



HAL
open science

Influence de la micro-hydratation sur la réactivité des carbonyles et des amines : Une étude DFT et QTAIM

Olivier Aroule, Emilie-Laure Zins

► **To cite this version:**

Olivier Aroule, Emilie-Laure Zins. Influence de la micro-hydratation sur la réactivité des carbonyles et des amines : Une étude DFT et QTAIM. Rencontres des Chimistes Théoriciens Francophones (RCTF 2022), Jun 2022, Bordeaux, France. . hal-04009587

HAL Id: hal-04009587

<https://hal.science/hal-04009587>

Submitted on 1 Mar 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Influence de la micro-hydratation sur la réactivité des carbonyles et des amines : Une étude DFT et QTAIM

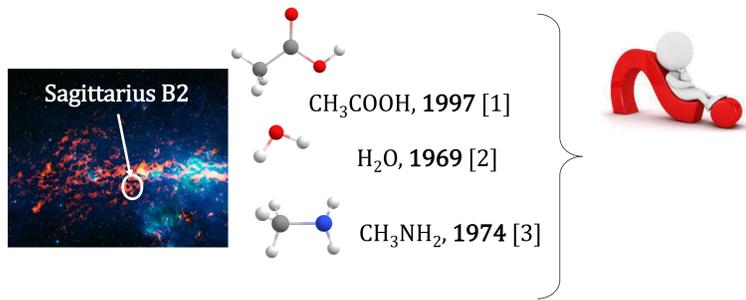


Olivier AROULE, Emilie-Laure ZINS

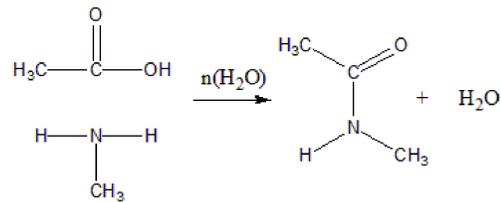
olivier.aroule@sorbonne-universite.fr, emilie-laure.zins@sorbonne-universite.fr

Laboratoire MONARIS-UMR 8233, Campus Pierre et Marie Curie, Sorbonne Université, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS



Les interactions non-covalentes avec des molécules d'eau pourraient-elles faciliter la formation d'une liaison C-N de type peptidique ?



Objectifs

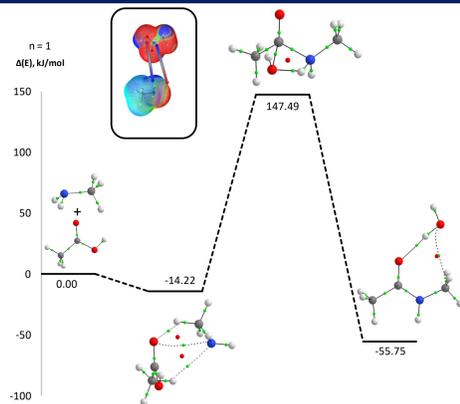
- Décrire l'influence de liaisons non-covalentes sur la réactivité entre un carbonyle et une amine à l'aide d'outils interprétatifs de la chimie quantique : la DFT et QTAIM [4] [5]
- Comprendre le rôle de l'eau dans l'abaissement de la barrière énergétique de cette réaction

IDENTIFICATION D'UN CHEMIN RÉACTIONNEL

- Mise en évidence expérimentale de la formation d'une liaison de type peptidique à partir de l'acide acétique et de la méthylamine par spectrométrie de masse, et identification d'un possible chemin réactionnel. [6]

▢ Niveau de calcul : LC- ω PBE/6-311++G(d,p) GD3BJ

- Pour le système non chargé : Identification de directions privilégiées d'approche à partir du potentiel électrostatique moléculaire. [7]



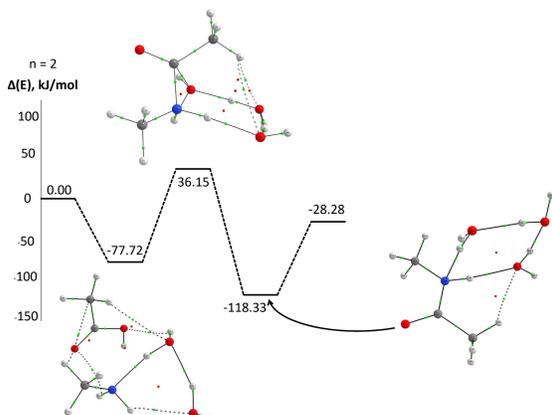
ANALYSE TOPOLOGIQUE

- Etude QTAIM. Densité électronique et son Laplacien

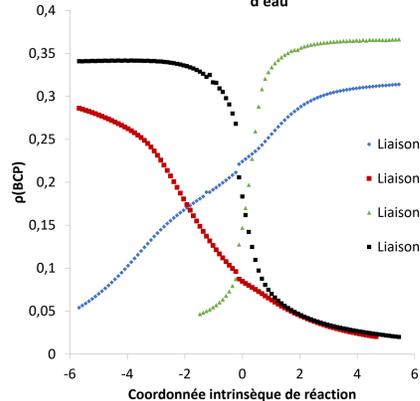
$$2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r})$$

