

## Décodage

Comprendre la relation structure – activité pour les intermédiaires réactionnels de réactions catalytiques est une étape clef pour le développement de procédé durable. L'étude de ces molécules par des méthodes spectroscopiques procure la base de la compréhension, de la rationalisation et du design des réactions et procédés catalytiques. Parmi ces techniques, la résonance magnétique nucléaire (RMN) est probablement devenue l'un des outils incontournables pour la compréhension de la structure des catalyseurs ou des intermédiaires catalytiques et de leur évolution au cours de la réaction. En effet, la RMN est très sensible à l'environnement et aux voisins directs des atomes qui constituent l'ensemble de l'édifice moléculaire.

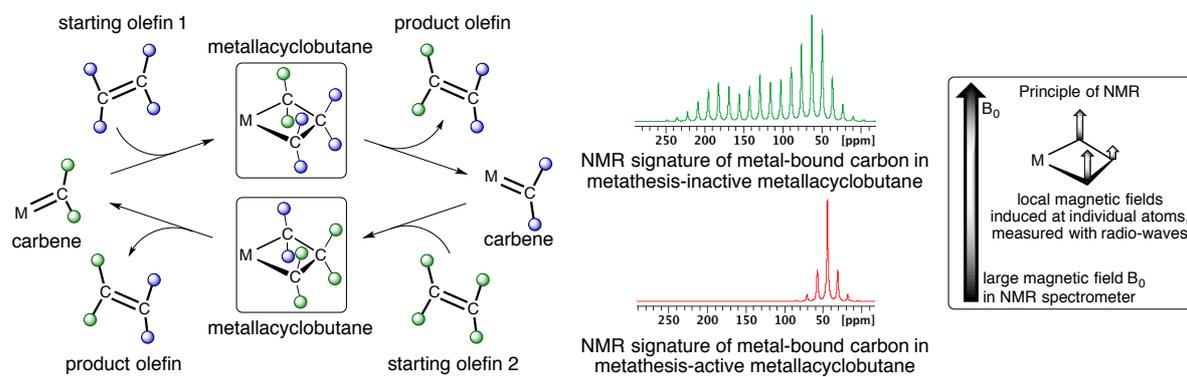
En RMN, les molécules sont exposées à un fort champs magnétique externe ( $B_0 = 10\text{-}20$  Tesla, qui est environ 1 million de fois supérieur au champs magnétique terrestre); ceci induit des champs magnétiques locaux, qui sont légèrement différents pour chaque atome. Cette propriété est mesurable pour chaque atome ayant un spin nucléaire et se traduit sous la forme d'une valeur appelée « déplacement chimique ». Cette valeur exprimée en ppm (partie par million par comparaison au large champs magnétique externe,  $B_0$ ) est très sensible à l'environnement de chaque atome et donne lieu à une somme de signaux pour un ensemble moléculaire, qui constitue une « signature spectroscopique », étant donné que chaque molécule est caractérisée par un spectre RMN spécifique. Globalement, la RMN procure des informations précises sur la structure moléculaire (positionnement et liaison entre atomes), mais aussi sur la distribution des électrons autour de cet atome. Bien que les chimistes utilisent la RMN (et les déplacements chimiques) pour caractériser molécules et réactions chimiques, les valeurs de ces déplacements chimiques ne sont pas analysées dans le détails mais plutôt utilisées de façon empirique pour reconnaître les structures.

Une équipe internationale composée de chercheurs de l'ETH Zürich, des Universités de Californie à Berkeley, de Montpellier and d'Oslo a étudié l'origine de la valeur de ces déplacements chimiques et a obtenu des informations sans précédent, qui permettent de connecter une valeur de déplacement chimique facilement accessible et une propriété catalytique en métathèse des oléfines. La métathèse des oléfines est une réaction catalytique beaucoup étudiée dans le domaine académique et dans l'industrie chimique. Lors de cette réaction, deux double-liaisons carbone-carbone sont coupées et réassemblées afin de générer deux nouvelles molécules de façon très efficace (en minimisant l'énergie utilisée et les sous-produits formés). La compréhension de cette réaction et le développement de catalyseurs de métathèse ont d'ailleurs été reconnus par le comité du prix Nobel en 2005. Cette réaction catalytique implique des intermédiaires réactionnels – les métal-carbènes (molécules ayant un métal doublement lié à un carbone) et les métallacyclobutanes (structures cycliques comportant un atome de métal et trois carbones), qui permettent l'échange des fragments des liaisons doubles carbone-carbone entre oléfines (Schéma 1). Ces intermédiaires – métal-carbènes et métallacyclobutanes – sont associés avec des valeurs de déplacement chimique très spécifiques. En particulier, il a été observé que les métallacyclobutanes pouvant participer à la réaction de métathèse des oléfines sont associés à des déplacements chimiques du carbone très particuliers (vers 100 ppm), alors que les métallacyclobutanes qui ne participent pas à cette réaction ont des valeurs de déplacement chimique très différentes (30-40 ppm). Ces valeurs de déplacement chimique ont perturbé la communauté scientifique impliquée dans le développement de catalyseurs depuis des années: en effet, alors qu'il semblait y avoir un lien entre des valeurs spécifiques et la réactivité des métallacyclobutanes, il n'était pas clair qu'elles en étaient leur origine et si il y avait une information secrète cachée au sein de ces valeurs.

L'équipe de recherche a étudié l'origine quantique des valeurs de déplacement chimique par une approche combinée de mesure RMN et de chimie computationnelle; étude, qui sont devenus possible récemment grâce au développement d'ordinateurs plus puissants et d'outils d'analyse de la chimie quantique. Cette étude a révélé que ces signatures spectrales très spécifiques associées aux métallacyclobutanes actifs ou inactifs en métathèse ont leur origine dans de la structure électronique de ces derniers. En particulier, cette étude a démontré que le carbone lié au métal des métallacyclobutanes actifs contient toujours un caractère carbénique (qui provient de l'intermédiaire réactionnel métal-carbène), qui facilite l'échange des fragments carbonés par métathèse. Au contraire, les autres métallacyclobutanes ne contiennent pas cette information et sont non-réactifs.

Ce travail permet de connecter pour la première fois la réactivité de molécule à des valeurs de déplacement chimique, qui sont facilement accessible par RMN. En autre terme, cette étude a permis de décoder la réactivité des molécules en décryptant l'origine de la valeur de déplacement chimique. Ceci constitue une étape vers une prédiction de la réactivité des molécules et de leur propriété catalytique en décodant les signatures RMN, une première étape vers le design rationnel de procédé catalytique.

Ces travaux ont été publiés dans le journal ACS Central Science, avec le titre “Metathesis Activity Encoded in the Metallacyclobutane Carbon-13 NMR Chemical Shift Tensors”.



**Scheme 1.** Cycle catalytique de la métathèse des oléfines, les spectres caractéristiques des métallacycles actifs et inactifs ainsi qu’une représentation schématique du principe de la spectroscopie RMN.