



CBT Chimie et
Biochimie
Théoriques



ETUDE THÉORIQUE DES EFFETS DE SOLVANT SUR LES GÉOMÉTRIES ET LES SPECTROSCOPIES DES COUMARINES

Pierre-François LOOS¹ Julien PREAT²

¹Equipe de Chimie et Biochimie Théoriques
Université Henri Poincaré - Nancy
FRANCE

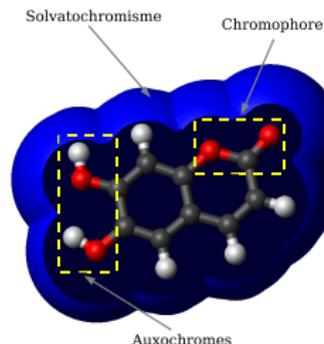
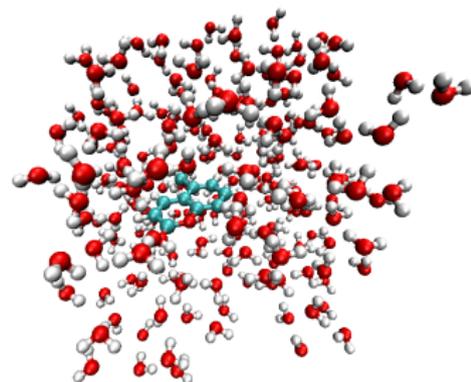
²Laboratoire de Chimie Théorique Appliquée
Université Notre-Dame de la Paix - Namur
BELGIQUE

14 novembre 2005

Prise en compte des effets de solvant^a :

^aC.J. Cramer, D.G. Thruhlar, *Chem. Rev.*, **99**, 2161 (1999)

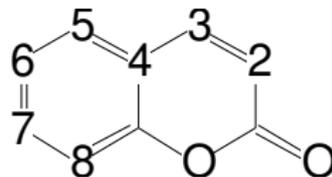
- Modèle explicite
 - + Prise en compte des interactions spécifiques
 - Augmentation des degrés de liberté
⇒ Coûteux
 - Pas forcément parfait (modèle non polarisable)
- Modèle implicite
 - + Permet de moyennner implicitement les degrés de liberté du solvant
 - + Bon traitement des interactions électrostatiques (dominant dans la solvation)
 - Manque la première couche de solvation



Dérivés de la coumarine^a

^aR.M. Christie, *Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2001

- 5-Me
- 6-Cl
- 7,8-diOH
- 6,7-diOH
- 6-NH₂



Méthodologie^a

^aJ. Preat, D. Jacquemin, E.A. Perpète, *Chem. Phys. Lett.*, **415**, 20 (2005)

- Optimisation de géométrie
 - DFT : Fonctionnelle B3LYP
 - Base 6-311G(2d,2p)
- Calcul IR
 - DFT : Fonctionnelle B3LYP
 - Base 6-311G(2d,2p)
- Calcul UV/TDDFT^a
 - DFT : Fonctionnelle B3LYP^b, O3LYP^c et PBE0^d
 - Base 6-311G(2d,2p) pour l'état fondamental et les états excités

^aE. Runge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 997 (1984)

^bA.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988); C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988)

^cW.-M. Hoe, A.J. Cohen, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 319 (2001)

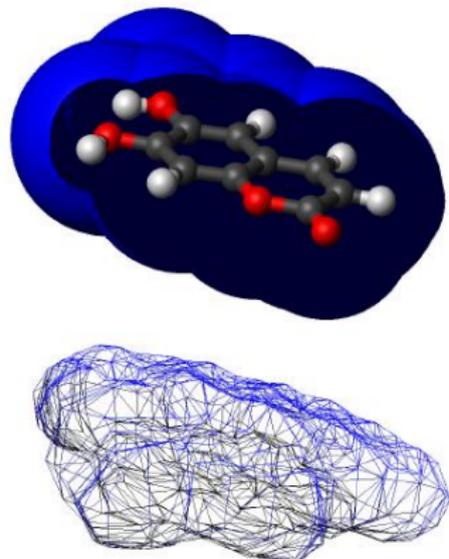
^dC. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **110**, 6158 (1999)

$$\left(\mathcal{H}^o + \frac{1}{2} V_R \right) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$$

