

# Interaction et Réactivité : intérêt d'une structure méso-informatique

Anne Milet

L.E.D.S.S. UMR 5616 CNRS-UJF

# Pourquoi une structure méso-informatique en chimie théorique?

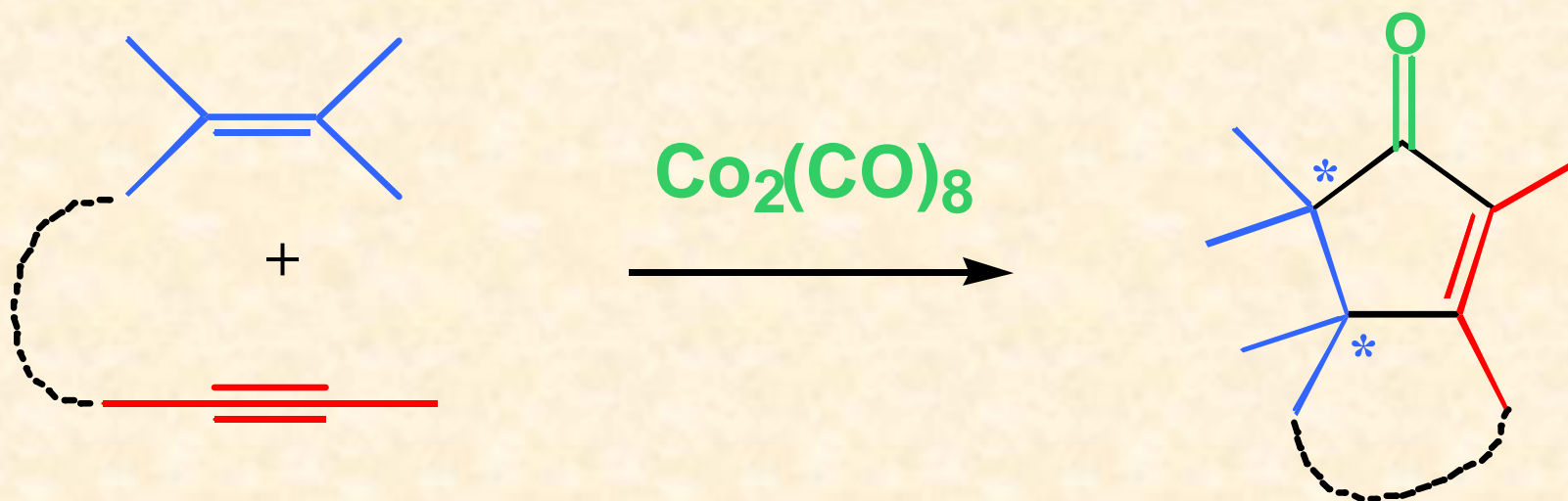
ë Mieux comprendre la Chimie : collaborations avec les expérimentateurs du laboratoire et du site.

- étude approfondie : réaction de Pauson-Khand
- étude plus ponctuelle : calculs de déplacements RMN
- début de collaboration ? : LEOPR

ë Mieux décrire la chimie :

- description des interactions : collaborations Strasbourg/Varsovie
- description des macromolécules : collaboration avec le CERMAV

