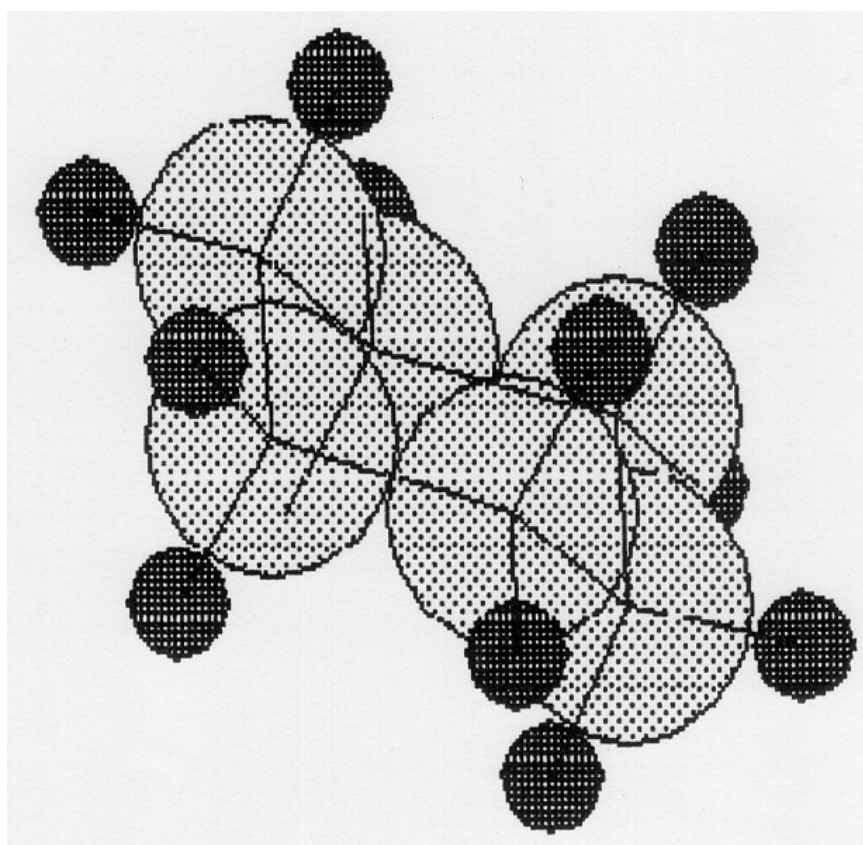


Gilles OLIVE

DEA SM2B

UV 6 - M^r BLAIVE
Mécanique Moléculaire

Etude par
mécanique moléculaire
de l'influence des substituants
sur la géométrie et la stabilité
du cyclohexane



A Béatrix.
A ma cousine Christine, Patrice,
et leur fille Cassandra.

La chance n'existe pas. Ce que vous appelez chance,
c'est essentiellement l'attention que certains
accordent aux détails les plus infimes.
(Sir Winston Churchill)

Etude par mécanique moléculaire de cyclohexanes substitués

1 Introduction

Le but de ce projet est l'étude par le programme EMO de la stabilité et de la géométrie au cours de rajout de substituants sur le cyclohexane. Nous verrons tour à tour le cyclohexane, le chloro cyclohexane, le tertio-butyl cyclohexane et enfin le 1-tButyl-4-Chloro-Cyclohexane. EMO est un logiciel de mécanique moléculaire (1,2) développé par M^f BLAIVE. L'objectif réel est l'utilisation d'un logiciel aussi puissant que EMO. EMO existe sur plusieurs systèmes informatiques, et cette étude a été réalisé par la version UNIX.

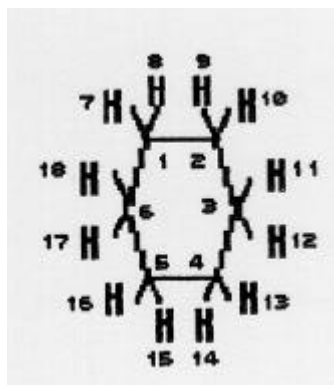
Remarques: Nous avons jamais bloqué ni hydrogènes, ni angles, ni longueurs. De plus, dans les tableaux fournissant les coordonnées internes, les longueurs sont à diviser par 10^4 pour les avoir en Angström et les angles sont à diviser par 10^2 pour les avoir en degré.

2 Etude sur le cyclohexane non substitué

Avant de rajouter des substituants, une étude complète sur le cyclohexane a été réalisée. On connaît **trois** formes privilégiées pour le cyclohexane qui sont la forme chaise, la forme bateau et la forme bateau croisé ou bateau "twisté".

Dès maintenant nous indiquons que l'étude portera essentiellement sur la forme chaise et la forme bateau.

Lors du passage du menu 1 (chargement et dessin de structure) au menu 2 (menu principal), EMO fait un calcul de géométrie approchée donnant alors la forme chaise au cyclohexane¹. La numérotation est alors la suivante:



Les valeurs moyennes relevées dans la littérature (3,4) et qui nous serviront de références sont les suivantes:

Longueur de liaison:	C-H	1.11 Å
	C-C	1.54 Å
	C-Cl	1.78 Å
Angle:	Csp ³	109°28'

¹ On verra plus loin que dans le même cas, EMO place les substituants en position équatoriale.

Avant optimisation le cyclohexane est entièrement symétrique avec les valeurs de 1.61 Å pour les liaisons C-C et 1.11 Å pour les liaisons C-H. Les angles de valence sont tous à 109°27' ce qui déjà une fort bonne géométrie (moins de 5% d'erreur pour la plus grande des erreurs). De plus on a bien alternance des angles dièdres pour les carbones et pour les hydrogènes.

2.1 Minimisation pour la forme chaise

Nous pouvons minimiser directement sans rien toucher (ni longueur, ni angle) pour obtenir la forme chaise. Après minimisation, on obtient alors 1.53 Å pour les liaisons C-C et 1.11 Å pour les liaisons C-H.

Remarque: Les chiffres qui sont encore derrière représente le 100^{ème} d'Angström et peuvent être imputé aux erreurs de la modélisation, mais aussi dans une autre mesure à l'agitation thermique).

Les angles de valence sont corrects, et oscille entre 110 et 111°. Les angles de torsions sont conformes à ceux attendus.

L'énergie totale de la molécule (qu'on peut considérer comme celle étant la plus basse, car la molécule est la plus stable de celle étudiée) est de 32 kJ/mol et elle est surtout due aux interactions de Van der Waals.

