



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE 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 EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Théorique et Computationnelle

Par :

**M<sup>lle</sup> DEDDOUCHE Nadjat**

Sur le thème

---

**Explication théorique de la vitesse de la conversion  
énergétique dans les cellules photovoltaïques organiques  
des dérivés nanostructure du fullerène C<sub>60</sub>.  
Etude DFT**

---

Soutenu publiquement le 25 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Imad Eddine CHARIF	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Président
Mr Sidi Mohamed MEKELLECHE	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mme Wafaa BENCHOUK	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examineur
Mme Hafida CHEMOURI	Maître de Conférences A	ESSA-Tlemcen	Encadreur

# *Je dédie ce modeste travail*

*À mes chers parents Abdelskader & Yamina.*

*Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

*À mes sœurs et mes frères.*

*À mes belles sœurs et mes beaux frères.*

*À mes nièces et mes neveux.*

*À mon très cher cousin Abdelskadir.*

*À toute ma famille.*

*À mes collègues d'étude et mes amies.*

*À tous mes enseignants depuis le primaire.*

*À toutes les personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé.*

*À mes chères amies Fatima, Meriem, Nadjet. . .*

*Deddouche Nadjet. . . *

## ❧ Remerciements ❧

*En tout premier lieu, je remercie **ALLAH** le tout puissant, de m'avoir donné la force et le courage pour arriver à ce stade, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.*

*Ce mémoire a été effectué au laboratoire de recherche « **Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire LATA2M** » de département de chimie, faculté des sciences à l'Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen.*

*Ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mme **Hafida CEMOURI** maître de conférences classe A, à l'école supérieure en sciences appliqués de Tlemcen. J'aimerais la remercier pour l'autonomie qu'elle m'a accordée, sa gentillesse, sa patience et ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail*

*Je suis honoré et il m'est bienfaisante d'adresser mes remerciements les plus vifs à notre responsable de la spécialité de master **CTC** Monsieur **Sidi Mohamed MEKELLECHE**, Professeur à l'Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen qui j'ai tiré un infini revenu de son savoir, par ses conseils éclairés et sa vision objective et rationnelle de la problématique ainsi que sa bienveillante disponibilité.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **Imad Eddine CHARIF** maître de conférences classe A à l'Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire. Que Monsieur **Sidi Mohamed MEKELLECHE** trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir bien voulu juger ce travail. Que **Mme Wafaa BENCHOUK** maître de conférences classe A à l'Université Abou-Bekr*

*Belkaid de Tlemcen, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir bien voulu juger ce travail.*

*Encore un grand merci à Monsieur **Abdelkarim GUENDOUZI** docteur à l'Université de **Saïda** pour son intervention efficace et fructueuse dans l'exécution de la station **ALTAIR** avec laquelle nous avons effectuées avec succès nos calculs.*

*Également je voudrais associer à ces remerciements toutes les personnes qui m'ont aidé dans les différentes étapes de l'étude.*

**M<sup>lle</sup> Nadjat DEDDOUCHE...** 

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
Références .....	7
<b>CHAPITRE I : SYNTHES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA NANOTECHNOLOGIE COMPUTATIONNELLE DU FULLERENE.</b>	
Introduction .....	8
I.1. Potentielles applications de la nanotechnologie computationnelle du fullerène .....	9
I.1.1. Réactivité chimique du C <sub>60</sub> .....	9
I.1.2. Activité antioxydante .....	11
I.1.3. Toxicité du C <sub>60</sub> . .....	14
I.1.4. Délivrance de médicaments .....	15
I.1.5. Application du C <sub>60</sub> en cellules photovoltaïques.....	17
Conclusion .....	18
Références .....	19
<b>CHAPITRE II : THEORIES DE LA REACTIVITE CHIMIQUE ET METHODOLOGIES DE CALCULS.</b>	
Introduction .....	23
II.1. Théories de la réactivité chimique .....	24
II.1.1. Théorie de l'état de transition .....	24
II.1.2. Théorie des orbitales moléculaires frontières .....	25
II.1.3. Théorie de la DFT conceptuelle.....	26
II.2. Méthodologies de calcul .....	28
Références .....	29

## **CHAPITRE III : EXPLICATION THEORIQUE DE LA VITESSE DE LA CONVERSION ENERGETIQUE DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUE DES DERIVES NANOSTRUCTURES DU FULLERENE C60.**

Introduction .....	33
Résultats et discussion.....	34
III.1. Etude statique de la réactivité relative des réactifs dans le sens global .....	35
III.1.1. Analyse des indices globaux de réactivité (Potentiel chimique électronique $\mu$ , dureté chimique $\eta$ , indice global d'électrophile $\omega$ , de nucléophilie $N$ et différence d'électrophilie $\Delta\omega$ ) des réactifs .....	35
III.1.2. Gaps HOMO/LUMO et effet photovoltaïque.....	36
Conclusion.....	39
III.2. Etude mécanistique de la cinétique de la réaction DA du fullerène impliquée dans une cellule photovoltaïque organique. ....	39
III.2.1. Analyse de la surface d'énergie potentielle et le mécanisme de la fonctionnalisation DA du Fullerène .....	39
i. Analyse du mécanisme .....	42
ii. Analyse des géométries .....	42
iii. Analyse des énergies et des constantes de vitesse .....	43
Conclusion .....	44
III.3. Etude de la régiosélectivité [6-6] / [5-6] de la réaction DA du C60 et C60 encapsulé par Li+ en utilisant le modèle polaire .....	44
Conclusion .....	46
Références .....	47
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>49</b>

## LISTE DES ABREVIATIONS

ASD	Atomic Spin Densities
B3LYP	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
B3PW91	Becke 3-Parameter Perdew-Wang 91
CO	Carbon Dioxide
DA	Diels-Alder
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density Of Surface
E <sub>g</sub>	Gap Energy
FMO	Frontier Molecular Orbital
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HQ	Hydroquinone
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NPA	Natural Population Analysis
NTC	Nanotube de Carbone
OFs	Orbitales Frontières
OM	Orbitale Moléculaire
SEP	Surface d'Energie Potentielle
SN1	Substitution Nucléophile d'ordre 1
SN2	Substitution Nucléophile d'ordre 2
TS	Transition State
TST	Transition State Theory
TTF	Tétrathiofulvalène

**INTRODUCTION  
GENERALE**



### **Introduction générale :**

La nanotechnologie est la capacité de construire des matériaux, des dispositifs et des systèmes avec une précision atomique.<sup>1,2</sup> Une définition succincte et générale de la nanotechnologie est la déclaration du Conseil américain de la science et de la technologie,<sup>2</sup> selon laquelle : « *La nanotechnologie est la capacité de travailler au niveau moléculaire, atome par atome, pour créer de grandes structures avec une organisation moléculaire fondamentalement nouvelle. L'objectif est d'exploiter ces propriétés en prenant le contrôle de structures et de dispositifs aux niveaux atomique, moléculaire et supramoléculaire, et d'apprendre à fabriquer et à utiliser efficacement ces dispositifs.* ».

La fondation américains de science <sup>2</sup> définit les nanosciences / nanotechnologies comme des études portant sur des matériaux et des systèmes présentant les propriétés clés suivantes :

1. Dimension : au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nanomètres (nm).
2. Processus : conçu avec des méthodologies montrant un contrôle fondamental sur les caractéristiques physiques et chimiques des structures à l'échelle moléculaire.
3. Propriété de la façon de construction : ils peuvent être combinés pour former des structures plus grandes. La nanoscience, de manière générale, est tout à fait naturelle en sciences microbiologiques, car la taille de nombreuses bioparticules traitées (telles que les enzymes, les virus, etc.) se situe dans la gamme du nanomètre.

Il existe de nombreuses applications actuelles et attendues de la nanotechnologie, y compris les technologies ascendantes (telles que l'autoassemblage) dans les industries de la biologie, de la médecine, des produits pharmaceutiques, de l'électronique, de l'énergie et de l'environnement, qui connaissent une croissance rapide.<sup>3</sup>

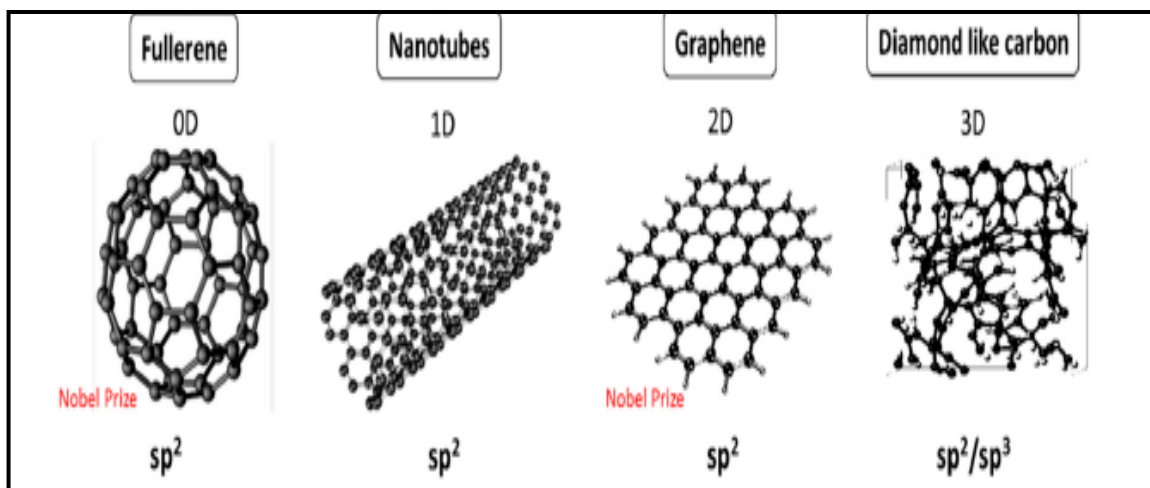
L'échelle nanométrique est un point mystérieux sur l'échelle dimensionnelle. Les structures à l'échelle nanométrique (appelées nanostructures) sont considérées à la limite du plus petit des dispositifs fabriqués par l'homme et des plus grandes molécules de systèmes vivants. La capacité à contrôler et à manipuler des nanostructures permettra d'exploiter de nouvelles propriétés physiques, biologiques et chimiques de systèmes de taille moyenne, entre des atomes, des molécules et des matériaux.

## INTRODUCTION GENERALE

La nanométrie est devenue si importante pour de nombreuses raisons spécifiques,<sup>2</sup> notamment :

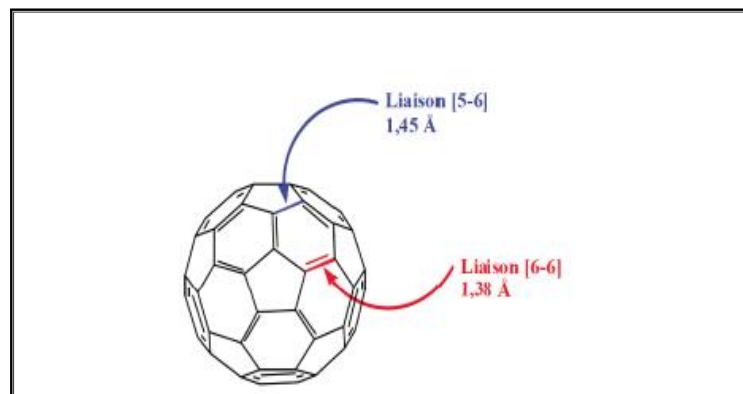
- i- Les propriétés onde-corpuscule des électrons dans la matière sont influencées par les variations à l'échelle nanométrique. La conception nanométrique des matériaux permet de faire varier leurs propriétés micro et macroscopiques, telles que leur capacité de charge, leur magnétisation et leur température de fusion, sans modifier leur composition chimique.
- ii- Les développements dans les nanosciences et les nanotechnologies nous permettraient de placer des choses nanométriques créées par l'homme à l'intérieur de cellules vivantes. Cela permettrait également de fabriquer de nouveaux matériaux en utilisant les caractéristiques d'autoassemblage de la nature. Ceci sera certainement une puissante combinaison de biologie et de science des matériaux.
- iii- Les composants à l'échelle nanométrique ont un rapport surface sur volume très élevé, ce qui les rend idéaux pour une utilisation dans les matériaux composites, les systèmes de réaction, la délivrance de médicaments et le stockage d'énergie chimique (tels que l'hydrogène et le gaz naturel).
- iv- Les systèmes macroscopiques constitués de nanostructures peuvent avoir une densité beaucoup plus élevée que ceux constitués de microstructures. Ils peuvent aussi être de meilleurs conducteurs d'électricité.

La découverte la plus appréciée en nanotechnologie est la molécule de Buckminsterfullerène. Le Buckminsterfullerène (ou fullerène)  $C_{60}$ , comme le montre la **figure 1**, est une autre allotropie de carbone (après le graphite et le diamant), découvert en 1985 par Kroto et ses collaborateurs.<sup>4</sup> Ces chercheurs ont découvert le fullerène par évaporation laser du graphite. Pour cette découverte, Curl, Kroto et Smalley ont reçu le prix Nobel de chimie en 1996. Plus tard, des fullerènes avec un plus grand nombre d'atomes de carbone ( $C_{76}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{240}$ , etc.) ont également été découverts.



**Figure 1 :** Les quatre allotropies de carbone (graphite, diamant, nanotube de carbone, fullerènes).

Le fullerène  $C_{60}$  est formé de 20 hexagones et 12 pentagones, chacun des pentagones étant bordé de 5 hexagones. Les assemblages entre un pentagone et un hexagone correspondent à des liaisons [5-6] et les assemblages entre deux hexagones correspondent à des liaisons [6-6] (**Figure.2**). Le diamètre de la molécule est d'environ 10 Å.<sup>5</sup>



**Figure 2 :** schématisation de la structure du  $C_{60}$  et de ses deux types de liaisons

Le  $C_{60}$  n'est pas "super-aromatique" car il a tendance à éviter les doubles liaisons dans les cycles pentagonaux, ce qui entraîne une délocalisation médiocre des électrons. En conséquence, le  $C_{60}$  se comporte comme un alcène déficient en électrons et réagit facilement selon plusieurs types de réaction et de cycloadditions avec les espèces riches en électrons, (ex : SN1, SN2, Diels-Alder, 1,3-dipolaire, [2+2], [3+2], [4+2]...etc.) Ceci peut être également justifié par le fait que le  $C_{60}$  peut accepter jusqu'à six électrons par une série de mono-réductions successives.<sup>6,7</sup>

## INTRODUCTION GENERALE

Afin d'améliorer la réactivité de cette molécule, on peut l'encapsuler (L'**encapsulation** (ou **encapsulage**) en général est la notion de mettre une chose dans une autre). Donc pour le fullerène par exemple en médecine, Comme pour les nanotubes de carbone, le problème majeur de l'utilisation des fullerènes est la faible solubilité de en milieu physiologique. Une meilleure solubilité peut être obtenue par l'encapsulation du fullerène par des groupements solubles dans l'eau.

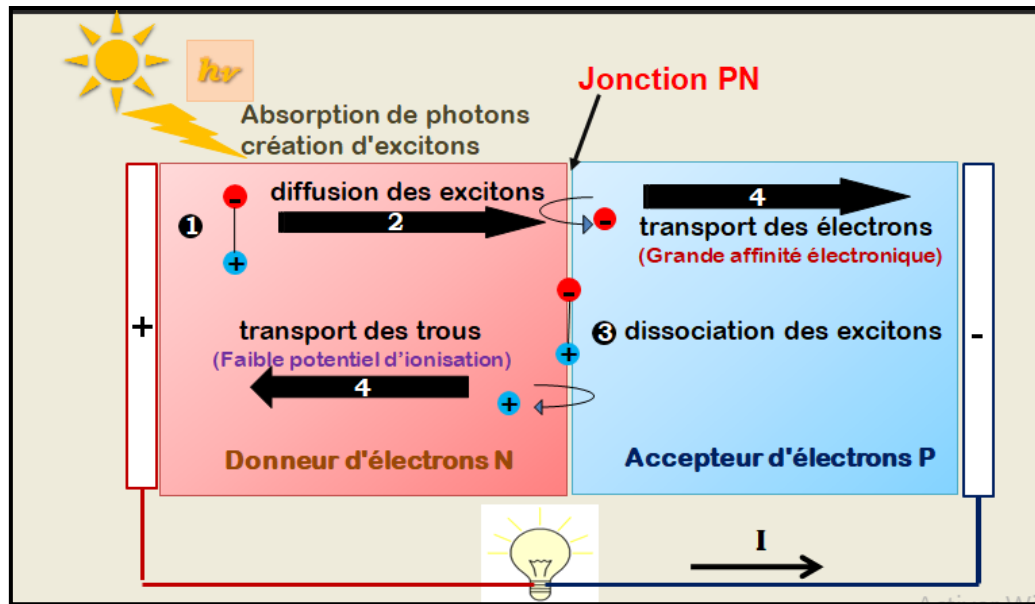
Les propriétés de la conductivité électrique excellente, la résistance mécanique suprême, la conductivité thermique élevée, la surface extraordinairement élevée et des propriétés photoluminescentes excellentes des fullerènes ont amené des chercheurs et des entreprises à envisager de les utiliser dans plusieurs domaines à savoir : la biologie, la chimie, la physique la médecine et pharmacie, l'électronique, l'agronomie, le **photovoltaïque** (notre objectif de mémoire).