# Intérêt de la Réaction de Pauson-Khand ?

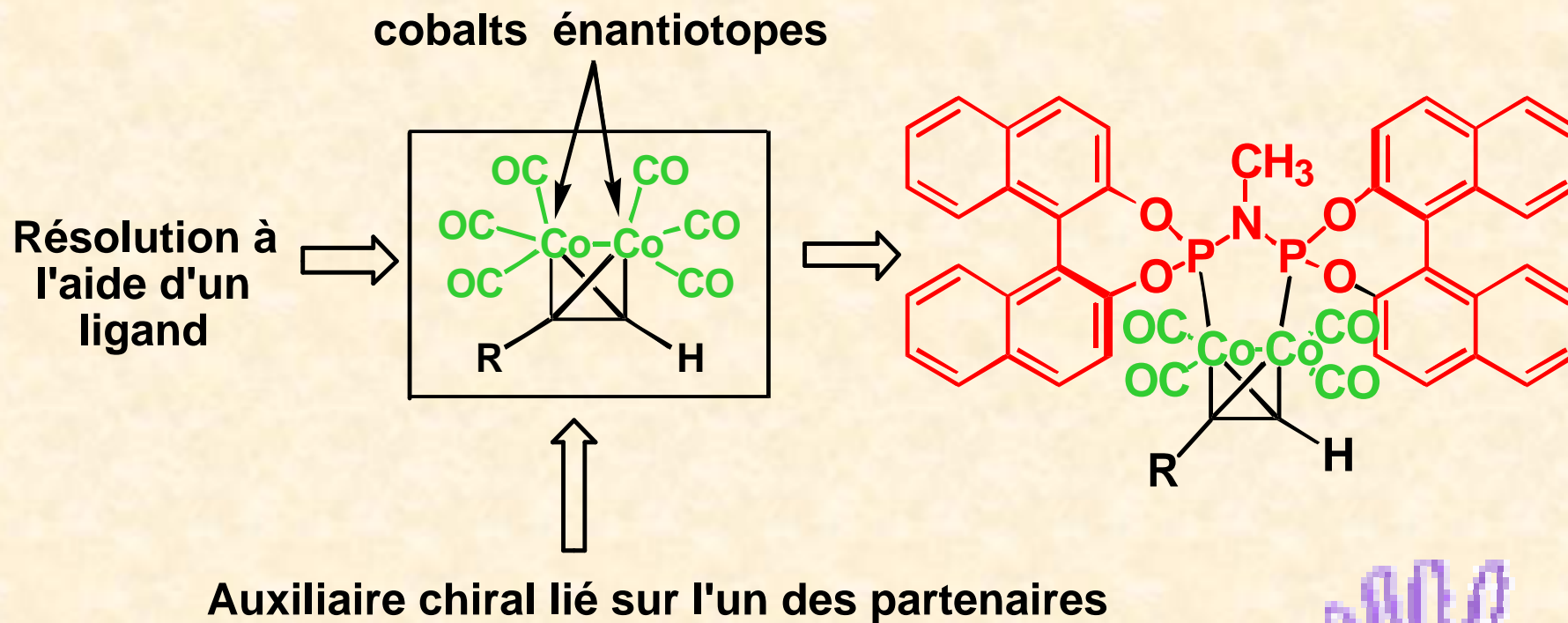


Cycloaddition **2+2+1**

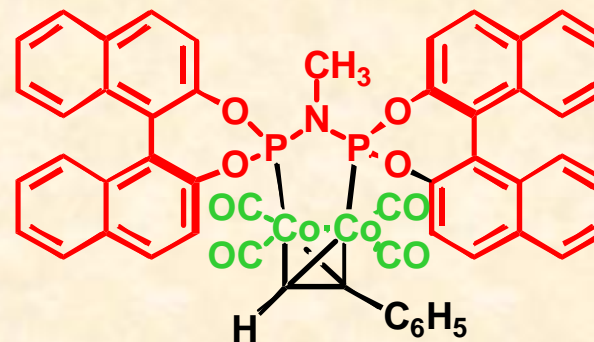
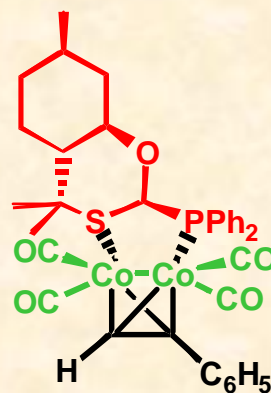
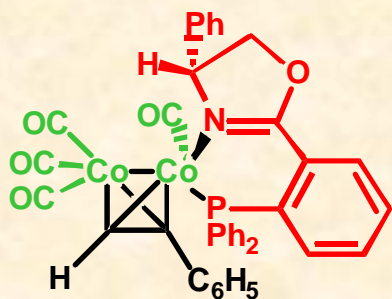
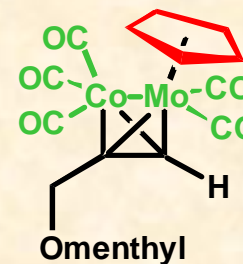
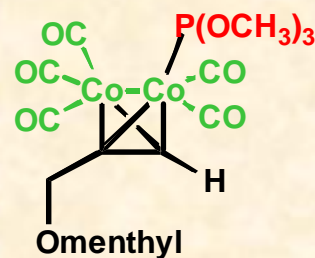
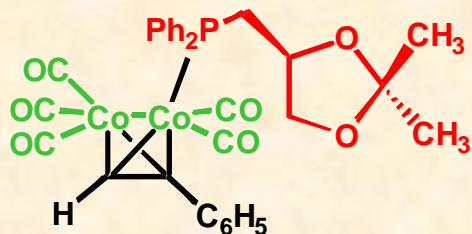
Equipe de synthèse de produits naturels du LEDSS



