

Série de conférences à caractère pédagogique ouvertes à Tous*

Lieu : amphi du bâtiment Génie des Procédés - Pilote Industriel de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (accès piétons et voitures par le 104 rue de la Galéra)

Le mardi 14 juin à 10 :45

Pr. Laurent Maron (université Paul Sabatier – Toulouse)

Catalyse par des complexes de métaux d⁰ : Exemples d'interaction Théorie-Expérience

Le mercredi 15 juin à 11 :00

Pr. Xavier Assfeld (Equipe de Chimie et Biochimie Théoriques, UMT 7565, Nancy-Université)

Méthodes hybrides QM/MM

Le jeudi 16 juin à 11 :00

Dr. Chantal Daniel (Institut de Chimie de Strasbourg)

Simulation des spectres UV-visible et calcul des états électroniques excités dans les complexes des métaux de transition

* Dans le cadre de l'Ecole Thématique du CNRS « Modélisation moléculaire des propriétés chimico-physiques par des méthodes de chimie quantique » du 13 au 17 juin 2011. Renseignements : Dorothée Berthomieu 04 67 16 34 73

Résumés :

**Catalyse par des complexes de métaux d^0 : Exemples d'interaction
Théorie-Expérience**

Laurent Maron, Lionel Perrin, Ahmed Yahia, Ludovic Castro, Nicolas
Susperregui

Université de Toulouse, INSA, UPS, LPCNO, 135 avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse et CNRS,

LPCNO UMR 5215, F-31077 Toulouse

Dans cette présentation, nous nous appuyerons sur des exemples concrets d'interaction forte théorie-expérience afin de définir et de comprendre les mécanismes réactionnels sous-tendant la réactivité de complexes organométalliques de métaux pauvres (d^0). Nous développerons plus particulièrement des exemples de polymérisation des oléfines ainsi que de polymérisation par ouverture de cycle d'ester cycliques catalysées par des complexes de lanthanides afin de montrer que la synergie théorie-expérience permet d'attendre par le calcul les notions de stéréo-sélectivité des catalyseurs ou encore de tacticité de polymère. Au passage, nous en profiterons pour définir brièvement les techniques de calculs, ainsi que les limites de celles-ci, afin de pouvoir avoir un regard critique sur les profils énergétiques obtenus par le calcul.

Méthodes hybrides QM/MM

Xavier.Assfeld@cbt.uhp-nancy.fr

Equipe de Chimie et Biochimie Théoriques, UMT 7565, Nancy-
Université,
BP 70239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

Les méthodes usuelles de la Chimie computationnelle peuvent être arbitrairement classées en deux grandes catégories, celles basées sur la mécanique quantique (MQ) et celles fondées sur la mécanique moléculaire (MM). La mécanique moléculaire considère que les molécules sont constituées d'atomes liés les uns aux autres par des liaisons chimiques et que les atomes distants peuvent interagir selon les lois de Coulomb et de van der Waals. Elle permet donc d'accéder aux structures géométriques de systèmes très compliqués. La mécanique quantique, quant à elle, décrit la matière à partir des noyaux atomiques et des électrons. Elle permet donc d'accéder à des phénomènes impliquant les électrons (réaction chimique, transition électronique, ionisation), inaccessibles par la MM. D'un point de vue coût de calcul il y a grosso-modo un facteur un pour mille entre un calcul en MM et un calcul en MQ, sur un même système d'une trentaine d'atomes (l'écart se creuse davantage quand la taille du système augmente). Ce coût est responsable de la restriction de l'application de la MQ à des systèmes de petites tailles (<100 atomes). Certains systèmes chimiques, macromoléculaires ou non, possèdent des tailles bien supérieures à 100 atomes et sont le siège de phénomènes électroniques (réaction chimique catalysée par une zéolithe, protéines fluorescentes, etc.). Pour décrire le phénomène la MQ est obligatoire, mais la taille de ces systèmes en proscrit l'usage ! On ne peut pas diminuer artificiellement la taille de ces systèmes, car l'ensemble des constituants est responsable de la structure et de la polarisation. Pour des systèmes d'une telle taille la MM s'impose comme la seule alternative, mais elle ne pourra pas décrire les réarrangements électroniques. On tombe ainsi vite dans une impasse. Les chimistes théoriciens ont donc proposé des méthodes mixtes, alliant MQ et MM. Ces méthodes sont basées sur la constatation que la plupart des phénomènes électroniques sont localisés sur quelques atomes. On divise le système en deux (au moins) parties. La partie où se déroule le phénomène électronique est décrite par la MQ et le reste, qui joue le rôle d'environnement en appliquant des contraintes géométriques et électrostatiques, est traité par la MM. Ces méthodes portent l'acronyme anglais QM/MM. Dans cette présentation, nous verrons pourquoi et comment utiliser les diverses méthodes QM/MM existantes, leurs avantages et leurs inconvénients, et nous concluons par quelques exemples d'application.

Simulation des spectres UV-visible et calcul des états électroniques excités dans les complexes des métaux de transition

Chantal Daniel

Laboratoire de Chimie Quantique

Institut de Chimie de Strasbourg UMR7177 CNRS-Université de Strasbourg

4 Rue Blaise Pascal

CS 90032

67 081 Strasbourg Cedex

e-mail : c.daniel@chimie.u-strasbg.fr

Une interprétation correcte des spectres d'absorption UV-visible caractérisant les complexes des métaux de transition est incontournable si l'on veut accéder aux propriétés photophysiques et photochimiques qui contrôlent le devenir des molécules après irradiation entre 500 nm et 300 nm. En effet selon la nature des états électroniques excités peuplés, différents processus élémentaires, allant de la luminescence à la dissociation ultra-rapide (quelques femtosecondes) en passant par des transferts d'électron peuvent entrer en compétition. La présence d'un atome central lourd va induire des effets spin-orbite non négligeables qui vont non seulement perturber le spectre UV-visible mais également favoriser des croisements intersystème singulet-triplet. Le plus souvent les spectres expérimentaux sont très mal résolus pour deux i) une densité et une variété des états électronique très élevées; ii) une expérience réalisée en phase condensée. Il est donc particulièrement important, non seulement de reproduire par le calcul l'allure du spectre d'absorption, mais également de déterminer la nature des états excités qui se cachent sous les bandes larges observées expérimentalement. Différents types d'états sont à considérer : transfert de charge métal vers ligand, transfert de charge ligand vers ligand, intra ligand, centré sur le métal. Le théoricien dispose d'outils de calcul fiables et performants pour modéliser les spectres d'absorption de molécules complexes et déterminer les énergies de transition, les forces d'oscillateur et le caractère des états électroniques excités. L'objectif de cette contribution est de présenter les dernières méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et sur les méthodes *ab initio* capables de simuler les spectres d'absorption UV-visible dans les complexes des métaux de transition. L'accent sera mis sur le potentiel et les limites des méthodes actuelles. Des applications récentes viendront illustrer le propos de la conférence.