Le **photovoltaïque** est l'énergie récupérée et transformée directement en électricité à partir de la lumière du soleil par des panneaux photovoltaïques. Elle résulte de la conversion directe dans un semi-conducteur (ex. : le silicium, le Cd, l'As,..., etc.) d'un photon en électron.

Les **cellules photovoltaïques**, est formées d'un matériau semi-conducteur en deux couches, l'une dopée positivement (P) et l'autre négativement (N). C'est une jonction PN. Lorsqu'un électron est arraché, il se forme à la place un « trou », se comportant comme une charge positive.

Les **cellules photovoltaïques organiques** sont des cellules photovoltaïques dont au moins la couche active est constituée de molécules organiques. Elles constituent une tentative de réduction du coût de l'électricité photovoltaïque, Les **cellules photovoltaïques organiques** bénéficient en effet du faible coût des semi-conducteurs organiques ainsi que de nombreuses simplifications potentielles dans le processus de fabrication.

Le processus de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque peut être illustré dans la **figure 3 :**



**Figure 3** : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

- 1) L'absorption de la lumière dans les couches organiques photo actives aboutit à la création d'un état excité neutre mobile dénommé exciton, qui est en fait une paire électron-trou
- 2) Les excitons diffusent jusqu'à atteindre un site de dissociation qui permet de séparer les porteurs de charges. Si on est en présence d'une jonction, les électrons sont attirés par le matériau ayant une grande affinité électronique et les trous par le matériau ayant un faible potentiel d'ionisation.
- 3) Les porteurs de charges fraîchement créés rejoignent les électrodes et le circuit externe à la cellule. Le transport de charge est contrôlé par la mobilité des porteurs dans les couches organiques.

Dans le cadre de ce travail, nous allons effectuer une étude théorique comparative de la cinétique de la réaction DA entre le fullerène non encapsulé ( $C_{60}$ ) et le fullerène encapsulé par l'ion  $Li^+$  ( $Li^+ @ C_{60}$ ) avec le 1,3-cyclohexadiène ( $C_6H_8$ ). Cette réaction est impliquée dans une **cellule photovoltaïque organique**. Le but de cette étude théorique est de mettre en évidence l'effet de l'encapsulation du fullerène par le  $Li^+$  sur la vitesse de la conversion d'énergie solaire en électricité.<sup>8</sup>

## INTRODUCTION GENERALE

Afin de justifier ces résultats, nous allons mener une étude théorique en se basant sur :

- i. La théorie FMO, dans le cadre de cette théorie, nous allons mettre en évidence le phénomène photovoltaïque organique en se faisant appel aux orbitales moléculaires frontière HOMO et LUMO.
- ii. La théorie de l'état de transitions TST afin d'expliquer la cinétique de la conversion énergétique, en calculant les constantes de vitesse.
- iii. La théorie de la DFT conceptuelle pour mettre en évidence le caractère électrophile important des fullerènes et voir l'effet de l'encapsulation sur l'électrophilie de ces nanostructures.

Le manuscrit de ce mémoire est présenté en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur la chimie computationnelle du fullerène.

- Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté des méthodes et des théories de la chimie quantique utilisées pour mener cette étude.

- Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les différents résultats obtenus pour notre application effectuée afin de mettre en évidence l'effet de l'encapsulation du fullerène par le  $\text{Li}^+$  sur la vitesse de la conversion d'énergie solaire en électricité dans une cellule photovoltaïque organique.

### Références :

- (1) K. Eric Drexler. Engines of Creation -The Coming Era of Nanotechnology; New York, 1987. (see also <http://www.foresight.org/>).
- (2) Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report - Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade," WTEC, Loyola College in Maryland, M. C. Roco, S. Williams, and P. Alivisatos, Eds., September 1999; "National Nanotechnology Initiative: Leading to the Next Industrial Revolution," A Report by the Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and Technology Committee on Technology, National Science and Technology Council, Washington, DC, February 2000. (see also [www.nano.gov](http://www.nano.gov)).
- (3) G Ali Mansoori. Principles of Nanotechnology: Molecular-Based Study of Condensed Matter in Small Systems; World Scientific Publishing Company: New York, 2005.
- (4) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318* (6042), 162–163.
- (5) M S Dresselhaus; G Dresselhaus; P C Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*; Academic Press: San Diego, 1996.
- (6) Xie, Q.; Perez-Cordero, E.; Echegoyen, L. Electrochemical Detection of C60- and C706-: Enhanced Stability of Fullerides in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (10), 3978–3980.
- (7) Ohsawa, Y.; Saji, T. Electrochemical Detection of C60 6? At Low Temperature. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, No. 10, 781.
- (8) Ueno, H.; Kokubo, K.; Nakamura, Y.; Ohkubo, K.; Ikuma, N.; Moriyama, H.; Fukuzumi, S.; Oshima, T. Ionic Conductivity of [Li+@C60](PF6-) in Organic Solvents and Its Electrochemical Reduction to Li+@C60- . *Chem. Commun.* **2013**, *49* (67), 7376.

# *CHAPITRE I*

## **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA NANOTECHNOLOGIE COMPUTATIONELLE DU FULLERENE**



## **Introduction :**

La nanotechnologie peut être définie comme une science traitant d'objets dont la plus petite particule élémentaire ne dépasse pas 100 nm, même dans un seul plan. En fait, cette taille est comparable à la taille de macromolécules telles que les enzymes ou les récepteurs (environ 5 nm) et elle est plus petite que la cellule humaine, dont la taille est estimée à 10 000-20 000 nm<sup>3</sup>.

Cette technologie interfère avec la structure de la matière au niveau moléculaire, ce qui nous permet de compter sur le développement rapide de certains domaines scientifiques, notamment l'ingénierie des matériaux, la chimie, l'électronique, l'optique, la pharmacie, la médecine et la cosmétologie. Grâce aux nanostructures, de nombreuses propriétés physicochimiques des substances peuvent être contrôlées.

Le rôle de la nanotechnologie computationnelle a reçu une importance capitale en développement nanotechnologique. Les phénomènes à l'échelle nanométrique ont amoindri à l'endroit où nous pouvons directement les aborder avec une simulation par ordinateur et une modélisation théorique avec haute précision. Les simulations à l'échelle nanométrique doivent également être prédictives. La nanotechnologie théorique est en train de devenir un outil d'analyse d'ingénierie fondamentale pour la conception de nanodispositifs de la manière dont l'analyse des éléments a été utilisé pour la conception de la plupart des systèmes d'ingénierie.

Les fullerènes sont devenus l'une des découvertes dominantes dans le domaine de la nanotechnologie théorique. Leurs recherches ont contribué à un grand nombre de publications scientifiques et plusieurs centaines de brevets.<sup>1,2</sup>

La découverte des fullerènes et l'énorme développement de la recherche dans ce domaine ont permis d'accroître les connaissances sur les nanostructures de carbone.<sup>3,4</sup> Au début des années 90, des nanotubes de carbone (NTCs), des nanocristallines de carbone et des nanocapsules de carbone ont été découverts.<sup>5</sup> Parce que l'allotropie du carbone a un rôle dominant dans la nanotechnologie, les fullerènes ont conduit au développement de la nanotechnologie dans de nombreux domaines tels que l'ingénierie des matériaux, la chimie, la biologie et les cosmétiques, de plus cette molécule, peut être utile de fournir des prédictions théoriques pour de nouvelles synthèses et applications en pharmacologie, en médecine et en chimie.<sup>6</sup>

## CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA NANOTECHNOLOGIE COMPUTATIONNELLE DU FULLERÈNE.

Le principal objectif de ce chapitre est de faire une synthèse bibliographique sur les différentes études réalisées dans la cadre de la nanotechnologie computationnelle du fullerène  $C_{60}$  en utilisant le bagage de la chimie théorique. Les principales applications exemples que nous examinerons sont réalisées dans le cadre de :

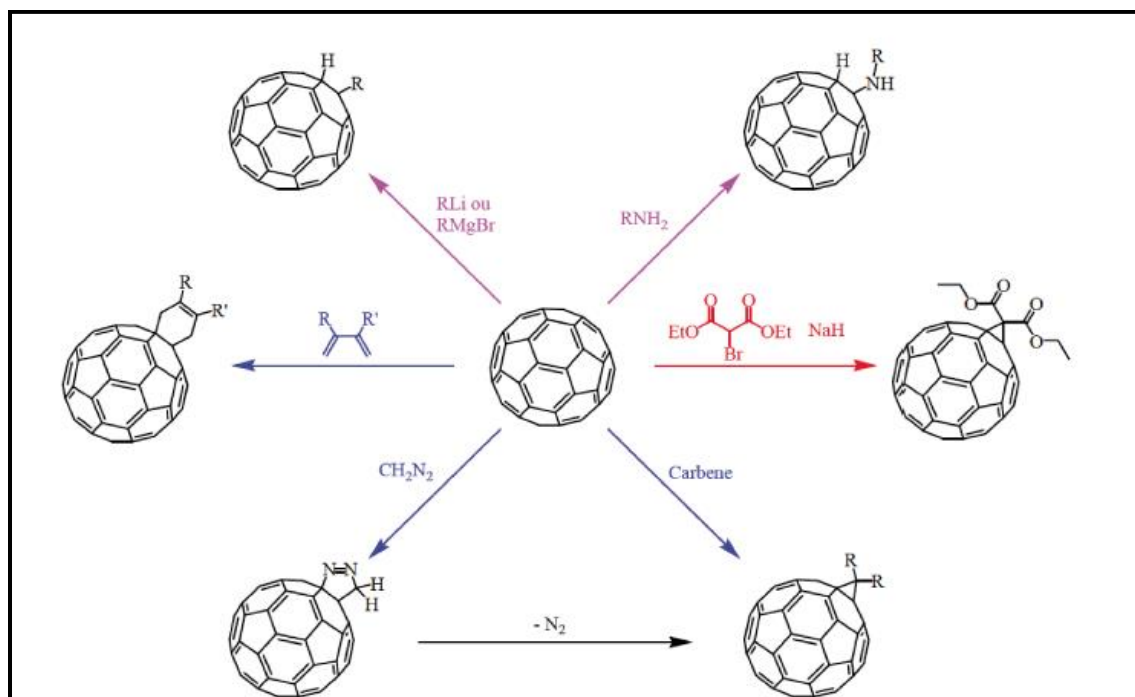
- i- Réactivité chimique du  $C_{60}$ .
- ii- Activité antioxydante.
- iii- Toxicité du  $C_{60}$ .
- iv- Délivrance de médicaments.
- v- Application du  $C_{60}$  en cellules photovoltaïques.
- vi- ...etc.

### I.1. Potentielles applications de la nanotechnologie computationnelle du fullerène :

#### I.1.1. Réactivité chimique du $C_{60}$ :

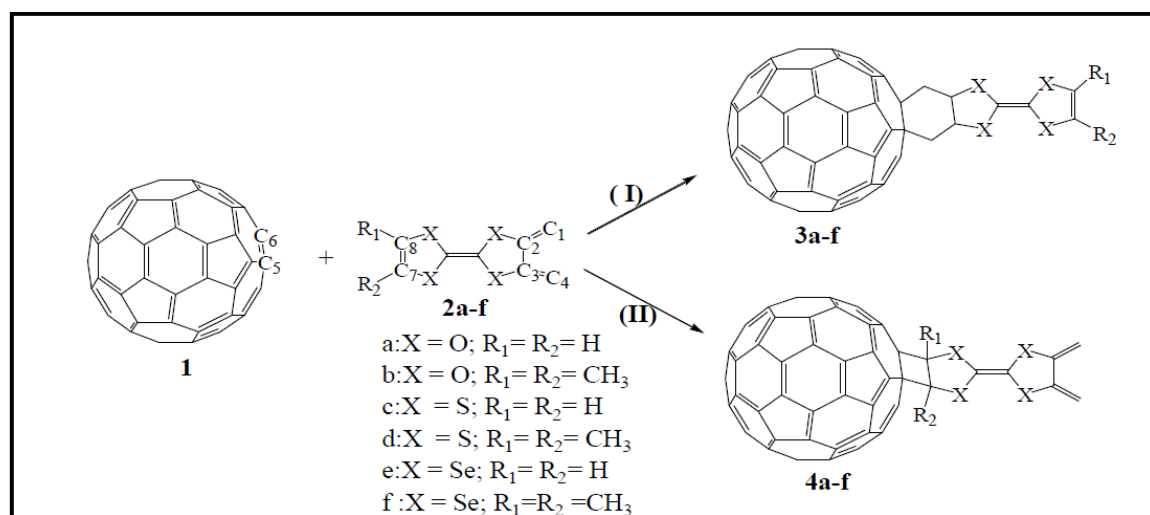
La réactivité du  $C_{60}$  est gérée par sa géométrie sphérique. Ces carbones d'hybridation  $sp^2$  ne sont pas plans. Cette pyramidalisation des carbones induit «une tension» n de cycle. Modifier l'hybridation  $sp^2$  en  $sp^3$  des carbones admet relaxation de la tension de cycle. Ainsi, comme les études électrochimiques le montrent, le  $C_{60}$  est un bon électrophile, donc sa réactivité peut être adoptée à celle d'une polyoléfine déficiente en électron. La majorité des réactions sur le  $C_{60}$  se font sur les liaisons [6-6]. La **Figure 1** récapitule les principales réactions effectuées sur le  $C_{60}$ . En tant que bon électrophile, le  $C_{60}$  réagit facilement avec des réactifs nucléophiles par addition. Le  $C_{60}$  est un bon dièneophile et dipolarophile, en conséquence, il réagit facilement dans toutes sortes de cycloaddition ([4+2], [3+2], [2+2], [2+1]).

CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA NANOTECHNOLOGIE COMPUTATIONNELLE DU FULLERÈNE.



**Figure 1 :** Les principales réactions effectuées sur le C<sub>60</sub>.

Dans le cadre de cette application, nous donnons un aperçu d'un exemple sur une étude DFT de la compétition entre les réactions du cycloaddition de type [2+2] et [4+2] appliqué sur la molécule du fullerène (**Figure 2**).<sup>7</sup>



**Figure 2 :** cycloaddition [2+2]/ [4+2] entre les molécules 2a-f et la molécule de C<sub>60</sub>

Expérimentalement, il a été montré que les tétrathiofulvalènes (TTF) 2a-f possèdent un gain important dans le domaine des matériaux moléculaires annonciateur de matériaux

## CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA NANOTECHNOLOGIE COMPUTATIONNELLE DU FULLERÈNE.

conducteurs, et comme unité électroactive dans des systèmes isolés,...).<sup>8-12</sup> Pour la molécule du fullerène C<sub>60</sub> plusieurs travaux de recherche ont montré qu'elle est un bon électrophile et elle peut être l'écueil de plusieurs réactions d'addition nucléophile.<sup>13-15</sup> D'autres études ont montré que le C<sub>60</sub> peut donner des réactions de cycloaddition tels que des cycloadditions [2+2] thermiquement ou photochimiquement induites, des cycloadditions [4+2] de type Diels-Alder ou des cycloadditions [3+2] 1,3-dipolaires.<sup>16,17</sup>

L'objectif principal de ce travail est de prédire par le calcul théorique B3LYP et B3PW91 la possibilité de formation d'un nouveau matériau organique conducteur, en fonctionnalisant le C<sub>60</sub> à partir de la compétition entre les réactions de cycloadditions [2+2] et [4+2] sur les dérivés du tétrathiofulvalène (TTF) de type **2a-f** (**Figure 2**). Une étude thermodynamique et cinétique de ces réactions a été réalisée.

Les résultats de calcul DFT avec la base standard 6-31G\* montrent que :

- ✓ les réactions de cycloaddition de type [4+2] sont faisables et favorisées thermodynamiquement. Par contre, les réactions de cycloaddition de type [2+2] sont défavorisées thermodynamiquement dans le cas de l'addition du fullerène sur les molécules **2b**, **2d** et **2f**.
- ✓ les réactions de cycloaddition de type [2+2] sont possibles et favorisées thermodynamiquement dans le cas de l'addition du C<sub>60</sub> sur les molécules **2a**, **2c** et **2e**.
- ✓ Les produits majoritaires de la réaction entre le C<sub>60</sub> et les molécules **2a-f** sont les produits obtenus par cycloaddition de type [4+2].
- ✓ Les calculs des états de transition montrent que les produits cinétiques de la réaction sont les produits donnés par cycloaddition de type [4+2].

