



HAL
open science

Influence d'un champ électrique externe orienté sur les réactions de double transfert de proton

Antoine Geoffroy-Neveux, Vanessa Labet, Esmail Alikhani

► **To cite this version:**

Antoine Geoffroy-Neveux, Vanessa Labet, Esmail Alikhani. Influence d'un champ électrique externe orienté sur les réactions de double transfert de proton. Rencontres des Chimistes Théoriciens Franco-phones (RCTF 2022), Jun 2022, Bordeaux, France. . hal-03872250v2

HAL Id: hal-03872250

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-03872250v2>

Submitted on 25 Nov 2022

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 d'un Champ Électrique Externe Orienté sur les Réactions de Double Transfert de Proton

Geoffroy-Neveux Antoine*, Labet Vanessa, Alikhani Esmail

Laboratoire MONARIS, Sorbonne Université, Paris, France

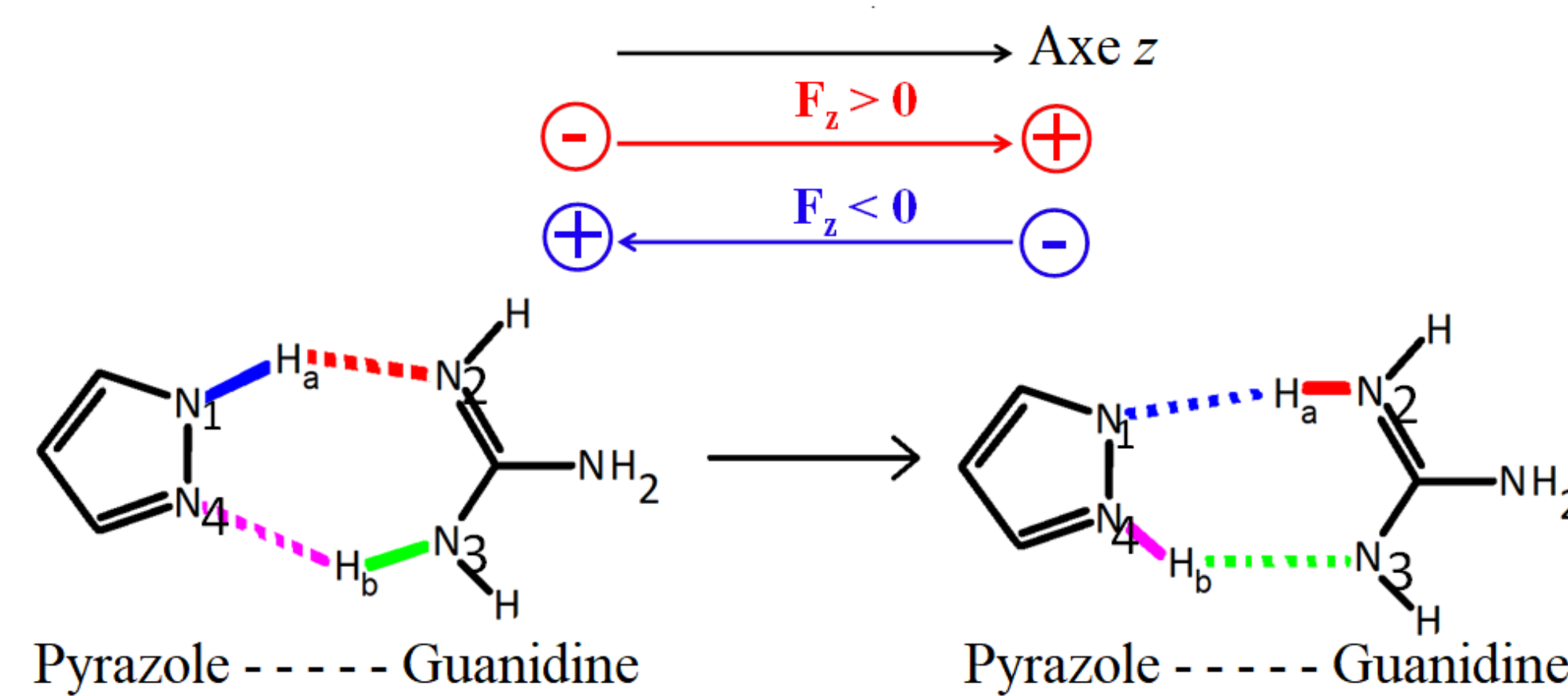
antoine.geoffroy_neveux@sorbonne-universite.fr, vanessa.labet@sorbonne-universite.fr, esmail.alikhani@sorbonne-universite.fr

1. Introduction

Les travaux traitant de l'influence d'un champ électrique externe orienté (OEEF) sur la réactivité de composés organiques ont connu une recrudescence ces dernières années. Ce type de stimulus externe qualifié de "smart reagent" permet de contrôler la cinétique et la sélectivité d'une réaction.[1] Dans cette étude,[2] nous avons étudié l'influence d'un OEEF sur le mécanisme de double transfert de protons dans le complexe pyrazole-guanidine. Cette réaction est concertée en l'absence d'un OEEF, mais son profil d'énergie potentielle présente un large plateau dans la région de l'état de transition, suggérant un mécanisme fortement asynchrone.[3]

2. Conventions et méthodes

La réaction étudiée est le double transfert de proton dans le complexe pyrazole-guanidine sous des champs électriques F_z de 0 à 100×10^{-4} ua le long de l'axe de transfert des protons.