2	0	0	1	2	15381	0	0
3	0	1	2	3	15392	10977	18000
4	1	2	3	4	15381	11005	5851
5	2	3	4	5	15365	11108	-5775
6	3	2	1	6	15357	11110	-5831
7	6	2	1	7	11160	10990	12154
8	6	2	1	8	11167	10969	-12126
9	3	1	2	9	11158	11009	12143
10	3	1	2	10	11165	10977	-12071
11	4	2	3	11	11165	10970	12084
12	4	2	3	12	11158	11016	-12143
13	5	3	4	13	11160	10973	12135
14	5	3	4	14	11167	10967	-12143
15	6	4	5	15	11165	10985	12185
16	6	4	5	16	11163	10939	-12104
17	5	1	6	17	11165	10991	12173
18	5	1	6	18	11163	10949	-12100

Tableau 1 – Cyclohexane chaise

2.2 Minimisation pour la forme bateau

Pour obtenir la forme bateau, il suffit, à partir du menu 2 (option 3), de changer l'angle dièdre (ou de torsion) de l'atome 6 définit par rapport aux atomes 1 2 3. On met cet angle à zéro et on obtient la forme bateau.

Remarque: Ceci est fait avant la minimisation juste pour donner un autre chemin de recherche au logiciel EMO.

Par rapport à la forme chaise, on a une augmentation de toutes les longueurs de liaison. L'augmentation n'est pas la même pour les liaisons C-C formant le plan du cycle (1.59 Å, le plus fort allongement soit

3.8% d'agrandissement) et celle formant le reste du cycle (1.56 Å soit 1.9%). Les liaisons C-H sont aussi augmentées de façon insignifiante passant à 1.12 Å. Cette augmentation peut être expliquée par la gêne stérique qu'il y a dans cette conformation.

Les angles de valence tiennent d'ailleurs compte de la dissymétrie (entre 107 et 113 °). Les angles de torsion sont corrects aux environ de 58° et de -61°.

L'énergie totale de la molécule est d'ailleurs plus élevée avec 133 kJ/mol. La partie la plus importante est toujours pour Van der Waals (près de 50%) mais on voit apparaître des énergies d'élongation et de torsion.

2	0	0	1	2	15933	0	0
3	0	1	2	3	15600	11152	18000
4	1	2	3	4	15600	10980	5875
5	2	3	4	5	15975	10755	-6100
6	3	2	1	6	15693	11336	0
7	6	2	1	7	11241	11180	12451
8	6	2	1	8	11243	11087	-12298
9	3	1	2	9	11234	11148	12510
10	3	1	2	10	11247	11048	-12256
11	4	2	3	11	11277	10984	12043
12	4	2	3	12	11205	11372	-12818
13	5	3	4	13	11232	11133	12354
14	5	3	4	14	11239	11140	-12281
15	6	4	5	15	11230	10937	12425
16	6	4	5	16	11243	11034	-12512
17	5	1	6	17	11216	11133	12359
18	5	1	6	18	11254	11191	-12390

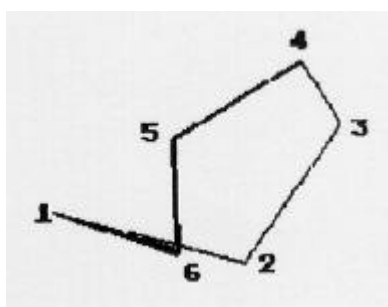
Tableau 2 – Cyclohexane bateau minimisé une fois

Si on reminimise, on obtient une molécule ayant alors 56 kJ/mol.

2.3 Minimisation pour la forme bateau croisé

Au départ j'avais bien cru obtenir la forme croisée. Mais une analyse plus fine nous indique le contraire. D'abord la forte énergie 2715 kJ/mol nous laisse penser à une forme très instable. Ceci est dû au fait qu'au départ l'angle de valence a été mis à 0 pour l'atome 6, espérant que EMO prendrai un chemin conduisant à la forme twist (ce qui avec le recul du temps est totalement aberrant). Toutes les tentatives que j'ai alors essayé pour avoir cette forme, ce sont soldées par des échecs me ramenant toujours à la forme chaise ou bateau. C'est une des raisons pour laquelle l'étude de cette conformation avec des substituants n'a pas été effectué.

On peut représenter cette conformation de la façon suivante:



2	0	0	1	2	18600	0	0
3	0	1	2	3	16100	10905	18000
4	1	2	3	4	12100	10127	6000
5	2	3	4	5	14966	10577	-1200
6	3	2	1	6	12100	-200	-1306
7	3	2	1	7	11401	12419	12100
8	3	2	1	8	11298	12164	-11706
9	3	1	2	9	13847	12939	11931
10	3	1	2	10	13847	12711	-11256
11	4	2	3	11	11207	10864	12100
12	4	2	3	12	11196	11461	-12650
13	5	3	4	13	11188	11611	11956
14	5	3	4	14	11185	11452	-12131
15	6	4	5	15	11205	11265	11631
16	6	4	5	16	11221	10711	-12775
17	5	1	6	17	13847	7962	11925
18	5	1	6	18	13847	7180	-12075

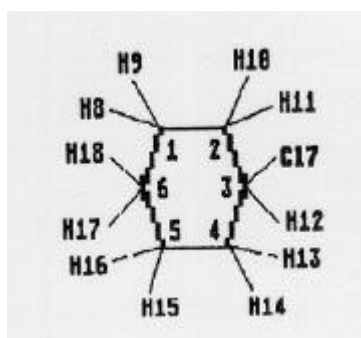
Tableau 3 – Forme non attendue

On peut obtenir une forme twistée, qui a une énergie d'environ 58 kJ/mol en portant les angles dièdres suivant:

- 1 2 3 4 à 30°
- 2 3 4 5 à -45°
- 3 2 1 6 à 40°

3 Etude du chloro cyclohexane

Nous avons rajouter le chlore sur le carbone numéro 3, et la numérotation est la suivante:



En géométrie préoptimisée, EMO prend la forme chaise et met le chlore en équatorial.

Tour à tour nous verrons l'incidence de la position (équatoriale ou axiale) du chlore sur la forme chaise et la forme bateau.

Remarque: Toutes les actions que l'on va effectuer (mise en position axiale, initialisation de la forme bateau) seront faite sur la géométrie approchée décrite ci-dessus.

3.1 Minimisation de la forme chaise, chlore en équatorial

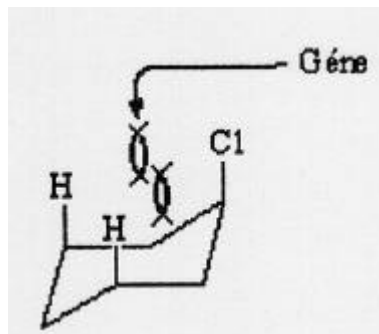
Les liaisons sont "parfaites" (à 1.54 Å pour C-C, 1.11 Å pour C-H et 1.79 Å pour C-Cl). L'adjonction de chlore n'apporte pas de grosses modifications à la géométrie du cyclohexane. D'ailleurs l'énergie finale n'est que de 35 kJ/mol (soit 3 kJ/mol de plus que la forme chaise ce qui est vraiment insignifiant) toujours dû majoritairement aux énergies de Van der Waals.

