

MODELISATION EN CHIMIE

La méthode de Hückel simplifiée : TP Séance 2

Les questions posées ci-dessous sont associées à l'article de l'Actualité Chimique juin-juillet 2015 - n° 397-398 p23, « Lumières sur le vivant, Protéines fluorescentes et senseurs optogénétiques »

Par Fabienne Mérola, Hélène Pasquier et Marie Erard

I. Spectroscopie UV.

Les propriétés d'émission et d'absorption de la lumière visible par les chromophores de l'article sont associées à des transitions électroniques HOMO-LUMO.

1. Donner la formule associant l'énergie d'une transition électronique entre 2 niveaux à la longueur d'onde de la lumière émise ou absorbée associée.
2. A l'aide du logiciel Hulis, retrouver les tendances des couleurs émises ou absorbées. On ne cherchera pas dans cette question à retrouver exactement les valeurs des longueurs d'onde, mais plutôt un classement qualitatif. On se limitera à l'étude comparative des composés dénommés : Sirius, ECFP, mOrange et DsRed que l'on modélisera. Proposer une explication à la tendance observée pour les couleurs. Essayer d'interpréter les résultats obtenus pour Sirius et ECFP, en lien avec la structure de ces composés.
3. Proposer une explication au décalage vers le jaune pour l'émission de YFP.
4. Dans la figure 4a, retrouver l'évolution de la longueur d'onde maximale du spectre UV en fonction de la protonation ou de la déprotonation du chromophore des GFP à l'aide de Hulis. Comment expliquez-vous la tendance observée pour les λ_{\max} ? Pouvez-vous utiliser le spectre pour trouver la valeur de β ? Vous développerez votre réponse.
5. Est-ce que Hulis peut être utilisé pour traiter les variations des longueurs d'onde absorbées en fonction de la torsion ou de l'isomérisation Z et E ? Argumenter votre réponse avec des résultats issus de Hulis.

II. Réactivité : on se concentrera sur certaines parties des chromophores des GFP

1. Dans la molécule de phénol, on s'intéresse aux réactions de substitution électrophile aromatique. Retrouver les sites de stabilité préférentielle de la charge positive des différents intermédiaires de Wheland (trouver un moyen simple de les modéliser). En déduire, les sites préférentiels de substitution électrophile sur le phénol. Vous pouvez vous aider de l'énergie totale de chaque intermédiaire modèle.
2. A partir du schéma de la figure 2a, modéliser la réaction de cyclisation à l'aide de Hulis :
 - a. Trouver des fragments représentatifs des parties « réactives » de la molécule.
 - b. Caractériser les sites électrophiles et nucléophiles.
 - c. Expliquer la réaction par la théorie des orbitales frontières.