



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présenté à

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

## MASTER

Filière: **Chimie**

Option: Chimie Théorique et Modélisation

Par :

**M<sup>r</sup> KOTBI Djihad**

Sur le thème

---

## ÉTUDE THÉORIQUE DE L'EFFET CATALYTIQUE DES ACIDES DE LEWIS ET DE BRONSTED SUR LA RÉACTION DIELS-ALDER DU 2,5-DIMÉTHYLFURANE

---

Soutenu publiquement le 19 Juin 2017 à Tlemcen devant le jury composé de :

|                            |                         |                       |             |
|----------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------|
| Mme BENCHOUK Wafaa         | Maître de Conférences A | Université de Tlemcen | Président   |
| Mr MEKELLECHE Sidi Mohamed | Professeur              | Université de Tlemcen | Examinateur |
| Mme CHEMOURI Hafida        | Maître de Conférences B | ESSA-Tlemcen          | Encadreur   |

*Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M), N° 53  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

*Je dédie ce travail*

*À mes très chers parents*

*à ma sœurs et à mon frère chikh*

*À mes oncles et mes tantes*

*À toute ma famille*

*À mes collègues du laboratoire LATA2M*

*À mes Amies*

## ❧ ❧ *REMERCIEMENTS* ❧ ❧

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de recherche « Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire LATA2M » du département de chimie, faculté de science à l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen.

Je tiens à exprimer mon profond respect et mes remerciements les plus sincères à mon encadreur, Madame **Hafida CHEMOURI** maître de conférences classe B, à l'école supérieure en sciences appliquées de Tlemcen pour m'avoir guidé durant mon travail avec une disponibilité permanente et m'avoir fait bénéficier de ses connaissances en chimie théorique.

J'adresse mes vifs et sincères remerciements à Monsieur **Sidi. Mohamed. MEKELLECHE** professeur à l'Université A. Belkaïd de Tlemcen, de m'avoir affilié dans le domaine de la chimie théorique et qui m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner notre travail.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Mme **Wafaa BENCHOUK** maître de conférences classe A à l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette mémoire.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

**M<sup>r</sup> Djahid KOTBI...** 

## 2SOMMAIRE

|  |    |
|--|----|
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....   | 1  |
| Références de l'introduction.....  | 4  |
| <br><b>CHAPITRE I : METHODES DE CALCULS QUANTO-CHIMIQUES</b>   |    |
| Introduction .....   | 5  |
| I. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan.....   | 6  |
| I.1. Méthode de Hartree-Fock.....  | 6  |
| I.2. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan.....   | 7  |
| II. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) .....   | 7  |
| II.1. 1 <sup>er</sup> théorème de Hohenberg et Kohn.....   | 7  |
| II.2. 2 <sup>ème</sup> théorème de Hohenberg et Kohn.....  | 8  |
| II.3. Méthode de Kohn et Sham.....   | 8  |
| II.4. Terme d'échange-corrélation .....  | 9  |
| II.5. Fonctionnelle hybride B3LYP.....   | 9  |
| II.6. Fonctionnelle hybride méta GGA (M06-2X) .....  | 10 |
| Références du chapitre I .....   | 11 |
| <br><b>CHAPITRE II : APPROCHES THEORIQUES DE LA REACTIVITE CHIMIQUE</b>  |    |
| Introduction .....   | 12 |
| II.1. Surface d'énergie potentielle SEP.....   | 12 |
| II.1.1. Cinétique chimique.....  | 13 |
| II.1.2. Surface d'énergie potentielle associée à une réaction chimique.....  | 15 |
| II.1.3. Théorie de l'état de transition.....   | 18 |
| II.1.4. Exploration de la surface d'énergie potentielle.....   | 22 |
| II.2. Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle .....  | 27 |
| II.2.1. Indices globaux dérivant de la DFT.....  | 27 |
| a) Potentiel chimique électronique.....  | 28 |
| b) Dureté globale et mollesse globale.....   | 28 |
| c) Indice d'électrophilie globale.....   | 29 |
| d) Indice de nucléophilie globale.....   | 29 |
| Références du chapitre II .....  | 32 |
| <br><b>CHAPITRE III : APPLICATION A L'EFFET CATALYTIQUE SELON LEWIS ET SELON BRONSTED SUR LA REACTION DIELS ALDER DU DIMETHYLFURANE.</b> |    |
| I. Introduction.....   | 33 |
| II. Méthodologie des calculs.....  | 34 |
| III. Résultats et discussion.....  | 35 |

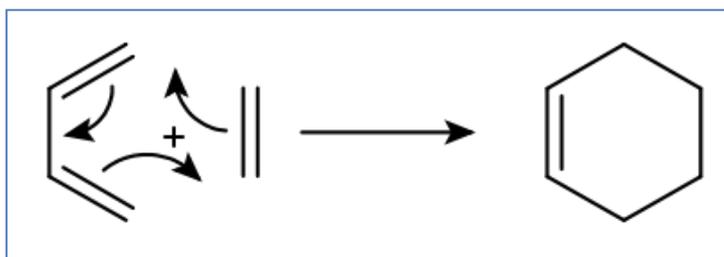
|   |    |
|---|----|
| III. 1. Etude de la réactivité relative des réactifs.....   | 35 |
| Calcul des indices globaux ( $\mu$ , $\omega$ et N).....  | 35 |
| III.2.Etude mécanistique de l'effet catalytique de l'acide Lewis et de Bronsted sur la<br>réaction de Diméthylfurane (DMF) et l'anhydride maléique (AM) ..... | 37 |
| III.2.1. Réaction non catalysée.....  | 37 |
| • Analyse des PES et des énergies .....   | 37 |
| III.2.2. Réaction catalysée par un acide de Lewis (modélisé par Na <sup>+</sup> ).....  | 40 |
| • Analyse des PES et des énergies.....  | 40 |
| III.2.3. Réaction catalysée par un acide de Bronsted (modélisé par H <sup>+</sup> ).....  | 43 |
| • Analyse de la PES et des énergies .....   | 43 |
| III.2.4.Conclusion.....   | 47 |
| Références du chapitre III .....  | 48 |
| <b>CONCLUSION GENERALE</b> .....  | 49 |

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## INTRODUCTION

La **chimie théorique** est une discipline qui permet de prévoir la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes de molécules aux moyens de programmes informatiques. Le développement des outils informatiques a permis de mettre au point des techniques de calculs de plus en plus poussées, rendant ainsi possible l'étude des systèmes de plus en plus complexes [1, 2]. Actuellement la chimie théorique couvre toutes les branches de la chimie. Son but est l'obtention, par le calcul, de résultats appropriés aux problèmes rencontrés en chimie, tels les propriétés thermodynamiques, les grandeurs géométriques, les fréquences de vibration, les constantes de couplage, les chemins réactionnels et d'autres grandeurs qui ne sont pas accessibles par l'expérience comme par exemple les propriétés de l'état de transition [2].

La compréhension des processus chimiques ou biochimiques passe aujourd'hui souvent par l'étude théorique des différentes **réactions chimiques** qu'ils mettent en jeu. L'environnement du milieu réactif peut avoir une influence capitale sur le chemin réactionnel suivi. Nous citerons ainsi l'accélération de certaines réactions chimiques lorsqu'on ajoute un catalyseur. Dans ce contexte, on peut définir une des réactions qui a suscité l'intérêt des chimistes théoriciens et expérimentateurs c'est la réaction **Diels-Alder (figure 1)** [3].



**Figure 1** : réaction Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder est le processus au cours duquel un diène conjugué et une molécule comportant une double ou triple liaison, appelé diénophile, réagissent pour former un cycle à six atomes comportant une insaturation, appelé adduit de Diels-Alder. Le bilan de cette réaction péricyclique étant la formation de deux liaisons  $\sigma$  et la rupture de deux liaisons  $\pi$  (Figure I.12). Le fait qu'elle permette la formation de deux nouvelles liaisons comprises au sein d'un cycle.

Un autre développement important par rapport à la réaction DA est la possibilité de catalyser cette réaction. Les **acides de Lewis**, comme par exemple  $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{SnCl}_4$ , par leur

coordination sur les paires d'électrons libres des hétéroatomes ou l'insaturation amenée à réagir, jouent le rôle de catalyseur en accélérant la réaction et par conséquent en abaissant le niveau d'énergie de l'état de transition.

Récemment, les **acides de Bronsted** ont attiré l'intérêt en tant que catalyseurs efficaces pour une variété de réaction Diels Alder [4-7], entre autres, la réaction Diels-Alder de diméthylfurane et l'anhydride maléique qui est l'objet de notre travail. Il a été démontré que les réactions catalysées par les acides de Bronsted, se déroulent d'une façon rapide avec un rendement élevé.

Afin d'expliquer les manifestations et les lois qui régissent cette réaction chimique, deux points de vue peuvent être choisis :

- Celui de la vitesse avec laquelle se déroulent les réactions et de leur mécanisme (contrôle cinétique).
- Celui des échanges d'énergie, avec l'environnement, qui les suivent (contrôle thermodynamique).

Dans le présent travail, on se propose d'étudier théoriquement l'effet catalytique selon Lewis et selon Bronsted sur le mécanisme de la réaction Diels-Alder de diméthylfurane et l'anhydride maléique.

Pour mener cette étude nous avons basé sur différentes approches théorique de la réactivité chimique à savoir :

- ✓ La théorie de la DFT conceptuelle [8].
- ✓ La théorie de l'état de transition [9].

Le manuscrit de ce mémoire est présenté en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la présentation des méthodes de la chimie quantique (méthode SCF de Hartree-Fock-Roothaan, méthodes post SCF).
- Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les différentes théories utilisées pour l'étude de la réactivité, en l'occurrence, la théorie des orbitales frontière FMO, la théorie de l'état de transition TST et la DFT conceptuelle.
- Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les différents résultats obtenus pour notre application effectuée afin de mettre en évidence le rôle important de l'acide de Bronsted sur la cinétique de la réaction.

Dans le présent travail, nous avons utilisé la fonctionnelle M06-2X[10]. Cette nouvelle fonctionnelle constitue une amélioration importante dans la détermination des énergies. Elle contient une importante partie d'échange exact HF (54%) et (46%) d'échange exact DFT et (100%) de corrélation DFT. Cette fonctionnelle s'est avérée particulièrement adaptée à la description d'interactions non-covalentes de type (i) dipolaires (ii) transfert de charge (iii) liaison hydrogène (iv) van der Waals ou dispersion. Elle est également bien adaptée à l'étude de la cinétique et de la thermochimie des réactions.. Les calculs ont été effectués à l'aide du programme GAUSSIAN 09W.

**Références bibliographique**

- [1] J. L. Rivail, "Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes", CNRS Edition, Paris, (1999).
- [2] D. A. Mc Quarrie, J. D. Simon, Dunod, Paris, (2000).
- [3] O. Diels; K. Alder, Ann. 460 (1928) 98.
- [4] T. Akiyama, Chem. Rev. 107 (2007) 5744.
- [5] M. S. Taylor; E. N. Jacobsen, Angew. Chem. 118 (2006) 1550
- [6] H. Yamamoto; N. Payette; P. M. Pihko, Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, (2009) 73.
- [7] D. Kampen; C. M. Reisinger; B. List, Top. Curr. Chem. 291 (2009) 395..
- [8] R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85 (1983) 3533, R. G. Pearson, Inorg. Chem. 27 (1988) 734.
- [9] H. Eyring, M. Polanyi, Z. Phys, Chem, 12 (1931) 279; H. Eyring, J. Chem.Phys. 3 (1935) 107.
- [10] Y. Zhao, D. G. Truhlar.. Journal of Chemical Physics, 125 (2006) 194101.

# ***CHAPITRE I***

## **MÉTHODES DE CALCULS QUANTO - CHIMIQUES**

## Introduction:

Le développement progressif de la technologie des micros a qualifié l'essor des méthodes de calcul quantique et numérique et de modélisation dans toutes les disciplines, cheminant de la chimie, la biochimie, la biologie, la médecine, la pharmacie...ect. Dans ce contexte, et concernant les propriétés physico-chimiques de la matière, les méthodes de la chimie quantique admettent, par le calcul, d'étudier un grand nombre d'usages moléculaires, et, en particulier, d'étudier des réactions chimiques, de suivre des processus biochimiques. Aussi, on peut aborder par le calcul, pour tout système moléculaire :

- à des grandeurs énergétiques tel que : l'énergie totale, l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique ;
- à des grandeurs géométriques à savoir les longueurs et angles de liaison, les conformations...etc ;
- aux propriétés spectroscopiques : spectres UV, IR...etc ;
- aux propriétés électriques : moments dipolaires, et les polarisabilités
- aux propriétés magnétiques : déplacements chimiques et constantes de couplage de RMN, , tenseurs de résonance paramagnétique électronique (RPE)...etc

Dans le présent chapitre, on énonce différentes méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger ;

- celles basées sur la théorie de Hartree-Fock (HF) ainsi que les techniques corrélées dites post-HF qui permettent d'atteindre des solutions précises de l'équation,
- celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui sont parmi les principaux outils de la chimie computationnelle actuelle.
- Des aspects techniques sont également abordés telles que les bases d'orbitales atomiques à utiliser.

N'importe quelle information d'un système composé d'un ensemble de particules est comprise dans la fonction d'onde  $\Psi$  de N atomes et 2n électrons. Cette fonction est obtenue par la résolution de l'équation de Schrodinger suivante [1] :

$$H\Psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I}^N \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<I}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_I|} + \sum_{I<J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] = E\Psi \quad (1)$$

Avec :

$H$  : hamiltonien moléculaire : Operateur associé à l'énergie  $E$  du système considéré,

$\Psi$  : fonction d'onde qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons.

- Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement l'énergie cinétique des  $N$  électrons (indexés  $i$ ) et des  $A$  noyaux atomiques (indexés  $I$ ).
- Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau (attraction coulombienne), électron-électron (répulsion électronique) et noyau-noyau (répulsion nucléaire) respectivement.

L'équation de Schrödinger [1] d'un système formé de  $N$  noyaux et  $n$  électrons s'écrit:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

$\psi$  : sont les fonctions propres de  $H$ .

$E$  : sont les valeurs propres de  $H$ .

En utilisant l'approximation de Born et Oppenheimer [2], l'hamiltonien  $H$  peut s'écrire sous la forme simplifiée suivante:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2)$$

## I. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan:

### I.1. Méthode de Hartree-Fock :

En tenant compte des principes d'indiscernabilité des électrons et du principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde totale  $\Psi$  s'écrit sous forme d'un déterminant de Slater [3], dont la forme abrégée pour un système à couches fermées est:

$$\Psi(1,2, \dots, n) = \frac{1}{(n!)^{1/2}} |\Phi_1(1)\bar{\Phi}_1(2) \dots \Phi_m(2m-1)\bar{\Phi}_m(2m)| \quad (3)$$

Avec:

$$\Phi_1(1) = \Phi_1(1)\alpha(1) \quad (4)$$

$$\bar{\Phi}_1(2) = \Phi_1(2)\beta(2) \quad (5)$$

$\Phi$  est une orbitale moléculaire mono-électronique.  $\alpha\beta$  et  $\beta\alpha$  sont les fonctions de spin.