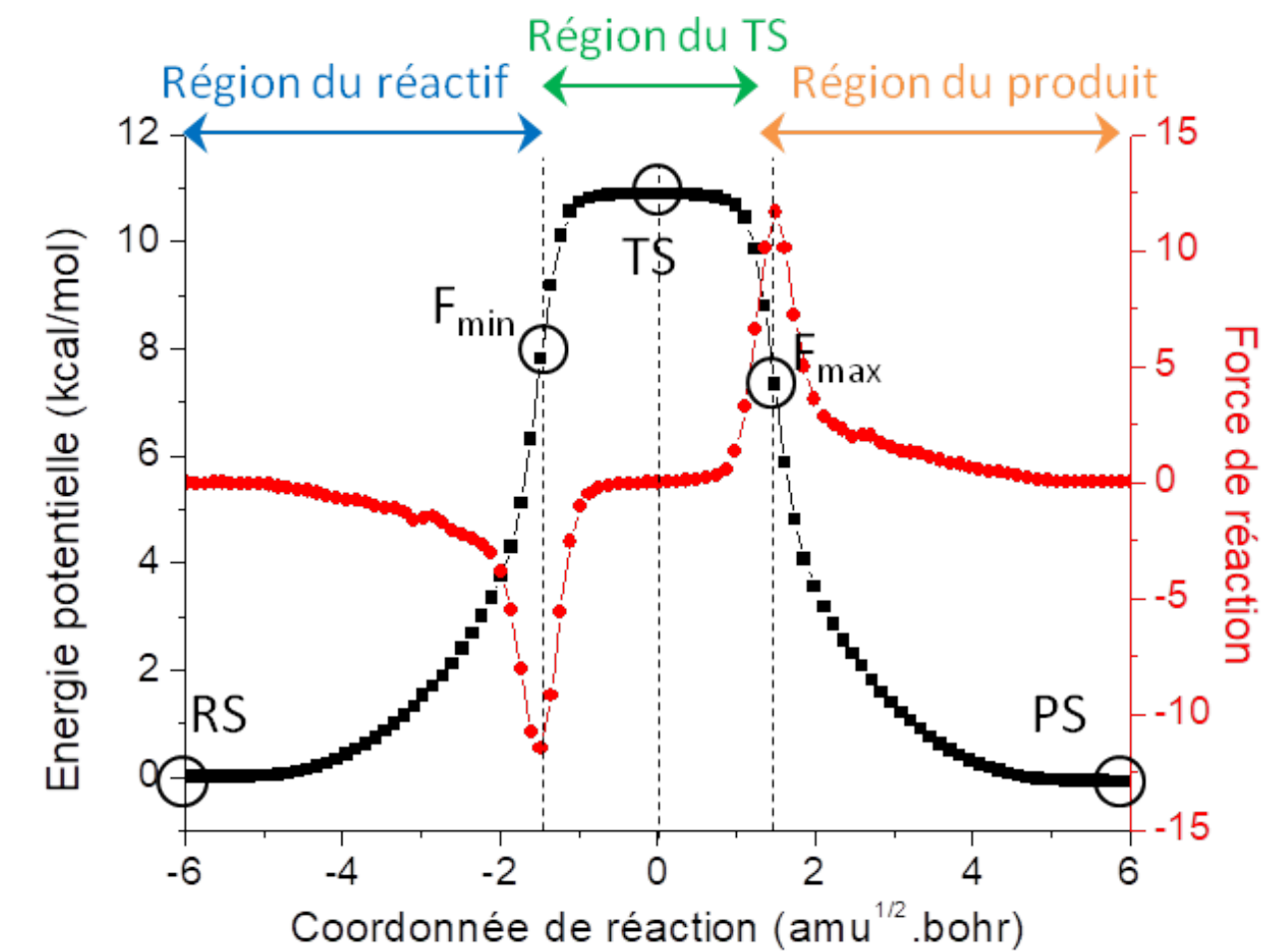


| Conversion de F_z | | |
|---------------------|-------|---------------------|
| Gaussian | ua | MV.cm ⁻¹ |
| 20 | 0.002 | 10.28 |
| 40 | 0.004 | 20.56 |
| 60 | 0.006 | 30.84 |
| 80 | 0.008 | 41.12 |
| 100 | 0.010 | 51.40 |

