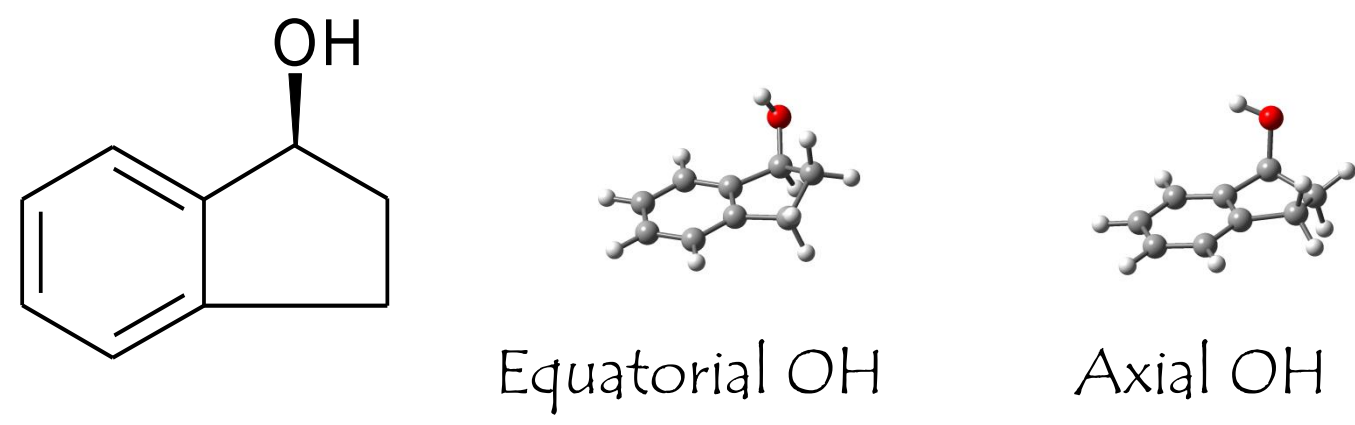


# Structure de biomolécules : complémentarité entre expériences et calculs

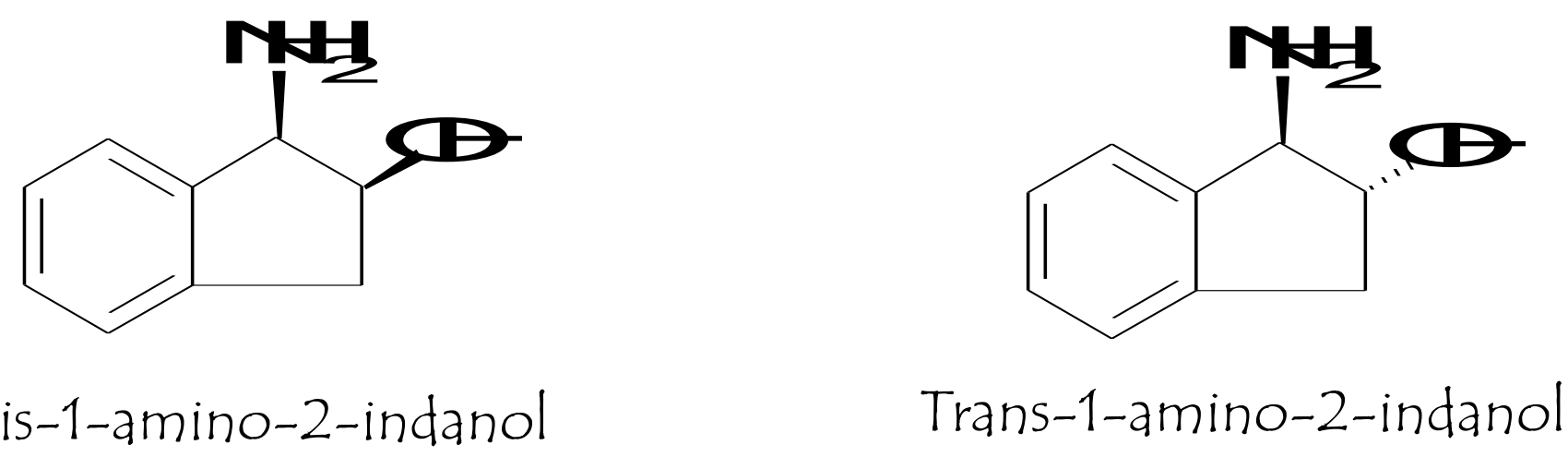
## Systèmes

Dérivés de l'indane et notamment les amino-indanols  
Influence des modes de grande amplitude sur le VCD

→ Première série d'étude sur le 1-indanol : dérivé chiral de l'indane le plus simple : 2 conformères en jet