### I.2. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan :

En introduisant l'approximation OM-CLOA et en procédant par la méthode de variations on aboutit aux équations de Roothaan définies par le système séculaire suivant[4]:

$$\sum_{r=1}^N C_{kr} (F_{rs} - \epsilon_k S_{rs}) = 0 \quad S = 1, 2, \dots, N \quad (6)$$

Avec:

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n P_{pq} \{2\langle rs|pq\rangle - \langle rq|ps\rangle\} \\ S_{rs} = \langle \phi_r | \phi_s \rangle \\ h_{rs}^c = \int \phi_r^s(i) h^c \phi_s(i) d\tau_i \end{array} \right. \quad (7)$$

Le défaut majeur de la méthode de Hartree-Fock-Roothaan réside dans le fait qu'elle ne tient pas compte de la corrélation électronique chose qui est corrigée dans les méthodes DFT.

## II. Théorie de la fonctionnelle de densité(DFT)

### II.1. 1<sup>er</sup> théorème de Hohenberg et Kohn:

Enoncé: «L'énergie moléculaire, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(x, y, z)$ ». [5]

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^n v(r_i) \quad (8)$$

Avec :

$$v(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (9)$$

$v(r_i)$ : Potentiel externe de l'électron i.

Ce potentiel correspond à l'attraction de l' $e^-$  (i) avec tous les noyaux qui sont externes par rapport au système d'électrons.

$\rho_0(r)$ : exprime la densité électronique au point r (nombre d'électrons). En intégrant cette densité ponctuelle sur toute l'espace, on obtient le nombre total d'électrons:

$$\int \rho_0(r) dr = n \quad (10)$$

L'énergie totale peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles:

$$E_0[\rho_0] = V_{ne}[\rho_0] + T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (11)$$

Avec

$$V_{ne}[\rho_0] = \int \rho_0(r)v(r)dr \quad (12)$$

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut s'écrire:

$$E_0[\rho] = \int \rho_0(r)v(r)dr + F[\rho_0] \quad (13)$$

Avec

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (14)$$

La fonctionnelle F [ρ<sub>0</sub>] est inconnue.

### **II.2. 2<sup>ème</sup> théorème de Hohenberg et Kohn:**

Enoncé: «Pour une densité d'essai  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , telle que  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  et  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$ , l'inégalité suivante est vérifiée:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (15)$$

Ce théorème est l'équivalent du principe variationnel.

### **II.3. Méthode de Kohn et Sham:**

En 1965, Kohn et Sham ont élaboré une méthode pratique pour trouver E<sub>0</sub> à partir de ρ<sub>0</sub> [6]. Ils ont considéré un système fictif de référence, noté s, constitué par les n électrons noninteragissants. Le système de référence est choisi de telle façon à avoir:

$$\rho_s(r) = \rho_0(r) \quad (16)$$

Etant donné que les électrons n'interagissent pas entre eux dans le système de référence, l'hamiltonien de système de références'écrit :

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n [-1/2 \nabla_i^2 + v_s(r_i)] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (17)$$

Avec

$$h_i^{KS} = -1/2 \nabla_i^2 + V_s(r_i) \quad (18)$$

Par conséquent, les équations de Kohn et Sham, pour l'électron i, peuvent s'écrire comme suit:

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (19)$$

$\theta_i^{KS}$  : Orbitale de Kohn et Sham de l'électron  $i$ .

#### II.4. Terme d'échange-corrélation :

Soit  $\Delta T$  la différence de l'énergie cinétique entre le système réel (électrons interagissants) et le système fictif (électrons non-interagissant)

$$\Delta T = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (20)$$

Et

$$\Delta V_{ee} = V_{ee}[\rho] - 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (21)$$

$\Delta V_{ee}$  est la différence entre la vraie répulsion électron-électron et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charge ponctuelle. L'énergie s'écrit alors:

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] \\ &+ \Delta V_{ee}[\rho] \end{aligned} \quad (22)$$

La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est définie comme suit:

$$E_{XC}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (23)$$

#### II.5 Fonctionnelle hybride B3LYP:

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-parameters Lee-Yang-Parr) consiste à une hybridation (mélange) de plusieurs fonctionnelles de différentes méthodes comme le montre l'expression suivante:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{B3LYP} &= (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{exact} + a_x E_x^{B88} \\ &+ (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \end{aligned} \quad (24)$$

Les valeurs des 3 paramètres d'ajustement sont [7]:

$$a_0 = 0.20 ; a_x = 0.72 ; a_c = 0.81$$

***II.6.Fonctionnelle hybride méta GGA (M06-2X) :***

Il existe également une famille hautement paramétrées, regroupant des fonctionnelles méta-GGA de type M06-2X développées par Truhlar et Zhao [8]. La plus performante est la M06-2X.

$$E_{M06-2X} = E_{XC}^{Hyb} = 0.54 E_X^{HF} + 0.46 E_X^{DFT} + E_C^{DFT}$$

Ces nouvelles fonctionnelles constituent une amélioration importante dans la détermination des énergies. Elle contient une importante partie d'échange exact HF (54%) et (46%) d'échange exacte DFT et (100%) de corrélation DFT. Cette fonctionnelle s'est avérée particulièrement adaptée à la description d'interactions non-covalentes de type (i) dipolaires (ii) transfert de charge (iii) liaison hydrogène (iv) van der Waals ou dispersion. Elle est également bien adaptée à l'étude de la cinétique et de la thermochimie des réactions. Toutefois, l'application de ce type de méthode paramétrée doit toujours être validée à posteriori.

**Références du chapitre I :**

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. Leipzig., 76 (1926) 361.
- [2] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys., 84 (1927) 457.
- [3] J. C. Slater, Phys. Rev., 34 (1929) 1293; 38 (1931) 38.
- [4] C. C. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23 (1951) 69.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., 136 (1964) B846.
- [6] W. Khon and L. J. Sham, Phys. Rev., 140 (1965) A1133.
- [7] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 98 (1993) 5648.
- [8] Y.Zhao, N.E. Schultz, and D.G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput. 2.(2006) 364.

## ***CHAPITRE II***

# **APPROCHES THÉORIQUES DE LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE**

## **Introduction**

Actuellement on est prêt à apprendre et à connaître les changements chimiques qui ont lieu lorsqu'une substance est convertie à une autre. Les changements chimiques sont une préoccupation principale des chimistes. Les chimistes veulent savoir ce que, en quelque sorte, se produit quand une substance rencontre une autre. Les substances changent-elles? Comment et pourquoi? Les conditions doivent être modifiées pour accélérer les changements? Pour répondre à toutes ces questions, il est possible de deviner qualitativement le progrès d'un système grâce à des propriétés moléculaires qui sont sectionnées en deux groupes, les indices statiques dérivant de la DFT conceptuelle et les indices dynamiques de réactivité. Les indices statiques (charge atomique, électrophilie, dureté...) sont les propriétés caractéristiques de la structure électronique d'une molécule isolée à l'équilibre. Les indices dynamiques caractérisent la réponse de la molécule à une perturbation (approche d'une autre molécule). Il est évident que de tels indices ne peuvent pas remettre en compte précisément de tous les phénomènes produits par l'approche de deux réactifs. Cependant il existe des méthodes de la réactivité chimique qui peuvent contribuer à trouver une explication au processus de transformation des molécules régissantes de l'état initial (réactifs) à l'état final (produits), telle que la théorie de l'état de transition, appelée aussi la théorie du complexe active [1,2,3,4]. En effet, la plupart des réactions chimiques peuvent être décrites comme le passage d'un état chimique (état initial) vers un autre état chimique (état final) via un état de plus haute énergie que celle des réactifs, appelé « état de transition ».

Dans le présent chapitre, nous allons présenter deux théories qui ont gagnées une importance majeure pour l'étude de la réactivité chimique, à savoir :

- La théorie de l'état de transition (TST).
- Les concepts chimiques et les indices de réactivité dérivant de la DFT.

### **II. 1. Surface d'énergie potentielle SEP**

C'est probablement à René Marcelin [5,6] que l'on doit l'utilisation de surfaces d'énergie potentielle en **cinétique chimique**. Sous cette appellation se cache la surface décrite

par l'énergie totale d'un système moléculaire dont les noyaux seraient immobiles, lorsqu'elle est exprimée comme une fonction des positions relatives de ces derniers. Un point de la surface correspond à une géométrie donnée du système. Par conséquent, une réaction chimique se traduit par un déplacement du point représentatif du système au cours de l'évolution de sa géométrie vers celle du ou des produit(s) à partir de celle du ou des réactif(s).

### II.1.1 Cinétique chimique

Parmi les réactions chimiques, il est usuel de distinguer les réactions dites « élémentaires » qui permettent de transformer réactifs en produits sans passage par un intermédiaire réactionnel, des réactions dites « complexes » qui correspondent à la coexistence de plusieurs étapes élémentaires [7,8]. La façon dont ces dernières s'organisent entre elles détermine alors ce que l'on appelle le **mécanisme réactionnel**. La détermination de ce dernier constitue un véritable défi pour les chimistes, qu'ils abordent le problème du point de vue expérimental ou théorique. Ce n'est d'ailleurs souvent qu'en croisant résultats expérimentaux et résultats théoriques qu'il est possible de proposer un modèle acceptable au déroulement d'une réaction chimique.

#### II.1.1.1 Vitesse d'une réaction chimique

Toute proposition de mécanisme réactionnel pour une réaction chimique particulière se doit d'être en accord avec les données expérimentales à disposition la concernant, parmi lesquelles sa stœchiométrie, sa stéréochimie ou encore sa cinétique. Ainsi l'étude expérimentale d'un mécanisme réactionnel passe très souvent par une étude de sa cinétique.

##### a) Loi de vitesse d'une réaction élémentaire

Les lois de vitesse des réactions élémentaires sont simples. Ce sont des réactions ordonnées, avec un ordre partiel par rapport à chaque réactif égal à son coefficient stœchiométrique, de sorte que l'ordre global est donné par la molécularité de la réaction. Ceci signifie que pour une réaction chimique élémentaire schématisée par l'équation (1), la vitesse de réaction s'écrit selon l'équation (2) :



$$v = k[A]^{v_A} [B]^{v_B} \quad (2)$$

Le paramètre  $k$ , indépendant de la concentration en réactifs, est appelé constante de vitesse. Sa dimension varie selon l'ordre de la réaction. Ainsi pour une réaction d'ordre 1, elle est homogène à une fréquence, alors que pour une réaction bimoléculaire, elle est homogène au rapport d'une fréquence et d'une concentration.

### b) Une réaction élémentaire équilibrée

Considérons l'équilibre pour la réaction élémentaire suivante :



La vitesse d'apparition dans le sens direct est exprimée par l'équation (4)

$$v_1 = k_1[A][B] \quad (4)$$

La vitesse d'apparition dans le sens inverse est exprimée par l'équation (5)

$$v_2 = k_2[C][D] \quad (5)$$

A l'équilibre la vitesse nette,  $v_1 - v_2$  est nulle, donc on obtient

$$k_1[A][B] = k_2[C][D] \quad (6)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K_c \quad (7)$$

$K_c$  est la constante d'équilibre définie par la loi d'action de masse.

En 1887, Van't Hoff [9] a donné une équation qui exprime l'influence de la température sur la constante d'équilibre en utilisant la chaleur de la réaction  $U$  à volume constant, on obtient l'isochore Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (8)$$

#### II.1.1.2 Loi empirique d'Arrhénius

Dés 1878, J. J. Hood [10,11] remarquait que la constante de vitesse apparente  $k_{app}$  des réactions chimiques qu'il étudiait dépendait de la température  $T$  selon une loi du type :

$$\ln \left( \frac{k_{app}}{A} \right) = - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

où  $A$  et  $E_a$  sont des constantes, et  $R$  la constante des gaz parfaits. Cette loi empirique est aujourd'hui connu sous le nom de loi d'Arrhéius [12], du nom du scientifique suédois qui le

premier tenta de donner un sens physique aux constantes  $A$  et  $E_a$ , en s'inspirant des travaux de J. H. van't Hoff [9] en thermodynamique chimique. La constante  $A$  qui a la même dimension que  $k_{app}$  est appelé facteur de fréquence, et  $E_a$  qui a la dimension d'une énergie d'activation. Le premier est en quelque sorte une mesure de la vitesse à laquelle les collisions entre les réactifs ont lieu et représente la valeur de  $k_{app}$  à température infinie. Le second peut être vu comme l'énergie minimale que doivent posséder les réactifs pour être transformé en produits. Derrière ce second paramètre se cache l'idée que la réaction chimique est un évènement rare, activé thermiquement.

Pour déterminer le mécanisme réactionnel d'une réaction, les chimistes expérimentateurs disposent donc de plusieurs outils: d'une part l'identification par des méthodes spectroscopiques par exemple, des éventuels intermédiaires réactionnels, et d'autre part la détermination des paramètres  $A$  et  $E_a$  de la loi d'Arrhénius à travers l'étude de l'évolution de la constante de vitesse apparente de la réaction en fonction de la température. Les chimistes théoriciens disposent quant à eux d'un outil complémentaire : la possibilité de construire la «**surface d'énergie potentielle** » associée à la réaction chimique étudiée.

### II.1.2. Surface d'énergie potentielle associée a une réaction chimique

Les électrons se déplacent beaucoup plus vite que les noyaux. Lorsque les noyaux changent un peu leur configuration, disons de  $q'_\alpha$  à  $q''_\alpha$ , les électrons s'ajustent immédiatement à la variation, avec un changement de la fonction d'état électronique de  $\psi_{el}(q_i; q'_\alpha)$  à  $\psi_{el}(q_i; q''_\alpha)$  et un changement de l'énergie électronique de  $U(q'_\alpha)$  à  $U(q''_\alpha)$  [13]. Ainsi, pour le mouvement des noyaux, l'énergie électronique varie légèrement en fonction des paramètres définissant la configuration nucléaire, et  $U(q_\alpha)$  devient, en effet, une énergie potentielle pour le mouvement nucléaire. Par conséquent l'équation de Schrödinger pour le mouvement nucléaire est

$$\hat{H}_N \Psi_N = E \Psi_N \quad (10)$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + U(q_\alpha) \quad (11)$$

Les variables dans l'équation de Schrödinger nucléaire sont les coordonnées nucléaire, symbolisées par  $q_\alpha$ . L'énergie  $E$  en équation (10) est l'énergie totale de la molécule, puisque

l'hamiltonien, de l'équation (11), inclue les opérateurs pour l'énergie nucléaire et l'énergie électronique.  $E$  est simplement un nombre et ne dépend d'aucunes coordonnées.