2	0	0	1	2	15396	0	0
3	0	1	2	3	15389	10984	18000
4	1	2	3	4	15381	11034	5818
5	2	3	4	5	15373	11093	-5762
6	3	2	1	6	15357	11111	-5787
7	4	2	3	7	17939	11032	12223
8	6	2	1	8	11160	10987	12143
9	6	2	1	9	11167	10977	-12135
10	3	1	2	10	11158	10955	12148
11	3	1	2	11	11165	10926	-12106
12	4	2	3	12	11163	11012	-12168
13	5	3	4	13	11163	11009	12092
14	5	3	4	14	11167	11015	-12103
15	6	4	5	15	11165	10987	12181
16	6	4	5	16	11163	10948	-12106
17	5	1	6	17	11165	10991	12176
18	5	1	6	18	11163	10948	-12101

Tableau 4 – Chlorocyclohexane chaise, chlore équatorial

3.2 Minimisation de la forme chaise, chlore en axial

Pour mettre le chlore en axial, on utilise l'option 4 du menu 2 (inversion de la stéréochimie) de EMO. Ceci entraîne une modification des longueurs (similaire à celle faite par le cyclohexane bateau) se répercutant sur les angles (114° pour le chlore). D'ailleurs l'énergie est passé à 94 kJ/mol avec un fort caractère Van der Waals, ayant une répercussion sur l'énergie d'élongation et de flexion. Ceci est normal, on sait que les substituants volumineux se mettent en équatorial sinon il y a la gêne suivante (5):



2	0	0	1	2	15734	0	0
3	0	1	2	3	15600	10977	18000
4	1	2	3	4	15600	10977	6000
5	2	3	4	5	15725	11027	-5868
6	3	2	1	6	15600	10980	-5968
7	4	2	3	7	18111	11420	-12978
8	6	2	1	8	11214	11262	12512
9	6	2	1	9	11221	11062	-12193
10	3	1	2	10	11236	11098	12453
11	3	1	2	11	11230	11051	-12267
12	4	2	3	12	11305	10900	11903
13	5	3	4	13	11239	11212	12382
14	5	3	4	14	11171	11077	-12137
15	6	4	5	15	11181	11037	12300
16	6	4	5	16	11230	11162	-12467
17	5	1	6	17	11205	11041	12057
18	5	1	6	18	11228	11169	-12481

Tableau 5 – Chlorocyclohexane chaise, chlore axial

3.3 Minimisation de la forme bateau, chlore en équatorial

Obtenu en mettant à zéro l'angle dièdre fait par les atomes 6 1 2 3.

La déstabilisation est mineure, mais on voit déjà ce profiler la différenciation de longueur de liaisons C₂-C₃, C₃-C₄, C₅-C₆ et C₆-C₁, et les liaisons C₁-C₂ et C₄-C₅ (ces dernières représentant le plan du cycle).

L'énergie n'est que de 63 kJ/mol, ce qui est moins que la forme bateau (133 kJ/mol) du cyclohexane minimisé une fois. 95% de l'énergie totale est dûe à l'énergie de Van der Waals et l'énergie de torsion une proportion quasi équivalente.

2	0	0	1	2	15443	0	0
3	0	1	2	3	15373	11119	18000
4	1	2	3	4	15365	10927	5959
5	2	3	4	5	15441	10977	-5962
6	3	2	1	6	15375	11249	-401
7	4	2	3	7	17963	10977	12039
8	6	2	1	8	11165	11056	12220
9	6	2	1	9	11169	10945	-12101
10	3	1	2	10	11165	10966	12184
11	3	1	2	11	11165	10941	-12143
12	4	2	3	12	11147	11174	-12412
13	5	3	4	13	11163	11016	12121
14	5	3	4	14	11163	11016	-12101
15	6	4	5	15	11169	10898	12164
16	6	4	5	16	11167	10998	-12250
17	5	1	6	17	11156	11001	12243
18	5	1	6	18	11169	10971	-12182

Tableau 6 – Chlorocyclohexane bateau, chlore équatorial

3.4 Minimisation de la forme bateau, chlore en axial

Obtenu en utilisant l'option 4 du menu 2 (inversion de la stéréochimie) et en mettant l'angle dièdre de l'atome 6 à zéro.

Une chose bizarre est que l'énergie n'est que de 72 kJ/mol, bien que supérieure à la forme ci-dessus (le chlore en axial déstabilise peu) et toujours très inférieure au cyclohexane bateau (ce qui laisse à penser que la forme obtenue pour le cyclohexane bateau n'est pas dans sa forme la plus stable²).

Tous les paramètres sont sensiblement les mêmes que ci-dessus.

2	0	0	1	2	15451	0	0
3	0	1	2	3	15383	11266	18000
4	1	2	3	4	15289	10915	5867
5	2	3	4	5	15430	10984	-6135
6	3	2	1	6	15359	11330	-587
7	4	2	3	7	17904	11491	-13031
8	6	2	1	8	11165	11066	12320
9	6	2	1	9	11173	10884	-12057
10	3	1	2	10	11171	10925	12135
11	3	1	2	11	11160	11002	-12293
12	4	2	3	12	11203	10719	11604
13	5	3	4	13	11169	10919	12031
14	5	3	4	14	11156	11098	-12284
15	6	4	5	15	11173	10823	12217
16	6	4	5	16	11171	10962	-12310
17	5	1	6	17	11143	10934	12345
18	5	1	6	18	11171	10948	-12307

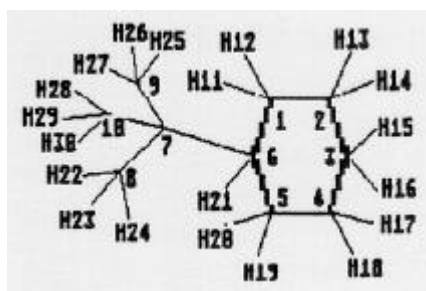
Tableau 7 – Chlorocyclohexane bateau, chlore axial

La conclusion de l'étude sur le chloro cyclohexane nous indique que le chlore, dit substituant volumineux, ne semble pas tant que ça, et semble peu déstabilisant pour le cycle.

4 Etude du tButyl cyclohexane

Le tButyl est réputé comme étant le plus volumineux des substituants "classiques".

Nous allons effectuer les mêmes études que le paragraphe 3 et pour cela nous avons placé le groupe tertio butyl sur le carbone n°6 du cycle et la numérotation est devenu la suivante³:



² Cette remarque s'adresse à la forme bateau minimisée qu'une fois.

³ Comme déjà dit en géométrie approximative, le tButyl est mis automatiquement en équatorial et toutes les modifications sont faites sur cette structure de départ.

