

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAÏD DE TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire
pour l'obtention du diplôme de Magister
en Chimie Physique
(Option: Chimie Théorique et Modélisation Moléculaire)

Thème :

ETUDE THEORIQUE DE LA REGIOSELECTIVITE
DANS LES REACTIONS DE DIELS-ALDER
INTRAMOLECULAIRES

Présenté par :

M^{lle} MAHI Meriem Awatif

Soutenu publiquement le : 15 /12 /2011 devant le jury d'examen composé de :

Mlle Latifa NEGADI	Professeur	U. A. Belkaïd de Tlemcen	Présidente
Mme Lila BOUKLI-HACÉNE	Professeur	U. A. Belkaïd de Tlemcen	Examinatrice
Mr. Bachir MOSTEFA-KARA	Professeur	U. A. Belkaïd de Tlemcen	Examineur
Mr. Chewki ZIANI-CHERIF	MC	U. A. Belkaïd de Tlemcen	Examineur
Mr. Sidi Mohamed MEKELLECHE	Professeur	U. A. Belkaïd de Tlemcen	Encadreur

A mes très chers parents qui m'ont permis de devenir ce que je suis

A mes chers frères Djafaâr et Anes

A ma très chère sœur Samira

A mes neveux Imad et Abdelkrim

A Fouzia et Rajâa

A mes Amis (es)

A mes collègues de laboratoire

A toute personne qui m'est chère.

◦◦◦ REMERCIEMENTS ◦◦◦

Le travail présenté dans ce mémoire a été dirigé par Monsieur le Professeur Sidi Mohamed MEKELLECHE et a été réalisé au laboratoire de recherche « Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire » rattaché au département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur S.M. MEKELLECHE pour m'avoir guidé durant mon travail avec une disponibilité permanente et m'avoir fait bénéficier de ses connaissances en chimie quantique.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Mademoiselle L. NEGADI, Professeur à l'Université A. Belkaïd de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect à Madame L. BOUKLI-HACÉNE et à Monsieur B. MOSTEFA KARA Professeurs à l'Université A. Belkaïd Tlemcen et à Monsieur C. ZIANI-CHERIF Maître de conférences à l'Université A. Belkaïd de Tlemcen pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner notre travail.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous les collègues de l'équipe « Réactivité et modélisation moléculaire » du laboratoire de recherche « Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire » et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

“Contrary to what is sometimes supposed, the theoretical chemist is not a mathematician, thinking mathematically, but a chemist, thinking chemically.”

C.A. Coulson,
Preface a la 1ere edition de Valence, 1951

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références.....	6
 CHAPITRE I : METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE	
Introduction	7
I.1. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan	8
I.1.1. Approximation du champ moyen de Hartree	8
I.1.2. Méthode de Hartree-Fock	9
I.1.3. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan	10
I.2. Méthodes Post-SCF	11
I.2.1. Méthode d'interaction de configuration (CI)	11
I.2.2. Méthode de Möller-Plesset MP2	12
I.3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	14
I.3.1. Fondements de la théorie DFT	14
I.3.2. Méthode de Kohn et Sham	15
I.3.3. Approximation de la densité locale LDA.....	18
I.3.4. Méthode $X\alpha$	19
I.3.5. Approximation de la densité de spin locale LSDA	19
I.3.6. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	20
I.3.7. Fonctionnelle hybride B3LYP.....	21
I.3.8. Processus SCF de résolution des équations de Kohn et Sham.....	22
I.4. Comparaison des temps de calcul des différentes méthodes	23
I.5. Comparaison des performances des différentes méthodes de calcul	23
I.6. Bases d'orbitales atomiques	24
Références du chapitre I	28
 CHAPITRE II : APPROCHES THEORIQUES DE LA REACTIVITE CHIMIQUE	
Introduction	30
II.1. Surface d'énergie potentielle SEP.....	31
II.1.1. Cinétique chimique.....	31
II.1.2. Surface d'énergie potentielle associée a une réaction chimique.....	34

II.1.3. Théorie de l'état de transition.....	38
II.1.4. Exploration de la surface d'énergie potentielle.....	42
II.2 Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) global.....	49
II.2.1 Introduction.....	49
II.2.2 Définitions.....	50
II.2.3 Enoncé du principe HSAB.....	50
a) Potentiel chimique électronique.....	52
b) Dureté (Hardness) absolue.....	54
c) Mollesse (Softness) absolue.....	56
II.3. Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle...	57
II.3.1. Indices globaux dérivant de la DFT.....	57
a) Potentiel chimique électronique.....	58
b) Dureté globale et mollesse globale.....	58
c) Indice d'électrophilie globale.....	59
d) Indice de nucléophilie globale.....	60
II.3.2. Indices locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle	61
a) Indices de Fukui.....	61
b) Mollesse locale.....	62
c) Electrophilie locale.....	62
d) Nucléophilie locale.....	63
II.3.3. Modèle appliqué aux réactions de Diels-Alder intramoléculaires IMDA.....	63
a) Indices d'électrophilie (ω_F) et de nucléophilie (N_F) des fragments.....	64
b) Prédiction de la direction du flux électronique en utilisant les indices γ_1 et γ_2	65
c) Indice d'électrophilie régionale des fragments ω_Q	67
d) Indice de transférabilité T_ω et T_N	71
Références du chapitre II	72

CHAPITRE III : APPLICATIONS, RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. APPLICATION : Réaction de Diels-Alder Intramoléculaire du (R)-5-(but-3-enyl)	
cyclohexa-1,3-diene.....	74
1. Introduction	74
Résultats et discussions.....	77
1. Réaction #1 : Réaction IMDA en absence de substituant ($R_1=R_2=R_3=H$).....	77
1.1. Géométrie du composé 1.....	77

1.2. Prédiction de la réactivité relative des fragments	78
1.3. Elucidation théorique de la régiosélectivité de la réaction IMDA #1.....	80
1.3.1. Localisation des états de transition	80
1.3.2. Détermination du chemin réactionnel (IRC).....	82
1.3.3. Calcul des énergies d'activation des deux états de transition et de réaction #1...	83
1.4. Prédiction de la polarité de la réaction IMDA #1	84
1.4.1. Calcul du transfert de charge CT.....	84
1.4.2. Prédiction de la direction du flux électronique en utilisant les indices duels γ_1 et γ_2	85
1.4.3 Prédiction de la polarité en utilisant l'indice d'électrophilie régionale des fragments ω_Ω	86
1.4.4. Indices de transférabilité T_ω et T_N	86
1.5. Comparaison entre les deux états de transition TS1-f et TS1-p.....	87
 2. Réaction #2 : Réaction IMDA en présence de substituant ($R_1=H$, $R_2=CO_2Me$, $R_3=TMSO$)...	89
2.1. Géométrie du composé 2.....	89
2.2. Prédiction de la réactivité relative des fragments	90
2.3. Elucidation théorique de la régiosélectivité de la réaction IMDA #2.....	92
2.3.1. Localisation des états de transition	92
2.3.2. Détermination du chemin réactionnel (IRC).....	94
2.3.3. Calcul des énergies d'activation des deux états de transition et de réaction #2...	95
2.4. Prédiction de la polarité de la réaction IMDA #2	96
2.4.1. Calcul du transfert de charge CT.....	96
2.4.2. Prédiction de la direction du flux électronique en utilisant les indices duels γ_1 et γ_2	97
2.4.3 Prédiction de la polarité en utilisant l'indice d'électrophilie régionale des fragments ω_Ω	97
2.4.4. Indices de transférabilité T_ω et T_N	98
2.5. Comparaison entre les deux états de transition TS2-f et TS2-p.....	99
 3. Comparaison entre les deux réactions IMDA #1 et IMDA #2.....	101
 4. Comparaison entre les réactions de Diels-Alder Intramoléculaire (IMD #2) et Intermoléculaire (DA #3).....	103
4.1. Géométrie des réactifs	103
4.2. Localisation des états de transition TS4 et TS5.....	105
4.3. Calcul des énergies d'activation et de réaction DA #3.....	107
4.4. Prédiction de la polarité de la réaction DA intermoléculaire	108
4.5. Comparaison entre les réactions DA #3 et IMDA #2.....	109
 Références du chapitre III	111
 CONCLUSION GENERALE	112