La fonction  $U$  donne ce qu'on appelle **la surface d'énergie potentielle** (SEP) [13] pour la molécule, parce que  $U$  est une énergie potentielle dans l'équation de Schrödinger (10).

### II.1.2.1 Coordonnées internes

La géométrie d'une molécule non-linéaire avec  $N$  noyaux est définie par  $3N-6$  coordonnées nucléaires indépendantes  $q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}$  et son énergie électronique  $U$  est une fonction de ces coordonnées [13]. Le nombre 6 est soustrait du nombre total de coordonnées nucléaires, trois degrés de liberté de translation et trois degrés de liberté de rotation ne changent pas l'énergie  $U$ . Par exemple, une molécule diatomique a seulement deux degrés de liberté de rotation, les angles  $\theta$  et  $\phi$  donc l'énergie  $U$  est en fonction d'une seule variable, la distance internucléaire  $R$ .

Si  $U$  dépend de deux variables, donc la courbe  $U(q_1, q_2)$  dans trois dimensions donnerait une surface dans l'espace tridimensionnel ordinaire. À cause du grand nombre de variables,  $U$  est "une surface" en résumant c'est "un espace" de dimensions  $3N-5$ . Pour trouver  $U$ , nous devons résoudre l'équation électronique de Schrödinger pour beaucoup de configurations nucléaires, ce qui est difficile pour une grande molécule.

Le calcul de  $U$  pour un arrangement particulier des noyaux est appelé un calcul single point (**single-point calculation**), puisqu'il donne un point sur la SEP moléculaire [13]. Une grande molécule peut avoir beaucoup de minimums sur sa SEP.

### II.1.2.2 Points caractéristiques d'une surface d'énergie potentielle

Comme toute surface, la surface d'énergie potentielle peut présenter différents types de points critiques au sens topologique du terme :

- minimum local ou global
- maximum local ou global
- point de selle d'ordre 1, 2, 3, ..., ou  $3N-7$ .

Les minima, globaux ou locaux, correspondent à des géométries « stables » du système moléculaire. Typiquement, les points représentatifs des réactifs, des produits et des intermédiaires réactionnels correspondent à des minima de la surface d'énergie potentielle.

#### II.1.2.4 Chemin d'énergie minimum et coordonnée de réaction

Il existe une infinité de chemins sur la surface d'énergie potentielle permettant de relier le point représentatif du ou des réactif(s) et le point représentatif du ou des produit(s). Tous sont appelés « **chemins de réaction** » et leurs abscisses curvilignes correspondent à autant de « **coordonnées de réaction** ». Selon les barrières d'énergie à franchir, le fait que le système suive tel ou tel chemin est plus ou moins probable. Bien que dans la réalité toutes les molécules de réactifs se transformant en produits ne le fassent pas obligatoirement en suivant le même chemin, on recherche les « chemins d'énergie minimum », définis comme ceux le long desquels chaque géométrie correspond à un minimum d'énergie selon toutes les coordonnées autres que la coordonnée de réaction.

Si la plus haute barrière d'énergie d'un chemin d'énergie minimum est en accord avec l'énergie d'activation déterminée expérimentalement, la coordonnée de réaction associée permet de proposer un mécanisme réactionnel acceptable pour la réaction chimique étudiée.

#### II.1.2.5 Etat de transition

Les maxima d'énergie potentielle selon les chemins d'énergie minimum correspondent en réalité à des points de selle d'ordre 1 de la surface d'énergie potentielle. Ils correspondent à un maximum d'énergie potentielle selon la coordonnée de réaction, et à un minimum d'énergie selon les  $3N-7$  autres coordonnées. On les appelle « **états de transition** ». Ils jouent un rôle particulier au regard d'une théorie qui sera développée plus tard.

Les surfaces d'énergie potentielle peuvent être construites par les méthodes de chimie quantique. On comprend aisément que si l'on est capable de construire complètement la surface d'énergie potentielle associée à une réaction chimique, il sera possible de déterminer le mécanisme réactionnel le plus probable. C'est en quelque sorte ce que proposent les méthodes dites de « dynamique ab initio ». Cependant, ce sont des méthodes très coûteuses en temps de calculs, et dans certains cas, il est possible d'obtenir des informations sur la vitesse d'un mécanisme réactionnel en ne calculant que certains points bien particuliers de la surface d'énergie potentielle. On parle alors de méthodes statiques. Ces dernières sont basées sur la théorie de l'état de transition développée au début du XX<sup>ème</sup> siècle de façon simultanée par H. Eyring et par M. G. Evans et M. Polanyi [14,15,16].

## II.1.3 Théorie de l'état de transition

### II.1.3.1 Introduction

La théorie de l'état de transition est la plus importante et fructueuse théorie à partir de laquelle on peut fonder une compréhension sur la dynamique de la réaction chimique [14]. Pour les chimistes, elle est connue comme la TST (transition state theory), d'autres noms ont été proposés pour cette théorie, comme la théorie du complexe activé, la théorie de vitesse absolue et TST classique [15,16].

La réaction avance via une « **coordonnée de réaction** », généralement considérée comme étant négatif au réactif, nul au TS et positif au produit [17]. La coordonnée de réaction conduit le réactif au produit le long d'un chemin où l'énergie est aussi faible que possible, et le TS est le point où l'énergie est au maximum. C'est le premier point selle en parcourant la surface d'énergie potentielle, il représente le maximum dans la direction de coordonnée de réaction et un minimum par rapport aux autres coordonnées (figure 2).

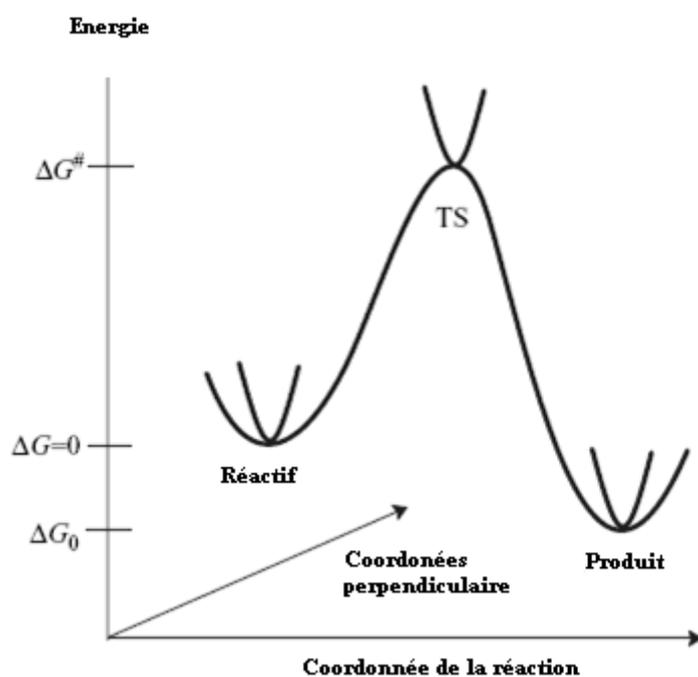


Figure 2. Illustration schématique du chemin de la réaction

### II.1.3.2 Prédiction de la vitesse de réaction par la TST

La théorie de l'état de transition vise à fournir une expression mathématique pour les constantes de vitesse des réactions élémentaires. Elle est basée sur quatre hypothèses [18,19,20]:

- Il existe une surface, située au niveau de l'état de transition, divisant la surface d'énergie potentielle entre la région des réactifs et la région des produits. Les trajectoires traversant cette surface en provenance de la réaction des réactifs et en direction de la région des produits ne peuvent conduire qu'à la formation des produits.
- Même lorsque réactifs et produits ne sont pas à l'équilibre chimique, les réactifs sont en équilibre avec les complexes activés (systèmes moléculaires à l'état de transition).
- Dans leur région, les molécules de réactifs sont à l'équilibre thermique.
- La réaction chimique est électriquement adiabatique, et ceci même au voisinage de l'état de transition.

Dans ces conditions, la constante de vitesse  $k$  est donnée par l'équation d'Eyring :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger H}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}\right) \quad (12)$$

$k_B$  : constante de Boltzmann,

$h$  : constante de Planck,

$R$  : constante des gaz parfaits,

$T$  : température,

$\Delta S^\ddagger$  : entropie libre d'activation

$\Delta H^\ddagger$  : enthalpie d'activation

$\Delta G^\ddagger$  : enthalpie libre d'activation

Les valeurs d'activation des grandeurs thermodynamiques correspondent à leurs variations molaires pour aller des réactifs aux complexes activés.

Il est intéressant de remarquer que dans le cadre de la théorie de l'état de transition, pour connaître la constante de vitesse d'une réaction élémentaire, il suffit de connaître les paramètres thermodynamiques du ou des réactif(s) et ceux de l'état de transition. Il est donc tout à fait possible de ne caractériser que certains points de la surface d'énergie potentielle pour avoir accès à la vitesse d'une réaction chimique.

L'équation d'Eyring introduit le même type de dépendance entre constante de vitesse d'une réaction élémentaire et température que la loi empirique d'Arrhenius. Cependant, l'énergie d'activation  $E_a$  que l'on peut déduire d'une étude cinétique expérimentale et l'enthalpie d'activation  $\Delta H^\ddagger$  que l'on peut tirer du calcul de la surface d'énergie potentielle n'ont pas exactement la même signification physique. Il est important d'arriver à relier les deux afin de pouvoir établir une comparaison expérience/calcul. Ce lien dépend de la

molécularité de la réaction élémentaire, ainsi que du milieu dans lequel elle se déroule (phase gazeuse/phase liquide). Ainsi, en phase gazeuse, il est clairement établi que :

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT(1 - \Delta n^\ddagger) \quad (13)$$

où  $(1 - \Delta n^\ddagger)$  est défini comme la molécularité du processus.

En phase liquide, on considère généralement que le lien entre énergie d'activation et enthalpie d'activation est donnée par :

$$E_a \approx \Delta H^\ddagger + RT \quad (14)$$

Les états de transition ne peuvent pas être directement observés expérimentalement car ses mouvements relatifs ne peuvent pas être déterminés. Cela est dû en partie au moins des règles de la théorie quantique. Mais également, en raison de la difficulté à faire des mesures pour un système de très courte durée. Les techniques spectroscopiques modernes sont utiles pour les investigations de l'état de transition. Particulièrement, la spectroscopie IR-femtoseconde a été développée précisément pour avoir accès à des structures très proches de la transition.

Comme chaque théorie, la TST a des limitations. C'est la raison pour laquelle il existe de nombreuses améliorations comme ; TST variationnelle (VTST), TST quantique à effet tunnel et d'autres.

### II.1.3.3 Interprétation de l'équation d'Arrhenius sur la base de la TST

Considérant la réaction élémentaire suivante:



La vitesse pour cette réaction bimoléculaire peut s'écrire comme :

$$v = k[A][B] \quad (16)$$

Selon la théorie du complexe activé, une réaction peut être représentée comme ceci ;



La vitesse pour cette réaction peut s'écrire comme

$$v = k^*[AB^*] \quad (18)$$

La réaction décrite par l'équation (17) est une réaction à deux étapes. La première étape de cette réaction est réversible et la deuxième étape est irréversible. On note que les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_{-1}$  utilisées dans la théorie TST ne sont pas les mêmes que les constantes de

vitesse  $k_1$  et  $k_2$  pour les réactions directe et inverse (voir les équations (4) et (5)) [21]. Les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_{-1}$  de l'équation (17) décrivent la réaction  $A + B \rightarrow AB^*$ , plutôt que la réaction  $A + B \rightarrow AB$ . La constante de vitesse  $k_1$  est une constante à laquelle les molécules de réactifs sont activées à  $AB^*$ . Pour la désactivation de  $AB^*$  (pour donner les réactifs), la constante de vitesse est exprimée par  $k_{-1}$ . Par contre, la constante de vitesse  $k^*$  est associée à la réaction irréversible pour produire AB. La première étape de la réaction peut être décrite comme une réaction régulière, dont la constante d'équilibre  $K_c$  est décrite comme ;

$$K_c = \frac{[AB^*]}{[A][B]} \quad (19)$$

L'isochore Van't Hoff pour cette réaction est donnée par

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (20)$$

E est la chaleur de formation du complexe activé. En combinant les équations (18) et (19), on obtient

$$v = k^* K_c [A][B] \quad (21)$$

On comparant avec l'équation cinétique (16) pour la réaction  $A + B \rightarrow AB$ , on a donc

$$k = k^* K_c \quad (22)$$

D'après l'équation (22), on peut écrire

$$\ln k = \ln k^* + \ln K_c \quad (23)$$

La constante d'équilibre  $K_c$  dépend de la température suivant l'équation d'Arrhenius. Sa dépendance en température est beaucoup plus importante que la dépendance pour la constante  $k^*$ . On suppose que la constante  $k^*$  est indépendante de la température, et on dérive ce qui est en fonction de la température, on a

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} \quad (24)$$

On insérant cette relation dans l'équation (20), on obtient la loi d'Arrhenius

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (25)$$

En conclusion, l'énergie d'activation de la réaction directe n'est que la chaleur de réaction de la formation du complexe activé à partir des réactifs [21].

## II.1.4 Exploration de la surface d'énergie potentielle

### II.1.4.1 Identification des points stationnaires

D'après la théorie de l'état de transition, la constante de vitesse d'une étape élémentaire se déduit de la différence d'énergie entre le(s) réactif(s) et l'état de transition. Il faut donc être en mesure d'identifier sur la surface d'énergie potentielle les positions relatives des noyaux correspondant à des réactifs, et celles correspondant à des états de transition. Pour cela, il suffit d'explorer leurs caractéristiques topologiques :

- les réactifs sont des minima globaux ou locaux de la SEP.
- les états de transition sont des points de selle d'ordre 1 de la SEP.

Les réactifs et états de transition correspondent donc à un gradient nul de l'énergie potentielle par rapport aux coordonnées nucléaires. Par contre, dans le cas d'un réactif, la matrice hessienne de l'énergie potentielle ne doit avoir que des valeurs propres positives ; alors que dans le cas d'un état de transition, une et une seule de ces valeurs propres doit être négative. Des algorithmes d'optimisation de géométrie sont utilisés afin de localiser ces deux types de points critiques sur la SEP. Il en existe de plusieurs sortes, que l'on peut classer en trois catégories :

- ceux qui n'utilisent que l'énergie potentielle,
- ceux qui utilisent l'énergie potentielle et son gradient,
- ceux qui utilisent l'énergie potentielle, son gradient et sa matrice hessienne.

### II.1.4.2 Calcul des fréquences

Le calcul des fréquences permet d'accéder à l'énergie totale du système à 0 K (somme de l'énergie potentielle et de l'énergie de vibration de point zéro), ainsi qu'aux propriétés thermodynamiques du système, en particulier l'énergie libre de Gibbs [17].