4.1 Minimisation de la forme chaise, tButyl en équatorial

On constate de suite une élongation de toutes les liaisons C-C. Surtout la liaison C₆-C₁, c'est-à-dire celle portant le tButyl. Le cyclohexane reste sensiblement le même car les angles de valence compensent. Par contre la liaison C₆-C_{tBu} est anormalement élevée à 1.60 Å. Quand aux angles dièdres, ils sont corrects.

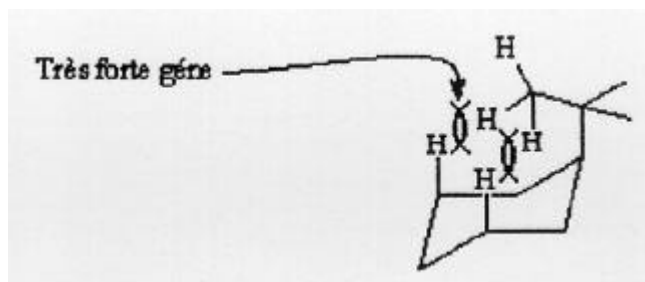
Par contre l'énergie est de 177 kJ/mol, soit même plus que le cyclohexane bateau: cela veut dire que le tButyl est très lourd et très déstabilisant. On peut même dire que le tButyl est plus déstabilisant (déforme beaucoup la géométrie) que le chlore.

2	0	0	1	2	15818	0	0
3	0	1	2	3	15600	10848	18000
4	1	2	3	4	15600	11084	6000
5	2	3	4	5	15633	11105	-5825
6	3	2	1	6	16037	11223	-6025
7	5	1	6	7	16100	11602	13209
8	1	6	7	8	16092	11459	4870
9	8	6	7	9	16100	11310	11975
10	8	6	7	10	16068	11048	-12032
11	6	2	1	11	11188	11125	12430
12	6	2	1	12	11209	10774	-12388
13	3	1	2	13	11221	11182	12430
14	3	1	2	14	11265	11068	-12050
15	4	2	3	15	11130	11030	12275
16	4	2	3	16	11231	11185	-12450
17	5	3	4	17	11243	11054	12259
18	5	3	4	18	11171	11086	-12487
19	6	4	5	19	11201	10905	12562
20	6	4	5	20	11195	10771	-12343
21	5	1	6	21	11173	10517	-11575
22	6	7	8	22	11156	11246	4916
23	22	7	8	23	11156	11630	12228
24	22	7	8	24	11129	11334	-11968
25	6	7	9	25	11129	11196	6356
26	25	7	9	26	11158	11587	11748
27	25	7	9	27	11154	11344	-12009
28	6	7	10	28	11130	11413	5660
29	28	7	10	29	11163	11411	12035
30	28	7	10	30	11122	11526	-12000

Tableau 8 – tButyl cyclohexane chaise, tButyl équatorial

4.2 Minimisation de la forme chaise, tButyl en axial

La modification de la géométrie est la même que ci-dessus bien que les modifications soient moins marquées. Par contre l'énergie est beaucoup plus haute à 212 kJ/mol, avec vraiment aucune énergie prépondérante: cela veut dire que tout est déstabilisé. On est dans le cas suivant (5):



Remarque: Avec un modèle moléculaire en plastique, on voit bien la gêne stérique (interaction butane gauche)

2	0	0	1	2	15639	0	0
3	0	1	2	3	15601	10990	18000
4	1	2	3	4	15600	10789	6000
5	2	3	4	5	15600	11127	-6000
6	3	2	1	6	15974	11582	-6000
7	5	1	6	7	16225	11714	-13725
8	1	6	7	8	15975	11677	4761
9	8	6	7	9	16068	11073	12000
10	8	6	7	10	16100	11083	-12000
11	6	2	1	11	11272	10898	12569
12	6	2	1	12	11165	10992	-12550
13	3	1	2	13	11145	11427	12651
14	3	1	2	14	11279	11055	-12095
15	4	2	3	15	11139	11104	12125
16	4	2	3	16	11223	11251	-12423
17	5	3	4	17	11196	11252	12425
18	5	3	4	18	11281	10987	-12376
19	6	4	5	19	11129	11140	13190
20	6	4	5	20	11294	10655	-12279
21	5	1	6	21	11241	10702	10825
22	6	7	8	22	11129	11291	-6640
23	22	7	8	23	11122	11169	12100
24	22	7	8	24	11163	11608	-11904
25	6	7	9	25	11130	11227	5305
26	25	7	9	26	11160	11489	11829
27	25	7	9	27	11145	11470	-12156
28	6	7	10	28	11130	11514	6033
29	28	7	10	29	11163	11489	12143
30	28	7	10	30	11129	11255	-12050

Tableau 9 – tButyl cyclohexane chaise, tButyl axial

4.3 Minimisation de la forme bateau, tButyl en équatorial

Pour obtenir la forme bateau, nous avons mis l'angle dièdre de l'atome 6 (par rapport aux atomes 1 2 3) à zéro: normalement l'hydrogène axial du carbone 3 pénètre entre les méthyl du tButyl. Cela explique la forte énergie au départ (984 kJ/mol).

Pour se dégager de cette contrainte, la liaison C₆-C₇ s'allonge à 1.57 Å, mais surtout l'angle de valence de 7 par rapport à 6 et 1 passe à 117°, permettant ainsi au tButyl de se trouver légèrement hors d'interactions avec les hydrogènes. Toutes les autres données sont proches des valeurs "parfaites". L'énergie totale de la molécule est fortement modifiée à 145 kJ/mol, à forte majorité de Van der Waals et de torsion.

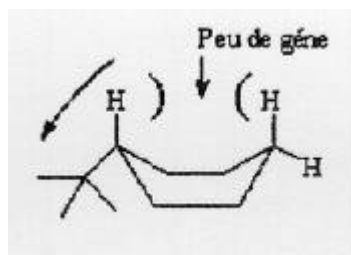
2	0	0	1	2	15381	0	0
3	0	1	2	3	15318	11264	18000
4	1	2	3	4	15318	11005	5875
5	2	3	4	5	15475	10812	-5675
6	3	2	1	6	15459	11469	-375
7	5	1	6	7	15725	11775	13625
8	1	6	7	8	15514	11437	-615
9	8	6	7	9	15588	10882	11739
10	8	6	7	10	15504	11401	-12510
11	6	2	1	11	11118	11204	12973
12	6	2	1	12	11198	10627	-11821
13	3	1	2	13	11169	11052	12256
14	3	1	2	14	11169	10930	-12106
15	4	2	3	15	11177	10877	11875
16	4	2	3	16	11080	11249	-12545
17	5	3	4	17	11163	11014	12187
18	5	3	4	18	11163	10969	-12053
19	6	4	5	19	11129	10494	11831
20	6	4	5	20	11125	11055	-13154
21	5	1	6	21	11236	10390	-10967
22	6	7	8	22	11125	11255	6360
23	22	7	8	23	11141	11144	11801
24	22	7	8	24	11094	11345	-12262
25	6	7	9	25	11143	11183	6066
26	25	7	9	26	11139	11210	11968
27	25	7	9	27	11143	11171	-12057
28	6	7	10	28	11105	11298	5953
29	28	7	10	29	11139	11163	11945
30	28	7	10	30	11129	11227	-12237

Tableau 10 – tButyl cyclohexane bateau, tButyl équatorial

4.4 Minimisation de la forme bateau, tButyl en axial

Nous avons opéré de la façon suivante: inversion de la stéréochimie de l'atome 6, puis mise à zéro de son angle dièdre.

