

**Laboratoire d'accueil / Host Institution**

Intitulés / Name : Laboratoire de Chimie Théorique

Adresse / Address : 4, place Jussieu 75005 Paris

Directeur / Director (legal representative) : Jean-Philip Piquemal

**Equipe d'accueil / Hosting Team :**

Adresse / Address :

Responsable équipe / Team leader : Julia Contreras-Garcia

Responsable du stage (encadrant) / Direct Supervisor : Julien Pilmé

Fonction / Position : Mdc HDR

Tél / Tel : 0144279659

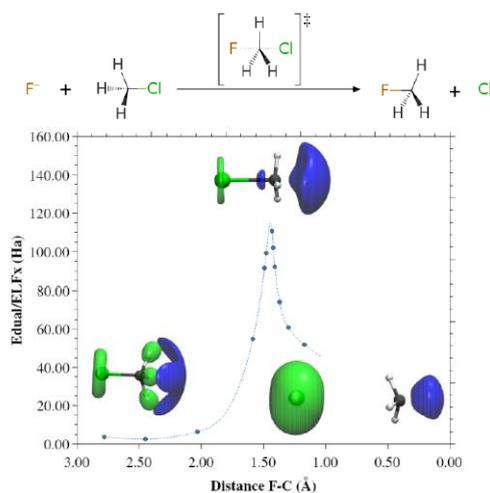
E-mail : [julien.pilme@sorbonne-universite.fr](mailto:julien.pilme@sorbonne-universite.fr)

**Titre du Projet: Description et prédiction de la réactivité chimique par l'utilisation d'un modèle d'interaction entre domaines topologiques.**

**Projet scientifique (1 page maximum) / Scientific Project (maximum 1 page):**

1. **Description du projet.** L'objectif du stage est de tester et d'améliorer un nouveau modèle d'interaction destiné à décrire et prédire la réactivité chimique. La chimie théorique est utilisée depuis un demi-siècle pour l'étude des mécanismes complexes selon un processus qui consiste à identifier les principaux intermédiaires et les états de transition conduisant des réactifs aux produits. L'étude de la réactivité en DFT est donc difficile pour des molécules complexes possédant de nombreuses conformations et/ou de nombreux sites réactifs qui introduisent des états de transition parasites et qui ralentissent la recherche des voies majoritaires. Le stage s'inscrit dans une approche originale visant à prédire le mécanisme réactionnel – avec un faible coût de calcul - en utilisant une méthodologie modèle issue du couplage entre les approches topologiques de la liaison chimique [1,2] et la DFT conceptuelle [3]. Ces travaux ont déjà donné lieu à deux publications dans le cadre d'une thèse récemment soutenue. [4,5] L'idée du modèle est d'évaluer de manière approchée la stabilisation due au transfert de charge intermoléculaire par le calcul des interactions entre les domaines topologiques associés aux différents sites réactifs (nucléophile vs. électrophile), le but étant de déterminer les chemins de réactions privilégiés (barrière, état de transition) en amont, au début du processus réactionnel et jusqu'à l'état de transition (Figure 1).

**Figure 1.** Exemple de l'évolution de l'énergie de stabilisation due au transfert de charge intermoléculaire entre les sites nucléophiles (vert) et électrophiles (bleu) des réactifs au cours d'une réaction  $S_N2$ .



**Résultats Attendus.** Il y a plusieurs attendus possibles

pour ce stage. D'une part, l'applicabilité de ce modèle nécessite d'être largement étendue et testée pour divers types d'interactions et processus réactifs mais d'autre part, la méthodologie nécessite d'être améliorée car elle présente plusieurs limitations qui ont été identifiées. Le choix précis des objectifs sera donc réalisé après l'entretien du candidat(e) parmi les deux attendus suivants :

A) Attendus méthodologiques. Amélioration du modèle d'interaction et nouvelles implémentations en Fortran/Python. Actuellement, seules les interactions coulombiennes sont considérées. Il s'agira dans un premier temps d'automatiser et d'améliorer le processus de calcul des décompositions d'énergies dans le cadre de la méthode quantique des atomes en interactions (IQA) et de réaliser des tests pour déterminer l'effet des termes d'échange/corrélation et de déformation par l'étude de plusieurs chemins qui seront sélectionnés en chimie organique ( $S_N2$ , Diels-Alder...) et/ou en chimie organométallique (oxidative addition, reductive elimination, ...). Plusieurs modèles tests d'interactions destinés à améliorer le modèle prédictif existant seront implémentés et évalués notamment en incluant un potentiel répulsif paramétrisé pour prendre en compte la déformation intramoléculaire des réactifs (polarisation) lors de leur approche.

B) Attendus applicatifs. Tester la méthodologie existante pour prédire la réactivité de systèmes impliquant une liaison dative/de coordination. L'importance de prédire la réactivité de systèmes donneur/accepteur est cruciale car ces interactions sont très courantes et fondamentales en catalyse et pour de nombreux systèmes d'intérêts biologiques impliquant, par exemple, des interactions entre un métal de transition et ses ligands. Il s'agira de déterminer si la méthodologie est capable de prédire la structure et la réactivité de tels complexes y compris pour le cas d'interactions peu usuelles comme celles impliquées dans le système  $Ti_3(CO)_3$ . [6]

**2. Techniques ou méthodes utilisées.** L'étudiant utilisera des programmes standards de la chimie quantique (GAUSSIAN, QCHEM) pour réaliser des calculs ab initio et de fonctionnelle de la densité (DFT). Pour la partie développement, le stage permettra à l'étudiant(e) de s'initier ou de renforcer ses techniques d'implémentations dans des programmes de calcul scientifique développés au laboratoire (langage Fortran 90/95 et Python). Ce stage permettra également de nouveaux acquis informatiques par l'utilisation et l'exploitation des supercalculateurs présents au laboratoire (systèmes d'exploitation Linux).

### 3. Références liées au projet de stage

- [1] J. M. Guevara-Vela, E. Francisco, T. Rocha-Rinza, and Á. Martín Pendás, "Interacting quantum atoms—a review," *Molecules*, vol. 25, no. 17, p. 4028, (2020)
- [2] B. Silvi and A. Savin, "Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions," *Nature*, vol. 371, pp. 683–686, (1994)
- [3] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker, "Conceptual Density Functional Theory," *Chemical Reviews*, vol. 103, pp. 1793–1874 (2003)
- [4] Klein; J.; Fleurat-Lessard, P.; Pilmé, J. "New insights in chemical reactivity from quantum chemical topology" *J. Comput. Chem.*, 42, 840-8544 (2021)
- [5] J. Klein, P. Fleurat-Lessard, and J. Pilmé, "The topological analysis of the electron localization function : Quantitative prediction of hydrogen bonds in the guanine–cytosine pair," *Molecules*, vol. 26, p. 3336 (2021)
- [6] Jiang, L. and Tsumori, "A Side-on-Bonded Polycarbonyl Titanium Cluster with Potentially Antiaromatic Character" *Angewandte Chemie International Edition*, 44: 4338-4342 (2005)