### I.1.2. Activité antioxydante :

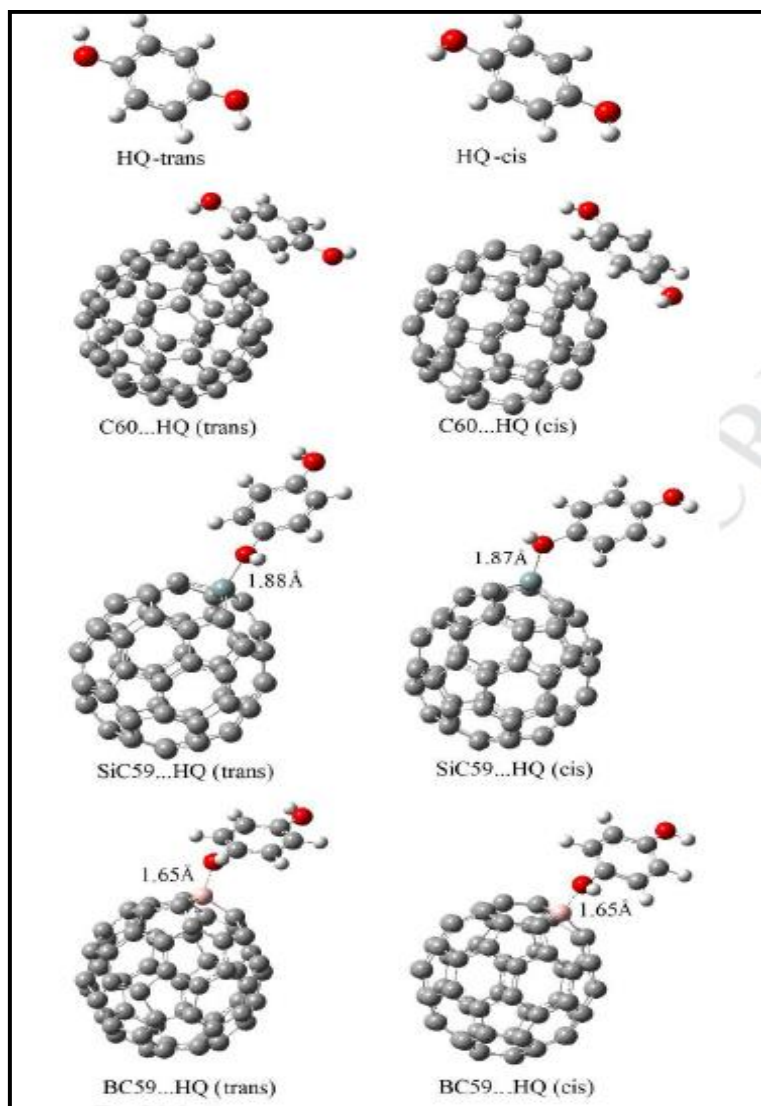
Une irradiation du C<sub>60</sub> peut générer un état triplet de la sphère de carbone et provoquer la formation des espèces oxygénées réactives dans les systèmes biologiques, tandis que sans irradiation, le C<sub>60</sub> est un bon accepteur d'électrons et peut avoir des propriétés antioxydantes intéressantes.

## CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA NANOTECHNOLOGIE COMPUTATIONNELLE DU FULLERÈNE.

L'Hydroquinone HQ a diverses utilisations en tant qu'agent réducteur soluble dans l'eau. Par exemple, ce réactif a des propriétés antioxydantes. Les antioxydants sont des substances susceptibles de protéger les cellules contre les effets des radicaux libres susceptibles de les modifier, l'HQ peut également jouer un rôle dans les maladies cardiaques et le cancer. HQ est capable d'inhiber les réactions de fragmentation des radicaux libres qui jouent un rôle essentiel dans les dégâts causés aux molécules biologiquement importantes. L'interaction de l'HQ avec les fullerènes purs et dopés semble constituer un domaine de recherche prometteur, en particulier pour les applications de délivrance de médicaments et de capteurs.

Dans le cadre de cette application, nous avons sélectionné un exemple basé sur l'étude des propriétés conformationnelles et électroniques de l'adsorption d'hydroquinone sur le Fullerène C<sub>60</sub> et voir l'effet d'atome de dopage et de solvant sur cette interaction.<sup>18</sup>

Il est bien connu que les fullerènes C<sub>60</sub> présentent une faible solubilité. Cependant, ce problème de solubilité pourrait être surmonté par la substitution d'un atome de carbone sur la cage par un hétéroatome approprié.<sup>19,20</sup> Dans ce contexte, la DFT est largement utilisée pour l'évaluation de la stabilité structurelle et l'examen des propriétés électroniques de nombreux types de molécules, y compris les systèmes complexes liés au fullerène (**figure 3**).<sup>21-23</sup>



**Figure 3 :** Structures optimisées des complexes étudiés avec le niveau théorique de M06-2X / 6-31G (d) en phase gazeuse.

Dans ce travail, les propriétés d'adsorption de l'HQ sur le C<sub>60</sub> seul et le C<sub>60</sub> dopé au silicium / bore ont été examinées. De plus, la conductivité et la sensibilité de ces fullerènes au HQ ont été étudiées sur la base des données électroniques obtenues à partir de calculs DFT. Tous les calculs ont également été solvatisés dans le milieu aqueux afin de déterminer l'effet du solvant sur la stabilité et la sensibilité des systèmes étudiés.

Les résultats suivants peuvent être déduits de ce travail :

- ✓ D'après les résultats obtenus à partir des énergies d'adsorption, SiC<sub>59</sub>... HQ présente l'interaction la plus forte et SiC<sub>59</sub>... HQ (Trans) est légèrement plus stable

## CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA NANOTECHNOLOGIE COMPUTATIONNELLE DU FULLERÈNE.

que SiC<sub>59</sub>... HQ (cis). En outre, l'interaction la plus faible a été observée avec C<sub>60</sub>... HQ.

- ✓ Les résultats de l'énergie de dissolution suggèrent que SiC<sub>59</sub>... HQ est plus soluble que les systèmes BC<sub>59</sub>... HQ et C<sub>60</sub>... HQ avec une valeur de -15,56 kcal / mol et que SiC<sub>59</sub>... HQ (Trans) est légèrement plus soluble que SiC<sub>59</sub>... HQ (cis).
- ✓ D'après les observations sur les changements dans les gaps énergétiques, on peut dire que le C<sub>60</sub> est plus sensible à la présence de l'HQ que le SiC<sub>59</sub> et le BC<sub>59</sub> seul en phase gazeuse, En revanche, le BC<sub>59</sub> semble plus sensible à la présence d'HQ dans les milieux aqueux.

### I.1.3. Toxicité du C<sub>60</sub> :

De nos jours, la pollution de l'air menace la vie des êtres humains et des autres êtres vivants de la planète de différentes manières.<sup>24</sup> Le monoxyde de carbone (CO) est un gaz toxique, incolore, inodore et sans goût qui est nocif pour l'homme et qui est également la principale cause de pollution de l'air. De plus, comme une combustion incomplète crée du monoxyde de carbone toxique, un capteur de gaz est nécessaire pour éviter les intoxications au CO dans les maisons ou les usines.<sup>25</sup> Il est donc très important de développer des capteurs sensibles pour la détection des molécules de monoxyde de carbone. De nombreux articles ont étudié l'adsorption de certaines molécules, en particulier du monoxyde de carbone (CO) à la surface du matériau de la nanostructure, et de nombreuses recherches ont été consacrées au développement de matériaux sensibles aux gaz et à l'élimination de produits chimiques dangereux.<sup>26, 27</sup> L'adsorption de CO à la surface des nanomatériaux a attiré de nombreuses recherches théoriques et expérimentales ces dernières années.<sup>28-32</sup> En outre, de nombreux travaux ont étudié des structures en forme de cage telles que les fullerènes et les molécules similaires à des fullerènes tels que Be<sub>16</sub>O<sub>16</sub>.<sup>33-36</sup>

Dans le contexte de cette application, nous proposons un exemple d'étude théorique de la détection de CO toxique par du BeO de type fullerène encapsulé par du Li.<sup>34</sup>

## CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA NANOTECHNOLOGIE COMPUTATIONNELLE DU FULLERÈNE.

Les objectifs principaux sont de montrer comment les propriétés électroniques des molécules étudiées similaires de fullerène  $\text{Be}_{16}\text{O}_{16}$  changent avec l'adsorption des molécules de CO à leur surface, et également de déterminer comment ces effets pourraient être utilisés dans la conception de dispositifs de la détection du gaz.

De ce travail les auteurs ont constaté que ;

- ✓ L'adsorption de CO sur un fullerène de type  $\text{Be}_{16}\text{O}_{16}$  vierge, cation, et les deux encapsulés au lithium a été étudiée à l'aide de calculs DFT en termes d'énergie d'adsorption, des gaps HOMO / LUMO, de variations du gap d'énergie ( $E_g$ ) et de transfert de charge.
- ✓ la molécule de CO est faiblement adsorbée sur le  $\text{Be}_{16}\text{O}_{16}$  et que ses propriétés électroniques ont légèrement changé lors de l'absorption de la molécule de CO.
- ✓ L'énergie d'adsorption du CO sur  $\text{Be}_{16}\text{O}_{16}$  augmentait par l'encapsulation par le  $\text{Li}^+$ , et les 2Li par rapport au  $\text{Be}_{16}\text{O}_{16}$  vierge.
- ✓ Le résultat DOS (Density Of Surface) indique que la valeur de l'énergie de gaps  $E_g$  de  $\text{Li} @ \text{Be}_{16}\text{O}_{16}$  et  $2\text{Li} @ \text{Be}_{16}\text{O}_{16}$  est passée de 3,51 à 2,88 eV et de 2,98 à 2,26 lors de l'absorption de CO correspondant aux configurations les plus stables, respectivement, Par conséquent, les  $\text{Li} @ \text{Be}_{16}\text{O}_{16}$  et  $2\text{Li} @ \text{Be}_{16}\text{O}_{16}$  sont suffisamment sensibles à la présence de la molécule de CO.
- ✓ Sur la base de l'analyse DOS, il est suggéré que le  $\text{Li} @ \text{Be}_{16}\text{O}_{16}$  et  $2\text{Li} @ \text{Be}_{16}\text{O}_{16}$ , pourraient être utilisés comme capteur de gaz du monoxyde de carbone.

### I.1.4. Délivrance de médicament :

Le développement de nouveaux systèmes de délivrance efficace de médicaments est d'une importance fondamentale pour améliorer les profils pharmacologiques de nombreuses classes de molécules thérapeutiques. Le cancer est l'une des principales causes de décès dans le monde, le traitement du cancer nécessite une sélection minutieuse d'une ou plusieurs interventions, telles que la chirurgie, la radiothérapie et la chimiothérapie.<sup>37</sup>

Ces dernières années, les nanotechnologies ont joué un rôle important dans la médecine et la délivrance des médicaments. Nanotubes de carbone NTC<sup>38</sup> et le fullerène  $\text{C}_{60}$  en tant que transporteurs sont explorés pour la délivrance de divers médicaments à des



## CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA NANOTECHNOLOGIE COMPUTATIONNELLE DU FULLERÈNE.

cellules bien ciblées.<sup>39</sup> Les nanotechnologies permettent aux médicaments hautement personnalisés d'améliorer le diagnostic et le traitement du cancer.<sup>40-43</sup> De part de sa structure électronique, le C<sub>60</sub> peut réagir avec d'autres atomes et molécules, ce qui permet d'utiliser le fullerène C<sub>60</sub> comme nouveau système de délivrance de médicaments.

Dans cette application, nous rapportons un exemple d'étude sur la capacité du fullerène C<sub>60</sub> à adsorber la pénicillamine en tant que support en utilisant des calculs DFT en phase gazeuse.<sup>37</sup>

Ils ont substitué un atome de carbone par de l'aluminium et ont lié cet atome d'aluminium au groupement fonctionnel du médicament. Une étude complète sur les énergies de liaison, le moment dipolaire, le gap d'énergie, les orbitales moléculaires frontières, ... ont été réalisées au moyen des méthodes DFT-B3LYP et DFT-B3PW91.

De cette étude théorique, les auteurs ont conclu que :

- ✓ la physisorption de la pénicillamine se fait sur la surface extérieure du fullerène C<sub>60</sub>.
- ✓ Contrairement au fullerène pur, l'interaction entre le médicament à base de pénicillamine et le fullerène C<sub>60</sub> dopé à l'Al est de type chimisorption.

Ainsi, des calculs de DFT ont été effectués sur les interactions du médicament à base de pénicillamine avec des fullerènes C<sub>60</sub> purs et dopés à l'aluminium lié aux groupements fonctionnels de C = O et NH<sub>2</sub>.

Les résultats illustrent que :

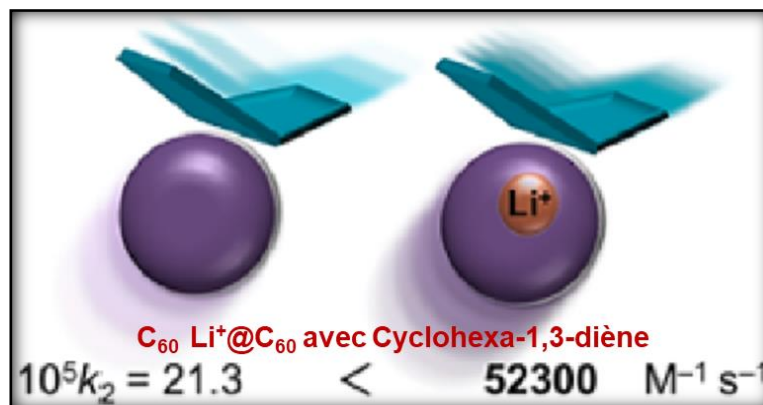
- ✓ le complexe (C<sub>60</sub> – médicament) (groupe NH<sub>2</sub>) dopé à l'aluminium soit plus favorable sur le plan énergétique que les autres systèmes complexes.
- ✓ Les valeurs de dureté globale, de gap d'énergie HOMO-LUMO et de potentiel d'ionisation du médicament dopé au C<sub>60</sub> (groupe NH<sub>2</sub>) sont diminuées, entraînant un abaissement de la stabilité et une augmentation de la réactivité du complexe.

### I.1.5. Application du C<sub>60</sub> en cellules photovoltaïques : (*Objectif de ce mémoire*)

Les nanotechnologies pourraient aider à résoudre les obstacles de l'énergie solaire et à répondre aux attentes en matière d'énergie sans compromettre l'environnement et la santé humaine en créant de nouveaux dispositifs capables de générer, stocker et transporter de l'électricité de manière plus propre, plus efficace et moins encombrante. Plus précisément, l'utilisation de formes allotropiques nanostructures du carbone et de dérivés tels que les fullerènes, les nanotubes de carbone (NTC) et le graphène a été largement étudiée au cours des 10 dernières années pour la production et le stockage d'énergie. En particulier, la possibilité d'inclure ces matériaux nanostructures à l'aide de substrats souples légers, d'encre imprimables, d'outils de fabrication à basse température et à pression ambiante permet une réduction considérable des coûts de production.<sup>44</sup>

Les propriétés remarquables décrites précédemment des nanomatériaux en carbone les rendent très attrayants pour une utilisation dans le photovoltaïque organique.<sup>45</sup> Les fullerènes (C<sub>60</sub>) ont été les premiers proposés car ils ont une réponse typique des semi-conducteurs de type n et sont capables d'accepter des électrons provenant de la photoexcitation d'un polymère conducteur.<sup>46</sup>

Dans le cadre de cette application, nous avons choisi de citer l'exemple étudié dans ce mémoire qui a pour objectif d'effectuer une étude théorique comparative de la cinétique de la réaction DA entre le fullerène non encapsulé (C<sub>60</sub>) et le fullerène encapsulé par l'ion Li<sup>+</sup> (Li<sup>+</sup>@ C<sub>60</sub>) avec le 1,3-cyclohexadiène (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>). Cette réaction est impliquée dans une cellule photovoltaïque. Le but principal de cette étude théorique est de mettre en évidence l'effet de l'encapsulation du fullerène par le Li<sup>+</sup> sur la vitesse de la conversion d'énergie solaire en électricité (**figure 4**).<sup>47</sup>



**Figure 4 :** Réaction DA du fullerène ( $C_{60}$ ) et du fullerène encapsulé par  $Li^+$  ( $Li^+@C_{60}$ ) avec le Cyclohexa-1,3-diène ( $C_6H_8$ ).

Les résultats tirés de cette étude sont détaillés dans le chapitre III

## Conclusion

*En résumé, l'avenir de la nanotechnologie computationnelle est prometteur et fortement corrélé à la croissance et au développement de la nanotechnologie. Un bref aperçu de la situation actuelle et des exemples des applications montre que la modélisation et la simulation à grande échelle joueront non seulement un rôle essentiel dans les avancées progressives, mais pourront également donner lieu, un jour, à des concepts révolutionnaires pour les nouvelles technologies de grande variété de domaines liés à la nanotechnologie tels que la chimie, la physique, la biologie, la pharmacie, la médecine, les énergies renouvelables...etc.*

## Références

- (1) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318* (6042), 162–163.
- (2) Szeffler, B. Nanotechnology, from Quantum Mechanical Calculations up to Drug Delivery. *IJN* **2018**, *Volume 13*, 6143–6176.
- (3) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. Solid C60: A New Form of Carbon. *Nature* **1990**, *347* (6291), 354–358.
- (4) Stolnik, S.; Illum, L.; Davis, S. S. Long Circulating Microparticulate Drug Carriers. *Advanced Drug Delivery Reviews* **1995**, *16* (2–3), 195–214.
- (5) Ogawara, K.-I.; Yoshida, M.; Furumoto, K.; Takakura, Y.; Hashida, M.; Higaki, K.; Kimura, T. Uptake by Hepatocytes and Biliary Excretion of Intravenously Administered Polystyrene Microspheres in Rats. *Journal of Drug Targeting* **1999**, *7* (3), 213–221.
- (6) Szeffler, B. Nanotechnology, from Quantum Mechanical Calculations up to Drug Delivery. *IJN* **2018**, *Volume 13*, 6143–6176.
- (7) Sameh, A.; Manef, A. J. *Mater. Environ. Sci.* **2014**, *5* (1683–1690).
- (8) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R. Hybrid Molecular Conductors. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (1), 66–74.
- (9) Georges H. Wagnière. *On Chirality and the Universal Asymmetry*; Wiley-VCH, 2007.
- (10) Krstić, V.; Rikken, G. L. J. A. Magneto-Chiral Anisotropy of the Free Electron on a Helix. *Chemical Physics Letters* **2002**, *364* (1–2), 51–56.
- (11) Krstić, V.; Roth, S.; Burghard, M.; Kern, K.; Rikken, G. L. J. A. Magneto-Chiral Anisotropy in Charge Transport through Single-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117* (24), 11315–11319.
- (12) Hirose, S.; Misawa, M.; Kawamoto, A. Magnetic and Electric Properties of Organic Conductors Probed by <sup>13</sup>C-NMR Using Selective-Site Substituted Molecules. *Crystals* **2012**, *2* (3), 1034–1057.
- (13) H.Kroto, R.Curl et R. Smalley,. La Découverte Des Fullerènes a Valu l'attribution Du Prix Nobel de Chimie. **1996**.
- (14) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene.. *Nature* **1985**, *318* (6042), 162–163.

## CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA NANOTECHNOLOGIE COMPUTATIONNELLE DU FULLERENE.

- (15) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. Solid C<sub>60</sub>: A New Form of Carbon. *Nature* **1990**, 347 (6291), 354–358.
- (16) Fowler, P. W. How Unusual Is C<sub>60</sub>? Magic Numbers for Carbon Clusters. *Chemical Physics Letters* **1986**, 131 (6), 444–450.
- (17) Kräutler, B. The Chemistry of the Fullerenes. Von A. Hirsch. Thieme, Stuttgart, 1994. 203 S., Broschur 80.00 DM. – ISBN 3-13-136801-2. *Angew. Chem.* **1995**, 107 (13–14), 1654–1654.
- (18) Ergürhan, O.; Parlak, C.; Alver, Ö.; Şenyel, M. Conformational and Electronic Properties of Hydroquinone Adsorption on C<sub>60</sub> Fullerenes: Doping Atom, Solvent and Basis Set Effects. *Journal of Molecular Structure* **2018**, 1167, 227–231.
- (19) Youle, R. J.; Karbowski, M. Mitochondrial Fission in Apoptosis. *Nat Rev Mol Cell Biol* **2005**, 6 (8), 657–663.
- (20) Hirsch, A.; Lamparth, I.; Groesser, T.; Karfunkel, H. R. Regiochemistry of Multiple Additions to the Fullerene Core: Synthesis of a Th-Symmetric Hexakis Adduct of C<sub>60</sub> with Bis(Ethoxycarbonyl)Methylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116 (20), 9385–9386.
- (21) Safari, M.; Ghiaci, M.; Jafari-Asl, M.; Ensafi, A. A. Nanohybrid Organic–Inorganic Chitosan/Dopamine/TiO<sub>2</sub> Composites with Controlled Drug-Delivery Properties. *Applied Surface Science* **2015**, 342, 26–33.
- (22) Wang, J.; Ma, L.; Liang, Y.; Gao, M.; Wang, G. Density Functional Theory Study of Transition Metals Doped B<sub>80</sub> Fullerene. *J. Theor. Comput. Chem.* **2014**, 13 (06), 1450050.
- (23) Parlak, C.; Alver, Ö. A Density Functional Theory Investigation on Amantadine Drug Interaction with Pristine and B, Al, Si, Ga, Ge Doped C<sub>60</sub> Fullerenes. *Chemical Physics Letters* **2017**, 678, 85–90.
- (24) Zhuiykov, S.; Wlodarski, W.; Li, Y. Nanocrystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–TiO<sub>2</sub> Thin-Films for Oxygen Sensing Prepared by Sol–Gel Process. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2001**, 77 (1–2), 484–490.
- (25) Fukui, K.; Nakane, M. CO Gas Sensor Based on Au-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Loaded SnO<sub>2</sub> Ceramic. *Sensors and Actuators B: Chemical* **1995**, 25 (1–3), 486–490.
- (26) Beheshtian, J.; Bagheri, Z.; Kamfiroozi, M.; Ahmadi, A. A Theoretical Study of CO Adsorption on Aluminum Nitride Nanotubes. *Struct Chem* **2012**, 23 (3), 653–657.
- (27) Wannan, B.; Tabtimsai, C. A DFT Investigation of CO Adsorption on VIII B Transition Metal-Doped Graphene Sheets. *Superlattices and Microstructures* **2014**, 67, 110–117.

## CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA NANOTECHNOLOGIE COMPUTATIONNELLE DU FULLERÈNE.

- (28) Malavasi, L.; Tealdi, C.; Montenero, A.; Tulliani, J. M.; Moggi, P.; Guglielmi, M.; Flor, G.; Lorenzi, A.; Martucci, A.; Montanaro, L.; et al. Materials Development for CO-Detection with Improved Selectivity through Catalytic Activation. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, *118* (1–2), 121–128.
- (29) Fernández, E. M.; Ordejón, P.; Balbás, L. C. Theoretical Study of O<sub>2</sub> and CO Adsorption on Aun Clusters (N=5–10). *Chemical Physics Letters* **2005**, *408* (4–6), 252–257.
- (30) Bludský, O.; Silhan, M.; Nachtigall, P.; Bucko, T.; Benco, L.; Hafner, J. Theoretical Investigation of CO Interaction with Copper Sites in Zeolites: Periodic DFT and Hybrid Quantum Mechanical/Interatomic Potential Function Study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (19), 9631–9638.
- (31) Mino, L.; Ferrari, A. M.; Lacivita, V.; Spoto, G.; Bordiga, S.; Zecchina, A. CO Adsorption on Anatase Nanocrystals: A Combined Experimental and Periodic DFT Study. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (15), 7694–7700.
- (32) Bechthold, P.; Pronsato, M. E.; Pistonesi, C. DFT Study of CO Adsorption on Pd-SnO<sub>2</sub>(1 1 0) Surfaces. *Applied Surface Science* **2015**, *347*, 291–298.
- (33) Zhao, S.; Tian, X.; Liu, J.; Ren, Y.; Ren, Y.; Wang, J. Density Functional Study of Molecular Hydrogen Adsorption on Small Gold–Copper Binary Clusters. *J. Clust. Sci.* **2015**, *26* (2), 491–503.
- (34) Beheshtian, J.; Ravaei, I. Toxic CO Detection by Li-Encapsulated Fullerene-like BeO. *Struct. Chem.* **2018**, *29* (1), 231–241.
- (35) Gao, Y.; Shao, N.; Bulusu, S.; Zeng, X. C. Effective CO Oxidation on Endohedral Gold-Cage Nanoclusters. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (22), 8234–8238.
- (36) Hossain, D.; Hagelberg, F.; Pittman, C. U.; Saebo, S. Structures and Stabilities of Clusters of Si<sub>12</sub>, Si<sub>18</sub>, and Si<sub>20</sub> Containing Endohedral Charged and Neutral Atomic Species. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (37), 13864–13871.
- (37) Ghasemi, A. S.; Mashhadban, F.; Ravari, F. A DFT Study of Penicillamine Adsorption over Pure and Al-Doped C<sub>60</sub> Fullerene. *Adsorption* **2018**, *24* (5), 471–480.
- (38) Sun, T.; Zhang, Y. S.; Pang, B.; Hyun, D. C.; Yang, M.; Xia, Y. Engineered Nanoparticles for Drug Delivery in Cancer Therapy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, n/a-n/a.
- (39) Raza, S.; Bozhevolnyi, S. I.; Wubs, M.; Asger Mortensen, N. Nonlocal Optical Response in Metallic Nanostructures. *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, *27* (18), 183204.

## CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA NANOTECHNOLOGIE COMPUTATIONNELLE DU FULLERÈNE.

- (40) Peer, D.; Karp, J. M.; Hong, S.; Farokhzad, O. C.; Margalit, R.; Langer, R. Nanocarriers as an Emerging Platform for Cancer Therapy. *Nature Nanotech* **2007**, 2 (12), 751–760.
- (41) Haley, B.; Frenkel, E. Nanoparticles for Drug Delivery in Cancer Treatment. *Urologic Oncology: Seminars and Original Investigations* **2008**, 26 (1), 57–64.
- (42) Beheshtian, J.; Peyghan, A. A.; Bagheri, Z. Detection of Phosgene by Sc-Doped BN Nanotubes: A DFT Study. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2012**, 171–172, 846–852.
- (43) Hazrati, M. K.; Hadipour, N. L. Adsorption Behavior of 5-Fluorouracil on Pristine, B-, Si-, and Al-Doped C<sub>60</sub> Fullerenes: A First-Principles Study. *Physics Letters A* **2016**, 380 (7–8), 937–941.
- (44) Ginley, D.; Green, M. A.; Collins, R. Solar Energy Conversion Toward 1 Terawatt. *MRS Bull.* **2008**, 33 (4), 355–364.
- (45) Zhu H, Wei J, Wang K, Wu D. *Solar Energy Mater Sol Cells*. 2009, pp 1461–1470.
- (46) Miller, B.; Rosamilia, J. M.; Dabbagh, G.; Tycko, R.; Haddon, R. C.; Muller, A. J.; Wilson, W.; Murphy, D. W.; Hebard, A. F. Photoelectrochemical Behavior of C<sub>60</sub> Films. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (16), 6291–6293.
- (47) Ueno, H.; Kawakami, H.; Nakagawa, K.; Okada, H.; Ikuma, N.; Aoyagi, S.; Kokubo, K.; Matsuo, Y.; Oshima, T. Kinetic Study of the Diels–Alder Reaction of Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> with Cyclohexadiene: Greatly Increased Reaction Rate by Encapsulated Li<sup>+</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (31), 11162–11167.

## *CHAPITRE II*

**THEORIES DE REACTIVITE  
CHIMIQUE ET  
METHODOLOGIES DE CALCULS**



### Introduction :

La chimie théorique et computationnelle a connu des développements majeurs depuis la fin des années 1960. Les calculs ont évolué à partir de solution exacte de l'équation de Schrödinger pour l'électron unique dans  $H_2^+$  jusqu'à des simulations de réactions enzymatiques sur ordinateurs. Cette évolution s'est produite parce que les chimistes en informatique ont appris à obtenir des solutions approximatives de plus en plus précises à l'équation de Schrödinger en tirant parti des incroyables progrès réalisés en termes de vitesse et de capacités des ordinateurs. Environ tous les dix ans, un prix Nobel a été attribué à une contribution théorique.<sup>1</sup>

Actuellement, la chimie computationnelle est devenue une discipline indispensable dans presque tous les domaines de la chimie.<sup>2,3</sup> Elle est utilisée pour estimer les propriétés physico-chimiques de très large gamme de produits chimiques et a joué un rôle de plus en plus important en chimie, en matériaux et en sciences de la vie.<sup>4,5</sup>

En chimie organique, la chimie computationnelle montre une particulière importance pour comprendre les structures et les propriétés des composés et pour élucider les mécanismes de réactions chimiques, ce qui contribue à la conception de nouvelles réactions et catalyseurs.<sup>6,7</sup> Aujourd'hui, une grande partie des publications sur la chimie contiennent des calculs. La chimie computationnelle est bien adaptée aux études mécanistiques de réactions chimiques, elle peut fournir des surfaces d'énergie potentielle (PES) détaillées des différentes voies de réaction possibles et des propriétés géométriques et électroniques des réactifs, produits, intermédiaires et structures d'état de transition, permettant des comparaisons avec diverses observations expérimentales telles que la cinétique, les intermédiaires de réaction, les effets isotopiques et la stéréochimie...etc.

Les vastes applications de la chimie computationnelle sont facilitées par les avancées significatives dans des logiciels computationnels pratiques,<sup>8-10</sup> en particulier par la série populaire et ancienne de programmes Gaussian initialement développée par Pople et ses collègues,<sup>8</sup> ainsi que par le développement de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) méthodes de calcul, initialement développées par Kohn (coûts de calcul moins élevés et précision raisonnable par rapport aux méthodes postérieures à Hartree – Fock).<sup>11,12</sup> Pople et Kohn ont été récompensés par le prix Nobel de chimie en 1998 dans le cadre de la chimie computationnelle.

## CHAPITRE II : THEORIES DE REACTIVITE CHIMIQUE ET METHODOLOGIES DE CALCULS.

Actuellement, les calculs sont effectués non seulement par groupes théoriques et informatiques mais aussi par groupes expérimentaux pour la comparaison avec leurs observations expérimentales.

Dans le présent chapitre, nous proposons en première partie, un aperçu sur les différentes théories de la chimie théorique et computationnelle utilisées dans le cadre de notre étude à savoir :

- 1) La théorie des orbitales moléculaires frontières FMO
- 2) La théorie de l'état de transition TST
- 3) La théorie de la DFT conceptuelle

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la description de la méthodologie et de logistique utilisés pour réaliser nos calculs théoriques.

### II.1. Théories de réactivité chimique :

- ✓ Quels sont les principes fondamentaux qui régissent la réactivité des molécules ?
- ✓ Qu'est-ce qui fait qu'une molécule est un bon nucléophile ou un puissant électrophile ?  
Comment prédire quelle position d'une molécule subit des interactions électrophiles ou nucléophiles ?
- ✓ Quel est le mécanisme d'une réaction chimique ?
- ✓ ... etc.

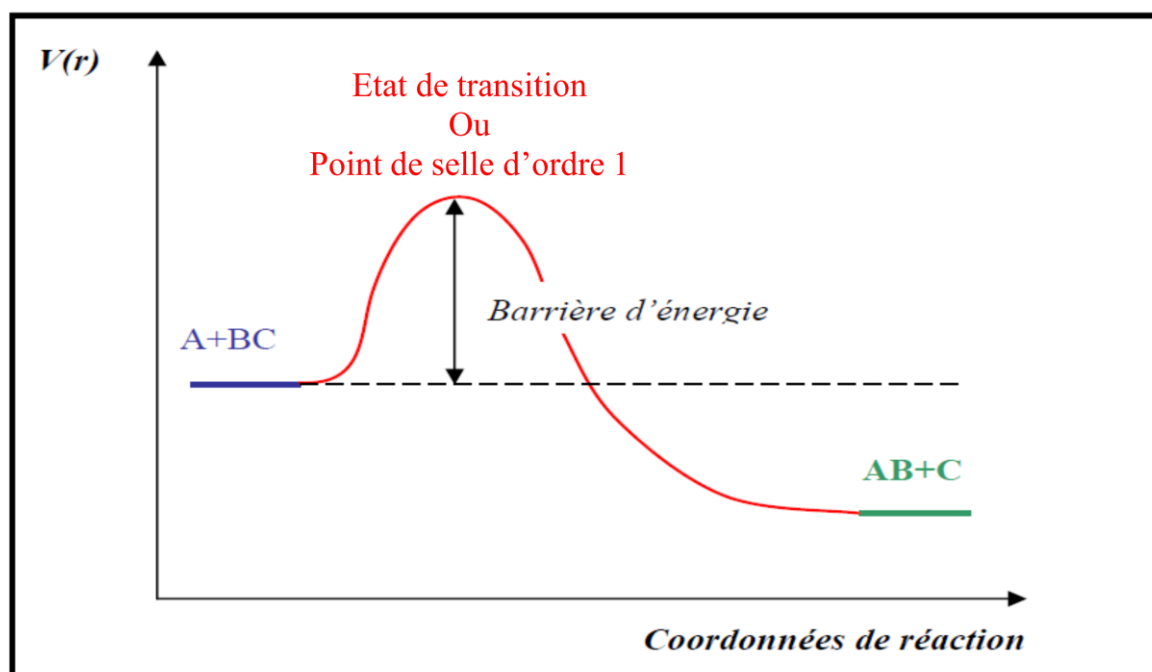
La simple compréhension de certaines théories de la réactivité chimique permet de comprendre de nombreuses notions sur la réactivité chimique.

