

Compte rendu

— TP de modélisation L3 —

CORNE Léo

12 mai 2020

Résumé

Ce document regroupe différents résultats que l'on peut obtenir facilement à l'aide de Gaussian [1] et Avogadro [2] concernant les spectres infrarouges et Raman, les spectres UV-visibles et les transitions orbitales, et enfin les données énergétiques et thermochimiques que l'on peut extraire de la molécule, avec principalement les méthodes de calcul AM1 et RHF.

1 Spectres infrarouge - Raman

Le trichlorométhane CHCl_3 (Figure 1), aussi appelé chloroforme, appartient au groupe de symétrie C_{3v} . Il est intéressant de regarder si les méthodes de calcul permettent de prévoir efficacement les spectres expérimentaux.

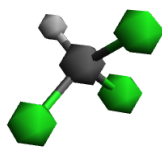


FIGURE 1 – CHCl_3

La molécule possède $N=5$ atomes, elle possède donc $3 \times N - 6 = 9$ modes normaux de vibration. La représentation de ses modes normaux de vibrations peut être décomposée en $\Gamma_{MNV} = 3A_1 \oplus 3E$. Ainsi, on attend 3 MNV d'étiquette de symétrie A_1 non dégénérés (Figure 2), et 6 MNV d'étiquette E dégénérés par paires.

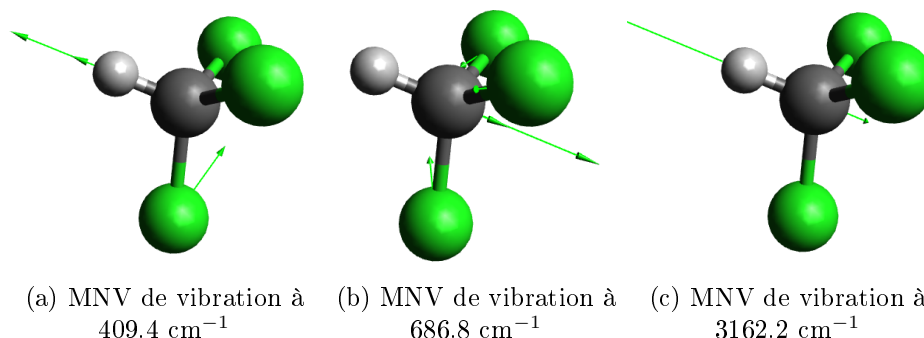


FIGURE 2 – MNV de CHCl_3 d'étiquette de symétrie A_1

Selon les tables de caractères pour le groupe C_{3v} , les représentations irréductibles A_1 et E sont les deux actives en spectroscopie infrarouge (basée sur une variation du moment dipolaire de la molécule) et en spectroscopie Raman (basée sur une variation de la polarisabilité de la molécule). Néanmoins, leurs activités relatives sont différentes, comme cela est résumé dans le tableau 1.

Nombre d'onde (en cm^{-1})	279.7	279.7	409.4	689.8	811.5	811.5	1047.9	1047.9	3162.2
Intensité IR (km/mol)	0.65	0.65	2.12	19.11	189.99	189.99	28.76	28.76	34.47
Activité Raman ($\text{Å}^4/\text{AMU}$)	7.70	7.70	8.11	17.95	22.29	22.29	15.96	15.96	126.88

TABLE 1 – Activité infrarouge (IR) et Raman pour les fréquences des modes normaux de vibration de CHCl_3

Le spectre infrarouge calculé et le spectre infrarouge expérimental ont été superposés dans la figure 3. On retrouve les principales bandes associées à des vibrations avec des allures similaires, qui ne sont cependant pas totalement superposées. Cela peut s'expliquer par le fait que notre méthode de calcul semi-empirique AM1 n'est peut-être pas assez précise, et qu'elle ne tient pas compte de tous les phénomènes intervenant dans la mesure expérimentale d'un spectre infrarouge.

