

# Etude théorique du mécanisme d'oligomérisation de l'éthylène catalysée par Zn/HZSM-5: approche moléculaire

Encadrements: Frédéric Guégan & L. Pinard

## Contexte

Un stage de M2 est proposé au sein du groupe de Chimie Quantique Appliquée de l'IC2MP (Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers), sous la supervision du Dr F. Guégan, maître de conférences. Ce stage s'inscrit dans un cadre plus général de coopération inter-équipes au sein de l'institut, visant à développer l'interaction entre pratique expérimentale et modélisation.

La modélisation moléculaire permet en effet souvent d'apporter un éclairage décisif sur l'origine des propriétés chimiques observées expérimentalement (réactivité, sélectivité, spécificité), en particulier lorsque la caractérisation *in situ* est difficile (conditions expérimentales sévères) ou impossible (caractérisation d'états de transition).

Le stagiaire sera amené à participer directement à ce dialogue entre expérience et théorie, notamment au travers de réunions impliquant à la fois l'équipe de modélisation (équipe « Catalyse et milieux non conventionnels », MEDIACAT) et l'équipe en charge de la partie expérimentale du projet (équipe « Du site actif au matériau catalytique », SAMCAT).

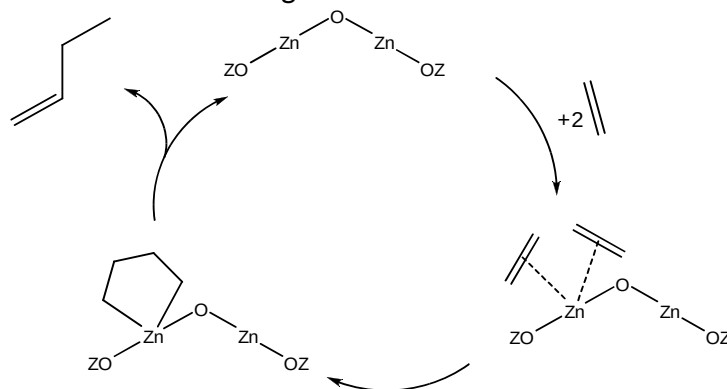
## Sujet

L'équipe SAMCAT, en collaboration avec l'IFPEN, s'intéresse depuis une quinzaine d'années à la synthèse, la mise en forme et la caractérisation de catalyseurs hétérogènes dérivés de zéolithes pour la valorisation d'alcools, d'alcanes et d'oléfines légères.

Récemment, ils ont montré qu'il était possible de valoriser l'éthylène en une série de composés d'intérêt pour la chimie de synthèse (aromatiques, alcanes, butène...), *via* l'utilisation d'une série de catalyseurs basés sur des zéolithes acides dopées en zinc.

Par une étude détaillée des activités et conversions, couplée à une étude approfondie des propriétés spectroscopiques et chimiques des catalyseurs, ils ont pu proposer un mécanisme réactionnel permettant d'expliquer les différentes caractéristiques de la catalyse observée.

Au cœur de ce mécanisme se trouve la réaction ci-dessous, dans laquelle deux molécules d'éthylène viennent s'additionner l'une sur l'autre au voisinage d'un centre actif comportant un dimère de zinc, formant un métalacycle zincique qui peut dans un second temps se réorganiser pour libérer une molécule de butène et régénérer le site actif.



Le site actif proposé a en effet déjà été rapporté dans littérature et caractérisé théoriquement, mais sa réactivité vis-à-vis de l'éthylène n'a pas été étudiée.

L'objectif du stage sera alors d'étudier les propriétés électroniques de cette espèce dizincique, et de déterminer les caractéristiques du chemin réactionnel proposé (énergie d'activation, énergie de réaction), afin d'évaluer sa plausibilité au regard des conditions expérimentales. Il s'agira notamment d'étudier la formation puis la rupture du métalacycle, en particulier de vérifier le nombre d'étapes nécessaires à ces deux événements.

Une attention toute particulière sera aussi portée à la rationalisation des résultats obtenus, notamment par l'étude approfondie de la structure électronique des espèces clés du mécanisme (intermédiaires, états de transition). A cette fin différents modèles théoriques seront utilisés, notamment jouant sur la nature des atomes au voisinage du site actif (Si/Al/B), et différentes techniques d'analyse de la densité électronique (ELF, QTAIM) et de la fonction d'onde (NBO, NOCV) seront employées afin de mettre en évidence les paramètres importants.

Dans un premier temps, les modèles employés seront des modèles moléculaires extraits de la structure cristalline du substrat. Ensuite, ces modèles seront progressivement raffinés afin d'incorporer les effets de l'environnement sur la réaction : d'une part les effets électrostatiques (potentiel de Madelung dû aux différents atomes de la maille), et d'autre part les effets stériques et de confinement (limitation de l'espace disponible aux espèces réactives). Cette approche en deux temps permettra de bien décorrélérer les influences de chaque paramètre sur les réactivités et sélectivités calculées.

Les calculs seront réalisés sur le ordinateur Yargla du groupe de chimie quantique appliquée (IC2MP/UFR SFA), ainsi que sur le méso-centre de l'Université de Poitiers (Thor-Spin), à l'aide des programmes Gaussian 16 rev C.01 et ORCA 4.0 (calculs moléculaires), ainsi que VASP 5.4.4 (calculs périodiques). L'approche théorique retenue sera (au moins dans un premier temps) la modélisation par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### **Conditions et pré-requis**

Le stage s'adresse à des étudiant(e)s ayant une formation initiale en chimie ou chimie physique, ayant un bon niveau en chimie physique, chimie théorique et/ou en catalyse. Une bonne connaissance de la chimie de coordination est un plus.

Il n'est pas nécessaire d'avoir une expérience de la modélisation, le/la stagiaire pouvant bénéficier d'une formation en chimie théorique et modélisation dans le cadre des enseignements du Pôle Ouest du *Réseau Français de Chimie Théorique* (2 semaines en fin janvier/début février 2020, Université Rennes 1).

Les candidat(e)s sont invité(e)s à contacter par mail Frédéric Guégan (frederic.guegan@univ-poitiers.fr), en joignant un CV et si possible une ou deux lettres de recommandation.