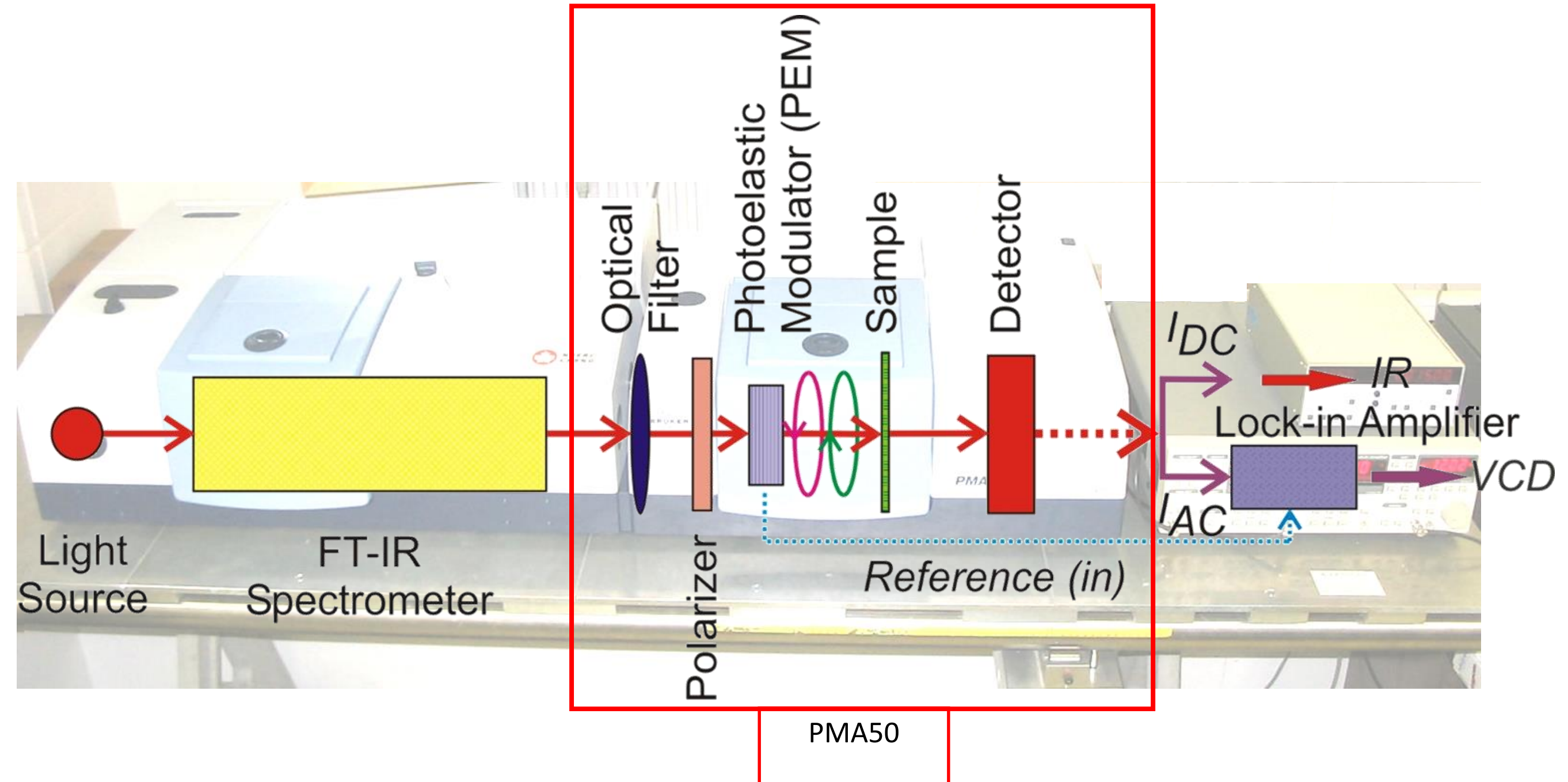


→ Systèmes déjà étudiés en jet supersonique à l'ISMO, dont on connaît les structures en phase gazeuse. Importance du mode d'inversion dans la spectroscopie



## Expérience et calculs

Un spectromètre à transformée de Fourier couplée à un module de dichroïsme circulaire vibrationnel

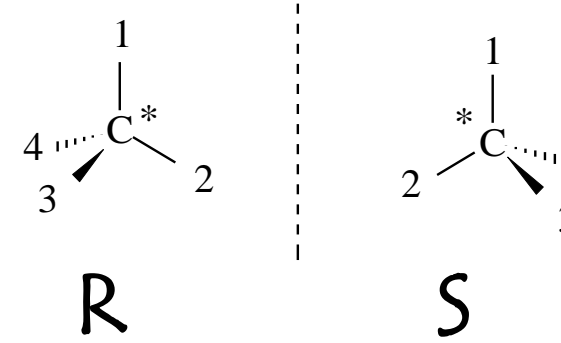


Exploration de la surface d'énergie potentielle avec maestro. On part