrophile sur l'énergie de la LUMO du composé carbonylé. Comparer la LUMO de l'acétone et celle de l'acétone protonée. Conclure. »



- PARTIE 4 -

I. Optimisation d'espèces chargées:

FICHIERS:

nom_ion.com

- **$\text{CH}_3\text{-CH=CH-O}^\cdot$**

Optimiser en HF/STO-3G cet énolate. Repérer sur quel(s) atome(s) se trouve répartie la charge négative ?

- **CH_3^+ , CH_3^-**

Optimiser en HF/6-31G** les deux ions issus de CH_3 . Quel ion est plan ?

- Problème posé: *On dit que le radical CH_3 s'apparente plus à l'ion carbénium (CH_3^+) qu'à l'anion méthyle (CH_3^-).*

En partant d'une structure tétraédrique, vérifier par optimisation la géométrie du radical en UHF/6-31G**.

- **Carboxylate**

Optimiser en HF/6-31G** l'ion CH_3CO_2^- . Constater les charges sur les atomes.

- Les deux atomes d'oxygène sont-ils équivalents (distances, charges) ?
- Repérer le site d'attaque nucléophile.

- **Carboxylate avec contre-ion Na^+**

A partir de la géométrie optimisée HF/6-31G** de l'ion CH_3CO_2^- optimiser l'ensemble (Na^+ , CH_3CO_2^-) en HF/6-31G**.

- où se positionne finalement le contre-cation ?
- quelle est la distance oxygène-sodium dans cette structure ?
- observer la répartition de la charge négative et de la charge positive.

- **LiAlH_4**

Optimiser en HF/STO-3G l'ensemble LiAlH_4 .

- Observer la répartition de charges obtenues.
- A partir de cette géométrie optimisée, reprendre l'optimisation en base plus étendue 6-31++G** et constater l'impact du choix de la base sur le calcul des charges.

- **$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$**

Optimiser en HF/3-21G* ce complexe. **Rappel** (pour déterminer la



URCA

ROMEO



multiplicité de spin): dans ce complexe trigonal, le cuivre possède la configuration $3d^{10}$.

**- PARTIE 5 -****SPECTROSCOPIE INFRAROUGE**

Pour les 4 composés donnés ci-dessous:

- Calculer en HF/6-31G* les fréquences de vibrations IR.
- Visualiser le spectre IR par Molden.
- Repérer la fréquence correspondant à l'élongation du carbonyle
- et comparer à l'expérience.
- En déduire la précision attendue d'un calcul de fréquences de vibration en Chimie quantique.

ν (cm^{-1})	<i>Formaldéhyde</i>	<i>Acétaldéhyde</i>	<i>Acroléine</i> (<i>propèn-2-al</i>)	<i>Formamide</i>
ν_{exp}	1746/2782(2843)	1746/2822	1723/2800	1740/non dispo
$\nu_{théo}$				
ν_{scaled}				

* $\nu_{scaled} = \nu_{théo} \times 0,89$

* $\nu_{C=O}$ = première valeur

* ν_{C-H} = seconde valeur

Remarque: Il est à noter que les fonctions thermodynamiques H, S et G sont disponibles à l'issue d'un calcul de fréquences. Des explications plus détaillées vous seront fournies par l'encadrant.



SPECTROSCOPIE RMN

PROCEDURE GENERALE

Afin d'obtenir le déplacement relatif en ppm il est nécessaire de connaître les déplacements absolus des noyaux de la molécule analysée et ceux de la référence (TMS)

I. TMS

A/ Géométrie

Construire à l'aide de Molden le tétraméthylsilane (nom de fichier : « tms.com ») et l'optimiser (HF/STO-3G). Vérifier la nature du point stationnaire (on cherche un minimum) par un calcul de fréquences de vibration.

B/ NMR

Molden ne gérant pas le calcul RMN, il va falloir construire le fichier d'entrées « à la main »:

- ✓ Copier le fichier tms.com (généralisé par Molden précédemment pour l'optimisation de géométrie) dans un nouveau fichier « nmr_tms.com » et y substituer le mot-clef OPT par NMR ; lancer le calcul par la commande « g03 nmr_tms » depuis un terminal de travail.
- ✓ Examiner le contenu du fichier résultat produit par Gaussian (nmr_tms.out) ; en particulier chercher les valeurs de constantes d'écran.

II. Molécule : CH₂=CH-NH₂

Recommencer le travail précédent sur cette molécule (ou celle de votre choix ; attention au temps calcul !) pour calculer les constantes d'écran absolues correspondantes.



URCA

ROMEIO



III. Calcul des déplacements chimiques

Dans un terminal, taper la commande « grmn » suivi du nom du fichier de la molécule (sans extension) et du nom du fichier du tms (sans extension), pour calculer **les déplacements chimiques de la molécule par rapport au TMS**. Un fichier avec l'extension .delta est alors créé qui contient les déplacements pour les hydrogènes et carbones.