LISTE DES ABREVIATIONS

B3LYP	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
CI	Configuration interaction
CLOA	Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques
CT	Charge Transfer
D	Diène
DA	Diels-Alder
DFT	Density Functional Theory
Dp	Diènophile
F	Fragment (F = D ou Dp)
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian Type Orbital
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IMDA	Intramolecular Diels Alder
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
KS	Kohn et Sham
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MP	Moller-Plesset
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
SCF	Self Consistent Field
SEP	Surface d'Energie Potentielle
STO	Slater Type Orbital
TMSO	Trimethyl siloxy
TS	Transition State
TST	Transition State Theory
ΔH_f	Enthalpie de formation
Bn	Benzyl
NO	Nitroso
PMB	<i>p</i> -methoxybenzyl

Introduction Générale

Le développement de la mécanique quantique a donné lieu à des progrès importants dans le domaine des études des systèmes électroniques (atomes, molécules, ...) et de leur interaction avec le rayonnement. Les lois de la mécanique quantique et la seule connaissance de l'espèce chimique permettent de calculer en principe toute observable physique : c'est le domaine de la chimie quantique. Avec l'arrivée massive des ordinateurs, se sont développées les simulations quantiques, qui permettent aujourd'hui de mieux explorer et de comprendre les propriétés de la matière. Les logiciels de chimie quantique sont basés sur de nombreuses méthodes qui permettent la résolution approchée de l'équation de Schrödinger. Dans la mesure où elles cherchent à n'inclure aucun paramètre empirique ou semi-empirique dans leurs équations, on les désigne par le terme ab initio. Elles contiennent néanmoins certaines hypothèses, et introduisent des approches adaptées, en particulier pour résoudre le problème multiélectronique dans de bonnes conditions de temps de calcul et de taille mémoire. Une des méthodes de base pour le calcul ab initio est la méthode de Hartree-Fock.

Cependant, le défaut major de la méthode de Hartree-Fock qu'elle ne tient pas compte de la corrélacion électronique qui existe entre le mouvement des électrons. Ceci rend cette méthode relativement restreinte dans le calcul quantitative des propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie d'activation, l'énergie de Gibbs de réactions, énergies de dissociation,...

Ces propriétés peuvent être calculées d'une manière efficace par les méthodes Post-SCF en tenant-compte de la corrélacion électronique. Les deux familles importantes de méthodes qui ont été développées sont celles d'interaction de configurations (CI) [1,2], et la théorie des perturbations Möller-Plesset [3] d'ordre n (MPn) et la méthode DFT. Cette dernière présente l'avantage qu'elle est moins coûteuse en temps de calcul et en mémoire vive par rapport aux méthodes CI et MPn.

Les réactions de cycloaddition impliquent la combinaison de deux molécules pour former un nouveau cycle. Elles peuvent être caractérisées en précisant le nombre entre autres [4-7], :

- Les réactions de cycloaddition [2+1].
- Les réactions de cycloaddition [2+2].
- Les réactions de cycloaddition [4+1].
- Les réactions de Diels-Alder ou cycloaddition [4+2].
- Les réactions dipolaires 1,3 ou cycloaddition [3+2].

La réaction de Diels-Alder est le processus au cours duquel un diène conjugué et une molécule comportant une double ou triple liaison, appelé diénophile, réagissent pour former un cycle à six atomes comportant une insaturation, appelé cycloadduit de Diels-Alder. Le bilan de cette réaction péricyclique (passage par un état de transition cyclique) étant la formation de deux liaisons σ et la rupture de deux liaisons π [8–10]. Depuis sa découverte, la réaction de Diels-Alder, constitue une des pierres angulaires de la chimie organique pour la construction de cycles à six membres (Figure 1).

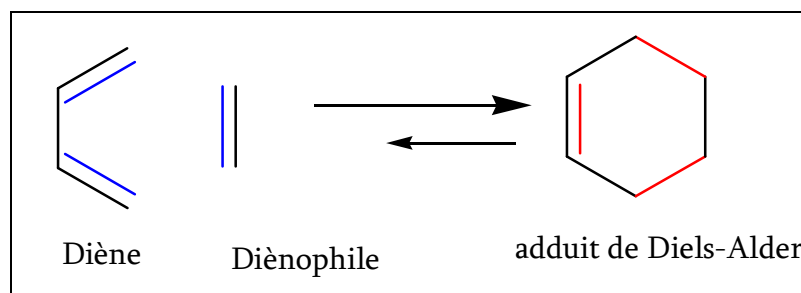


Figure 1 : Réaction de Diels-Alder

Otto Diels et Kurt Alder ont décrit les premiers la réaction de cycloaddition de Diels Alder en 1928 [11], notamment dans le cas de la réaction du furane avec l'anhydride maléique (Figure 2) [12]. Ces travaux et ceux qui en ont découlé leur ont valu le prix Nobel de chimie en 1950 [13]. Comme cas particulier de cycloaddition thermique du type [4+2], la réaction de Diels-Alder est permise par les règles de Woodward-Hoffmann [14]. Le fait qu'elle permette la formation de deux nouvelles liaisons comprises au sein d'un cycle en une étape réactionnelle est la raison de son immense succès synthétique.

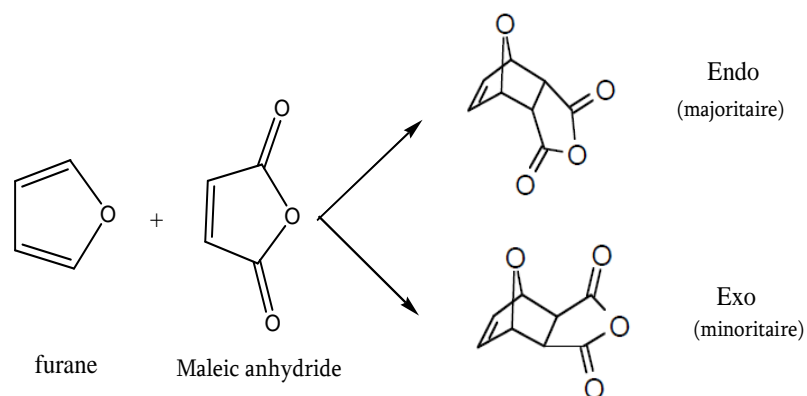


Figure 2 : Réaction de Diels-Alder du furane avec l'anhydride maléique

Lorsque le Diène et le Diénophile sont attachés via une chaîne, la cycloaddition [4+2] est dite réaction de Diels-Alder intramolécule (IMDA), cette réaction n'a été signalée qu'à partir des années 60 [15].

Les réactions IMDA se sont révélées très utiles dans la synthèse de plusieurs composés polycycliques [16]. Ces réactions peuvent être utilisées comme outil puissant dans la synthèse organique [17], et dans la construction de divers produits d'intérêt biologique, pharmacologique et industriel. Elles sont également utilisées comme une étape dans la synthèse totale de produits naturels [18].

La première utilisation de la réaction IMDA dans la synthèse d'un produit naturel était en 1963 par la préparation du γ -apopicropodophyllin (1) [19]. Le phenyl cinnamyl propiolate (2) est préparé via une estérification d'un alcool E-cinnamyl et l'acide chloridrique et lorsqu'il est soumis à des conditions vigoureuses il va produire le γ -apopicropodophyllin à travers une cyclisation intramolécule (figure 3).

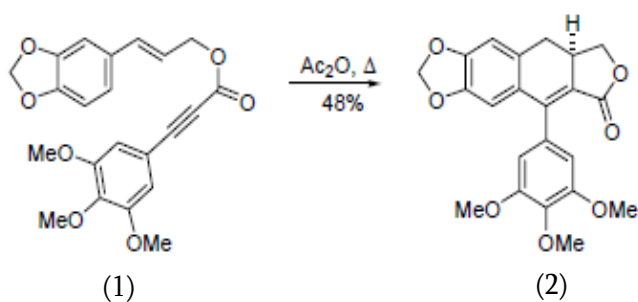


Figure 3 : synthèse du γ -apopicropodophyllin

Selon la position d'attachement du diène **D** avec le diénoophile **Dp**, deux modes de cyclisation peuvent se présenter; si le diène et le diénoophile sont attachés en C1-C6 et C2-C3, la réaction conduit au composé fusionné. Le produit ponté provient d'une cyclisation entre un diène et un diénoophile attachés en C1-C3 et C2-C6.



Figure 4 : modes de cyclisation d'une réaction IMDA

Les avantages synthétiques de l'utilisation d'une réaction de Diels-Alder intramoléculaire proviennent du fait que plusieurs demandes électroniques et stériques, des chimiosélectivités et des régiosélectivités des produits peuvent être modifiées adéquatement en utilisant un système d'attachement intramoléculaire. La pré-organisation et l'orientation du diène et diénoophile diminuent les besoins entropiques relatifs à des réactions intermoléculaires qui permettent aux réactions intramoléculaires d'avancer aisément. De plus, en introduisant un stéréocentre à la chaîne du système triénique, des diastéréoisomères peuvent être réalisés. Ces avantages permettent aux réactions IMDA d'être utilisées extensivement dans plusieurs applications [20,21,22,23-27].

