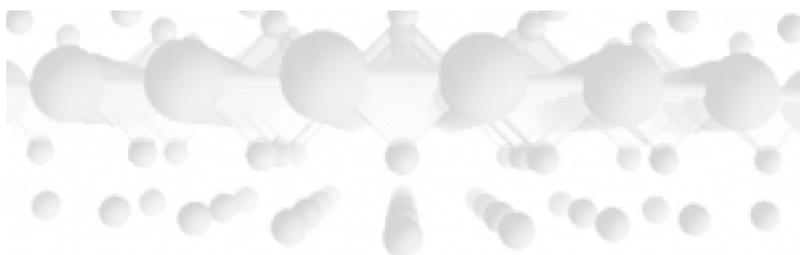


4<sup>èmes</sup> rencontres

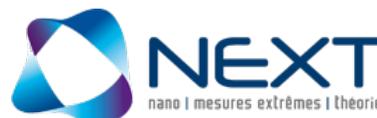
# Chimie Expérimentale Chimie Théorique



Le 7 Avril 2015  
Salle Fernand Gallais  
Laboratoire de Chimie de Coordination  
Toulouse

## Comité scientifique et d'organisation

Martial Boggio-Pasqua (LCPQ) - Christine Lepetit (LCC) - Marie Brut (LAAS) - Corinne Dufaure (CIRIMAT)  
Anne Hémerlyck (LAAS) - Laurent Maron (LPCNO) - Nathalie Tarrat (CEMES) - Jérôme Volkman (LCC)



## PROGRAMME

8h15-8h45	<b>Accueil des Participants</b>
8h45-9h00	Présentation de la Société Chimique de France Présentation du Réseau Français de Chimie Théorique
9h00-9h50	Orateur Invité : <b>Manuel Ruiz-López</b> Solutés, solubilité et solubilisants en milieu CO <sub>2</sub> supercritique
9h50-10h10	<b>Jean-Marie Ducéré</b> , LAAS, Toulouse Greffage direct de l'ADN sur des surfaces d'intérêt technologique
10h10-10h30	<b>Van Bac Nguyen</b> , CEMES, Toulouse DFT calculations for predicting morphology evolution of cobalt nanoparticles
10h30-11h00	<b>Pause</b>
11h00-11h20	<b>Christophe Raynaud</b> , CTMM, Montpellier – LCT, Paris Modeling Schrock Olefin Metathesis Catalysts Grafted on Amorphous Silica
11h20-11h40	<b>Damien Bourichon</b> , IPREM, Pau Polymérisation du MMA catalysée par des carbènes NHCs versus cyclodimérisation. Approche combinée expérience/calculs DFT/ dynamique moléculaire
11h40-12h00	<b>Yaocihuatl Medina-Gonzalez</b> , LGC, Toulouse CO <sub>2</sub> -Expanded alkyl lactates: A physicochemical and Molecular modeling study
12h00-12h20	<b>Pierre Ghesquière</b> , LUPM, Montpellier Diffusion in interstellar ices
12h20-14h00	<b>Déjeuner et Session Posters</b>
14h00-14h20	<b>Hélène Bolvin</b> , LCPQ, Toulouse Magnétisme de complexes de lanthanide et d'actinide : une interaction expérience - théorie
14h20-14h40	<b>Tim Krah</b> , LCPQ, Toulouse – LCQ, Strasbourg L'effet photomagnétique des Analogues du Bleu de Prusse – un défi pour théorie et expérience
14h40-15h00	<b>Adina Ceasu-Velcescu</b> , LAMPS, Perpignan Comment les calculs ab initio peuvent-ils assister l'interprétation des données expérimentales en spectroscopie ?
15h00-15h20	<b>Damien Dargent</b> , MONARIS, Paris Signatures spectroscopiques et propriétés thermochimiques de petits complexes hydratés par des approches expérimentales et théoriques
15h20-15h40	<b>Elena Bogdan</b> , CEISAM, Nantes Impact de la fluoration sur les propriétés de liaison hydrogène d'alcools benzyliques
15h40-16h10	<b>Pause</b>
16h10-16h30	<b>Gabriel Marchand</b> , CEISAM, Nantes The Azacalixpyrin Stability Explained
16h30-16h50	<b>Juan Sanz Garcia</b> , LCPQ, Toulouse Photoisomérisation séquentielle à deux photons d'un complexe de Ru(II) à ligand nitrosyle
16h50-17h10	<b>Etienne Mangaud</b> , LCAR, Toulouse, Dynamics of open quantum systems: Electron transfer in mixed-valence compounds
17h10-17h30	<b>Corentin Poidevin</b> , LCC, Toulouse Carbo-benzènes pour l'absorption à deux photons

## LISTE DES PARTICIPANTS

NOM	PRENOM	email	LABORATOIRE
Alary	Fabienne	fabienne.alary@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ, Toulouse
Belzunces	Bastien	bastien.belzunces@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ, Toulouse
Ben Amor	Nadia	benamor@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ, Toulouse
Benoit	Magali	mbenoit@cemes.fr	CEMES, Toulouse
Berger	Arjan	berger@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ, Toulouse
Bessac	Fabienne	fabienne.bessac@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ, Toulouse
Blaise	Paul	blaise@univ-perp.fr	LAMPS, Perpignan
Bogdan	Elena	elena.bogdan@univ-nantes.fr	CEISAM, Nantes
Boggio-Pasqua	Martial	martial.boggio@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ, Toulouse
Bolvin	Hélène	bolvin@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ, Toulouse
Bonvoisin	Jacques	jbonvoisin@cemes.fr	CEMES, Toulouse
Bourichon	Damien	damien.bourichon@univ-pau.fr	IPREM, Pau
Brut	Marie	mbrut@laas.fr	LAAS, Toulouse
Canac	Yves	yves.canac@lcc-toulouse.fr	LCC, Toulouse
Ceausu-Velcescu	Adina	adina@univ-perp.fr	LAMPS, Perpignan
Chauvin	Rémi	chauvin@lcc-toulouse.fr	LCC, Toulouse
Chiter	Fatah	fatah.chiter@ensiacet.fr	CIRIMAT / CEMES, Toulouse
Conde	Egoitz	egoitz.conde@univ-pau.fr	IPREM, Pau
Danel	Mathieu	mathieu.danel@itav.fr	ITAV, Toulouse
Dargent	Damien	damien_dargent@upmc.fr	MONARIS, Paris
Dejardin	Pierre-Michel	dejardip@univ-perp.fr	LAMPS, Perpignan
Del Rosal	Iker	idel_ros@insa-toulouse.fr	LPCNO, Toulouse
Dixon	Isabelle	isabelle.dixon@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ, Toulouse
Djafari Rouhani	Mehdi	djafari@laas.fr	LAAS, Toulouse
Ducéré	Jean-Marie	jmducere@laas.fr	LAAS, Toulouse
Dufaure	Corinne	corinne.dufaure@ensiacet.fr	CIRIMAT, Toulouse
Escalera	Luis	luis.Escalera@uv.es	LCPQ, Toulouse
Escudier	Jean-Marc	escudier@chimie.ups-tlse.fr	LSPCMIB, Toulouse
Fau	Pierre	fau@lcc-toulouse.fr	LCC, Toulouse
Fenouillet	Xavier	xavier.fenouillet@etu.univ-lyon1.fr	CEMES, Toulouse
Gavrielides	Andreas	andreas.gavrielides@ensiacet.fr	CIRIMAT, Toulouse
Ghesquiere	Pierre	pierre.ghesquiere@univ-montp2.fr	LUPM, Montpellier
Guillat	Mathilde	mguillat@laas.fr	LAAS, Toulouse

4<sup>èmes</sup> Rencontres "Chimie Expérimentale – Chimie Théorique"  
LCC, Toulouse, 7 Avril 2015