#### a) Coordonnées vibrationnelles normales

L'énergie potentielle est approchée à l'aide d'un développement de deuxième ordre en série de Taylor autour du point  $x_0$  correspondant à la géométrie stationnaire.

$$U(x) \approx U(x_0) + \left( \frac{dU}{dx} \right)^t (x - x_0) + \frac{1}{2} (x - x_0)^t \left( \frac{d^2U}{dx^2} \right) (x - x_0) \quad (26)$$

L'énergie pour un point stationnaire  $x_0$ ,  $U(x_0)$ , peut être choisie comme zéro et la première dérivée sera nulle.

$$U(\Delta x) = \frac{1}{2} \Delta x^t F \Delta x \quad (27)$$

La matrice  $\mathbf{F}$  est une matrice de  $3N_{\text{atomes}} \times 3N_{\text{atomes}}$  (constante de force) contenant les deuxièmes dérivées de l'énergie. L'équation nucléaire de Schrödinger pour un système de  $N_{\text{atome}}$  est donnée par l'équation (28)

$$\left[ - \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left( \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) + \frac{1}{2} \Delta x^t F \Delta x \right] \Psi_{nuc} = E_{nuc} \Psi_{nuc} \quad (28)$$

**Remarque :** La matrice hessienne  $F_{\text{CART}ij}$  possède les dérivées secondes partielles du potentiel  $U$  par rapport au déplacement des atomes en **coordonnées cartésiennes** (CART):

$$F_{\text{CART}ij} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \xi_1 \partial \xi_2} \right)_0 \quad (28)$$

Il s'agit d'une matrice  $3N \times 3N$  ( $N$  est le nombre d'atomes), où  $\xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots \xi_{3N}$  sont utilisés pour les déplacements en coordonnées cartésiennes  $\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \dots, \Delta z_N$ . Le  $( )_0$  indique le fait que les dérivés sont prises à la position d'équilibre des atomes, et que les premières dérivées sont nulles. La première des choses que le programme **Gaussian** fait avec ces constantes de force est de les convertir en **coordonnées cartésiennes pondérées de masse** (MWC) (mass-weighted cartesian coordinates).

$$F_{\text{MWC}ij} = \frac{F_{\text{CART}ij}}{\sqrt{m_i m_j}} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial Y_i \partial Y_j} \right)_0 \quad (29)$$

où  $Y_1 = \sqrt{m_1} \xi_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, Y_2 = \sqrt{m_1} \xi_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1$  et ainsi de suite, sont les coordonnées cartésiennes pondérées de masse.

Par conséquent, l'équation (28) est d'abord transformée aux coordonnées massives-pondérés par une matrice  $\mathbf{G}$  contenant la racine carrée inverse des masses atomiques (on note que les masses atomique, non nucléaire, sont utilisées, suivant l'approximation de Born-Oppenheimer que les électrons suivent les noyaux).

$$y_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i \quad (30)$$

On dérivant deux fois l'équation (30), on obtient

$$\frac{\partial^2}{\partial y_i^2} = \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \quad (31)$$

On pose la matrice G comme suit

$$G_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (32)$$

Donc, d'après les équations (28), (31) et (32) on obtient alors l'équation (33) ;

$$\left[ - \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left( \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} \right) + \frac{1}{2} y^t (\mathbf{F} \cdot \mathbf{G}) y \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (33)$$

Ensuite, pour diagonaliser la matrice  $\mathbf{F} \cdot \mathbf{G}$ , on introduit une transformation unitaire U (la matrice unitaire peut s'écrire comme  $U^{-1}U = U^tU$ ), produisant ainsi les **valeurs propres** (eigenvalues)  $\varepsilon_i$  et les **vecteurs propres** (eigenvectors)  $q_i$ .

$$q = Uy \quad (34)$$

$$\left[ - \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left( \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + \frac{1}{2} y^t (U^t U) (\mathbf{F} \cdot \mathbf{G}) (U^t U) y \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (35)$$

$$\left[ - \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left( \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + \frac{1}{2} [Uy]^t [U(\mathbf{F} \cdot \mathbf{G})U^t] (Uy) \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (36)$$

$$\left[ - \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left( \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + \frac{1}{2} q^t [U(\mathbf{F} \cdot \mathbf{G})U^t] q \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (37)$$

$$\left[ - \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left( \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + \frac{1}{2} q^t \varepsilon q \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (38)$$

$$\left[ - \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left( \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_i q_i^2 \right) \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (39)$$

$$\left[ - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left( \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \varepsilon_i q_i^2 \right) \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (40)$$

$$- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} [h_i(q_i)] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (41)$$

Dans ce système de coordonnées  $q$ , les **coordonnées vibrationnelles normales**, l'équation Schrödinger de dimension  $3N$  peut être séparé pour avoir  $3N$  équations de Schrödinger, qui est juste en forme d'un **oscillateur harmonique standard**, avec les solutions

étant des polynômes d'Hermite en coordonnées  $q$ . **Les vecteurs propres de la matrice F.G sont les coordonnées normales vibrationnelles** (massives-pondérées) et **les valeurs propres  $\varepsilon_i$  est en relation avec les fréquences vibrationnelles** comme indiqué dans l'équation (42).

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\varepsilon_i} \quad (42)$$

Les racines des valeurs propres sont les fréquences fondamentales de la molécule. Le programme **Gaussian** les convertit en  $\text{cm}^{-1}$ , puis affiche le 3N (jusqu'à 9) les plus bas.

Six (6) valeurs de  $\lambda$  seront nulles et elles correspondent à trois degrés de liberté de translation et à trois degrés de liberté de rotation de la molécule. En pratique, du fait que la géométrie d'équilibre ne peut pas être déterminée avec une parfaite précision, on trouve dans la matrice hessienne six fréquences avec des valeurs proches de zéro ( $|\nu_k| < 50 \text{ cm}^{-1}$ ). Les 3N-6 fréquences restantes sont les fréquences vibrationnelles harmoniques moléculaires.

Si le point stationnaire est un minimum sur la surface d'énergie, les valeurs propres des matrices F et F.G sont tous positives. Les points de selle sont caractérisés par une matrice hessienne ayant des valeurs propres négatives et positives. Le nombre de valeurs propres négatives donne l'ordre du point de selle. Si, cependant, le point stationnaire est un état de transition (**TS**), une (et seulement une seule) des valeurs propres est **négatif**. Cela correspond à l'énergie étant un maximum dans une direction et un minimum dans toutes les autres directions. "La fréquence" pour "la vibration" le long du vecteur propre pour la valeur propre **négative** sera formellement **imaginaire**, comme c'est la racine carrée d'un nombre négatif (équation (42)). Ce vecteur propre correspondant suit la direction de la descente principale du TS vers le réactif et le produit. **Au TS, le vecteur propre pour la fréquence imaginaire est la coordonnée de réaction.**

Il convient de noter que la matrice de constante de force peut être calculée à toutes les géométries, mais la transformation de coordonnées normales ne vaut que pour un point fixe, c'est à dire où la première dérivée est nulle.

### b) Fréquences vibrationnelle moléculaire

Le calcul des fréquences vibrationnelles à permis de classifier un point stationnaire sur la SEP trouvée par une méthode d'optimisation de géométrie comme [13]

- un minimum local (toutes les fréquences vibrationnelles sont réelles).

- un point de selle d'ordre n (n fréquences imaginaires).

L'équation de Schrödinger pour le mouvement nucléaire dans une molécule est

$$\hat{H}_N \Psi_N = (\hat{T}_N + U) \Psi_N = E \Psi_N \text{ avec } \hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 + U(q_\alpha).$$

L'énergie moléculaire totale E est approximativement la somme des énergies de translation, rotation, vibration et électronique. Dans l'approximation d'oscillateur harmonique, l'énergie vibrationnelle, d'une molécule à N atomes, est la somme des énergies vibrationnelles pour 3N - 6 mode normal (3N - 5 pour une molécule linéaire) :

$$E_{vib} \approx \sum_{k=1}^{3N-6} (\nu_k + 1/2) h \nu_k \quad (43)$$

Où  $\nu_k$  est la **fréquence vibrationnel harmonique** pour le k<sup>ième</sup> mode normal et chaque nombre quantique vibrationnel  $\nu_k$  possède des valeurs possibles 0, 1, 2, ..., indépendant des valeurs des nombres quantiques vibrationnel.

Pour le premier état vibrationnel, chaque des 3N-6 nombres quantiques vibrationnels égalent a zéro, et l'énergie au point zéro dans l'approximation d'oscillateur harmonique est

$$E_{ZPE} \approx 1/2 \sum_{k=1}^{3N-6} h \nu_k \quad (44)$$

#### II.1.4.3 Réaction de coordonnées intrinsèque (Intrinsic Reaction Coordinate) IRC

Une fois que l'état de transition d'une étape élémentaire a été localisé sur la SEP, il serait peut être intéressant d'étudier l'évolution du système moléculaire pour se transformer en produit(s) à partir du ou des réactif(s), i.e. son évolution le long du chemin de réaction. Ceci peut par exemple permettre d'identifier un intermédiaire réactionnel.

On s'intéresse en particulier au chemin de réaction d'énergie minimale. En général, il est obtenu dans un système de coordonnées nucléaires pondérées en masse. La coordonnée de réaction associée à ce chemin, s, est alors appelée coordonnée de réaction intrinsèque (IRC pour Intrinsic Reaction Coordinate) [22,23] et répond à l'équation suivante :

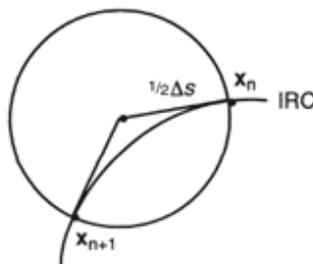
$$\frac{d\vec{x}}{ds} = \frac{-\text{grad}\vec{E}_{\text{potentielle}}(\vec{x})}{|\text{grad}\vec{E}_{\text{potentielle}}(\vec{x})|} = \mathbf{T} \quad (45)$$

$\vec{x}$  : coordonnées nucléaires pondérées en masse

S : longueur du chemin

T : gradient normalisé (négatif).

La méthode de Gonzales-Schlegel peut être utilisée pour suivre l'IRC (en utilisant le mot clé IRC sur **Gaussian**). L'algorithme est illustré dans la figure 3. La méthode Gonzales-Schlegel semble à présent être une de meilleures méthodes pour le chemin IRC. Pour l'utilisation dans les méthodes de chemin de réaction, l'IRC, avec une exigence d'un pas faible, peut être une méthode très sophistiquée.



**Figure 3.** Illustration de la méthode d'optimisation contrainte de Gonzales-Schlegel pour suivre un IRC

Physiquement, le chemin de réaction d'énergie minimale est le chemin de réaction que suivrait le système pour aller des réactifs aux produits avec une énergie cinétique constamment nulle. Autant dire que ce chemin est loin de représenter ce qui se passe en réalité. Néanmoins, il est conceptuellement intéressant de le déterminer

## II.2. Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT

Pourquoi certaines molécules sont plus stables et d'autres plus réactives? Est-il possible de prédire quel site atomique est le plus susceptible de subir une attaque nucléophile ou électrophile. Différentes théories chimiques avaient l'ambition de rationaliser ces phénomènes expérimentaux. Le cadre le plus fructueux et prometteur jusqu'à présent est probablement la théorie fonctionnelle de la Densité de la Réactivité chimique appelée DFT conceptuelle. La DFT conceptuelle est une discipline de la DFT dans laquelle on essaie d'extraire de la densité électronique, des concepts et des principes pertinents qui aident à comprendre et à prédire le comportement chimique d'une molécule.

### II.2.1. Indices globaux dérivant de la DFT conceptuelle

l'énergie d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

$$E = E[\rho]$$

La densité optimale peut être obtenue en minimisant l'énergie  $E$  par l'utilisation de la contrainte suivante :

$$\int \rho(r) dr = n$$

Cette contrainte est introduite via la méthode de multiplicateur de Lagrange conduisant à la condition variationnelle suivante.

$$\delta \left\{ E[\rho(r)] - \mu \left[ \int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0$$

Où  $\mu$  est le multiplicateur de Lagrange :

$$v(r) + \frac{\delta F_{Hk}}{\delta \rho} = \mu \quad (46)$$

$v(r)$  : Potentiel externe (i.e. du aux noyaux)

$F_{Hk}$  : Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn [24].

### a) Potentiel chimique électronique

Selon Parr [25], le multiplicateur de Lagrange peut être défini comme le **potentiel chimique** électronique  $\mu$ .

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v = -\chi \quad (47)$$

### b) Dureté globale et mollesse globale

L'expression fondamentale de la DFT correspondant à la variation de l'énergie d'un état stationnaire à un autre est donnée par :

$$dE = \mu dN + \int \rho(r) \delta v(r) dr \quad (48)$$

$\mu$  : potentiel chimique,

$\rho(r)$  : densité électronique

$v(r)$  : potentiel externe du système

La première dérivée partielle de  $\mu$  par rapport à  $N$  (le nombre total d'électrons) est définie comme la dureté (**hardness**) globale  $\eta$  du système [26] avec la quantité  $S$  étant la mollesse (**softness**) globale du système.

$$2\eta = \left[ \frac{\partial \mu}{\partial N} \right]_{v(r)} = \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_{v(r)} = \frac{1}{S} \quad (49)$$

**Remarque :**

Le potentiel chimique électronique  $\mu$  et la dureté globale  $\eta$  peuvent être donnés en fonctions des énergies des orbitales moléculaires frontières  $\epsilon_{\text{HOMO}}$  et  $\epsilon_{\text{LUMO}}$  comme suit [25,26]:

$$\mu = (\epsilon_{\text{HOMO}} + \epsilon_{\text{LUMO}}) / 2 \quad (50)$$

$$\eta = (\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}) \quad (51)$$

**c) Indice d'électrophilie globale**

La question posée est ainsi de savoir combien un électrophile pouvait acquérir d'électrons, s'il était immergé dans une mer d'électron libre. La valeur du nombre d'électrons acquis et la stabilisation énergétique qui en découlerait, permettrait de comparer le pouvoir électrophile de deux espèces [27,28,29]. Soit donc un électrophile, la variation de son énergie électronique lors d'un transfert de charge à potentiel externe constant peut s'écrire :

$$\Delta E = \mu^0 \Delta N + \frac{1}{2} \eta \Delta N^2$$

La stabilisation énergétique optimale sera atteinte lorsque la dérivée par rapport au transfert de charge est nulle, soit pour :

$$\Delta N_{\text{max}} = -\frac{\mu^0}{\eta}$$

La variation d'énergie devient 
$$\Delta E = -\frac{\mu^2}{2\eta}$$

Le pouvoir électrophile est donc défini comme la stabilisation énergétique due au transfert de

charge :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (52)$$

**d) Indice de nucléophilie globale**

On note que l'indice de nucléophilie ne peut pas être définie par une procédure variationnelle, parce qu'il n'y a pas une stabilisation électronique moléculaire le long de la soustraction de la densité électronique d'une molécule. En absence d'un descripteur de nucléophile, Domingo et al. [30] ont proposé que le fait que si une molécule est faiblement électrophile, alors elle est systématiquement fortement nucléophile n'est vraie que pour des molécules simples. Par contre, les éthylènes capto-donneurs (CD) et les molécules complexes

portant plusieurs groupements fonctionnels, peuvent être à la fois de bons nucléophiles et de bons électrophiles [31]. Par conséquent, l'indice de nucléophilie ne peut pas être défini comme l'inverse de l'électrophilie. Très récemment, Domingo et al. [32]. ont prouvé que le caractère nucléophile d'une molécule peut être relié à l'aptitude de supprimer sa densité électronique. La plus simple approche de nucléophilie est de la considérer comme une valeur négative des potentiels d'ionisation de la phase gazeuse (intrinsèque), IP, à savoir,  $N = -IP$ . Pour des valeurs élevées de nucléophilies correspondent des valeurs faibles de potentiels d'ionisation et inversement. Domingo et al. ont utilisé les énergies (HOMO) obtenus par la méthode de Kohn-Sham.

