



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

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^r MESSAOUD Yacine

Sur le thème

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA COMPÉTITION [2+2] / [4+2] DES RÉACTIONS DE CYCLOADDITION DES CÉTÈNES

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

Melle NEGADI Latifa	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme BENCHOUK Wafaa	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examineur
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 mémoire à :

- La mémoire de défunt du ma très chère mère.
- Mon très cher père.
- Mes grands-parents.
- Mes frères et mes sœurs.
- Toute ma famille.
- Mes Amis.
- Mes collègues du laboratoire LATA2M.

- *A tous ceux qui me sont chers*

❧ ❧ *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 des sciences 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 incessante et m'avoir fait exploiter 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.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Mlle **Latifa NEGADI** professeur à l'Université Abou-Belkaïd de Tlemcen qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect 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 d'examiner mon travail.

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

M^r Yacine MESSAOUD... 

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Référence	5
CHPITRE I : MÉTHODES DE CALCULS QUANTO-CHIMIQUE	
Introduction	6
I.1. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan	7
I.1.1. Méthode de Hartree-Fock.....	7
I.1.2. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan.....	8
I.2. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	8
I.2.1. 1 ^{er} théorème de Hohenberg et Kohn.....	8
I.2.2. 2 ^{ème} théorème de Hohenberg et Kohn.....	9
I.2.3. Méthode de Kohn et Sham.....	9
I.3. Terme d'échange-corrélation	10
I.4. Fonctionnelle hybride B3LYP	11
Références du chapitre I.....	12

CHAPITRE II : APPROCHES THEORIQUES DE LA REACTIVITE CHIMIQUE

Introduction	13
II.1 Surface d'énergie potentielle SEP	13
II. 1.1 Cinétique chimique	14
II.1.1.1 vitesse d'une réaction chimique	14
II.1.1.2 loi empirique d'Arrhenius.....	15
II.1.2 Surface d'énergie potentielle associée a la réaction chimique	16
II.1.2.1 coordonnées internes	17
II.1.2.2 point caractéristique d'une surface d'énergie potentielle	17
II.1.2.3 chemin d'énergie minimum et coordonnée de réaction	17
II.1.2.4 Etat de transition.....	18

II.1.3. Théorie de l'état de transition	18
II.1.3.1 Introduction.....	18
II.1.3.2 Prédiction de vitesse de réaction par la TST	19
II.1.3.3 Interprétation de l'équation d'Arrhenius sur la base de la TST.....	21
II.1.4 Exploration de la surface d'énergie potentielle	23
II.1.4.1 Identification des points stationnaires	23
II.1.4.2 calcul des fréquences	23
II.1.4.3 Réaction de coordonnées intrinsèque (Intrinsic Reaction Coordinate) IRC...	27
II.2 Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle	29
II.2.1 indices globaux dérivant de la DFT conceptuelle.....	29
a) Potentiel chimique électronique.....	30
b) Dureté globale et mollesse globale.....	30
c) Indice d'électrophilie globale	31
d) Indice de nucléophilie globale.....	32
II.2.2 indices locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle.....	32
a) indices de Fukui.....	33
b) Electrophilie locale.....	34
c) Nucléophilie locale.....	34
II.2.3 modèle polaire de Domingo.....	34
Références du chapitre II.....	35

CHAPITRE III : APPLICATION AUX CYCLOADDITIONS COMPETITIVE [2+2]/[4+2]

III.1. Introduction	37
III.2. Méthodologie de calculs	40
III.3. Résultats et discussion	40
III.3.1. Etude de la réactivité relative des réactifs	40

III.3.2. Prédiction et rationalisation de la régiosélectivité expérimentale.....	42
III.3.2.1 Etape 1 : Formation de la première liaison σ	42
III.3.2.2 Etape 2 : Formation de la deuxième liaison σ (fermeture de cycle).....	43
III.4. Etude mécanistique du mécanisme de la cycloaddition compétitive des diènes cyclique /aliphatique et le cétène	45
III.4.1 Analyse des PES, des énergies et des géométries	45
i. Pour les diènes cycliques (réactions #1 et 2.).....	45
- Analyse du PES.....	48
- Analyse des énergies.....	48
- Analyse des géométries.....	48
ii. Pour les diènes aliphatiques (réactions #3 et 4).....	49
- Analyse du PES.....	52
- Analyse des énergies.....	52
- Analyse des géométries.....	53
Conclusion.....	53
Références du chapitre III.....	54
CONCLUSION GENERALE.....	56

LISTE DES ABREVIATIONS

B3LYP	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
CA	CycloAdduct
CGTO	Gaussian Type Orbital Contracté
CI	Configuration Interaction
CLOA	Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques
DA	Diels-Alder
DFT	Density Functional Theory
Dp	Dièrophile
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian Type Orbital
H-DA	Hetero-Diels-Alder
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
KS	Kohn et Sham
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MP	Möller-Plesset
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
PES	Potentiel Electron Surface
PGTO	Gaussian Type Orbital Primitive
RPE	résonance paramagnétique électronique
SCF	Self Consistent Field
SEP	Surface d'Energie Potentielle
STO	Slater Type Orbital
SV-DZ	Split Valence-Double Zeta
SV-TZ	Split Valence-Triple Zeta
TS	Transition State
TST	Transition State Theory
UHF	Unrestricted Hartree-Fock

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

La **chimie théorique** [1] assemble les principes et les concepts communs à toutes les branches de la chimie. Dans le cadre de la chimie théorique. La place centrale est occupée par la théorie de l'interconnexion de la structure et des propriétés des systèmes moléculaires. Elle utilise des méthodes mathématiques et physiques pour expliquer les structures et la dynamique des systèmes chimiques et pour corrélérer, comprendre et prédire leurs propriétés thermodynamiques et cinétiques. Dans le sens le plus général, c'est une explication des phénomènes chimiques par des méthodes de physique théorique. Contrairement à la physique théorique, en relation avec la grande complexité des systèmes chimiques, la chimie théorique, en plus des méthodes mathématiques approximatives, utilise souvent des méthodes semi-empiriques et empiriques.

Ces dernières années, il a consisté principalement en **chimie quantique**, c'est-à-dire en application de la mécanique quantique aux problèmes de chimie. La chimie quantique a fourni des concepts cruciaux pour la compréhension des phénomènes à l'échelle moléculaire, aidant même parfois les chimistes dans leur invention d'édifices nouveaux, et des outils de prédiction quantitative fiables des énergies et des structures de ces édifices.

Le nombre d'études quantique a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques dans les dernières années : des procédures de calculs numériques ainsi que des ordinateurs toujours plus puissants ont été mis au point, rendant ainsi possible l'étude de systèmes de plus en plus compliqués, et permettant l'utilisation de techniques de calculs et de niveaux de théorie de plus en plus poussés [2].

L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « **Modélisation Moléculaire** ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale. La recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques sont aujourd'hui souvent associées à une étude par modélisation moléculaire. La modélisation moléculaire est une technique permettant, non

seulement de représenter les propriétés et les réactions chimiques mais aussi de manipuler les modèles des structures en deux ou trois dimensions.

En résumé, toutes ces méthodes demandent des temps de calculs très variables, et leur choix dépendra du niveau de précision souhaité, ainsi que de la taille du système.

Afin d'expliquer les manifestations et les lois qui régissent une 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).

Une classe des réactions chimiques qui a attiré l'intérêt des chimistes théoriciens et expérimentateurs est la famille des réactions **péricycliques**. Les réactions péricycliques, comprenant des structures de transition cycliques dans lesquelles des processus de rupture de liaisons contribuent des processus de formation de liaisons. Parmi les réactions péricycliques, on retrouve les réactions de **cycloaddition** et en particulier les cycloadditions [4+2] (appelées **Diels-Alder**) [3] et les **cycloadditions** [2+2] qui ont une importance capitale en synthèse organique [4].

La cycloaddition [4+2] ou la réaction de Diels-Alder est l'addition d'un diène-1,3 et d'un diénophile pour donner un cycle à six chaînons, avec une ou deux doubles liaisons suivant le type de diénophile utilisé (*schéma 1*).



Schéma 1 : Réaction Diels-Alder

Par un choix approprié des substituants du diène et du diénophile, on peut accélérer la réaction et contrôler la substitution du cycle.

La cycloaddition [2+2] fait intervenir deux partenaires mettant en jeu chacun deux électrons. L'approche des deux partenaires est perpendiculaire.

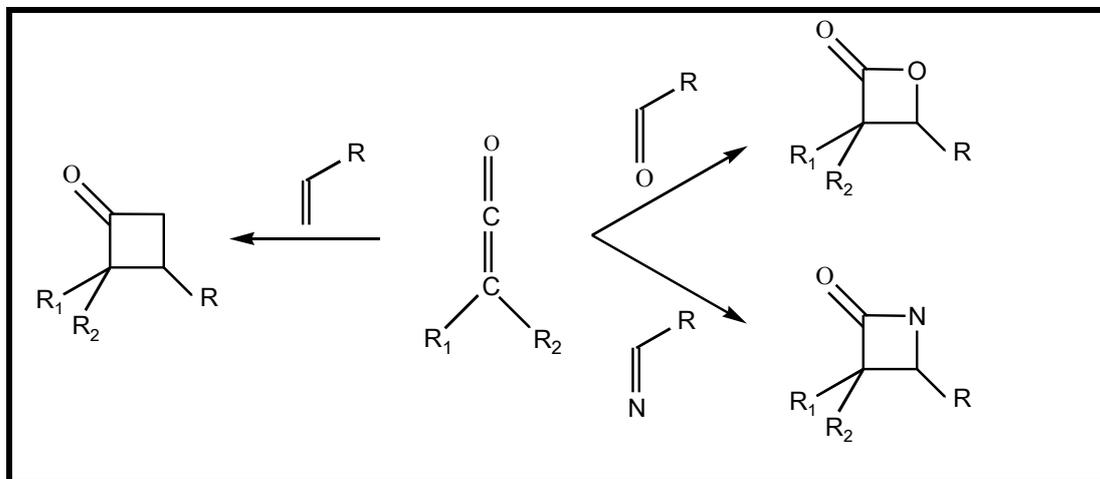


Schéma 2 : Cycloaddition [2+2]

Cette réaction présente la possibilité de cycloaddition [2+2] suprafaciale-suprafaciale via un état excité obtenu par photoactivation des oléfines. En revanche, les cycloaddition [2+2] thermiques devraient se produire selon un processus suprafaciale-antarafaciale très défavorable d'un point de vue géométrique.

L'utilisation de cétènes permet de contourner ce problème grâce à la structure orbitale particulière de ces composés. Les cétènes présentent deux orbitales π orthogonales au niveau du carbone central. Cela permet un recouvrement supplémentaire entre les orbitales d'un alcène nucléophile et celles du cétène, puisque les orbitales du carbonyle interviennent aussi.

Dans le présent travail, on se propose d'étudier théoriquement le mécanisme et la régiosélectivité de quatre réactions de cycloaddition compétitives [2+2]/ [4+2] :

Réaction # 1 : diphénylcétène avec le cyclopentadiène

Réaction # 2 : diphénylcétène avec le cyclohexa-1,3-diène

Réaction # 3 : diphénylcétène avec le 2,3-diméthyle-1,3-butadiène

Réaction # 4 : diphénylcétène avec le 1-métoxy-1,3-butadiène

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

- ✓ La théorie de la DFT conceptuelle [5].
- ✓ La théorie de l'état de transition [6].

