

Modélisation physico-chimique du confinement spatial

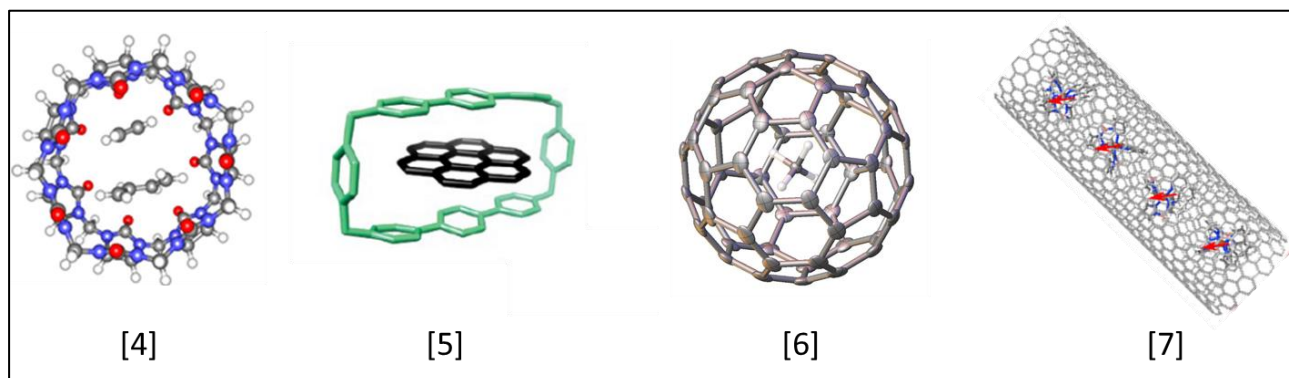
Objectif : Etudier l'évolution des propriétés physiques et chimiques des molécules sous confinement.

Directeurs de Thèse : Pr. Christophe Morell, Dr. Guillaume Hoffmann

Le but est d'évaluer la possibilité de catalyser des réactions chimiques ou de stabiliser des espèces instables à l'aide du confinement. Il s'agit donc d'étudier l'évolution des propriétés physiques et chimiques de molécules confinées au sein de cages moléculaires.

Nous envisagerons ainsi différents types de cages : Sphérique comme les fullerenes [1], Cylindrique comme les nanotubes de carbones [2], Cubiques comme l'ExBox4+ [3] ou bien de formes diverses comme celles de la famille des cucurbituriles (qui ont une forme de citrouille).

Expérimentalement, diverses molécules ont pu être insérées et certaines réactions chimiques ont pu être réalisées au sein de ces cages chimiques. Chattaraj *et al.* ont ainsi étudié une réaction de Diels-Alder classique à l'intérieur d'une cage cucurbituril [4]. Stoddart *et al.* ont étudié l'insertion dans la cage cubique Exbox4+ d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (tel que le naphthalène) [5]. Bloodworth a réussi expérimentalement à synthétiser et à isoler la molécule CH_4C_{60} (Une molécule de CH_4 dans une cage C_{60}) [6]. Récemment, Villalva *et al.* [7] ont encapsulé des molécules à croisement de spin à l'intérieur de nanotubes de carbones et à étudié l'influence du confinement sur ces systèmes.



Exemples d'applications possibles avec ces structures (références 4 à 7)

Notre objectif est d'étudier à l'aide de méthodes théoriques l'évolution de la réactivité, de la sélectivité de systèmes confinés. Nous chercherons donc à calculer les modifications de la densité électronique, et des descripteurs dérivés (fonctions de Fukui, descripteur dual, dureté, mollesse, potentiel chimiques, NCI, ELF, etc..) afin de comprendre comment les propriétés électroniques sont modifiées par le confinement. Les chemins de réaction sous confinement seront dégagés et les quantités cinétiques et thermodynamiques seront comparées à celles obtenus en phase gazeuse et en solvant.

Le plan de travail est le suivant : **(A) Inventorier les différentes formes** de potentiel spatial de confinement et développer leur forme analytique. **(B) implémenter dans le code POLDENS [8]** les formes analytiques de potentiels de confinement. Le code POLDENS est un programme développé au sein de l'équipe CTC de l'ISA qui calcule l'évolution de la densité électronique ainsi que l'évolution des différents descripteurs de réactivité, sélectivité et de liaison chimique de molécules sous l'effet d'un potentiel externe. **(C) Calculer l'évolution des propriétés de systèmes sous confinement.** Pour réduire les temps de calcul de ces grands systèmes, nous ferions appel à des méthodes d'apprentissage automatique. Plus précisément nous envisageons des algorithmes génétiques pour la génération de structure [9] suivi d'algorithme d'arbres de décisions améliorés par le gradient déjà utilisée dans l'équipe [10].

Profil : M2 ayant de bonnes connaissances en physique et ou chimie quantiques. La maîtrise d'un langage de programmation est un plus.

Références

- | | |
|---|---|
| [1] A. A. Popov, <i>et al. Chem. Rev.</i> 2013 , 113, 5989 | [6] S. Bloodworth, <i>et al. Angew. Chem., Int. Ed.</i> 2019 , 58, 5038 |
| [2] S. Rathinavel, <i>et al. Mat. Sci. Eng. B</i> , 2021 , 268, 115095 | [7] J. Villalva, <i>et al. Nat Commun</i> 2021 , 12, 1578 |
| [3] J. C. Barnes, <i>et al. J. Org. Chem.</i> 2013 , 78, 23, 11962 | [8] N. Redjem, <i>et al. Inorg. Chem.</i> 2022 , 61, 4673–4680 |
| [4] D. Chakraborty, <i>et al. ChemPhysChem</i> 2017 , 18, 2162 | [9] http://users.abo.fi/mivainio/balloon/index.php |
| [5] J.C. Barnes, <i>et al. J. Am. Chem. Soc.</i> 2013 , 135, 183 | [10] G. Hoffmann, <i>et al. Comp. Chem.</i> 2020 , 45, 2124 |