L'indice de nucléophilie (N) empirique (relatif) est défini comme suit [32] :

$$N = \varepsilon_{HOMO(Nu)} - \varepsilon_{HOMO(TCE)} \quad (53)$$

On note que l'échelle de la nucléophilie est référencié par rapport à la molécule tétracyanoéthylène (TCE) prise comme une référence car elle présente la plus basse énergie HOMO dans une grande série de molécules déjà étudiées dans le cadre des cycloadditions polaires de Diels-Alder. Ce choix permet de gérer facilement une échelle nucléophilique des valeurs positives.

**Références du chapitre II :**

- [1] K. Fukui, *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology*.
- [2] R. B. Woodward and R. Hoffmann, *Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 395; *ibid* p. 2046
- [3] H. Chermette, *J. Comp. Chem.*, 20 (1999) 129.
- [4] F. De Proft and P. Geerlings, *Chem. Rev.*, 101 (2001) 1451.
- [5] R. Marcelin and C. R. Hebd, *Seances Acad. Sci.*, 158 (1914) 116.
- [6] R. Marcelin, *These intitulee*, Gauthier-Villars, Paris, 1914.
- [7] IUPAC, *Pure & Appl. Chem.*, 66(1994) 1077.
- [8] IUPAC, *Pure & Appl. Chem.*, 68 (1996) 149.
- [9] J. H. van't Hoff, F. Muller and Company, Amsterdam, 1884.
- [10] J. J. Hood, *Phil. Mag.*, 6 (1878) 371.
- [11] J. J. Hood, *Phil. Mag.*, 20 (1885) 323.
- [12] S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.*, 4 (1889) 226, M. H. Back and K. J. Laidler, Eds. Pergamon: Oxford, (1967) 31.
- [13] I. N. Levine, *Fifth Edition*, Prentice-Hall, (2000).
- [14] H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 107.
- [15] M. G. Evans et M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 31 (1935) 875.
- [16] H. Eyring, *Chem. Rev.*, 17 (1935) 65.
- [17] (a) F. Jensen; first Edition, Wiley, (1999);  
(b) F. Jensen; Second Edition, Wiley, (2007).
- [18] D. G. Truhlar, B. C. Garrett et S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 12771.
- [19] E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.*, 34 (1938) 29.
- [20] K. J. Laidler, *McGraw-Hill series in advanced, chemistry*, McGraw-Hill Inc., 1969
- [21] Carl S. Helrich, *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg, (2009).
- [22] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.*, 14 (1981) 363.
- [23] C. Gonzalez et H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 5523.
- [24] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy and W. E. Palk, *J. Chem. Phys.*, 68 (1978) 3801.
- [25] R. G. Parr and W. Wang, *Oxford University Press: Oxford*, (1989).
- [26] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7512.
- [27] R. G. Parr, L. V. Szentpaly and S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 1922.
- [28] P. Pérez, L. R. Domingo, M. J. Aurell and R. Contreras, *Tetrahedron*, 59 (2003) 3117.
- [29] L. R. Domingo, M. Arno, R. Contreras and P. Pérez, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 952.
- [30] L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Pérez and R. Contreras, *Tetrahedron*, 58 (2002) 4417.

- [31] (a) L. R. Domingo, E. Chamorro and P. Pérez, *J. Org. Chem.*, 73 (2008) 4615 ;  
(b) P. Jaramillo, L. R. Domingo, E. Chamorro and P. Pérez, *J. Mol. Struct.*, 865 (2008) 68.
- [32] L. R. Domingo, M. Duque-Noreña and E. Chamorro, *J. Mol. Struct.*, 895 (2009) 86.

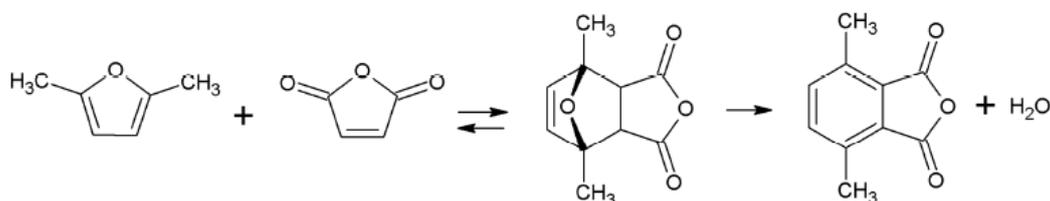
## ***CHAPITRE III***

**APPLICATION A L'EFFET  
CATALYTIQUE SELON LEWIS  
ET SELON BRONSTED SUR  
LE RÉACTION DIELS ALDER  
DU DIMETHYLFURANE**

## I. Introduction:

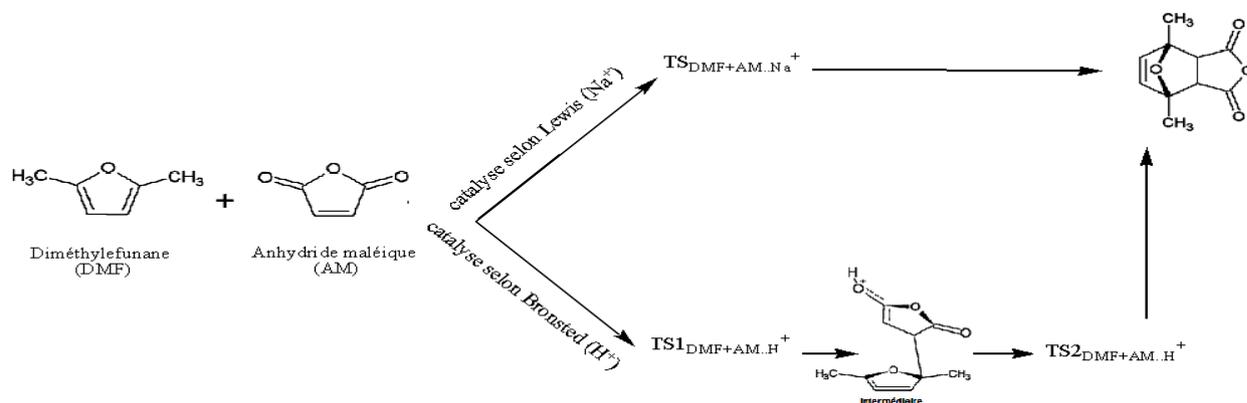
La recherche sur la production du carburant bio-renouvelables et des produits chimiques d'intérêt industriel sont rapidement développés au cours de la dernière décennie dans le but de réduire la dépendance aux ressources traditionnelles et non renouvelables. [1,2]. Cette nouvelle source d'énergie a le potentiel de fournir de grandes quantités de C<sub>1</sub> et de hydrocarbures en C<sub>2</sub> mais n'ont pas la capacité de fournir des oléfines et des produits chimiques aromatiques.[3]. Dans ce cadre, l'utilisation de sucres dérivés de la biomasse a le potentiel de fournir à l'industrie chimique une vaste variété de matières premières source de produits chimiques en C<sub>4</sub><sup>+</sup> et produits aromatiques proches de carbone naturel.[4-5].

Un produit chimique bio-renouvelable majeur utilisé pour produire des produits chimiques de plus grande valeur en industrie est le p-xylène, qui peut se produire à partir de 2,5-diméthylfurane (DMF) dérivé de biomasse et l'anhydride maléique (AM).[6-7]. La réaction du DMF et de l'AM produit de l'anhydride 3,6-diméthylphthalique par une réaction Diels-Alder suivit d'une aromatisation déshydratante. (**Figure 1**).



**Figure 1** : Réaction du Diméthylfurane(DMF) avec l'anhydride maléique (AM)

Dans le présent travail, nous nous focalisons sur l'étude théorique de l'effet catalytique de l'acide de Lewis Na<sup>+</sup> (modélisé par Na<sup>+</sup>) et de l'acide de Bronsted H<sup>+</sup> (Modélisé par H<sup>+</sup>) sur la réaction DA du Diméthylefurane(DMF) et l'Anhydride maléique (AM) (**Figure 2**).



**Figure 2 :** Effet catalytique selon Lewis et selon Bronsted sur la réaction Diels-Alder du DMF et l'AM.

Expérimentalement, il a été constaté que la réaction de DA de DMF et l'AM non catalysée est thermiquement réalisable dans le vide, un acide de Lewis (modélisé  $\text{Na}^+$ ) accélère légèrement cette réaction, ces expériences montrent également que cette accélération est très importante lorsqu'un acide de Brønsted (modélisé par un  $\text{H}^+$ ) se lie à l'oxygène du groupement carbonyle de l'AM, et le mécanisme de la réaction change du mécanisme concerté (dans le cas de  $\text{Na}^+$ ) au mécanisme à deux étapes (stepwise) par la catalyse avec  $\text{H}^+$ , et rend la réaction exothermique[8].

Afin de confirmer ces constatations expérimentales, nous avons mené une étude théorique en :

- i- Déterminant la réactivité relative des réactifs à l'aide des indices globaux dérivant de la DFT conceptuelle.
- ii- Etudiant le mécanisme de la réaction de DMF et l'AM non catalysée, catalysée selon Lewis et catalysée selon Brønsted en utilisant la théorie de l'état de transition.

## II. Méthodologies des calculs :

Les géométries d'équilibre des molécules neutres ont été optimisées avec le fonctionnel hybride M06-2X de la théorie fonctionnelle de la densité [9,10] en utilisant la base 6-311 + G (d, p). Les optimisations à ce niveau de théorie ont été effectuées par l'algorithme de Berny[11]. Les états de transition TSs ont été localisés au même niveau de calcul. Leur existence a été confirmée par la présence d'une et une seule fréquence imaginaire dans la

matrice gessienne. Le calcul IRC [12,13] a été effectuée afin de montrer que le TS est bien relié aux deux minima (réactifs et produit) et tous les calculs ont été effectués en utilisant le programme Gaussian 09W [14]

### III. Résultats et discussion :

#### III. 1. Etude de la réactivité relative des réactifs :

- **Calcul des indices globaux ( $\mu$ ,  $\omega$  et N):**

Afin de comprendre le rôle important de la catalyse selon Bronsted (la protonation) sur la réactivité des réactifs, nous avons effectué des calculs des indices globaux de la DFT conceptuelle pour les réactifs non catalysés, catalysés selon Lewis (coordination avec  $\text{Na}^+$ ) et catalysés selon Bronsted (protonation avec  $\text{H}^+$ ).

Les valeurs calculées des potentiels chimiques électroniques  $\mu$ , des indices d'électrophilie  $\omega$  et des nucléophilies N sont reportés dans le **tableau 1.a**

**tableau 1.a:** Potentiels chimique électronique  $\mu$ , indice d'électrophile  $\omega$ , de nucléophilie N et différence d'électrophilie  $\Delta\omega$  des systèmes réactifs catalysés et non catalysés.

| Système              | HOMO<br>(u.a) | LUMO<br>(u.a) | $\mu$<br>(u.a) | $\eta$<br>(u.a) | $\omega$<br>(eV) | N<br>(eV) |
|----------------------|---------------|---------------|----------------|-----------------|------------------|-----------|
| DMF                  | -0.2606       | 0.0155        | -0.1226        | 0.2761          | 0.73             | 2.02      |
| AM                   | -0.3852       | -0.0868       | -0.2360        | 0.2984          | 2.53             | 1.36      |
| DMF... $\text{Na}^+$ | -0.2518       | -0.0109       | -0.1313        | 0.2408          | 0.97             | 2.26      |
| AM... $\text{Na}^+$  | -0.4026       | -0.0617       | -0.2322        | 0.3408          | 2.15             | 1.83      |
| DMF... $\text{H}^+$  | -0.1514       | 0.0130        | -0.0692        | 0.1644          | 0.39             | 4.99      |
| AM... $\text{H}^+$   | -0.3509       | -0.1855       | <b>-0.2682</b> | 0.1654          | <b>5.91</b>      | 0.42      |

Afin de prédire la polarité de la réaction en présence et en absence des catalyseurs nous avons calculé la différence d'électrophilie  $\Delta\omega$ . Les valeurs de la différence d'électrophilie sont dressées dans le **tableau 1.b**

**Tableau 1.b :** Polarité ( $\Delta\omega$ ) des réactions non catalysée, catalysée avec l'acide de Lewis ( $\text{Na}^+$ ) et catalysée avec l'acide de Bronsted ( $\text{H}^+$ ).

| Réaction # | Réactif              |                     | $\Delta\omega$<br>(eV) |
|------------|----------------------|---------------------|------------------------|
| 1          | DMF                  | AM                  | 1.79                   |
| 2          | DMF                  | AM... $\text{Na}^+$ | 1.41                   |
| 3          | DMF... $\text{Na}^+$ | MA                  | 1.56                   |
| 4          | DMF                  | AM... $\text{H}^+$  | <b>5.17</b>            |
| 5          | DMF... $\text{H}^+$  | AM                  | 2.14                   |

A partir des résultats dressés dans le **tableau 1.a.** et le **tableau 1.b.** , nous avons constaté que :

**i. Pour les réactifs non catalysés :**

Le Diméthylfurane DMF possède un potentiel chimique électronique plus élevés que celui du L'anhydride maléique AM, ce qui implique que le transfert électronique aura lieu du DMF vers l'AM. Ce résultat est bien confirmé en calculant l'indice d'électrophilie et de nucléophilie. De plus l'AM possède un indice d'électrophilie plus élevé que celui du DMF qui a une nucléophilie plus importante que celle de l'AM, donc l'AM est un électrophile alors que le DMF est considéré comme nucléophile. D'autre part, le calcul de la différence d'électrophilie entre les deux réactifs montre une certaine polarité de la réaction.