Le contenu de ce mémoire est réparti en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la description des outils de la chimie quantique (méthode SCF de Hartree-Fock-Roothaan, méthodes post SCF).
- Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les différentes approches théoriques utilisées pour l'étude de la réactivité, à savoir, la théorie de l'état de transition TST et la DFT conceptuelle.
- Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les différents résultats et constatations acquis pour notre application réalisée pour les réactions de cycloaddition compétitives [2+2] et [4+2]. Notre choix s'est appuyé sur des réactions pour lesquelles les résultats expérimentaux sont disponibles.

Dans le présent travail, nous avons utilisé la fonctionnelle hybride B3LYP [7] qui est l'une des variantes les plus réussites des méthodes DFT (*Density Functional Theory*). Notre choix de cette méthode se trouve justifié par les calculs DFT beaucoup plus rapides et précises comparant avec les autres méthodes de corrélation comme CI (*Configuration Interaction*) ou MP2 (Möller-Plesset d'ordre 2). Le calcul des charges atomiques a été effectué à l'aide des analyses qui utilise les charges dérivant du potentiel électrostatique MK [8]. Les calculs ont été effectués à l'aide des programmes GAUSSIAN 09W.

References de l'introduction:

- [1] J.P.Doucet, J. Weber, Academic Press, London. (1996), 266.
- [2] J.L. Rivail, , Savoirs Actuels, Inter-Editions / CNRS Editions, (1994)
- [3] R.B. Woodward, R. Hoffmann, The Academic press, New York, (1970).
- [4] M. Santelli , J. M. Pons, CRC,Press : Boca Raton, (1996).
- [5] R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, (1983), 3533.
R.G. Pearson, Inorg. Chem.,27, (1988), 734.
- [6] H. Eyring, M. Polanyi, Z. Phys, Chem, ,12,(1931), 279.
H. Eyring, J. Chem.Phys., 3, (1935) , 107.
- [7] (a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev., B 37, (1988), 785,
(b) A. D. Becke, J. Chem. Phys , 98, (1993), 5648.
- [8] U. C. Singh, P. A. Kollman, J. Comp. Chem., 8, (1987), 894.

CHAPITRE I

METHODES DES 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 Ψ 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,

Ψ : 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:

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

ψ : 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.1. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan:

I.1.1. 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 Ψ 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:

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

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

Φ est une orbitale moléculaire mono-électronique. α et β sont les fonctions de spin.

1.1.2. 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]:

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

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.

I.2. Théorie de la fonctionnelle de densité(DFT)

1.2.1. 1^{er} 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.

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

$$\int \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n \quad (10)$$

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

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

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

$$E_0[\rho] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho_0] \quad (13)$$

Avec

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

La fonctionnelle $F[\rho_0]$ est inconnue.

1.2.2. 2^{ème} 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.

1.2.3. Méthode de Kohn et Sham:

En 1965, Kohn et Sham ont élaboré une méthode pratique pour trouver E_0 à partir de ρ_0 [6]. Ils ont considéré un système fictif de référence, noté s , constitué par les n électrons non interagissants. Le système de référence est choisi de telle façon à avoir:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (16)$$

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

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

θ_i^{KS} : Orbitale de Kohn et Sham de l'électron i .

I.3. Terme d'échange-corrélation :

Soit ΔT 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

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

ΔV_{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:

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

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

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

I.4. 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:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{exact} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (24)$$

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

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

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. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., 140 (1965) A1133.
- [7] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 98 (1993) 5648.

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 les deux théories qui sont plus utilisées 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] qui 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, 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] à 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'Arrhenius

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'Arrhenius [12], du nom 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 événement 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'Arrhenius 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'_α à q''_α , 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_{α} . 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 θ et ϕ 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.1.2.3 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.1.2.4 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^{ème} 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. Dans le cas multidimensionnel c'est donc un premier point selle sur la surface d'énergie potentielle, un maximum dans la direction de coordonnée de réaction et un minimum le long de toutes les autres coordonnées (figure 2).

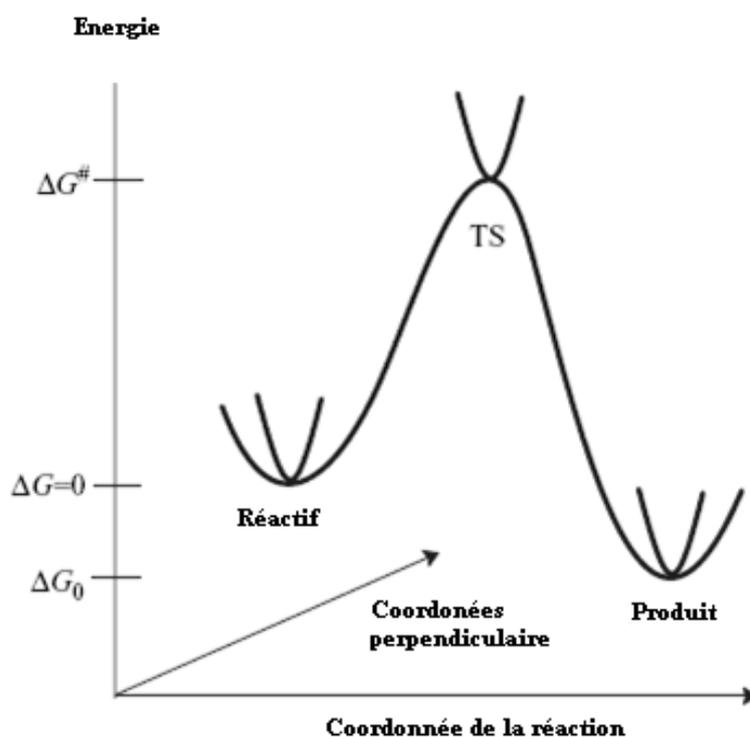


Figure 2. Illustration schématique du chemin de la réaction

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 électroniquement 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,

ΔS^\ddagger : entropie libre d'activation

ΔH^\ddagger : enthalpie d'activation

ΔG^\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 ΔH^\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 suivant :

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

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 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_{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 \mathbf{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 \mathbf{U} (la matrice unitaire peut s'écrire comme $\mathbf{U}^{-1}\mathbf{U} = \mathbf{U}^t\mathbf{U}$), produisant ainsi les **valeurs propres** (*eigenvalues*) ε_i et les **vecteurs propres** (*eigenvectors*) \mathbf{q}_i .

$$\mathbf{q} = \mathbf{U}y \quad (34)$$

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

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

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

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

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

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

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

Dans ce système de coordonnées \mathbf{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 ε_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 cm^{-1} , puis affiche le $3N$ (jusqu'à 9) les plus bas.

Six (6) valeurs de λ 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 a permis de classer 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

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

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 ν_k est la **fréquence vibrationnel harmonique** pour le k^{iem} mode normal et chaque nombre quantique vibrationnel ν_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 :

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

\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.

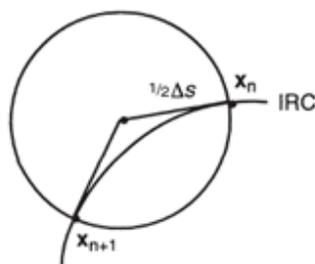


Figure 3 : Illustration de la méthode d'optimisation contrainte de Gonzales-Schlegel pour suivre un IRC

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 conceptuelle

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est beaucoup développée ces dernières années. Dans cette approche l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle d'une densité électronique tridimensionnelle. L'application du principe variationnel donne les équations appelées équations de Kohn-Sham qui sont similaires aux équations de Hartree-Fock. En principe, il suffit de remplacer la contribution d'échange de l'opérateur de Fock par un potentiel d'échange et de corrélation qui correspond à la dérivation de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité. Le point crucial en DFT est que l'énergie d'échange et de corrélation n'est pas connue de façon exacte. Néanmoins les formules approchées pour cette énergie donnent des résultats qui sont comparables ou meilleurs que ceux donnés par MP2 à un moindre coût de ressource informatique. Les premières approximations de la DFT sont similaires à celles appliquées aux méthodes HF. L'équation de Schrödinger est non-dépendante du temps et non-relativiste. A partir de l'approximation de Born-Oppenheimer le formalisme et les approximations divergent.

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques comme le potentiel chimique électronique, l'électronégativité, la dureté, la mollesse, l'électrophilie, ...etc. La DFT est fondée sur le principe variationnel. En effet, l'énergie d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

$$E = E[\rho]$$

Pour obtenir la densité optimale, on minimise l'énergie E en tenant compte de la contrainte suivante :

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

En se basant sur la méthode de variations, 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 μ est le multiplicateur de Lagrange :

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

$v(r)$: potentiel externe (i.e. du au noyaux)

F_{Hk} : fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contenant les opérateurs de l'énergie cinétique des électrons et des répulsions interélectroniques [24].

a) *Potentiel chimique électronique*

Selon Parr [25], le multiplicateur de Lagrange peut être défini comme le **potentiel chimique électronique** μ . Cette définition est exactement la même déduite par Pearson.

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

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 :

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

μ : potentiel chimique

$\rho(r)$: densité électronique

$v(r)$: potentiel externe du système

Les quantités μ et $\rho(r)$ peuvent être considérées comme la fonction de réponse aux perturbations dN et $\delta v(r)$ respectivement. La première dérivée partielle de μ par rapport à N (le nombre total d'électrons) est définie comme la dureté (**hardness**) globale η 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 μ et la dureté globale η peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières ϵ_{HOMO} et ϵ_{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 [27-29]. 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), i_p , à savoir, $n = -i_p$. 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.

II.2.2. Indices locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle

Le principe HSAB appliqué dans un sens global nous permet de calculer le potentiel chimique électronique μ , l'électronégativité χ , la dureté globale η et la mollesse globale S d'une molécule. Toutes ces propriétés caractérisent le système moléculaire à l'état isolé. Cependant, les chimistes s'intéressent surtout aux interactions entre molécules, c'est à dire à la réactivité chimique.

Pour déterminer les sites réactifs d'une molécule lors de l'approche d'un agent électrophile, nucléophile ou radicalaire, les chimistes utilisent les charges nettes pour

favoriser une interaction par rapport à une autre. Cependant, il est bien connu que les charges nettes calculées sur les différents sites d'une molécule ne sont pas un bon descripteur pour décrire les interactions entre molécules, particulièrement, pour les réactions contrôlées par les frontières c'est à dire les interactions *Soft-Soft*. En effet, la prédiction de la réactivité à l'aide des charges nettes peut conduire à des prédictions contradictoires avec l'expérience [33,34].

Comme alternative au calcul des charges, les études récentes [35-37] ont bien montré l'utilité d'appliquer le principe HSAB dans un sens local pour l'étude des interactions entre molécules.

Dans ce qui suit, nous présentons succinctement le fondement théorique des principaux indices locaux utilisés actuellement pour la prédiction des sites réactifs d'une molécule, en l'occurrence : les indices de Fukui et les mollesses locales.

a) Indices de Fukui

La fonction de Fukui f_k , correspondant au site k d'une molécule, est définie comme la première dérivée de la densité électronique $\rho(r)$ d'un système par rapport au nombre d'électrons N à un potentiel externe $v(r)$ constant [38] :

$$f_k = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)} \quad (54)$$

La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier [39]:

$$f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad \text{pour une attaque nucléophile} \quad (55)$$

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad \text{pour une attaque électrophile} \quad (56)$$

$q_k(N)$: population électronique de l'atome k dans la molécule neutre.

$q_k(N+1)$: population électronique de l'atome k dans la molécule anionique.

$q_k(N-1)$: population électronique de l'atome k dans la molécule cationique.

