

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

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 ?

Forme E : FINAL HEAT OF FORMATION = 50.03 kcal/mol

Forme K : FINAL HEAT OF FORMATION = 48.24 kcal/mol

La forme K est plus stable.

$\Delta H^0 = -1.79$ kcal/mol $\rightarrow$ réaction exothermique

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 naphtyl (une faible valeur de la BLA caractérise une délocalisation électronique importante). Calculer ce paramètre pour les deux formes, et commenter.

	d_{1-2}	d_{3-4}	d_{2-3}	BLA
E	1.411	1.467	1.292	0.147
K	1.407	1.384	1.358	0.038

La délocalisation électronique est plus importante dans la forme K.

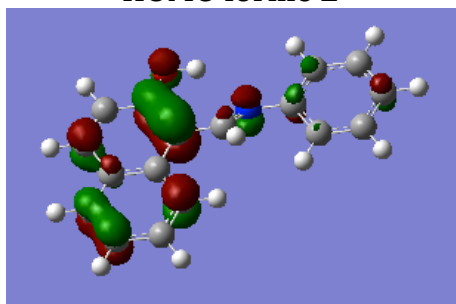
3) Doit-on s'attendre à un déplacement de la bande principale d'absorption vers les basses ou les hautes énergies lors de la transformation $E \rightarrow K$? Justifiez votre réponse.

La conjugaison électronique augmente → déplacement de la bande d'absorption vers les basses énergies (red shift).

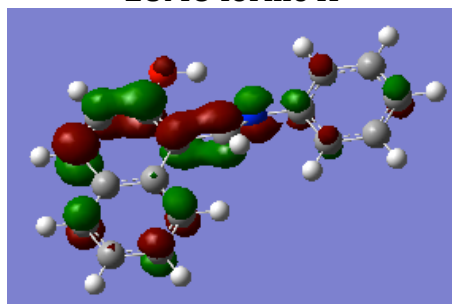
4) La bande principale d'absorption des formes énol et cétone correspond à une transition électronique de la HOMO vers la LUMO. Donner la symétrie (sigma ou pi) de chacune de ces orbitales.

Les OM frontières des deux formes sont de symétrie pi :

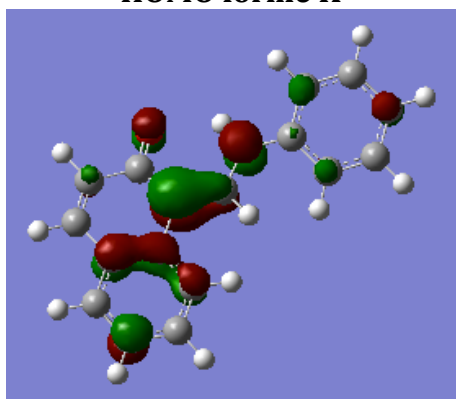
HOMO forme E



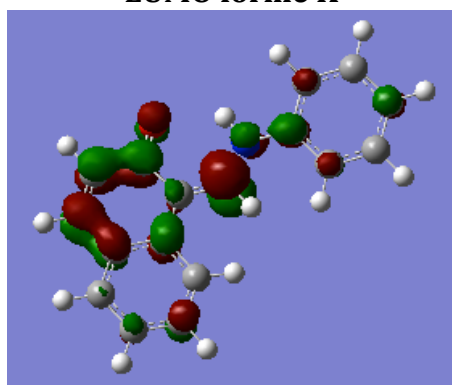
LUMO forme K



HOMO forme K



LUMO forme K



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 ?

Valeurs en eV :

	E	K
HOMO	-8.582	-8.187
LUMO	-0.772	-0.861
GAP	7.81	7.33

GAP(E) > GAP(K) : cohérent avec 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 »).