#### II.1.1. Théorie de l'état de transition :

La théorie de l'état de transition (TST) décrit un «état de transition» hypothétique qui se produit dans l'espace entre les réactifs et les produits dans une réaction chimique (**figure 1**). La TST est également appelée « théorie du complexe activé », « théorie du taux absolu » et « théorie des vitesses de réaction absolues ». L'espèce qui se forme pendant l'état de transition s'appelle « complexe activé ». La TST est utilisée pour décrire le déroulement d'une réaction

## CHAPITRE II : THEORIES DE REACTIVITE CHIMIQUE ET METHODOLOGIES DE CALCULS.

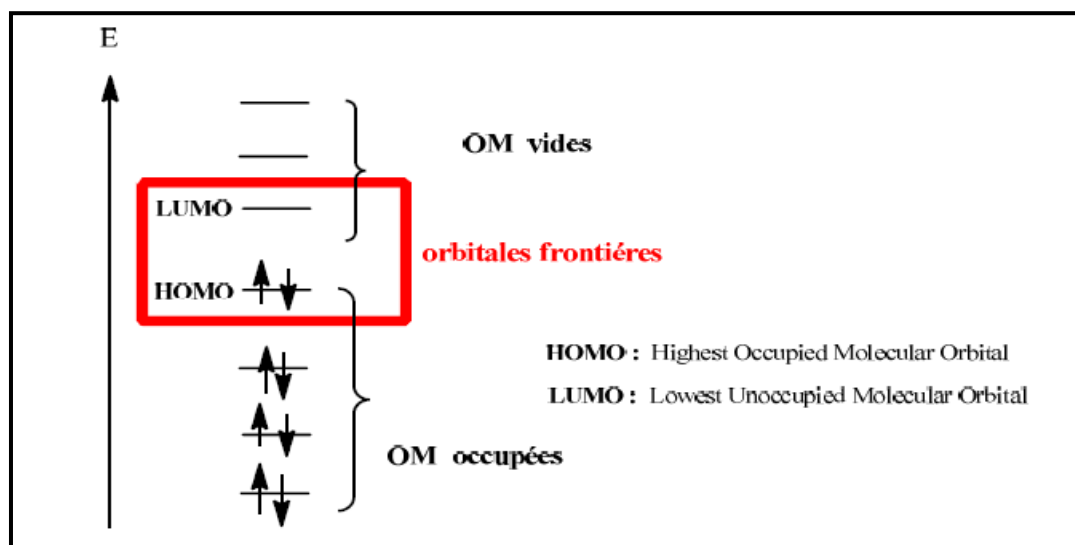
chimique et elle offre une alternative plus précise à l'équation d'Arrhenius utilisée à la théorie des collisions. Si la constante de vitesse d'une réaction est connue, la TST peut être utilisée avec succès pour calculer les énergies d'activation.<sup>13-16</sup>



**Figure 1** : *Profil énergétique d'une réaction chimique*

### II.1.2. Théorie des orbitales moléculaires frontières :

Un modèle puissant et pratique pour décrire la réactivité chimique est la théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO), développée par Kenichi Fukui dans les années 1950.<sup>17,18</sup> L'aspect important de la théorie de l'électron frontière est la focalisation sur les orbitales moléculaires les plus occupées HOMO (*highest occupied molecular orbital*) et les moins occupées LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) (**Figure 2**).



**Figure 2 :** *Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières.*

La théorie FMO est basée sur les approximations suivantes :

- ✓ Toutes les interactions entre OM occupées peuvent être négligées.
- ✓ Toutes les interactions de type occupée-vacante, à l'exception des interactions frontalières HOMO- LUMO, peuvent être négligées.
- ✓ Le système est convenablement retracé par une seule configuration électronique.
- ✓ Les OFs utilisées sont celles des réactifs de départ.

### II.1.3. Théorie de la DFT conceptuelle :

La DFT conceptuelle <sup>19</sup> est une discipline sous DFT dans laquelle on envisage d'extraire de la densité électronique des concepts et principes pertinents qui permettent de comprendre et de prédire le comportement chimique d'une molécule. Parr et ses collaborateurs, ont été en mesure de donner des définitions précises de concepts chimiques déjà connus et utilisés depuis de nombreuses années dans diverses branches de la chimie, l'électronégativité en étant l'exemple le plus frappant.. Les indices les plus pertinents définis dans la DFT conceptuelle <sup>20</sup> pour l'étude de la réactivité organique sont abordés dans ci-dessous.

L'indice global d'électrophilie <sup>11</sup> est identifié en fonction du potentiel chimique électronique  $\mu$  et de la dureté chimique  $\eta$  par l'équation suivante :

$$\omega = (\mu^2/2\eta) \quad (1)$$

## CHAPITRE II : THEORIES DE REACTIVITE CHIMIQUE ET METHODOLOGIES DE CALCULS.

Les quantités  $\mu$  et  $\eta$  sont exprimés respectivement en termes d'énergies d'orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO,  $\varepsilon_H$  et  $\varepsilon_L$ ,<sup>11</sup> ainsi :

$$\mu \approx (\varepsilon_H + \varepsilon_L)/2 \quad (2)$$

Et

$$\eta \approx (\varepsilon_L - \varepsilon_H) \quad (3)$$

L'indice de nucléophilie empirique (relatif),  $N$ ,<sup>21,22</sup> est défini comme suit :

$$N = E_{\text{HOMO}}(\text{Nu}) - E_{\text{HOMO}}(\text{TCE}) \quad (4)$$

En utilisant les énergies HOMO de nucléophile et du TCE (tétracyanoéthylène), qui possède l'énergie HOMO la plus faible d'une grande série de molécules déjà classées en termes de cycloadditions polaires. Ce choix permet le traitement de l'échelle de nucléophilie pour les valeurs positives.<sup>23</sup>

L'indice d'électrophilie locale,  $\omega_k$ ,<sup>24</sup> a été évalué à l'aide de l'expression suivante :

$$\omega_k^F = \omega f_k^+ \quad (5)$$

Où  $f_k^+$  est la fonction de Fukui pour une l'attaque nucléophile.<sup>25</sup>

L'indice de nucléophilie local  $N_k^F$ , est défini comme le produit de l'indice de nucléophilie global  $N$  et de l'indice de Fukui nucléophile<sup>26,27</sup>:

$$N_k^F = N f_k^- \quad (6)$$

Les indices de Parr locaux<sup>28-30</sup> sont définis par les équations suivantes :

$$p^-(r) = \rho_s^{rc}(r) \text{ Pour l'attaque électrophilie} \quad (7)$$

Et

$$p^+(r) = \rho_s^{ra}(r) \text{ Pour l'attaque nucléophile} \quad (8)$$

Où  $\rho_s^{rc}(r)$  est la densité de spin atomique (ASD) du cation radical, et  $\rho_s^{ra}(r)$  est la ASD de l'anion radicalaire.

Les indices d'électrophilie et de nucléophilie locales peuvent être spécifiés en termes d'indices de Parr comme suit :

$$\omega_k^P = \omega p_k^+ \quad (9)$$

Et

$$N_k^P = N p_k^+ \quad (10)$$

## II.2. Méthodologie de calculs :

Tous les calculs DFT ont été réalisés sur le programme Gaussian 09W.<sup>8</sup> Les optimisations des points stationnaires ont été effectuées à l'aide du fonctionnel hybride B3LYP de la théorie fonctionnelle de la densité<sup>31-34</sup> avec la base 6-31 G(d) en utilisant l'algorithme de Berny.<sup>35,36</sup> Ces points stationnaires ont été caractérisés par des calculs de fréquence de vibration pour vérifier que les états de transition (TSs) correspondent à une seule fréquence imaginaire dans la matrice Hessienne. Le calcul IRC (coordonnée de réaction intrinsèque)<sup>35-37</sup> a été effectué afin de montrer que le TS est bien connectée aux deux minima (réactifs et produit). Les calculs de charges ont été effectués à l'aide des analyses de populations naturelle NPA.<sup>38</sup>

## Références

- (1) Cheng, G.-J.; Zhang, X.; Chung, L. W.; Xu, L.; Wu, Y.-D. Computational Organic Chemistry: Bridging Theory and Experiment in Establishing the Mechanisms of Chemical Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (5), 1706–1725.
- (2) Friesner, R. A. Ab Initio Quantum Chemistry: Methodology and Applications. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2005**, *102* (19), 6648–6653.
- (3) Thiel, W. Theoretical Chemistry-Quo Vadis? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (40), 9216–9217.
- (4) Landman, U. Materials by Numbers: Computations as Tools of Discovery. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2005**, *102* (19), 6671–6678.
- (5) van Gunsteren, W. F.; Bakowies, D.; Baron, R.; Chandrasekhar, I.; Christen, M.; Daura, X.; Gee, P.; Geerke, D. P.; Glättli, A.; Hünenberger, P. H.; et al. Biomolecular Modeling: Goals, Problems, Perspectives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (25), 4064–4092.
- (6) Houk, K.; Paddon-Row, M.; Rondan, N.; Wu, Y.; Brown, F.; Spellmeyer, D.; Metz, J.; Li, Y.; Loncharich, R. Theory and Modeling of Stereoselective Organic Reactions. *Science* **1986**, *231* (4742), 1108–1117.
- (7) Frenking, G.; Fröhlich, N. The Nature of the Bonding in Transition-Metal Compounds. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (2), 717–774.
- (8) 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.

## CHAPITRE II : THEORIES DE REACTIVITE CHIMIQUE ET METHODOLOGIES DE CALCULS.

- (9) Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. Electronic Structure Calculations on Workstation Computers: The Program System Turbomole. *Chemical Physics Letters* **1989**, *162* (3), 165–169.
- (10) Krylov, A. I.; Gill, P. M. W. Q-Chem: An Engine for Innovation: Q-Chem: An Engine for Innovation. *WIREs Comput Mol Sci* **2013**, *3* (3), 317–326.
- (11) Parr, R. G. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. In *Horizons of Quantum Chemistry*; Fukui, K., Pullman, B., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1980; pp 5–15.
- (12) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, FRG, 2001.
- (13) Raymond, C. *Physical Chemistry for the Biosciences*; University Science Books, cop. 2005: California.
- (14) Truhlar, D. G.; Hase, W. L.; Hynes, J. T. Current Status of Transition-State Theory. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87* (15), 2664–2682.
- (15) Laidler, K. J.; King, M. C. Development of Transition-State Theory. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87* (15), 2657–2664.
- (16) Lienhard, G. E.; Secemski, I. I.; Koehler, K. A.; Lindquist, R. N. Enzymatic Catalysis and the Transition State Theory of Reaction Rates: Transition State Analogs. *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology* **1972**, *36* (0), 45–51.
- (17) Fukui, K. Molecular Orbitals. In *Theory of Orientation and Stereoselection*; Hafner, K., Lehn, J.-M., Rees, C. W., von R. Schleyer, P., Trost, B. M., Zahradník, R., Series Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1975; Vol. 2, pp 1–7.
- (18) Schürmann, B. Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1996**, *196* (Part\_1), 157–157.
- (19) Parr, R. G.; Yang, W. Density-Functional Theory of the Electronic Structure of Molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46* (1), 701–728.
- (20) Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. Conceptual Density Functional Theory. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (5), 1793–1874.
- (21) Domingo, L. R.; Pérez, P. The Nucleophilicity N Index in Organic Chemistry. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9* (20), 7168.
- (22) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138.



## CHAPITRE II : THEORIES DE REACTIVITE CHIMIQUE ET METHODOLOGIES DE CALCULS.

- (23) Contreras, R. R.; Fuentealba, P.; Galván, M.; Pérez, P. A Direct Evaluation of Regional Fukui Functions in Molecules. *Chemical Physics Letters* **1999**, *304* (5–6), 405–413.
- (24) Yang, Weitao.; Mortier, W. J. The Use of Global and Local Molecular Parameters for the Analysis of the Gas-Phase Basicity of Amines. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (19), 5708–5711.
- (25) Pérez, P.; Domingo, L. R.; Duque-Noreña, M.; Chamorro, E. A Condensed-to-Atom Nucleophilicity Index. An Application to the Director Effects on the Electrophilic Aromatic Substitutions. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2009**, *895* (1–3), 86–91.
- (26) Domingo, L. R.; Aurell, M. J.; Pérez, P.; Contreras, R. Quantitative Characterization of the Global Electrophilicity Power of Common Diene/Dienophile Pairs in Diels–Alder Reactions. *Tetrahedron* **2002**, *58* (22), 4417–4423.
- (27) R. Domingo, L.; Perez, P.; Jose Aurell, M.; A. Saez, J. Understanding the Bond Formation in Hetero-Diels-Alder Reactions. An ELF Analysis of the Reaction of Nitroethylene with Dimethylvinylamine. *COC* **2012**, *16* (19), 2343–2351.
- (28) Domingo, L. R.; Pérez, P.; Sáez, J. A. Origin of the Synchronicity in Bond Formation in Polar Diels–Alder Reactions: An ELF Analysis of the Reaction between Cyclopentadiene and Tetracyanoethylene. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10* (19), 3841.
- (29) Domingo, L. R.; Aurell, M. J.; Pérez, P.; Sáez, J. A. Understanding the Origin of the Asynchronicity in Bond-Formation in Polar Cycloaddition Reactions. A DFT Study of the 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction of Carbonyl Ylides with 1,2-Benzoquinones. *RSC Adv.* **2012**, *2* (4), 1334–1342.
- (30) Domingo, L. R.; Pérez, P.; Sáez, J. A. Understanding the Regioselectivity in Hetero Diels–Alder Reactions. An ELF Analysis of the Reaction between Nitrosoethylene and 1-Vinylpyrrolidine. *Tetrahedron* **2013**, *69* (1), 107–114.
- (31) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (2), 157–167.
- (32) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theor Chem Account* **2008**, *120* (1–3), 215–241.

## CHAPITRE II : THEORIES DE REACTIVITE CHIMIQUE ET METHODOLOGIES DE CALCULS.

- (33) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789.
- (34) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98* (7), 5648–5652.
- (35) Schlegel, H. B. Optimization of Equilibrium Geometries and Transition Structures. *J. Comput. Chem.* **1982**, *3* (2), 214–218.
- (36) Schlegel, H. B. GEOMETRY OPTIMIZATION ON POTENTIAL ENERGY SURFACES. In *Advanced Series in Physical Chemistry*; World Scientific Publishing Company, 1995; Vol. 2, pp 459–500.
- (37) Wiberg, K. B. Ab Initio Molecular Orbital Theory by W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, and J. A. Pople, John Wiley, New York, 548pp. Price: \$79.95 (1986). *J. Comput. Chem.* **1986**, *7* (3), 379–379.
- (38) Reed, A. E.; Weinhold, F. Natural Bond Orbital Analysis of Near-Hartree–Fock Water Dimer. *The Journal of Chemical Physics* **1983**, *78* (6), 4066–4073.

## *CHAPITRE III*

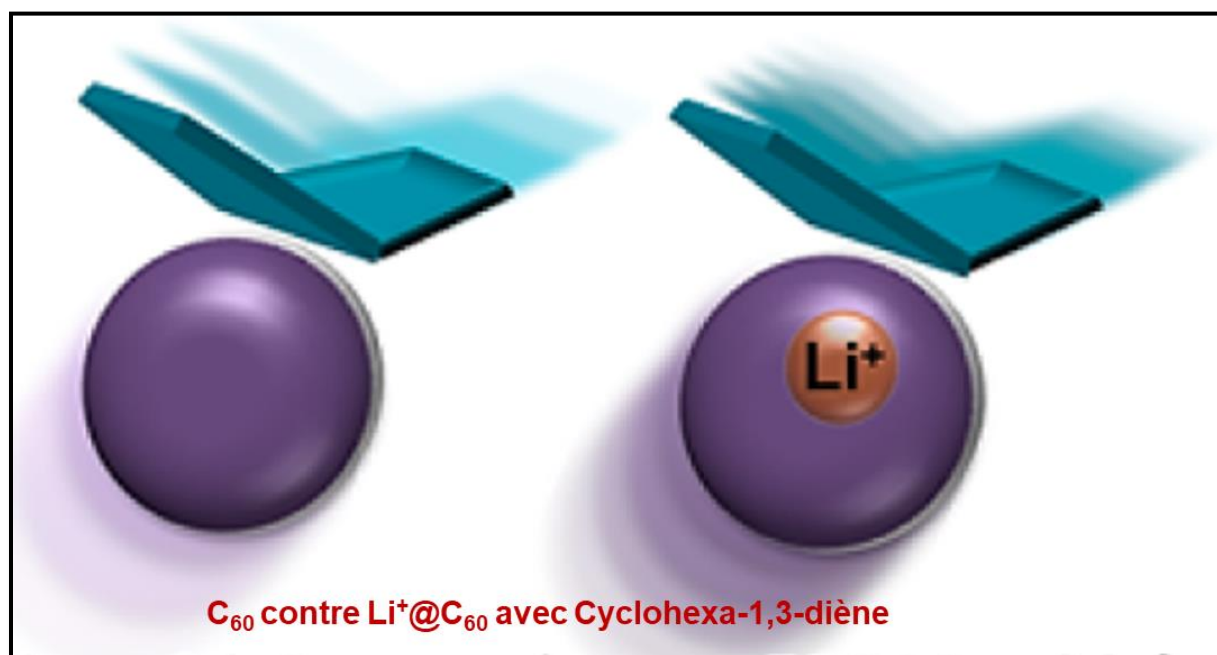
**EXPLICATION THEORIQUE DE  
LA VITESSE DE LA CONVERSION  
ENERGETIQUE DANS LES  
CELLULES PHOTOVOLTAIQUES  
ORGANIQUES DES DERIVES  
NANOSTRUCTURES DU  
FULLERENE C<sub>60</sub>**

## **Introduction :**

Depuis sa découverte, la réaction de Diels Alder (DA), est devenue une réaction primordiale en raison de son importance pratique et son intérêt fondamental en chimie organique, chimie théorique, biologie, pharmacie...etc.<sup>1-3</sup> Récemment, la présence d'une variété des hétérodiènes et des hétérodiénophiles a largement étendu le champ d'application de cette réaction. A titre d'exemples, cette réaction permet d'accéder à synthétiser des matériaux à base de fullerène pour réaliser des systèmes photovoltaïques organiques.<sup>4</sup> Les cellules photovoltaïques organiques sont sans doute l'une des premières applications industrielles des dérivés du C<sub>60</sub>.<sup>4</sup> L'ajustement actuel du photovoltaïque est de progresser l'efficacité des cellules tout en diminuant leur coût de production. Une des voies de recherche consiste à remplacer des matériaux inorganiques par des matériaux organiques (exemple les dérivés du fullerène).Présentant déjà des propriétés exceptionnelles, ces nanostructures du fullerène ont un caractère électrophile sensible aux attaques nucléophiles par les cycloadditions et ont ainsi pu être fonctionnalisés de multiples façons.

