

Modélisation de l'équilibre tautomère dans les dérivés 2-hydroxynaphthaldehydes.

Objectif

Les dérivés anils, ou bases de Schiff, sont des composés photochromes présentant un équilibre tautomère entre une forme énol (E) et une forme cétone (K), tel que représenté sur la figure 1. Les données thermodynamiques (enthalpie ΔH° et entropie ΔS° de réaction), déduites à partir de mesures de spectroscopie UV/visible [1], sont données dans la Table 1 en fonction de la nature du substituant R greffé sur le phényle. Le but de l'examen est de modéliser le mécanisme réactionnel E $\rightarrow$ K au niveau AM1, à l'aide du logiciel AMPAC et de son interface graphique AGUI.

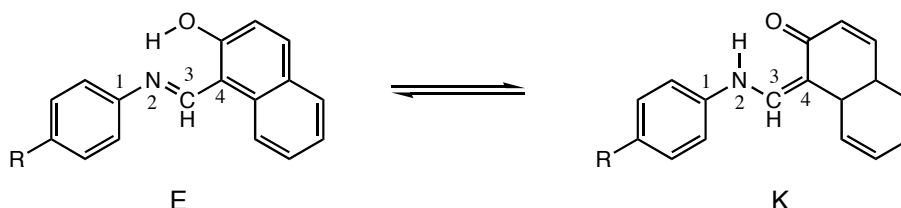


Fig. 1 : Equilibre tautomère de dérivés 2-hydroxynaphthaldehydes

Table 1 : Paramètres thermodynamiques de l'équilibre E $\rightarrow$ K dans l'éthanol.

Substituent	$\Delta H^\circ/\text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ/\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
N(CH ₃) ₂	-1.595 ± 0.126	-4.995 ± 0.413
CH ₃	-2.061 ± 0.117	-5.951 ± 0.385
OCH ₃	-2.089 ± 0.185	-6.153 ± 0.608
H	-1.848 ± 0.130	-6.308 ± 0.426
Cl	-1.225 ± 0.207	-4.800 ± 0.678
Br	-1.298 ± 0.291	-4.616 ± 0.917
I	-1.586 ± 0.198	-5.946 ± 0.652

¹ L. Antonov, W. M. F. Fabian, D. Nedeltcheva, F. S. Kamounah, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2000**, 2, 1173.

Indications à lire absolument avant de commencer

Ouvrir une session sur le serveur sato, puis créer un répertoire « EXAM » avec la commande :

```
mkdir EXAM
```

Se placer dans ce répertoire en tapant :

```
cd EXAM
```

Lancer l'environnement de la version 8.16 d'AGUI, puis le logiciel AGUI :

```
agui8.16
```

```
agui
```

Tous les fichiers résultats devront figurer dans ce répertoire, et nommés utilisant la nomenclature suivante (où R est le nom du substituant) :

R-E.out pour l'optimisation de la forme éno

R-K.out pour l'optimisation de la forme céton

R-ts.out pour l'optimisation de l'état de transition

R-chain.out pour un calcul utilisant la méthode CHAIN

R-irc.out pour un calcul utilisant la méthode IRC

etc...

Tous les calculs seront faits en utilisant la paramétrisation AM1. Les résultats numériques seront donnés avec deux chiffres après la virgule.

A) Modélisation de l'équilibre tautomère avec R = H

1) Optimiser la géométrie des formes E et K, puis calculer les fréquences de vibration afin de s'assurer d'avoir localisé deux minima de la surface d'énergie potentielle.

Relever la valeur des enthalpies de formation des deux formes (en kcal/mol) et en déduire la valeur de l'enthalpie de la réaction $E \rightarrow K$ (ΔH^0). Quelle est la forme la plus stable ? La réaction $E \rightarrow K$ est-elle endo- ou exothermique ? Les calculs prévoient-ils la présence d'un équilibre entre les deux formes à température ambiante ?

2) L'alternance des longueurs de liaison (*bond length alternation* - BLA) de la partie centrale de la molécule est un paramètre structural défini par l'expression suivante (les labels atomiques sont donnés sur la figure 1) :

$$BLA = (d_{1-2} + d_{3-4} - 2d_{2-3})/2$$

Ce paramètre est associé au degré de conjugaison du pont reliant les groupes phényl et naphthyl (une faible valeur de la BLA caractérise une délocalisation électronique importante). Calculer ce paramètre pour les deux formes, et commenter.