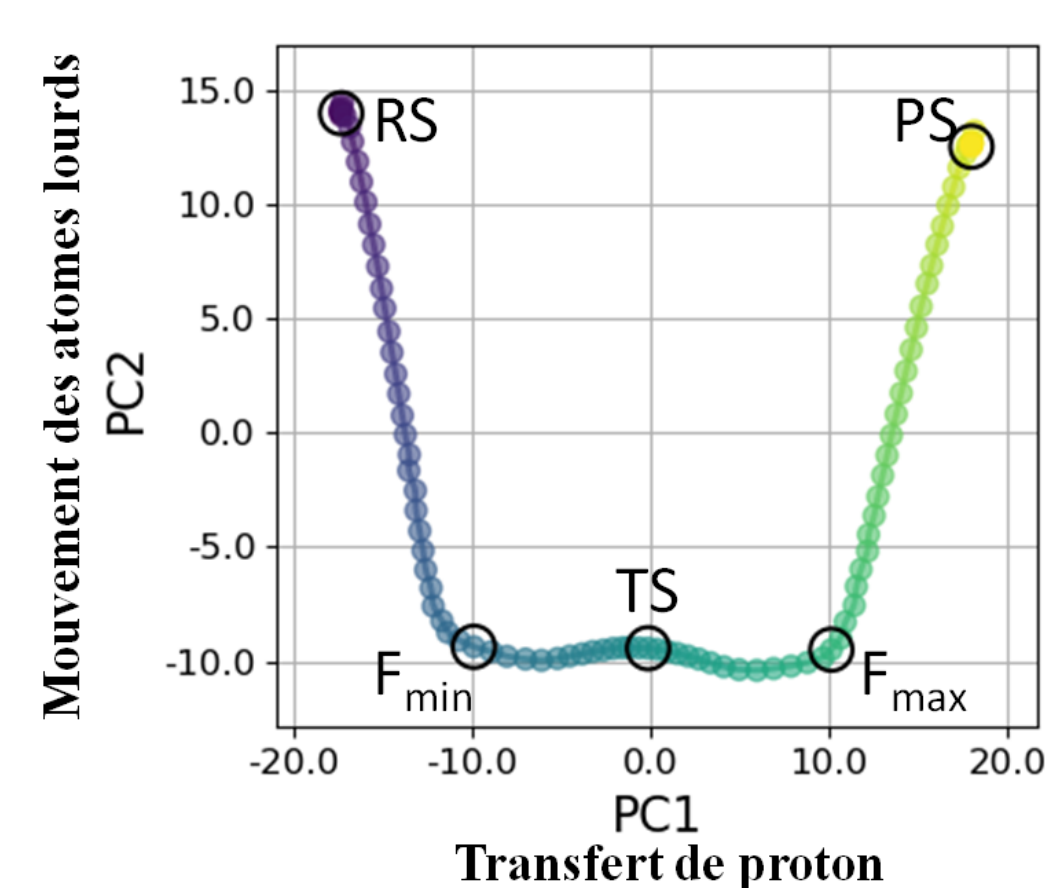
- DFT ω B97X-D/6-311++G(2d,2p)
- Gaussian09
- Topologie ELF
- TopMod

