

Modélisation théorique de mécanismes réactionnels pour l'insertion de groupes azotés

Contact : Pascale MALDIVI DRF//INAC/SYMMES/CAMPE pascale.maldivi@cea.fr 0438785303

Stage pouvant se poursuivre en thèse : Oui

Résumé :

L'objectif du stage est de comprendre le mécanisme d'une réaction de transfert de groupe azoté (de type N-R) vers des substrats carbonés (oléfines, alcanes, ?), catalysée par un complexe de Fer. Des données expérimentales (cinétiques, rendements) existent déjà sur un tel système catalytique et le but sera de pouvoir les interpréter en utilisant la modélisation théorique. Le stage consistera donc à réaliser des calculs de chimie quantique pour élucider les structures des intermédiaires et le chemin réactionnel.

Sujet détaillé :

Les réactions de transfert de nitrène (groupe NR) permettent d'introduire en une étape une fonction azotée sur un substrat carboné, en présence d'un catalyseur contenant un métal de transition (Cu, Fe, ?). La conception de tels catalyseurs se base sur les connaissances accumulées sur le site actif d'enzymes transférant l'oxygène, car les mécanismes de réaction sont voisins. Actuellement un catalyseur à fer « bioinspiré » est en cours d'étude dans une équipe partenaire, qui montre une bonne activité pour l'obtention de fonctions aziridines ou d'amines secondaires. Au cours du stage il s'agira donc de réaliser des calculs de chimie théorique pour proposer des structures d'intermédiaire réactionnel et d'état de transition qui permettent d'interpréter les données expérimentales. Des calculs de paramètres spectroscopiques seront réalisés sur les intermédiaires (spectres UV-visible ou IR, etc?) pour les confronter avec l'expérience. L'enjeu est de proposer des chemins réactionnels compatibles avec les données expérimentales pour comprendre l'action du catalyseur et ainsi pouvoir l'optimiser.