- Analyse aux points critiques de liaison : C-N, C-O, N-H, O-H

RÉSULTATS ET ANALYSES



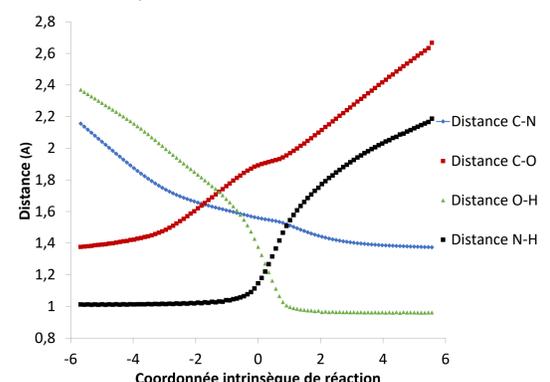
Evolution de la densité électronique aux 4 BCPs le long de la coordonnée intrinsèque de réaction. Réaction sans molécule d'eau



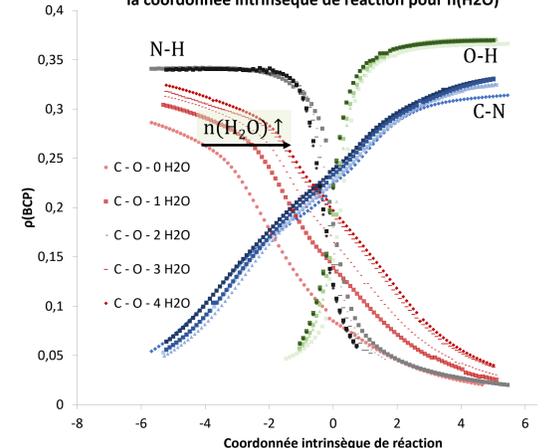
- Etude du suivi des liaisons au cours de la réaction
- Une évolution concertée des 4 liaisons, quel que soit le nombre de molécules d'eau
- Une évolution similaire quel que soit le nombre de molécules d'eau

Propriétés n(H ₂ O)	Energétique	Géométrique	Topologique	
	E	d	ρ(r)	∇ ² ρ(r)
n = 0 à 4	Un seul état de transition	Une évolution concertée des 4 liaisons	2 liaisons covalentes et 2 interactions non covalentes	
n(H ₂ O) ↑	Abaissement de la barrière énergétique	L'évolution devient « synchrone » avec l'ajout de n(H ₂ O)		

Evolution de la distance de 4 liaisons le long de la coordonnée intrinsèque de la réaction. Réaction sans molécule d'eau



Evolution de la densité électronique aux 4 BCPs le long de la coordonnée intrinsèque de réaction pour n(H₂O)



CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

- L'ajout d'un nombre croissant de molécules d'eau affecte particulièrement la rupture de la liaison C-O(H) : en présence de 3 ou 4 molécules d'eau, la rupture de cette liaison et la perte d'une molécule d'eau se produisent de façon quasi synchrone.
- Coupler la théorie avec l'expérience en étudiant la réactivité de complexes micro-hydratés, sélectionnés en masse à l'aide d'un spectromètre de masse couplé au rayonnement synchrotron.

References:

- [1] D. M. Mehringer, L. E. Snyder, Y. Miao, and F. Lovas, *ApJ*, 480, 1997
 [2] A. C. Cheung, D. M. Rank, C. H. Townes, D. D. Thornton, and W. J. Welch, *Nature*, 221, 1969
 [3] N. Kaifu, M. Morimoto, K. Nagane, K. Akabane, T. Iguchi, and K. Takagi, *ApJ*, 191, 1974
 [4] P. Hohenberg, *Physical Review*, 136, 1964, B864–B871 ; W. Kohn, *Physical Review*, 140, 1965

[5] R. Bader, *Oxford University Press*, 1994

[6] I. Derbali, R. Thissen, C. Alcaraz, C. Romanzin, E-L. Zins, *The Journal of Physical Chemistry A*, 125, 2021

[7] I. Derbali, O. Aroule, G. Hoffmann, R. Thissen, C. Alcaraz, C. Romanzin, E-L. Zins, *TCA*, 2022 (Accepted)