Heitz	Marie-Christine	heitz@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ, Toulouse
Hémeryck	Anne	anne.hemeryck@laas.fr	LAAS, Toulouse
Koprowiak	Florian	koprowiak@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ, Toulouse
Krah	Tim	krah.tim@gmail.com	LCPQ, Toulouse LCQ Strasbourg
Lacroix	Pascal	pascal.lacroix@lcc-toulouse.fr	LCC, Toulouse
Landa	Goerges	georges.landa@laas.fr	LAAS, Toulouse
Lebon Tailhades	Emilie	emilie.tailhades@gmail.com	LCC, Toulouse
Lepetit	Christine	christine.lepetit@lcc-toulouse.fr	LCC, Toulouse
Loxq	Pauline	pauline.loxq@lcc-toulouse.fr	LCC, Toulouse
Mangaud	Etienne	etienne.mangaud@univ-tlse3.fr	LCAR, Toulouse
Marchand	Gabriel	gabriel.marchand@univ-nantes.fr	CEISAM, Nantes
Maron	Laurent	laurent.maron@irsamc.ups-tlse.fr	LPCNO, Toulouse
Marty	Jean-Daniel	marty@chimie.ups-tlse.fr	IMRCP, Toulouse
Medina-Gonzalez	Yaocihuatl	yaocihuatl.medinagonzalez@ensiacet.fr	LGC, Toulouse
Mézailles	Nicolas	mezailles@chimie.ups-tlse.fr	HFA, Toulouse
Nguyen	Van Bac	nguyen@cemes.fr	CEMES, Toulouse
Ouali	Armelle	armelle.ouali@lcc-toulouse.fr	LCC, Toulouse
Poidevin	Corentin	corentin.poidevin@lcc-toulouse.fr	LCC, Toulouse
Poli	Rinaldo	rinaldo.poli@lcc-toulouse.fr	LCC, Toulouse
Raynaud	Christophe	Christophe.Raynaud@univ-montp2.fr	Institut Charles Gerhardt, Montpellier
Ruiz-López	Manuel	Manuel.Ruiz@univ-lorraine.fr	SRSMC, Vandoeuvre-les-Nancy
Salles	Nicolas	nsalles@laas.fr	LAAS, Toulouse
Sanz Garcia	Juan	sanz@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ, Toulouse
Simon	Aude	aude.simon@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ, Toulouse
Sotiropoulos	Jean-Marc	jean-marc.sotiro@univ-pau.fr	IPREM, Pau
Stigliani	Jean-Luc	stigliani@lcc-toulouse.fr	LCC, Toulouse
Suaud	Nicolas	suaud@irsamc.ups-tlse.fr	LCPQ, Toulouse
Tarrat	Nathalie	nathalie.tarrat@cemes.fr	CEMES, Toulouse
Volkman	Jérôme	jerome.volkman@ensiacet.fr	LCC, Toulouse
Zheng	Zhiqin	zhiqin.zheng@lcc-toulouse.fr	LCC, Toulouse

## PRÉSENTATION DE LA SCF

En cohérence avec l'action de la Société Chimique de France (SCF) au niveau national et international, la section régionale Midi Pyrénées s'est fixé comme objectif d'œuvrer pour maintenir et développer une société savante forte et active au cœur de la vie scientifique en région.

Dans ce but, le bureau de la section régionale s'attache à initier, animer et promouvoir toutes formes de manifestations et d'échanges scientifiques structurant la communauté des chimistes en Midi-Pyrénées dans le sens de l'action de la SCF.

C'est donc avec intérêt et fierté que le bureau de la section régionale Midi-Pyrénées apporte son soutien à la tenue des 4<sup>ème</sup> rencontres « Chimie Expérimentale – Chimie Théorique » à Toulouse.

De la part de l'ensemble du bureau, excellente rencontre à tous !

Le bureau de la section régionale Midi-Pyrénées de la SCF  
[bureau-midi-pyrenees@societechimiquedefrance.fr](mailto:bureau-midi-pyrenees@societechimiquedefrance.fr)



## PRÉSENTATION DU RFCT

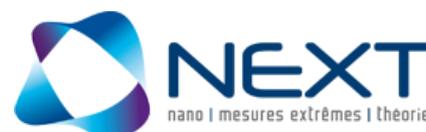
PLUS D'INFOS SUR LE SITE WEB : <http://www.chimie-theorique.cnrs.fr/spip.php?article46>

Pôle Sud-Ouest : contact : C. Raynaud, D. Begué



## PRÉSENTATION DU LABEX NEXT

PLUS D'INFOS SUR LE SITE WEB : <http://www.next-toulouse.fr/>



## LISTE DES POSTERS

### Hall d'accueil du Laboratoire de Chimie de Coordination 12h20-14h00

P.1

**Ouali Armelle**, LCC, Toulouse

"NaOH-Promoted Hydrogen Transfer: Does NaOH or traces of Transition Metals Catalyze the Reaction?"

P.2

**Danel Mathieu**, ITAV, Toulouse

Plateforme de Chimie Automatisée : Méthodologie et Synthèse de Chimiothèques

P.3

**Berger Arjan**, LCPQ, Toulouse

Magnetic properties and optical spectra from the current density

P.4

**Belzunces Bastien**, LCPQ, Toulouse

Atomic scale simulation for the study of the interaction between pesticides and soil mineral matter

P.5

**Canac Yves**, LCC, Toulouse

Etudes expérimentale et théorique des propriétés optiques de complexes de palladium à ligand donneur-accepteur

P.6

**Chiter Fatah**, CIRIMAT, CEMES, Toulouse

mécanisme de dissociation d'inhibiteur de corrosion organique sur une surface métallique

P.7

**Conde Egoitz**, IPREM, Pau

Polymerization of Methyl Methacrylate (MMA) by Phosphine/Silane Dual Activation

P.8

**Dixon Isabelle**, LCPQ, Toulouse

Fe(II) as a viable Ru(II) substitute for photophysical applications ?

P.9

**Sanz Garcia Juan**, LCPQ, Toulouse

Photoisomérisation du complexe *trans*-[RuCl(NO)py<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>

P.10

**Escudier Jean-Marc**, LSPCMIB, Toulouse

Couplage expérience/modélisation pour la conception d'aptazymes

P.11

**Gavrielides Andres**, CIRIMAT, Toulouse

Experimental and Simulated XPS spectra of poly-epoxy polymers

P.12

**Guilhat Mathilde**, LAAS, Toulouse

Vers une compréhension de la chimie des interfaces dans les matériaux multicouches Al/CuO : DFT et Monte Carlo cinétique

P.13

**Marty Jean-Daniel**, IMRCP, Toulouse

Optimisation de la solubilité de polymères en milieu supercritique

P.14

**Mézailles Nicolas**, HFA, Toulouse

« (Diphosphine)Nickel » Catalyzed Negishi Cross-Coupling- Experimental and Theoretical Study

P.15

**Simon Aude**, LCPQ, Toulouse

Réactivité des PAH en environnement cryogénique : études expérimentales et théoriques

P.16

**Tarrat Nathalie**, CEMES, Toulouse

L'interface nanoparticule d'or - antibiotique à l'échelle atomique

P.17

**Lepetit Christine**, LCC, Toulouse

Interaction nickel-triflate dans un "pinceur" à extrémité phosphine cationique : "pentacoordination" ou simple liaison ionique ?

P.18

**Del Rosal Iker**, LPCNO, Toulouse

Complexes de métaux d/f greffés sur silice : Structure et Réactivité

P.19

**Alary Fabienne**, LCPQ, Toulouse

Etude Théorique de la photophysique et de la photochimie de complexe polypyridylique de ruthénium (II)

P.20

**Brut Marie**, LAAS, Toulouse

Criblage in silico des mutations de protéines pour l'oncologie : de nouvelles stratégies pour de nouvelles cibles?

## **Abstracts**

## Invité : Solutés, solubilité et solubilisants en milieu CO<sub>2</sub> supercritique

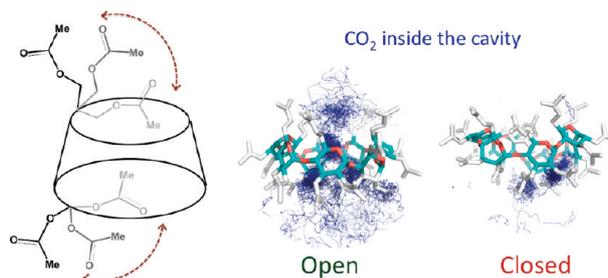
Manuel F. Ruiz-López

SRSMC, Université de Lorraine, CNRS, BP 70239, 54506 Vandoeuvre-les-Nancy

Manuel.Ruiz@univ-lorraine.fr

Parmi les grands défis que la Chimie devra affronter dans les années à venir figure celui du remplacement des solvants traditionnels, qui sont principalement des composés organiques volatiles (COV). L'utilisation de ces solvants représente environ 50% des émissions des gaz à effet de serre ; en outre ces composés sont souvent toxiques, inflammables et se répandent facilement dans l'environnement. Plusieurs pistes sont explorées. Schématiquement, on peut considérer trois catégories de solvants dits « verts » : les milieux aqueux et micellaires, les fluides supercritiques, notamment le dioxyde de carbone, et les liquides ioniques. L'eau est bien sûr un solvant de référence dans ce domaine mais son utilisation en synthèse présente des problèmes majeurs liés à la faible solubilité de beaucoup de molécules organiques. Pour pallier cette difficulté, il est possible d'utiliser des macromolécules hydrosolubles, telles que les cyclodextrines, capables de former un complexe d'inclusion avec certaines molécules organiques hydrophobes, l'encapsulation permettant alors de les solubiliser. Le processus modifie également les propriétés du soluté et sa réactivité selon un mécanisme que la modélisation a permis de mieux comprendre [1-3]. Par ailleurs, une fonctionnalisation appropriée de la cyclodextrine peut conduire à son utilisation en tant que catalyseur biomimétique. Les problèmes de solubilité sont également notoires dans le cas du dioxyde de carbone supercritique, en particulier pour les molécules polaires et les molécules de masse élevée. L'utilisation de co-solvants a été proposée dans ce cas, mais cette technique présente des inconvénients majeurs (difficultés à atteindre l'état supercritique, coût, etc.). Certains auteurs ont également développé des solubilisants, généralement des polymères solubles se comportant comme des agents dispersants. En revanche, les quelques études existantes sur la formation de complexes d'inclusion dans ce milieu n'ont pas été très concluantes.