Dans le cadre de la réaction DA, ces réactifs présentent une électrophilie importante qui provoque une accélération considérable de la réaction en fonction des effets électroniques introduisent au niveau de ce réactif du fullerène.<sup>5</sup> Une stratégie courante pour accélérer ces réactions DA est d'introduire un groupement électroattracteur au niveau du fullerène ou par l'encapsulation de ce dernier par des ions.<sup>6-8</sup>

Dans le cadre de ce travail, nous allons effectuer une étude théorique comparative de la cinétique de la réaction DA entre le fullerène non encapsulé (C<sub>60</sub>) et le fullerène encapsulé par l'ion Li<sup>+</sup> (Li<sup>+</sup>@ C<sub>60</sub>) avec le 1,3-cyclohexadiène (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>). Cette réaction est impliquée dans une cellule photovoltaïque. Le but de cette étude théorique est de mettre en évidence l'effet de l'encapsulation du fullerène par le Li<sup>+</sup> sur la vitesse de la conversion d'énergie solaire en électricité (**figure 1**).<sup>9</sup>



**Figure 1 :** Réaction DA du fullerène (C<sub>60</sub>) et du fullerène encapsulé par Li<sup>+</sup> (Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>) avec le Cyclohexa-1,3-diène (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>).

Les constatations expérimentales montrent que le fullerène encapsulé par Li<sup>+</sup> (Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>) et fonctionnalisé selon Diels-Alder transforme la radiation solaire 2400 fois plus rapide que le C<sub>60</sub> non encapsulé.<sup>10</sup>

Afin de justifier ces résultats, nous allons mener une étude théorique en se basant sur :

- i. La théorie FMO, dans le cadre de cette théorie par laquelle nous allons mettre en évidence le phénomène photovoltaïque organique en se faisant appel aux orbitales moléculaires frontière HOMO et LUMO.
- ii. La théorie de l'état de transitions afin d'expliquer la cinétique de la conversion énergétique, en calculant les constantes de vitesse.
- iii. La théorie de la DFT conceptuelle pour mettre en évidence le caractère électrophile important des fullerènes et voir l'effet de l'encapsulation sur l'électrophilie de ces nanostructures.

### **Résultats et discussion :**

Le Buckminsterfullerene C<sub>60</sub> n'est pas chimiquement inerte mais subit différents types de réactions organiques. Fagan et ses collaborateurs ont suggéré que ce réactif réagirait comme une arène ou alcène très électrophile vis-a- vis d'un diène dans une réaction Diels-Alder.<sup>3,4,11</sup> Les propriétés d'absorption optique du spectre solaire correspond au C<sub>60</sub> suggèrent que les films à base cette nanoparticule pourraient être utiles pour les applications photovoltaïques. En raison de sa forte affinité électronique, il est l'un des accepteurs d'électrons les plus couramment utilisés dans les cellules solaires à base de donneur / accepteur.<sup>5</sup>

Considérant l'amélioration de la réaction de DA par l'activation des diénophiles, nous nous sommes concentrés sur la réaction de DA du fullerène encapsulé par un ion de Li<sup>+</sup> (Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub>). Les constatations expérimentales montrent que Comparé au C<sub>60</sub> vide, Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub> a réagi et converti la lumière en électricité 2400 fois plus rapidement.<sup>10</sup>

Afin de justifier ces constatations expérimentales, nous avons mené par la suite une étude computationnel statique et mécanistique.

### III.1. Etude statique de la réactivité relative des réactifs dans le sens global :

#### III.1.1. Analyse des indices globaux de réactivité (Potentiel chimique électronique $\mu$ , dureté chimique $\eta$ , indice global d'électrophilie $\omega$ , de nucléophilie N et différence d'électrophilie $\Delta\omega$ ) des réactifs :

Les valeurs des indices globaux des systèmes réactionnels C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>, le C<sub>60</sub> et le C<sub>60</sub> Encapsulé par Li<sup>+</sup> Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> sont dressées dans le **tableau 1**.

**Tableau 1 :** *Potentiel chimique électronique  $\mu$ , dureté chimique  $\eta$ , indice globale d'électrophilie  $\omega$ , de nucléophilie N et différence d'électrophilie  $\Delta\omega$  des systèmes réactifs.*

Système	$\mu$ (u.a)	$\eta$ (u.a)	$\omega$ (eV)	N (eV)	$\Delta N$ max	$\Delta\omega$
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	-0.11131	0.18840	0.89	3.53	0.59	
C <sub>60</sub>	-0.16927	0.10140	3.84	3.13	1.67	2.95
Li <sup>+</sup> @C <sub>60</sub>	-0.14152	0.03237	8.42	4.83	4.37	<b>7.52</b>

Les résultats trouvés montrent que :

### CHAPITRE III : EXPLICATION THEORIQUE DE LA VITESSE DE LA CONVERSION ENERGETIQUE DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUE DES DERIVES NANOSTRUCTURES DU FULLERENE C<sub>60</sub>

- ✓ Le potentiel chimique électronique du C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> est de -0,11131 u.a. est inférieur à celui de C<sub>60</sub> : -0,14153 u.a. et cette diminution remarquable est noté de -0,165927 pour le C<sub>60</sub> encapsulé (Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub>) u.a. Par conséquent, le transfert de charge (TC) aura lieu du C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> riche en électrons au fullerène C<sub>60</sub>. Ce transfert devient plus important par l'encapsulation par Li<sup>+</sup> le long de la réaction DA étudiée.
- ✓ Les indices d'électrophilites des réactifs C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>60</sub> et Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub> sont respectivement de 0.89, 3.84 et 8.45 eV et leurs nucléophilites sont de 4.83 eV, 3.53 et 3.13 eV. Ces résultats indiquent que le C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> agit en tant que nucléophile. Ceci justifie bien le caractère électrophile important des diénophiles C<sub>60</sub> et Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub>. Les calculs montrent également que le pouvoir électrophile du fullerène devient plus important (8.45 eV) par l'encapsulation par Li<sup>+</sup> ce qui explique clairement les notions expérimentales qui disent qu'en raison de sa forte affinité électronique, il est l'un des accepteurs d'électrons les plus couramment utilisés dans les cellules solaires à base de donneur / accepteur.<sup>5</sup>
- ✓ Les valeurs des différences d'électrophilites  $\Delta\omega_s$  pour la réaction entre C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> et le C<sub>60</sub> et celle avec Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub> sont respectivement de 2.95 et 7.52 eV. Ces résultats indiquent clairement le caractère polaire important de la réaction DA du fullerène et montrent l'importance de l'encapsulation de cette nanoparticule par l'ion Li<sup>+</sup> dans l'augmentation du pouvoir polaire de la réaction et par conséquent l'accélération de la réaction étudiée.

Ces résultats computationnels justifient clairement les constatations expérimentale qui disent que comparé au C<sub>60</sub> vide, Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub> a réagi et converti la lumière en électricité 2400 fois plus rapidement.<sup>10</sup>

#### **III.1.2. Gaps HOMO/LUMO et effet photovoltaïque :**

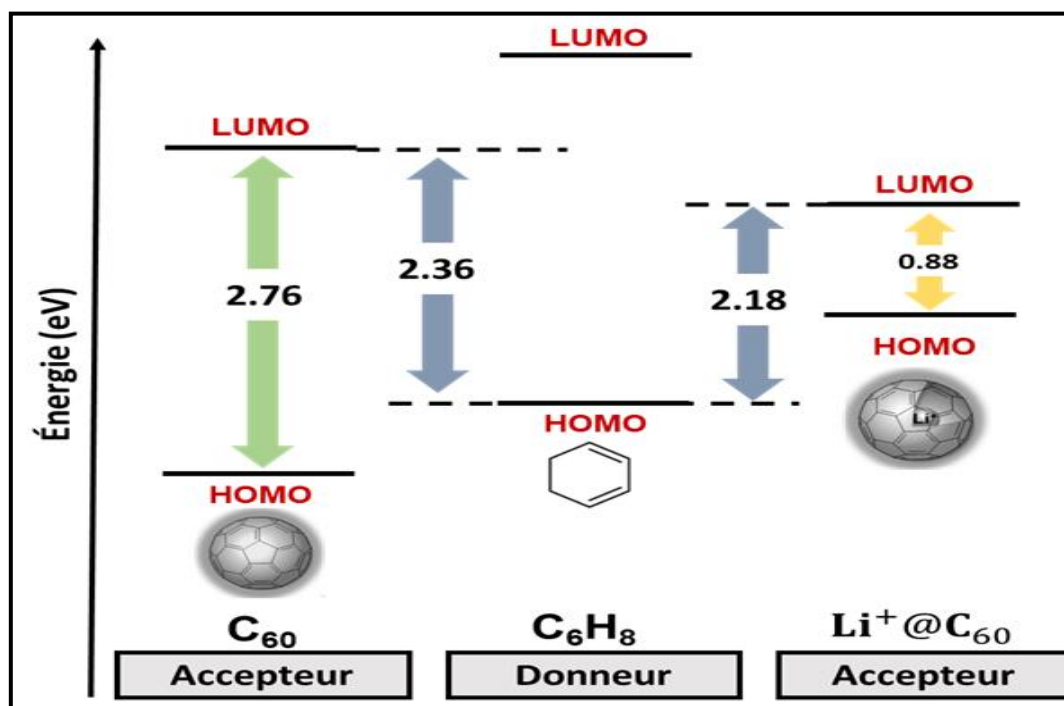
L'effet photovoltaïque est une transformation qui amène à créer de l'électricité à partir de l'absorption lumineuse. Les cellules solaires organiques peuvent être illustrées selon la manière de production utilisée, la nature des matériaux, leur combinaison et la génération du dispositif. Quand une cellule organique est éclairée :

### CHAPITRE III : EXPLICATION THEORIQUE DE LA VITESSE DE LA CONVERSION ENERGETIQUE DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUE DES DERIVES NANOSTRUCTURES DU FULLERENE C<sub>60</sub>

1. La lumière est absorbée par les matériaux organiques en générant d'excitons. Un exciton est une paire **électron-trou** étroitement liés par l'attraction coulombienne.
2. Pour que cet exciton soit créé, l'énergie donnée au système doit être au moins équivalente à la différence entre les niveaux HOMO et LUMO des matériaux organiques absorbants pour passer un électron de l'état fondamental à l'état excité.<sup>12</sup>
3. Lorsque l'excitant atteint l'interface D/A entre les matériaux donneur et accepteur, il peut être dissocié (séparation des trous et électrons).
4. Scharber et al.<sup>12</sup> ont démontré qu'une différence d'énergie de 0.3 eV entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur est suffisante pour avoir une séparation de charges et posséder déclencheur de cet effet photovoltaïque.
5. Dans le contexte de la conversion lumineuse dans les cellules photovoltaïque organique, la vitesse de la conversion énergétique selon la cycloaddition effectuée en cellule photovoltaïque peut être expliquée en termes des gaps HOMO<sub>diene</sub>-LUMO<sub>dienophile</sub>. (une conversion rapide implique un gap faible).<sup>13,14</sup>

Afin de mettre en évidence ces notions fondamentales et de justifier les constatations expérimentales qui stipulent que le fullerène encapsulé par Li<sup>+</sup> (Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub>) et fonctionnalisé selon Diels-Alder transforme la radiation solaire 2400 fois plus rapide que le C<sub>60</sub> non encapsulé,<sup>10</sup> nous avons mené une étude computationnelle en se basant sur les orbitales moléculaires frontières HOMO/LUMO des espèces réactifs donneur (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>) et accepteurs (C<sub>60</sub> et Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub>). Les résultats trouvés sont illustrés dans la **figure 2**.





**Figure 2 :** Illustration de l'effet photovoltaïque à l'aide des orbitales moléculaires frontières HOMO/LUMO.

A partir des résultats donnés dans la **figure 2**, on peut constater que :

- ✓ Les deux valeurs des gaps  $\text{HOMO}_{\text{donneur}(\text{C}_6\text{H}_8)} - \text{LUMO}_{\text{accepteur}(\text{Li} + @ \text{C}_{60})}$  et  $\text{HOMO}_{\text{donneur}(\text{C}_6\text{H}_8)} - \text{LUMO}_{\text{accepteur}(\text{C}_{60})}$  qui sont respectivement 2.18 eV et 2.36 eV sont supérieures à la valeur de référence de 0.3 eV pour avoir une séparation de charges (excitons) et posséder le déclencheur de cet effet photovoltaïque.
- ✓ La valeur du gap  $\text{HOMO}_{\text{donneur}(\text{C}_6\text{H}_8)} - \text{LUMO}_{\text{accepteur}(\text{Li} + @ \text{C}_{60})}$  de 2.18 eV est inférieure à celle du gap  $\text{HOMO}_{\text{donneur}(\text{C}_6\text{H}_8)} - \text{LUMO}_{\text{accepteur}(\text{C}_{60})}$  de 2.36 eV. Ces résultats montrent qu'en comparant avec le C<sub>60</sub>, l'électron s'excite facilement de la  $\text{HOMO}_{\text{donneur}(\text{C}_6\text{H}_8)}$  vers la  $\text{LUMO}_{\text{accepteur}(\text{Li} + @ \text{C}_{60})}$  et par conséquent le déclenchement de l'effet photovoltaïque se fait d'une façon rapide par l'encapsulation du fullerène par Li<sup>+</sup> ce qui justifie bien les constatations expérimentales.

## Conclusion

Dans cette partie d'étude statique et en utilisant les indices globaux de la DFT conceptuelle, nous avons :

- ✓ Montré le pouvoir électrophile important de la nanostructure du fullerène.
- ✓ également montré l'importance de l'encapsulation de cette nanoparticule par l'ion Li<sup>+</sup> dans l'augmentation de l'électrophilie du Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub> et le pouvoir polaire de la réaction et par conséquent l'accélération de la réaction étudié.
- ✓ Examiné avec succès la relation entre le gap énergétique HOMO<sub>diene</sub>-LUMO<sub>dienophile</sub> et la vitesse de réaction DA ainsi que la vitesse de la conversion lumineuse (une conversion rapide implique un gap faible)

## III.2. Etude mécanistique de la cinétique de la réaction DA du fullerène impliquée dans une cellule photovoltaïque organique :

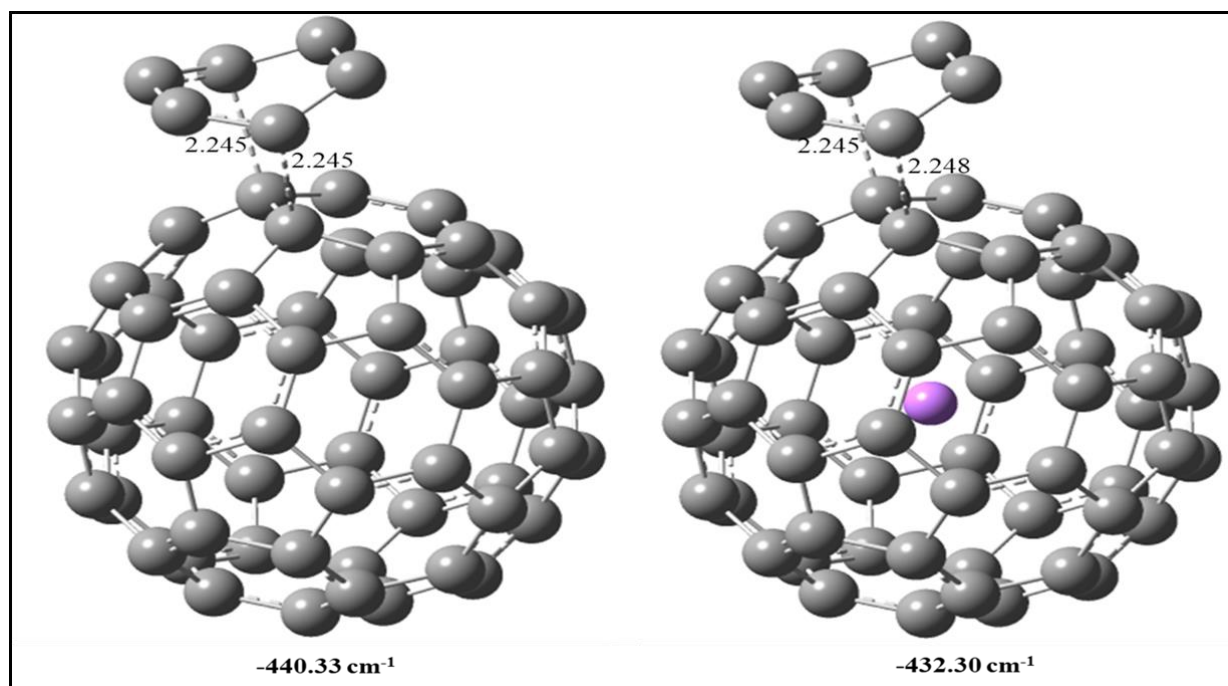
### III.2.1. Analyse de la surface d'énergie potentielle et le mécanisme de la fonctionnalisation DA du Fullerène :

Avant de commencer cette étude, il est à noter que les réactions de cycloaddition des dérivés de fullerène montrent une préférence (ou exclusive) cycloaddition sur les liaisons [6-6] (liaison dans laquelle deux cycle à six chaînons sont fusionnés) que sur les liaisons [5-6] (liaison dans laquelle deux cycle à six et à cinq chaînons sont fusionnés) (**Voir la section II.3.**)<sup>15,16</sup>

En se basant sur ce résultat expérimental, la réaction DA entre le fullerène non encapsulé (C<sub>60</sub>) et le fullerène encapsulé par l'ion Li<sup>+</sup> (Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub>) avec le 1,3-cyclohexadiène (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>) s'effectue selon le mode régiosélectif [6-6] selon deux états de transitions (TS<sub>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>+C<sub>60</sub></sub> et TS<sub>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>+Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub></sub>).