**ii. Pour les réactifs catalysés selon Lewis (Na<sup>+</sup>):**

Afin de savoir l'effet de l'acide de Lewis sur la réactivité de l'AM et du DMF, nous avons effectué des calculs des indices globaux pour les systèmes DMF...Na<sup>+</sup> et AM...Na<sup>+</sup>, les résultats trouvés montrent que l'acide de Lewis n'a aucun effet sur la réactivité des réactifs ainsi que sur la polarité de la réaction. En effet les calculs des indices globaux montrent que la coordination avec Na<sup>+</sup> a réduit l'électrophilie de l'AM dans le système AM...Na (voir **tableau 1.a.**) qui est considéré comme un électrophile de la réaction (résultats trouvé dans la section **i.**), de plus la polarité de la réaction se réduit de 1.79 eV à 1.41 eV. (Voir **tableau 1.b.**). Donc l'acide de Lewis n'accélère pas cette réaction, ce qui confirme les résultats expérimentaux qui disent ce cas de réaction est préférentiellement catalysé par une protonation H<sup>+</sup>[8].

**iii. Pour les réactifs catalysés selon Bronsted (H<sup>+</sup>):**

Dans le but de mettre en évidence l'effet catalytique important de la protonation de la fonction carbonyle de l'AM, nous avons effectué des calculs des indices globaux pour les systèmes protonés DMF...H<sup>+</sup> et AM...H<sup>+</sup>. les calculs dressés dans les **tableaux 1.a** et **1.b** montrent que l'acide de Bronsted a un effet important sur l'électrophilie de l'AM (elle augmente de 2.53 eV pour l'AM à 5.91 eV pour l' AM...H<sup>+</sup>). De plus cette protonation a élevé la polarité de la réaction de 1.79 eV dans le cas de la réaction non catalysée à 5.17 eV dans le cas de la réaction catalysée selon Bronsted. Ce résultat trouvé justifie clairement les évidences expérimentales qui disent que la protonation de la fonction

carbonyle de l'AM accélère d'une façon impressionnante la réaction DA de l'AM et le DMF [8].

**En conclusion, les calculs des potentiels chimiques électroniques et des indices d'électrophilie et de nucléophilie montrent globalement le caractère nucléophile du DMF et le caractère électrophile de l'AM. Le calcul de la différence d'électrophilie montre la polarité importante de la réaction catalysée avec l'acide de Bronsted.**

### **III.2. Etude mécanistique de l'effet catalytique de l'acide Lewis et de Bronsted sur la réaction de Diméthylfurane DMF et l'anhydride maléique (AM) :**

Afin de mettre en évidence les constatations expérimentales qui disent que :

- i- La réaction DA de DMF et l'AM non catalysée est thermiquement réalisable dans le vide (réaction endothermique).
- ii- Un acide de Lewis (modélisé par  $\text{Na}^+$ ) accélère légèrement cette réaction sans donner un effet sur le mécanisme de la réaction.
- iii- Cette accélération est très importante lorsqu'un acide de Bronsted (modélisé par un  $\text{H}^+$ ) se lie à l'oxygène du groupement carbonyle de l'AM, et le mécanisme de la réaction change du mécanisme concerté (dans le cas de  $\text{Na}^+$ ) au mécanisme à deux étapes (stepwise) par la catalyse avec  $\text{H}^+$ , et rend la réaction exothermique [8]

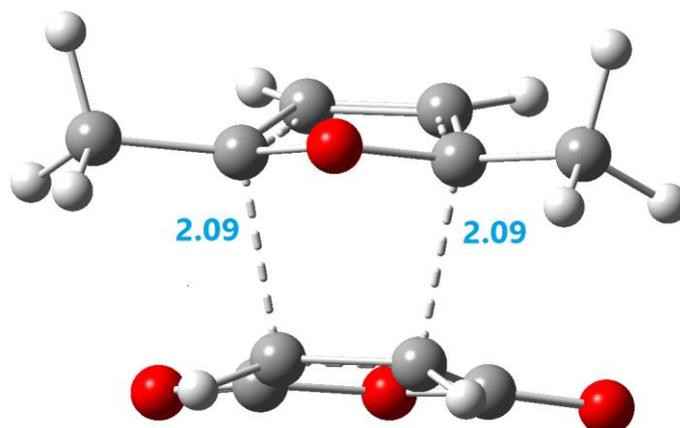
Nous avons mené une étude théorique de la réaction considérée en présence et en absence des catalyseurs en :

- 1) Caractérisant la surface d'énergie potentielle PES pour chaque cas de la réaction afin de déterminer le mécanisme en présence et en absence du catalyseur.
- 2) En calculant les barrières d'activation et les énergies des réactions afin de mettre en évidence la cinétique et la thermodynamique de cette réaction en présence et en absence du catalyseur.

#### **III.2.1. Réaction non catalysée**

- **Analyse des PES et des énergies :**

La géométrie de l'état de transition,  $\text{TS1}_{\text{DMF+AM}}$  ainsi que les longueurs des 2 nouvelles liaisons formées sont reportées dans la **figure 3**.



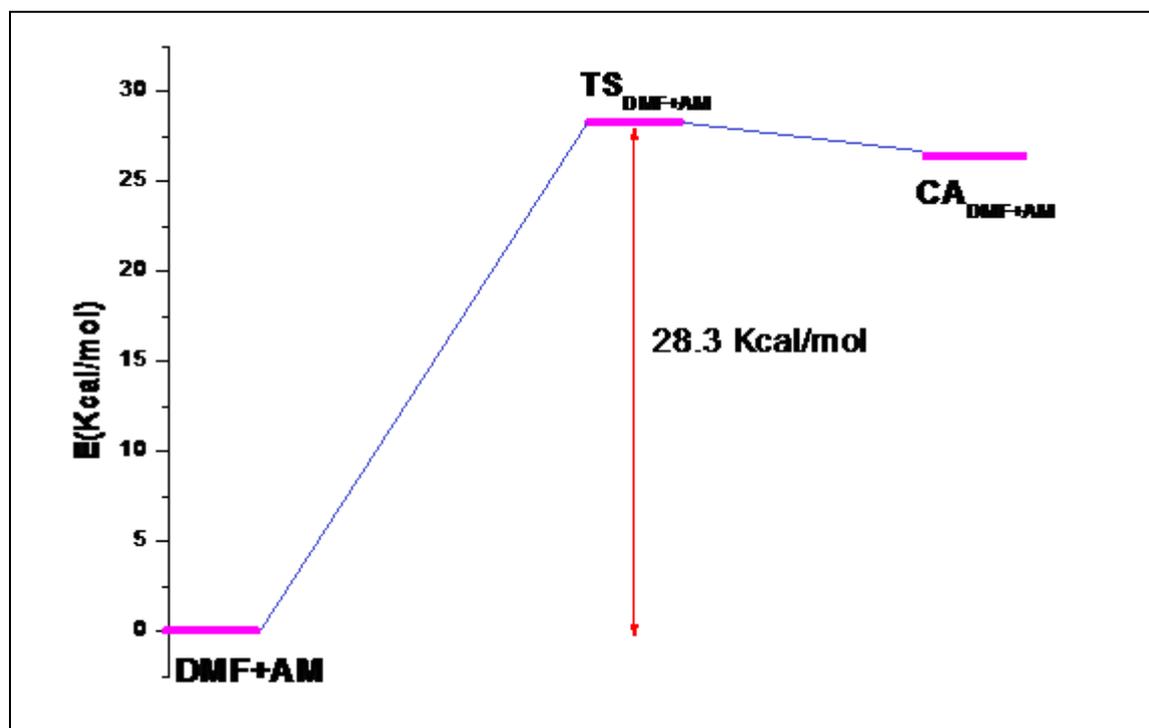
**Figure 3 :** Etat de transition de la réaction de DMF et l'AM non catalysée. Les valeurs des longueurs de liaison sont données en Angstrom.

Les énergies absolues des réactifs, de l'état de transition et du cycloadduit ainsi que les énergies relatives (par rapport aux réactifs) sont résumées dans le **Tableau 3**.

**Tableau 3 :** Energies et énergies relatives des réactifs, de l'état de transition et du cycloadduit.

| System               | E<br>(u.a) | H<br>(u.a) | G<br>(u.a) | $\Delta E$<br>(Kcal/mol) | $\Delta H$<br>(kcal/mol) | $\Delta G$<br>(kcal/mol) |
|----------------------|------------|------------|------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| DMF                  | -308.6076  | -308.4751  | -308.5109  |                          |                          |                          |
| AM                   | -379.2579  | -379.1954  | -379.2300  |                          |                          |                          |
| TS <sub>DMF+AM</sub> | -687.8204  | -687.6282  | -687.6682  | 28.3                     | 26.5                     | 45.6                     |
| CA <sub>DMF+AM</sub> | -687.8235  | -687.6239  | -687.6893  | 26.4                     | 29.2                     | 32.4                     |

Le schéma de la PES correspond au mécanisme de la réaction non catalysée est représenté dans la **figure 4**.



**Figure 4 :** Schéma de la PES de la réaction non catalysée

- **Analyse de la PES**

L'analyse de la PES et le calcul IRC montre que la réaction s'effectue selon un mécanisme concerté. On note que toutes les tentatives de localiser un intermédiaire réactionnel stable entre le TS et le cycloadduit n'ont pas aboutit. D'autre part, l'optimisation de la dernière structure du calcul IRC (direction produit) donne une structure identique à celle du produit. L'inexistence de l'intermédiaire exclut l'éventualité d'un mécanisme stepwise (en 2 étapes).

- **Analyse des énergies :**

Dans cette réaction, nous avons déterminé dans les conditions de température et de pression les variations d'énergie relatives, les variations d'enthalpie relatives, et les variations d'enthalpie libre (voir **tableau 3**), ces résultats montrent que La barrière d'activation calculée avec la méthode M062X/6-311G(d,p) associée au  $TS_{DMF+AM}$  est de **28,3** kcal/mol. De plus, cette cycloaddition est endothermique ( $\Delta E=26,4$  kcal mol,  $\Delta H=29,2$  kcal mol,  $\Delta G=32,4$  kcal mol) (voir **tableau 3**): ce résultat justifie bien les constatations[8].

- **Analyse structurale du  $TS_{DMF+AM}$  :**

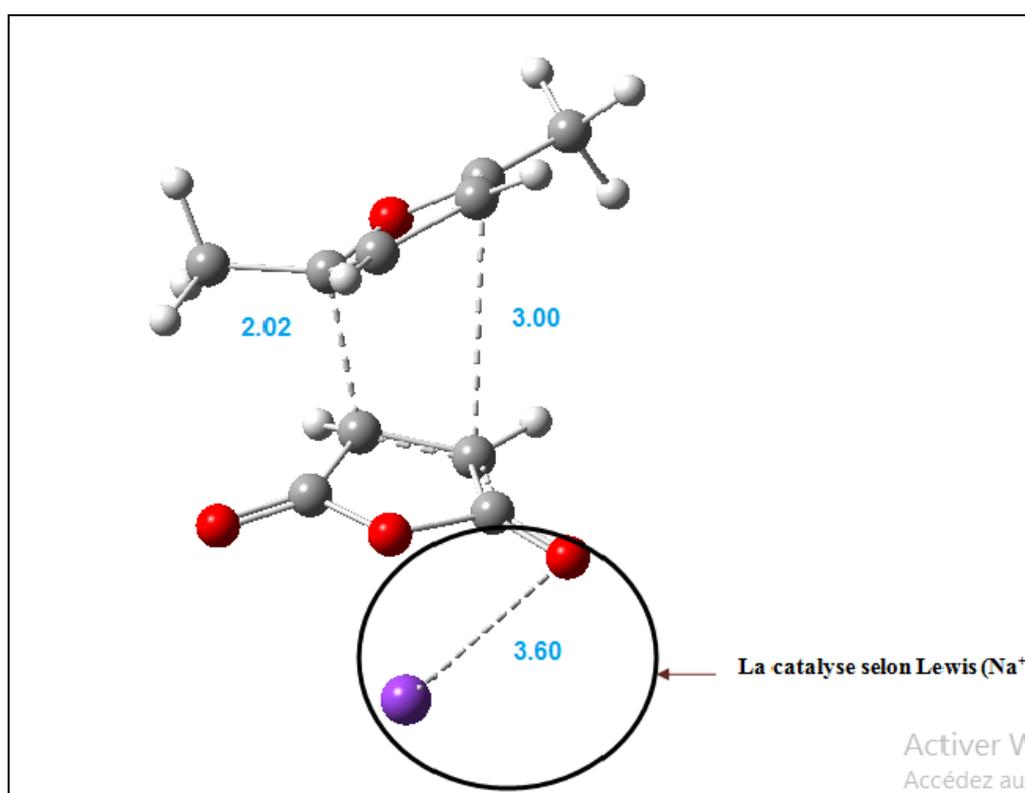
La géométrie du  $TS_{DMF+AM}$  correspond à la cycloaddition non catalysée est donnée dans la **figure 4**.

La synchronicité de la cyclisation peut être mesurée par la différence entre les longueurs des deux nouvelles liaisons sigma formées, c.-a-d.  $\Delta d = \text{dist1} - \text{dist2}$  sur les TSs. Pour la réaction étudiée, le  $\Delta d$  calculées pour le  $TS_{DMF+AM}$  montrent un caractère synchrone (le  $\Delta d$  est égale à 0). Donc cette cycloaddition symétrique présente une synchronicité parfaite à cause de la symétrie des réactifs.