Il a été montré [40], pour les réactions contrôlées par les frontières, qu'une grande valeur de l'indice de Fukui signifie une grande réactivité du site.

b) Electrophilie locale

Le site le plus électrophile peut être facilement identifié par l'indice de l'électrophilie locale, ω_k [41]; défini comme le produit de l'indice d'électrophilie globale ω et l'indice de Fukui électrophilique f_k^+ .

$$\omega_k = \omega f_k^+ \quad (57)$$

$$\text{Avec } \sum \omega_k = \omega$$

c) Nucléophilie locale

Le site le plus nucléophile peut être facilement identifié par l'indice de la nucléophilie locale, N_k [42]; défini comme le produit de l'indice de nucléophile globale N et l'indice de Fukui nucléophilique f_k^- .

$$N_k = N f_k^- \quad (58)$$

$$\text{Avec } N = \sum N_k \quad (59)$$

II.2.3. Modèle polaire de Domingo basé sur l'utilisation des indices ω_k et N_k

Dans ce modèle proposé par Domingo en 2009 [42], la formation de la liaison chimique est due à l'interaction électrophile-nucléophile la plus favorable. Elle se fait entre le site le plus électrophile (caractérisé par la plus grande valeur de ω_k) de la molécule électrophile et le site le plus nucléophile (caractérisé par la plus grande valeur de N_k) de la molécule nucléophile.

References 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, *Quantum Chemistry*, 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.
- [33] L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Perez, R. Contreras, *Tetrahedron*, 58, (2002), 4417.
- [34] (a) L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Pérez, *J. Org. Chem.*, 73, (2008), 4615.
(b) P. Jaramillo, L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Pérez, *J. Mol. Struct.*, 865, (2008), 68.
- [35] L. R. Domingo, M. Duque-Noreña, E. Chamorro, *J. Mol. Struct.*, 895, (2009), 86.
- [36] R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, 89,(1967) 1827.
- [37] R. G. Pearson, Dowden. Hutchinson et Ross: Stroudenbury, PA, (1973).
- [38] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, 103 ,(2003) ,1793.

- [39] P. Geerlings, F. De Proft, *Int. J. Mol. Sci.*, 3 ,(2002), 276.
- [40] A. K. Chandra, M. T. Nguyen, *Int. J. Mol. Sci.*, 3, (2002), 310.
- [41] W. Yang, W. J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, (1986), 5708.
- [42] P. K. Chattaraj, S. Nath, A. B. Sannigrahi, *J. Phys. Chem.*, 98 ,(1994) ,9143.

CHAPITRE III

***APPLICATION AUX
CYCLOADDITIONS
COMPÉTITIVES [2+2]/[4+2]***

III.1 Introduction

Dans les premières décennies de ce siècle, Staudinger a découvert les cétones [1-2] et leurs réactions [3] dans la cycloaddition du diphenylcétène (1) avec le cyclopentadiène (2) et le cyclohexa-1,3-diène (3) [4-5]. (Schéma 1)

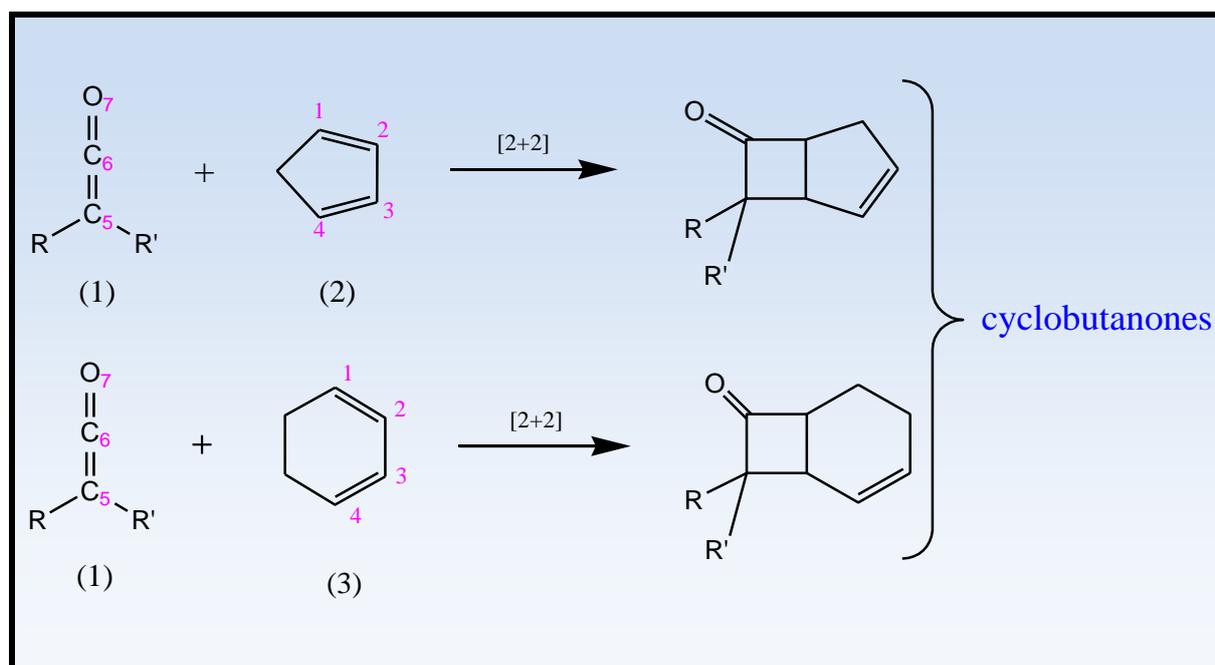


Schéma 1: Cycloaddition [2+2] (réaction de Staudinger)

Les études fondatrices sur des cycloadditions des cétones [2+2] (réactions de Staudinger) ont été confirmées par un grand nombre d'expériences [6-7]. Ces expériences ont montré que les cétones réagissent avec des oléfines cycliques à travers la liaison (C=C) plutôt que la liaison (C=O) par contre pour avec les oléfines aliphatique la liaison (C=O) est trouvée plus réactive que la liaison (C=C) [6-7]. Ces expériences montrent également que ces cycloadditions [2+2] s'effectuent souvent selon un mécanisme concerté [8]. Ils réagissent de façon préférentielle avec 1,3-diènes cyclique pour donner des cyclobutanones (cycles à quatre chaîons), [9-10] Plutôt que les cyclohexanones (cycles à six chaîons) [11].

Une question primitive; pourquoi dans la plupart des cas, les cétones ne subissent pas une cycloadditions [4+2] avec les diènes cycliques ?

Il existe différents exemples de ces réactions à travers la liaison (C=O) du cétène. [9-10] Cependant, ces réactions de type Diels-Alder [4+2] sont rares et ont été considérées comme des exceptions. Yambe et al ont confirmé que dans cette réaction les deux cycloadduits [2+2] et [4+2] se forment; cependant le cycloadduit [4+2] sera converti au **cycloadduit [2+2] qui est thermodynamiquement le plus stable** [12].

D' autre part Yambe et al également montrent que les cycloadditions des cétènes avec les diènes à chaîne ouvertes s'effectuent selon un mécanisme concerté compétitif entre une cycloaddition [2+2] et une cycloaddition [4+2] pour donner un **cycloadduit [4+2] qui est thermodynamiquement et cinétiquement le plus stable** [12]

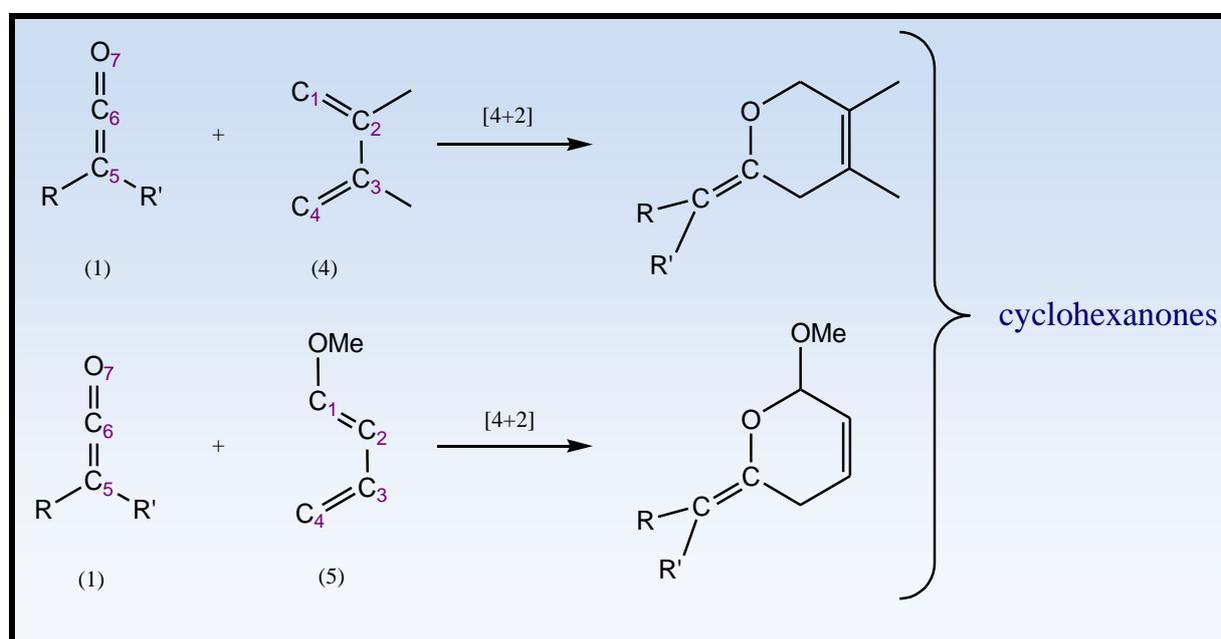


Schéma 2 Cycloaddition [4+2] (réaction de Diels-Alder)

Dans le présent travail, on se propose d'étudier théoriquement le mécanisme et la régiosélectivité de quatre réactions compétitives [2+2]/ [4+2] (schéma 3) :

Diènes cycliques :