Nous présenterons et discuterons quelques résultats récents sur le concept de CO<sub>2</sub>-philie [4-8] et son application au développement d'une Chimie supramoléculaire en milieu CO<sub>2</sub> supercritique. Il s'agira essentiellement des résultats issus de la modélisation moléculaire, par des techniques combinant la Dynamique Moléculaire, la Chimie Quantique et la Mécanique Moléculaire. Cependant, le projet a été conduit en étroite collaboration avec des expérimentateurs (synthèse, physico-chimie, procédés) et l'accent sera mis sur les avantages des échanges théorie - expérience.



Simulation d'une b-cyclodextrine peracétylée en milieu CO<sub>2</sub> supercritique avec une cavité ouverte ou fermée.

- 1) V. Yeguas, R. López, A. Lambert, G. Monard and M. F. Ruiz-López. *Org. Biomol. Chem.*, **8**, 4346-4355 (2010)
- 2) A. Lambert, V. Yeguas, G. Monard and M. F. Ruiz-López. *Comput. Theor. Chem.*, **968**, 71-76 (2011)
- 3) V. Yeguas, M. Altarsha, G. Monard, R. López and M. F. Ruiz-López. *J. Phys. Chem. A*, **115**, 11810-11817 (2011)
- 4) M. Altarsha, F. Ingrosso and M. F. Ruiz-López. *J. Phys. Chem. B*, **116**, 3982-3990 (2012)
- 5) M. Altarsha, F. Ingrosso and M. F. Ruiz-López. *Chem. Phys. Chem.*, **13**, 3397-3403 (2012)
- 6) L.M. Azofra, M. Altarsha, M.F. Ruiz-López and F. Ingrosso. *Theoret. Chem. Acc.*, **132**, No. 1326 (2013)
- 7) A. Muñoz-Losa, M.T.C. Martins-Costa, F. Ingrosso and M. F. Ruiz-López. *Mol. Simul.*, **40**, 154-159 (2014)
- 8) E. San Fabián, F. Ingrosso, A. Lambert, M. Bernal-Uruchurtu and M. F. Ruiz-López. *Chem. Phys. Lett.*, **601**, 98-102 (2014)

## Greffage direct de l'ADN sur des surfaces d'intérêt technologique

J.-M. Ducéré<sup>1,2,\*</sup> T. Calais<sup>1,3</sup> B. Playe<sup>4</sup> A. Hémercyck<sup>1,2</sup> S. Rupitch<sup>4</sup> C. Rossi<sup>1,2</sup>  
M. Djafari Rouhani<sup>1,3</sup> Y. J. Chabal<sup>4</sup> A. Estève<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> CNRS, LAAS, 7 avenue du colonel Roche, F-31400 Toulouse, France

<sup>2</sup> Univ de Toulouse, LAAS, F-31400 Toulouse, France

<sup>3</sup> Univ de Toulouse, UPS, LAAS, F-31400 Toulouse, France

<sup>4</sup> Department of Materials Science and Engineering, University of Texas at Dallas, Richardson, Texas 75080, USA

\* [jmducere@laas.fr](mailto:jmducere@laas.fr)

Depuis plusieurs années, l'ADN suscite un intérêt croissant dans le domaine des nanotechnologies, que ce soit en tant qu'objet biologique (séquençage du génome) mais aussi comme objet technologique. En effet, ses propriétés de repliement permettent la construction de structures de n'importe quelle forme [1] ainsi que la reconnaissance moléculaire sélective [2].

Afin de pouvoir tirer avantage de ces propriétés dans un dispositif, il est nécessaire d'immobiliser l'ADN sur une surface de manière contrôlée et reproductible. Idéalement, celui-ci réagirait directement (ou après tout au plus une étape de fonctionnalisation) avec la surface et s'y attacherait de manière irréversible. Toutefois, hormis le greffage direct d'ADN terminé par une fonction thiol sur des surfaces d'or [3], l'immobilisation implique généralement plusieurs étapes de fonctionnalisation de surface dont le contrôle et la reproductibilité sont difficiles à assurer.

Nous avons voulu étudier la possibilité de greffer directement la thymidine monophosphate, nucléotide comportant toutes les groupes fonctionnels de l'ADN, sur des surfaces d'intérêt technologique : silicium hydrogéné, oxyde de silicium et oxyde d'aluminium, afin de mieux comprendre ce qui fonctionne, ce qui ne fonctionne pas et ce qui pourrait fonctionner. Des expériences de greffage sur ces trois surfaces ont donc été menées, caractérisées par spectroscopies XPS et FTIR. Le calcul DFT a été utilisé pour proposer des scénarios compatibles avec les résultats expérimentaux : pourquoi l'ADN ne se lie-t-il pas au silicium et à l'oxyde de silicium ? comment l'ADN interagit-il avec l'oxyde d'aluminium ?

1. P.W.K. Rothmund, *Nature* **440**, 297 (2006).

2. A.D. Ellington, J.W. Szostak, *Nature* **346**, 818 (1990).

3. T.M. Herne, M.J. Tarlov, *Journal of the American Chemical Society* **119** 8916 (1997).

# DFT calculations for predicting morphology evolution of cobalt nanoparticles

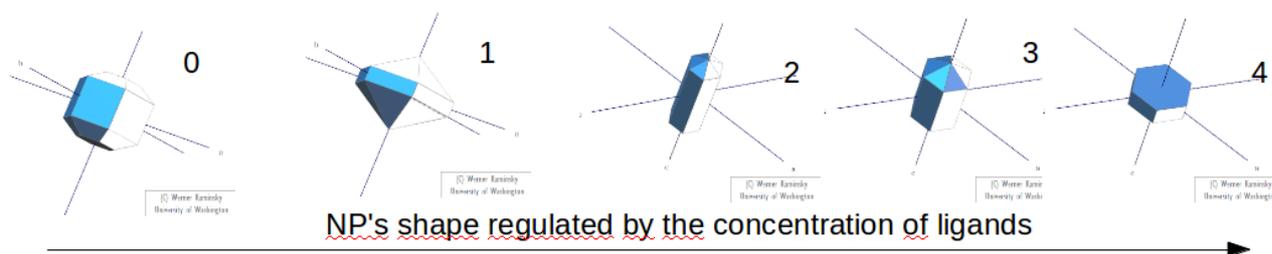
NGUYEN Van Bac<sup>1,2,\*</sup>, Magali Benoit<sup>2</sup>, Hao Tang<sup>2</sup>

1. University Paul Sabatier 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse France.

2. CEMES : 29 Rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 4

\* [nguyen@cemes.fr](mailto:nguyen@cemes.fr)

Cobalt nanoparticles (NPs) with a large variety of form and aspect ratio have been synthesized in different chemical conditions [1, 2]. During these reactions, the nature of the stabilizing molecules, of the surfactants [1] and of their concentrations [2] are important factors to control the size and the morphology of these NPs. The variation of the morphology could be explained either by the preferential attachment of stabilizers on some facets or by the stabilization of facets due to their lower surface energy [2]. Very recently, density functional theory (DFT) calculations have been used to predict qualitatively the final shape of NPs. These results have shown the possibility to rationalize the stabilizing mechanisms of NPs, and help experimentalists to optimize experimental conditions such as the choice of reactants, ligands concentration, pressure, temperature, order of addition of reactants, etc...[1-3]. Even the final shape and the general trend of the morphology evolution could be predicted with these models. However, the shape of the NPs at the different growth stages was rarely estimated [4]. In this study, we propose a new approach which combines both the adsorption energy and the surface energy to estimate the filling order of cobalt NP's facets and to predict the shape evolution of these NPs at different surfactant concentrations for different ligands. All these predictions are based on DFT calculated results of different "ligand-surface" systems.



## References:

- [1] [M. Comesaña-Hermo](#), [D. Ciuculescu](#), [Z.-An= Li](#), [S. Stienen](#), [M. Spasova](#), [M. Farle](#), [C. Amiens](#), *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 8043.
- [2] N. Aguilera-Porta, M. Calatayud, C. Salzemann, C. Petit, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 9290.
- [3] K. Ait Atmane, C. Michel, J.-Y Piquemal, P. Sautet, P. Beaunier, M. Giraud, M. Sicard, S. Nowak, R. Losno, G. Viau., *Nanoscale*, 2014, 6, 2682.
- [4] C. R. Bealing, W. J. Baumgardner, J. J. Choi, T. Hanrath, R. G. Henning, *ACS Nano*, 2012, 6, 2118.