d'un quarantaine de conformères que l'on optimise en b3lyp/6-31++G\*\* avec g09. Ce programme nous permet également de faire la simulation du spectre de VCD

## Chiralité et VCD

### Chiralité

Centre chiral :  
2 énantiomères

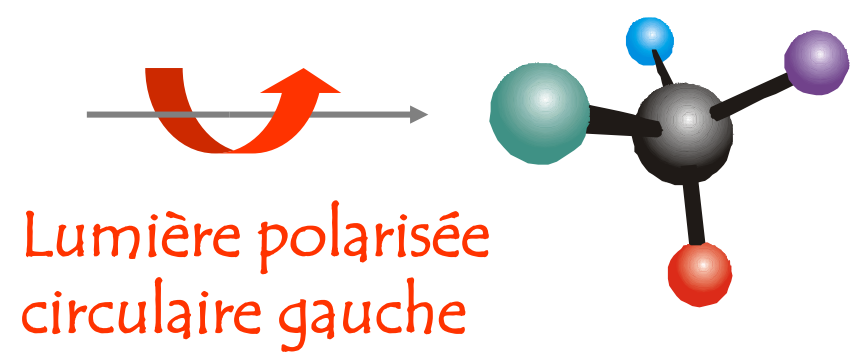


Importance?

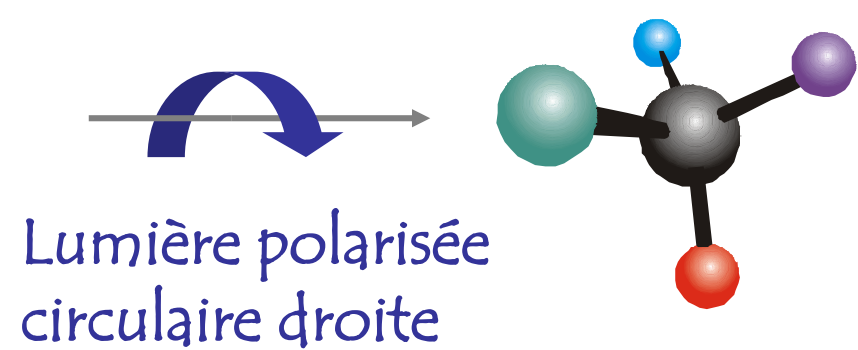
- Chimie du vivant
- Pharmaceutique

Propriétés physiques et chimiques identiques **sauf dans un environnement chiral**