3) Doit-on s'attendre à un déplacement de la bande principale d'absorption vers les basses ou les hautes énergies lors de la transformation $E \rightarrow K$? *Justifiez votre réponse.*

4) La bande principale d'absorption des formes émol et cétone correspond à une transition électronique de la HOMO vers la LUMO. Donner la symétrie (sigma ou pi) de chacune de ces orbitales.

5) Relever les énergies des HOMO et LUMO des deux formes. La valeur relative des gaps HOMO-LUMO est-elle cohérente avec les résultats de la question 3 ?

6) Localiser l'état de transition (TS) de la réaction $E \rightarrow K$ en utilisant la méthode CHAIN. A partir de la structure déterminée, relancer une optimisation de géométrie associée à un calcul de fréquences. Relever la valeur de l'enthalpie de formation du TS et la fréquence imaginaire associée au mode de vibration $\nu^\#$ connectant les deux structures d'équilibre (« mode instable »).

7) Déduire des questions 1) et 6) la valeur de l'enthalpie d'activation pour la transformation $E \rightarrow K$ ($\Delta H_{E \rightarrow K}^\ddagger$).

8) A partir du TS, lancer un calcul d'IRC afin d'obtenir le profil réactionnel de la réaction (*on pourra spécifier $IRC=0.05$ dans le champ « additional keywords » afin d'obtenir un tracé plus précis*). Schématiser sur un graphe la courbe d'énergie potentielle obtenue, ainsi que la variation du gradient.

B) Modélisation de l'équilibre tautomère avec $R \neq H$

9) Optimiser la géométrie des deux structures d'équilibre et l'état de transition en utilisant comme point de départ les structures obtenues pour le composé non substitué.

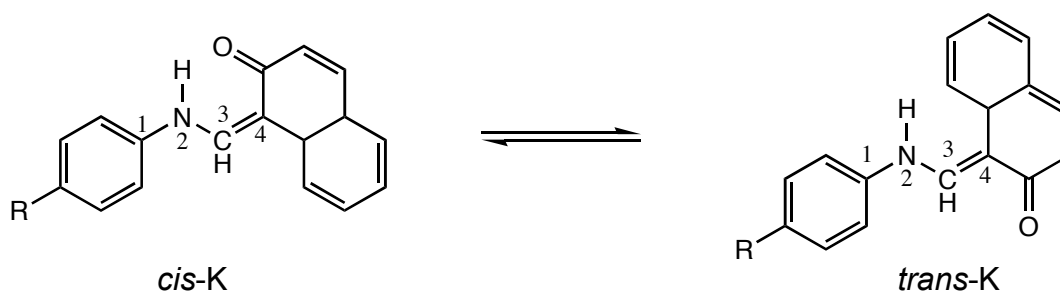
Relever la valeur des enthalpies de réaction (ΔH^0) et d'activation pour la transformation $E \rightarrow K$ ($\Delta H_{E \rightarrow K}^\ddagger$), ainsi que la valeur de la fréquence imaginaire caractérisant le TS ($\nu^\ddagger$).

10) Comparer la valeur de $\nu^\ddagger$ obtenue pour le composé non substitué et le composé substitué. Qu'indique cette variation quant à la topologie de la surface d'énergie potentielle au voisinage de l'état de transition ?

11) Comparer les enthalpies de réaction calculées aux données expérimentales (Table 1). Les résultats théoriques sont-ils en bon accord avec les valeurs expérimentales ?

C) Modélisation de l'équilibre *cis*-cétone $\rightarrow$ *trans*-cétone

On cherche à présent à évaluer la barrière lors de la réaction *cis* $\rightarrow$ *trans* de la forme cétone (K) non substituée, schématisée ci-dessous :



12) Construire la structure *trans* de la forme cétone à partir de la structure *cis* obtenue à la question 1. En déduire l'enthalpie de la réaction *cis* $\rightarrow$ *trans*.

13) Localiser l'état de transition entre les deux conformères en utilisant la méthode CHAIN. A partir de la structure déterminée, relancer une optimisation de géométrie associée à un calcul de fréquences. Relever la valeur de la fréquence imaginaire associée au mode instable.

14) Calculer la valeur de la barrière associée à la réaction *cis* $\rightarrow$ *trans*. Peut-on envisager l'existence de la forme *trans* à température ambiante ?