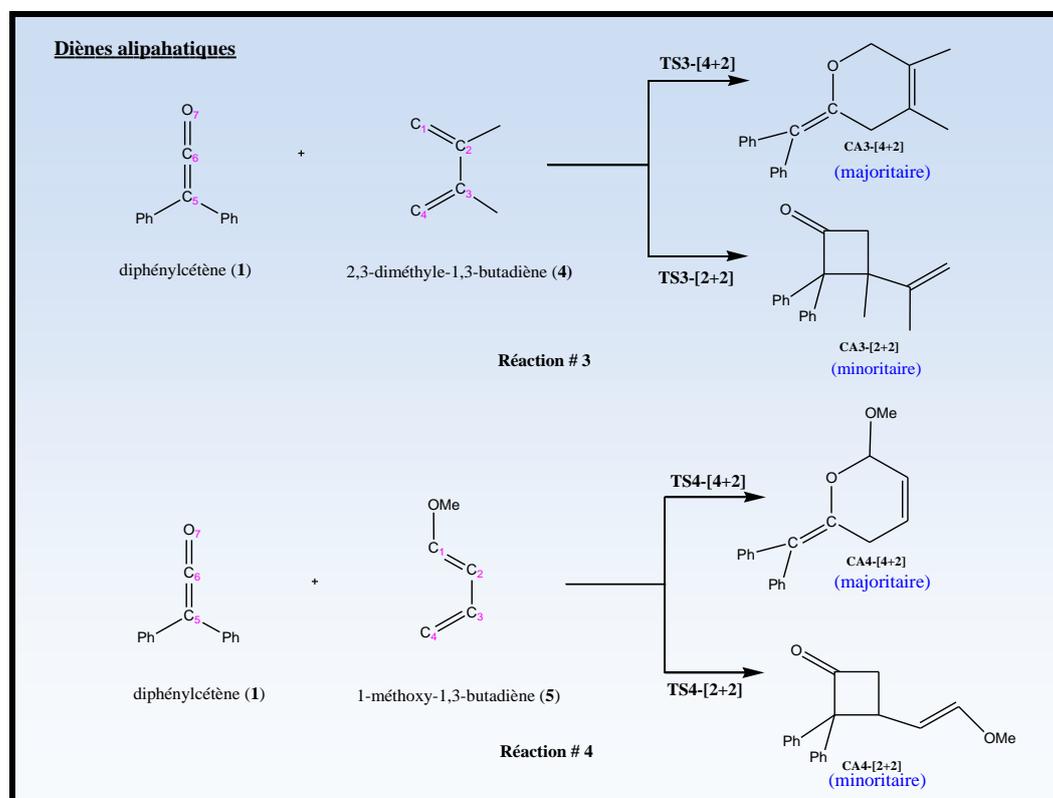
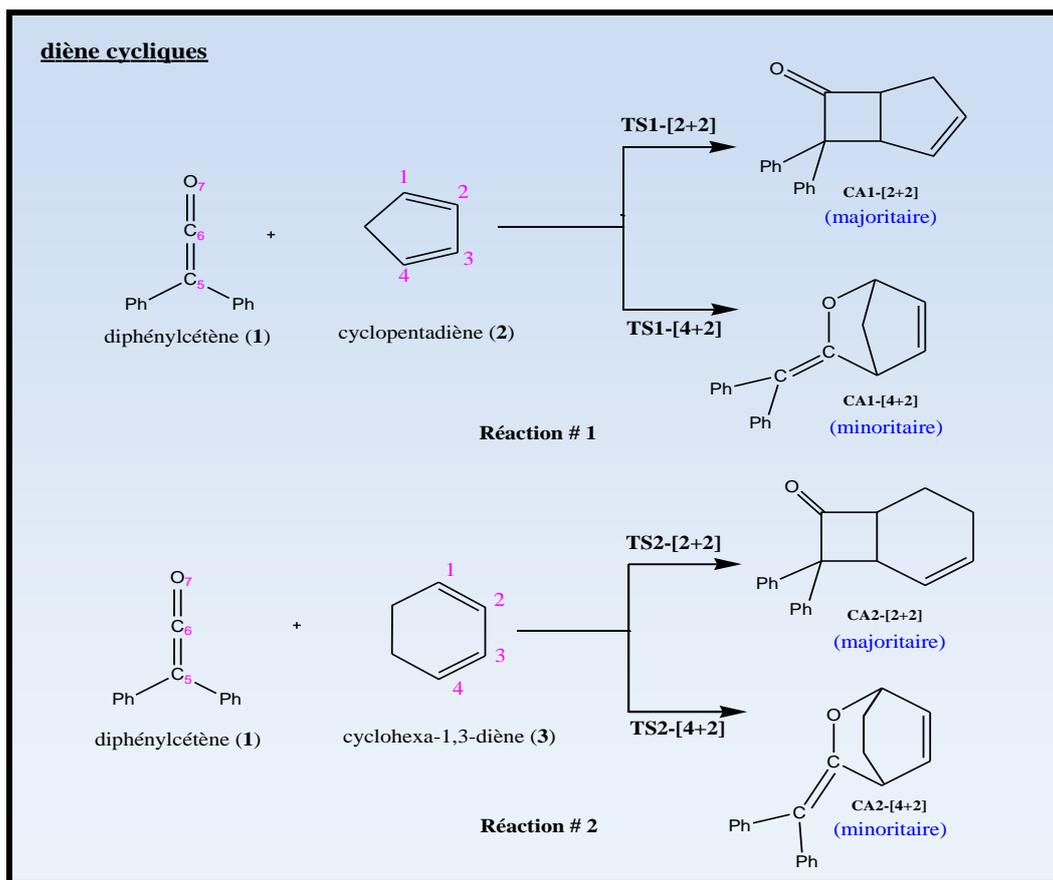
Réaction # 1 : diphenylcétène (1) avec le cyclopentadiène (2)

Réaction # 2 : diphenylcétène (1) avec le cyclohexa-1,3-diène (3)

Diènes aliphatiques :

Réaction # 3 : diphenylcétène (1) avec le 2,3-diméthyle-1,3-butadiène (4)

Réaction # 4 : diphenylcétène (1) avec 1-métoxy-1,3-butadiène (5)



Schémas 3 : réactions de cycloaddition du cétène avec les diènes cycliques et les diènes aliphatiques

Afin de mettre en évidence les produits majoritaires de ces réactions et de justifier les résultats expérimentaux présentés dans le **schéma 3**, nous avons mené une étude théorique des modes de cyclisation favorisé cinétiquement et thermodynamiquement en se basant sur les indices dérivant de la DFT conceptuelle et la théorie de l'état de transition.

III.2 Méthodologies des calculs :

Les géométries d'équilibre des molécules neutres ont été optimisées avec la méthode B3LYP [13] en utilisant la base 6-31G(d) [14]. Les optimisations a ce niveau de théorie ont été effectuées par l'algorithme de Berny [15]. Les géométries des molécules neutres sont maintenues constantes pour les systèmes cationiques et anioniques utilisés pour le calcul des indices locaux de réactivité des sites interagissant. Les charges nettes et les populations électroniques atomiques ont été calculées en utilisant l'analyse de population électrostatique (MK) [16]. 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 Hessienne. Le calcul IRC [17,18] 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 [19].

III.3. Résultats et discussion :

III.3.1. Etude de la réactivité relative des réactifs :

a) Calcul des gaps HOMO/LUMO

Afin de mettre en évidence le caractère électrophile/nucléophile des réactifs (diènes et cétones), nous avons calculé les gaps énergétiques HOMO/LUMO :

Tableau 1: Gaps HOMO/LUMO des réactifs (les valeurs en eV).

Réactions	$ E_{\text{HOMO}}^{\text{diène}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{diénophile}} $	$ E_{\text{HOMO}}^{\text{diénophile}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{diène}} $
1 (1+2)	4.52	5.22
2 (1+3)	4.35	5.02
3 (1+4)	4.64	4.95
4 (1+5)	4.25	5.26

Les résultats montrent que les gaps $|E_{HOMO}^{diène} - E_{LUMO}^{diènophile}|$ sont énergétiquement plus faibles que les gaps $|E_{HOMO}^{diènophile} - E_{LUMO}^{diène}|$ et par conséquent le cétène peut se comporter comme un électrophile alors que les diènes (cyclique ou aléphiatiques) se comportent comme des nucléophile.

b) Calcul des indices globaux (μ , ω et N):

Les valeurs calculées des potentiels chimiques électroniques μ et des indices d'électrophilie ω et de nucléophilie N sont reportées dans le **tableau 2**.

Tableau 2: Potentiels chimique électronique μ , indice d'électrophilie ω , de nucléophilie N et différence d'électrophilie $\Delta\omega$ des systèmes réactifs.

Réaction #	μ (u.a)		ω (ev)		N (ev)		$\Delta\omega^*$ (ev)
	diène	cétène	diène	cétène	diène	cétène	
1	-0.2164	-0.2244	3.16	4.38	3.51	3.77	1.22
2	-0.2140	-0.2244	3.31	4.38	3.67	3.77	1.07
3	-0.2208	-0.2244	3.54	4.38	3.39	3.77	0.89
4	-0.2057	-0.2244	2.98	4.38	3.78	3.77	1.40

(*): La différence d'électrophilie se fait par rapport au cétène

Il s'avère de ces résultats que les diènes agissent comme nucléophiles alors que le cétène agit comme électrophile. En effet, le cétène possède une électrophilie plus élevée en comparant avec les diènes qui possèdent des potentiels chimiques électroniques plus élevés que celui du cétène. On remarque également que la valeur du potentiel est plus importante dans le cas du diène (5) et ceci est dû à l'effet donneur du groupement métoxy. Cependant, Les valeurs des indices de nucléophilie globale montrent que le cétène est un système captodonnant (*captodative*) qui peut agir en même temps comme un bon électrophile ou comme un bon nucléophile dans les réactions DA. Les valeurs des différences d'électrophilie entre les deux réactifs pour les quatre réactions, indiquent la présence d'un caractère polaire dans les réactions DA étudiées. Ce caractère est plus important dans le cas de la réaction # 4 à cause de l'effet donneur du groupement métoxy dans le diène (5).

En conclusion les calculs du Gap HOMO/LUMO, des potentiels chimiques électroniques et des indices d'électrophilie et de nucléophilie montrent globalement le caractère nucléophile des diènes et le caractère électrophile du cétène.

III.3.2. Prédiction et rationalisation de la régiosélectivité expérimentale

Comme nous avons noté précédemment, il est bien reconnu que les cycloaddition [2+2] et [4+2] des cétènes s'effectuent à travers un mécanisme compétitif. Par conséquent, la formation du cycloadduit à 4 chaînons (cyclobutanones) ou à 6 chaînons (cyclohexanones) (**schémas 3**) peut être rationalisée par la prédiction de la formation des 2 nouvelles liaisons formées.

III.3.2.1. Etape 1 : Formation de la première liaison σ :

Les meilleurs descripteurs pour étudier la réactivité locale et la régiosélectivité d'une réaction de cycloaddition sont l'électrophilie locale [20] et la nucléophilie locale [21]. Dans une réaction de cycloaddition polaire entre deux réactifs substitués, l'interaction à deux centres la plus favorable aura lieu entre le centre le plus électrophile caractérisé par la plus haute valeur de l'indice d'électrophilie locale ω_k dans l'électrophilie, et le centre le plus nucléophile caractérisé par la plus haute valeur de l'indice de nucléophilie locale N_k dans le nucléophile.

En se basant sur des expériences qui ont montré que les cétènes réagissent avec des oléfines cycliques à travers la liaison (C=C) plutôt que la liaison (C=O) et à travers la liaison (C=O) avec les oléfines aliphatiques [22-23], nous avons rationalisé la formation de la première liaison σ qui se forme entre le cétène et les le diène dans les quatre réactions.

Dans la **figure 1**, sont données les valeurs des indices de nucléophilie locales N_k des diènes cycliques et aliphatiques (nucléophiles) pour les sites réactifs **C1**, **C2**, **C3** et **C4** et les valeurs des indices d'électrophilie locale ω_k pour les 2 atomes **C5** et **C6** du cétène (électrophilie) pour les diènes cycliques et pour les 2 atomes **C6** et **O7** du cétène dans le cas du diènes aliphatiques.