Dans ce travail, on se propose d'élucider théoriquement les régiosélectivités observées expérimentalement [28] dans la réaction IMDA du (R)-5-(but-3-enyl) cyclohexa-1,3-diene (schéma 1):

- i) En absence de substituants $R_1=R_2=R_3=H$
- ii) En présence de substituants $R_1=H$, $R_2=CO_2Me$, $R_3=OTMS$

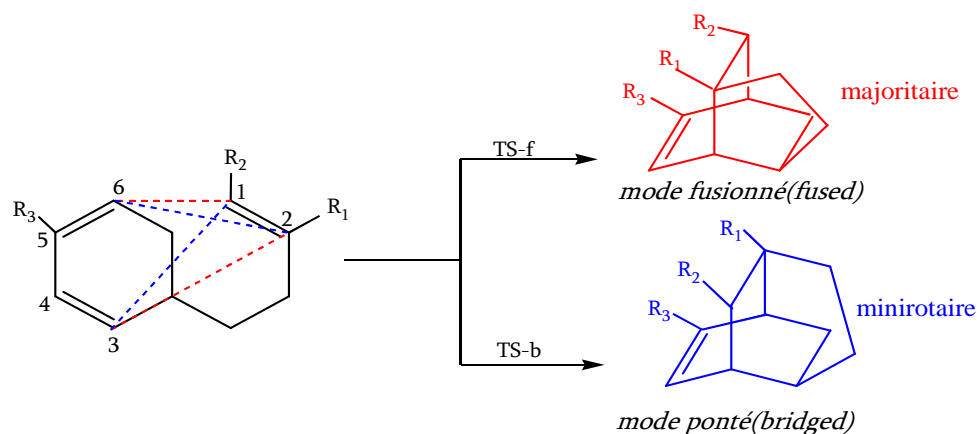


Schéma 1 : Réaction IMDA du (R)-5-(but-3-enyl) cyclohexa-1,3-diene

Pour mener notre étude, nous avons utilisé la méthode B3LYP [29] qui est l'une des méthodes les plus réussites de la chimie quantique. Le choix de cette méthode se trouve justifié par le fait qu'elle tient compte de la corrélation électronique, d'une part, et par le fait qu'elle est moins coûteuse en temps de calcul en comparant avec les autres méthodes de corrélation comme CI (*Configuration Interaction*) ou MP2 (*Möller-Plesset d'ordre 2*).

Le manuscrit de ce mémoire est présenté en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la présentation des méthodes de la chimie quantique (méthode SCF de Hartree-Fock-Roothaan, méthodes post SCF de type CI et MP2, méthodes DFT). Une description des bases d'orbitales atomiques est présentée dans le même chapitre.
- Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les différentes théories utilisées pour l'étude de la réactivité, à savoir, la théorie de l'état de transition TST [30] et la théorie de la DFT conceptuelle [31].
- Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les principaux résultats obtenus sur la prédiction théorique de la régiosélectivité pour l'application effectuée.

Les conclusions principales de ce travail sont données à la fin du manuscrit.

Références :

- [1] I. Shavitt, « *Methods of Electronic Structure Theory* », H. F. Shaefer, Ed., Plenum Press, New- York, 1977, 189.
- [2] A. Jugl, « *Chimie Quantique Structurale et Eléments de Spectroscopie Théorique* », 1978.
- [3] C. Moller et M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, 46, 618.
- [4] S. Ma, *Chem. Rev.* 2005, 105, 2829.
- [5] E. Lee-Ruff and G. Mladenova, *Chem. Rev.* 2003, 103, 1449.
- [6] M. Nakamura, H. Isobe, and E. Nakamura, *Chem. Rev.* 2003, 103, 1295.
- [7] S. E. Denmark and A. Thorarensen, *Chem. Rev.* 1996, 96, 137.
- [8] Sauer, *J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1966, 5, 211.
- [9] Sauer, *J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1967, 6, 16.
- [10] Sauer, J.; Sustmann, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1980, 19, 779.
- [11] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* 1928, 98, 468.
- [12] O. Diels, K. Alder, *Ber.* 1929, 62, 54.
- [13] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1950/index.html
- [14] Hoffmann, R.; Woodward, R. B. *Acc. Chem. Res.* 1968, 1, 17-22.
- [15] (a) Cram, D.J.; Knox, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 2209.
(b) Waasserman, H.H.; Douxaux, A.R. *Ibid.* 1962, 84, 4611.
(c) McBee, E. T.; Stoffer, J. O.; Braendin, H. P. *Ibid.* 1962, 84, 4540.
(d) Bilovic, D.; Strojanc, Z.; Hahn, V. *Tetrahedron Lett.* 1964, 2071.
(e) House, H. O.; Cronin, T. J. *Org. Chem.* 1965, 30, 1061.
(f) Klemm, L.H.; Lee, D.H.; Gopinath, K. W.; Klopfenstein, C.E. *Ibid.* 1966, 31, 2376.
- [16] W. Oppolzer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 10, 1977; G. Brieger et J. N. Bennett, *Chem. Rev.* 80, 63, 1980; E. Ciganek, *Org. React.* 32, 1, 1984; D. F. Taber, *Intramolecular Diels Alder and Alder Ene Reactions*. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [17] (a) Ciganek, E. *Org. React.* 1984, 19, 1-374.
(b) Carruthers, W. *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon Press: Oxford, U.K., 1990; pp 140-208.
(c) Fallis, A. G. *Acc. Chem. Res.* 1999, 32, 464-474.
- [18] (a) M. Juhl and D. Tanner, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 2983.
(b) K. Takao, R. Munakata and K. Tadano, *Chem. Rev.* 2005, 105, 4779
- [19] Klemm, L. H.; Gopinath, K. W. *Tetrahedron Lett.* 1963, 1243-1245.
- [20] Bear, B. R.; Sparks, S. M.; Shea, K. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2001, 40, 820-849.
- [21] *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*; Kobayashi, S.; Jorgensen, K. A., Eds.; Wiley- VCH: Weinheim, 2002.
- [22] Brocksom, T. J.; Nakamura, J.; Ferreira, M. L.; Brocksom, U. *J. Braz. Chem. Soc.* 2001, 12, 597-622.
- [23] Brieger, G.; Bennett, J. N. *Chem. Rev.* 1980, 80, 63-97.
- [24] Fallis, A. G. *Can. J. Chem.* 1984, 62, 183-234.
- [25] Ciganek, E. *Org. React. (N.Y.)* 1984, 32, 1-374.
- [26] Craig, D. *Chem. Soc. Rev.* 1987, 16, 187-238.
- [27] Roush, W. R. *Advances in Cycloaddition* 1990, 2, 91-146.
- [28] K. Takasu, S. Mizutami, M. Ihara, *J. Org. Chem.* 2002, 67, 2881.
- [29] (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648.
(b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 785.
- [30] (a) H. Eyring, M. Polanyi, *Z. Phys, Chem*, 1931, 12, 279;
(b) H. Eyring, *J. Chem. Phys.* 1935, 3, 107.
- [31] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 734.

Chapitre I

Méthodes de la Chimie Quantique

Introduction :

L'état d'un système à N noyaux et n électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde ψ satisfaisant l'équation de Schrödinger non relativiste, indépendante du temps [1].

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

ψ : sont les fonctions propres de H

E : sont les valeurs propres de H

L'hamiltonien H total d'une molécule comportant N noyaux et n électrons, est défini par la somme de cinq termes (terme cinétique des électrons, terme cinétique des noyaux, terme de répulsions électrons-électrons, terme de répulsions noyaux-noyaux et terme d'attractions électrons-noyaux).

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

Born et Oppenheimer [2] ont proposé l'approximation des noyaux fixes qui consiste à séparer l'hamiltonien électronique de l'hamiltonien nucléaire. Dans le cadre de cette approximation (et en se plaçant dans le cadre non relativiste), l'hamiltonien H peut se réduire à la forme suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3)$$

La résolution exacte de l'équation (1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly-électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée.

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont multiples. On peut citer entre autres :

- Structures et énergies moléculaires
- Energies et structures des états de transition
- Fréquences de vibration, Spectres IR et Raman
- Propriétés thermochimiques
- Energies de liaison
- Chemins réactionnels
- Orbitales moléculaires
- Charges atomiques
- Moments multipolaires
- Déplacements chimiques RMN et susceptibilités magnétiques
- Affinités électroniques et potentiels d'ionisation
- Polarisabilités et hyperpolarisabilités
- Potentiels électrostatiques et densités électroniques
- etc.