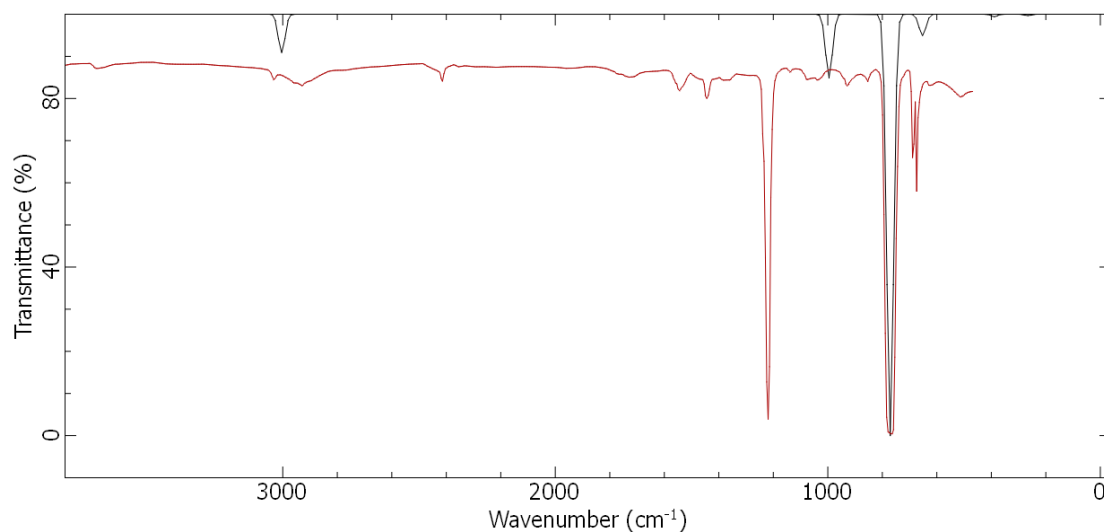


FIGURE 3 – Spectre infrarouge de CHCl_3 (en noir le spectre calculé par Gaussian, en rouge le spectre expérimental [3])

2 Spectres UV-visible et orbitales

L'antraquinone (Figure 4) est une molécule qui, substituée par des groupements hydroxyles ou amines, peut absorber dans différentes gammes du visible. Il peut donc être intéressant de regarder quelles sont les transitions électroniques (orbitales) principales qui impactent le spectre UV-visible de l'antraquinone.

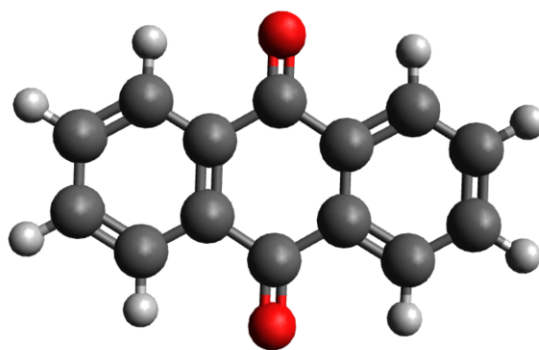


FIGURE 4 – Molécule d'antraquinone

Le tableau 2 récapitule les principales caractéristiques des dix premiers états excités de l'antraquinone.

Etat excité	1	2	3	4	5
Longueur d'onde (en nm)	463.62	454.67	315.99	303.20	296.76
Transition orbitalaire principale	34→39	33→39	38→39	37→39	36→39
Force d'oscillateur	0.0000	0.0000	0.0000	0.2225	0.0000
Etat excité	6	7	8	9	10
Longueur d'onde (en nm)	269.20	241.26	237.35	226.81	224.30
Transition orbitalaire principale	35→39	38→40	35→40	37→40	36→40
Force d'oscillateur	0.3961	1.0646	0.0000	0.0000	0.3077

TABLE 2 – Caractéristiques principales des états excités responsables des transitions électroniques UV-visible

Les transitions apparaissent entre des orbitales pleines et des orbitales vides. Dans le cas de la transition à 315.99 nm, la transition principale s'établit entre la HO et la BV de l'antraquinone (Figure 5)