# Version asymétrique ?



# Quel ligand choisir ?



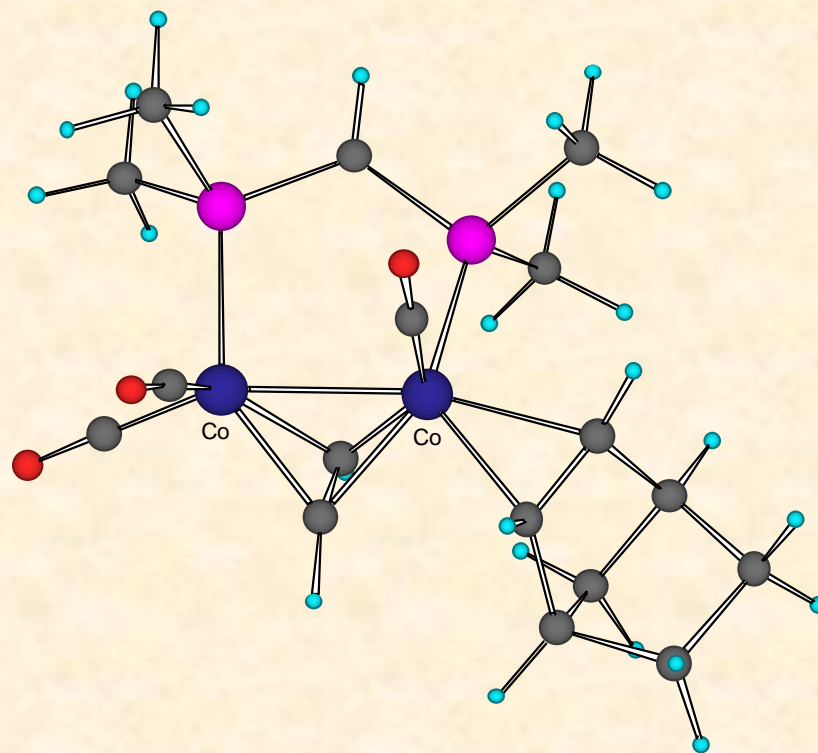
*8 Nécessité de Connaître le Mécanisme*

# Connaître le Mécanisme ?

- Chimie Théorique :
  - Présence d'un complexe bicobalt
  - Taille importante du complexe avec ligand phosphine.
  
- Méthodes Expérimentales :
  - Spectroscopie de Masse en collaboration avec le groupe du Prof. J-C. Tabet, Paris, France.