L'énergie totale n'est plus que de 105 kJ/mol et la géométrie n'est pas trop déformée parce qu'il y a peu de gêne stérique. L'énergie est deux fois plus haute que la forme bateau elle même, parce que le tButyl étant lourd à tendance à tirer l'atome 6 (angle de valence à 114° comme pour l'angle de l'atome 7) diminuant la gêne stérique entre les hydrogènes comme indiqué sur le schéma suivant:



2	0	0	1	2	15443	0	0
3	0	1	2	3	15350	11164	18000
4	1	2	3	4	15350	10730	5962
5	2	3	4	5	15465	10962	-6310
6	3	2	1	6	15443	11436	-325
7	5	1	6	7	15672	11466	-13100
8	1	6	7	8	15467	11313	5960
9	8	6	7	9	15508	11044	12100
10	8	6	7	10	15512	11052	-12095
11	6	2	1	11	11145	10862	12368
12	6	2	1	12	11150	10773	-12139
13	3	1	2	13	11165	11049	12268
14	3	1	2	14	11169	10987	-12065
15	4	2	3	15	11171	10916	11821
16	4	2	3	16	11132	11266	-12409
17	5	3	4	17	11163	10973	12156
18	5	3	4	18	11163	10987	-12171
19	6	4	5	19	11145	10794	12379
20	6	4	5	20	11163	10728	-12212
21	5	1	6	21	11205	10604	11429
22	6	7	8	22	11120	11234	5810
23	22	7	8	23	11141	11119	11932
24	22	7	8	24	11120	11249	-12175
25	6	7	9	25	11139	11159	5349
26	25	7	9	26	11139	11176	11976
27	25	7	9	27	11127	11230	-12143
28	6	7	10	28	11122	11250	6635
29	28	7	10	29	11139	11169	11893
30	28	7	10	30	11136	11170	-12131

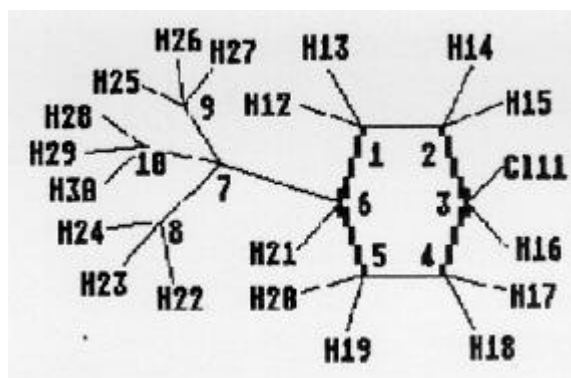
Tableau 11 – tButyl cyclohexane bateau, tButyl axial

En conclusion de l'étude sur le tButyl cyclohexane, c'est que le tButyl est plus déstabilisant que le chlore. Nous allons voir maintenant si les deux perturbations (tButyl et chlore) s'additionne ou se retranche.

Le fait de mettre en axial le tButyl dans la forme bateau, permet à la molécule d'être plus stable, qu'avec le tButyl en équatorial normalement plus stable.

5 Enfin le 1-tButyl-4-Chloro-Cyclohexane

Le tButyl est rajouté sur le carbone 6 et le chlore sur le carbone 3. En géométrie approximative, les longueurs sont les mêmes que pour le cyclohexane⁴. La forme alors calculée est la forme chaise avec le tButyl et le chlore en équatorial. La numérotation est la suivante:



Il y a 8 cas à passer en revue, dépendant de la forme chaise et bateau, mais aussi de la position des 2 substituants (axiale ou équatoriale).

Nous nous attendons à avoir des surprises et des choses contraires à ce que notre logique nous impose.

5.1 Forme chaise, tButyl en équatorial (atome 7), Chlore en équatorial (atome 11)

De nos connaissances, cette forme doit être la plus stable des 8. D'abord elle a une énergie assez basse avec seulement 79 kJ/mol. Il n'y a pas d'élongation des liaisons du cycle (1.54 Å), ni des hydrogènes (1.11 Å). La seule liaison un peu allongée (à 1.56 Å) est la liaison C₆-C₇, liaison du tButyl. Le chlore est à 1.79 Å, ce qui est plus que correct.

Les angles de valence sont "bons" à 110° sauf celui de l'atome 7: le tButyl "tire". On le voit aussi sur l'angle de torsion qui est de 130°. Le chlore garde des valeurs excellentes.

⁴ Voir chapitre 2 page 3.

2	0	0	1	2	15389	0	0
3	0	1	2	3	15359	11037	18000
4	1	2	3	4	15357	10880	5893
5	2	3	4	5	15404	11110	-5792
6	3	2	1	6	15443	11251	-5943
7	5	1	6	7	15601	11496	13032
8	1	6	7	8	15467	11177	-6085
9	8	6	7	9	15506	11087	12079
10	8	6	7	10	15504	11089	-12076
11	4	2	3	11	17935	11062	12170
12	6	2	1	12	11147	10864	12226
13	6	2	1	13	11147	10748	-12226
14	3	1	2	14	11160	10973	12212
15	3	1	2	15	11171	10921	-12075
16	4	2	3	16	11158	11058	-12150
17	5	3	4	17	11163	11020	12126
18	5	3	4	18	11171	10984	-12103
19	6	4	5	19	11150	10714	12257
20	6	4	5	20	11147	10839	-12225
21	5	1	6	21	11209	10614	-11337
22	6	7	8	22	11122	11244	6230
23	22	7	8	23	11136	11104	11900
24	22	7	8	24	11122	11235	-12182
25	6	7	9	25	11139	11157	5447
26	25	7	9	26	11139	11170	11981
27	25	7	9	27	11120	11262	-12143
28	6	7	10	28	11122	11255	6814
29	28	7	10	29	11139	11173	11867
30	28	7	10	30	11139	11151	-12154

Tableau 12 – Chloro tertioButyl cyclohexane chaise
tButyl équatorial, chlore équatorial

5.2 Forme chaise, tButyl en équatorial (atome 7), Chlore en axial (atome 11)

Obtenu en changeant la stéréochimie de l'atome 3.