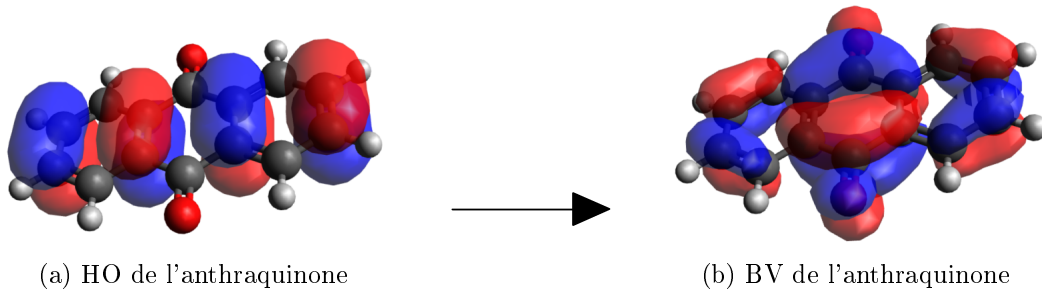


FIGURE 5 – Transition HO→BV (38→39) pour l'antraquinone

On remarque que pour beaucoup d'états excités, la transition principale fait intervenir la HO (38 : figure 5a) et/ou la BV (39 : figure 5b) et une orbitale proche des orbitales frontières ; comprises dans la gamme HO -5 et BV +5. Pour les états excités où ce n'est pas le cas (états 8, 9 et 10 du tableau 2), des transitions impliquant la HO et/ou la BV interviennent également avec un impact non négligeable par rapport à la transition principale.

Finalement, à l'aide d'un calcul simple point au niveau ZINDO pour effectuer un calcul semi-empirique des dix premières excitations de l'antraquinone, on obtient le spectre représenté figure 6a.

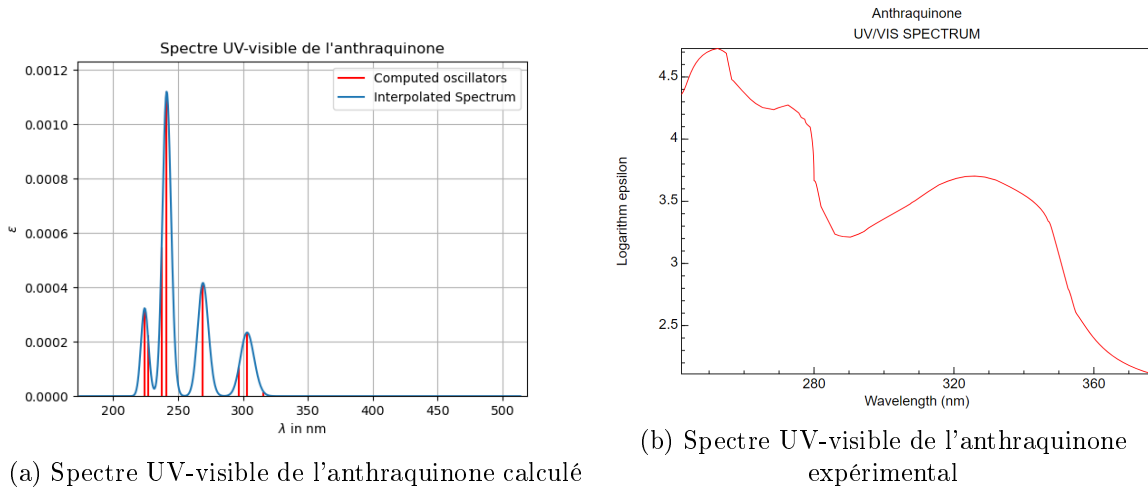


FIGURE 6 – Spectre UV-visible calculé (a) et expérimental (b) de l'antraquinone [4]

En comparant le spectre UV-visible calculé et expérimental figure 6, on arrive à reconnaître des

similitudes d'allures de spectre. Pour un niveau de calcul semi-empirique, le niveau de précision obtenu est suffisant pour reconnaître parmi une série de spectre expérimentaux lequel correspond à l'anthraquinone, mais ne permettrait pas d'affirmer avec le spectre obtenu que notre molécule est bien celle recherchée.

Dans le tableau 2, on a les valeurs de la force d'oscillateur (qui est liée à l'intensité de la transition) pour les états excités. Plus la valeur est élevée, plus la transition est forte. Par exemple, l'état excité 7 à $\lambda=241.26$ nm, possède la valeur la plus haute de f , et correspond à la plus haute bande d'absorption sur le spectre 6a.

Certaines transitions sont interdites (pour $f=0$), mais elles sont tout de même calculées par Gaussian, car elles peuvent être observées expérimentalement avec une faible intensité.

