

Understanding Chemical Reactivity and Selectivity of Molecule through Electronic Excited States

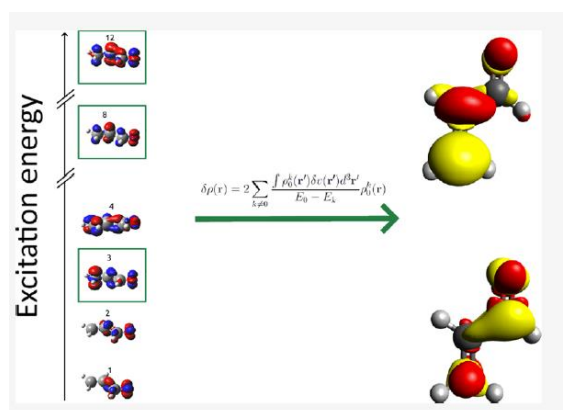
Directeur de thèse : Pr. Christophe Morell, Pr. (Emeritus) Henry Chermette

Mail : christophe.morell@univ-lyon1.fr ; Henry.chermette@univ-lyon1.fr

Keywords: theoretical Chemistry, Quantum Chemistry, DFT, conceptual DFT, chemical descriptors, transition densities, Homogeneous catalysis.

Abstract:

Understanding, predicting and controlling the reactivity and the selectivity of a chemical process are paramount to carve the 3D structure and the yield of the formed product. Since the dawn of quantum chemistry lot of qualitative theories have been developed to tackle these problems. Most of them are based upon either the ground state wave function or the ground state electron density. So far, the information that excited states could bring has barely been investigated. The first attempt was by Walsh¹ in the 1940's. By comparing the longest absorption wavelength of ethylene oxide with that of ethylene and of ethane, Walsh stated that the former compound contains electrons that are as loosely bound as that of ethylene, compared to the electrons of ethane that seem more tightly bound and therefore ethylene and ethylene oxide are more reactive than ethane. Later on, Pearson the founder of the Hard and Soft Acids and Bases Theory (HSAB), developed a model based upon perturbation² to correlate the highest absorption wavenumber of a molecule with its reactivity. Very recently, we developed a model³ formally connecting excitability (the easiness to excite electrons by photons) with polarizability (the easiness to reshuffle electron density by an electrostatic potential).



This model provides promising results for rationalizing the reactivity and selectivity of several chemical reactions and even some structural effects such as for instance the trans effect. The aim of the thesis is to focus on 4 research axes to improve the latter model:

- i) The mathematical model is based upon a second order perturbation theory. The first axe would be to push further and develop the equations up to the third order. Then modify the home made script accordingly.
- ii) The model has been developed with the canonical ensemble straining the system to keep a constant number of particles. The second axe consists to unfold the model within the grand canonical ensemble without restricting the number of its electrons. New equations and reactivity descriptors should arise from this investigation.
- iii) Transitions densities make the connexion between the ground state and the excited state. The structural features that best trigger this connexion should be determine allowing the development of a qualitative theory of local polarizability. To avoid the calculation of Time-Dependant calculation, a computational way to obtains the Transitions densities should be devised.
- iv) Catalysis is very likely partly due to local electrostatic field surrounding the system. The last axe would be to apply the developed model to this topic, especially focusing to enzymes.

Candidate profile : He should enjoy deriving mathematical and physical model for chemical reactivity and selectivity. He should also like developing or modifying softwares in fortran or python and using software packages (Gaussian, ORCA, ADF) to compute the electronic structure of a chemical system. The candidate should have a strong background in theoretical chemistry, quantum chemistry, physical

¹ Walsh, A.D. *Farad. Trans.* **1949**, 45,179-190

² Pearson, R.G. J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 2092-2097

³ Guégan, F, Pigeon, T.; De Proft, F. ; Tognetti, V. ; Joubert, L. Chermette, H. ; Ayers, P.W.; Luneau, D. ; Morell, C. J. Phys. Chem. A **2020**, doi:10.1021acs.jpca.9b09978

chemistry and informatics. Knowledge of chemical mechanisms will be an asset.