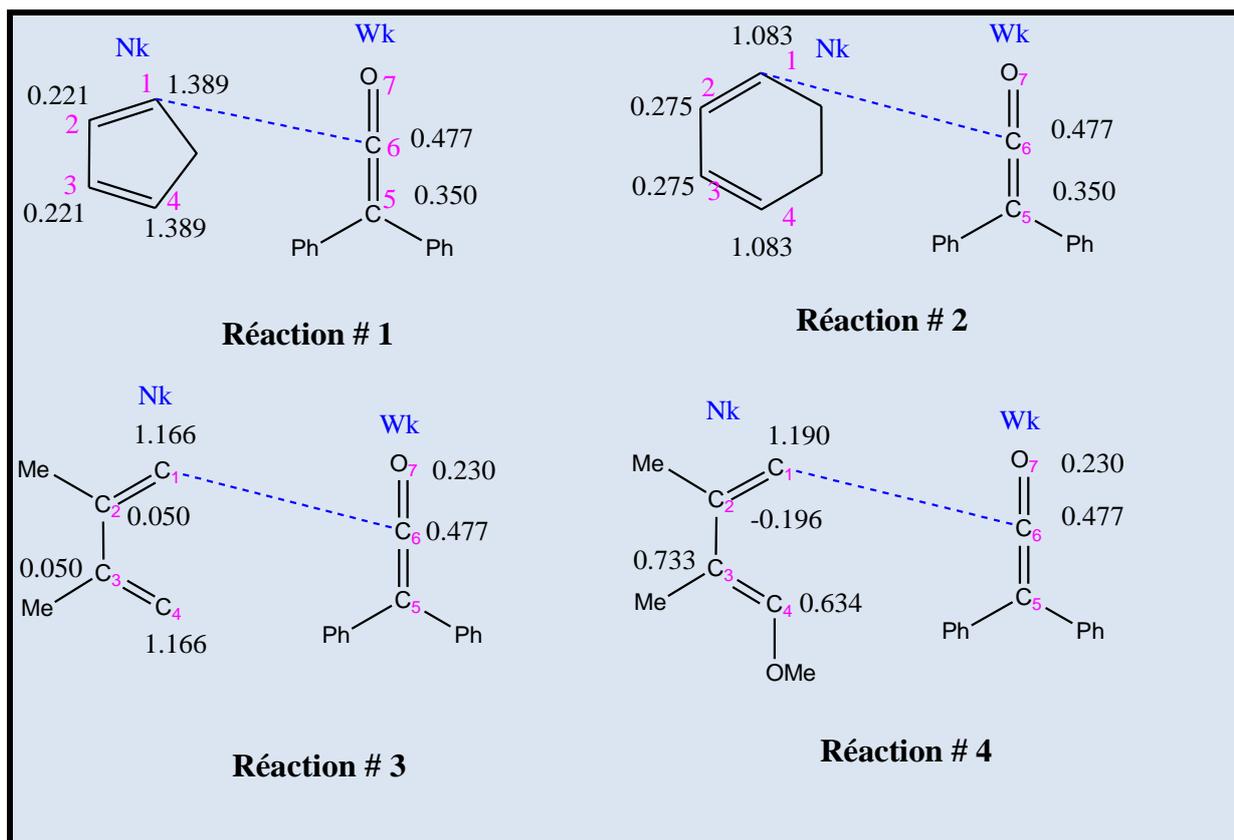


Figure 1 : rationalisation de la première liaison σ par le modèle polaire.

Les résultats donnés dans la **figure 1** prédit que l'interaction électrophile-nucléophile la plus favorisée aura lieu entre le **C1** des différent diènes (nucléophiles) et le **C6** du cétène (électrophile) dans les quatre réactions. Par conséquent, la formation de la première liaison σ prédite par le modèle polaire est en bon accord avec les conclusions expérimentales.

III.3.2.2. Etape 2 : Formation de la deuxième liaison σ (fermeture de cycle)

La deuxième étape dans les réactions de cycloaddition du cétène avec les diènes cyclique/aliphatique consiste à la fermeture du cycle correspondant aux systèmes à deux centres formés dans la première étape. Ce processus de cyclisation qui mené a la compétition entre les sites **C5** et **O7** du cétène vis-à-vis des diènes cycliques et aliphatique consiste à la formation de la deuxième nouvelle liaison σ par une interaction électrostatique (interaction de charges) entre le site le plus nucléophile et le site le plus électrophile dans le système à deux centres. Les charges atomiques nettes pour les atomes **C2**, **C3**, **C4**, **C5** et **O7** du système à deux centres, calculés avec l'analyse de population (**MK**), sont reportées dans la **figure 2**.

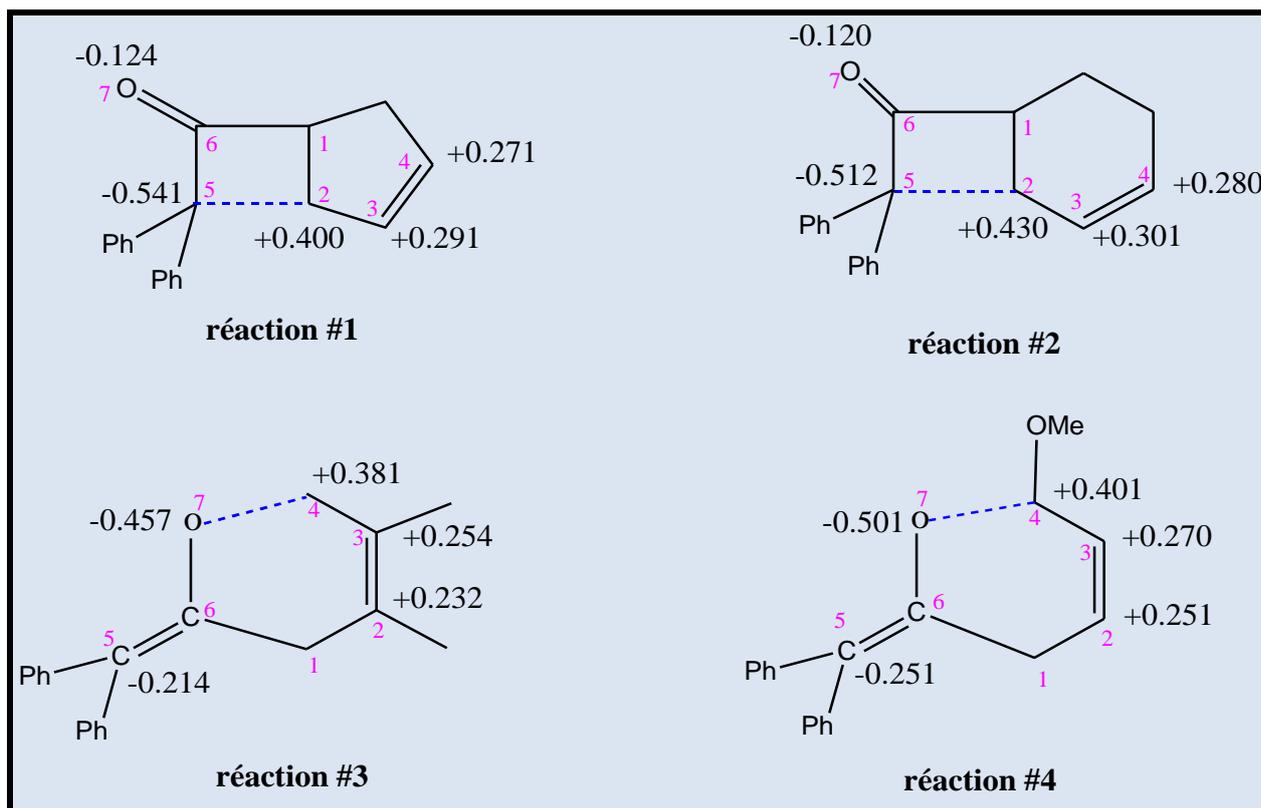


Figure 2 : Illustration de la formation de la 2^{ème} liaison σ (fermeture de cycle). Les charges nettes sont calculées en utilisant l'analyse de population MK.

Le processus de formation de la deuxième liaison σ peut avoir lieu par deux modes de cyclisation :

- i- Pour les diènes cycliques : l'interaction électrostatique aura lieu entre l'atome de carbone C2 (charge positive) du fragment diène et l'atome de carbone C5 (charge négative) de fragment cétène conduisant à la formation du cycloadduit [2+2] dans les réactions (1) et (2).
- ii- Pour les diènes aliphatiques : l'interaction électrostatique la plus favorisée s'effectue entre l'atome de carbone C4 (charge positive élevée) du fragment diène avec l'atome d'oxygène O7 (charge négative élevée) du fragment cétène. Cette interaction mène à la formation du cycloadduit [4+2] (réaction 3 et 4).

En conclusion, les 2 modes de cyclisation possibles justifient correctement les résultats expérimentaux donnés dans schémas 3

III.4. Etude mécanistique du mécanisme de la cycloaddition compétitive des diènes cyclique/ aliphatique et le cétène :

III.4.1. Analyse des PES , des énergies et des géométrie :

Afin de confirmés les résultats expérimentaux trouvés par Yambe et al [12], nous avons mené une étude théorique du mécanisme de la cycloaddition compétitive du cétène avec les diènes cycliques et aliphatiques. On note que chacune des réactions étudiées peut avoir lieu selon les 2 modes de cycloaddition [2+2] et [4+2] (voir schémas 3) pour donner un cycle à 4 chaînant (cyclobutanones) et un cycle à 6 chaînant (cyclohexanones).

i- Pour les diènes cycliques (réactions # 1 et 2) :

Les géométries des 4 états de transitions, TS1-[2+2], TS1-[4+2], TS2-[2+2] et TS2-[4+2] ainsi que les longueurs des 2 nouvelles liaisons formées sont reportées dans la figure 3.

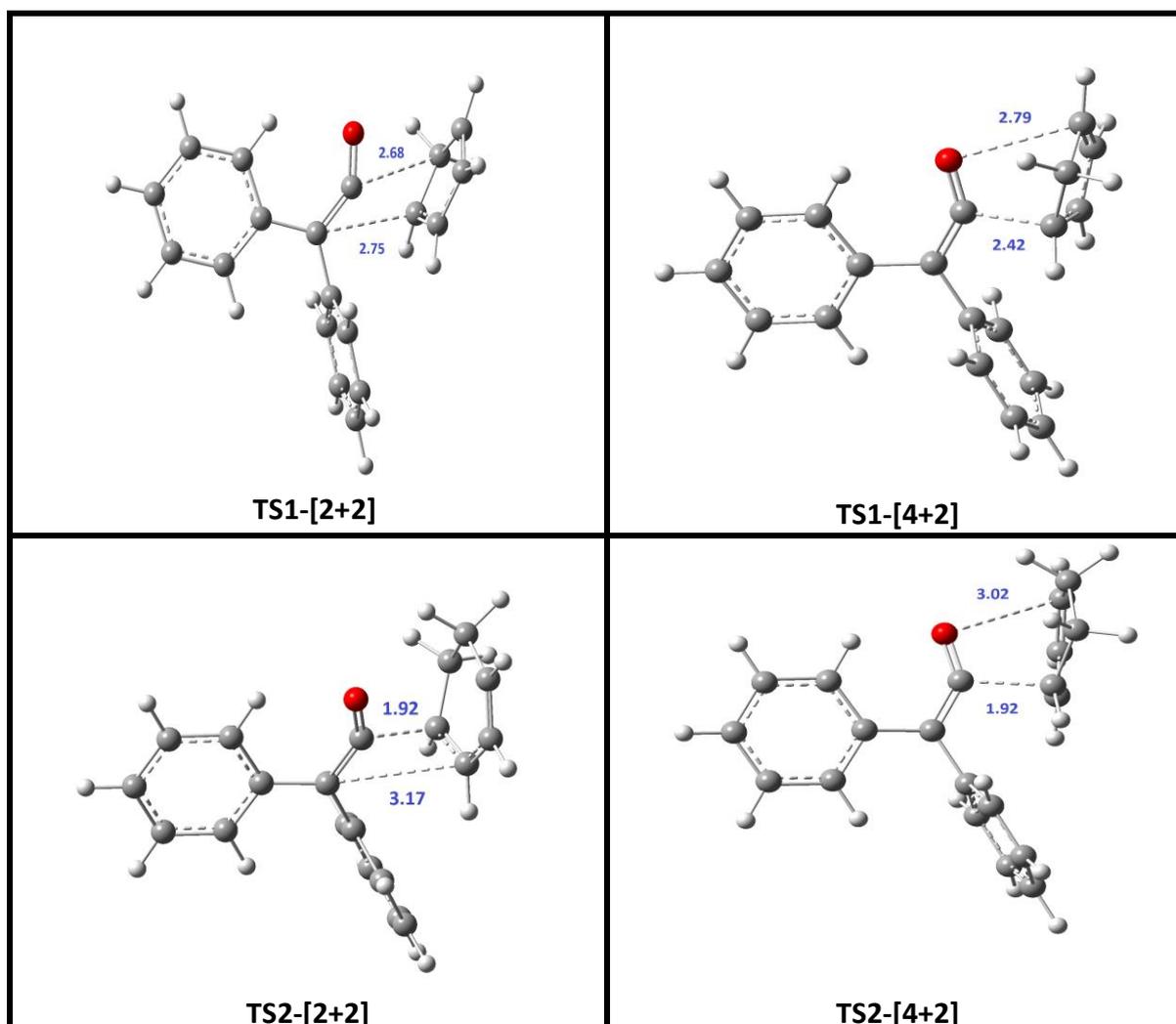


Figure 3 : Etats de transition des deux reactions de cycloadditions de cétène avec les diènes cycliques. Les valeurs des longueurs de liaison sont données en Angstrom.