Le Dichroïsme Vibrational Circulaire (VCD) = différence d'absorption d'une onde polarisée circulaire droite et gauche par une molécule chirale



⇒ Spectre de dichroïsme circulaire  
 $\Delta A = A_L - A_R$



Provient de la variation simultanée des moments de transition électrique  $\mu$  et magnétique  $m$ .

$$R_{01}^a = \frac{\hbar}{2i\omega_a} \left( \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_a} \right)_0 \cdot \left( \frac{\partial \bar{m}}{\partial Q_a} \right)_0$$

Effets très faibles. Limite de détection = qq  $10^{-6}$

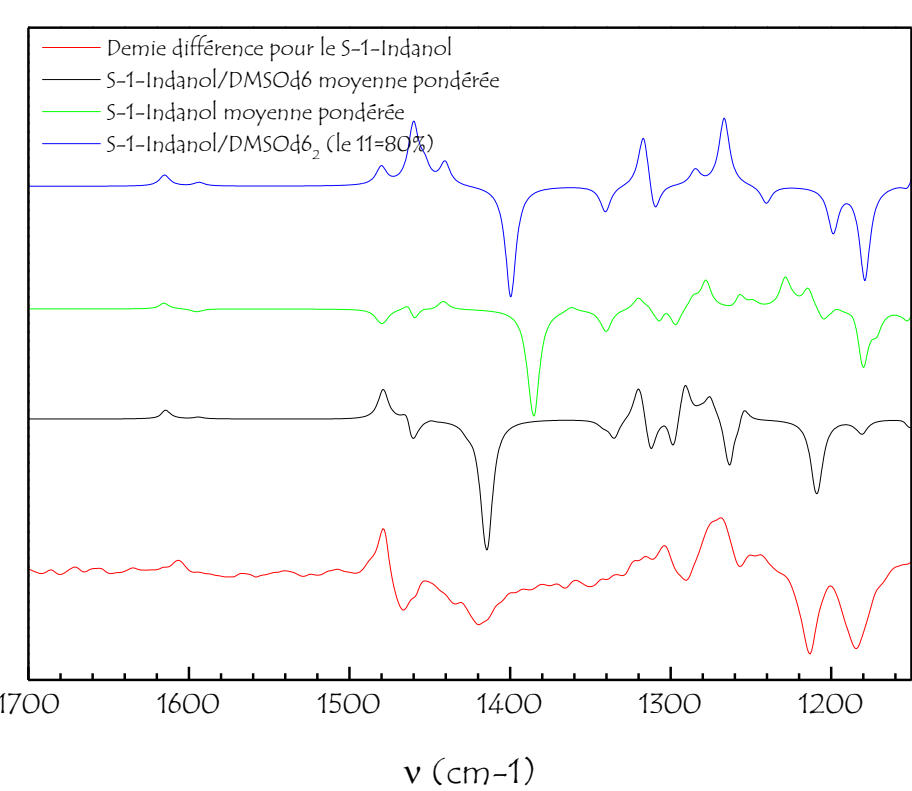
## Stratégie des calculs et résultats

Il a été montré par d'autres groupes qu'il est nécessaire de prendre en considération à la fois