## Modeling Schrock Olefin Metathesis Catalysts Grafted on Amorphous Silica

Christophe Raynaud<sup>1,2,\*</sup> Stéphanie Halbert<sup>1</sup> et Odile Eisenstein<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CTMM, Institut Charles Gerhardt, CNRS UMR 5253, Université de Montpellier

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Théorique, CNRS UMR 7616, Sorbonne Universités, UPMC Paris 6

\* [christophe.raynaud@univ-montp2.fr](mailto:christophe.raynaud@univ-montp2.fr)

This theoretical study aims at analyzing the origin of the differences in the dynamics of alkylidenes complexes, known as Schrock olefin metathesis catalysts, supported on amorphous silica. The difference between the experimental chemical shift anisotropies (CSA) obtained from solid state NMR measurements and the values computed for the most stable configurations have been used in previous work to suggest different dynamic behaviors for the supported complexes. Some of the complexes were suggested to have limited mobilities while others were suggested to be mobiles. A methodology to compute the CSA and to obtain information on the dynamics that average the CSA over time is presented. The dynamic behavior of these complexes is determined using *ab initio* (QM/MM) molecular dynamics. These dynamic studies yield average CSA that are reasonably close to the experimental values and confirm in particular the partition into immobile and mobile complexes. A detailed analysis of the results leads to a better understanding of the nature of the dynamics. Remarkably, motions relative to the silica surface and vibrations influencing the coordination sphere of the metal both contribute to average the CSA.

## Polymérisation du MMA catalysée par des carbènes NHCs *versus* cyclodimérisation. Approche combinée expérience/calculs DFT/ dynamique moléculaire.

Damien Bourichon,<sup>1,\*</sup> Winnie Nzahou-Ottou,<sup>2</sup> Patrice Bordat,<sup>1</sup> Karinne Miqueu,<sup>1</sup> Jean-Marc Sotiropoulos,<sup>1</sup> Anne-Laure Wirotius,<sup>2</sup> Joan Vignolle,<sup>2</sup> Daniel Taton<sup>2</sup>

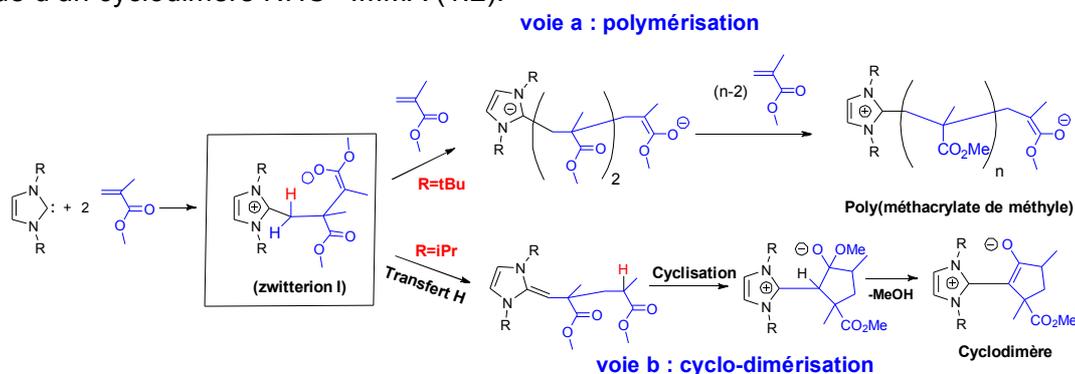
<sup>1</sup> CNRS/Univ. Pau & Pays de l'Adour, IPREM, UMR 5254, 2 av. du Président P. Angot, F-64053 Pau cedex 09 (France).

<sup>2</sup> CNRS/Univ. Bordeaux, LCPO, UMR 5629, 16 av. Pey-Berland, F-33607 Pessac cedex (France).

\*[damien.bourichon@univ-pau.fr](mailto:damien.bourichon@univ-pau.fr)

Un grand nombre de réactions de polymérisation fait intervenir des espèces organométalliques, ce qui peut engendrer des problèmes de toxicité, notamment lors de la synthèse de polymères présentant des applications médicales, alimentaires ou électroniques. Ces dernières décennies, une des alternatives mises en place a consisté à utiliser des catalyseurs/activateurs purement organiques. Dans ce contexte, en collaboration avec le LCPO et l'ISM de Bordeaux, nous avons étudié des réactions de polymérisation organocatalysées par des carbènes de type N-Hétérocycliques (NHCs) avec comme cibles des monomères de type acrylates.

Par une approche conjointe expérience théorie, nous nous sommes intéressés à la différence de réactivité de deux carbènes NHCs, le 1,3-bis(isopropyl)imidazol-2-ylidene (NHC<sup>iPr</sup>) et le 1,3-bis(tertibutyl)imidazol-2-ylidene (NHC<sup>tBu</sup>), en présence de méthacrylate de méthyle (MMA). NHC<sup>tBu</sup> induit la polymérisation du MMA<sup>1,2</sup> tandis que son homologue NHC<sup>iPr</sup> conduit à la formation inattendue d'un cyclodimère NHC<sup>iPr</sup>:MMA (1:2).<sup>1</sup>



Dans le but de rationaliser ces différences expérimentales, nous avons utilisé deux approches théoriques complémentaires :

- Des calculs quantiques de type DFT ont permis de décrire les profils énergétiques des deux mécanismes réactionnels en concurrence, la polymérisation (voie a : modélisée par l'ajout de trois molécules de MMA) et la cyclo-dimérisation (voie b : comprenant 3 étapes : transfert H, cyclisation intramoléculaire, départ de méthanol).
- Des simulations de dynamique moléculaire ont permis d'analyser le comportement dynamique du zwitterion I, intermédiaire commun aux deux processus, en présence de molécules de solvant (~ 400-500 molécules) prises en compte de manière explicite (toluène, DMF).

Ce couplage synthèse / Calcul DFT / Dynamique Moléculaire sera présenté en détail afin de montrer la complémentarité de cette triple approche, qui a permis d'avoir une vision globale de la différence de réactivité de ces deux carbènes.

- Nzahou-Ottou, W. , Bourichon, D. *et al*, **Chem. - Eur. J.** **20**, 3989-3997 (2014).
- Zhang, Y *et al*, **J. Am. Chem. Soc.** **135**, 17925-17942, (2013).

## CO<sub>2</sub>-Expanded alkyl lactates: A physicochemical and Molecular modeling study

Yaocihuatl Medina-Gonzalez<sup>1,2\*</sup>, Ahmed Jarray<sup>1,2</sup>, Severine Camy<sup>1,2</sup>; Jean-Stéphane Condoret<sup>1,2</sup>, Vincent Gerbaud<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> CNRS; LGC (Laboratoire de Génie Chimique), 4 Allée Emile Monso, BP 84234, 31030 Toulouse, cedex 4, France.

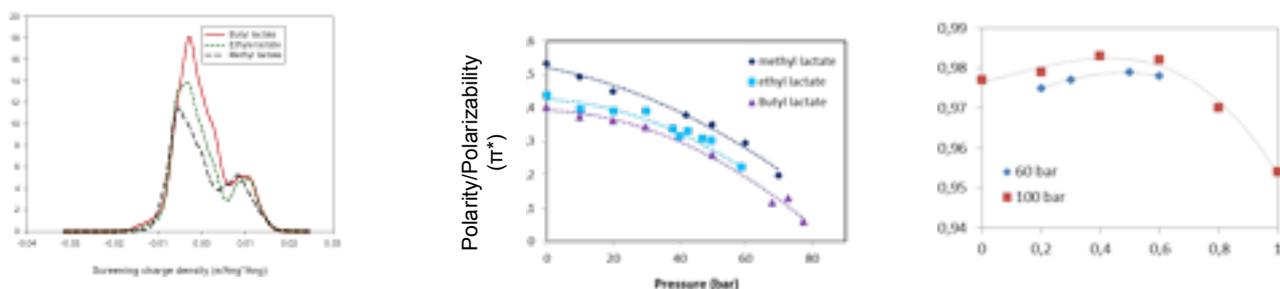
<sup>2</sup> Université de Toulouse, UPS, INSA, INPT; LGC (Laboratoire de Génie Chimique); F-31077 Toulouse, France.

\* yaocihuatl.medinagonzalez@ensiacet.fr, vincent.gerbaud@ensiacet.fr

With the perspective of finding alternative benign media to perform chemical reactions, CO<sub>2</sub>-expanded liquids (CXLs) are very promising since they present several advantages such as: 1) a solvent power that is higher than their supercritical fluids counterpart, which is advantageous to dissolve catalysts and reactants; 2) CO<sub>2</sub> can be used to tune the solvent power of the solvent across a large polarity range, and 3) CXLs can allow a combination between chemical reaction and product separation.