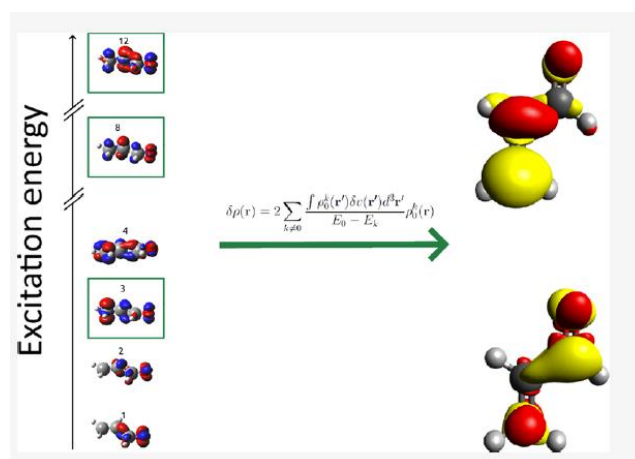
Comprendre la réactivité et la sélectivité chimique à l'aide des états électroniques excités

Directeur de thèse : Pr. Christophe Morell, Pr. (Emeritus) Henry Chermette
Mail : christophe.morell@univ-lyon1.fr ; Henry.chermette@univ-lyon1.fr

Keywords: theoretical Chemistry, Quantum Chemistry, DFT, conceptual DFT, chemical descriptors, transition densities, Homogeneous catalysis.

Résumé:

Comprendre, prédire, et contrôler la réactivité et la sélectivité d'un processus chimique est primordial pour sculpter la structure tridimensionnelle et le rendement du produit formé. Depuis l'origine de la chimie quantique un nombre important de théories qualitatives ont été développées pour résoudre ces questions. La plupart sont basées sur la fonction d'onde ou sur la densité électronique. Jusqu'à présent l'information que pouvait apporter les états excités n'a que rarement été étudiée. Le premier essai fut réalisé par Walsh⁴ dans les années 1940. En comparant la plus grande longueur d'onde d'absorption de l'oxyde d'éthylène à celles de l'éthylène et de l'éthane Walsh déclara que les deux premiers composés contiennent des électrons de valence moins fortement liés aux noyaux que ceux de l'éthane et que par conséquent ils sont plus réactifs. Plus tard, Pearson⁵, the fondateur de la théorie HSAB, développa un modèle perturbatif pour corrélérer le plus grand nombre d'onde d'une molécule à sa réactivité. Plus récemment⁶ nous avons développé un modèle qui connecte l'excitabilité à la polarisabilité. Ce modèle a produit des résultats très prometteurs pour rationaliser la réactivité et la sélectivité de plusieurs réactions chimiques et aussi des effets structuraux comme par exemple l'effet trans. Le but de ce travail de thèse sera de se concentrer sur 4 axes de recherche pour développer le modèle :



- Le modèle mathématique est basé sur une perturbation du 2nd ordre. Le premier axe de travail est de développer les équations au troisième ordre et de modifier le script de calcul.
- Développer le modèle dans l'ensemble grand canonique en supprimant la contrainte de garder le nombre d'électrons constant.
- Les densités de transition connectent l'état fondamental avec les différents états excités. Les caractéristiques structurales qui optimisent la connexion doivent être déterminées afin de développer une théorie qualitative de la polarisabilité locale. Une méthode de calcul des densités de transition évitant un calcul dépendant du temps devra être trouvée.
- La catalyse est probablement due en partie à des champs électrostatique locaux. Le dernier axe de travail consistera à appliquer le modèle développé à ce sujet.

Profil du candidat : Le candidat devra apprécier de développer des modèles mathématiques et physiques appliqués à la réactivité et à la sélectivité. Il doit aimer développer ou modifier des programmes et des scripts en fortran ou python et utiliser des programmes de calcul quantiques des structures électroniques des molécules tels que Gaussian, ORCA ou ADF. Le candidat doit avoir un fort bagage en chimie

⁴ Walsh, A.D. *Farad. Trans.* **1949**, 45,179-190

⁵ Pearson, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2092-2097

⁶ Guégan, F.; Pigeon, T.; De Proft, F.; Tognetti, V.; Joubert, L.; Chermette, H.; Ayers, P.W.; Luneau, D.; Morell, C. *J. Phys. Chem. A* **2020**, doi:10.1021acs.jpca.9b09978

théorique, quantique, chimie physique et en informatique. Une bonne compréhension de mécanismes réactionnels sera appréciée