3. Sans champ électrique

- Profil d'énergie potentielle : **Mécanisme concerté**

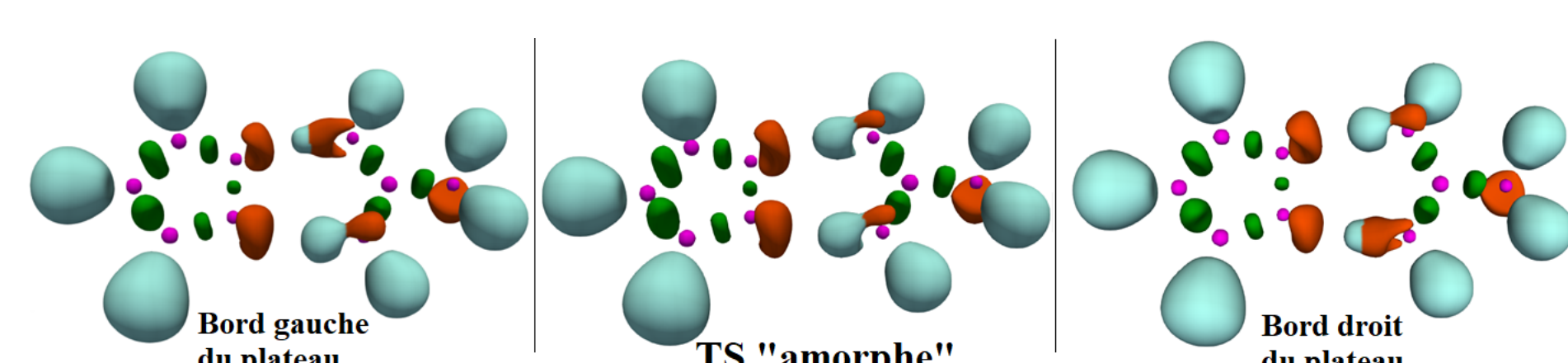
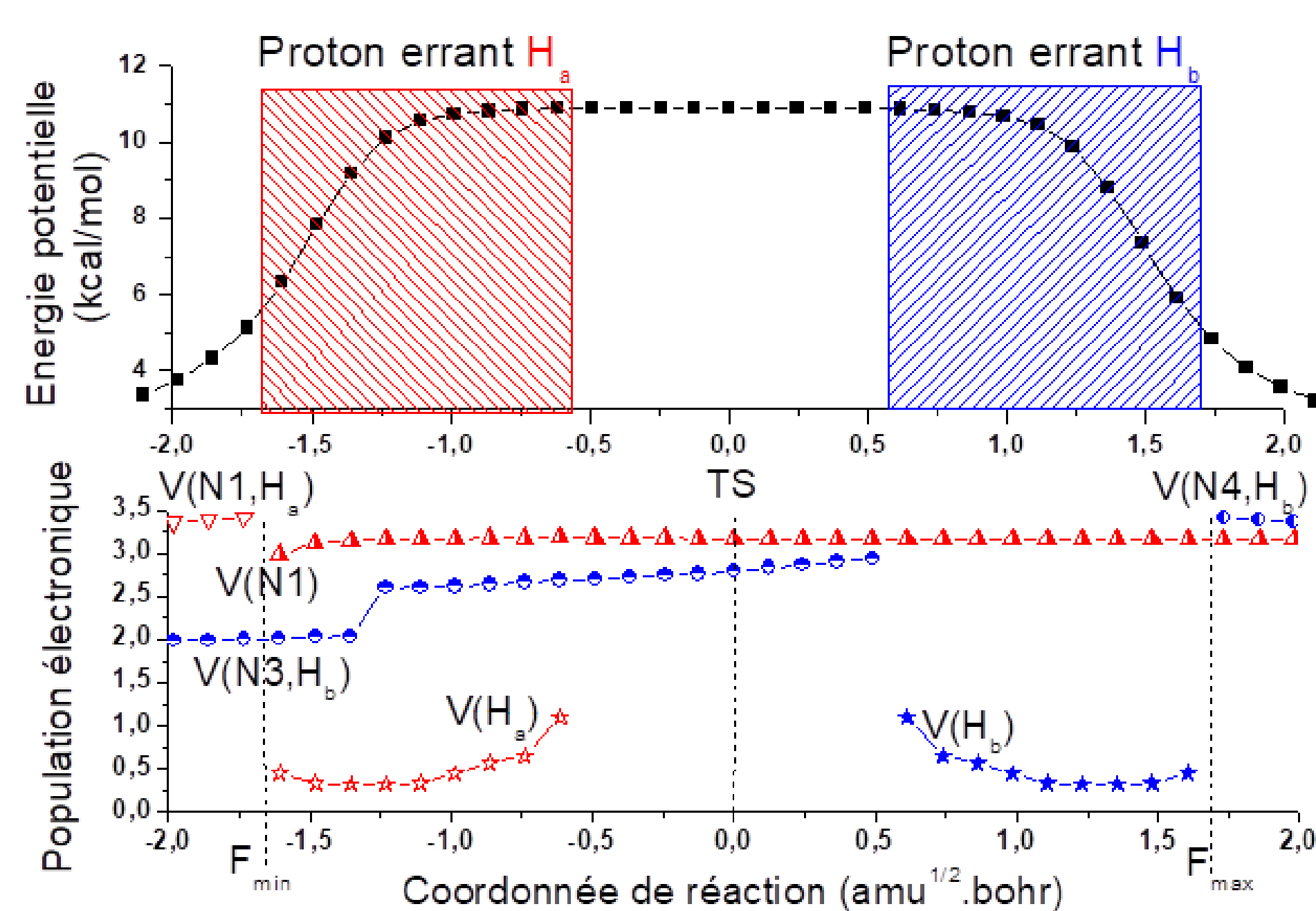