I.1. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan

I.1.1. Approximation du champ moyen de Hartree

L'approximation du champ moyen, proposée par Hartree [3] en 1927, consiste à remplacer l'interaction d'un électron avec les autres électrons par l'interaction de celui-ci avec un champ moyen créé par la totalité des autres électrons ; ce qui permet de remplacer le potentiel biélectronique $\sum_j e^2/r_{ij}$ qui exprime la répulsion instantanée entre l'électron i et les autres électrons $j \neq i$ par un potentiel monoélectronique moyen de l'électron i de la forme $U(i)$. Par conséquent et en se basant sur le théorème des électrons indépendants, nous pouvons écrire la fonction d'onde totale comme le produit de fonctions d'onde mono-électroniques:

$$\Psi = \Psi_1(1) \cdot \Psi_2(2) \cdot \Psi_3(3) \dots \Psi_n(n) \quad (4)$$

Energie de Hartree :

$$E(1,2,\dots, n) = \sum_{i=1}^n H_{ii}^c + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n J_{ij} \quad (5)$$

avec :

$$H_{ii}^c = \int \psi_i(i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{K=1}^N \frac{Z_K e^2}{r_{iK}} \right] \psi_i(i) d\tau_i \quad (6)$$

H_{ii}^c : intégrale monoélectronique du cœur.

et

$$J_{ij} = \int \int \psi_i(i) \psi_i(i) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_j(j) \psi_j(j) d\tau_i d\tau_j \quad (7)$$

J_{ij} : intégrale biélectronique coulombienne.**1.1.2. Méthode de Hartree-Fock**

La fonction d'onde polyélectronique de Hartree (Eq. 4) ne vérifie ni le principe d'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli. Pour tenir-compte de ces deux principes, Fock [4] a proposé d'écrire la fonction d'onde totale Ψ sous forme d'un déterminant, appelée déterminant de Slater [5], dont la forme abrégée pour un système à couches fermées $n=2m$ est:

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{(n!)^{1/2}} \left| \Phi_1(1) \overline{\Phi}_1(2) \dots \Phi_m(2m-1) \overline{\Phi}_m(2m) \right| \quad (8)$$

avec :

$$\Phi_1(1) = \Phi_1(1)\alpha(1) \quad (9)$$

$$\overline{\Phi}_1(2) = \Phi_1(2)\beta(2) \quad (10)$$

Φ est une orbitale moléculaire monoélectronique. α et β sont les fonctions de spin.

Energie de Hartree-Fock :

$$E(1,2,\dots,n) = 2 \sum_{i=1}^m H_{ii}^c + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (11)$$

La différence entre l'énergie de Hartree et l'énergie de Fock concerne le terme K_{ij} avec :

$$K_{ij} = \int \int \psi_i(i) \psi_j(j) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_i(j) \psi_j(i) d\tau_i d\tau_j \quad (12)$$

K_{ij} : intégrale biélectronique d'échange.

1.1.3. Méthode de Hartree-Fock-Roothan

Les expressions analytiques des orbitales moléculaires Φ_i n'ont pas été définies dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock. C'est Roothaan [6] qui a utilisé la technique OM-CLOA pour construire les OM. Cette méthode consiste à exprimer l'orbitale moléculaire Φ_i par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques ϕ_μ :

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{i\mu} \phi_\mu \quad (13)$$

$C_{i\mu}$ sont les coefficients à faire varier. N étant le nombre d'OA combinées.

Les meilleurs coefficients sont ceux qui minimisent l'énergie. En procédant par la méthode des variations et après certaines manipulations algébriques, on aboutit aux équations de Roothaan définies par le système séculaire suivant [6]:

$$\sum_{r=1}^N C_{kr} (F_{rs} - \varepsilon_k S_{rs}) = 0 \quad s = 1, 2, \dots, N \quad (14)$$

avec:

$$\begin{cases} F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n P_{pq} \{ 2 \langle rs | pq \rangle - \langle rq | ps \rangle \} \\ S_{rs} = \langle \phi_r | \phi_s \rangle \\ h_{rs}^c = \int \phi_r^*(i) h^c \phi_s(i) d\tau_i \end{cases} \quad (15)$$

Où r, s, p et q symbolisent les OA. P_{pq} est l'élément de la matrice densité. Les termes $\langle rs | pq \rangle$ et $\langle rq | ps \rangle$ représentent les intégrales bioélectroniques coulombiennes et d'échange respectivement. S_{rs} est une intégrale de recouvrement.

I.2. Méthodes Post-SCF

La méthode Hartree-Fock-Roothaan présente l'inconvénient majeur de ne pas tenir compte de la **corrélacion électronique** qui existe entre le mouvement des électrons. Ceci rend cette méthode relativement restreinte dans le calcul quantitative des propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie d'activation, l'énergie de Gibbs de réactions, énergies de dissociation,...

Ces propriétés peuvent être calculées d'une manière efficace par les méthodes Post-SCF en tenant-compte de la corrélacion électronique. Les deux familles importantes de méthodes qui ont été développées sont celles d'interaction de configurations (CI) et la théorie des perturbations Möller-Plesset d'ordre n (MPn) et les méthodes DFT.

1.2.1. Méthode d'interaction de configuration (CI)

La méthode CI [7,8], utilise une combinaison linéaire de déterminants de Slater pour décrire l'état fondamental. Cette combinaison représente les différentes excitations de un ou plusieurs électrons des orbitales moléculaires occupées vers les orbitales moléculaires vides.

$$\Psi = \sum_k^A C_k \Phi_k \quad (16)$$

Où les déterminants Φ_k , $k = 1, 2, 3, \dots$, décrivent respectivement l'état fondamental et les états mono, bi et triexcités, ..., etc. A est le nombre de configurations prises en considération. Pour obtenir un résultat satisfaisant, il est nécessaire d'avoir une combinaison très étendue des déterminants. Une valeur exacte de l'énergie demandera, à priori, une infinité de déterminants.

Remarque :

L'état correspondant à $k = 0$ ou état fondamental dans les méthodes CI, représente en fait le niveau HF. L'énergie du système et les coefficients sont obtenus par la méthode vibrationnelle.

$$\sum_k^A C_k (H_{kl} - eS_{kl}) = 0 \quad (17)$$

1.2.2. Méthode de Möller-Plesset d'ordre 2 (MP2)

Cette approche, proposée par Möller-Plesset [9], tient compte de la corrélation électronique en utilisant la théorie des perturbations. L'hamiltonien polyélectronique s'écrit :

$$H = H^0 + \lambda V \quad (18)$$

H^0 , représente l'hamiltonien d'ordre zéro, pris comme une somme d'opérateurs monoélectroniques de Fock :

$$H^0 = \sum_i F(i) = \sum_i \left\{ h^c(i) + \sum_j [J_j(i) - K_j(i)] \right\} \quad (19)$$

λV est la perturbation (λ est un paramètre qui varie entre 0 et 1) définie par :

$$\lambda V = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_j [J_j(i) - K_j(i)] \quad (20)$$

La fonction d'onde et l'énergie du n^{ème} état du système ont la forme :

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \quad (21)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 + \dots \quad (22)$$

Où E_0^1 , E_0^2 et E_0^3 sont respectivement les corrections énergétiques au premier, second et troisième ordre. La correction énergétique d'ordre n s'obtient en appliquant la méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger. Celle d'ordre 1 et qui correspond à l'énergie Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{HF} = E_0^0 + E_0^1 \quad (23)$$

L'énergie de corrélation est donnée par la somme des corrections énergétiques d'ordre supérieur à un. Celle du deuxième ordre est définie par [10] :

$$E_n^2 = \frac{1}{4} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \frac{\langle rs/tu \rangle^2}{e_r + e_s + e_t + e_u}$$

$$E_{MP2} = E_n^{HF} + E_n^2 \quad (24)$$

$$\Rightarrow E_{MP2} = \sum_k e_k - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{1}{4} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \frac{\langle rs/tu \rangle^2}{e_r + e_s + e_t + e_u}$$

$$\begin{aligned} \langle rs / tu \rangle = & \iint \phi_r(1) \phi_s(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_t(1) \phi_u(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ \text{Où :} & \\ & - \iint \phi_r(1) \phi_s(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_u(1) \phi_t(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (25)$$

De la même manière, on obtient les autres ordres de perturbation.

