MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE - M2S2
Proposition de stage 2017-2018
Internship Proposal 2017-2018

Spécialité(s) / *Specialty(ies) :*

☒ Chimie Analytique, Physique, et Théorique */ Analytical, Physical and Theoretical Chemistry* :
☐ Chimie Moléculaire / *Molecular Chemistry* :
☐ Matériaux / *Materials:*
☐ Ingénierie Chimique / *Chemical Engineering:*

Laboratoire d'accueil / *Host Institution*

Intitulés / *Name* : LCT (Laboratoire de Chimie Théorique) et IPCM (Institut Parisien de Chimie Moléculaire)
Adresse / *Address* : LCT : Tour 12-13, 4e étage / IPCM : Tour 32-42, 5e étage
Directeur / *Director (legal representative) :* LCT : Olivier PARISEL / IPCM : Corinne AUBERT
Tél / *Tel* : LCT : 01 44 27 38 44 / IPCM : 01 44 27 35 85
E-mail : olivier.parisel@upmc.fr / corinne.aubert@upmc.fr

Equipe d'accueil / *Hosting Team :*

Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor :* Benoît BRAIDA (LCT) et Etienne DERAT (IPCM)
Fonction / *Position :* Maîtres de conférences
Tél / *Tel* : Benoît BRAIDA : 01 44 27 96 57 / Etienne DERAT : 01 44 27 38 50
E-mail : benoit.braida@upmc.fr / etienne.derat@upmc.fr

Période de stage / *Internship period* : 5 mois à partir du 22 Janvier 2018

Sujet : Etude théorique de l'activation de H2 par les paires de Lewis frustrées

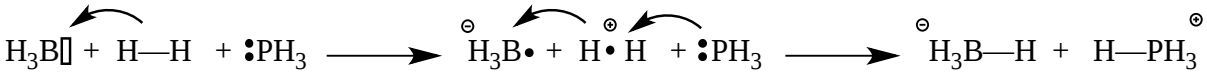
L'activation de petites molécules (H_2, CH_4, N_2, CO_2…) constitue un sujet majeur de recherche en chimie moléculaire à l'heure actuelle en raison des implications écologiques.[1,2,3] Dans ce domaine, l'une des voies prometteuses consiste à utiliser les

1 D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, *64*, 3129–3136.
2 D. W. Stephan, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2008**, *6*, 1535–1539.
3 M. Devillard, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Angew Chem Int Edit* **2014**, *54*, 730–732.

paires de Lewis dites frustrées (FLP), en raison de leur incapacité à former un adduit. Il a été démontré expérimentalement que ces FLP sont capables de dissocier H_2.[4,5]

Cette thématique a été explorée par diverses méthodes de la chimie quantique. Il a par exemple été proposé que les effets de coopérativité entre les deux partenaires sont importants pour expliquer la réactivité.[6] Diverses méthodes de décomposition ont été appliqué à ce type de système afin de déterminer les facteurs-clés de la réactivité.[7] Il a aussi été montré récemment que les effets de solvant sont importants pour rationaliser le mécanisme.[8] Un transfert mono-électronique entre les deux partenaires FLP a aussi été mis en évidence expérimentalement dans certains cas.[9] Mais le débat principal se situe autour des raisons intrinsèques expliquant la facilité d'activation de H_2 :[10] s'agit-il d'un effet de polarisation induit par la frustration ou d'un transfert d'électrons concerté ?

Nous nous proposons au cours de ce stage de répondre à cette question, en utilisant en particulier une méthode de chimie quantique importante mais bien maitrisée par peu de chercheurs de par la monde : la théorie Valence Bond (VB). Dans cette théorie, une fonction d'onde est exprimée en bases d'orbitales localisées, ce qui permet une correspondance directe entre chaque terme de la fonction d'onde, et les structures de Lewis du chimiste. Les fonctions d'onde VB sont ainsi directement interprétables .



Des calculs VB préliminaires sur des systèmes modèles semblent indiquer que l'activation de H_2 procède par un transfert d'un électron de H_2 vers la base de Lewis, formant en intermédiaire l'ion moléculaire H_2^+ particulièrement stable, avant qu'un second transfert d'électron n'ait lieu depuis la base de Lewis (cf schéma mécanistique proposé ci-dessus).

L'objet du stage serait dans un premier temps de confirmer cette hypothèse sur les systèmes réalistes étudiés expérimentalement (portant des substituants à la place des hydrogènes) et en présence dans le calcul d'un solvant modélisé, puis d'étudier de façon plus fine le mécanisme à travers la construction de « diagrammes Valence Bond » afin de proposer une rationalisation la plus avancée possible de la réactivité de ces molécules. Enfin, si le temps le permet, nous pourrons étudier la possibilité d'un mécanisme d'esprit similaire pour l'activation cette fois de la liaison X_2 d'un dihalogène (X=F, Cl, Br, I).

---

4 G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.

5 V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew Chem Int Ed Engl* **2008**, *47*, 6001–6003.

6 C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9111–9118.

7 G. Skara, B. Pinter, J. Top, P. Geerlings, F. De Proft, F. De Vleeschouwer, *Chem-Eur J* **2015**, *21*, 5510–5519.

8 M. Pu, T. Privalov, *Chem-Eur J* **2015**, *21*, 17708–17720.

9 L. L. Liu, L. L. Cao, Y. Shao, G. Ménard, D. W. Stephan, *Chem* **2017**, *3*, 259–267.

10 T. A. Rokob, I. Bakó, A. Stirling, A. Hamza, I. Pápai, *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 4425–4437.