3 Grandeurs thermodynamiques et tension de cycle

3.1 Isomérisation du cyclobutane

La stabilité des isomères peut être un paramètre important dans la synthèse de molécules. Nous allons donc regarder les différentes valeurs thermodynamiques pour certains isomères du cyclobutane (Figure 7).

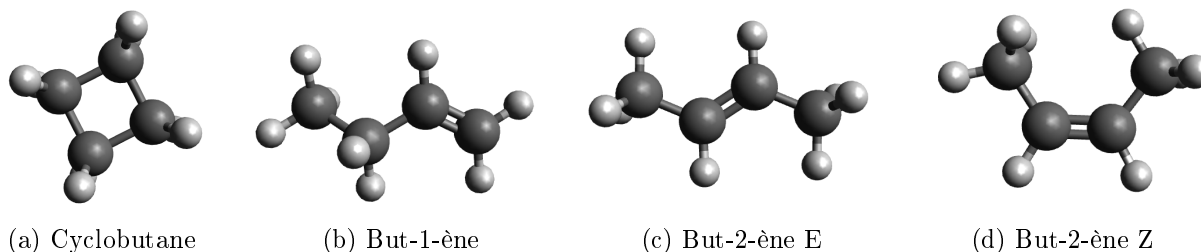


FIGURE 7 – Le cyclobutane (a) et ses principaux isomères

Afin de comparer la stabilité de ces différents isomères, on va chercher à obtenir des caractéristiques thermo-chimiques et énergétiques par les méthodes de calcul AM1 et RHF. Les fichiers .log obtenus avec Gaussian permettent de trouver immédiatement les valeurs enthalpiques et énergétiques (SCF Done) pour chaque molécule. Pour obtenir les corrections entropiques, on calcule $S = \frac{H-G}{T}$ avec G l'enthalpie libre et T la température (dans nos calculs $T=298.150$ K). Les résultats sont résumés dans le tableau 3.

Méthode AM1 (ref : Cyclobutane)	But-1-ène	But-2-ène E	But-2-ène Z
Enthalpie en kJ/mol (ref : 308.12)	-5.57	-6.00	-5.96
Contribution entropique en kJ/mol/K (ref : 0.27287)	0.030	0.035	0.046
SCF Done en kJ/mol (ref : -4.4903)	4.87	-9.82	-5.35
Méthode RHF (ref : Cyclobutane)	But-1-ène	But-2-ène E	But-2-ène Z
Enthalpie en kJ/mol (ref : 324.75)	-3.76	-4.68	-4.07
Contribution entropique en kJ/mol/K (ref : 0.27254)	0.021	0.022	0.027
SCF Done kJ/mol (ref : -409833)	-24	-35	-28

TABLE 3 – Enthalpie, contribution entropique et énergies (SCF Done) d'isomérisation du cyclobutane pour les méthodes de calcul AM1 et RHF pour $T = 298.150$ K

Le tableau 3 met en valeur les tendances attendues pour les constantes d'ionisation. Les molécules les plus stables parmi les isomères du cyclobutane sont (dans l'ordre décroissant de stabilité) : le but-2-ène E (Figure 7c), le but-2-ène Z (Figure 7d), le but-1-ène (Figure 7b) et le cyclobutane (Figure 7a). Pour la méthode de calcul RHF, ces tendances en enthalpie et en énergies potentielles (SCF Done) sont respectées. En revanche, pour la méthode de calcul AM1, la stabilité du but-1-ène par rapport au

cyclobutane n'est pas observée, car l'énergie d'ionisation est positive (4.87 kJ/mol).

Il est également logique que les contributions entropiques à l'isomérisation soient positives, vu que l'on passe d'une molécule cyclique à une molécule linéaire, qui malgré une double liaison, possède plus de degrés de liberté.

Finalement, si les résultats sont cohérents pour l'isomérisation en but-2-ène avec la méthode AM1 et la méthode RHF, la méthode AM1 ne convient pas pour l'isomérisation en but-1-ène. Il est probable que le niveau de précision de la méthode semi-empirique AM1 soit trop faible pour ce genre de calcul, tandis que la méthode RHF, bien que plus couteuse en temps de calcul, permette d'obtenir un résultat plus cohérent.