La fonction d'onde électronique de n électrons dépend de $3n$ coordonnées d'espace et de n coordonnées de spin. L'opérateur hamiltonien est constitué de termes mono et biélectroniques, par conséquent, l'énergie moléculaire est développée en termes d'intégrales introduisant 6 coordonnées d'espace. En d'autres termes, la fonction d'onde électronique devient de plus en plus complexe avec l'augmentation du nombre d'électrons, ceci a inspiré la recherche de fonctions qui mettent en jeu moins de variables que la fonction d'onde.

Remarque :

Dans les méthodes décrites précédemment (HF, CI et MP2), un système à n électrons est décrit par une fonction d'onde qui dépend de $4n$ variables ($3n$ variables d'espace et n variables de spin). De plus, ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul et en mémoire CPU, en particulier pour des systèmes de grandes tailles. L'idée fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de réduire le nombre de variables en remplaçant la fonction d'onde par une fonctionnelle qui est 'la densité électronique' $\rho(x,y,z)$ qui ne dépend de 3 variables seulement.

I.3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

I.3.1. Fondement de la théorie DFT :

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas (1927), Fermi (1927, 1928) et Dirac (1930) sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissants. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de relier la densité électronique à l'énergie [11]. Cependant, la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [12] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

- **1^{er} théorème de Hohenberg et Kohn :**

Enoncé : « *L'énergie moléculaire, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont déterminées à partir de la densité électroniques de l'état fondamental $\rho_0(x,y,z)$* ». [12]

Rappelons l'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système polyélectronique :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i,j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^n v(r_i) \quad (26)$$

avec

$$v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (27)$$

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

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

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

$$\int \rho_0(r) dr = n \quad (28)$$

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

$$E_0 [\rho_0] = V_{ne} [\rho_0] + T [\rho_0] + V_{ee} [\rho_0] \quad (29)$$

avec :

$$V_{ne} [\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (30)$$

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

$$E_0 [\rho] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F [\rho_0] \quad (31)$$

avec :

$$F [\rho_0] = T [\rho_0] + V_{ee} [\rho_0] \quad (32)$$

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

- **2^{ème} théorème de Hohenberg et Kohn :**

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

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (33)$$

Ce théorème est l'équivalent du principe variationnel.

1.3.2 Méthode de Kohn et Sham :

Le théorème de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie E_0 à partir de ρ_0 , ni comment déterminer ρ_0 sans déterminer, au préalable, la fonction d'onde. C'est Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver E_0 à partir de ρ_0 [13]. Ils ont considéré un système fictif de référence, noté s , constitué par les n électrons non interagissants :

Le système de référence est choisi de telle façon à avoir :

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (34)$$

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

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-1/2\nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{\text{KS}} \quad (35)$$

avec :

$$h_i^{\text{KS}} = -1/2\nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \quad (36)$$

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

$$h_i^{\text{KS}} \theta_i^{\text{KS}} = \varepsilon_i^{\text{KS}} \theta_i^{\text{KS}} \quad (37)$$

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

- **Terme d'échange-corrélation**

Soit ΔT la différence de l'énergie cinétique entre le système réel (électrons interagissants) et le système fictif (électrons non-interagissants)

$$\Delta T = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (38)$$

donc :

$$\Delta V = V_{ee}[\rho] - 1/2 \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (39)$$

Δv est la différence entre la vraie répulsion électron-électron et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charge ponctuelle. L'énergie s'écrit alors :

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\rho] + 1/2 \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (40)$$

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

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (41)$$

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (42)$$

Le problème majeur pour les calculs DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie échange- corrélation E_{xc} .

Les orbitales de KS permettent de calculer la densité électronique ρ_0 à l'aide de la formule suivante :

$$\rho_0 = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (43)$$

Les orbitales de KS permettent également de calculer le terme cinétique du système de référence T_s . De cette manière, l'énergie E_0 peut s'écrire :

$$E_0 = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1 - 1/2 \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (44)$$

L'équation aux valeurs propres correspondante est de la forme :

$$\left[-1/2 \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (45)$$

Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est défini comme la dérivée de l'énergie échange-corrélation E_{xc} par rapport à la densité électronique :

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (46)$$

Il existe plusieurs approximations de ce potentiel d'échange-corrélation.

1.3.3 Approximation de la densité locale LDA :

Hohenberg et Kohn ont montré que si ρ varie extrêmement lentement avec la position, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho_s]$ peut s'écrire comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (47)$$

ε_{xc} : étant l'énergie d'échange-corrélation par électron. Cette quantité est exprimée comme la somme des deux contributions :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (48)$$

avec :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (49)$$

donc :

$$E_x^{LDA} = \int \rho \varepsilon_x dr = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [\rho(r)]^{4/3} dr \quad (50)$$

Le terme de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ est exprimé par la formule de Vosko, Wilk, et Nusair (VWN) [14]. Cette formule assez compliquée est donnée dans la référence [15, page 183].

- **Fonctionnelles E_x et E_c**

La fonctionnelle E_{xc} peut s'écrire comme la somme de deux fonctionnelles d'échange E_x et de corrélation E_c :

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (51)$$

E_x est défini par la même formule utilisée pour l'énergie d'échange dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock en remplaçant les orbitales de Hartree Fock par les orbitales de Kohn et Sham.

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_i^{\text{KS}}(1) \theta_j^{\text{KS}}(2) | 1/r_{12} | \theta_j^{\text{KS}}(1) \theta_i^{\text{KS}}(2) \rangle \quad (52)$$

L'énergie de corrélation est calculée comme la différence entre E_{xc} et E_c .

$$E_c = E_{xc} - E_x \quad (53)$$

1.3.4 Méthode $X\alpha$:

Dans cette méthode, développée par Slater en 1951 [16], E_{xc} est exprimée par la seule contribution de l'échange. Cette méthode néglige donc la contribution de la corrélation.

$$E_{xc} \approx E_x^{X\alpha} = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \alpha \int [\rho(r)]^{4/3} dr \quad (54)$$

α est un paramètre ajustable, compris entre 2/3 et 1.

1.3.5 Approximation de la densité de spin locale LSDA :

Pour les molécules à couches ouvertes et les géométries des molécules près de leur état de dissociation, l'approximation LSDA donne des résultats meilleurs que l'approximation LDA. Dans LDA, les électrons ayant des spins opposés ont les mêmes orbitales KS spatiales. En revanche, LSDA distingue entre les orbitales des électrons de spins opposés ($\theta_{i\alpha}^{\text{KS}}$ pour les e⁻ de spin α et $\theta_{i\beta}^{\text{KS}}$ pour les e⁻ de spin β). Par conséquent, on aura :

$$E_{xc} = E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (55)$$

C'est l'équivalent de la méthode UHF (Unrestricted Hartree-Fock) pour les chaînes ouvertes.

1.3.6. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Les approximations LDA et LSDA sont basées sur le modèle du gaz électronique uniforme dans lequel la densité électronique ρ varie très lentement avec la position. La correction de cette approximation, plus au moins grossière, nécessite l'inclusion des gradients des densités des spin ρ^α et ρ^β . L'énergie d'échange-corrélation, dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized -gradient approximation), s'écrit alors:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad (56)$$

où f est une fonction des densités de spin et de leurs gradients.

E_{xc}^{GGA} est divisée en deux contributions : échange et corrélation

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (57)$$

Terme d'échange :

En 1988, Becke [17] a utilisé le terme d'échange pour apporter une correction de l'approximation LSDA :

$$E_x^{B88} = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b \chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} dr \quad (58)$$

avec :

$$\chi_\sigma = |\nabla\rho^\sigma| / (\rho^\sigma)^{4/3}$$

$$\sinh^{-1} x = \ln[x + (x^2 + 1)^{1/2}] \quad (59)$$

et

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] dr \quad (60)$$

Terme de corrélation:

La fonctionnelle de l'énergie de corrélation $E_c[\rho]$, corrigée à l'aide de l'approximation GGA, est exprimée à l'aide de la formule de Lee-Yang-Parr [18] :

$$E_c^{\text{GGA}} = E_c^{\text{LYP}} \quad (61)$$

Cette formule assez compliquée est donnée également dans Réf. [15, page 185].

Remarque :

Il est fort intéressant de noter que n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une méthode peut être combinée avec n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une autre méthode. Par exemple, la notation BLYP/6-31G* indique qu'il s'agit d'un calcul DFT avec la fonctionnelle d'échange de Becke 1988 et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr, avec les orbitales de Kohn et Sham (KS) développées sur une base gaussienne de type 6-31G*.

1.3.7 Fonctionnelle hybride B3LYP :

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

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{\text{LSDA}} + a_0 E_x^{\text{exact}} + a_x E_x^{\text{B88}} + (1 - a_c) E_c^{\text{VWN}} + a_c E_c^{\text{LYP}} \quad (62)$$

E_x^{exact} est donnée par l'équation (52).