**III.2.2. Réaction catalysée par un acide de Lewis (modélisé par  $Na^+$ )**

• **Analyse des PES et des énergies :**

La géométrie de l'état de transition,  $TS1_{DMF+AM...Na^+}$  ainsi que les longueurs des 2 nouvelles liaisons formées sont reportées dans la **figure 5**



Charge = 0, multiplicité = 2

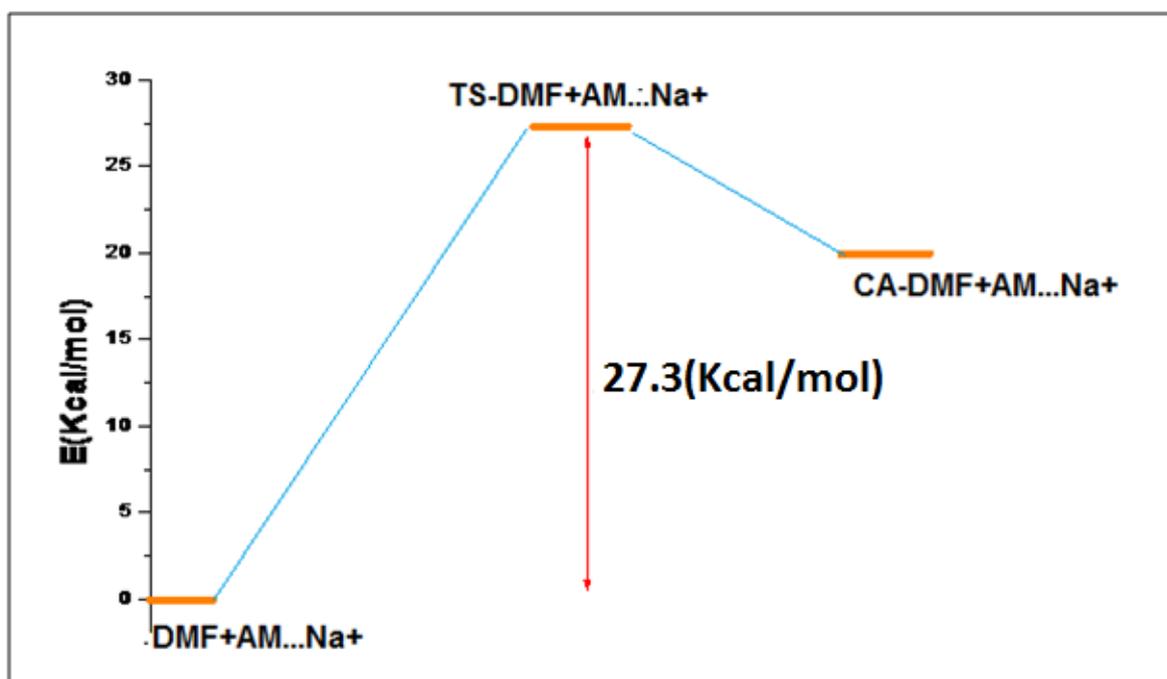
**Figure 5 :** *Etat de transition de la réaction du DMF et l'AM catalysée selon Lewis. Les valeurs des longueurs de liaison sont données en Angstrom.*

Les énergies absolues des réactifs (DMF et l'AM catalysé avec Na<sup>+</sup>), de l'état de transition et du cycloadduit ainsi que les énergies relatives (par rapport aux réactifs) sont résumées dans le **Tableau 4**.

**Tableau 4:** Energies et énergies relatives des réactifs, de l'état de transition et du cycloadduit correspond à la réaction catalysée selon Lewis ( Na<sup>+</sup>).

| System                                | E (u.a)   | H (u.a)   | G (u.a)   | $\Delta E$ (Kcal/mol) | $\Delta H$ (Kcal/mol) | $\Delta G$ (Kcal/mol) |
|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| DMF                                   | -308.6076 | -308.4751 | -308.5109 |                       |                       |                       |
| AM... Na <sup>+</sup>                 | -541.5677 | -541.5038 | -541.5439 |                       |                       |                       |
| TS <sub>DMF+AM...Na<sup>+</sup></sub> | -687.8221 | -687.6317 | -687.6701 | 27.3                  | 27.4                  | 44.5                  |
| CA <sub>DMF+AM...Na<sup>+</sup></sub> | -850.1435 | -849.9410 | -849.9975 | 20.0                  | 23.7                  | 35.9                  |

Le schéma de la PES correspond au mécanisme de la réaction catalysée selon Lewis est représenté dans la **figure 6**.



**Figure 6:** Schéma de la PES de la réaction catalysée selon Lewis

- **Analyse de la PES**

L'analyse de la PES et le calcul IRC montre que le catalyseur ne change pas le type de mécanisme c'est-à-dire que la réaction en présence de  $\text{Na}^+$  qui est lié à la fonction carbonyle de l'AM, s'effectue selon un mécanisme concerté. (Voir **figure 6**). On note que toutes les tentatives de localiser un intermédiaire réactionnel stable entre le TS et le cycloadduit n'ont pas aboutit.

- **Analyse des énergies :**

Dans cette réaction, catalysée avec l'acide de Lewis modélisé par  $\text{Na}^+$  nous avons déterminé dans les conditions de température et de pression les variations d'énergie relatives, les variations d'enthalpie relatives, et les variations d'enthalpie libre (voir **tableau 4**), ces résultats montrent que la barrière d'activation calculée avec la méthode M062X/6-311G(d,p) associée au  $\text{TS}_{\text{DMF+AM...Na}^+}$  est de **27,2**kcal/mol. De plus, cette cycloaddition est endothermique ( $\Delta E=20.0$  Kcal mol,  $\Delta H=23,7$  Kcal mol,  $\Delta G=35,9$  Kcal mol) (voir **tableau 4**). Ce résultat montre que le catalyseur a réduit la barrière d'activation de 1 Kcal/mol par rapport à la réaction non catalysé, cette faible réduction de la barrière d'activation montre l'effet non puissant du catalyseur de Lewis sur cette réaction endothermique ce qui justifie bien les constatations expérimentales qui disent que l'acide de Lewis (modélisé  $\text{Na}^+$ ) accélère légèrement cette réaction sans donner un effet sur la thermodynamique de la de la réaction [8].

- **Analyse structurale du  $\text{TS}_{\text{DMF+AM}}$  :**

La géométrie du  $\text{TS}_{\text{DMF+AM...Na}^+}$  correspond à la cycloaddition catalysée selon Lewis est donnée dans la **figure 5**.

La synchronicité de la cyclisation mesurée par la différence entre les longueurs des deux nouvelles liaisons sigma formées, sur le  $\text{TS}_{\text{DMF+AM...Na}^+}$  montre un caractère asynchrone très élevé (le  $\Delta d= 0.8$ ). Donc cette cycloaddition catalysée par  $\text{Na}^+$  présente un mécanisme concerté très asynchrone. Donc l'acide de Lewis a une influence sur la structure géométrique et par conséquent sur l'asynchronicité de la réaction.

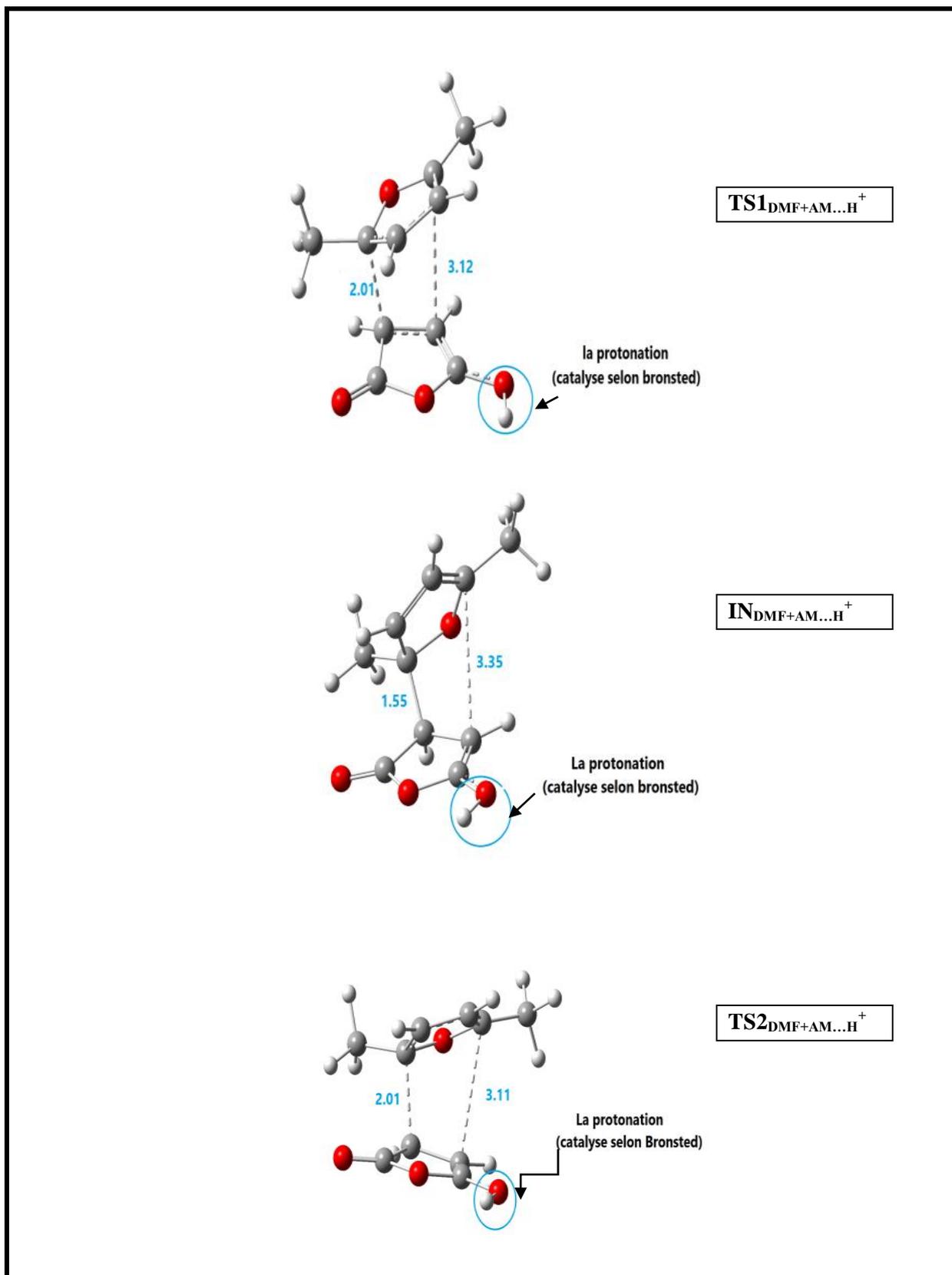
### III.2.3. Réaction catalysée par un acide de Bronsted (modélisé par $H^+$ )

Afin de comprendre le rôle important de la catalyse selon Bronsted (la protonation par  $H^+$ ) et par conséquent de mettre en évidence les constatations expérimentales qui stipulent que :

- La catalyse de Bronsted accélère la réaction d'une façon importante lorsqu'un acide de Bronsted (modélisé par un  $H^+$ ) se lie à l'oxygène du groupement carbonyle de l'AM.
- le mécanisme de la réaction change du mécanisme concerté (dans le cas de  $Na^+$ ) au mécanisme à deux étapes (stepwise),
- La réaction devient exothermique par la protonation  $H^+$ .

Nous avons effectué une étude DFT de cette réaction catalysée avec  $H^+$  en :

- Analysant le PES et déterminant le mécanisme de la réaction.
  - Calculant les barrières d'activation et les énergies de la réaction.
  - Analysant la géométrie de l'état de transition catalysé avec  $H^+$ .
- **Analyse de la PES et des énergies :**  
Les géométries des états de transitions localisés pour la réaction catalysées avec  $H^+$  ( $TS1_{DMF+AM...H^+}$ ,  $TS2_{DMF+AM...H^+}$ ) et de l'intermédiaire localisé entre les deux états de transitions ( $IN_{DMF+AM...H^+}$ ) ainsi que les longueurs des 2 nouvelles liaisons formées pour chaque structure sont reportés dans la **figure 7**



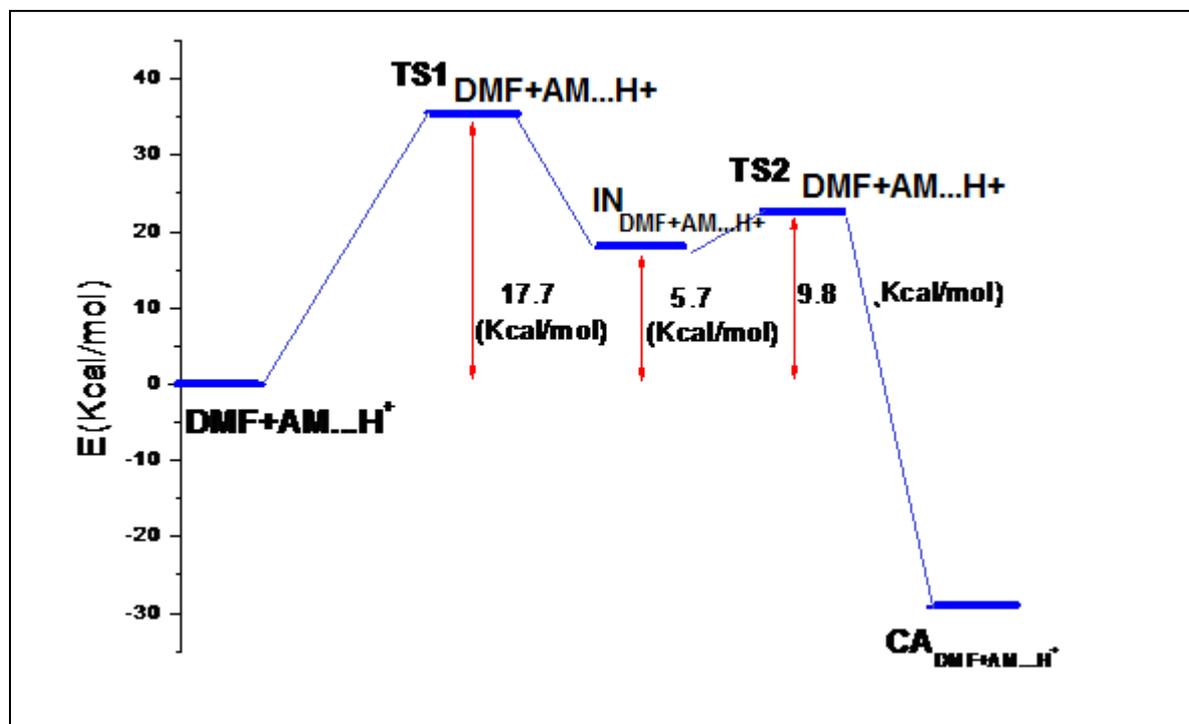
**Figure 7 :** Etats de transitions  $TS1_{DMF+AM...H^+}$ ,  $TS2_{DMF+AM...H^+}$  et l'intermédiaire localisé entre les deux états de transitions  $IN_{DMF+AM...H^+}$  de la réaction du DMF et l'AM catalysée selon Bronsted . Les valeurs des longueurs de liaison sont données en Angstrom.

Les énergies absolues des réactifs(DMF et l'AM catalysé avec H<sup>+</sup>), des états de transitions et du cycloadduit ainsi que les énergies relatives (par rapport aux réactifs) sont résumées dans le **Tableau 5**.