# Quelques Résultats ...

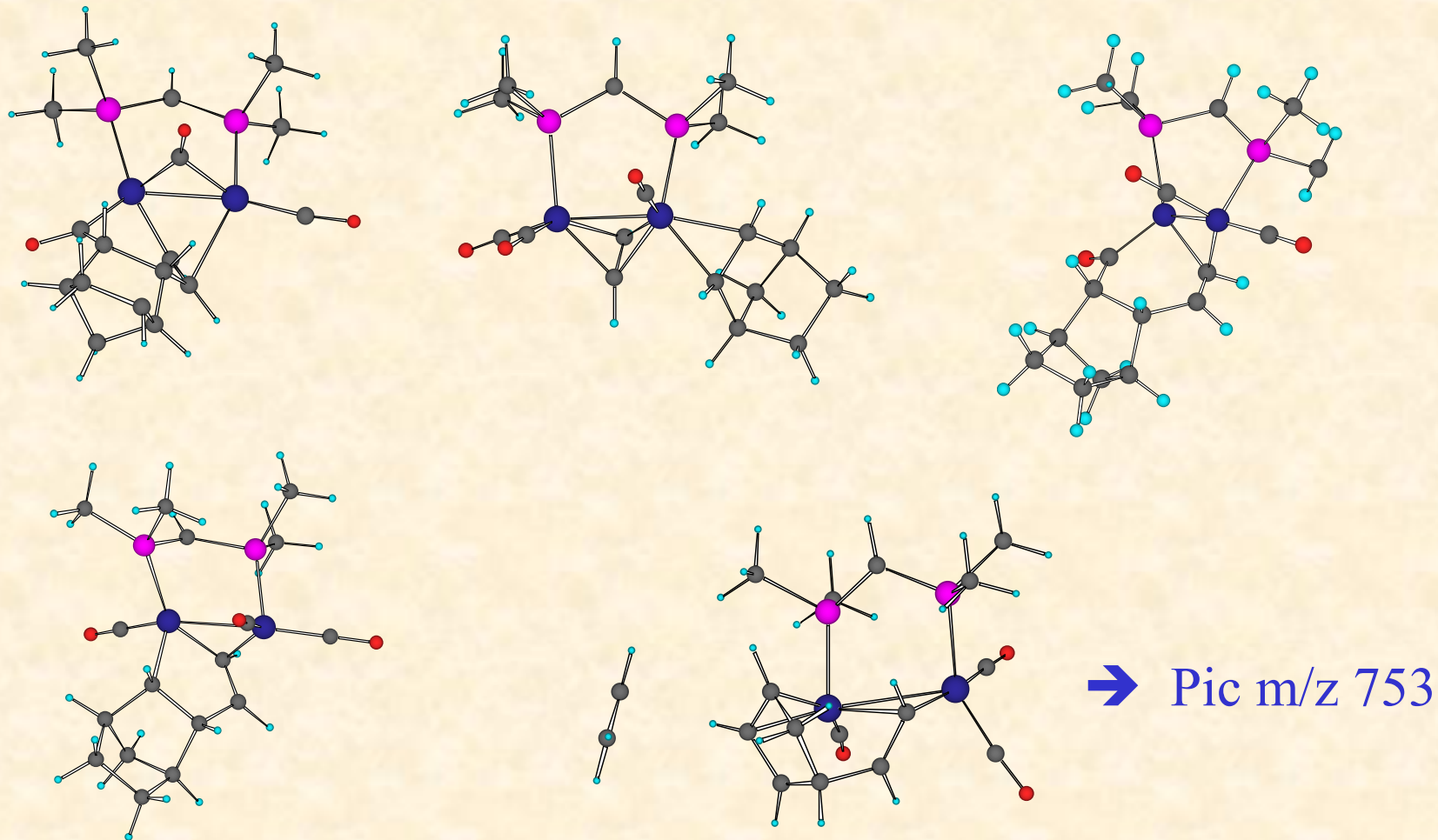
- En lien avec les expériences de spectroscopie de masse : le pic  $m/z$  781 modélisé.



550 fonctions de base  
1200 primitives  
230 électrons

Obtenus sur cecicibm1

# Et les autres possibilités pour le pic $m/z$ 781...





# Intérêt du CECIC ?

- Traiter des systèmes plus importants
- Optimisations longues
  - > 1mois
- Calculs de fréquence : IDRIS

# Molécules « reporter »

Equipe de Chimie Bioorganique

RMN $^1\text{H}$	$\Delta\delta(\text{ppm})$
H-1'	0.85
H-2'	2.25
H-6	0.95

Pourquoi ?



Question du 20 décembre 2002 ...

# Calculs de déplacements RMN : sensibilité à la structure

RMN $^1\text{H}$	exp. $\Delta\delta(\text{ppm})$	calc. $\Delta\delta(\text{ppm})$
H-1'	0.85	0.83
H-2'	2.25	2.75
H-6	0.95	0.74