Les valeurs des 3 paramètres d'ajustement sont [19]:

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

I.3.8. Processus SCF de résolution des équations de Kohn et Sham :

Étape 1 : La densité initiale est prise usuellement comme la superposition de densités électronique des atomes individuels pour une géométrie bien choisie. Cette densité initiale permet d'obtenir le terme d'échange-corrélation et résoudre les équations de Kohn et Sham (eq. 45). On note que les orbitales moléculaires de Kohn et Sham θ_i^{KS} sont généralement exprimées à l'aide d'orbitales atomiques χ_r :

$$\theta_i^{\text{KS}} = \sum_{r=1}^b C_{ri} \chi_r \quad (63)$$

En procédant par la méthode de variation, on obtient un système séculaire qui ressemble à celui de Roothaan.

$$\sum_{s=1}^b C_{si} \left(h_{rs}^{\text{KS}} - \varepsilon_i^{\text{KS}} S_{rs} \right) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (64)$$

Étape 2 : Les orbitales KS obtenues dans l'étape 1 sont utilisées pour calculer la nouvelle densité ρ donnée par la formule (43).

Les itérations (étapes 1 et 2) seront répétées jusqu'à atteindre la convergence, c'est-à-dire jusqu'à l'obtention d'un champ auto-cohérent (Self-Consistent Field).

En conclusion, on peut dire que le succès des méthodes de la DFT se justifie par le fait que ces méthodes permettent souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision comparable à celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock comme CI ou MP2. D'autre part, les méthodes DFT combinées avec des méthodes de niveaux inférieurs commencent à être utilisées pour des systèmes de grandes tailles et pour les molécules biologiques. C'est le cas de la méthode ONIOM [20-25]. Par exemple, dans un calcul de type ONIOM (B3LYP/6-31G(d,p):AM1:AMBER), trois méthodes AMBER, AM1 et B3LYP sont combinées lors du traitement de la molécule.

I. 4. Comparaison des temps de calcul des différentes méthodes :

Dans le tableau ci-dessus, nous avons présenté une comparaison des temps de calcul relatifs pour 3 systèmes :

- Camphre $C_{10}H_{16}O$
- Morphine $C_{17}H_{19}NO_2$
- Triacetyldimincine $C_{36}H_{25}NO_{12}$.

Les calculs ont été effectués avec différentes méthodes et différentes bases d'OA en utilisant le programme SPARTAN 04 [26].

<i>Méthode/base d'OA</i>	<u>Camphre</u>		<u>Morphine</u>		<u>Triacetyldimincine</u>	
	Single point	Optimisation de la géométrie	Single point	Optimisation de la géométrie	Single point	Optimisation de la géométrie
HF/3-21G	1*	5	1*	12	1*	40
HF/6-31G*	7	30	8	110	7	360
HF/6-311+G**	42	180	-	-	-	-
B3LYP/6-31G*	13	65	12	160	10	400
B3LYP/6-311+G**	85	370	76	-	-	-
MP2/6-31G*	27	270	80	2000	320	-
MP2/6-311+G**	260	-	650	-	-	-

* *Le calcul single point HF/3-21G est pris comme référence pour les calculs de niveaux supérieurs.*

I.5 Comparaison des performances des différentes méthodes de calcul:

Afin de mettre en évidence la performance des méthodes de chimie quantique (semi-empirique, Hartree-Fock, DFT, MP2) et la mécanique moléculaire, nous présentons une comparaison entre ces différentes méthodes en se référant à « *A Guide to Molecular*

Mechanics and Quantum Chemical Comparisons » du manuel du programme Spartan PC Pro. [26].

<i>méthodes</i> <i>Types de calculs</i>	<i>Mécanique moléculaire</i>	<i>semi-empirique</i>	<i>Hartree-Fock</i>	<i>DFT</i>	<i>MP2</i>
<i>Géométries des composés organiques</i>	Bonne avec précautions	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne
<i>Géométries des complexes de métaux de transition</i>	-	Bonne	Mauvaise	Bonne	Mauvaise
<i>Géométries de l'état de transition</i>	-	Bonne avec précautions	Bonne	Bonne	Bonne
<i>conformation</i>	Bonne	Mauvaise	Bonne	Bonne	Bonne
<i>thermochimie (générale)</i>	-	Mauvaise	Bonne	Bonne	Bonne
<i>thermochimie (isodesmique)</i>	-	Mauvaise	Bonne	Mauvaise	Bonne
<i>Coût</i>	Faible -----> Elevé				

I.6. Bases d'orbitales atomiques :

Les éléments de la matrice de Fock sont des fonctions de variables C_{kr} . C'est pourquoi la solution des équations de Roothaan (Eqs. (14-15)) implique une procédure itérative pour laquelle il faut définir les coefficients C_{kr} de départ.

La première étape qui précède le déclenchement de ce processus consiste à calculer toutes les intégrales moléculaires mono et biélectroniques sur une base d'orbitales atomiques (OA). Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant.

Le premier type de bases sont les orbitales de type Slater STO [27] qui sont les meilleures OA analytiques définies par:

$$\Psi_{nlm} = N_n r^{n*-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (65)$$

où N_n est le facteur de normalisation et ζ est l'exponentielle orbitale (exposant de Slater, déterminant la taille de l'orbitale.), $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques.

Les fonctions de types Slater (STOs) présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires *ab initio*. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO.

Les programmes *ab initio* de chimie quantique (Gaussian par exemple), utilisent le second type de bases, fonctions gaussiennes (GTOs) proposées par Boys [28].

$$g(\alpha, \vec{r}) = N x^n y^l z^m \exp(-\alpha r^2) \quad (66)$$

Dans cette équation, α est une constante déterminant la taille de la fonction, N constante de normalisation et n, l, m sont des nombres simulant les nombres quantiques. La somme $(n+l+m)$ définit le type de l'orbitale atomique.

$n+l+m= 0$ (OA de type s)

$n+l+m= 1$ (OA de type p)

$n+l+m= 2$ (OA de type d)

Les fonctions gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs *ab initio* [29]. Cela peut être justifié par le fait que « *Le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée au point C* ». Cette propriété mathématique permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques.

En pratique les orbitales atomiques OA de Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs OA gaussiennes (GTO).

La plus simple est la base STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Dans la base minimale **STO-3G**, le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type Slater.

Si cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ($r \rightarrow \infty$), la description du comportement de la fonction d'onde exacte au voisinage du noyau ($r \rightarrow 0$) est assez mauvaise. Pour cette raison, plusieurs bases gaussiennes étendues ont été élaborées. Ces dernières diffèrent par le nombre des fonctions contractées et les coefficients de contraction. On appelle une fonction gaussienne contractée (**CGTO**) une combinaison linéaire de gaussiennes primitives (PGTOs) :

$$G^{\text{CGTO}} = \sum_{\lambda=1}^k d_{\lambda} g_{\lambda}^{\text{PGTO}} \quad (67)$$

d_{λ} étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive g_{λ} . k est le degré de contraction.

La base **3-21G** est une *Split Valence-Double Zeta* (SV-DZ), où chaque orbitale atomique des couches internes est décrite par une contraction de 3 gaussiennes primitives. Les orbitales de la couche de valence sont réparties en deux groupes : les orbitales proches du noyau sont décrites par une contraction de 2 primitives, et les orbitales éloignées par une seule gaussienne primitive.

La base **6-311G** est une *Split Valence-Triple Zeta* (SV-TZ) dans laquelle les orbitales de cœur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 primitives respectivement.

L'utilisation des bases de fonctions provenant d'un calcul atomique dans le traitement des molécules reste insatisfaisante, même si les exposants sont réoptimisés. En effet, il faut tenir compte du fait que dans la molécule, les atomes subissent une déformation du nuage électronique, et des distorsions dues à l'environnement. Ce phénomène peut être pris en compte par l'introduction de fonctions supplémentaires dans la base atomique, dites de **polarisation**. L'ajout de ces fonctions est très utile dans le but d'avoir une bonne description des grandeurs telles que l'énergie de dissociation, les

moments dipolaires et multipolaires,...etc. Ces fonctions nous permettent d'augmenter la flexibilité de la base en tenant compte de la déformation des orbitales de valence lors de la déformation de la molécule. Ces orbitales sont de type p, d pour l'hydrogène ; d, f et g pour les atomes de la 2^{ème} et 3^{ème} période, ..., etc. Les orbitales de polarisation, qui sont des OA de nombre quantique l plus élevé que celui des OA de valence, sont très utiles pour la localisation des états de transitions. En effet, dans une réaction, des liaisons se coupent, d'autres se créent. Il est donc essentiel de pouvoir bien décrire les déformations du nuage électronique.

