

---

# ” Fabrication ” de radicaux neutres stabilisés par une liaison à deux centres et trois électrons forte ( $> 10$ kcal/mol)

Isabelle Fourré<sup>\*†1</sup>, Sushil Pokhrel , and Patrick Chaquin

<sup>1</sup>Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

## Résumé

Les composés présentant une liaison à deux centres et trois électrons (2c-3e) sont d’une importance cruciale dans de nombreux domaines de chimie, où ils interviennent comme intermédiaires de réaction. Ils résultent formellement de l’interaction entre un composé possédant une paire libre et une espèce radicalaire. En terme d’orbitales moléculaires, deux électrons occupent l’orbitale liante  $\sigma$ , tandis qu’un électron occupe l’orbitale antiliante  $\sigma^*$ , ce qui conduit à un indice de liaison de . Les composés à 2c-3e sont généralement des radicaux cationiques [1] ou anioniques, les liaisons les plus fortes étant obtenues lorsque les deux atomes liés sont identiques. Les radicaux neutres présentant une telle liaison sont en revanche beaucoup plus rares. En effet, les deux fragments mis en jeu étant forcément différents, l’interaction orbitalaire est beaucoup plus faible que dans les systèmes symétriques (figure 1a). Dans ce travail, de façon analogue à celui mené dans le cas de la liaison à 2c-1e [2], nous avons cherché à établir les conditions permettant l’établissement d’une liaison à 2c-3e neutre relativement forte, c’est-à-dire présentant une énergie de dissociation supérieure à 10 kcal/mol. Nous avons envisagé plusieurs familles de composés, formés par l’interaction entre des substrats porteurs de doublets non liants du type YR3 (Y=N, P), ZR2 (Z=S, Se) avec R= H, CH3, tBu, Ph et un atome d’halogène (F, Cl, Br), un radical hydroxyle ou un radical HS. Les calculs DFT (BHandHLYP) et MP2 montrent en particulier que l’utilisation d’un substituant donneur favorise la liaison 2c-3e, ce qu’on peut interpréter à l’aide d’un simple modèle orbitalaire (figure 1a et 1b).

**Mots-Clés:** chimie radicalaire, liaison à 2c, 3e, radicaux neutres, BHandHLYP, MP2

---

\*Intervenant

†Auteur correspondant: isabelle.fourre@upmc.fr