**Tableau 5:** Energies et énergies relatives des réactifs, des états de transition et du cycloadduit correspond à la réaction catalysée selon Bronsted ( Na<sup>+</sup>).

| Système                               | E (u.a)   | H (u.a)   | G (u.a)   | ΔE (Kcal/mol) | ΔH (Kcal/mol) | ΔG (Kcal/mol) |
|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------|---------------|---------------|
| AM... H <sup>+</sup>                  | -379.8305 | -379.7569 | -379.7931 |               |               |               |
| DMF                                   | -308.6076 | -308.4751 | -308.5109 |               |               |               |
| TS1 <sub>DMF+AM...H<sup>+</sup></sub> | -688.4098 | -688.2018 | -688.2556 | 17.7          | 22.4          | 35.3          |
| IN <sub>DMF+AM...H<sup>+</sup></sub>  | -688.4291 | -688.2198 | -688.2751 | 5.7           | 7.6           | 18.2          |
| TS2 <sub>DMF+AM...H<sup>+</sup></sub> | -688.4225 | -688.2146 | -688.2684 | 9.8           | 10.9          | 22.4          |
| CA <sub>DMF+AM...H<sup>+</sup></sub>  | -688.4405 | -688.3289 | -688.3501 | -1.4          | -60.8         | -28.8         |

Le schéma de la PES correspond au mécanisme de la réaction catalysée selon Bronsted est représenté dans la **figure 8**.



**Figure 8:** Schéma de la PES de la réaction catalysée selon Bronsted

- **Analyse de la PES**

L'analyse de la PES et le calcul IRC montre que lorsque le proton interagit avec AM, à travers un oxygène carbonyle, l'asymétrie conduit à un mécanisme à deux étapes (stepwise), en effet, ce mécanisme déroule à travers deux états de transition  $TS1_{DMF+AM...H^+}$ ,  $TS2_{DMF+AM...H^+}$  avec la présence d'une structure stable d'un intermédiaire réactionnel  $IN_{DMF+AM...H^+}$  entre les deux état de transition (voir **figure 8**). Ce résultat trouvé justifie bien les constatations expérimentales qui disent que l'acide de Bronsted (modélisé par un  $H^+$ ) lié à l'oxygène du groupement carbonyle de l'AM, change le mécanisme de la réaction du mécanisme concerté (dans le cas de  $Na^+$ ) au mécanisme à deux étapes (stepwise) par la catalyse avec  $H^+$ .

- **Analyse des énergies :**

Dans cette réaction, catalysée avec l'acide de Bronsted modélisé par  $H^+$  nous avons déterminé dans les conditions de température et de pression les variations d'énergie relatives, les variations d'enthalpie relatives, et les variations d'enthalpie libre (voir **tableau 5**), ces résultats montrent que la barrière d'activation calculée avec la méthode M062X/6-311G(d,p) associée au  $TS1_{DMF+AM...H^+}$  est de **17,7**kcal/mol. On note que cette barrière d'activation est stabilisée de **11** Kcal/mol par rapport à la réaction non catalysée et de **10** Kcal/mol par rapport à la réaction catalysée selon Lewis par  $Na^+$  (voir **figures 4, 6 et 8**). Cette réduction énergétique dramatique montre le rôle important de la catalyse selon Bronsted (la protonation) dans l'accélération de la réaction du DMF et l'AM. De plus, la catalyse avec  $H^+$  rend cette cycloaddition exothermique ( $\Delta E = -1.4$  Kcal mol,  $\Delta H = -60.8$  Kcal mol,  $\Delta G = -28.8$  Kcal mol) (voir **tableau 5**).

Ces résultats trouvés justifient bien les constatations expérimentales qui disent que l'acide Bronsted (modélisé par un  $H^+$ ) lié à l'oxygène du groupement carbonyle de l'AM, accélère la réaction d'une façon importante et le mécanisme de la réaction change du mécanisme concerté (dans le cas de  $Na^+$ ) au mécanisme à deux étapes (stepwise) par la catalyse avec  $H^+$ , et rend la réaction exothermique [8].

- **Analyse structurale des TSs et de l'IN :**

Les géométries du  $TS1_{DMF+AM...H^+}$ ,  $TS2_{DMF+AM...H^+}$  et  $IN_{DMF+AM...H^+}$  correspond à la cycloaddition catalysée selon Bronsted sont données dans la **figure 7**.

Les valeurs des longueurs de liaison montrent un caractère asynchrone très élevé (le  $\Delta d = 1.01 \text{ \AA}$  pour les deux états de transition). On note que la géométrie de l'intermédiaire réactionnel montre la formation de la 1ère liaison sigma ( $d_1 = 1.55 \text{ \AA}$ ). Donc cette cycloaddition catalysée par  $H^+$  présente un mécanisme à deux étapes très asynchrone.

### Conclusion

*Dans la présente application nous avons étudié à l'aide de la méthode M062X/6-311G(d,p) la réaction du diméthylfurane et l'anhydride maléique en présence et en absence du catalyseur. A l'aide des indices globaux de la DFT conceptuelle, nous avons montré que l'anhydride maléique est un électrophile et le diméthylfurane est un nucléophile de la réaction. Ces calculs montrent également l'effet important de la catalyse de Bronsted sur l'électrophilie de l'AM lorsque ce dernier est protoné avec un  $H^+$ . On note que l'acide de Lewis a un effet négligeable sur l'électrophilie de l'AM. L'étude mécanistique du mécanisme de la réaction non catalysée donne un mécanisme concerté synchrone. La coordination de la fonction carbonyle de l'AM avec l'acide de Lewis  $Na^+$  montre un effet négligeable sur le mécanisme et sur la cinétique et la thermodynamique de la réaction, et change le caractère symétrique synchrone de la réaction non catalysée au caractère très asynchrone par la catalyse selon Lewis. D'autre part, La catalyse avec l'acide de Bronsted par la protonation de la fonction carbonyle de l'AM accélère la réaction d'une façon dramatique et change le mécanisme du concerté synchrone dans le cas de la réaction non catalysée au mécanisme à deux étapes (stepwise) très asynchrone dans le cas de la réaction catalysée selon Bronsted. De plus cette protonation rend la réaction exothermique. Les résultats trouvés sont en bon accord avec les constatations expérimentales qui montrent le rôle important joué par la catalyse selon Bronsted sur la réaction DA du DMF et l'AM pour produire des systèmes aromatiques (exemple : le p-xylène) qui sont des réactifs de base à l'échelle industrielle.*

### **Références du chapitre III :**

- [1] D. G. Vlachos, J. G. Chen, R. J. Gorte, G. W. Huber, Tsapatsis, M. Catal. Lett. 140 (2010) 77.
- [2] J. B. Binder, R. T. J. Raines, Am. Chem. Soc. 131 (2009) 1979.
- [3] P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, Angew. Chem., Int. Ed. 52 (2013) 11980.
- [4] P. J. Dauenhauer, G. W. Huber, Green Chem. 16 (2014) 382.
- [5] C.-H. Chen, P. D. Rao, C.-C. J. Liao, Am. Chem. Soc. 120 (1998) 13254.
- [6] E. Mahmoud, D. A. Watson, R. F. Lobo, Green Chem. 16 (2014) 167.
- [7] F. Brion, 23 (1982) 5299.
- [8] N. Nikbin, P. T. Do, S. Caratzoulas, R. F. Lobo, P. J. Dauenhauer, D. G. A. Vlachos, J. Catal. 297 (2013) 35.
- [9] Y. Zhao, D. G. Truhlar, Acc. Chem. Res. 41 (2008) 157.
- [10] Y. Zhao, D. G. Truhlar, Chem. Acc. 120 (2008) 215.
- [11] a) H. B. Schlegel, J. Comp. Chem. 3 (1982) 214. b) H. B. Schlegel, D. R., Yarkony, Ed. WorldScientific: Singapore (1994).
- [12] W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople, Ab initio Molecular Orbital Theory. ed., Wiley, New York, (1986).
- [13] (a) H. B. Schlegel, J. Comput. Chem. 3 (1982) 214. (b) H. B. Schlegel. Ed. Yarkony D. R. Singapore, (1994).
- [14] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

- ✓ *Dans le présent travail, nous avons mené une étude théorique de l'effet catalytique selon Lewis et selon Bronsted sur la réaction Diels-Alder du 2,5-Diméthylfurane et l'anhydride maléique.*
- ✓ *Dans cette application nous avons étudié le mécanisme de la réaction en présence et en absence du catalyseur en utilisant la méthode M062X/6-311+G(d,p).*
- ✓ *A l'aide des indices globaux de la DFT conceptuelle, nous avons montré que l'anhydride maléique est un électrophile et le diméthylfurane est un nucléophile de la réaction. Ces calculs montrent également l'effet important de la catalyse de Bronsted sur l'électrophilie de l'AM et sur la polarité de la réaction, lorsque ce dernier est protoné avec un  $H^+$ . On note que l'acide de Lewis a un effet négligeable sur l'électrophilie de l'AM.*
- ✓ *L'étude mécanistique du mécanisme de la réaction non catalysée donne un mécanisme concerté synchrone. La coordination de la fonction carbonyle de l'AM avec l'acide de Lewis  $Na^+$  montre un effet négligeable sur le mécanisme, et sur la cinétique et la thermodynamique de la réaction et change le caractère symétrique synchrone de la réaction non catalysée au caractère très asynchrone par cette catalyse selon Lewis.*
- ✓ *D'autre part, La catalyse avec l'acide de Bronsted par la protonation de la fonction carbonyle de l'AM, accélère la réaction d'une façon dramatique et change le mécanisme du concerté synchrone dans le cas de la réaction non catalysée au mécanisme à deux étapes (stepwise) très asynchrone dans le cas de la réaction catalysée selon Bronsted. De plus cette protonation rend la réaction exothermique.*
- ✓ *Les résultats trouvés sont en bon accord avec les constatations expérimentales qui montrent le rôle important joué par la catalyse selon Bronsted sur la réaction DA du DMF et l'AM pour produire des systèmes aromatiques (exemple : le p-xylène) qui sont des réactifs de base à l'échelle industrielle.*

## Résumé

Dans le présent travail, une étude théorique de l'effet catalytique selon Lewis et selon Bronsted sur la réaction Diels-Alder du 2,5-Diméthylfuran et l'anhydride maléique a été nous avons mené. le mécanisme de la réaction en présence et en absence du catalyseur en utilisant la méthode M062X/6-311+G(d,p) a été étudié. L'anhydride maléique est un électrophile et le diméthylfuran est un nucléophile de la réaction a été montré à l'aide des indices globaux de la DFT conceptuelle. L'effet important de la catalyse de Bronsted sur l'électrophilie de l'AM et sur la polarité de la réaction, lorsque ce dernier est protoné avec un H<sup>+</sup> Ces calculs montrent également + a été également montré On note que l'acide de Lewis a un effet négligeable sur l'électrophilie de l'AM. L'étude mécanistique du mécanisme de la réaction non catalysée donne un mécanisme concerté synchrone. La coordination de la fonction carbonyle de l'AM avec l'acide de Lewis Na<sup>+</sup> montre un effet négligeable sur le mécanisme, et sur la cinétique et la thermodynamique de la réaction et change le caractère symétrique synchrone de la réaction non catalysée au caractère très asynchrone par cette catalyse selon Lewis. D'autre part, La catalyse avec l'acide de Bronsted par la protonation de la fonction carbonyle de l'AM, accélère la réaction d'une façon dramatique et change le mécanisme du concerté synchrone dans le cas de la réaction non catalysée au mécanisme à deux étapes (stepwise) très asynchrone dans le cas de la réaction catalysée selon Bronsted. De plus cette protonation rend la réaction exothermique. Les résultats trouvés sont en bon accord avec les constatations expérimentales qui montrent le rôle important joué par la catalyse selon Bronsted sur la réaction DA du DMF et l'AM pour produire des systèmes aromatiques (exemple : le p-xylène) qui sont des réactifs de base à l'échelle industrielle.

## Abstract

In the present work, a theoretical study of the catalytic effect according to Lewis and according to Bronsted on the Diels-Alder reaction of 2,5-dimethylfuran and maleic anhydride was carried out. The mechanism of reaction in the presence and absence of the catalyst using the M062X/6-311 + G (d, p) method was investigated. Maleic anhydride is an electrophile and dimethylfuran is a nucleophile of the reaction has been shown using the overall clues of the conceptual DFT. The important effect of Bronsted catalysis on the electrophilicity of AM and on the polarity of the reaction, when the carbonyl function is protonated with an H<sup>+</sup>. This was also shown. It is noted that Lewis acid has a negligible effect on the electrophilicity of AM. The mechanistic study of the mechanism of the uncatalyzed reaction gives a synchronous concerted mechanism. The coordination of the carbonyl function of AM with Lewis Na<sup>+</sup> acid shows a negligible effect on the mechanism and on the kinetics and thermodynamics of the reaction and changes the synchronous symmetric character of the uncatalyzed reaction to the very asynchronous character By this catalysis according to Lewis. On the other hand, catalysis with Bronsted acid by the protonation of the carbonyl function of AM accelerates the reaction in a dramatic manner and changes the synchronous concerted mechanism in the case of the uncatalyzed reaction to the mechanism In two steps (stepwise) very asynchronous in the case of the reaction catalysed according to Bronsted. Moreover, this protonation makes the reaction exothermic. The results obtained are in good agreement with the experimental findings which show the important role played by Bronsted catalysis on the DA reaction of DMF and AM to produce aromatic systems (eg p-xylene) which are reagents of Industrial scale.

## ملخص :

في هذا العمل أنجزنا دراسة نظرية لتأثير محفز لويس و برانستيد على تفاعل ديلز-دير 5,2 dimethylefuran (DMF) و الانثريد ماليك (AM). تمت دراسة آلية التفاعل بوجود و بغياب المحفز باستخدام طريقة M062X/611+G5(d,p). تم تبيان أن الAM هو الأليف الالكترونيات و الDMF هو محب النواة عن طريق المؤشرات العامة ل DFT-conceptuelle. تم تبيان حسابيا التأثير الهام لمحفز برونستيد لل AM وقطبية التفاعل عند بروتونات هذا الأخير مع الهروجين H. نلاحظ أن حمض لويس له تأثير ضعيف على ال AM. دراسة آلية التفاعل بدون محفز تظهر آلية توافقية متزامنة. ربط وظيفة الكربونيل مع حمض لويس تظهر تأثير معدوم على آلية التفاعل, و على الحركية و الدينامية الحرارية وتغير الطابع الغير متزامن للغاية بواسطة التحفيز على طريقة لويس. من ناحية أخرى التحفيز على طريقة برونستيد بواسطة بروتونة وظيفة الكربونيل لل AM تسارع التفاعل بصفة دراماتيكية و تغير آلية التفاعل من توافقية متزامنة بدون محفز إلى آلية بمرحلتين غير متزامنة للغاية في حالة التفاعل بوجود محفز برونستيد. إضافة إلى أن هذه البروتونة تجعل التفاعل ناشر للحرارة. النتائج المتحصل عليها تتوافق تماما مع النتائج التجريبية التي تبين الدور الهام للتحفيز على طريقة برونستيد لإنتاج أنظمة عطرية (مثال: p-xylene) التي تعد متفاعلات أساسية على المستوى الصناعي.