Les énergies absolues des réactifs (diènes cycliques), des états de transition et des cycloadduits ainsi que les énergies relatives (par rapport aux réactifs) sont résumées dans le Tableau 3.

Tableau 3: *Energies et énergies relatives des réactifs, des états de transition et des cycloadduits.*

Système	E (u .a)	ΔE (Kcal/mol)	H (u. a)	ΔH (Kcal/mol)	G (u .a)	ΔG (Kcal/mol)
Réaction #1						
1	-614.7082		-614.4990		-614.5518	
2	-194.1010		-194.0030		-194.0347	
TS1-[2+2]	-808.7872	13.9	-808.4786	14.7	-808.5406	28.8
TS1-[4+2]	-808.7872	13.9	-808.4786	14.7	-808.5406	28.8
CA1-[2+2]	-808.8308	-13.5	-808.5191	-10.7	-808.5800	4.1
CA1-[4+2]	-808.8198	-6.6	-808.5074	-3.3	-808.5672	12.1
Réaction# 2						
1	-614.7082		-614.4990		-614.5518	
3	-233.4189		-233.2899		-233.3237	
TS2-[2+2]	-848.1008	16.5	-847.7613	17.4	-847.8267	30.6
TS2-[4+2]	-848.1008	16.5	-847.7613	17.4	-847.8267	30.6
CA2-[2+2]	-848.1491	-13.8	-848.8068	-13.8	-847.8707	3.0
CA2-[4+2]	-848.1498	-13.5	-847.8067	-11.1	-847.8693	3.9

Les schémas des PESs correspondants aux de modes de cycloaddition [2+2] et [4+2] pour chaque réaction sont représentés dans la **figure 4**.

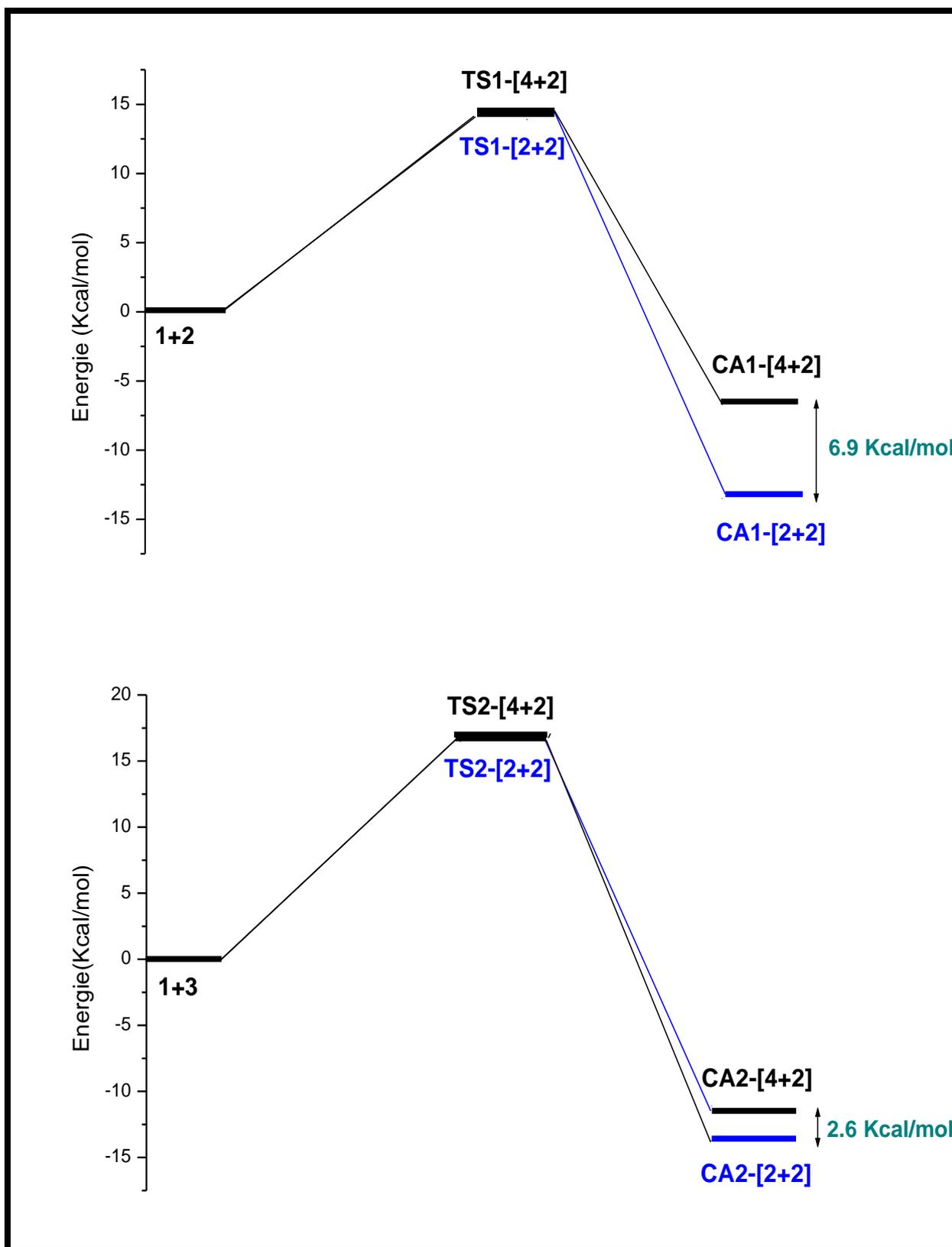


Figure 4 : Schémas des PESs des réactions (1) et (2)

- **Analyse des PES**

L'analyse des PES et des calculs IRC montre que les deux réactions s'effectuent 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 abouti. 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 chaque cas de ces réactions, nous avons déterminé dans les conditions standard 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 pour les deux réactions, les variations énergétiques entre les TSs correspondent aux modes de cycloaddition [2+2] et les TSs correspondent aux modes de cycloaddition [4+2] sont proches de zéro (voir **figure 4**), c'est-à-dire que les deux états de transitions sont isoénergétiques, ce qui implique que **cinétiquement**, les deux cycloadduits se forment avec la même vitesse dans le cas de la réaction des diènes cycliques avec les cétènes. Cependant, les calculs **thermodynamique** des variations d'énergie réactionnelle, des variations d'enthalpie réactionnelle, et les variations d'enthalpie libre réactionnelle montrent que les cycloadduits correspondent aux modes de cycloaddition [2+2] sont toujours localisés au dessous des cycloadduits correspondent aux modes de cycloadditions [4+2]. Ce qui implique que les cycloadduits [2+2](cyclobutanones) sont thermodynamiquement favorisés. Ces résultats correspondent aux calculs cinétiques et thermodynamiques trouvés justifient bien les constatations expérimentales qui disent que : *pour la réaction du cétène avec les diènes cycliques, les deux cycloadduits [2+2] et [4+2] se forment; cependant le cycloadduit [4+2] sera converti au cycloadduit [2+2] qui est thermodynamiquement le plus stable* [12].

- **Analyse des géométries :**

Les géométries des TSs correspondants aux différents modes de cycloaddition pour les réactions #1 et #2 sont données dans la **figure 3**.

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 #1, les Δd s calculées pour les TSs montrent un caractère asynchrone plus faible (le

Δd est inférieur à 0.4) que celui correspond à la deuxième réaction qui présente un caractère asynchrone très élevés (Δd supérieur à 0.4).

ii- *Pour les diènes aliphatiques (réactions # 3 et 4) :*

Les géométries des 4 états de transitions, TS3-[4+2], TS3-[2+2], TS4-[4+2] et TS4-[2+2] et ainsi que les longueurs des 2 nouvelles liaisons formées sont reportées dans la **figure 5**.

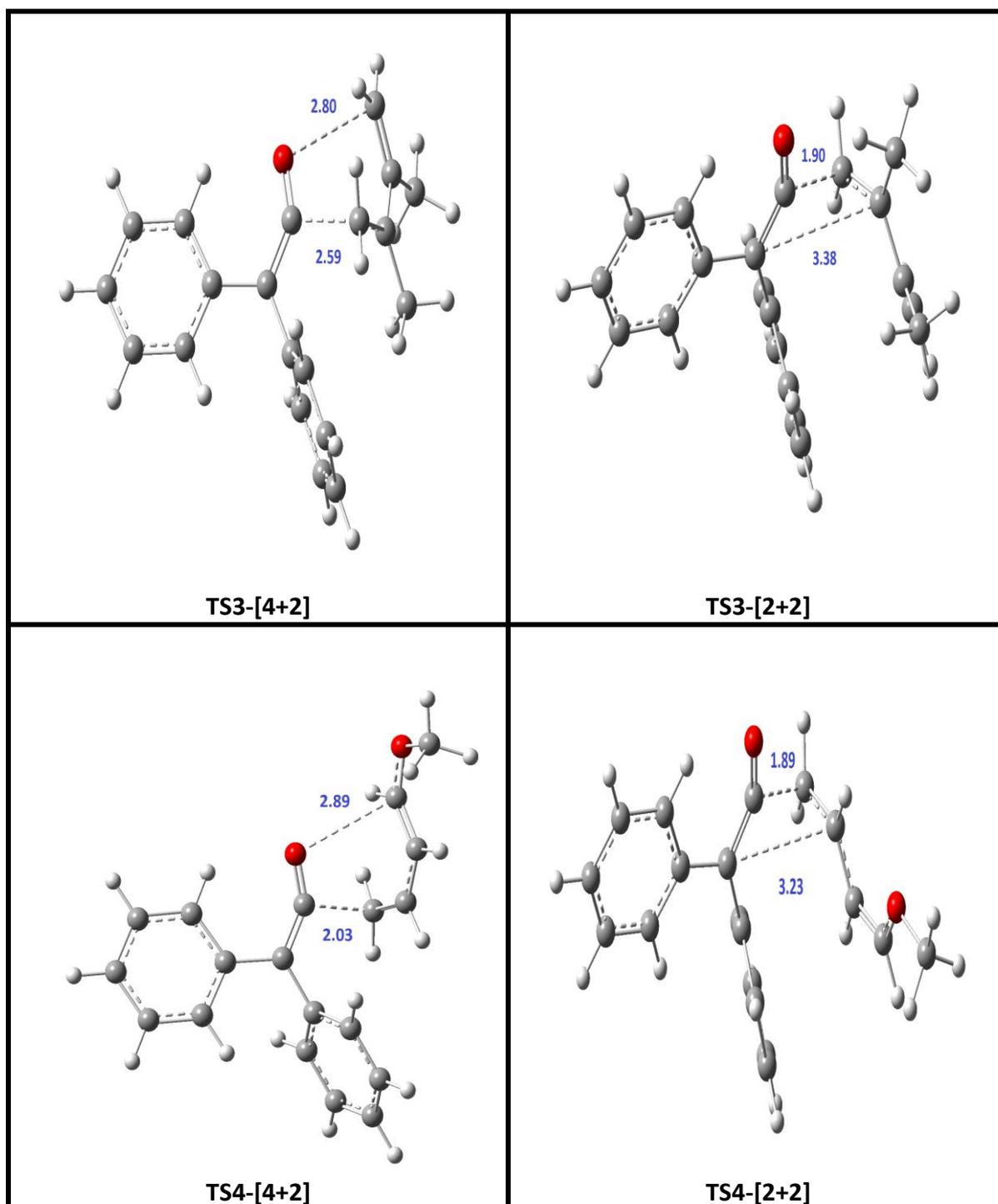


Figure 5 : *Etats de transition des deux réactions de cycloadditions de cétène avec les diènes aliphatiques. Les valeurs des longueurs de liaison sont données en Angstrom.*