3.2 Tension de cycle du cyclobutane

Le cyclobutane est moins stable que la plupart de ses isomères car il est cyclique (un cycle formé de 4 atomes n'est pas très stable). On peut donc se questionner sur cette énergie de tension de cycle. Pour cela, on regarde la réaction homodesmique du cyclobutane (Figure 8).



FIGURE 8 – Réaction homodesmique du cyclobutane

La réaction homodesmique met en jeu des composés avec le même nombre d'atomes, le même nombre de liaisons C-C et liaisons C-H en réactifs et en produits. La différence d'énergie entre réactifs et produits est donc l'énergie de tension de cycle. Le tableau 4 regroupe les énergies pour les méthodes AM1 et RHF des molécules intervenant dans la réaction homodesmique.

SCF Done (kJ/mol)	Cyclobutane	Éthane	Propane
Méthode AM1	-4.5	-73.0	-101.8
Méthode RHF	-409833	-208015	-310501

TABLE 4 – SCF Done pour le cyclobutane, l'éthane et le propane avec les méthodes AM1 et RHF

On a donc $E_{cycle} = E_{cyclobutane} + 4 \times E_{ethane} - 4 \times E_{propane}$.

Donc $E_{cycle-AM1} = 110.4 = \text{kJ/mol}$ et $E_{cycle-RHF} = 111 \text{ kJ/mol}$.

Ici les deux méthodes donnent une énergie de tension de cycle très similaire, il n'est donc pas nécessaire d'utiliser une méthode chronophage comme RHF par rapport à AM1.

Conclusion

Gaussian [1] et Avogadro [2] permettent d'effectuer de nombreux calculs différents sur des molécules simples et complexes. Il est alors facile d'obtenir un spectre infrarouge, un spectre UV-visible ou des données énergétiques qui prédisent de manière appréciable des réalités expérimentales. Suivant la précision du calcul attendue, plusieurs méthodes de calcul comme la méthode AM1 et RHF s'offrent à l'utilisateur, mais la précision exige souvent un temps de calcul élevé. Le chimiste doit donc apprendre à connaître les avantages et les inconvénients des différents outils qui s'offrent à lui, afin de choisir le meilleur compromis possible.

Références

- [1] H. B. Schlegel G. E. Scuseria M. A. Robb J. R. Cheeseman G. Scalmani V. Barone G. A. Petersson H. Nakatsuji X. Li M. Caricato A. V. Marenich J. Bloino B. G. Janesko R. Gomperts B. Mennucci H. P. Hratchian J. V. Ortiz A. F. Izmaylov J. L. Sonnenberg D. Williams-Young F. Ding F. Lipparini

- F. Egidi J. Goings B. Peng A. Petrone T. Henderson D. Ranasinghe V. G. Zakrzewski J. Gao N. Rega G. Zheng W. Liang M. Hada M. Ehara K. Toyota R. Fukuda J. Hasegawa M. Ishida T. Nakajima Y. Honda O. Kitao H. Nakai T. Vreven K. Throssell J. A. Montgomery Jr. J. E. Peralta F. Ogliaro M. J. Bearpark J. J. Heyd E. N. Brothers K. N. Kudin V. N. Staroverov T. A. Keith R. Kobayashi J. Normand K. Raghavachari A. P. Rendell J. C. Burant S. S. Iyengar J. Tomasi M. Cossi J. M. Millam M. Klene C. Adamo R. Cammi J. W. Ochterski R. L. Martin K. Morokuma O. Farkas J. B. Foresman M. J. Frisch, G. W. Trucks and Inc. Wallingford CT D. J. Fox, Gaussian. *Gaussian 16, Revision B.01*, 2016.
- [2] David C Lonie Tim Vandermeersch Eva Zurek Marcus D Hanwell, Donald E Curtis and Geoffrey R Hutchison. Avogadro : An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, 2012.
- [3] Coblenz Society. Coblenz no. 8823. *DOW CHEMICAL COMPAGNY*, 1964.
- [4] G. ; Izoret G. ; Baranne-Lafont J. Rigaudy, J. ; Cauquis. Etudes sur les amino-9 anthracenes. i. autoxydation, oxydation et action du peroxyde de benzoyle. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961.