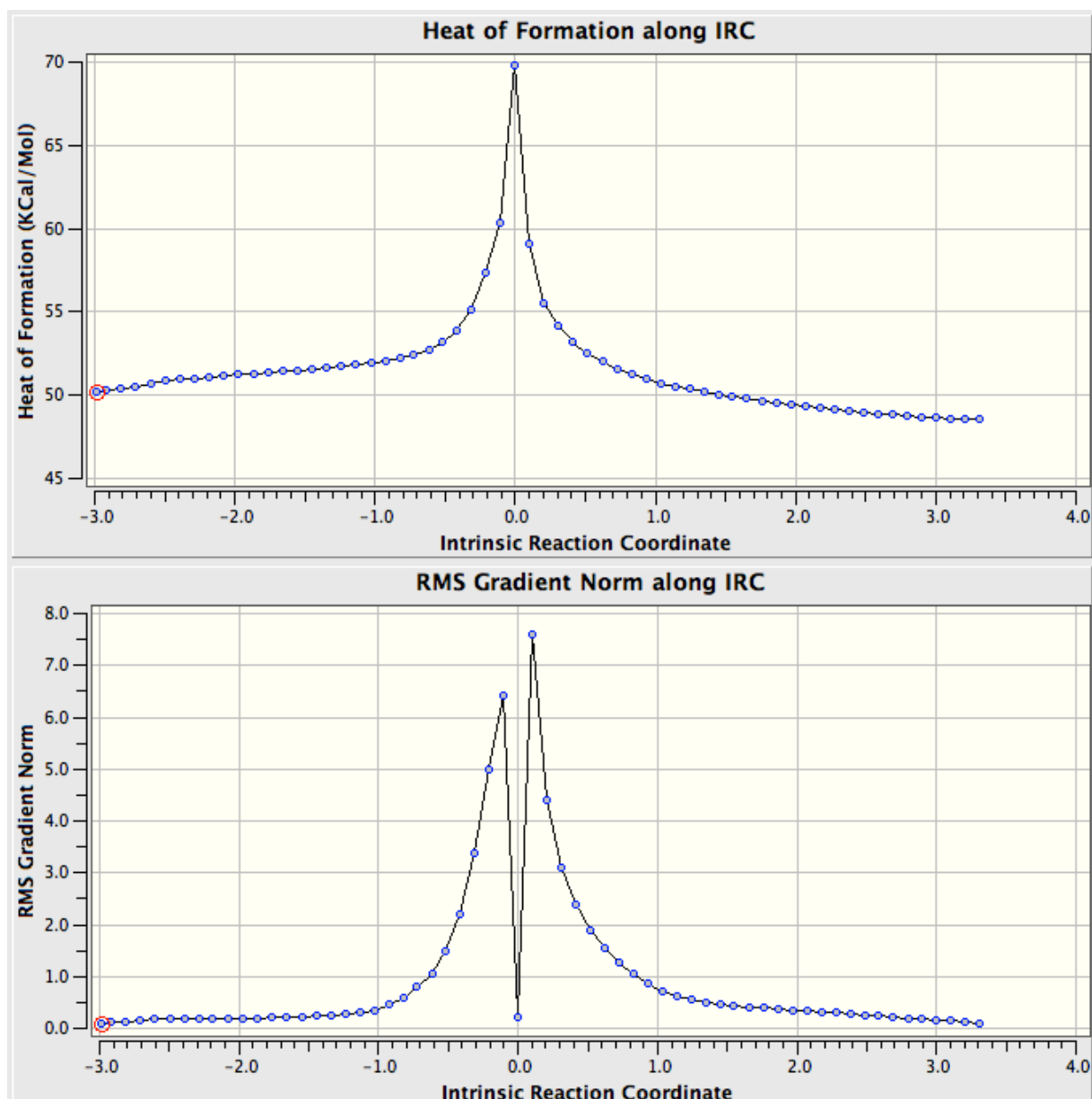
FINAL HEAT OF FORMATION = 69.77 kcal/mol

IMAGINARY FREQ. = -2053 cm^{-1}

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

$\Delta H_{E \rightarrow K}^\ddagger = 19.74 \text{ kcal/mol}$

8) A partir du TS, lancer un calcul d'IRC afin d'obtenir le profil réactionnel de la réaction (on pourra spécifier $\text{IRC}=0.05$ 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 ($\nu^\ddagger$).

Valeurs en kcal/mol :

	H(E)	H(K)	H(TS)
Cl	43.01	41.44	62.95
Br	54.95	53.28	74.83
NMe ₂	58.61 *	57.25 *	78.50
CH ₃	42.30	40.54	62.03

	ΔH^0	$\Delta H_{E \rightarrow K}^\ddagger$	$\nu^\ddagger$
Cl	-1,57	19,94	2059
Br	-1,67	19,88	2059
NMe ₂	-1,36	20,00	2048
CH ₃	-1,76	19,72	2052

* Attention à l'orientation du groupe NMe₂

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 ?

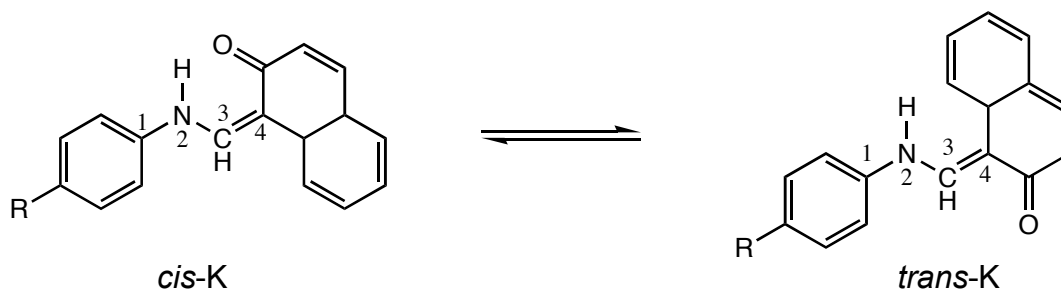
La fréquence imaginaire est liée $\nu^\ddagger$ à la dérivée seconde de l'énergie par rapport à la coordonnée de réaction. Une valeur plus grande de $\nu^\ddagger$ indique une courbure plus importante de la SEP au voisinage du TS.

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

L'accord théorie expérience est très bon. Les écarts expérience/théorie sont en deçà de la précision des calculs et des incertitudes de mesures.

C) Modélisation de l'équilibre *cis*-cétone → *trans*-cétone

On cherche à présent à évaluer la barrière lors de la réaction *cis* → *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* → *trans*.

Valeurs en kcal/mol :

H(<i>cis</i>)	H(<i>trans</i>)	ΔH^0
48.24	52.45	4.21

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.

$$\nu^\# = -389.761 \text{ cm}^{-1}$$

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

$$H(\text{TS}) = 76.80 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^\# = 28.56 \text{ kcal/mol}$$

$\Delta H^\# \gg kT$: la forme *trans* ne peut exister à température ambiante