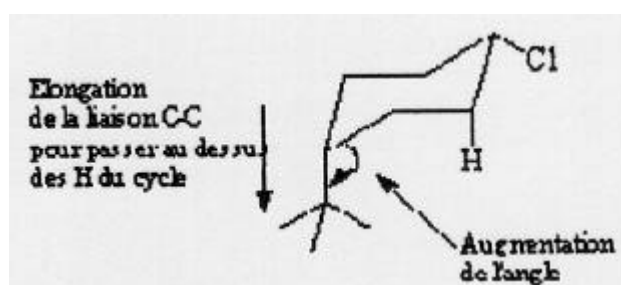
On constate une déstabilisation de la molécule (énergie: 183 kJ/mol) que l'on peut voir aussi sur les longueurs (élongation à 1.59 Å pour le plan du cycle, 1.56 Å pour les autres) mais aussi sur certains angles de valence (angle du tButyl à 118°, angle du chlore à 114°) et encore sur les angles dièdres à 135° (au lieu de 132°) pour le tButyl et -128° (au lieu de -130°) pour le chlore.

2	0	0	1	2	15678	0	0
3	0	1	2	3	15935	10921	18000
4	1	2	3	4	15600	10847	5896
5	2	3	4	5	15633	11244	-5601
6	3	2	1	6	15818	11566	-5995
7	5	1	6	7	16101	11866	13525
8	1	6	7	8	15600	11323	-6519
9	8	6	7	9	16100	11111	12000
10	8	6	7	10	16100	11323	-12000
11	4	2	3	11	18086	11411	-12793
12	6	2	1	12	11177	11107	12594
13	6	2	1	13	11219	10723	-12468
14	3	1	2	14	11234	11112	12337
15	3	1	2	15	11250	11208	-12210
16	4	2	3	16	10993	10911	12000
17	5	3	4	17	11258	11025	12173
18	5	3	4	18	11156	11070	-12642
19	6	4	5	19	11158	10837	12768
20	6	4	5	20	11201	10837	-12326
21	5	1	6	21	11139	10443	-10981
22	6	7	8	22	11129	11464	5466
23	22	7	8	23	11165	11616	12182
24	22	7	8	24	11129	11252	-11831
25	6	7	9	25	11154	11299	5395
26	25	7	9	26	11161	11496	11958
27	25	7	9	27	11134	11501	-12167
28	6	7	10	28	11131	11569	6485
29	28	7	10	29	11160	11566	12123
30	28	7	10	30	11163	11044	-11968

Tableau 13 – Chloro tertioButyl cyclohexane chaise
tButyl équatorial, chlore axial

5.3 Forme chaise, tButyl en axial (atome 7), Chlore en équatorial (atome 11)

On voit que le tButyl déstabilise plus que le chlore car l'énergie de la molécule est passé à 219 kJ/mol. Les valeurs du chlore n'ont que peu évolués, mais pour le tButyl, la longueur C₆-C₇ est passé à 1.64 Å ce qui est énorme. On a le tButyl qui tire surtout afin de réaliser:



2	0	0	1	2	15600	0	0
3	0	1	2	3	15662	10939	18000
4	1	2	3	4	15662	10792	6000
5	2	3	4	5	16100	11145	-6000
6	3	2	1	6	15975	11748	-6000
7	5	1	6	7	16381	11730	-13600
8	1	6	7	8	15975	11664	4763
9	8	6	7	9	16068	11092	12000
10	8	6	7	10	16100	11088	-12000
11	4	2	3	11	18150	11154	12242
12	6	2	1	12	11275	10887	12600
13	6	2	1	13	11196	10962	-12551
14	3	1	2	14	11136	11345	12551
15	3	1	2	15	11265	11067	-12100
16	4	2	3	16	11236	11239	-12334
17	5	3	4	17	11175	11274	12287
18	5	3	4	18	11254	11064	-12270
19	6	4	5	19	11165	11084	13081
20	6	4	5	20	11277	10614	-12225
21	5	1	6	21	11359	10748	10985
22	6	7	8	22	11129	11323	-6740
23	22	7	8	23	11114	11177	12101
24	22	7	8	24	11165	11602	-11893
25	6	7	9	25	11129	11239	5216
26	25	7	9	26	11163	11481	11818
27	25	7	9	27	11143	11494	-12207
28	6	7	10	28	11130	11496	5997
29	28	7	10	29	11163	11499	12132
30	28	7	10	30	11129	11250	-12042

Tableau 14 – Chloro tertioButyl cyclohexane chaise
tButyl axial, chlore équatorial

5.4 Forme chaise, tButyl en axial (atome 7), Chlore en axial (atome 11)

D'après ce qui précède, on s'attend à avoir une molécule très haute en énergie. Elle l'est en effet avec 221 kJ/mol soit seulement 2 kJ/mol de plus que la forme ci-dessus: ce qui coûte le plus à la molécule, c'est le tButyl en axial.

Le chlore est toujours à 1.80 Å de son carbone, par contre le tButyl est maintenant à 1.66 Å (ce qui est un très fort allongement) avec un angle de valence à 117°.

2	0	0	1	2	15725	0	0
3	0	1	2	3	15601	11014	18000
4	1	2	3	4	15600	10752	5943
5	2	3	4	5	15693	11220	-5950
6	3	2	1	6	15975	11592	-5893
7	5	1	6	7	16578	11729	-13650
8	1	6	7	8	15943	11689	4935
9	8	6	7	9	16068	11113	12100
10	8	6	7	10	16100	11055	-12000
11	4	2	3	11	18072	11513	-12943
12	6	2	1	12	11250	10953	12623
13	6	2	1	13	11194	10969	-12512
14	3	1	2	14	11167	11264	12531
15	3	1	2	15	11256	11099	-12210
16	4	2	3	16	11165	10952	11701
17	5	3	4	17	11207	11273	12401
18	5	3	4	18	11270	11008	-12425
19	6	4	5	19	11181	11080	13025
20	6	4	5	20	11277	10697	-12381
21	5	1	6	21	11341	10707	10906
22	6	7	8	22	11129	11222	-6472
23	22	7	8	23	11120	11191	12001
24	22	7	8	24	11163	11623	-11950
25	6	7	9	25	11129	11184	5153
26	25	7	9	26	11160	11510	11870
27	25	7	9	27	11141	11469	-12157
28	6	7	10	28	11129	11494	6099
29	28	7	10	29	11163	11519	12117
30	28	7	10	30	11129	11264	-12012

Tableau 15 – Chloro tertioButyl cyclohexane chaise
tButyl axial, chlore axial

5.5 Forme bateau, tButyl en équatorial (atome 7), Chlore en équatorial (atome 11)

Attention ou remarque: Pour ce paragraphe ainsi que pour les paragraphes 5.6, 5.7 et 5.8 nous sommes partis de la forme chaise et nous avons effectué en premier les inversions de stéréochimie (quand elles sont nécessaires) et ensuite nous avons mis l'angle dièdre de l'atome 6 par rapport aux atomes 1 2 3 à zéro.

L'énergie de la molécule est haute à 150 kJ/mol⁵ bien que inférieure à la conformation chaise avec tButyl en axial.