- ★ Analyse des composantes principales des structures de l'IRC



Les 2 protons sont transférés dans la région du TS

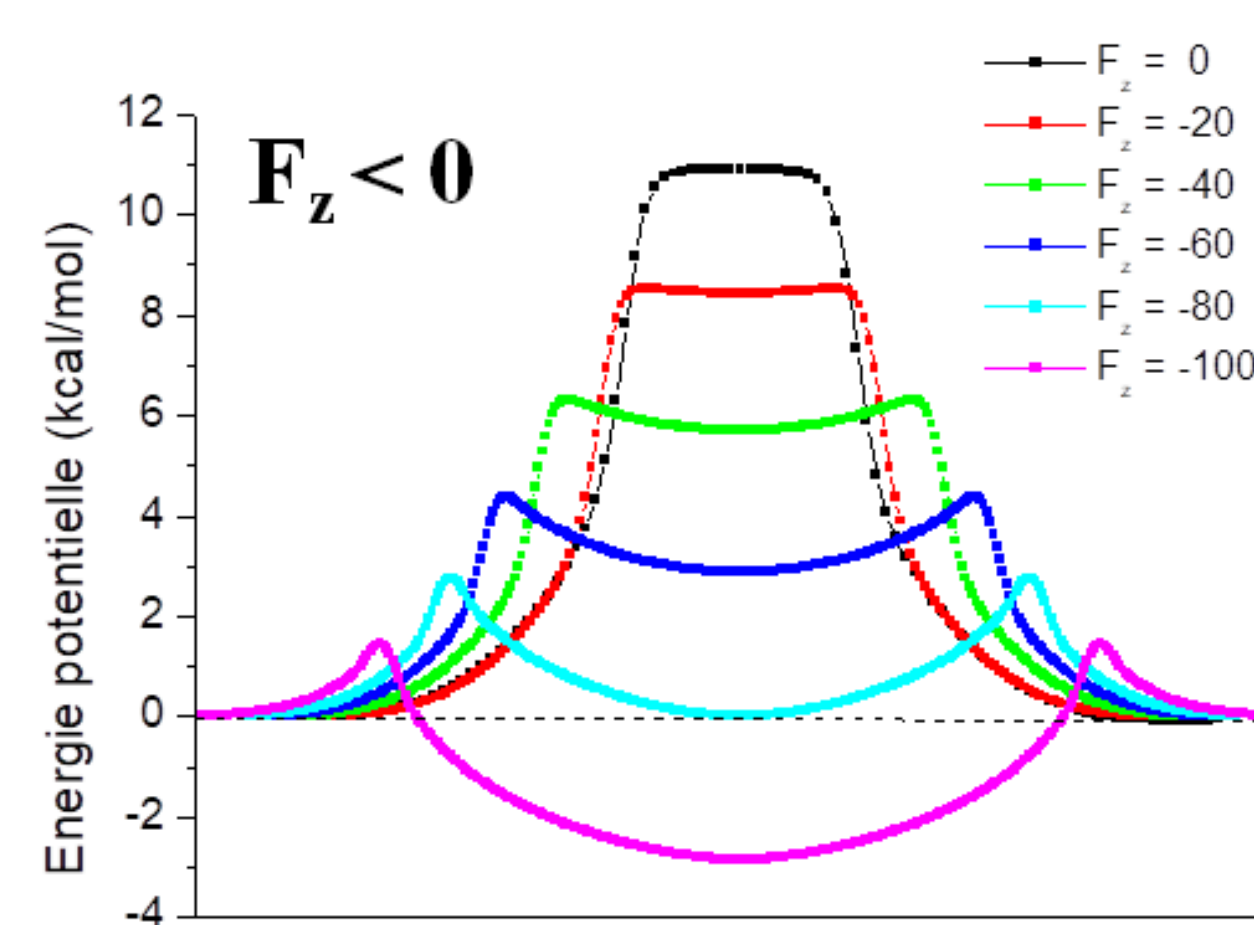
- ★ Analyse ELF le long du chemin de réaction



Transferts de proton aux bords du plateau \Rightarrow **Mécanisme concerté asynchrone**

