

CHIMIE THEORIQUE EXPERIMENTALE

TRAVAUX PRATIQUES

1. Utilisation d'Hyperchem



Les icônes représentant les outils d'Hyperchem (de gauche à droite) :

1. Construction
2. Sélection
3. Rotation
4. Rotation dans le plan de l'écran
5. Translation dans le plan de l'écran
6. Translation perpendiculaire à l'écran (axe Oz)
7. Zoom
8. Z-Clip : découpage de l'espace avec deux plans parallèles à l'écran : la partie visible est à l'intérieur de ces deux plans.

2. Réarrangement pinacolique (Chimie tout : synthèse de la pinacolone)

Calculer (par méthode semi empirique AM1) les structures des carbocations 2,3-diméthyl-3-hydroxy-2-butyl cation et 3,3-diméthyl-2-hydroxy-2-butyl cation. Comparer les stabilités. Vérifier les fréquences pour détecter les états de transition. Jouer sur la rotation des méthyles pour s'en affranchir. Afficher le potentiel électrostatique des cations pour en déduire un schéma de sa structure électronique.

3. Diels-Alder : Anthracène + Anhydride Maléique (J. Chem. Ed., Novembre 1992, page 938)

Optimiser les géométries de l'anthracène et de l'anhydride maléique au niveau semi empirique AM1. Comparer HOMO et LUMO du diénophile et du diène. Optimiser la géométrie du produit de la réaction, d'abord en mécanique moléculaire, ensuite en semi empirique. Trouver l'état de transition par la méthode « eigenvector following ». Calculer son énergie. Construire un profil énergétique de la réaction.

Avec l'anthracène comme diène, on peut discuter de plusieurs régioisomères possibles. Pour discuter de stéréosélectivité, on peut utiliser le cyclopentadiène à la place de l'anthracène dans le rôle du diène.

4. Deshydratation du 2-méthylcyclohexanol (J. Chem. Ed., 1994, page 440 + Janvier 1997 page 102)

Calculer en semi empirique AM1 les structures des réactifs, produits et intermédiaires carbocations possibles. En déduire un profil énergétique de la réaction.

Un carbocation est secondaire, l'autre est tertiaire. Pour mettre en valeur le phénomène d'hyperconjugaison, mesurer les longueurs de liaison CH en alpha du carbone chargé. Comparer aux formes mésomères d'hyperconjugaison. Qu'en conclure quant à une explication orbitale du phénomène ?

Calculer la structure en ion ponté envisagée dans la deuxième publication. Est ce un minimum ou un état de transition ?

5. Intermédiaires de Substitutions Electrophiles Aromatiques (Chimie du petit déjeuner : synthèse de porphyrines)

Construire puis optimiser l'intermédiaire réactionnel (en semi empirique AM1) correspondant à la substitution d'un hydrogène par un chlore (par exemple) sur un benzène, puis sur un benzène substitué par des groupements électroattracteurs et électrodonneurs. Représenter à chaque fois le potentiel électrostatique. Comparer la régiosélectivité par la stabilité des intermédiaires. Faire de même avec le pyrrole. En déduire la régiosélectivité du pyrrole.

6. Réduction de benzoquinones (J. Chem. Ed., 1998, page 365)

Construire puis optimiser la parabenzoquinone substituée ou non (en semi empirique AM1). Noter l'énergie de sa LUMO et le relier au potentiel redox obtenu par voltamétrie cyclique.

7. Analyse conformationnelle du butane (L'Act. Chim., Août 1997, page 29)

Construire le butane. Trouver ses deux minima d'énergie par mécanique moléculaire (champ de force MM+). Le minimum gauche ne correspond pas à 60°. Tracer $E=f(\text{angle dièdre})$ pour chacun des termes de l'énergie stérique. En déduire quel terme est responsable du décalage par rapport à 60° du minimum gauche.

8. Conformations des lipides (L'Act. Chim., Août 1997, page 31 et J. Chem. Ed., Février 1996, page 115)

Construire le distéarate d'éthylène glycol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$. Par essais de diverses géométries initiales, trouver le minimum local d'énergie stérique la plus basse possible, en mécanique moléculaire (champ de force MM+). Analyser les termes de l'énergie stérique pour une explication de la stabilité du minimum global.