

Epreuve de modélisation moléculaire 9 janvier 2013

7MS1CM43CT

Durée 2 h

A rappelez les hypothèses faites dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Donnez l'expression de la surface de potentiel obtenue dans le cadre de cette approximation.

B Quel est le critère qui permet de différencier un minimum de potentiel et un état de transition ?

C L'interaction de configuration est une technique post Hartree-Fock. Rappelez le principe de cette méthode. Quel effet permet-elle de prendre en compte ?

D Expliquez en quelques phrases la différence entre l'approche par mécanique quantique et par mécanique moléculaire de la modélisation moléculaire.

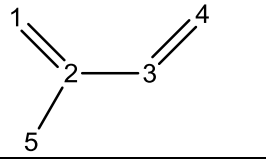
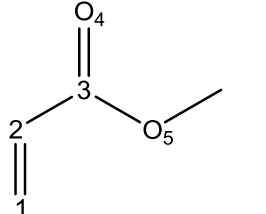
E soit une surface de potentiel (ici, une simple courbe...) approximée par une parabole au voisinage du point R_i

$$V(R) = V(R_i) + \left(\frac{dV}{dR} \right)_{R_i} (R - R_i) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R_i} (R - R_i)^2$$

Déterminez la coordonnée du point $i+1$ tel que $V(R_{i+1})$ soit un minimum.

F Rappelez les hypothèses sur lesquelles s'appuie la théorie des orbitales frontières. Quelle est la signification des 3 termes qui apparaissent dans la formule de Klopman Salem

G On donne les OM BV et HO des molécules suivantes obtenues par un calcul de Hückel (les énergies sont donnée en unité x tel que $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$)

	BV : $E=0.64$ $\varphi = 0.564\pi_1 - 0.363\pi_2 - 0.398\pi_3 + 0.619\pi_4 + 0.096\pi_5$ HO : $E=-0.57$ $\varphi = -0.653\pi_1 - 0.372\pi_2 + 0.314\pi_3 + 0.551\pi_4 + 0.033\pi_5$
	BV : $E=0.43$ $\varphi = -0.668\pi_1 + 0.288\pi_2 + 0.543\pi_3 - 0.380\pi_4 - 0.179\pi_5$ HO : $E=-1$ $\varphi = +0.577\pi_1 + 0.577\pi_2 + 0.0\pi_3 - 0.577\pi_4 + 0.0\pi_5$

Prévoir la régiosélectivité de la réaction de l'une avec l'autre.

H Réactivité du formaldéhyde

Calculer les énergies et les deux OM pi du formaldéhyde par la méthode de Hückel. On prendra $\alpha_o = \alpha + \beta$ et $\beta_o = \beta$

Quelle est l'interaction orbitale prédominante à prendre en compte lors de l'addition sur le formaldéhyde d'un nucléophile ?

Justifiez de façon qualitative que l'attaque de H^- ne se fait pas à 90° mais plutôt vers 103°