# Comparaison de deux structures

Structure 1

Structure 2

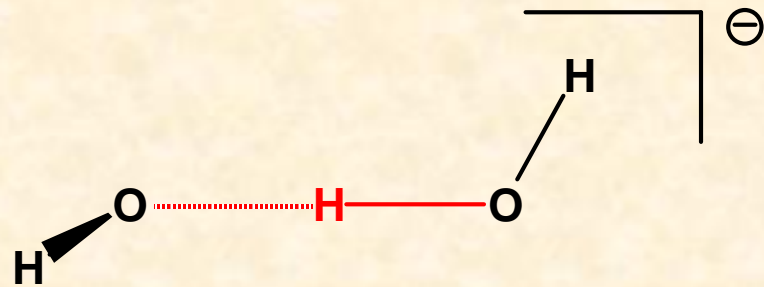
RMN $^1\text{H}$	exp. $\Delta\delta(\text{ppm})$	calc. $\Delta\delta(\text{ppm})$	$\Delta\delta(\text{ppm})$
H-1'	0.85	0.83	0.38
H-2'	2.25	2.75	0.32
H-6	0.95	0.74	0.15

# Intérêt du CECIC ?

- Traiter des systèmes d'intérêt chimique voire biochimique
- Système délicat : anionique, interactions faibles
- Réponse « rapide » liée aussi à une collaboration avec la modélisation moléculaire.

# Interactions

- Description de la corrélation électronique
- Utilisation de bases étendues
- Problème de la BSSE **au niveau de l'optimisation**
- Description de la polarisabilité



# Calcul de polarisabilités

$$\begin{aligned} E &\equiv E(F_\alpha, F_{\alpha\beta}, F_{\alpha\beta\gamma}, \dots) \\ &= E^0 - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} - \frac{1}{15} \Omega_{\alpha\beta\gamma} F_{\alpha\beta\gamma} + \dots \end{aligned}$$

Test de calcul des dérivés de façon analytique et numérique en fonction de la convergence des différentes fonctions d'onde: HF, MP2, CCSD(T) et des bases utilisées.

