

A la recherche des processus primitifs des mécanismes concertés – Apports de la DFT conceptuelle et des outils d'analyse topologique (QTAIM / ELF)

Vanessa Labet^{1*}, Antoine Geoffroy-Neveux¹, M. Esmail Alikhani¹

¹ Laboratoire MONARIS, Sorbonne Université, Paris, France

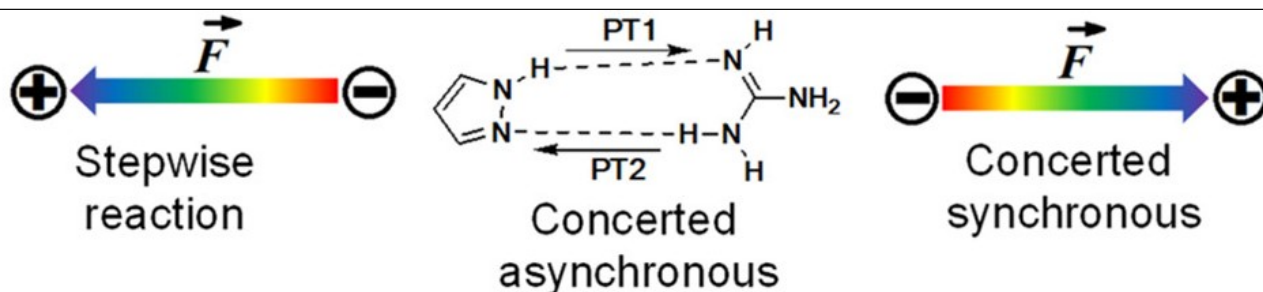
La brique élémentaire d'un mécanisme réactionnel est l'étape élémentaire, définie par une unique barrière d'activation et un seul état de transition. Cependant, certaines étapes élémentaires peuvent être intrinsèquement complexes et impliquer plusieurs processus couplés, que nous qualifierons de processus primitifs. C'est le cas des mécanismes concertés qui seront au cœur de cette communication.

De nombreuses réactions, telles que les réactions de Diels–Alder ou encore les réactions de doubles transferts de protons (DTP), sont connues pour pouvoir suivre, selon les conditions expérimentales, soit un mécanisme concerté, soit un mécanisme par étapes. Cette dualité suggère que les processus primitifs sous-jacents constituent le niveau pertinent de description pour appréhender et contrôler le degré d'asynchronicité des mécanismes concertés. Une telle approche ouvre la voie à une modulation continue entre mécanismes concertés et mécanismes par étapes, avec des implications directes en termes de contrôle de la sélectivité.

Dans ce contexte, les profils de force de réaction et de constante de force, issus de la DFT conceptuelle, offrent un cadre théorique particulièrement adapté pour analyser l'évolution d'un système réactif le long de la coordonnée de réaction. Ils permettent notamment de définir une région élargie de l'état de transition, au sein de laquelle se concentrent les réorganisations électroniques. Nous montrerons comment ces descripteurs permettent de distinguer mécanismes par étapes, mécanismes concertés synchrones et mécanismes concertés asynchrones.[1]

Par ailleurs, nous montrerons que dans le cas des réactions de DTP l'application d'un champ électrique externe d'orientation et d'intensités adéquates peut permettre de modifier le couplage entre les processus primitifs d'un mécanisme concertés. [2]

Enfin, nous mettrons en évidence que les outils d'analyse topologique (QTAIM ou ELF selon la réaction d'intérêt) peuvent permettre de localiser et caractériser les processus primitifs d'un mécanisme concerté. [3]



[1] S. Gomez, N. Rojas-Valencia, A. Toro-Labbé et A. Restrepo, *J. Chem. Phys.*, 158, 084109 (2023)

[2] A. Geoffroy-Neveux, V. Labet et M. E. Alikhani, *J. Phys. Chem. A*, 126, 3057-3071 (2022)

[3] V. Labet, A. Geoffroy-Neveux et M.E. Alikhani, *J. Mol. Model.* 30, 367 (2024)

* correspondant : vanessa.labet@sorbonne-universite.fr