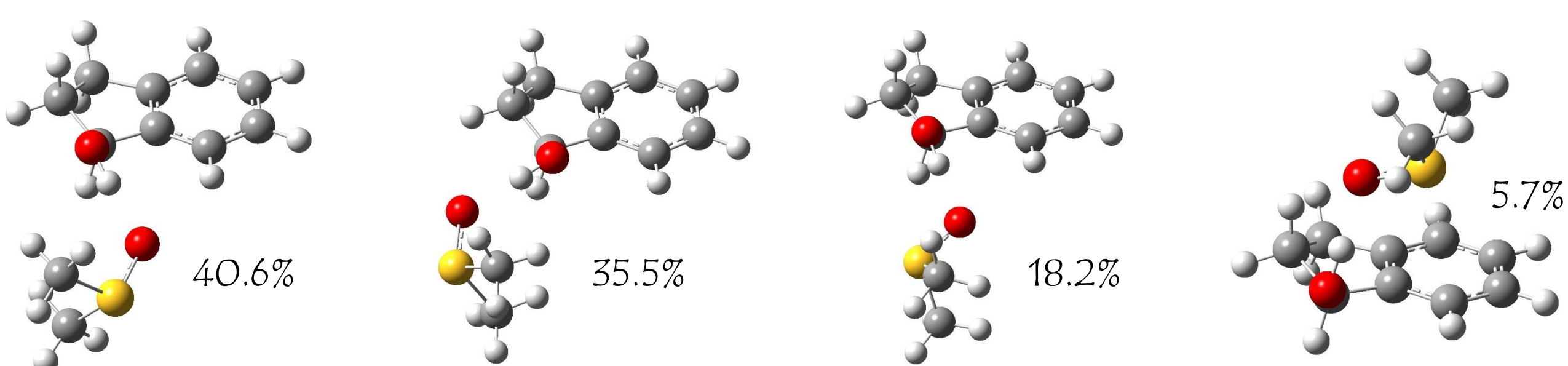
- La coexistence de différents conformères<sup>(1)</sup>
- La possibilité de complexation avec le solvant qui peut induire un éventuel transfert de chiralité au solvant<sup>(2)</sup>

Nous avons donc calculé les différents isomères de la molécule seule, puis du complexe 1-indanol/DMSO<sub>d6</sub> et enfin du complexe 1-indanol/(DMSO<sub>d6</sub>); tous avec pour solvant implicite le DMSO.

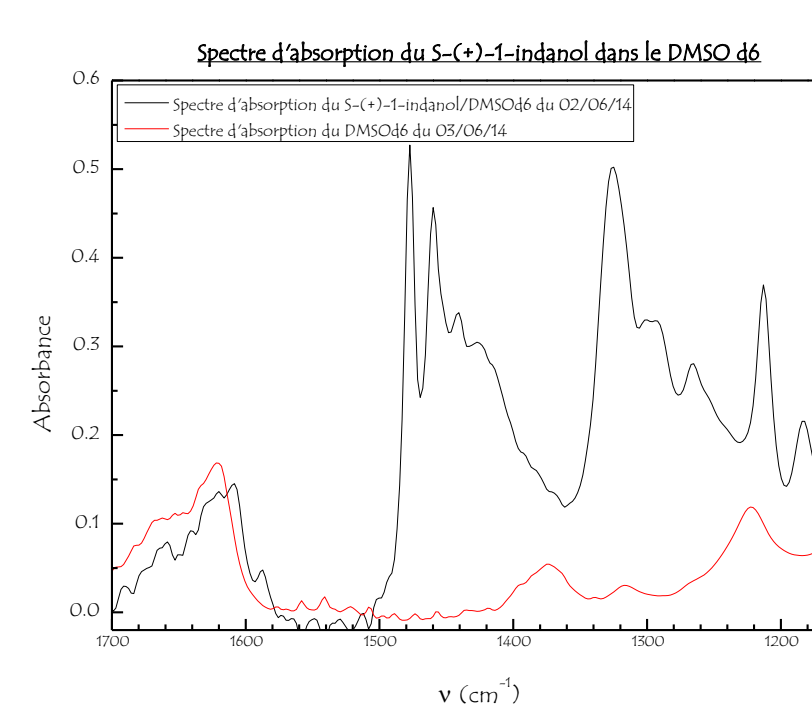
Dans chacun des cas, nous avons plusieurs isomères (en général 4) étant peuplés à plus de 5% à température ambiante. Les spectres théoriques sont donc des spectres pondérés sur les différents conformères