- PCM (*Polarizable Continuum Model*)^a
 - Contribution électrostatique $\langle \Psi | \frac{1}{2} V_R | \Psi \rangle$ de façon **numérique**
 - Triangularisation de la cavité
 - Contribution non-électrostatique : Cavitation et Dispersion
- NCM^b
 - Contribution électrostatique de façon **analytique**
 - Développement multipolaire multicentrique de la distribution de charges

^aM. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **115**, 4708 (2001) ; J. Tomasi et al., *Adv. Quantum Chem.*, **32**, 227 (1998)

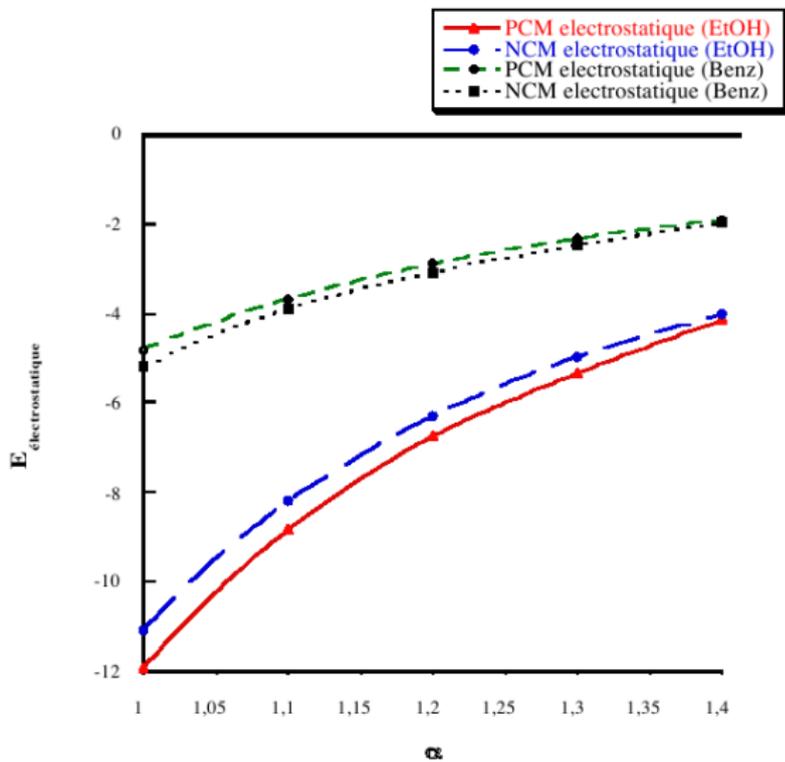
^bD. Rinaldi, J.-L. Rivail, *Theor. Chim. Acta*, **32**, 57 (1973) ; V. Dillet, D. Rinaldi, J.-L. Rivail, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5034 (1994)

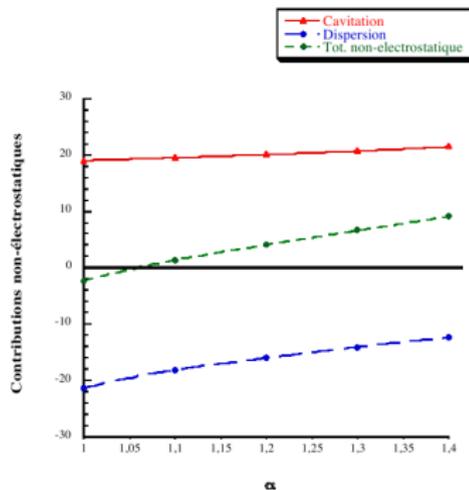
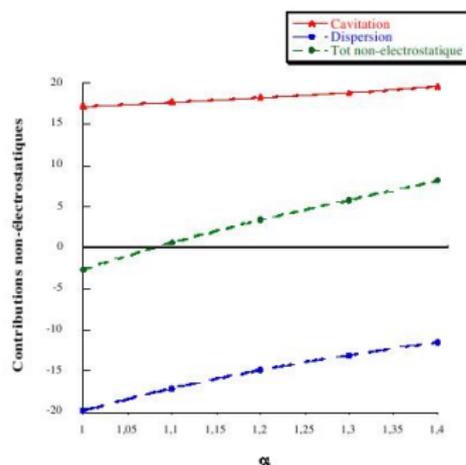