# Calcul de polarisabilités

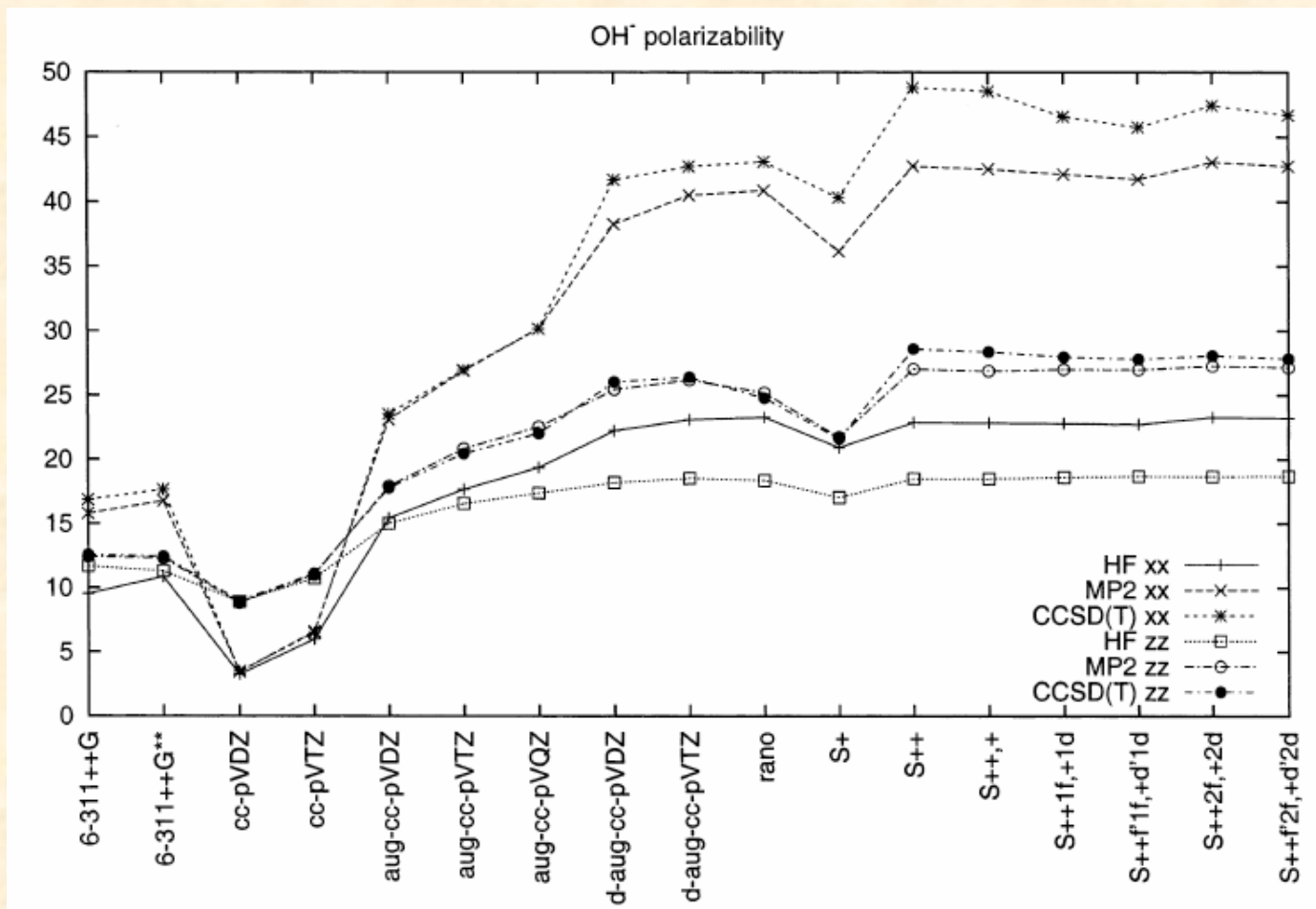


Figure 1. Static dipole polarizability components of OH<sup>-</sup> (in au, basis sets given in abscissa).





## Some problems with the accuracy in ab initio calculations of the static dipole polarizability components: example of the OH<sup>-</sup> ion<sup>☆</sup>

Gaétan Weck<sup>a</sup>, Anne Milet<sup>b,c</sup>, Robert Moszynski<sup>a,d</sup>, Elise Kochanski<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>*Laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7551 CNRS/ULP, Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, BP 296, F-67008 Strasbourg Cedex, France*

<sup>b</sup>*Laboratoire de Chimie Quantique, UMR 7551 CNRS/ULP, Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, BP 296, F-67008 Strasbourg Cedex, France*

<sup>c</sup>*Laboratoire d'Etudes Dynamiques et Structurales de la Sélectivité, LEDSS VII Chimie Théorique, 301 rue de la Chimie D.U., B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France.*

<sup>d</sup>*Department of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-293 Warsaw, Poland*

Received 21 January 2002; revised 26 February 2002; accepted 12 March 2002

### Acknowledgments

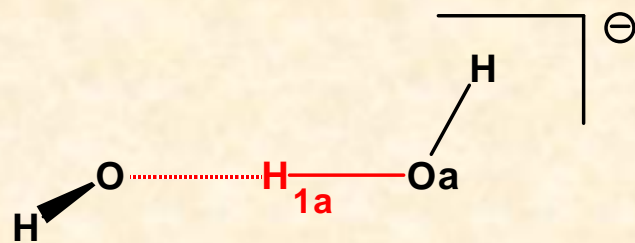
The calculations were performed in Strasbourg (on our laboratory work stations and at the Centre Universitaire Régional de Ressources Informatiques CURRI), at the University of Warsaw, in Grenoble at the CECIC (centre d'expérimentations pour le calcul intensif en chimie de Grenoble) and at the Centre IDRIS (Projects 980306 and 990306) of the CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique, Orsay, France). The CNRS, the University Louis Pasteur of Strasbourg, the University Joseph Fourier of Grenoble and the University of Warsaw are acknowledged for providing computer facilities. Two of us (R.M. and

# Comparaison avec l'expérience

$$E_{\text{corrected}}^{\text{CP}}(\text{AB}) = E_{\text{AB}}^{\alpha\cup\beta}(\text{AB}) + \left[ E_{\text{AB}}^{\alpha}(\text{A}) + E_{\text{AB}}^{\beta}(\text{B}) - E_{\text{AB}}^{\alpha\cup\beta}(\text{A}) - E_{\text{AB}}^{\alpha\cup\beta}(\text{B}) \right]$$