Les géométries des deux états de transitions et les longueurs des 2 nouvelles liaisons formées sont représentées la **figure 3.a.**

CHAPITRE III : EXPLICATION THEORIQUE DE LA VITESSE DE LA CONVERSION ENERGETIQUE DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUE DES DERIVES NANOSTRUCTURES DU FULLERENE C<sub>60</sub>



**Figure. 3. a.** Etats de transition de la réaction du fullerène non encapsulé (C<sub>60</sub>) et encapsulé par Li<sup>+</sup> (Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub>) et le Cyclohexa-1,3-diène C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>. Les valeurs des longueurs des liaisons sont données en Angstrom.

Les énergies absolues des réactifs, des états de transition et des cycloadduits ainsi que les énergies relatives (par rapport aux réactifs) sont résumées dans le **Tableau 2.a**.

**Tableau 2.a :** Energies et énergies relatives des réactifs, de l'état de transition et de produits

Système	Energie (u.a)			Energie d'activation (Kcal/mol)		Energie de réaction (Kcal/mol)	
	E	ΔG	ΔH	ΔE <sup>#</sup>	ΔG <sup>#</sup>	ΔE	ΔH
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	-233.41891	-233.32370	-233.28998				
C <sub>60</sub>	-2286.17401	-2285.84155	-2285.77738				
Li <sup>+</sup> @C <sub>60</sub>	-2293.71086	-2293.38377	-2293.31562				
TS <sub>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>+C<sub>60</sub></sub>	-2519.55816	-2519.10977	-2519.03184	21.8	34.8		
TS <sub>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>+Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub></sub>	-2527.10395	-2526.66001	-2526.58155	<b>16.2</b>	29.8		
PD <sub>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>+C<sub>60</sub></sub>	-2519.61491	-2519.15926	-2519.08524			-13.8	-11.2
PD <sub>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>+Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub></sub>	-2527.15318	-2526.70087	-2526.62265			<b>-14.7</b>	-10.7

**CHAPITRE III : EXPLICATION THEORIQUE DE LA VITESSE DE LA CONVERSION ENERGETIQUE DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUE DES DERIVES NANOSTRUCTURES DU FULLERENE C<sub>60</sub>**

Les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  des réactions DA du fullerène (C<sub>60</sub>) et du fullerène encapsulé par Li<sup>+</sup> (Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub>) avec le Cyclohexa-1,3-diène (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>) sont dressés dans le **tableau 2.b**.

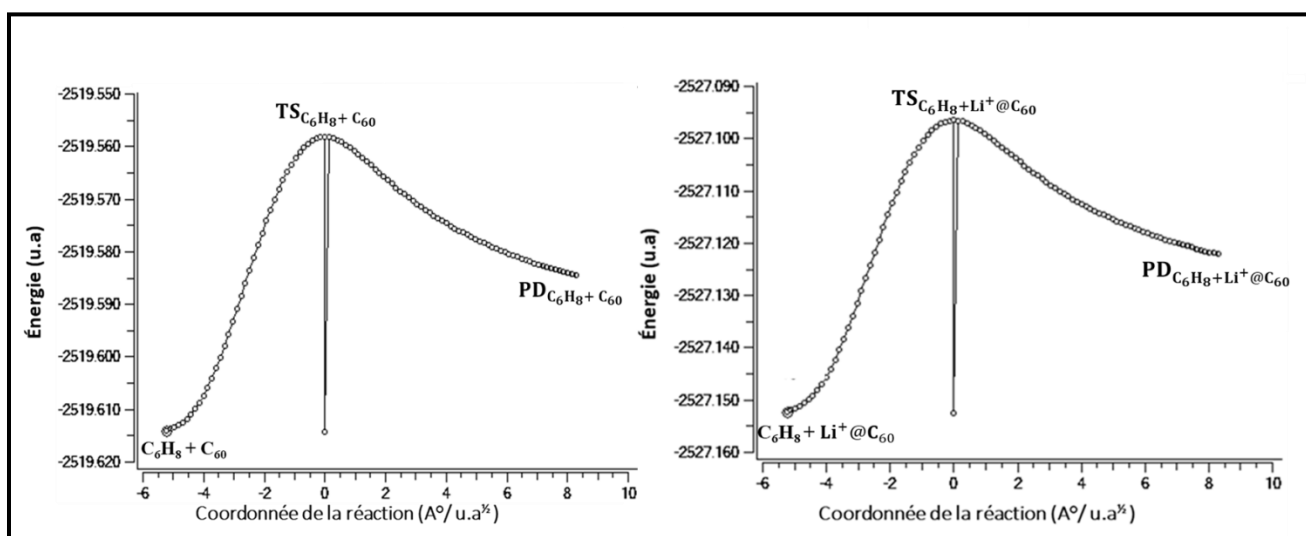
**Tableau 2.b :** constantes de vitesse de la réaction du fullerène (C<sub>60</sub>) et du fullerène encapsulé par Li<sup>+</sup> (Li<sup>+</sup> @C<sub>60</sub>) avec le Cyclohexa-1,3-diène(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>).

Réaction #	Constante de vitesse (s <sup>-1</sup> )	(k <sub>2</sub> /k <sub>1</sub> ) *
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> + C <sub>60</sub>	1.79E-13	4942.15
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> + Li <sup>+</sup> @C <sub>60</sub>	8.86E-10	

\*  $k_1$  et  $k_2$  sont respectivement les constantes de vitesse des réactions C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> + C<sub>60</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> + Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>. Ces

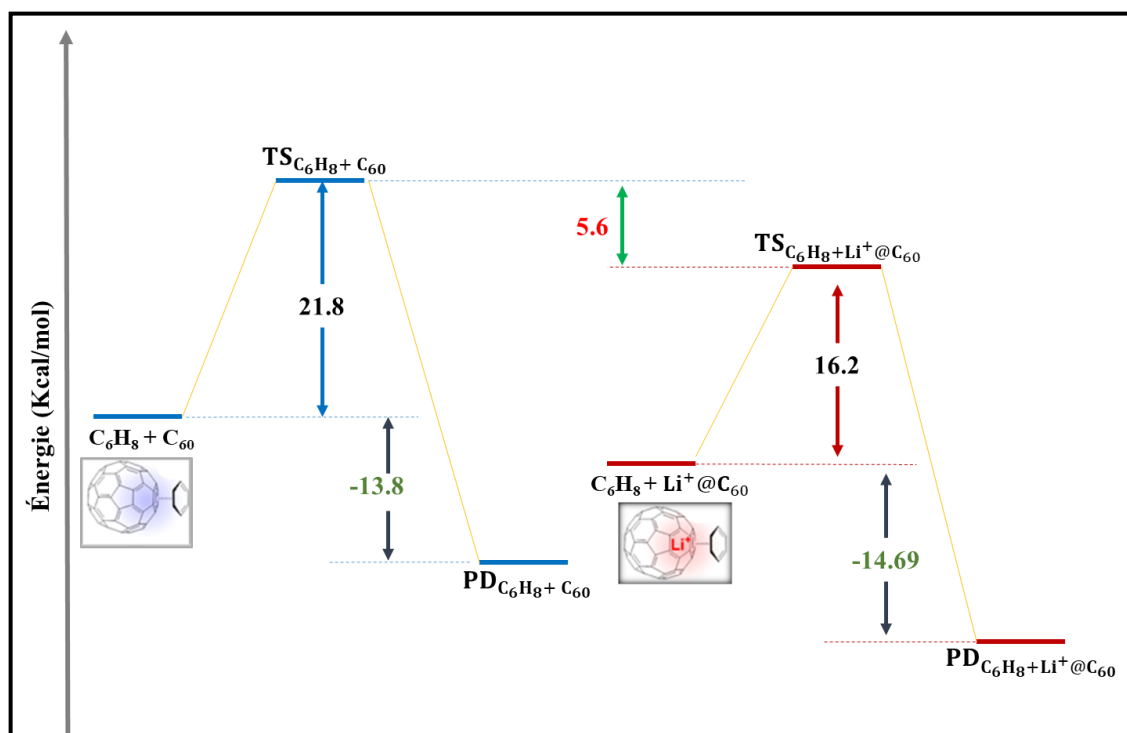
constantes sont calculées à l'aide de l'équation  $k = A \cdot e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$

Les courbes IRC correspondants aux chemins réactionnels de la réaction DA du fullerène C<sub>60</sub> et du fullerène encapsulé Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub> avec le cyclohexadiène C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> sont données dans **la figure 3.b**.



**Figure 3.b :** Illustration du chemin réactionnel de la réaction du fullerène C<sub>60</sub> et du fullerène encapsulé Li<sup>+</sup> @C<sub>60</sub> avec le cyclohexadiène C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>.

Le schéma comparatif du PESs de la réaction DA du fullerène C<sub>60</sub> et du fullerène encapsulé Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub> avec le cyclohexadiène C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> sont donnés dans **la figure 3.c**.



**Figure 3.c :** Schéma de la SEP de la réaction DA du fullerène (C<sub>60</sub>) et du fullerène encapsulé par Li<sup>+</sup> (Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub>) avec le Cyclohexa-1,3-diène (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>).

### *i. Analyse du mécanisme*

L'analyse des IRC montre que les deux réactions DA du fullerène (C<sub>60</sub>) et du fullerène encapsulé par Li<sup>+</sup> (Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub>) avec le Cyclohexa-1,3-diène (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>) ont lieu selon un mécanisme concerté synchrone, ceci est justifié par la structure symétrique du fullerène et de cyclohexadiène. On note que toutes les particularités de localiser un intermédiaire réactionnel stable entre le TS et le cycloadduit n'ont pas été achevées. 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 écarte l'éventualité d'un mécanisme stepwise (en 2 étapes).

### *ii. Analyse des géométries*

La synchronicité de la cyclisation peut être simulée par la différence entre les longueurs des deux nouvelles liaisons sigma formées, c.-à-d.  $\Delta d = \text{dist1} - \text{dist2}$ .

Selon les géométries des états de transition représentées dans la **figure 3.a.** on peut constater que ces états de transitions sont synchrones ( $\Delta d=0\text{\AA}$  pour le  $\text{TS}_{\text{C}_6\text{H}_8+\text{C}_{60}}$  et  $\Delta d=0.03\text{\AA}$   $\text{TS}_{\text{C}_6\text{H}_8+\text{Li}^+\text{@C}_{60}}$ ), ce résultat peut être justifié par la présence d'une symétrie importante dans le fullerène, et l'encapsulation par l'ion  $\text{Li}^+$  a légèrement influé sur les longueurs des nouvelles liaisons formées. En conclusion ce type de cycloaddition du fullerène suit un mécanisme concerté synchrone.

*iii. Analyse des énergies et des constantes de vitesse :*

Les **tableaux 2a.** et **2b.** La **figure 3.c** montrent que :

- La différence d'énergie calculée entre les réactifs et l'état de transition (TS) a indiqué que l'énergie d'activation pour la réaction du C<sub>60</sub> encapsulé  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  était de 5.6 Kcal/mol inférieure à celle de C<sub>60</sub> non encapsulé (voir **figure 3.c**). Ces résultats sont justifiés par le fait que l'encapsulation du fullerène par le  $\text{Li}^+$  fait augmenter considérablement l'électrophilie de ce réactif et par conséquent une amélioration de la polarité de la réaction (voir **tableau 1**) et une diminution de la barrière d'activation.
- Les calculs théoriques des constantes de vitesse montrent une augmentation de la vitesse de la réaction du  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  de 4942.15 fois que celle du C<sub>60</sub> (voir **tableau 2.b.**). ce résultat concorde bien avec les constatations expérimentales qui disent que le fullerène encapsulé par  $\text{Li}^+$  ( $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ ) et fonctionnalisé selon Diels-Alder réagit et transforme la radiation solaire 2400 fois plus rapide que le C<sub>60</sub> non encapsulé.<sup>10</sup>
- En outre, la différence d'énergie et de chaleur calculée entre le C<sub>60</sub>,  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  et le C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> et les produits suggèrent une exothermicité de ces réactions et une stabilisation de 1 kcal/mol pour le produit  $\text{PD}_{\text{C}_6\text{H}_8+\text{Li}^+\text{@C}_{60}}$ . Ce résultat montre l'importance de l'encapsulation du fullerène pour la stabilité des cycloadduits formés.

### Conclusion

*L'étude mécanistique de la réaction DA du fullerène C<sub>60</sub> et du fullerène encapsulé Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> avec le cyclohexadiène C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> montre que :*

- ✓ *Les cycloaddition du fullerène suivent un mécanisme concerté synchrone. L'encapsulation avec Li<sup>+</sup> n'a aucun effet sur la synchronicité de la réaction.*
- ✓ *L'énergie d'activation pour la réaction du C<sub>60</sub> encapsulé Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> était de 5.6 Kcal/mol inférieure à celle de C<sub>60</sub> non encapsulé.*
- ✓ *Une augmentation de la vitesse de la réaction du Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> de 4942.15 fois que celle du C<sub>60</sub>, une exothermicité de ces réactions et une stabilité de 1 kcal/mol pour le produit PD<sub>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>+Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub></sub>.*
- ✓ *Ces résultats concordent bien avec les constatations expérimentales qui disent que le fullerène encapsulé par Li<sup>+</sup> (Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>) et fonctionnalisés selon Diels-Alder réagit et transforme la radiation solaire 2400 fois plus rapide que le C<sub>60</sub> non encapsulé.*

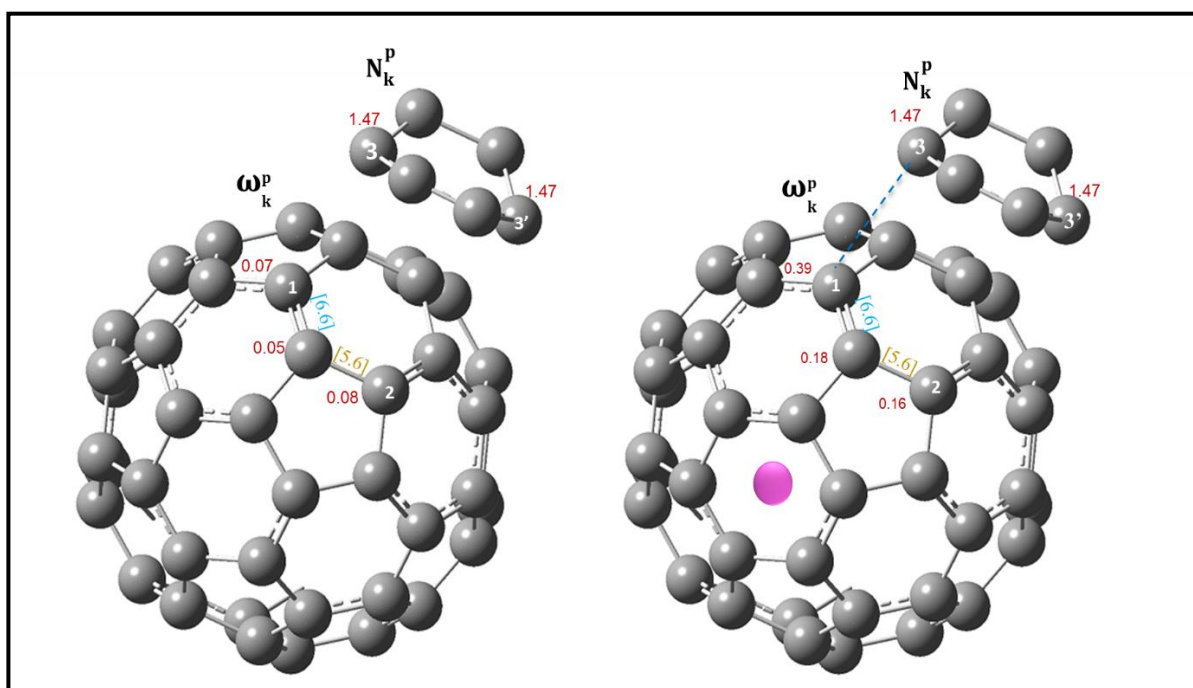
### III.3. Etude de la régiosélectivité [6-6] / [5-6] de la réaction DA du C<sub>60</sub> et C<sub>60</sub> encapsulé par Li<sup>+</sup> en utilisant le modèle polaire :

Les réactions de cycloaddition des dérivés de fullerène montrent une Préférence (ou exclusive) cycloaddition sur les liaisons [6-6] (liaison dans laquelle deux cycle à six chaînons sont fusionnés) que sur les liaisons [5-6] (liaison dans laquelle deux cycle à six et à cinq chaînons sont fusionnés).<sup>15,16</sup>

Afin de justifier ces constatations expérimentales, nous avons mené une étude de la régiosélectivité [6-6] / [5-6] de la réaction DA du C<sub>60</sub> et C<sub>60</sub> encapsulé par Li<sup>+</sup> en utilisant le modèle polaire. Les indices locaux utilisés dans le modèle polaire sont calculé par la méthode B3LYP/6-31G\* en utilisant les fonctions de Parr (**voir Chapitre 2**).