This communication aims to present an experimental and theoretical study of the physicochemical behavior of some members of the alkyl lactates family when expanded by CO<sub>2</sub>. A high-pressure variable volume view cell coupled to an UV-Vis Spectrophotometer was used to obtain measurements of  $\pi^*$  and  $\alpha$  parameters. Conductor-like Screening Model (COSMO) implemented in Dmol<sup>3</sup> was used to generate the sigma-profiles of the lactates molecules (butyl, ethyl and methyl lactates) (fig. 1a). Phase equilibrium calculations have been performed by using Simulis Thermodynamics™ software from ProSim. Molecular dynamics (MD) calculations of the expanded-phase were performed by using the Forcite module included in the Materials Studio software from Biovia/Accelrys using the COMPASS II forcefield on boxes containing up to 1000 molecules during 200 to 800 ps. Physicochemical properties such as density as function of CO<sub>2</sub> have been calculated by MD (fig. 1c), from these calculations, the Cohesive Energy Density (CED) evaluation allowed determining the solubility parameter ( $\delta$ ) and its components: polar, hydrogen bonding and dispersion; the relative permittivity was calculated as well. As expected, the  $\pi^*$  and  $\alpha$  parameters decreased with pressure meaning that increasing CO<sub>2</sub> concentration decrease the polarity (fig 1b) and the proticity of CO<sub>2</sub>/alkyl lactate mixtures. The sigma profile of the non-polar part of the molecule, exemplified by the peak centered at zero screening charge density (fig 1a), presents a tendency butyl lactate>ethyl lactate>methyl lactate, which is confirmed by the solvatochromic measurements that shows a decrement of  $\pi^*$  methyl lactate>ethyl lactate>butyl lactate.

This study evidences that CO<sub>2</sub> has a great effect on alkyl lactates network, which is clear by the decrease in  $\pi^*$  and  $\alpha$  parameters of the three alkyl lactates studied; this behavior is expected to be reproduced by other members of the alkyl lactates family at a higher or lesser extent depending on the hydrocarbon chain length and/or the degree of branching. These results show that thermodynamic and dynamic properties can be modulated by CO<sub>2</sub> concentration in a great range of values for the three members of the lactates family studied, which encourages the theoretical and experimental studies of other *scCO<sub>2</sub>/bio-sourced solvent* systems in order to obtain fully characterized greener systems for different applications.



1. Li, H.; Maroncelli, M. J. Phys. Chem. B 2006, 110, 21189–21197.

2. Gohres, J. L.; Popov, A. V.; Hernandez, R.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. J. Chem. Theory Comput. 2009, 5, 267–275.

## Diffusion in interstellar ices

Pierre GHESQUIERE<sup>1,\*</sup> Dahbia TALBI<sup>1</sup> Tzonka MINEVA<sup>2</sup> and Patrice THEULÉ<sup>3</sup>

<sup>1</sup> LUPM, UMR 5299, Université Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05, France

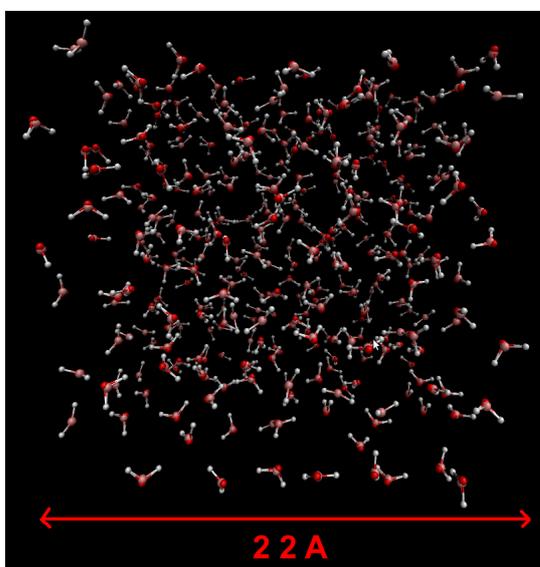
<sup>2</sup> Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS/ENSCM/UM2/UM1, 8 rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5, France

<sup>3</sup> Aix-Marseille Université de Provence, Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires Centre de St-Jérôme, Avenue Escadrille Normandie-Niémen, 13397 Marseille, France

\* [pierre.ghesquiere@univ-montp2.fr](mailto:pierre.ghesquiere@univ-montp2.fr)

Interstellar grains are thought to play an important role in the formation of complex molecules in the interstellar medium [1]. However, the low temperature and scarcity of reactants present in their ice mantle strongly limit the formation of complex molecules in their bulk. Whether or not long time scale can counterbalance this diffusion-limited solid-state reactivity at low-temperature strongly depends on the diffusion coefficients of the reactants.

I will present our combined theoretical and experimental study on the diffusion of a series of small molecules in amorphous ice. I will first detail the classical Molecular Dynamics simulations undertaken to model the amorphous ice and to calculate the diffusion coefficient of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO and H<sub>2</sub>CO in the bulk of this ice. I will then present our experimental setup and the protocols used to study the diffusion of CO<sub>2</sub> and its thermal dependance in the same type of ices. I will finally compare the diffusion coefficients and their temperature-dependance derived from both present and previous experiments to our theoretical calculations, and will comment on a plausible water-mediated diffusion mechanism.



1. Tielens A.G.G.M. and Hagen W., *Astron. Astrophys.* 1982, 114, 245

# Magnétisme de complexes de lanthanide et d'actinide : une interaction expérience - théorie

Hélène Bolvin <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie et de Physique Quantiques ; IRSAMC, Toulouse

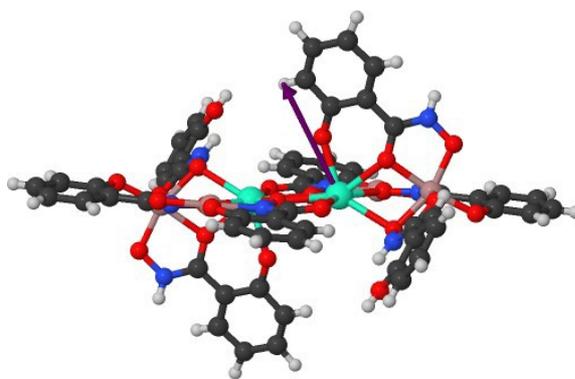
\* bolvin@irsamc.ups-tlse.fr

Dans cette présentation, nous présenterons deux projets pour lesquels la chimie théorique est un véritable support pour l'interprétation des données expérimentales :

## Molécules aimants $\text{Ln}_2\text{Ga}_4\text{shi}_8$

La série de dimères  $\text{Ln}_2\text{Ga}_4\text{shi}_8$  où Ln = Gd, Tb, Dy, Er a été synthétisée dans l'équipe Vincent Pecoraro de l'Université de Michigan (cf Figure). Les propriétés magnétiques de ces dimères ont été caractérisées à Orsay dans l'équipe de Talal Mallah et à Grenoble par l'équipe de W. Wernsdorfer. Le dimère de dysprosium présente une hysteresis à basse température et les caractéristiques d'une molécule aimant.

Le magnétisme des lanthanides est porté par une couche 4f semi interne ; les électrons magnétiques interagissent peu avec les ligands. Le moment orbitalaire reste très important ce qui confère à ces complexes un moment magnétique très important et très anisotrope. Les calculs ab initio de type SO-CASSCF permettent la détermination de l'aimantation sur un site (cf figure). Et par comparaison avec les courbes expérimentales, la détermination du couplage magnétique entre les deux sites. Pour le Gd, Tb et Dy, on trouve un couplage antiferro alors que le couplage semble ferromagnétique pour l'erbium. Un mécanisme pour le cycle d'hystérésis a été proposé.



## RMN paramagnétique de complexes d'actinide

L'équipe de Claude Berthon au CEA Marcoule déduit de mesures de RMN paramagnétique la susceptibilité des actinides autour de la température ambiante. La présence d'un atome paramagnétique modifie le spectre RMN et apporte de nombreuses informations sur la structure et la liaison dans le complexe. Deux mécanismes participent au shift isotrope ; le shift de contact ou le shift de pseudocontact. Alors que le premier résulte de la polarisation de spin véhiculée par les liaisons, le second est une interaction directe liée à l'anisotropie de l'aimantation de l'ion paramagnétique. Ce terme peut devenir dominant pour les ions très lourds comme les lanthanides et les actinides.

Les expériences sur les actinides sont particulièrement complexes dues à la présence de la radioactivité, qui d'une part nécessite un appareillage spécial et d'autre part, implique une correction des mesures du fait des rayonnements  $\alpha$  et  $\beta$ . Nous avons étudié la série des actinides en solution aqueuse. Les calculs ont permis de rationaliser l'évolution de la susceptibilité dans la série en analysant la contribution de chaque état.

Actuellement, nous travaillons sur toute la série de complexes  $\text{LnDPC}_3$  et  $\text{AcDPC}_3$  pour laquelle les spectres de pRMN ont été mesurés pour différents carbones et hydrogène. Les contributions sont généralement modélisées à l'aide de modèles de champ de ligand. Ces modèles sont valables pour les lanthanides mais pour les actinides, ils fonctionnent beaucoup moins bien. Nos calculs permettent d'extraire les paramètres entrant en jeu dans ces modèles et permettent ainsi de déterminer le mécanisme sous-jacent aux différentes contributions entrant en jeu dans le pNMR de ces éléments.