$\Delta H(298\text{K})$  exp.  
 $26.4 \pm 1 \text{ kcal/mol}$

	aug-cc-pVTZ	
$r(\text{O}-\text{H}_{1a})$	1.363	1.433
$r(\text{O}_a-\text{O})$	2.476	2.514
$r(\text{O}_a-\text{H}_{1a})$	1.113	1.082
$E_{\text{int}}^{\text{MP2}}$	-35.146	-32.635
$E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}$	-35.899	-32.801
$D_e$	-26.064	-26.171
$\Delta H(298 \text{ K})$	-26.064	-26.171



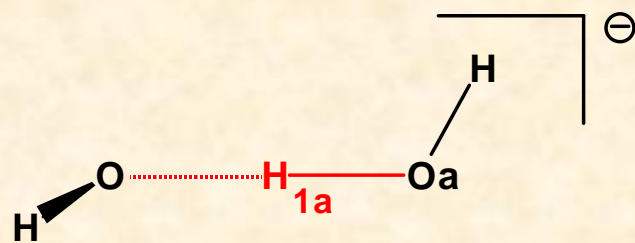
Distance en Å, énergie en kcal/mol



# Comparaison avec l'expérience

$$E_{\text{corrected}}^{\text{CP}}(\text{AB}) = E_{\text{AB}}^{\alpha\cup\beta}(\text{AB}) + \left[ E_{\text{AB}}^{\alpha}(\text{A}) + E_{\text{AB}}^{\beta}(\text{B}) - E_{\text{AB}}^{\alpha\cup\beta}(\text{A}) - E_{\text{AB}}^{\alpha\cup\beta}(\text{B}) \right]$$

		aug-cc-pVTZ	
$\Delta H(298\text{K})$ exp.	$r(\text{O}-\text{H}_{1a})$	1.363	1.433
$26.4 \pm 1 \text{ kcal/mol}$	$r(\text{O}-\text{O}_a)$	2.476	2.514
	$r(\text{H}_{1a}-\text{O}_a)$	1.113	1.082
	$E_{\text{int}}^{\text{MP2}}$	-35.146	-32.635
	$E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}$	-35.899	-32.801
	$\Delta H(298\text{K})$	-26.064	-26.171



Distance en Å, énergie en kcal/mol

## Role of Cancellation of Errors in Ab Initio Calculations: Structure and Energetics of the OH<sup>-</sup> (H<sub>2</sub>O) System and Electric Dipole Properties of the Subsystems

**Gaétan Weck**

*Laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7551 CNRS/ULP, Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, BP 296, F-67008 Strasbourg, Cedex, France*

**Anne Milet<sup>†</sup>**

*Laboratoire d'Etudes Dynamiques et Structurales de la Sélectivité, LEDSS Chimie Théorique, 301 rue de la Chimie D.U., B.P. 53, 38041 Grenoble, Cedex 9, France, and Laboratoire de Chimie Quantique, UMR 7551 CNRS/ULP, Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, BP 296, F-67008 Strasbourg Cedex, France.*

**Robert Moszynski**

*Laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7551 CNRS/ULP, Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, BP 296, F-67008 Strasbourg, Cedex, France, and Department of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-293 Warsaw, Poland*

**Elise Kochanski\***

*Laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7551 CNRS/ULP, Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, BP 296, F-67008 Strasbourg, Cedex, France*