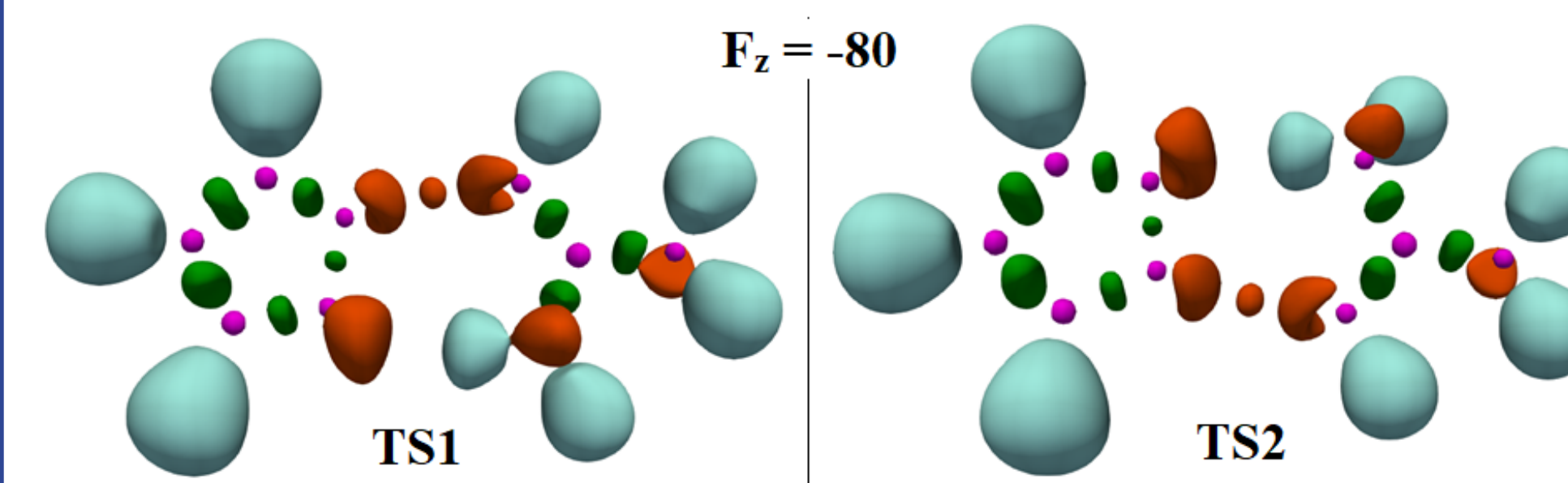
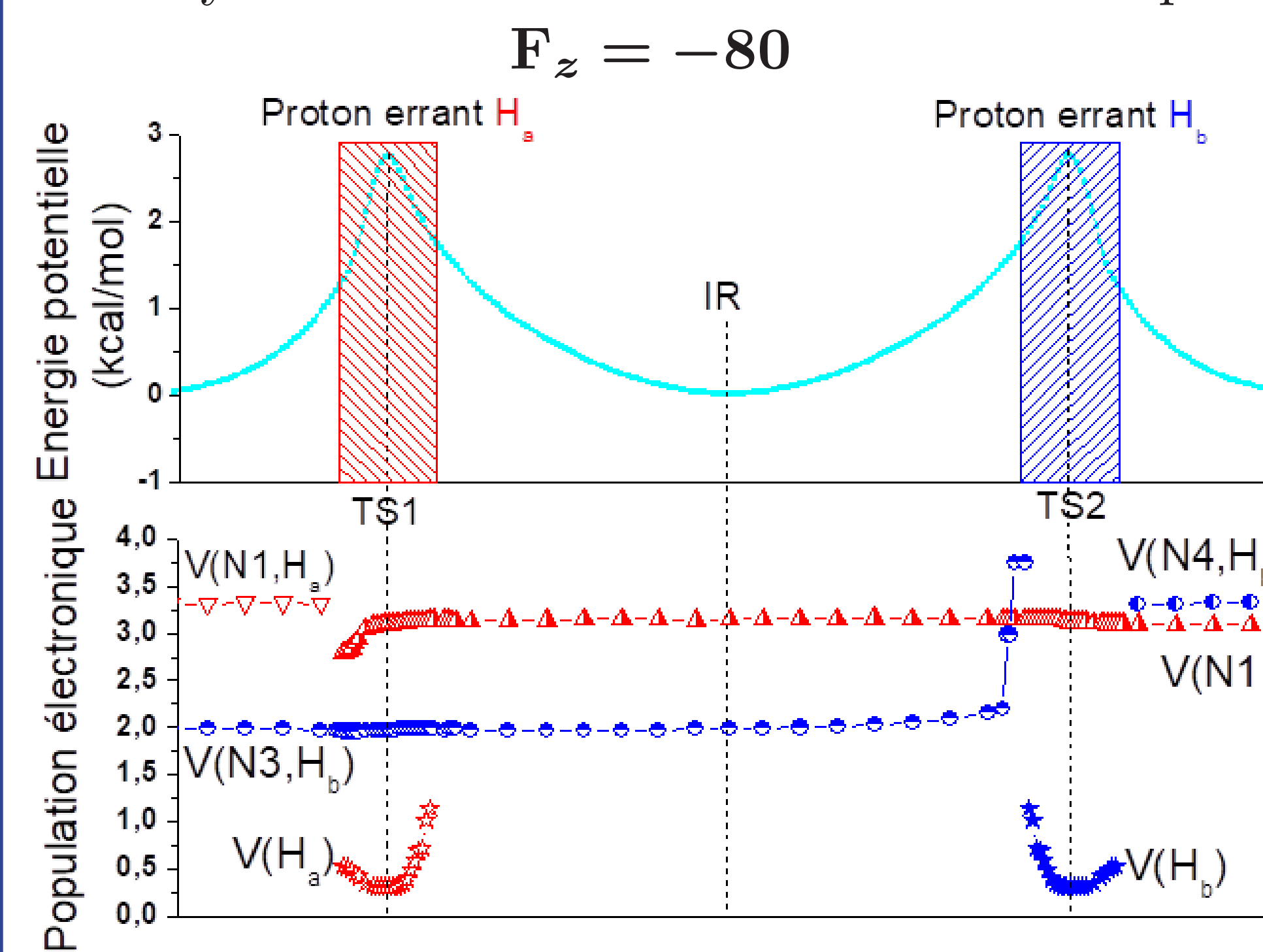
4. Effet du Champ Électrique Externe Orienté