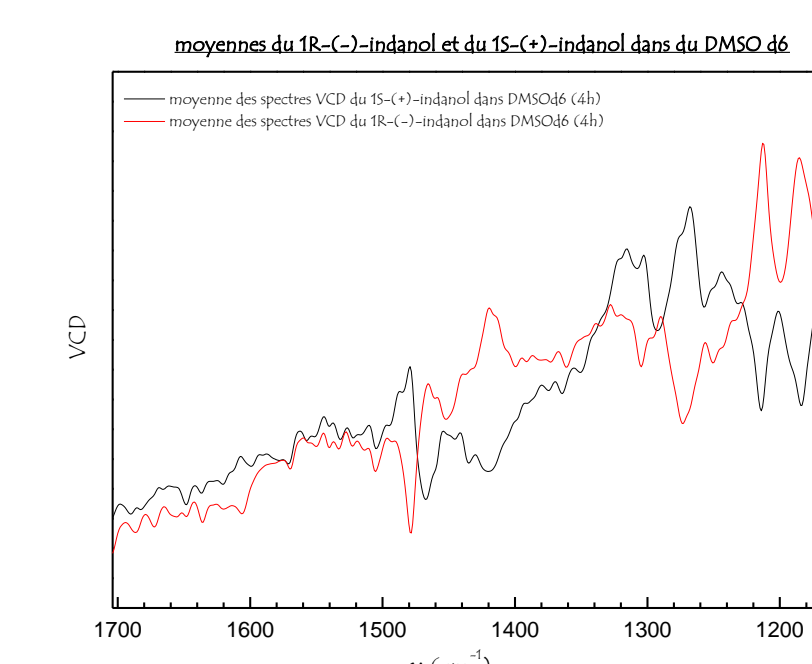
- Les résultats des spectres calculés sont présentés avec un facteur d'échelle de 0.98
- Le spectre du complexe 1-indanol/DMSO<sub>d6</sub> correspond le mieux au spectre expérimental.



## Le 1-Indanol



- Mis à part le 1-Indanol, les dérivés de l'indane ne sont pas solubles dans nombre des solvants que nous avons testés : CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, THF, Benzène... Le DMSO s'est avéré être le meilleur solvant sans être parfait.
- Pour éviter les vibrations des CH dans la zone de notre étude, nous avons utilisé le DMSO<sub>d6</sub>