### CHAPITRE III : EXPLICATION THEORIQUE DE LA VITESSE DE LA CONVERSION ENERGETIQUE DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUE DES DERIVES NANOSTRUCTURES DU FULLERENE C<sub>60</sub>

En se basant sur les résultats trouvés dans la **section II.1.1** qui disent que le C<sub>60</sub> et C<sub>60</sub> encapsulé par Li<sup>+</sup> sont considérés comme des réactifs électrophiles et que le C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> est un nucléophile, nous avons illustré la régiosélectivité par le modèle polaire en donnant les indices locaux d'électrophilie  $\omega_k^P$  pour les fullerènes (les sites C1 [6-6], C2 [5-6]) et de nucléophilie  $N_k^P$  pour le cyclohexadiène (les sites C3 et C3'). Les indices calculés à l'aide des fonctions de Parr sont représentés dans la **figure 4**.



**Figure 4 :** Illustration de la régiosélectivité par le modèle polaire. Les indices locaux d'électrophilie  $\omega_k^P$  et de nucléophilie  $N_k^P$  sont calculés à l'aide des fonctions de Parr.

Les résultats mentionnés dans la **figure 4** montre que :

- ✓ Le modèle polaire n'a pas pu justifier la préférence régiosélectivité [6-6] pour la cycloaddition du C<sub>60</sub> avec le cyclohexadiène C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> (les deux sites compétitifs C1 et C2 du fullerène C<sub>60</sub> présentent deux valeurs presque identique). Ceci peut être justifié par la symétrie de ces réactifs ce qui engendre une limitation de ce modèle pour justifier cette régiosélectivité. Donc dans ce cas une étude cinétique est nécessaire pour clarifier le mode régiosélectif préférentiel.



En cas de la cycloaddition du fullerène encapsulé par Li<sup>+</sup> et le C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> et qui présente une polarité importante ( $\Delta\omega=7.52$  eV), le modèle polaire est bien vérifié. En effet l'interaction électrophile-nucléophile la plus favorisée aura lieu entre C3 ( $N_k^P=1.47$ ) du C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> et le C1 ( $\omega_k^P=0.39$ ) de la liaison [6-6] du Li<sup>+</sup> @ C<sub>60</sub>. Ceci justifie bien les constatations expérimentales.<sup>15,16</sup>

### Conclusion

*Nos calculs montrent que :*

- ✓ *La réaction de Diels-Alder entre le C<sub>60</sub> encapsulé et le cyclohexadiène est régiosélective, conduisant à la formation exclusive du cycloadduit [6-6].*
- ✓ *En cas de la cycloaddition du C<sub>60</sub> non encapsulé, le modèle polaire n'est pas vérifié. Ceci peut être justifié par la symétrie importante de cette cycloaddition. De plus cette dernière présente une polarité faible par rapport à la polarité du cycloaddition du C<sub>60</sub> encapsulé.*

## Références

- (1) Diels, O.; Alder, K. Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460 (1), 98–122.
- (2) Jiang, X.; Wang, R. Recent Developments in Catalytic Asymmetric Inverse-Electron-Demand Diels–Alder Reaction. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (7), 5515–5546.
- (3) Fagan, P. J.; Calabrese, J. C.; Malone, B. The Chemical Nature of Buckminsterfullerene (C<sub>60</sub>) and the Characterization of a Platinum Derivative. *Science* **1991**, 252 (5009), 1160–1161.
- (4) Rubin, Y.; Khan, S.; Freedberg, D. I.; Yeretzyan, C. Synthesis and X-Ray Structure of a Diels–Alder Adduct of Fullerene C<sub>60</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (1), 344–345.
- (5) Mitsumoto, R.; Araki, T.; Ito, E.; Ouchi, Y.; Seki, K.; Kikuchi, K.; Achiba, Y.; Kurosaki, H.; Sonoda, T.; Kobayashi, H.; et al. Electronic Structures and Chemical Bonding of Fluorinated Fullerenes Studied by NEXAFS, UPS, and Vacuum-UV Absorption Spectroscopies. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102 (3), 552–560.
- (6) Pham, H. V.; Paton, R. S.; Ross, A. G.; Danishefsky, S. J.; Houk, K. N. Intramolecular Diels–Alder Reactions of Cycloalkenones: Stereoselectivity, Lewis Acid Acceleration, and Halogen Substituent Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (6), 2397–2403.
- (7) Konovalov, A. I. Diels—Alder Reaction. Effect of Internal and External Factors on the Reactivity of Diene—Dienophile Systems. *Russian Chemical Bulletin* **2003**, 52 (2), 293–311.
- (8) Sustmann, R.; Trill, H. Substituent Effects in 1,3-Dipolar Cycloadditions of Phenyl Azide. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11 (9), 838–840.
- (9) Ueno, H.; Kawakami, H.; Nakagawa, K.; Okada, H.; Ikuma, N.; Aoyagi, S.; Kokubo, K.; Matsuo, Y.; Oshima, T. Kinetic Study of the Diels–Alder Reaction of Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> with Cyclohexadiene: Greatly Increased Reaction Rate by Encapsulated Li<sup>+</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (31), 11162–11167.
- (10) Ueno, H.; Kokubo, K.; Nakamura, Y.; Ohkubo, K.; Ikuma, N.; Moriyama, H.; Fukuzumi, S.; Oshima, T. Ionic Conductivity of [Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>](PF<sub>6</sub><sup>−</sup>) in Organic Solvents and Its Electrochemical Reduction to Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub><sup>•−</sup>. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (67), 7376.
- (11) Kroto, H. W.; Allaf, A. W.; Balm, S. P. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Chem. Rev.* **1991**, 91 (6), 1213–1235.

CHAPITRE III : EXPLICATION THEORIQUE DE LA VITESSE DE LA CONVERSION ENERGETIQUE DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUE DES DERIVES NANOSTRUCTURES DU FULLERENE C<sub>60</sub>

- (12) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (6), 789–794.
- (13) Klopman, Gilles. Chemical Reactivity and the Concept of Charge- and Frontier-Controlled Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (2), 223–234.
- (14) Salem, Lionel. Intermolecular Orbital Theory of the Interaction between Conjugated Systems. I. General Theory. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (3), 543–552.
- (15) Taylor, R.; Walton, D. R. M. The Chemistry of Fullerenes. *Nature* **1993**, *363* (6431), 685–693.
- (16) Hirsch, A.; Lamparth, I.; Karfunkel, H. R. Fullerene Chemistry in Three Dimensions: Isolation of Seven Regioisomeric Bisadducts and Chiral Trisadducts of C<sub>60</sub> and Di(Ethoxycarbonyl)Methylene. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33* (4), 437–438.

**CONCLUSION GENERALE**

**&**

**PERSPECTIVES**

### Conclusion générale et perspectives :

Dans le présent mémoire, nous avons mené une étude théorique comparative de la cinétique de la réaction DA entre le fullerène non encapsulé ( $C_{60}$ ) et le fullerène encapsulé par l'ion  $Li^+$  ( $Li^+ @ C_{60}$ ) avec le 1,3-cyclohexadiène ( $C_6H_8$ ). Cette réaction a été impliquée dans une cellule photovoltaïque. Le but de cette étude théorique était de mettre en évidence par des prédictions computationnelle l'effet de l'encapsulation du fullerène par le  $Li^+$  sur la vitesse de la conversion d'énergie solaire en électricité :

En 1<sup>er</sup> temps nous avons effectué une étude statique en utilisant les indices globaux de la DFT conceptuelle, de cette étude nous avons :

- ✓ Montré le pouvoir électrophile important de la nanostructure du fullerène.
- ✓ Egaleme nt montré l'importance de l'encapsulation de cette nanoparticule par l'ion  $Li^+$  dans l'augmentation de l'électrophilie du  $Li^+ @ C_{60}$  et dans l'amélioration du pouvoir polaire de la réaction et par conséquent l'accélération de la réaction étudié.
- ✓ Examiné avec succès la relation entre le gap énergétique  $HOMO_{donneur}-LUMO_{accepteur}$  et la vitesse de réaction DA et par conséquent la vitesse de la conversion lumineuse (une conversion rapide implique un gap faible).

Dans un second temps, nous avons effectué une étude mécanistique de la cinétique de la réaction DA du fullerène impliquée dans une cellule photovoltaïque organique. Notre étude a révélé que :

- ✓ Les cycloaddition du fullerène suivent un mécanisme concerté synchrone. L'encapsulation avec  $Li^+$  n'a aucun effet sur la synchronisé de la réaction.
- ✓ Le  $Li^+ @ C_{60}$  réagissait environ 4942.15 fois que celle du  $C_{60}$ . Ce résultat a été justifié par le fait que l'énergie d'activation pour la réaction du  $C_{60}$  encapsulé  $Li^+ @ C_{60}$  était de 5.6 Kcal/mol inférieure à celle de  $C_{60}$  non encapsulé.
- ✓ Ces résultats concordent bien avec les constatations expérimentales qui disent que le fullerène encapsulé par  $Li^+$  ( $Li^+ @ C_{60}$ ) et fonctionnalis é selon Diels-Alder réagit et transforme la radiation solaire 2400 fois plus rapide que le  $C_{60}$  non encapsulé.

A la fin nous avons mené une Etude de la régiosélectivité [6-6] / [5-6] de la réaction DA du  $C_{60}$  et  $C_{60}$  encapsulé par  $Li^+$  en utilisant le modèle polaire. Nos calculs ont montré que :

## CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

- ✓ La réaction de Diels-Alder entre le C<sub>60</sub> encapsulé et le cyclohexadiène est régiosélective, conduisant à la formation exclusive du cycloadduit [6-6].
- ✓ En cas de la cycloaddition du C<sub>60</sub> non encapsulé, le modèle polaire n'est pas vérifié. Ceci a été justifié par la symétrie importante de cette cycloaddition. De plus cette dernière présente une polarité faible par rapport à la polarité du cycloaddition du C<sub>60</sub> encapsulé.

### *Perspectives*

*Les perspectives sur de tels sujets sont variées. Dans le cadre de notre discipline nous envisageons :*

- *D'étudier théoriquement des phénomènes à l'échelle nanométrique liés à la nanostructure du fullerène impliqués dans plusieurs domaines tel que la médecine, la pharmacie, la biologie ....*
- *De prédire des modèles des dérivés nanométriques du fullerène qui présentent une utilité importante à l'échelle industrielle et économique.*
- *...etc.*

## ملخص

الاهداف المدرجة من هذه الدراسة تكمن في إجراء دراسة نظرية مقارنة لحركية تفاعل Diels-Alder بين Fullerène غير المغلف ( $C_{60}$ ) و Fullerène المغلف ( $Li^+ @ C_{60}$ ) مع 1,3-cyclohexadiène ( $C_6H_8$ ) وقد تم هذا التفاعل في الخلايا الضوئية. تهدف هذه الدراسة إلى تسليط الضوء من خلال التنبؤات الحاسوبية على تأثير تغليف Fullerène بواسطة  $Li^+$  على سرعة تحويل الطاقة الشمسية إلى كهرباء.

وقد أجريت هذه الدراسة باستخدام النظريات الحاسوبية المختلفة في:

1. إجراء دراسة ثابتة باستخدام مؤشرات عامة من DFT conceptuelle في إطار إظهار قوة الجذب الإلكتروني لل Fullerène وإظهار أهمية التغليف بشاردة  $Li^+$  في زيادة هذه الإلكترونوفيلية وبالتالي تسارع هذا التفاعل.
  2. إبراز العلاقة الهامة بين الفارق الطاقي HOMO<sub>donneur</sub>-LUMO<sub>accepteur</sub> وسرعة تفاعل Diels-Alder وبالتالي سرعة تحويل الضوء.
  3. تحقيق دراسة ميكانيكية لحركية تفاعل Diels-Alder من Fullerène في الخلايا الضوئية العضوية. كشفت هذه الدراسة أن هذه التفاعلات تتبع آلية متضافرة متزامنة والتغليف ب  $Li^+$  ليس له أي تأثير على تزامن التفاعل. بالإضافة إلى ذلك، تفاعل  $Li^+ @ C_{60}$  أكبر من  $C_{60}$  بما يقارب 4942.15 مرة.
- كل هذه الحسابات تبرر بشكل جيد النتائج التجريبية التي تظهر أن Fullerène المغلف بواسطة  $Li^+ @ C_{60}$  والذي يعمل وفقًا لـ Diels-Alder يحول الطاقة الضوئية 2400 مرة أسرع من Fullerène غير المغلف.

**الكلمات المفتاحية:** نية Fullerène النانوية؛ الخلايا الضوئية العضوية؛ التغليف؛ تفاعل Diels-Alder؛ DFT المفاهيمية؛ تحويل الطاقة الشمسية.

## Résumé

Le Travail présenté dans ce mémoire a pour but de réaliser une étude théorique comparative de la cinétique de la réaction DA entre le fullerène non encapsulé ( $C_{60}$ ) et le fullerène encapsulé par l'ion  $Li^+$  ( $Li^+ @ C_{60}$ ) avec le 1,3-cyclohexadiène ( $C_6H_8$ ). Cette réaction a été impliquée dans une cellule photovoltaïque. L'enjeu de cette étude est de mettre en évidence par des prédictions computationnelle l'effet de l'encapsulation du fullerène par le  $Li^+$  sur la vitesse de la conversion d'énergie solaire en électricité.

Cette étude a été menée à l'aide de différents calculs computationnels en :

1. Effectuant une étude statique en utilisant les indices globaux de la DFT conceptuelle dans le cadre de montrer le pouvoir électrophile important de la nanostructure du fullerène, également montré l'importance de l'encapsulation par l'ion  $Li^+$  dans l'augmentation de l'électrophilie du  $Li^+ @ C_{60}$  et par conséquent l'accélération de la réaction étudiée.
2. Examinant avec succès la relation entre le gap énergétique HOMO<sub>donneur</sub>-LUMO<sub>accepteur</sub> et la vitesse de réaction DA et par conséquent la vitesse de la conversion lumineuse (une conversion rapide implique un gap faible).
3. Réalisant une étude mécanistique de la cinétique de la réaction DA du fullerène impliquée dans une cellule photovoltaïque organique. Cette étude a révélé que ces réactions suivent un mécanisme concerté synchrone et l'encapsulation avec  $Li^+$  n'a aucun effet sur la synchronicité de la réaction. En outre Le  $Li^+ @ C_{60}$  réagissait environ 4942.15 fois que celle du  $C_{60}$ .

Tous ces calculs computationnels justifient bien les constatations expérimentales qui montrent que le fullerène encapsulé par  $Li^+$  ( $Li^+ @ C_{60}$ ) et fonctionnalisé selon Diels-Alder transforme la radiation solaire 2400 fois plus rapide que le  $C_{60}$  non encapsulé.

**Mots clés :** nanostructure de Fullerène ; cellule photovoltaïque organique ; encapsulation ; fonctionnalisation Diels-Alder ; DFT conceptuelle ; conversion énergétique solaire.

## Abstract

The work presented in this master memory aims to carry out a comparative theoretical study of the kinetics of the DA reaction between unencapsulated fullerene ( $C_{60}$ ) and fullerene encapsulated by  $Li^+$  ( $Li^+ @ C_{60}$ ) with 1,3 cyclohexadiene ( $C_6H_8$ ). This reaction has been involved in a photovoltaic cell. The aim of this study is to highlight by computational predictions the effect of fullerene encapsulation by  $Li^+$  on the rate of the conversion of solar energy into electricity.

This study conducted using various computational calculations in:

1. Conducting a static study using the global indices of the conceptual DFT in the framework of showing the significant electrophilic power of the fullerene nanostructure, also showed the importance of the encapsulation of this nanoparticle by the  $Li^+$  ion in the increased electrophilicity of  $Li^+ @ C_{60}$  and consequently the acceleration of the studied reaction.
2. Successfully examining the relationship between the HOMO<sub>donneur</sub>-LUMO<sub>accepteur</sub> energy gap and the DA reaction rate and consequently the speed of light conversion (a fast conversion implies a weak gap).
3. Realizing a mechanistic study of the kinetics of the DA reaction of fullerene involved in an organic photovoltaic cell. This study revealed that these reactions follow a synchronous concerted mechanism and encapsulation with  $Li^+$  has no effect on the synchronicity of the reaction. In addition,  $Li^+ @ C_{60}$  reacted approximately 4942.15 times faster than that of  $C_{60}$ .

All these computational calculations well justify the experimental findings showing that fullerene encapsulated by  $Li^+$  ( $Li^+ @ C_{60}$ ) and functionalized according to Diels-Alder transforms solar radiation 2400 times faster than unencapsulated  $C_{60}$ .

**Key words:** Fullerene nanostructure; organic photovoltaic cell; encapsulation; Diels-Alder functionalization; conceptual DFT; solar energy conversion.