- Profil d'énergie potentielle sous un champ électrique

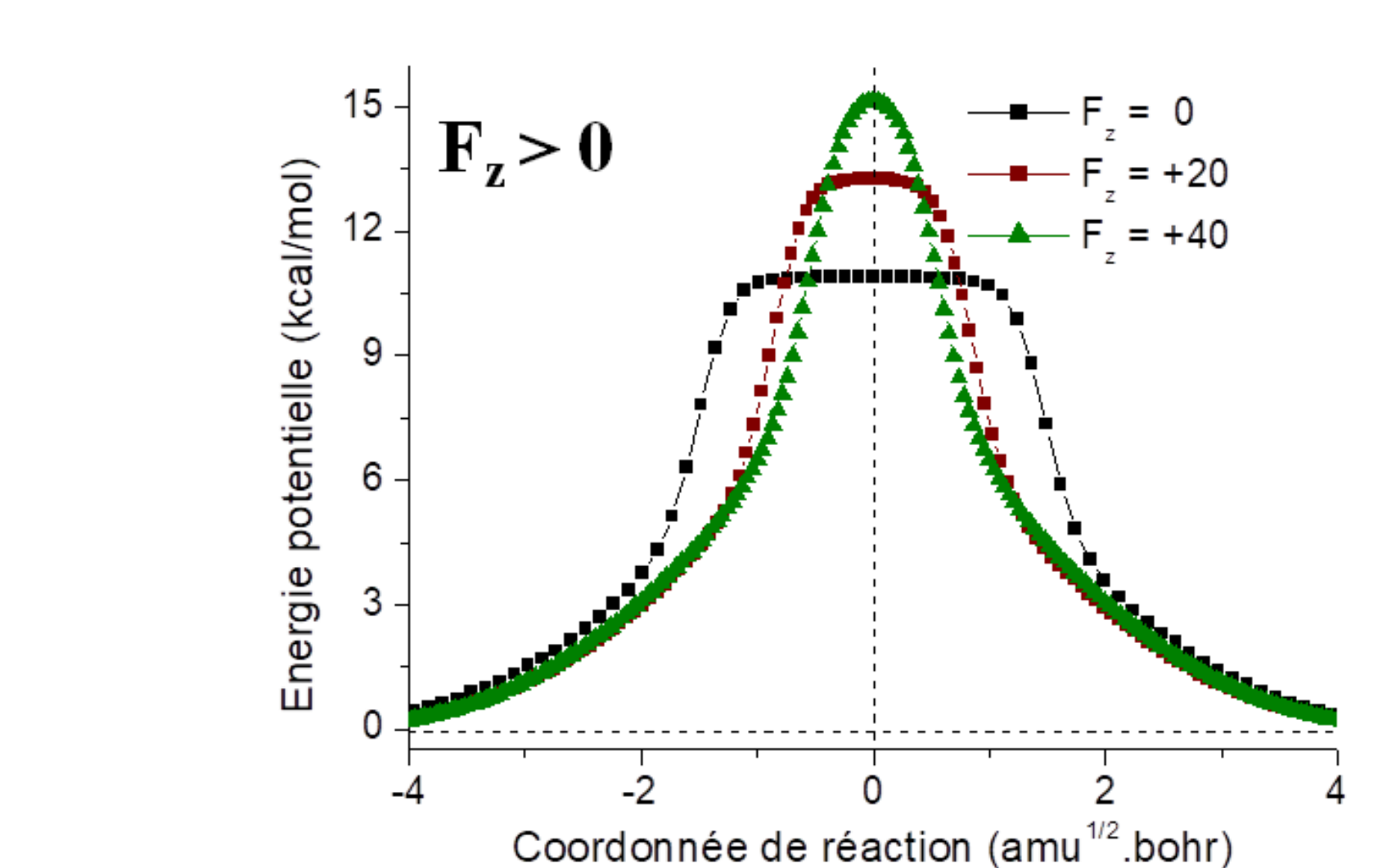


$F_z < -20 \Rightarrow$ Concerté \rightarrow **Par étapes**

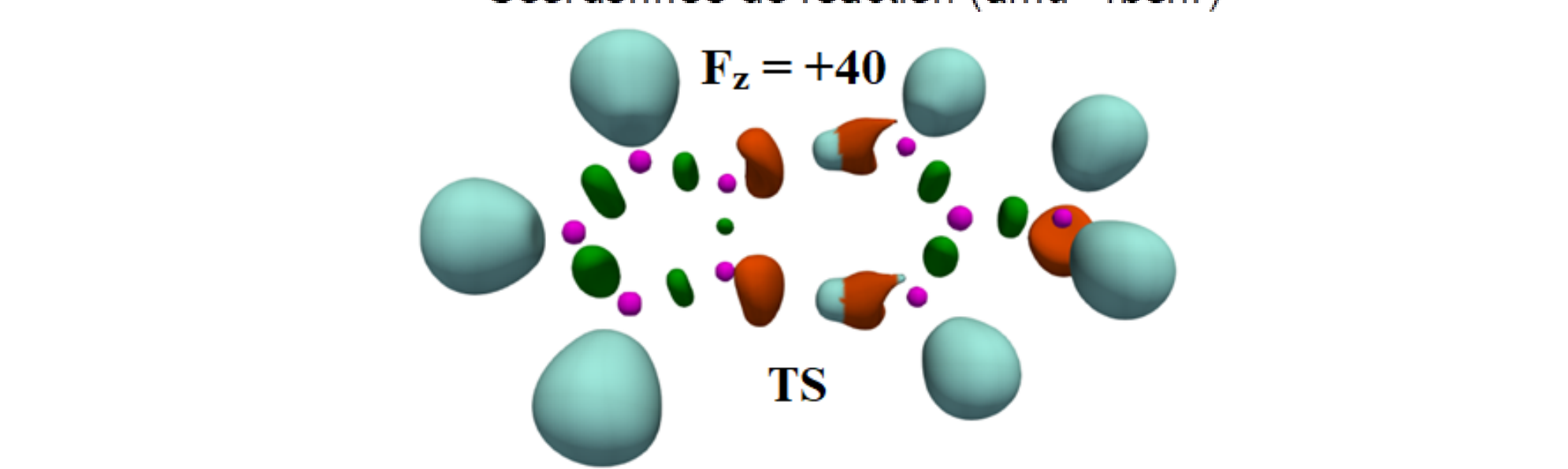
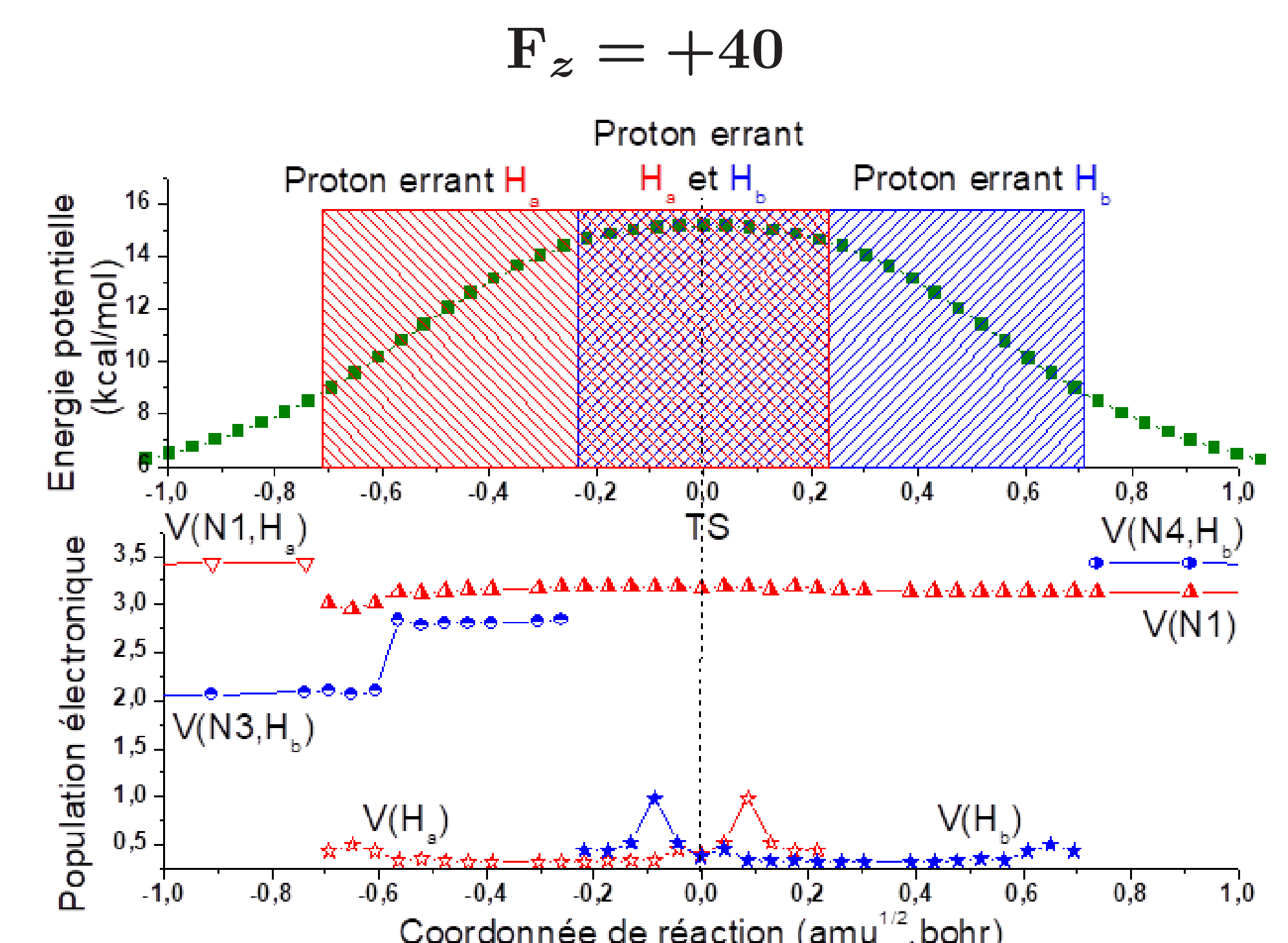
- ★ Analyse de l'évolution de la liaison chimique



$F_z < 0$, un unique proton est délocalisé à la fois



$F_z > 0 \nearrow \Rightarrow$ Largeur du plateau \searrow



$F_z = 40$, deux protons errants \Rightarrow **Synchrone**

5. Conclusions

Nous avons fourni une analyse détaillée de l'effet d'un OEEF sur un mécanisme atypique : la réaction plateau dans le complexe Pyrazole-Guanidine (**mécanisme concerté asynchrone**). Le champ électrique est un "smart reagent" qui nous permet de moduler la nature du mécanisme réactionnel pour transférer les protons **par étapes**, ou bien de manière **concertée synchrone**. Il s'agit d'un outil puissant pour analyser l'arrangement des processus primitifs dans les mécanismes concertés.

6. References

- [1] S. Shaik *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **2021**, 142(29):12551 – 12562
- [2] A. Geoffroy-Neveux *et al.*, J. Phys. Chem. A **2022**, 126(20):3057–3071
- [3] G. Rauhut *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2003**, 5(5):791 – 800