## L'effet photomagnétique des Analogues du Bleu de Prusse : Un défi pour théorie et expérience

T. Krah<sup>1,2\*</sup>, N. Suaud<sup>1</sup>, V. Robert<sup>2</sup> et N. Ben Amor<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie et Physique Quantique, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 09

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Quantique, Université de Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg cedex

\* krah.tim@gmail.com

Les Analogues du Bleu de Prusse (ABP) sont fascinants par les diverses propriétés optiques et magnétiques que l'on trouve pour différentes combinaisons de métaux de transition M, M' (M, M' = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) dans la structure général  $A_{4x}M_4[M'(CN)_6]_{4z}\square_{4(1-z)}nH_2O$ , où  $\square$  représente des lacunes cristallines et A des ions alcalins. Des expériences aux rayons X révèlent une structure cubique faces centrées des ABP [1] dans laquelle les électrons célibataires des sites métalliques interagissent à travers des ponts cyanos (*i.e.* M-CN-M').

Depuis les années 90, le dérivé Co-NC-Fe attire particulièrement l'attention des chercheurs théoriques et expérimentales de par son effet dit photomagnétique.[2] Au niveau expérimentale, un pulse laser dans le rouge ( $\lambda = 660$  nm) provoque une augmentation considérable de l'aimantation qui peut être annulée thermiquement ou par irradiation dans le bleu ( $\lambda = 450$  nm). Un tel comportement fait du CoFe ABP un candidat prometteur dans le développement du stockage moléculaire d'information. D'un point de vue microscopique, l'aimantation observée correspond au passage d'un état fondamental diamagnétique Co( $d^6$ )-NC-Fe( $d^6$ ) à un état métastable ferrimagnétique Co( $d^7$ )-NC-Fe( $d^5$ ). Lors de ce passage, le transfert d'un électron et une transition de spin du cobalt doivent être impliqués. Néanmoins, il est inconnu par quels mécanismes exactes se passe la transition photomagnétique. Il est à souligner que le matériau contient à la fois des lacunes  $\square$  en  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  et des ions alcalins A qui modifient considérablement la composition de la sphère de coordination et l'environnement immédiat des sites métalliques.[3]

Afin d'obtenir des résultats quantitatifs sur ce système à multiples couches ouvertes, la méthode *ab initio* CASPT2 a été utilisée. Dans ce cadre un traitement des deux sites métalliques est hors de portée. Nous avons donc concentré l'effort numérique sur la transition de spin du Co(III).[4] La question était, plus particulièrement, comment cette dernière est influencée par différents facteurs structuraux tels que l'environnement proche et lointain, la lacune cristalline et la présence d'ion alcalins à proximité immédiate du site Co(III) sur la transition de spin.

Sur la base de nos résultats, on peut attribuer un rôle important à la lacune en  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  car elle semble induire une déformation locale du Co(III). Notre interprétation est en accord avec des études expérimentaux [3] qui attribuent l'apparition de l'effet photomagnétique justement aux sites de Co(III) à proximité d'une lacune. La déformation locale peut être une étape déclencheur dans le transfert d'électron Fe  $\rightarrow$  Co.

Afin d'étendre l'inspection au système bimétallique Co(III)-NC-Fe(II) et ses premières sphères de coordination, un code de calcul sélectif a été développé et a donné des résultats prometteurs sur des systèmes modèles.[5]

1. A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 6648-6652 (2000).
2. O. Sato, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **272**, 704-705 (1996).
3. C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 6653-6658 (2000).
4. T. Krah, V. Robert, N. Ben Amor, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5777-5783 (2012).
5. T. Krah, N. Ben Amor, V. Robert, *J. Mol. Mod.* **20**, 2240-2247 (2014).

# Comment les calculs *ab initio* peuvent-ils assister l'interprétation des données expérimentales en spectroscopie ?

Adina Ceausu-Velcescu<sup>1,\*</sup> Paul Blaise<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université de Perpignan, Laboratoire de Mathématiques et Physique, 52 avenue Paul Alduy, 66860 Perpignan

\* [adina@univ-perp.fr](mailto:adina@univ-perp.fr)

Les calculs de champs de forces et de structure moléculaires, dont la précision a été sensiblement améliorée depuis l'apparition de la nouvelle génération d'ordinateurs, sont d'une grande importance pour la spectroscopie moléculaire. La complémentarité des méthodes spectroscopiques et *ab initio* dans la détermination des propriétés moléculaires n'est plus à démontrer. Dans cet exposé, nous nous limiterons à deux exemples de molécules de petite taille, le fluoroforome-d (CDF<sub>3</sub>) [1-3] et le trifluoro – phosphine (PF<sub>3</sub>) [4,5]. Nous expliquerons la manière dont les résultats des calculs *ab initio* ont permis de contrôler, voire de corriger l'interprétation de certains spectres expérimentaux de ces molécules.

[1] H. Bürger, J. Cosléou, J. Demaison, C. Gerke, H. Harder, H. Mäder, M. Paplewski, D. Papousek, K. Sarka, J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* 182, 34 (1997).

[2] J. Breidung, J. Cosléou, J. Demaison, K. Sarka, W. Thiel, *Mol. Phys.* 102, 1827 (2004).

[3] P. Pracna, A. Ceausu-Velcescu, H. Bürger, *J. Mol. Spectrosc.* 250, 59 (2008).

[4] M. Badaoui, N. Ben Sari-Zizi, H. Najib, G. Graner, *J. Mol. Spectrosc.* 184, 318 (1997).

[5] P. Pracna, A. Ceausu-Velcescu, J. Breidung, W. Thiel, M. Badaoui, en préparation.

## Signatures spectroscopiques et propriétés thermochimiques de petits complexes hydratés par des approches expérimentales et théoriques.

Damien DARGENT <sup>1\*</sup>, Esmail ALIKHANI <sup>1</sup>, Bruno MADEBENE <sup>1</sup>, Benoît TREMBLAY <sup>1</sup>, Pascale SOULARD <sup>1</sup>, Pierre ASSELIN <sup>1</sup>, Emilie-Laure ZINS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> MONARIS UMR 8233 (LADIR + LM2N) CNRS/UPMC, Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06

\* [damien\\_dargent@sfr.fr](mailto:damien_dargent@sfr.fr)

L'étude des liaisons non covalentes et plus particulièrement celle de la liaison hydrogène joue un rôle majeur dans de nombreux processus biologiques, atmosphériques et dans les matériaux organiques. On la surnomme même dans le milieu biologique, la liaison de la vie. Elle constitue également la première étape de tout processus de transfert de proton.

Au sein de notre laboratoire MONARIS, deux approches complémentaires sont utilisées pour caractériser la structure et la dynamique vibrationnelle de nos complexes moléculaires à liaison hydrogène. Il s'agit de la spectroscopie vibrationnelle et des calculs de chimie quantique.

En effet nos montages expérimentaux combinent la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et des dispositifs d'absorption en phase gazeuse, en particulier des jets supersoniques continus à pression résiduelle faible (MONARIS) ou élevée (ligne AILES du synchrotron SOLEIL), ainsi que la technique d'isolation en matrice de gaz rare (Néon).

Grâce à l'essor de la puissance des machines de calculs, il est actuellement possible de prédire les paramètres géométriques et énergétiques des composés à liaison hydrogène avec une précision de l'ordre de 0,01 Å et 1 kcal/mol. A partir de ses données, nous pouvons en déduire les observables spectroscopiques (fréquences vibrationnelles) et construire les chemins réactionnels durant les processus de solvation. A l'aide de concepts nouveaux proposés par l'analyse topologique ELF (Electron Localization Function) et AIM (Atoms In Molecules), nous sommes capables de décrire de façon précise la nature des liaisons chimiques ainsi que les sites favorables à la formation de la liaison hydrogène.

Les différents aspects évoqués précédemment seront illustrés à travers l'étude de la molécule de diacétyl ( $C_4H_6O_2$ ) et ses complexes hydratés ( $C_4H_6O_2$ ):( $H_2O$ )<sub>n</sub>.

## Impact de la fluoration sur les propriétés de liaison hydrogène d'alcools benzyliques

E. Bogdan <sup>1,\*</sup> J. Graton,<sup>1</sup> N. Galland,<sup>1</sup> J-Y. Le Questel,<sup>1</sup> et B. Linclau <sup>2</sup>

<sup>1</sup> CEISAM UMR CNRS 6230, Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière BP 92208, 44322 Nantes Cedex 3, France

<sup>2</sup> Molecular Diagnostics and Therapeutics Section, Chemistry, University of Southampton, Highfield, Southampton SO17 1BJ, UK

\* elena.bogdan@univ-nantes.fr

L'intérêt de la fluoration des composés organiques dans le but d'améliorer leurs propriétés moléculaires a déjà été démontré pour de nombreux champs d'applications. Dans le domaine des sciences de la vie, l'introduction du fluor peut ainsi permettre une augmentation de la stabilité métabolique, une stabilisation conformationnelle, une modification de la réactivité et/ou des propriétés acido-basiques des groupements fonctionnels spatialement proches, ou encore de la lipophilie de ligands d'intérêt biologique.

Par ailleurs, la liaison hydrogène (liaison H) est l'une des interactions les plus spécifiques intervenant entre une molécule et son environnement. L'introduction d'un atome de fluor dans une molécule entraîne ainsi également une perturbation significative de ses propriétés de liaison H, souvent considéré comme « ... activateur du caractère donneur de liaison hydrogène ou désactivateur du caractère accepteur de liaison hydrogène » [1].