Etude de la réponse du modèle SCRF

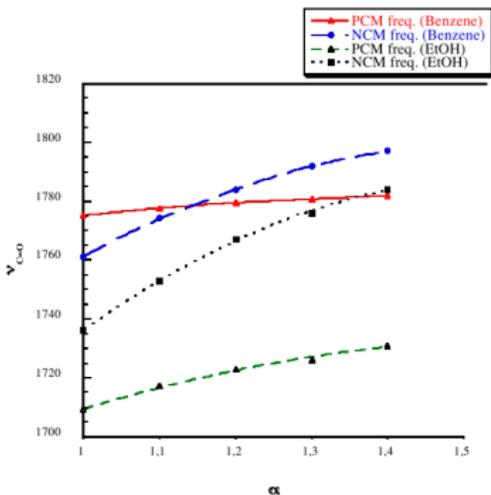
- Molécule utilisée : 6-Cl
 - Type de solvant : EtOH ($\varepsilon = 24.55$) ou C₆H₆ ($\varepsilon = 2.25$) $\longleftrightarrow \varepsilon$
 - Taille de la cavité $\longleftrightarrow \alpha$
 - Type de cavité : van der Waals
 - Rayon Bondi^a
 - Termes non-électrostatiques
 - Dispersion
 - Cavitation

^aA. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964)