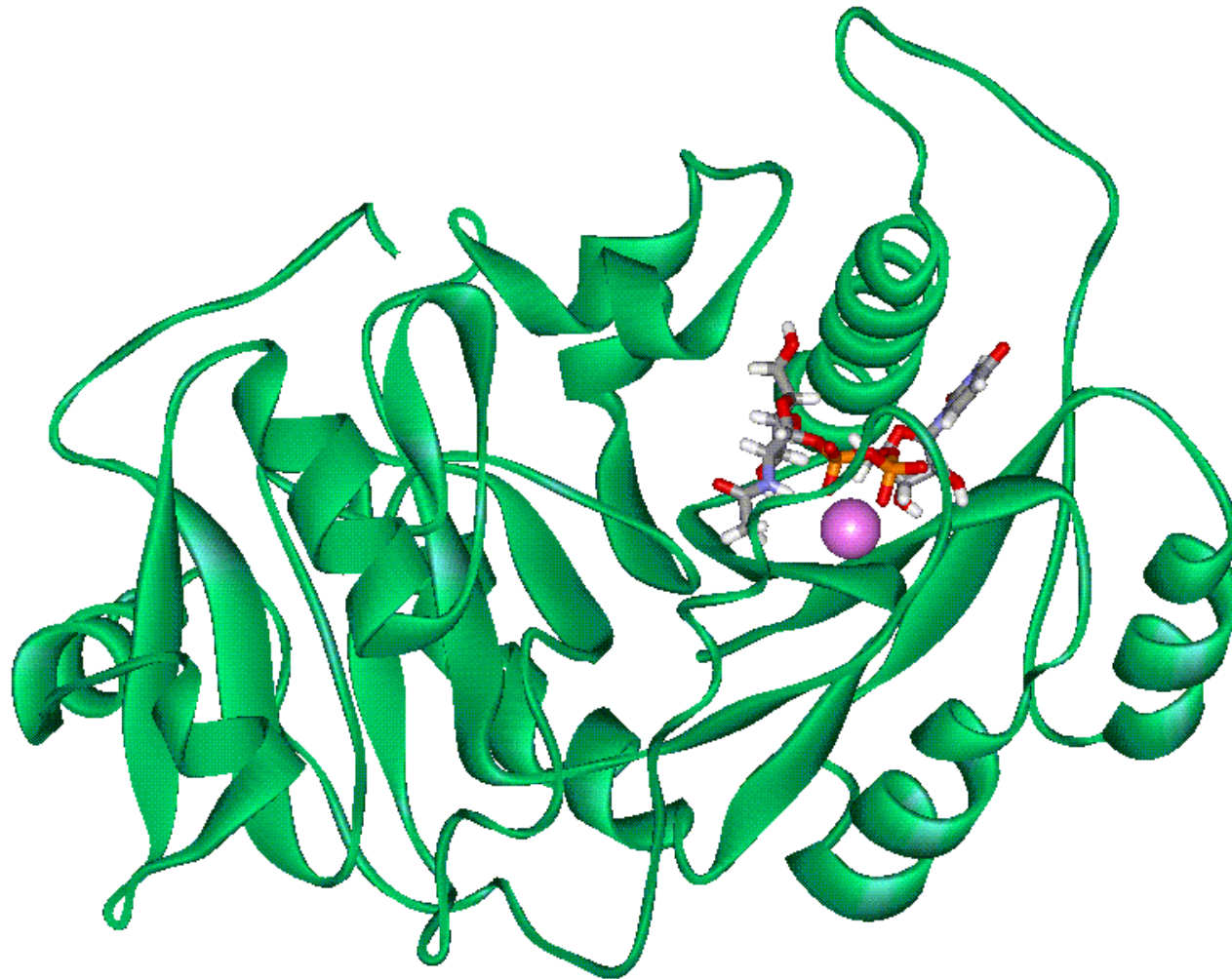
*Received: July 17, 2002; In Final Form: September 27, 2002*

**Acknowledgment.** The calculations were performed in Strasbourg (on our laboratory work stations and at the Centre Universitaire Régional de Ressources Informatiques CURRI), at the University of Warsaw, in Grenoble at the CECIC (center d'expérimentations pour le calcul intensif en chimie de Grenoble) and at the Centre IDRIS (Projects 980306 and 990306) of the CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique, Orsay, France). The CNRS, the University Louis Pasteur of Strasbourg, the Université Joseph Fourier of Grenoble, and the University of Warsaw are acknowledged for providing computer facilities.

# Besoins et Perspectives

- **Informatique :**
  - Nécessiter de machines puissantes en CPU
  - Mémoire importante
- **Chimie :**
  - Aller vers les méthodes mixtes, NWChem.
  - Collaborations entre les laboratoires de chimie du campus.

## Vers la chimie du vivant...



**Structure cristallographique d'une glycosyltransférase complexée avec le substrat donneur et un ion Mn<sup>2+</sup>**

CERMAV

# Remerciements

✎ Université Joseph Fourier Grenoble-I, CNRS

✎ Les centres de calcul nationaux :

- IDRIS
- CINES
- CIMENT et le CECIC



Tous les expérimentateurs



Le service informatique du LEDSS



Les laboratoires de Chimie Théorique de Strasbourg  
et de Varsovie