Un autre type de fonctions est indispensable à inclure dans la base d'orbitale atomique chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Ce sont les fonctions **diffuses**, qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses est indispensable. On note par le signe +, signifiant la présence d'orbitales diffuses, celle des orbitales de polarisation est notée par un astérisque (*). Par exemple la base **6-31+G*** désigne une base SV-DZ 6-31G avec des orbitales diffuses, et de polarisation sur les atomes lourds ; **6-311++G*** est une base SV-TZ 6-311G avec des orbitales diffuses sur tous les atomes, et des orbitales de polarisation uniquement sur les atomes lourds. D'autres bases gaussiennes ont été proposées par Dunning et Huzinaga [30,31]. Malgré les divers perfectionnements apportés à la base gaussienne, l'utilisation de ces bases présente plusieurs inconvénients [32]. Pour cette raison, la recherche d'une base plus fiable et plus pratique reste toujours un centre d'intérêt de première importance des chimistes théoriciens, et on assiste ces dernières années à un retour, même s'il est un peu timide, vers les orbitales de Slater de qualité supérieure à celle des GTOs [32]. On note également que plusieurs programmes moléculaires utilisant les STOs commencent à faire leur apparition. A titre d'exemple, nous citons les programmes ALCHEMY [33], STOP [34] et ADF (*Amsterdam Functional Theory*) [35].

Références du chapitre I :

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. Leipzig. 1926, 76, 361.
- [2] M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 1927, 84, 457.
- [3] V. Minkine, B. Simkine, R. Minaev, « Théorie de la structure moléculaire »
Edition Mir, Moscou, 1982.
- [4] V. Fock, Z. Physik., 1930, 61, 126.
- [5] J. C Slater, Phys. Rev., 1929, 34, 1293; 1931, 38, 38.
- [6] C. C. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 1951, 23, 69.
- [7] I. Shavitt, « *Methods of Electronic Structure Theory* », H. F. Shaefer, Ed.,
Plenum Press, New-York, 1977, 189.
- [8] A. Jugl, « Chimie Quantique Structurale et Eléments de Spectroscopie Théorique »,
1978
- [9] C. Moller et M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, 46, 618.
- [10] J. L. Rivail, *Eléments de chimie quantique*, InterEditions/CNRS Editions,
Paris, 1994.
- [11] (a) R. G. Parr and W. Yang «Density Functional Theory», Oxford University Press,
1989.
(b) L. J. Bartolotti and K. Flurchick, *Rev. Comput. Chem.*, 1996, 7, 187.
(c) St-Amant. *Rev. Comput. Chem.*, 1996, 7, 217.
(d) T. Ziegler. *Chem. Rev.*, 1991, 91, 651.
(e) E. J. Baerends et O. V. Gritsenko. *J. Phys. Chem.*, 1997, 101, 5383.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, 136, B846.
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, 140, A1133.
- [14] S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 1980, 58, 1200.
- [15] F. Jensen « Introduction to Computational Chemistry », John Wiley & Sons,
1999.
- [16] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 1951, 81, 385.
- [17] A. D. Becke, *Phys. Rev.*, B, 1988, 38, 3098.
- [18] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 785.
- [19] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648.
- [20] S. Dapprich, I. Komaromi, K. S. Byun, K. Morokuma and M. J. Frisch, "A
New ONIOM Implementation for the Calculation of Energies, Gradients and
Higher Derivatives Using Mechanical and Electronic Embedding I.," *Theo.*
Chem. Act., in prep. 1998.
- [21] I. Komaromi, S. Dapprich, K. S. Byun, K. Morokuma and M. J. Frisch, "A
New ONIOM Implementation for the Calculation of Energies, Gradients and
Higher Derivatives Using Mechanical and Electronic Embedding II.," *Theo.*
Chem. Act., in prep. 1998.
- [22] S. Humbel, S. Sieber and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 1996, 105, 1959.
- [23] F. Maseras and K. Morokuma, *J. Comp. Chem.* 1995, 16, 1170.
- [24] T. Matsubara, S. Sieber and K. Morokuma, "A Test of the New "Integrated
MO + MM" (IMOMM) Method for the Conformational Energy of Ethane and
n-Butane," *Journal of Quantum Chemistry*, 1996, 60, 1101.
- [25] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber and K. Morokuma,
J. Phys. Chem., 1996, 100, 19357.
- [26] SPARTAN '04', Wavefunction Inc., Irvine, 2003, CA 92612.
- [27] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, 1930, 36, 57.

- [28] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. 1950, A200, 542.
- [29] E. Clementi, Ed., «Modern Techniques in Computational Chemistry», MOTECCTM 89, (ESCOM, Leiden), 1989.
- [30] S. Huzinaga, J. Chem. Phys. 1965, 42, 1293.
- [31] T. H. Dunning, J. Chem. Phys. 1971, 55, 716.
- [32] S. M. Mekelleche , Thèse de doctorat d'état, Université de Tlemcen, 2000.
- [33] M. Yoshimine, B. H. Lengsfeld, P. S. Bagus, McLean, and B. Liu, Alchemy II (IBM, Inc., 1990) from MOTECCT-90.
- [34] A. Bouferguène, M. Fares, and p. E. Hoggan, Int. J. Quant. Chem., 1996, 57, 810.
- [35] E. Van Lenthe, R. Van Leeuwen, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, «in New challenges in Computational Quantum Chemistry», (Ed Bagus, Groningen, 1994, 93.

Chapitre II

Approches Théoriques de la Réactivité Chimique

Introduction

Si la chimie est la science qui traite de la construction, la transformation et des propriétés des molécules, la chimie théorique [1] combine les méthodes mathématiques avec les lois fondamentales de la physique pour étudier les processus d'intérêt chimique. Le comportement d'un atome ou d'une molécule est souvent caractérisé par quelques paramètres, que les chimistes déduisent de leurs expérience et leurs intuition et les utiliser pour prédire la réactivité chimique [2].

Actuellement, la chimie quantique offre la possibilité d'étudier la réactivité chimique [3,4] à l'aide de plusieurs théories. Les prédictions théoriques sont souvent basées sur :

- Le calcul des charges atomiques.
- Le calcul des énergies et des structures des états de transition.
- Le calcul des propriétés thermochimiques des réactions.
- La prédiction des chemins réactionnels.
- etc.

Les théories quantiques de la réactivité chimique peuvent être divisées en deux catégories :

- 1- Les méthodes statiques dans lesquelles la réactivité est exprimée par indices caractérisant la molécule à l'état isolé.
- 2- Les méthodes dynamiques dans lesquelles la réactivité est exprimée par des indices caractérisant la molécule en état d'interaction avec d'autres molécules.

Dans le présent chapitre, nous avons présenté les théories les plus utilisées pour l'étude de la réactivité chimique, à savoir :

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

II. 1. Surface d'énergie potentielle SEP

C'est probablement à René Marcelin [5,6] que l'on doit l'utilisation de surfaces d'énergie potentielle en *cinétique chimique*. Sous cette appellation se cache la surface décrite par l'énergie totale d'un système moléculaire dont les noyaux seraient immobiles, lorsqu'elle est exprimée comme une fonction des positions relatives de ces derniers. Un point de la surface correspond à une géométrie donnée du système. Par conséquent, une réaction chimique se traduit par un déplacement du point représentatif du système au cours de l'évolution de sa géométrie vers celle du ou des produit(s) à partir de celle du ou des réactif(s).

II.1.1 Cinétique chimique

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

II.1.1.1 Vitesse d'une réaction chimique

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

a) Loi de vitesse d'une réaction élémentaire

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



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

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

b) Une réaction élémentaire équilibrée

Considérons l'équilibre pour la réaction élémentaire suivante :



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.1.1.2 Loi empirique d'Arrhénius

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

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

où A et E_a sont des constantes, et R la constante des gaz parfaits. Cette loi empirique est aujourd'hui connu sous le nom de loi d'Arrhéius [12], du nom du scientifique suédois qui le premier tenta de donner un sens physique aux constantes A et E_a , en s'inspirant des travaux de J. H. van't Hoff [9] en thermodynamique chimique. La constante A qui a la même dimension que k_{app} est appelé facteur de fréquence, et E_a qui a la dimension d'une énergie d'activation. Le premier est en quelque sorte une mesure de la vitesse à laquelle les collisions entre les réactifs ont lieu et représente la valeur de k_{app} à température infinie. Le second peut être vu comme l'énergie minimale que doivent posséder les réactifs pour être transformé en produits. Derrière ce second paramètre se cache l'idée que la réaction chimique est un évènement rare, activé thermiquement.