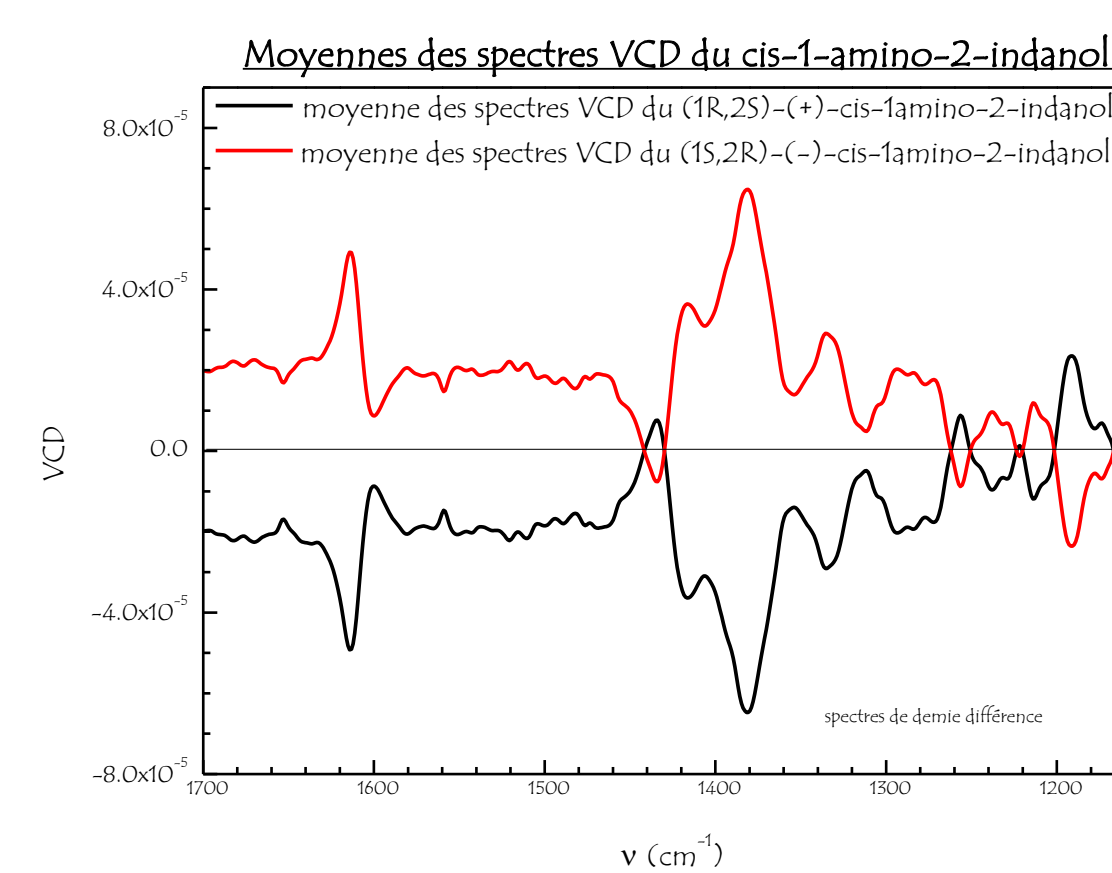


- Spectres bruts des deux énantiomères (fond non déduit, moyenne sur 4h).
- Les spectres sont bien l'inverse l'un de l'autre comme l'on s'y attend pour deux énantiomères qui absorbent de façon opposée la lumière circulaire droite et gauche

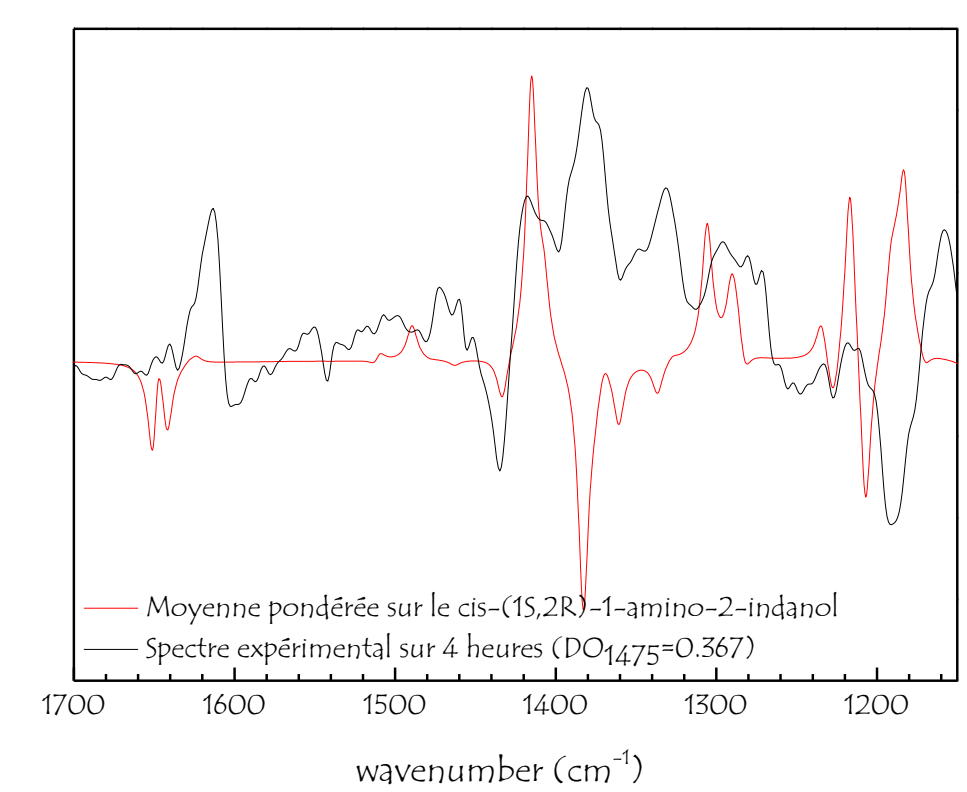
Nb : On présentera les spectres suivants comme la demie différence des spectres bruts afin d'éliminer le fond et minimiser le bruit