Cependant, nous avons récemment démontré par des mesures d'acidité de la liaison hydrogène par spectrométrie IRTF qu'une substitution appropriée atténue fortement et de manière inattendue la capacité donneur du groupement hydroxyle d'alcools cycliques fluorés [2].

Au cours de ce travail, on se propose de caractériser une série d'alcools benzyliques fluorés, ces composés constituant en effet des synthons de molécules biologiquement actives tels que des bronchodilatateurs (salbutamol, le salmétérol, le formotérol, l'indacatérol), des médicaments atropiniques (de fesoterodine), des agents neuroprotecteurs et anticonvulsivants (gastrodin), etc ...

L'acidité de la liaison H (nommée  $pK_{AHY}$ ) de dérivés sélectionnés, a été mesurée par spectrométrie IRTF, en solution dans  $CCl_4$ , et s'avère atténuée par fluoration pour certains dérivés. Ces résultats originaux sont confirmés par des calculs théoriques DFT mettant en évidence les interactions intramoléculaires  $F \cdots HO$  qui se produisent dans de telles structures. Une étude conformationnelle exhaustive des alcools benzyliques substitués et l'examen des effets de l'environnement, en appliquant un modèle de continuum IEFPCM, permet ainsi une évaluation théorique précise de l'acidité de liaison hydrogène.

Ces résultats permettront non seulement de mieux comprendre les conséquences de l'introduction de fluor sur les propriétés du substrat, mais aussi de rationaliser son introduction conduisant à un effet subtil recherché sur ses propriétés de liaison H.

1. B. E. Smart, *J. Fluorine Chem.* **109**, 3-11 (2001)

2. J. Graton, Z. Wang, A-M. Brossard, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6176-6180 (2012)

## The Azacalixphyrin Stability Explained

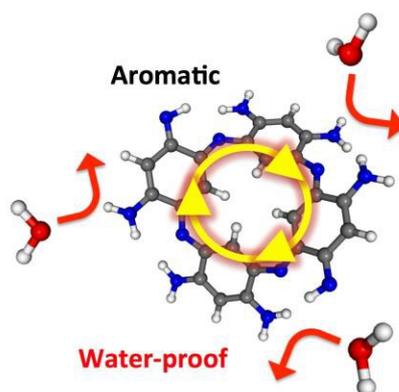
Gabriel Marchand<sup>1,\*</sup> Olivier Siri<sup>2</sup> and Denis Jacquemin<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> CEISAM, UMR CNRS 6230, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière BP 92208, 44322 Nantes Cedex 3, France

<sup>2</sup> CINaM, UMR CNRS 7325, Aix-Marseille Université, Campus de Luminy, case 913, 13288 Marseille Cedex 09, France

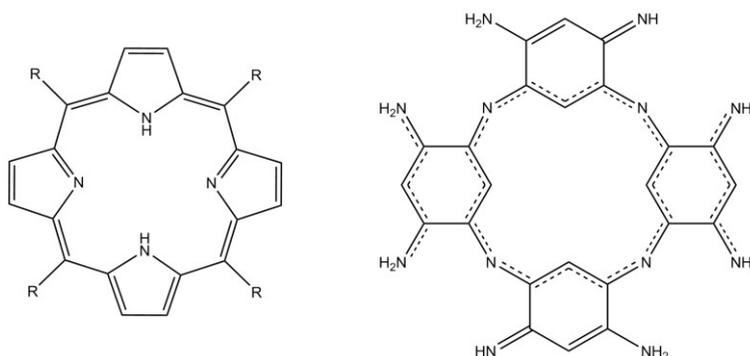
<sup>3</sup> Institut Universitaire de France, 103 bd Saint-Michel, 75005 Paris Cedex 05, France

\* [gabriel.marchand@univ-nantes.fr](mailto:gabriel.marchand@univ-nantes.fr)



Azacalixphyrin is the precursor of a highly versatile isostructural and isoelectronic "pyrrol- free" family of analogues of porphyrins (Scheme 1) [1]. Like porphyrins, the molecular basis of azacalixphyrin is composed of a 16-membered ring and contains 18  $\pi$ -conjugated electrons, implying aromaticity according to the  $(4n+2)$  Hückel's rule. Surprisingly, this new macrocyclic compound is stable to such an extent that it could be exposed to air for months as a solid or for days in solution without detectable changes. However, no rationalization of this exceptional experimental finding was available.

Here, we present an extensive theoretical study on the stability of azacalixphyrin using density functional theory (DFT) to quantify both its aromaticity and its reactivity, or more precisely its lack thereof, with water. We show that the azacalixphyrin core is strongly aromatic despite the antiaromatic peripheric rings, and we find that all investigated reactions with water are extremely exergonic.



**Scheme 1. Azacalixphyrin (left) and porphyrin (right) molecular bases.**

1. Z. Chen, M. Giorgi, D. Jacquemin, M. Elhabiri, and O. Siri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 6250-6254 (2013).
2. G. Marchand, A. D. Laurent, Z. Chen, O. Siri, and D. Jacquemin, *J. Phys. Chem. A* **118**, 8883-8888 (2014).

## Photoisomérisation séquentielle à deux photons d'un complexe de Ru(II) à ligand nitrosyle

Juan Sanz García,<sup>a\*</sup> Jean-Louis Heully,<sup>a</sup> Martial Boggio-Pasqua,<sup>a</sup> Isabelle Dixon,<sup>a</sup> Isabelle Malfant,<sup>b</sup> et Fabienne Alary.<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ), UMR5626 CNRS/Université Toulouse III - Paul Sabatier

<sup>b</sup>Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), UPR8241 CNRS - Toulouse

\*sanz@irsamc.ups-tlse.fr

Grâce à leur structure électronique particulière, certains complexes de ruthénium à ligand nitrosyle présentent des propriétés photochromiques qui leur confèrent un intérêt grandissant au niveau du stockage optique de l'information.<sup>1</sup> Dans certaines conditions, ces complexes de ruthénium ont aussi la capacité de libérer le ligand NO par photodissociation.<sup>2</sup> Cette propriété présente des applications directes dans le domaine médical.<sup>3</sup>

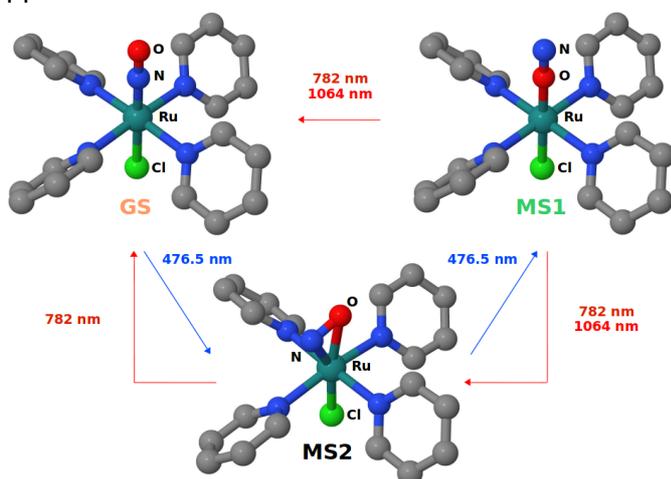


Figure 1: Schéma de la photoisomérisation d'enchaînement du complexe  $trans\text{-[RuCl(NO)py}_4\text{]}^{2+}$

Le complexe  $trans\text{-[RuCl(NO)py}_4\text{]}^{2+}$  constitue un parfait exemple (Figure 1).<sup>4-6</sup> En effet, celui-ci peut subir une photo-isomérisation d'enchaînement du ligand nitrosyle, Ru-NO @ Ru-ON, qui se traduit par un changement de couleur de l'orange au vert, en passant par le noir.

Lors de travaux précédents, nous avons prouvé l'efficacité de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour décrire des mécanismes de photo-isomérisation dans des complexes de ruthénium à ligands sulfoxydes<sup>7,8</sup> ou à ligand phosphinidène.<sup>9</sup>

Nous avons entrepris des calculs DFT et TD-DFT pour tenter d'élucider ce mécanisme de photoisomérisation. Pour ce faire nous avons caractérisé la surface d'énergie potentielle fondamentale (SEP) et celle de l'état excité de

plus basse énergie (<sup>3</sup>SEP) de ce complexe. Une fois les topologies de ces surfaces caractérisées, nous avons pu proposer plusieurs voies de relaxation qui montrent que ce mécanisme de photoisomérisation est un mécanisme très compliqué. Il est rendu possible par de nombreux croisements inter-système (CIS) ainsi que par l'existence de l'isomère MS2, qui absorbe dans le même domaine spectral que GS et MS1. Notre étude a montré que ce mécanisme, à la fois dans le sens direct et indirect, nécessite l'intervention de plusieurs photons. Nos résultats contribuent ainsi à mieux comprendre la plupart des données expérimentales obtenues par l'équipe d'Isabelle Malfant (LCC).