Le changement de géométrie est moins important que pour les formes chaises présentées ci-dessus.

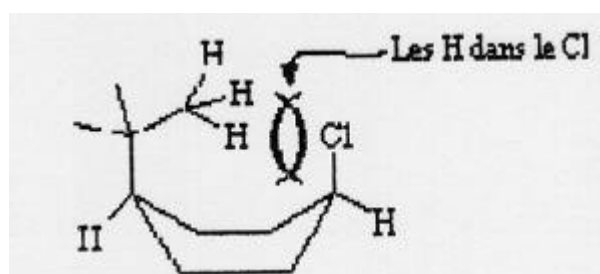
⁵ Voir remarque chapitre 4.3 page 11 expliquant pourquoi au début de la minimisation l'énergie est élevée.

2	0	0	1	2	15473	0	0
3	0	1	2	3	15232	11055	18000
4	1	2	3	4	15263	11098	5998
5	2	3	4	5	15566	10824	-5899
6	3	2	1	6	15482	11520	-400
7	5	1	6	7	15725	11770	13700
8	1	6	7	8	15514	11448	-540
9	8	6	7	9	15596	10874	11723
10	8	6	7	10	15506	11413	-12550
11	4	2	3	11	17992	10917	12001
12	6	2	1	12	11118	11183	12992
13	6	2	1	13	11196	10611	-11850
14	3	1	2	14	11163	11043	12273
15	3	1	2	15	11171	10880	-12001
16	4	2	3	16	11085	11241	-12596
17	5	3	4	17	11161	11084	12159
18	5	3	4	18	11163	11034	-11973
19	6	4	5	19	11201	10489	11654
20	6	4	5	20	11119	11136	-13198
21	5	1	6	21	11239	10348	-10950
22	6	7	8	22	11122	11258	6247
23	22	7	8	23	11141	11149	11820
24	22	7	8	24	11096	11347	-12248
25	6	7	9	25	11143	11184	6036
26	25	7	9	26	11139	11214	11967
27	25	7	9	27	11143	11174	-12059
28	6	7	10	28	11103	11320	5941
29	28	7	10	29	11139	11161	11948
30	28	7	10	30	11127	11230	-12235

Tableau 16 – Chloro tertioButyl cyclohexane bateau
tButyl équatorial, chlore équatorial

5.6 Forme bateau, tButyl en équatorial (atome 7), Chlore en axial (atome 11)

Au départ la molécule était la suivante:



Après minimisation, la répulsion étant sûrement très forte et ce malgré les nombreuses tentatives, EMO ne conserve pas la forme bateau et donne toujours la forme chaise.

La géométrie obtenue alors est proche des valeurs standards (par exemple 1.54 Å pour C-C en moyenne) et donne une énergie de 84 kJ/mol (soit 100 kJ/mol de moins que pour son homologue vu en

Gilles OLIVE (DEA SM2B) 23.5.1994

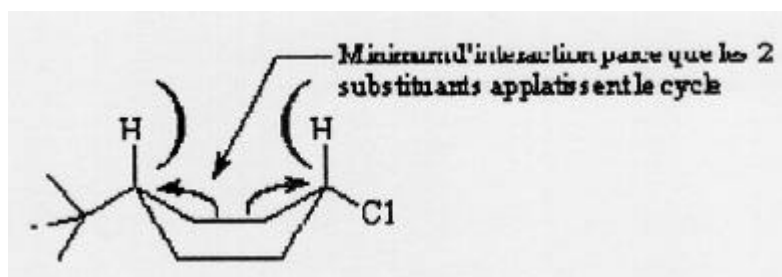
5.2: ceci nous laisse à penser que nous étions dans un extremum local et malgré une reminimisation nous n'avons pas obtenu le minimum absolu).

2	0	0	1	2	15404	0	0
3	0	1	2	3	15297	11257	18000
4	1	2	3	4	15326	11084	5184
5	2	3	4	5	15381	11117	-5815
6	3	2	1	6	15467	11584	-4737
7	5	1	6	7	15666	11478	13106
8	1	6	7	8	15506	11071	5185
9	8	6	7	9	15512	11048	11800
10	8	6	7	10	15467	11294	-12112
11	4	2	3	11	17941	11148	-12545
12	6	2	1	12	11150	10734	12125
13	6	2	1	13	11156	10746	-12456
14	3	1	2	14	11179	10766	11900
15	3	1	2	15	11160	11080	-12518
16	4	2	3	16	11183	10898	12000
17	5	3	4	17	11165	10962	12110
18	5	3	4	18	11165	11005	-12214
19	6	4	5	19	11152	10727	12189
20	6	4	5	20	11130	10941	-12290
21	5	1	6	21	11216	10462	-11337
22	6	7	8	22	11139	11154	5292
23	22	7	8	23	11139	11180	11976
24	22	7	8	24	11125	11241	-12156
25	6	7	9	25	11120	11259	6685
26	25	7	9	26	11139	11172	11885
27	25	7	9	27	11136	11161	-12137
28	6	7	10	28	11120	11234	5872
29	28	7	10	29	11141	11123	11940
30	28	7	10	30	11122	11234	-12160

Tableau 17 – Chloro tertioButyl cyclohexane bateau
tButyl équatorial, chlore axial

5.7 Forme bateau, tButyl en axial (atome 7), Chlore en équatorial (atome 11)

Il n'y a quasiment rien à dire sur ce conformère. La géométrie est proche de la géométrie "standard" avec une énergie de 108 kJ/mol (due aux énergies de Van der Waals). La forme est alors la suivante:



2	0	0	1	2	15443	0	0
3	0	1	2	3	15365	11162	18000
4	1	2	3	4	15357	10805	5742
5	2	3	4	5	15443	10948	-6325
6	3	2	1	6	15453	11445	-31
7	5	1	6	7	15680	11466	-13076
8	1	6	7	8	15469	11314	5855
9	8	6	7	9	15506	11044	12107
10	8	6	7	10	15514	11048	-12093
11	4	2	3	11	17961	10984	12001
12	6	2	1	12	11145	10869	12406
13	6	2	1	13	11152	10780	-12100
14	3	1	2	14	11165	10985	12275
15	3	1	2	15	11169	10952	-12076
16	4	2	3	16	11143	11234	-12387
17	5	3	4	17	11165	10974	12096
18	5	3	4	18	11163	11059	-12150
19	6	4	5	19	11147	10795	12400
20	6	4	5	20	11165	10734	-12198
21	5	1	6	21	11205	10612	11437
22	6	7	8	22	11120	11238	5789
23	22	7	8	23	11141	11119	11937
24	22	7	8	24	11122	11244	-12173
25	6	7	9	25	11139	11157	5347
26	25	7	9	26	11139	11177	11975
27	25	7	9	27	11127	11232	-12145
28	6	7	10	28	11120	11252	6625
29	28	7	10	29	11139	11166	11893
30	28	7	10	30	11136	11173	-12132

Tableau 18 – Chloro tertioButyl cyclohexane bateau
tButyl axial, chlore équatorial

5.8 Forme bateau, tButyl en axial (atome 7), Chlore en axial (atome 11)

Je m'attendais à avoir la molécule la plus haute en énergie. Ce qui n'est pas le cas et l'énergie est seulement de 119 kJ/mol. Dans l'ensemble la géométrie de la molécule est quasi conforme aux valeurs standards trouvées dans la littérature. Ceci vient du fait que le tButyl est en dehors de la molécule et les 11 kJ/mol de plus que l'isomère ci-dessus est dû au passage du chlore en position équatoriale en position axiale (11 kJ/mol que l'on retrouve aux chapitres 3.3 et 3.4).