Les énergies absolues des réactifs (diènes aliphatiques), des états de transition et des cycloadduits ainsi que les énergies relatives (par rapport aux réactifs) sont résumées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : *Energies et énergies relatives des réactifs, des états de transition et des cycloadduits.*

Systeme	E (u.a)	ΔE (Kcal/mol)	H (u.a)	ΔH (Kcal/mol)	G (u.a)	ΔG (Kcal/mol)
Réaction #3						
1	-614.7082		-614.4990		-614.5518	
4	-234.6196		-234.4702		-234.5068	
TS3-[4+2]	-808.7872	16.0	-848.9417	17.2	-849.0115	29.6
TS3-[2+2]	-849.3004	17.2	-848.9401	18.3	-849.0107	30.0
CA3-[4+2]	-849.3672	-24.7	-849.0023	-20.8	-849.071	-7.8
CA3-[2+2]	-849.3412	-8.4	-848.978	-5.5	-849.0441	9.1
Réaction # 4						
1	-614.7082		-614.4990		-614.5518	
5	-270.5098		-270.3830		-270.4226	
TS4-[4+2]	-885.2031	9.4	-884.8652	10.6	-884.9348	24.8
TS4-[2+2]	-885.1956	14.1	-884.8581	15.0	-884.9293	28.3
CA4-[4+2]	-885.2542	-22.7	-884.9131	-19.5	-884.9802	-3.7
CA4-[2+2]	-885.2434	-15.9	-884.9034	-13.4	-884.9725	1.2

Les schémas des PESs correspondants aux deux modes de cycloaddition [2+2] et [4+2] pour chaque réaction sont représentés dans la **figure 4**.

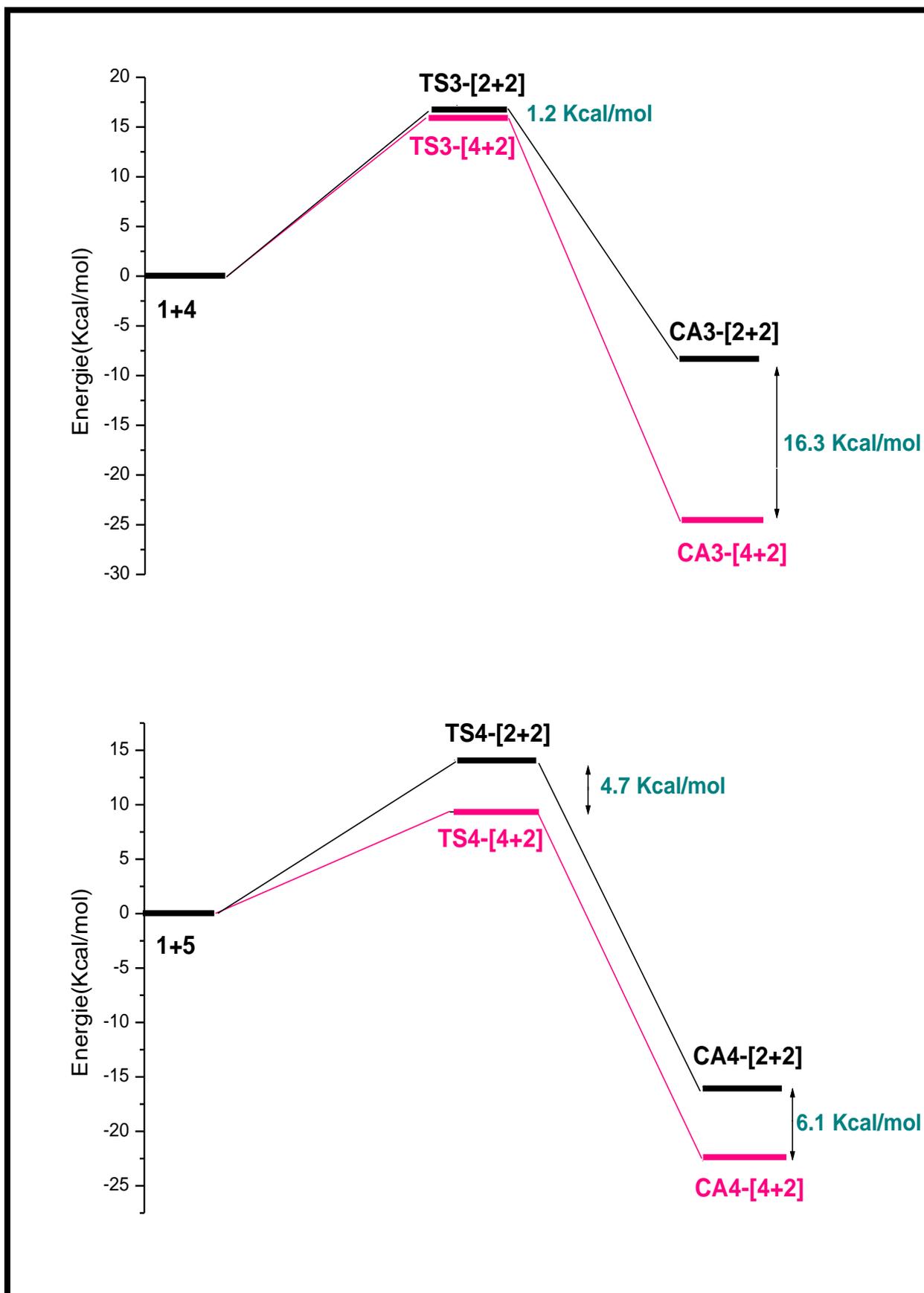


Figure 4 : Schémas des PESs des réactions (3) et (4)

- **Analyse des PES**

L'analyse des PES et des calculs IRC montre que les deux réactions s'effectuent 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 chaque cas de ces réactions, nous avons déterminé dans les conditions standard 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 pour les deux réactions, les variations énergétiques entre les TSs correspondent aux modes de cycloaddition [4+2] et les TSs correspondent aux modes de cycloaddition [2+2] sont de l'ordre de **1.2 Kcal/mol** pour la réaction #3 et de l'ordre de **4.7 Kcal/mol** pour la réaction #4 (voir **figure 4**), c'est-à-dire que pour les deux réactions entre le cétène et les diènes aliphatiques, les états de transitions correspondent à la formation du cycloadduits [4+2](cyclohexanones) sont localisés au dessous de ceux correspondent à la formation des cycloadduits [2+2](cyclobutanones), ce qui implique que les cyclohexanones sont favorisés **cinétiquement**. Les calculs thermodynamique des variations d'énergie réactionnelle, des variations d'enthalpie réactionnelle, et les variations d'enthalpie libre réactionnelle montrent que les cycloadduits correspondent aux modes de cycloaddition [4+2] sont exothermiques et toujours localisés au dessous des cycloadduits correspondent aux modes de cycloadditions [2+2]. Ce qui implique que les cycloadduits [4+2] (cyclohexanones) sont **thermodynamiquement** favorisés. Ces résultats trouvés et correspondent aux calculs cinétiques et thermodynamiques justifient bien les constatations expérimentales qui disent que : *les cycloadditions des cétènes avec les diènes à chaîne ouvertes s'effectuent selon un mode cyclisation compétitif entre une cycloaddition [2+2] et une cycloaddition [4+2] pour donner un cycloadduit [4+2] qui est thermodynamiquement et cinétiquement le plus stable* [12].

- **Analyse des géométries :**

Les géométries des TSs correspondants aux différents modes de cycloaddition pour les réactions #3 et #4 sont données dans la **figure 5**.

L'analyse de la synchronicité qui est mesurée par la différence entre les longueurs des deux nouvelles liaisons sigma formées sur les TSs montre que les deux réactions s'effectuent selon un mécanisme concerté très asynchrone.

Conclusion

La présente application montre que la régiosélectivité des réactions de cycloaddition du cétène avec les diènes cycliques et aliphatiques est rationalisée par l'interaction nucléophile-électrophile entre le système le plus riche en électrons (diène) et le système déficients en électrons (cétène). Pour toutes les réactions étudiées, nous avons montré que l'interaction la plus favorisée, qui mène à la formation de système à deux centres, a lieu entre l'atome de carbone C1 du diène et l'atome de carbone C6 du cétène (étape 1). Par ailleurs, la formation des cycloadduits [2+2] ou [4+2] est justifiée dans l'étape 2 correspondant à la fermeture du cycle par l'interaction électrostatique la plus favorable. Ces résultats sont également témoignés par l'étude mécanistique cinétique et thermodynamique. Dans ce contexte, nous avons montré que la cycloaddition compétitive du cétène avec les diènes cycliques et aliphatiques s'effectuent selon un mécanisme concerté asynchrone pour les cycloaddition du cétène avec les diènes cycliques et très asynchrone avec les diènes aliphatiques. Le calcul énergétique et l'analyse des PESs montrent également que pour le cas de la cycloaddition avec les diènes cyclique les cycloadduits [2+2](cyclobutanones) sont thermodynamiquement favorisés. Tandis que pour la cycloaddition avec les diènes aliphatiques, les cycloadduit [4+2](cyclohexanones) sont favorisés cinétiquement et thermodynamiquement.

