
TD de Mécanique Quantique : Structure et pK_a des acides carboxyliques

But : analyser les paramètres géométriques des acides carboxyliques et chercher une corrélation entre les valeurs expérimentales de pK_a et certains indices de réactivité (charges, potentiel électrostatique,)

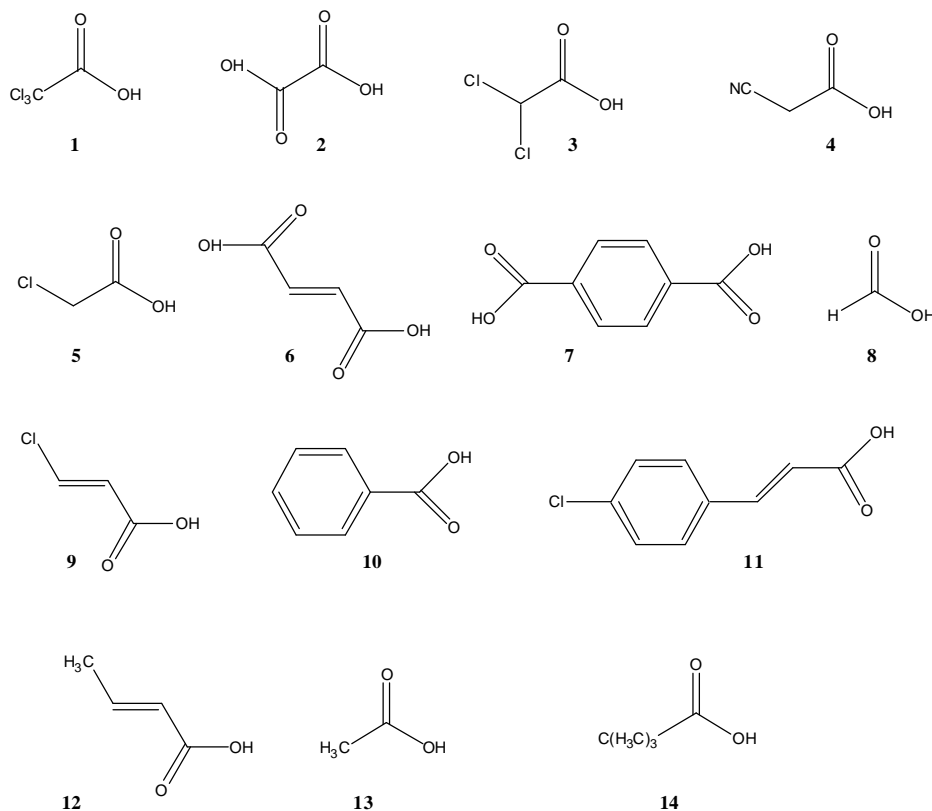
Méthodes:

Effectuer des calculs quantiques par une méthode semi-empirique AM1 en utilisant le logiciel SPARTAN.

Partie 1.

Pour les acides (A-H) **1 - 14**, effectuer des calculs AM1 de la géométrie et de certains paramètres électroniques (les charges, les moments dipolaires et la distribution du potentiel électrostatique, présentés en couleur sur la surface de la densité électronique). Mesurer la valeur maximale du potentiel électrostatique à proximité de l'hydrogène acide. Mettre les résultats calculés dans le Tableau 1.

Effectuer des calculs AM1 sur les molécules **1 - 14** déprotonées (A⁻). Calculer la différence $\Delta\Delta H = \Delta H(A^-) - \Delta H(A-H)$ entre les chaleurs de formation des anions A⁻ et des acides neutres A-H. Mettre les résultats calculés dans le Tableau 1.



Partie 2.

En utilisant le logiciel EXCEL, pour les molécules **1-14** chercher une corrélation entre les paramètres électroniques et énergétiques (*P*) calculés et les valeurs expérimentales pK_a. Choisir le(s) paramètre(s) *P* qui présentent la meilleure corrélation avec les pK_a expérimentaux.

Tableau 1.

acide	(pK _a) _{exp}	Q(H) ^a	PE (V) ^b	μ (D)	ΔH (A-H)	ΔH (A ⁻)	ΔΔH
1	0.70						
2	1.23						
3	1.48						
4	2.45						
5	2.85						
6	3.10						
7	3.51						
8	3.75						
9	3.79						
10	4.19						
11	4.41						
12	4.70						
13	4.75						
14	5.03						

^a Charge de l'hydrogène acide

^b Potentiel électrostatique mesuré à proximité de l'hydrogène acide