## Les aminoalcools : expériences

### Le cis-1-amino-2-indanol

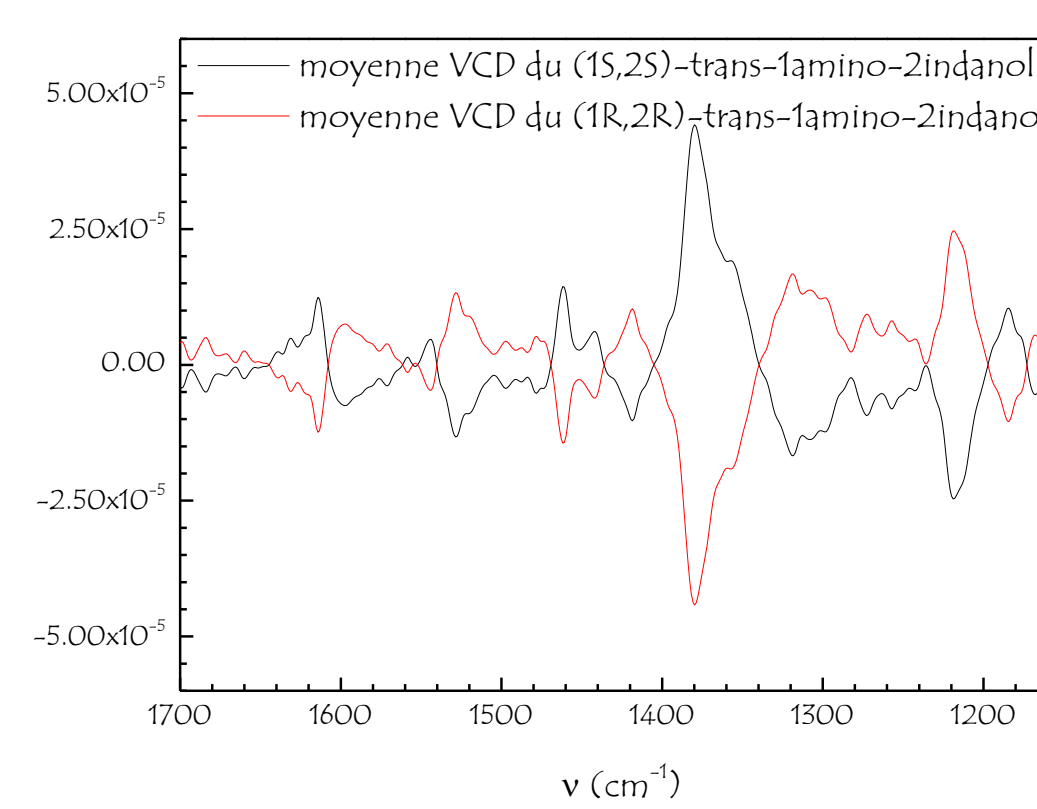


Beaux spectres expérimentaux malgré une faible DO



Pour l'instant on n'a que le spectre calculé pour la molécule isolée (en solvant implicite) et on voit que ça ne colle pas... **Poursuivre les calculs**

### Le trans-1-amino-2-indanol



Calculs à venir ....

## Conclusion

- Nécessité de bien décrire la solvataion
- Difficulté à bien décrire le mode d'inversion du cycle ⇒ Etude parallèle des molécules isolées et complexes en jet supersonique et de la solution