Références du chapitre III

- [1] Staudinger, H. Chem. Ber., 38, (1905), 1735.
- [2] Staudinger, H.; Klever, H. W. Chem. Ber., 41, (1908), 594.
Staudinger, H.; Klever, H. W. Chem. Ber., 41, (1908), 1516.
- [3] (a) Staudinger, H. Liebigs Ann. Chem., 356, (1907), 51.
(b) Staudinger, H. Chem. Ber. 40, (1907), 1145.
(c) Staudinger, H.; Suter, E. Chem. Ber., 53B, (1920), 1092.
(d) Staudinger, H.; Rheiner, A. Helv. Chim. Acta, 7, (1924), 8.
- [4] Staudinger in 1907, (Diels, O.; Alder, K. *Ann. Chem.*, 460, (1928), 98).
- [5] (a) Dawson, T. L.; Ramage, G. R. J. Chem. Soc. 1950, 3523.
(b) Dryden, H. L., Jr. J. Am. Chem. Soc., 76, (1954), 2841.
(c) Dryden, H. L., Jr.; Burgert, B. E. J. Am. Chem. Soc., 77, (1955), 5633.
(d) Brady, W. T.; O'Neal, H. R. J. Org. Chem., 32, (1967), 2704.
- [6] (a) Hanford, W. E.; Sauer, J. C. 3, 108.
(b) Roberts, J. D.; Sharts, C. M. Org. React., 12, (1962), 1.
(c) Ulrich, H. New York, (1967).
(d) Bormann, D.: Theime Verlag: Stuttgart,; Vol. 7, (1968), Part 4.
(e) Ghosez, L.; O'Donnell, M. J. Marchand, A. P., Lehr, R. E., Eds.; Academic: Orlando, FL,; Vol. 2, (1977), pp 79.
(f) Huisgen, R. Pure Appl. Chem., 52, (1980), 2283.
(g) Brady, W. T. Tetrahedron, 37, (1981), 2949.
(h) Clemens, R. J. Chem. Rev., 86, (1986), 241.
(i) Boger, D. L. Weinreb, S. M.: San Diego, CA, (1987).
(j) Ghosez, L.; Marchand-Brynaert, J. In Trost, B. M., Ed.; Pergamon: Oxford, U.K.,; Vol. 5, (1991), pp 85.
(k) Schaumann, E.; Scheiblich, S: Stuttgart,; Vol. E15, (1993), Part 3, Chapters 4, 6, and 8.
- [7] Hyatt, J. A.; Raynolds, P. W. Org. React., 45, (1994), 159.
(b) Huisgen, R.; Otto, P. Chem. Ber., 102, (1969), 3475.
- [8] A. Rauk, « Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry», John Wiley. 4
- [9] Tidwell, T. T. Ketenes; Wiley: New York, 1995. See also: Tidwell, T. T. Acc. Chem. Res., 23, (1990), 273.
- [10] Hyatt, J. A.; Raynolds, P. W. Org. React., 45, (1994), 159.
- [11] (a) Huisgen, R.; Otto, P. Tetrahedron Lett., 43, (1968), 4491.
(b) Huisgen, R.; Otto, P. Chem. Ber., 102, (1969), 3475.
- [12] Yamabe, S.; Dai, T.; Minato, T.; Machiguchi, T.; Hasegawa, T. J. Am. Chem. Soc., 118, (1996), 6518.
- [13] (a) Becke AD, J Chem Phys 98:(1993),5648;
(b) Lee C, Yang W, Parr RG, Phys Rev B 37: (1988), 785.
- [14] Hehre WJ, Radom L, Schleyer PVR, Pople JA, Wiley, New York, (1986).
- [15] (a) H. B. Schlegel, J. Comp. Chem. 3, (1982), 214.
(b) H. B. Schlegel, D. R., Yarkony, Ed. World Scientific: Singapore, (1994).
- [16] U. C. Singh, P. A. Kollman, J. Comp. Chem., 8, (1987), 894.

- [17] W. J. Hehre, L. Radom, P. R. Schleyer, J. A. Pople, ed., Wiley, New York, (1986).
- [18] (a) H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.*; 3, (1982), 214,
(b) H. B. Schlegel. Ed. Yarkony D.R., Singapore, (1994).
- [19] 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).
- [20] L. R. Domingo, J. A. Saez, *Org. Biomol. Chem.*, , 7, (2009) ,3576.
- [21] (a) L.R. Domingo, M.J. Aurell, P. Perez, R. Contreras, *Tetrahedron*, , 58, (2002) ,4417;
(b) P. Perez, L.R. Domingo, A.J. Aurell, R. Contreras, *Tetrahedron*, , 59, (2003),3117;
(c) P. Perez, L.R. Domingo, A. Aizman, R. Contreras, Toro-Labbe, A. Ed. Elsevier Science: Oxford,; 19, (2007), 139.
- [22] For reviews, see:
(a) Hanford, W. E.; Sauer, J. C. *Org. React.*,3, (1946), 108.
(b) Roberts, J. D.; Sharts, C. M. *Org. React.*, 12, (1962), 1.
(d) Bormann, D. Stuttgart,; Vol. 7, (1968), Part 4.
(e) Ghosez, L.; O'Donnell, M. J.; Marchand, A. P., Lehr, R. E., Eds.; Academic: Orlando, FL,; Vol. 2, (1977), pp 79.
(f) Huisgen, R. *Pure Appl. Chem.*, 52, (1980), 2283.
(g) Brady, W. T. *Tetrahedron*, 37, (1981), 2949.
(h) Clemens, R. J. *Chem. Rev.*, 86, (1986), 241.
(i) Boger, D. L.; Weinreb, S. M. Academic: San Diego, CA, (1987).
(j) Ghosez, L.; Marchand-Brynaert, J. Trost, B. M., Ed.; Pergamon: Oxford, U.K.,; Vol. 5, (1991), pp 85.
(k) Schaumann, E.; Scheiblich, S. Theime Verlag: Stuttgart,; Vol. E15, (1993), Part 3, Chapters 4, 6, and 8.
- [23] Hyatt, J. A.; Raynolds, P. W. *Org. React.*, 45, (1994), 159.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans le présent travail, nous avons mené une étude théorique de la régiosélectivité et du mécanisme Réactionnel de la réaction de cycloaddition compétitive [2 +2] / [4 +2] des diènes cycliques et aliphatiques et le cétène, ceci en utilisant le modèle polaire et la théorie de l'état de transition.

La présente application montre que la régiosélectivité des réactions de cycloaddition du cétène avec les diènes cycliques et aliphatiques est rationalisée par l'interaction nucléophile-électrophile entre le système le plus riche en électrons (diène) et le système déficients en électrons (cétène).

Pour toutes les réactions étudiées, nous avons montré que l'interaction la plus favorisée, qui mène à la formation de système à deux centres, a lieu entre l'atome de carbone C1 du diène et l'atome de carbone C6 du cétène (étape 1). Par ailleurs, la formation des cycloadduits [2+2] ou [4+2] est justifiée dans l'étape 2 correspondant à la fermeture du cycle par l'interaction électrostatique la plus favorable.

Ces résultats sont également témoignés par l'étude mécanistique cinétique et thermodynamique. Dans ce contexte, nous avons montré que la cycloaddition compétitive du cétène avec les diènes cycliques et aliphatiques s'effectuent selon un mécanisme concerté asynchrone pour les cycloaddition du cétène avec les diènes cycliques et très asynchrone avec les diènes aliphatiques.

Le calcul énergétique et l'analyse des PESs montrent également que pour le cas de la cycloaddition avec les diènes cyclique les cycloadduits [2+2] (cyclobutanones) sont thermodynamiquement favorisés. Tandis que pour la cycloaddition avec les diènes aliphatiques les cycloadduit [4+2](cyclohexanones) sont favorisés cinétiquement et thermodynamiquement.

- *Comme perspectives à ce travail, nous envisageons de :*
 - *D'étudier le mécanisme de la cycloaddition compétitive dans les systèmes d'intérêt industriel tel que les nanostructures.*
 - *D'étudier d'autres types de réactions compétitives tel que [4+2]/1,3 dipolaire, [2+2]/[3+2]...etc*

خلاصة

في هذا العمل تم انجاز دراسة نظرية لانتقائية الموضع لتفاعل الاضافة الحلقية Cycloaddition التنافسية [2 + 2] / [2 + 4] للديانات الحلقية والديانات الاليفاتية والسيتان هذا باستخدام نمط القطبية و نظرية الحالة الانتقالية تم ترشيد الانتقائية الموضعية لتفاعلات الاضافة الحلقية للسيتان مع الديانات الحلقية و الاليفاتية عن طريق تبيان تفاعلية النظام الغني الكترونيا (الديان) مع النظام الناقص الكترونيا(السيتان) .

لكل التفاعلات المدروسة، التفاعل الاكثر ترجيح المؤدي لتشكيل النظام ذو المركزين يتم تبريره بين ذرة الكربون C1 للديان و ذرة الكربون C6 للسيتان (المرحلة 1) . بينما تشكيل المركبات الحلقية الناتجة [2 + 2] / [4 + 2] يبرر في المرحلة 2 الموافقة لعلق الحلقة عن طريق التفاعل الاستاتيكي الاكثر ترجيح. هذه النتائج تم تاكيدها ايضا بواسطة دراسة الالية الحركية والحرارية. في هذا السياق لقد بينا ان الاضافة الحلقية التنافسية للسيتان مع الديانات الحلقية و الاليفاتية تتم عن طريق البية توافقية غير متزامنة للاضافة الحلقية للسيتان مع الديانات الحلقية و غير متزامنة للغاية مع الديانات الاليفاتية . حساب الطاقة و تحليل PESs تظهر ايضا ان حالة الاضافة الحلقية مع الديانات الحلقية و المركبات الحلقية الناتجة [2 + 2] cyclobutanones هم الاكثر تفضيل حراريا. بينما بالنسبة للاضافة الحلقية مع الديانات الاليفاتية المركبات الحلقية الناتجة [4 + 2] cyclohexanones هم الاكثر تفضيل حركيا و حراريا . قمنا بالحسابات باستعمال برنامج (Gaussian 09W) و بالطريقة (DFT/B3LYP/6-31G*) .

Résumé

Dans le présent travail, une étude théorique de la régiosélectivité et du mécanisme Réactionnel de la réaction de cycloaddition compétitive [2 + 2] / [4 + 2] des diènes cycliques et aliphatiques et le cétène a été mené. ceci en utilisant le modèle polaire et la théorie de l'état de transition. la régiosélectivité des réactions de cycloaddition du cétène avec les diènes cycliques et aliphatiques est rationalisée par l'interaction nucléophile-électrophile entre le système le plus riche en électrons (diène) et le système déficients en électrons (cétène) a été montré. Pour toutes les réactions étudiées, l'interaction la plus favorisée, qui mène à la formation de système à deux centres, a lieu entre l'atome de carbone C1 du diène et l'atome de carbone C6 du cétène (étape 1) a été justifié. Par ailleurs, la formation des cycloadduits [2+2] ou [4+2] est justifiée dans l'étape 2 correspondant à la fermeture du cycle par l'interaction électrostatique la plus favorable. Ces résultats sont également confirmés par l'étude mécanistique cinétique et thermodynamique. Dans ce contexte, nous avons montré que la cycloaddition compétitive du cétène avec les diènes cycliques et aliphatiques s'effectuent selon un mécanisme concerté asynchrone pour les cycloaddition du cétène avec les diènes cycliques et très asynchrone avec les diènes aliphatiques. Le calcul énergétique et l'analyse des PESs montrent également que pour le cas de la cycloaddition avec les diènes cyclique les cycloadduits [2+2] (cyclobutanones) sont thermodynamiquement favorisés. Tandis que pour la cycloaddition avec les diènes aliphatiques les cycloadduit [4+2](cyclohexanones) sont favorisés cinétiquement et thermodynamiquement.

Les calculs ont été effectués avec le programme Gaussian 09W en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G*.

Abstract

In this work, a theoretical study of the regioselectivity and the reaction mechanism of the competitive cycloaddition reaction [2 + 2] / [4 + 2] of the cyclic and aliphatic dienes and the ketene was carried out using the polar model and the transition state theory. The regioselectivity of the cycloaddition reactions of ketene with the cyclic and aliphatic dienes rationalized by the nucleophilic-electrophilic interaction between the electron-rich (diene) system and the electron-deficient (ketene) system has been shown. For all the reactions studied, the most favored interaction which leads to the formation of a two-center system which takes place between the carbon atom C1 of the diene and the carbon atom C6 of the ketene (step 1) was Justified. Moreover, the formation of the cycloadduits [2 + 2] or [4 + 2] is justified in step 2 corresponding to the closure of the cycle by the most favorable electrostatic interaction. These results are also confirmed by the kinetic and thermodynamic mechanistic study. In this context we have shown that the competitive cycloaddition of ketene with the cyclic and aliphatic dienes is carried out according to an asynchronous concerted mechanism for cycloaddition of ketene with cyclic dienes and very asynchronous with aliphatic dienes. The energy calculation and the analysis of the PESs also show that in the case of the cycloaddition with the cyclic dienes the cycloadduits [2 + 2] (cyclobutanones) are thermodynamically favored. Whereas for cycloaddition with aliphatic dienes, the cycloadduit [4 + 2] (cyclohexanones) is favored kinetically and thermodynamically.

The calculations were carried out with Gaussian09W program using the DFT/B3LYP/6-31G*