- PARTIE 6 -

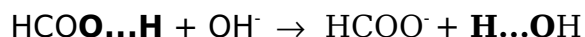
REACTIVITE

*Cette partie constitue une introduction à l'étude théorique du mécanisme d'une réaction chimique élémentaire. La notion centrale est la recherche d'un **état de transition** (noté TS) sur la surface d'énergie potentielle.*

Contrairement à la recherche d'un minimum d'énergie, la recherche d'un état de transition est plus délicate parce que ce n'est ni un minimum ni un maximum sur la surface d'énergie potentielle. Il en résulte que la recherche peut être très laborieuse d'un point de vue pratique, et qu'il est extrêmement important de fournir une géométrie initiale la plus proche possible de ce que l'on pense être la structure de l'état de transition.

Méthodologie de recherche d'un état de transition (TS): application à l'étude d'un changement conformationnel

La « qualité » de la géométrie initiale fournie pour la recherche d'un TS est déterminante pour la réussite de cette recherche. Aussi, avant de se lancer directement dans une recherche de TS, il est habituel de sonder préalablement la SEP. Une première idée est de se dire que tout mécanisme élémentaire n'implique finalement qu'une ou deux coordonnées à la fois, les autres étant spectatrices (inchangées) aux cours du processus: une coupure de liaison, ou la formation d'une nouvelle liaison, ou les deux à la fois. Par exemple, lorsque la base OH⁻ « attaque » le proton de l'acide formique, la liaison **O...H** se casse au profit d'une nouvelle **H...O**:



Un outil pratique pour la recherche de TS est la **relaxation géométrique**. Celle-ci diffère de l'optimisation par le fait que l'on impose une ou plusieurs contraintes géométriques pendant l'optimisation.



I. Recherche de l'état de transition de la rotation autour de la liaison C-C dans CH₂Cl-CH₂F

But: relaxer la structure pour plusieurs angles dièdres Cl-C-C-F fixés; repérer l'angle avec l'énergie la plus élevée; lancer la recherche de TS depuis cette géométrie là.

1. Optimisation

Optimiser la molécule en partant d'une position anti pour les deux atomes d'halogène; niveau de calcul : HF/STO-3G

2. Relaxation

Partant de cette géométrie optimisée, déclarer « constant » dans molden la variable gouvernant l'angle dièdre Cl-C-C-F, avec une nouvelle valeur de 160°. Pour cela utiliser le bouton du milieu de la souris et choisir dans le menu: « constant » au lieu de « variable ». Cocher « Opt. Z-matrix » au moment de la soumission. Appeler le fichier « relax160 ». Observer le résultat par Molden. Relever l'énergie potentielle.

3. Relaxation pour plusieurs valeurs de l'angle dièdre

Répéter la relaxation précédente en diminuant progressivement l'angle dièdre par pas de 20° jusqu'à 0°. On partira à chaque fois de la géométrie relaxée précédente. Relever l'énergie potentielle E pour chaque angle dièdre et dessiner la courbe E=f(angle). Estimer les angles correspondant aux minima et états de transition possibles, **non-équivalents**, sur la plage 0-360°. Conclure sur la conformation la plus stable.

4. Recherche de l'état de transition de conformation: calcul préalable de fréquences



Choisir la géométrie relaxée à 20° et calculer les fréquences de vibration. Observer la présence d'une fréquence imaginaire décrivant le changement conformationnel (visible par animation Molden). La présence d'une seule fréquence imaginaire indique une courbure négative sur la SEP, et donc la proximité d'un point selle d'ordre 1, donc d'un état de transition au sens chimique du terme.

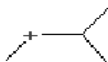
5. Recherche d'un état de transition: optimisation

Partant de la géométrie relaxée à 20°, optimiser vers un état de transition (sans aucune contrainte). Vérifier la nature du point par un calcul de fréquences de vibration (en visualisant le mode normal de vibration associé à la fréquence imaginaire). Mesurer l'angle dièdre F-C-C-Cl à l'état de transition. Calculer les barrières d'énergie par rapport aux minima de part et d'autre du TS.

En suivant la même démarche que précédemment, trouver l'état de transition pour la réaction suivante (réarrangement 1,2) :

L'addition d'un acide à certains alcènes peut donner un mélange de produits alors que la considération des stabilités relatives des carbocations laisse prévoir la formation d'un produit unique. Ceci est dû au fait que le carbocation initialement formé peut se réarranger en un cation plus stable par migration 1,2 d'un hydrogène et de sa paire d'électrons liants.

Par exemple l'addition de HCl au 3-méthylbut-1-ène donne le carbocation



qui peut se réarranger selon:



formation : Eric Henon

ICMR – UMR CNRS 6229

UFR Sciences - Université de Reims Champagne-Ardenne



URCA

ROMEIO



Il est à noter que la coordonnée de réaction implique ici la variation simultanée de l'angle HC_1C_2 et de la distance $C_2...H$.