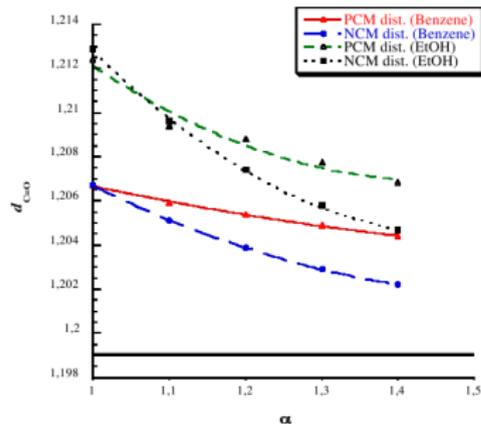


(a) C_6H_6 

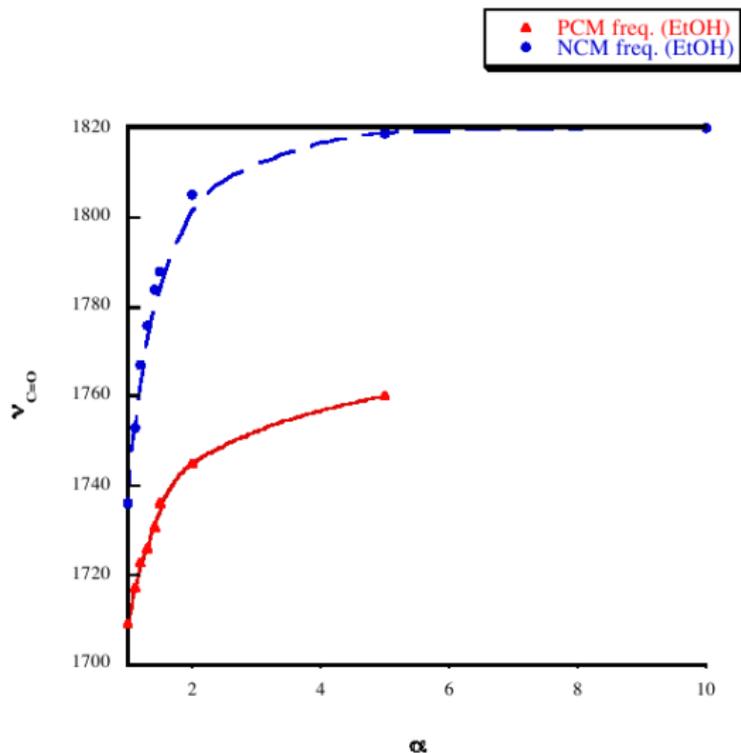
(b) EtOH



(c) Fréquence



(d) Longueur de liaison



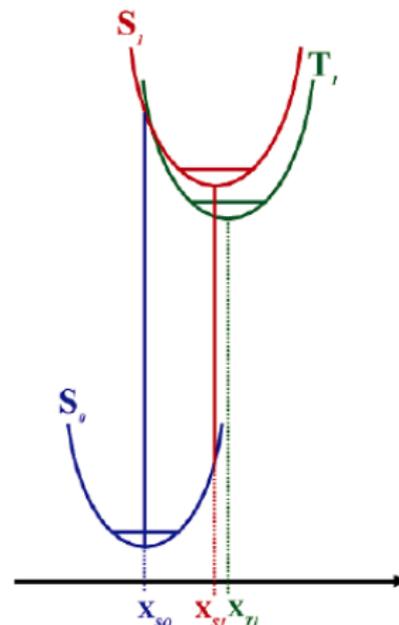
Conclusion IR :

- Composantes électrostatiques quasi-identiques pour les deux modèles
- NCM plus sensible à la variation de la taille de la cavité :
 - + Plage plus étendue \implies calibration plus évidente
 - Modèle plus sensible aux variations
- Contributions non-électrostatiques de PCM varie linéairement avec α :
 - + Extrapolation possible si besoin de prise en compte
- Rôle important des termes non-électrostatiques de PCM :
 - \neq majeures entre ν_{CO} et d_{CO} proviennent de la dispersion et cavitation
 - Limite asymptotique \neq de celle du gaz \implies soluté dans bulle de vide à l'intérieur du solvant
 - Problème mémoire pour les grosses cavités : discrétisation numérique de la surface PCM coûteuse \implies peut poser problème pour les anions

Calcul TDDFT dans EtOH :

- Influence du modèle SCRF :
 - Variation de la géométrie
 - Variation de réponse de la fonction d'onde à la perturbation
- Influence de la taille de la cavité
- Comparaison avec les valeurs expérimentales^a
- Temps CPU nécessaire

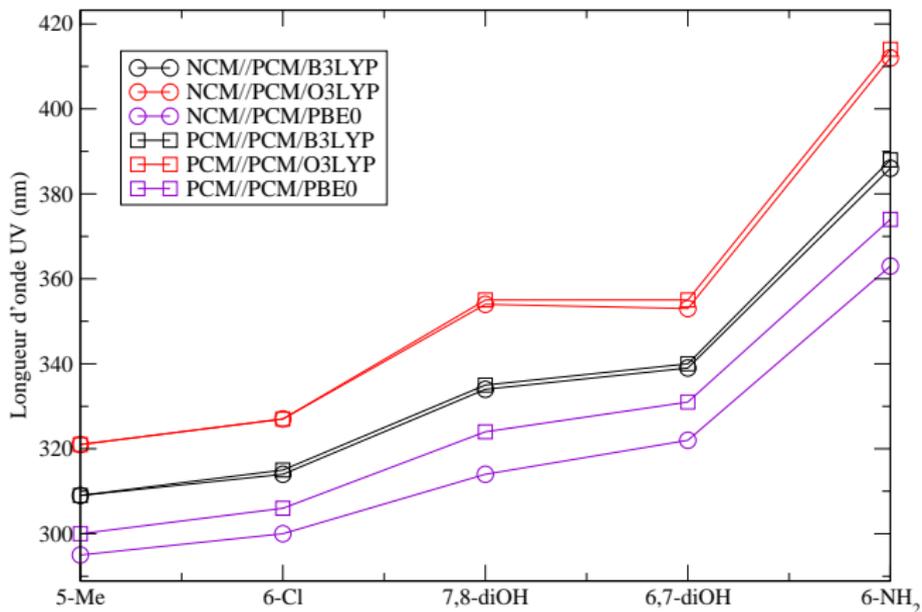
^aJ.G. Grasselli, *The Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds*, CRC Press, Cleveland, OH (1973)



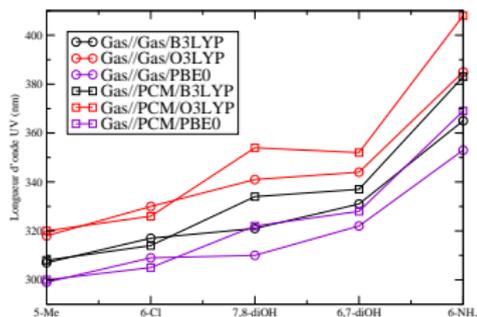
B.