2	0	0	1	2	15457	0	0
3	0	1	2	3	15381	11248	18000
4	1	2	3	4	15334	10725	5800
5	2	3	4	5	15490	10898	-6400
6	3	2	1	6	15451	11472	-100
7	5	1	6	7	15693	11434	-12989
8	1	6	7	8	15473	11352	5849
9	8	6	7	9	15508	11020	12109
10	8	6	7	10	15516	11046	-12100
11	4	2	3	11	17890	11674	-13200
12	6	2	1	12	11147	10875	12409
13	6	2	1	13	11150	10744	-12112
14	3	1	2	14	11171	10968	12248
15	3	1	2	15	11165	11005	-12181
16	4	2	3	16	11207	10680	11429
17	5	3	4	17	11169	10959	12039
18	5	3	4	18	11158	11084	-12250
19	6	4	5	19	11130	10730	12401
20	6	4	5	20	11167	10725	-12229
21	5	1	6	21	11163	10691	11614
22	6	7	8	22	11118	11252	5772
23	22	7	8	23	11141	11113	11929
24	22	7	8	24	11120	11254	-12192
25	6	7	9	25	11139	11159	5367
26	25	7	9	26	11139	11179	11975
27	25	7	9	27	11127	11228	-12131
28	6	7	10	28	11122	11244	6611
29	28	7	10	29	11136	11166	11900
30	28	7	10	30	11136	11178	-12126

Tableau 19 – Chloro tertioButyl cyclohexane bateau
tButyl axial, chlore axial

6 Conclusion

La construction du 1-tButyl-4-Chloro-Cyclohexane nous a permis de voir que malgré nos connaissances, la nature est prête à déformer des angles et des longueurs, car elle raisonne sur l'énergie (comme dans le cas du cubane (6)).

Contrairement à ce qu'on pourrait croire, le fait de mettre tous les facteurs déstabilisants ensembles (bateau, substituants en axial) ne rend pas la molécule plus instable: dans ce cas les effets déstabilisants se retranchent et ne s'additionnent pas.

Remarque: De partout j'ai fait un léger contresens volontaire dans la forme bateau. Quand on mettait le tButyl en axial, en fait il était en équatorial: ce contresens a été fait parce que nous partions de la forme chaise.

La forme bateau croisé est tellement instable que malgré le nombre élevée de tentative pour l'obtenir (environ une vingtaine), elle n'a jamais pu être observée.

Contrairement à ce qu'on peut penser, le chlore, bien que dit volumineux, l'est peu par rapport au tButyl. Une étude avec l'iode serait à faire afin de comparer si le résultat est pareil.

De plus EMO, logiciel très puissant, reste en accord avec ce qu'on peut trouver dans la littérature ou auprès des théoriciens (6,7). Certains résultats au sujet de la lourdeur du tButyl (chapitre 4) sont confirmés par le logiciel MOLSYS.

Le tableau 20 permet de résumer l'ensemble du travail effectué.

	Chaise	Bateau
Cyclohexane	E=32 kJ/mol * Paramètres géométriques corrects	E=56 kJ/mol * Allongement liaisons C-C du plan du cycle à 1.59 Å
Chlorocyclohexane Chlore équatorial	E=35 kJ/mol * Paramètres géométriques corrects	E=63 kJ/mol * Différenciation des liaisons C-C du plan du cycle et autre C-C
Chlorocyclohexane Chlore axial	E=94 kJ/mol * Angle du chlore à 114°	E=72 kJ/mol * Peu de changement par rapport à la forme chaise
tButylcyclohexane tButyl équatorial	E=177 kJ/mol * Liaison C ₆ -C _{tBu} à 1.60 Å * Angles de valences compensent défauts liaisons du cycle	E=145 kJ/mol * Liaison C ₆ -C ₇ à 1.57 Å * Angle de valence C ₇ à 117°
tButylcyclohexane tButyl axial	E=212 kJ/mol * Elongation de toutes les liaisons C-C	E=105 kJ/mol * Angle de valence C ₇ à 114°
Cl-tBuCyclohexane tButyl équatorial Chlore équatorial	E=79 kJ/mol * Paramètres géométriques corrects (sauf angles atome 7)	E=150 kJ/mol * Changements de géométrie moindre que la forme chaise
Cl-tBuCyclohexane tButyl équatorial Chlore axial	E=183 kJ/mol * Allongement liaisons C-C du plan du cycle à 1.59 Å * Angle de valence de C _{tBu} à 118° et de Cl à 114°	E=84 kJ/mol * Obtention uniquement de la forme chaise
Cl-tBuCyclohexane tButyl axial Chlore équatorial	E=219 kJ/mol * Liaison C ₆ -C ₇ à 1.64 Å	E=108 kJ/mol * Paramètres géométriques corrects (aplatissement du cycle)
Cl-tBuCyclohexane tButyl axial Chlore axial	E=221 kJ/mol * Liaison C ₆ -C ₇ à 1.66 Å * Angle de valence de C _{tBu} à 117°	E=119 kJ/mol * Paramètres géométriques corrects

Tableau 20 – Résumé des 18 molécules étudiées

Bibliographie

- (1) J. LOMAS, "La mécanique moléculaire, une méthode non quantique pour le calcul de la structure et de l'énergie d'entités moléculaires", L'actualité chimique, 5, 7-22 (1986)
- (2) B. BLAIVE, Cours de mécanique moléculaire au DEA SM2B, citations orales (1993)
- (3) P. ARNAUD, "Cours de chimie organique", Gauthiers-Villars, 14^{ème} édition, 31 (1985)
- (4) "Cycle d'actualisation des connaissances en chimie organique", E.N.S.S.P.I.C.A.M., 1, 45 (1991)
- (5) H. MEISLICH, H. NECHAMKIN, J. SHAREFKIN, "Chimie organique", Mc Graw-Hill, 143-149 (1978)
- (6) B. WAEGELL, Cours de rétrosynthèse en MCM, citations orales (1993)
- (7) F. VOLATRON, Cours de mécanique quantique au DEA SM2B, citations orales (1993)