1. Th. Woike *et al.*, *Photorefractive mat. and their application*; Springer: Berlin, (1988).

2. P. C. Ford, *Nitric Oxide* **34**, 56 (2013).

3. E. Culotta *et al.*, *Science* **258**, 1862 (1992).

4. D. Schaniel *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3717 (2007).

5. B. Cormary *et al.*, *Acta Cryst. B* **65**, 787 (2009).

6. B. Cormary *et al.*, *Inorg. Chem.* **51**, 7492 (2012).

7. A. J. Göttle *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 9172 (2011).

8. A. J. Göttle *et al.*, *Inorg. Chem.* **53**, 6752 (2014).

9. O. P. J. Vieuxmaire *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **117**, 12821 (2013).

# Dynamics of open quantum systems: Electron transfer in mixed-valence compounds

E. Mangaud<sup>1,2\*</sup>, A. de la Lande<sup>2</sup>, C. Meier<sup>1</sup> et M. Desouter-Lecomte<sup>2</sup>

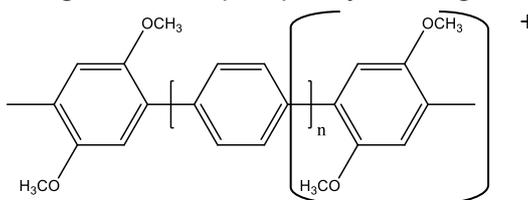
<sup>1</sup> LCAR-IRSAMC, Université Toulouse III Paul Sabatier, 31062 Toulouse, France

<sup>2</sup> LCP, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

\* [etienne.mangaud@univ-tlse3.fr](mailto:etienne.mangaud@univ-tlse3.fr)

Experiments of time-resolved bidimensional spectroscopy carried out in complex systems, such as photosynthetic systems (FMO) [1] or conjugated polymers [2], showed that quantum coherences amongst electronic excited states can persist for long times, comparable to the electron or excitation energy transfer times.

In order to investigate these phenomena from a theoretical point of view, one needs to study the quantum motion of the nuclei and its influence onto the transfer. The systems under study are mixed-valence organic compounds from which experimental data have been published [3]: aromatic polymers (as shown on the following figure) exhibiting donor-acceptor sites (1,4-dimethoxy-3-methylphenylen) bound by an increasing chain of n-paraphenylenes rings.



To this end, a Hamiltonian describing a donor-acceptor electronic system coupled to a bath of harmonic oscillators has been parameterized using the new method of constrained DFT (cDFT) [4]. In order to treat the bath perturbatively, a coordinate transformation is used to define a reaction path, which is included into the system, and which itself is coupled to a secondary bath [5,6]. According to the bridge length, we can examine different situations leading to a ground adiabatic state with or without barrier.

Then, time propagations have been carried out using methods of dissipative quantum dynamics, based on a Markovian perturbative master equation approach [7,8] at different temperatures. As main results, we show and explain the dynamical behavior of various cases leading to an easy delocalization or to a trapping of the charge. We believe that the proposed methodology, applied to model systems in this work, might be well suited to analyze the subtle interplay between charge transfer and nuclear deformations, a prototype situation for many important processes in chemical and biological systems.

[1] G. S. Engel et al, *Nature*, **446**, 78 (2007)

[2] E. Collini and G. Scholes, *Science*, **323**, 369 (2009)

[3] S.V. Lindeman, S. V. Rosokha, D. Sun and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5, 843-855 (2002)

[4] Q. Wu, T. Van Voorhis, *J. Chem. Theory Comput.*, **2**, 765-774 (2006)

[5] A. Pereverzev, E. R. Bittner, I. Burghardt, *J. Chem. Phys.*, **131**, 034104 (1999)

[6] A. Chenel, E. Mangaud, I. Burghardt, C. Meier, M. Desouter-Lecomte, *J. Chem. Phys.*, **140**, 044104 (2014)

[7] A.G. Redfield, *Adv. Magn. Reson.*, **1**, 1 (1965)

[8] W.T. Pollard, A. K. Felts, R. A. Friesner, *Adv. Chem. Phys.*, **63**, 77-134 (1996)

## Carbo-benzènes pour l'absorption à deux photons

Corentin Poidevin<sup>1,\*</sup>, Christine Lepetit<sup>1</sup>, Nadia Ben Amor<sup>2</sup>, Jean-Louis Heully<sup>2</sup>,  
Remi Chauvin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie de Coordination, UPR 8241 CNRS, Toulouse, France

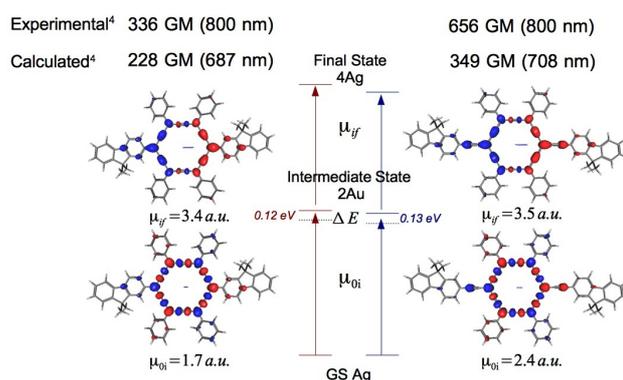
<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie et Physique Quantique, UMR 5626 CNRS, Toulouse, France

\* [corentin.poidevin@lcc-toulouse.fr](mailto:corentin.poidevin@lcc-toulouse.fr)

Des dérivés *carbo*-benzéniques quadripolaires sont étudiés dans l'équipe [1] pour leur efficacité en absorption à deux photons (ADP). L'étude de cette propriété optique non linéaire (ONL) du troisième ordre, aux nombreuses applications potentielles (limitation optique, imagerie médicale haute résolution, ...), passe par le calcul et l'analyse des états excités du chromophore.

Les spectres d'absorption UV-Visible des *carbo*-chromophores, calculés en DFT dépendante du temps pour différents substituants électro-donneurs (D) et électro-attracteurs (A) du noyau *carbo*-benzénique, sont en bon accord avec les spectres expérimentaux et présentent une grande similitude avec ceux des porphyrines. L'analyse des premiers états excités confirme qu'ils s'inscrivent bien dans le modèle à quatre orbitales, proposé par Gouterman pour expliquer les spectres d'absorption des porphyrines [2].

La réponse ONL a été calculée avec la méthode SOS (« sum-over-state » ou somme sur tous les états excités). Les sections efficaces d'ADP ( $\sigma_{ADP}$ ) calculées, sont en accord avec les valeurs mesurées par la méthode z-scan pour deux dérivés *carbo*-benzéniques *para*-disubstitués par des groupements fluorényles (**1** et **2**) [3]. Les calculs effectués sur des chromophores modèles (chaîne grasse *n*-hexyle remplacée par un groupement méthyle), reproduisent bien la longueur d'onde du maximum de section efficace d'ADP (700 nm vs 800 nm), ainsi que le rapport des sections efficaces  $\sigma_{ADP}(1)/\sigma_{ADP}(2)$  (1.53 vs 1.93). Plus généralement, les *carbo*-chromophores à noyau *carbo*-benzénique, s'inscrivent bien dans le cadre du « modèle à trois niveaux », [4] c'est à dire que la réponse ONL peut être approximée par la contribution de seulement trois états, l'état fondamental et deux états excités :  $\sigma_{ADP} \propto (m_{0i}^2 \cdot m_{if}^2) / \Delta E^2$ , où  $\Delta E$  est la différence entre l'énergie de l'état excité intermédiaire (permis à un photon) et la moitié de l'énergie de l'état excité final (permis à deux photons). Dans le cadre de ce modèle, une visualisation qualitative des moments dipolaires de transition  $m_{0i}$  et  $m_{12}$  a été développée à partir de densités de transition tronquées aux principales mono-excitations, en vue d'analyser l'origine des efficacités ADP (c.f. Figure).



[1] (a) Rives, A.; Baglai, I.; Malytskyi, V.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Voitenko, Z.; Chauvin, R. **Chem. Commun.** **48**, 8763-8765 (2012). (b) Baglai, I.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Bijani, C.; Voitenko, Z.; Volovenko, Y.; Chauvin, R. **Chem. Commun.** **49**, 8374-8376 (2013).

[2] (a) Gouterman, M. **J. Chem. Phys.** **30**, 1139-1161 (1959). (b) Leroyer, L.; Lepetit, C.; Rives, A.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Kandaskalov, D.; Kieffer, D.; Chauvin, R. **Chem. Eur. J.** **18**, 3226-3240 (2012).

[3] I. Baglai, M. de Anda-Villa, R. M. Barba-Barba, G. Ramos-Ortiz, C. Poidevin, V. Maraval, C. Lepetit, N. Saffon-Merceron, J-L. Maldonado, R. Chauvin, submitted to **Chem. Eur. J**

[4] Terenziani, F.; Katan, C.; Badaeva, E.; Tretiak, S.; Blanchard-Desce, M. **Adv. Mater.** **20**, 4641-4678 (2008).