R.J Cave, K.Burke, E.W. Castner Jr., *J. Phys. Chem. A*, **106**, 9294 (2002)

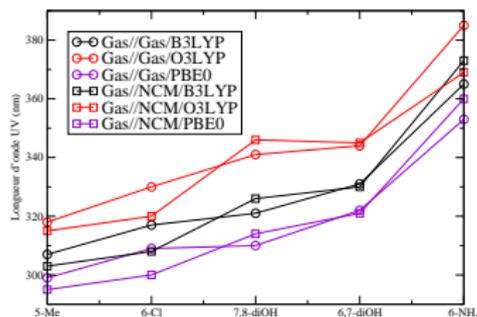
PCM(EtOH) UV TDDFT/6-311G(2d,2p)



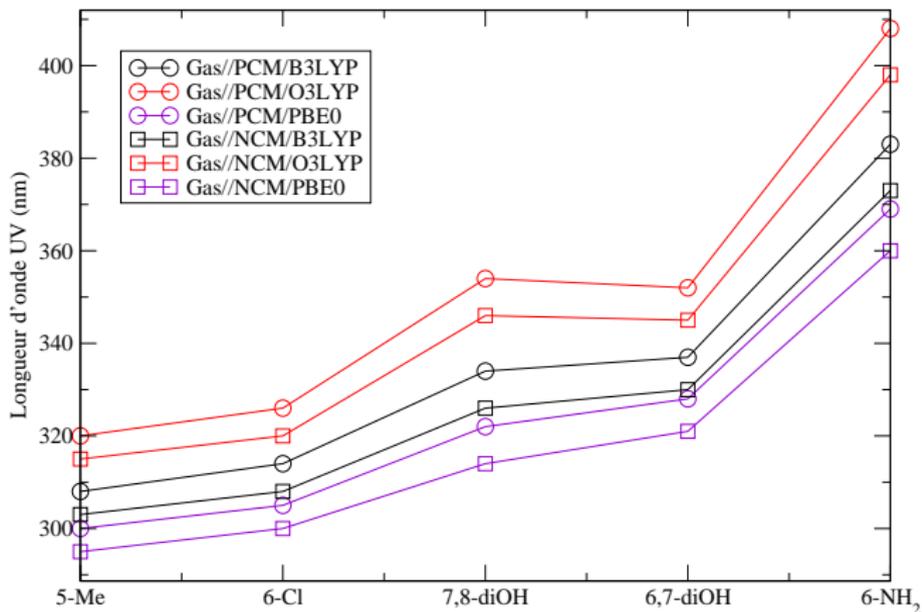
Gas UV TDDFT vs PCM UV TDDFT



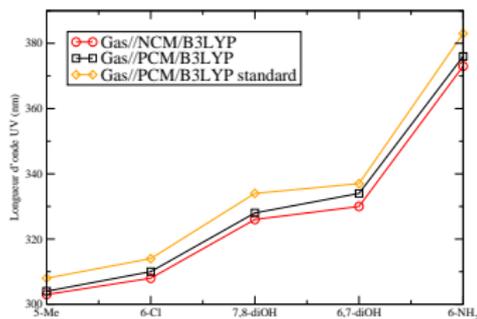
Gas UV TDDFT vs NCM UV TDDFT



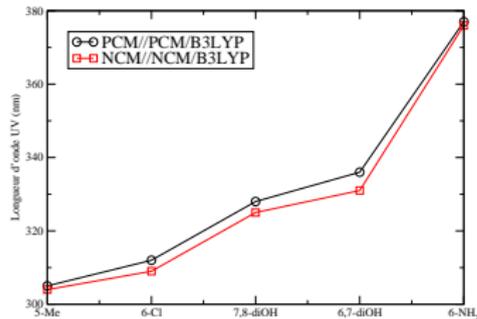
PCM UV TDDFT vs NCM UV TDDFT



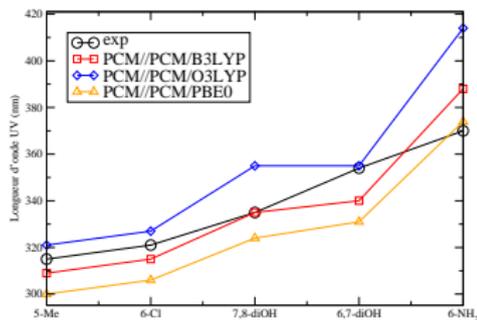
UV TD-B3LYP - PCM vs NCM



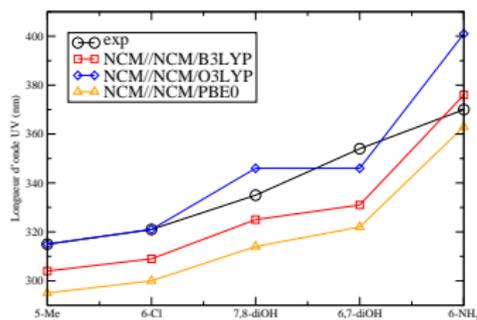
UV TD-B3LYP - PCM vs NCM



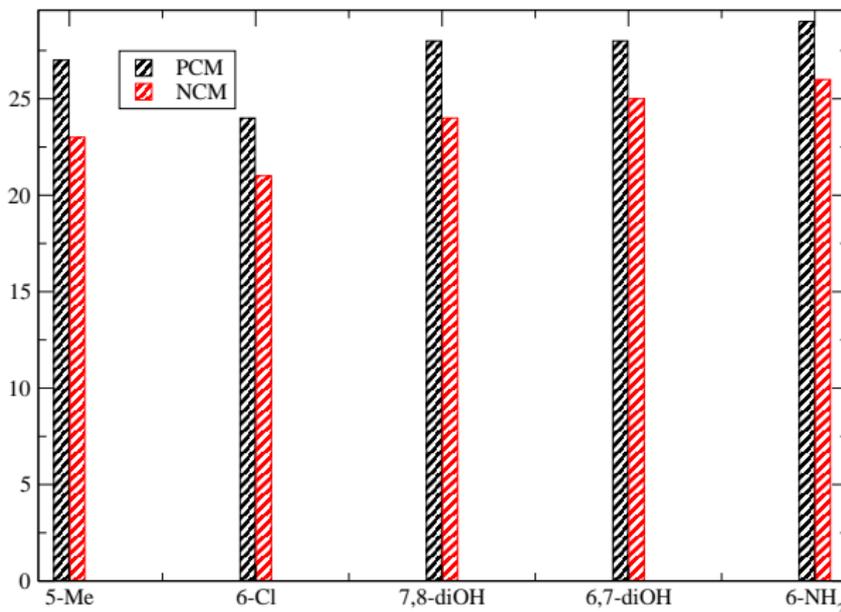
PCM UV TDDFT vs EXP



NCM UV TDDFT vs EXP



Temps CPU du cycle SCF - PCM vs NCM - IBM64 RS6000



Conclusion UV

- Peu d'influence de la géométrie \simeq 1-2 nm batho-shift
- Modèle standard : effet bathochromique du solvant
 - PCM \simeq 12 nm
 - NCM \simeq 6 nm
 ⇒ Ecart quasi-systématique dû à la taille de la cavité
- PCM vs NCM
 - Modèle NCM standard : \simeq 6-7 nm
 - Même cavité : \simeq 1-2 nm
- Comparaison à l'expérience
 - Bon accord avec les résultats expérimentaux
- Temps CPU : $t_{CPU}(NCM) < t_{CPU}(PCM)$
 - Gain de \simeq 15% sur le cycle SCF