



Lundi 18 décembre 2017

Communiqué de presse Résultats marquants en chimie quantique

Professeur de chimie à l'université Toulouse III – Paul Sabatier, Laurent Maron exerce ses recherches dans l'équipe Modélisation Physique et Chimique du Laboratoire de physique et chimie des nano-objets (LPCNO – CNRS/INSA Toulouse/UTIII Paul Sabatier). Basées sur des travaux de chimie quantique appliquée à la catalyse par des métaux, ses recherches combinent à la fois expériences en laboratoire et calculs théoriques. Elles ont été récemment publiées dans des revues scientifiques à fort impact dont la prestigieuse revue *Science*.

Démontrer l'impossible !

Brique élémentaire de la chimie organique, le benzène (C_6H_6) s'active facilement par addition d'un groupement chargé positivement (électrophile). Cette transformation très connue est considérée comme un « cas d'école » en chimie organique. *A contrario*, depuis près d'un siècle, le benzène est resté inerte vis-à-vis de l'addition de substituants chargés négativement (nucléophile), au point que ce type de réaction était tout simplement considéré comme impossible. Pourtant, des chercheurs du LPCNO et de l'Université de Bath viennent de rendre cette opération possible. Leurs résultats ont été publiés dans la revue *Science* le 1^{er} décembre 2017.

Le très riche système π du benzène est extrêmement résistant pour ne pas dire inerte aux réactions avec des nucléophiles. Cette inertie a été identifiée comme provenant d'une trop forte répulsion électronique entre les deux systèmes riches en électrons. Les chercheurs ont réussi à montrer que cette répulsion électronique, considérée comme insurmontable pendant des décennies, pouvait être minimisée par l'utilisation d'un suffisamment puissant nucléophile formé à partir d'un organocalcium. Ainsi, les composés de type n-alkyl calcium, obtenus par insertion de l'éthylène, du 1-butène ou du 1-hexène dans les liaisons Ca-H du dimère d'hydrure de calcium, réagissent avec des protio ou deutero benzène à 60°C en réalisant une substitution nucléophile des liaisons C-H/-D aromatiques. Ces réactions produisent des composés de type n-alkyl benzène en régénérant l'hydrure de calcium. Des calculs théoriques basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la densité ont permis d'élucider le mécanisme réactionnel, validé par des mesures cinétiques, et montrent la formation d'un intermédiaire de Meisenheimer non stabilisé au niveau de l'état de transition d'activation C-H.

Référence : « Organocalcium-mediated nucleophilic alkylation of benzene », Andrew S. S. Wilson, Michael S. Hill, Mary F. Mahon, Chiara Dinoi, Laurent Maron, *Science*, Vol. 358, Issue 6367, pp. 1168-1171

Activation de petites molécules, vers une nouvelle source de production d'hydrogène ?

Au cours de deux études récentes publiées respectivement dans les revues *Nature Chemistry* et *Nature Communications*, deux groupes de chercheurs internationaux se sont intéressés à l'utilisation des complexes d'uranium de basse valence (Uranium III, qui pourra donc au maximum se lier à trois autres atomes) comme catalyseur de réactions d'activation de petites molécules telles que l'eau (H_2O) ou l'azobenzène (N_2Ph_2).

Il est connu que les complexes de basse valence d'uranium activent très facilement les petites molécules, telles que le monoxyde de carbone (CO) ou dioxyde de carbone (CO₂), par transfert monoélectronique, c'est à dire le transfert d'un électron d'un métal vers un composé organique. Ceci implique donc l'utilisation de 2 molécules d'uranium pour casser les liaisons doubles C-O et donc des réactions qui ne se font pas avec une économie d'atomes.

L'étude publiée dans *Nature Communications*, en collaboration avec le Professeur Liddle de l'Université de Manchester (Angleterre), a montré qu'à l'instar des complexes de métaux de transition, il était possible pour des complexes d'uranium de réaliser un transfert bioélectronique, ce qui était considéré comme impossible jusqu'alors. Les chercheurs ont pu rompre la liaison N-N de N₂Ph₂ en n'utilisant qu'une seule molécule d'uranium.

A la suite de cette découverte, Laurent Maron a utilisé cette dernière propriété pour réaliser, avec le groupe du Professeur Meyer de l'Université d'Erlangen-Nuremberg (Allemagne), une réaction d'activation qui présente un intérêt autrement plus important : l'activation de la molécule d'eau pour libérer du dihydrogène. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans la revue *Nature Chemistry*.

Références :

« Evidence for single metal two electron oxidative addition and reductive elimination at uranium », Benedict M. Gardner, Christos E. Kefalidis, Erli Lu, Dipti Patel, Eric J.L. McInnes, Floriana Tuna, Ashley J. Wooles, Laurent Maron & Stephen T. Liddle, *Nature Communications* 8, 1898 (2017)

« The role of uranium-arene bonding in H₂O reduction catalysis », Dominik P. Halter, Frank W. Heinemann, Laurent Maron and Karsten Meyer, *Nature Chemistry*, published online: 11 december 2017 | DOI: 10.1038/NCHEM.2899

Contact presse université Toulouse III – Paul Sabatier

Virginie Fernandez

Tél. : 05 61 55 62 50 / 06 88 34 49 98

Virginie.fernandez@univ-tlse3.fr

Contact chercheur

Laurent Maron, professeur à l'université Toulouse III – Paul Sabatier

laurent.maron@irsamc.ups-tlse.fr