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

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

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

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

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

Les variables dans l'équation de Schrödinger nucléaire sont les coordonnées nucléaires, symbolisées par q_{α} . L'énergie E en équation (10) est l'énergie totale de la molécule, puisque l'hamiltonien, de l'équation (11), inclue les opérateurs pour l'énergie nucléaire et l'énergie électronique. E est simplement un nombre et ne dépend d'aucunes coordonnées.

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

II.1.2.1 Coordonnées internes

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

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

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

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

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

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

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

II.1.2.3 Exemple d'un SEP de butane

La figure 1 illustre la variation d'énergie électronique U pour le butane, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, en fonction de l'angle dièdre CCCC [13].

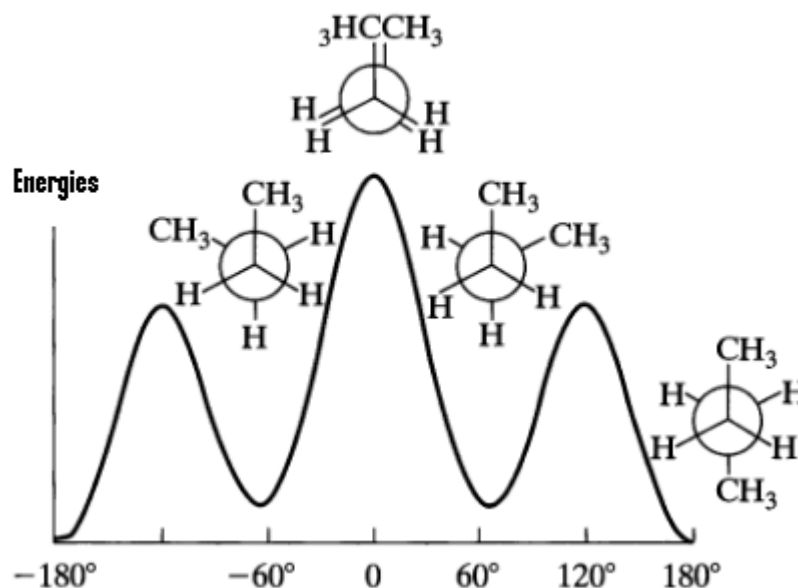


Figure 1. Énergie électronique (incluant la répulsion nucléaire) pour $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ en fonction de l'angle dièdre CCCC.

À chaque point sur cette courbe, toutes les coordonnées géométriques, sauf l'angle dièdre CCCC, ont été variées pour rendre l'énergie au minimum pour un angle dièdre CCCC fixe. L'angle dièdre 0° représente un maximum d'énergie en ce qui concerne la variation de l'angle dièdre. Cependant, le point 0° correspond à un minimum d'énergie pour $3N-7$ variables restantes, parce que la géométrie a été optimisée pour toutes les variables sauf l'angle dièdre. Le 0° est un point de selle de premier ordre (*first-order saddle point*), signifiant que c'est un maximum d'énergie pour une variable et un minimum d'énergie pour les variables restantes. Le minimum à 180° est le point d'énergie plus basse sur la SEP de butane, le **minimum global**. Le minimum à 60° est un **minimum local**, signifiant que c'est inférieur dans l'énergie comparant à tous les points de SEP dans son voisinage immédiat.

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

Il existe une infinité de chemins sur la surface d'énergie potentielle permettant de relier le point représentatif du ou des réactif(s) et le point représentatif du ou des produit(s). Tous sont appelés « **chemins de réaction** » et leurs abscisses curvilignes

correspondent à autant de « **coordonnées de réaction** ». Selon les barrières d'énergie à franchir, le fait que le système suive tel ou tel chemin est plus ou moins probable. Bien que dans la réalité toutes les molécules de réactifs se transformant en produits ne le fassent pas obligatoirement en suivant le même chemin, on recherche les « chemins d'énergie minimum », définis comme ceux le long desquels chaque géométrie correspond à un minimum d'énergie selon toutes les coordonnées autres que la coordonnée de réaction.

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

II.1.2.5 Etat de transition

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

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

II.1.3 Théorie de l'état de transition

II.1.3.1 Introduction

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

La réaction avance via une « **coordonnée de réaction** », généralement considérée comme étant négatif au réactif, nul au TS et positif au produit [17]. La coordonnée de réaction conduit le réactif au produit le long d'un chemin où l'énergie est aussi faible que possible, et le TS est le point où l'énergie est au maximum. Dans le cas multidimensionnel c'est donc un premier point selle sur la surface d'énergie potentielle, un maximum dans la direction de coordonnée de réaction et un minimum le long de toutes les autres coordonnées (figure 2).

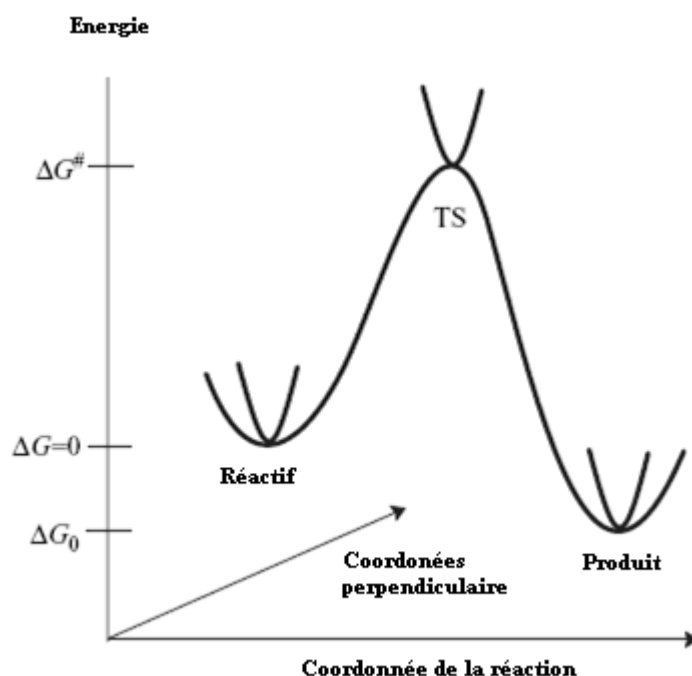


Figure 2. Illustration schématique du chemin de la réaction

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

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

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

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

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

k_B : constante de Boltzmann,

h : constante de Planck,

R : constante des gaz parfaits,

T : température,

ΔS^\ddagger : entropie libre d'activation

ΔH^\ddagger : enthalpie d'activation

ΔG^\ddagger : enthalpie libre d'activation

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

Il est intéressant de remarquer que dans le cadre de la théorie de l'état de transition, pour connaître la constante de vitesse d'une réaction élémentaire, il suffit de connaître les

paramètres thermodynamiques du ou des réactif(s) et ceux de l'état de transition. Il est donc tout à fait possible de ne caractériser que certains points de la surface d'énergie potentielle pour avoir accès à la vitesse d'une réaction chimique.

L'équation d'Eyring introduit le même type de dépendance entre constante de vitesse d'une réaction élémentaire et température que la loi empirique d'Arrhenius. Cependant, l'énergie d'activation E_a que l'on peut déduire d'une étude cinétique expérimentale et l'enthalpie d'activation ΔH^\ddagger que l'on peut tirer du calcul de la surface d'énergie potentielle n'ont pas exactement la même signification physique. Il est important d'arriver à relier les deux afin de pouvoir établir une comparaison expérience/calcul. Ce lien dépend de la moléularité de la réaction élémentaire, ainsi que du milieu dans lequel elle se déroule (phase gazeuse/phase liquide). Ainsi, en phase gazeuse, il est clairement établi que :

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

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

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

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

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

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

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

Considérant la réaction élémentaire suivante:



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

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

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



La vitesse pour cette réaction peut s'écrire comme

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.1.4 Exploration de la surface d'énergie potentielle

II.1.4.1 Identification des points stationnaires

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

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

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

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

II.1.4.2 Calcul des fréquences

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

a) *Coordonnées vibrationnelles normales*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

On pose la matrice G comme suit

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

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

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

Ensuite, pour diagonaliser la matrice $\mathbf{F.G}$, on introduit une transformation unitaire U (la matrice unitaire peut s'écrire comme $U^{-1}U = U^t U$), produisant ainsi les **valeurs propres** (*eigenvalues*) ε_i et les **vecteurs propres** (*eigenvectors*) q_i .

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

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

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

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

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

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

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

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

Dans ce système de coordonnées q , *les coordonnées vibrationnelles normales*, l'équation Schrödinger de dimension $3N$ peut être séparé pour avoir $3N$ équations de Schrödinger, qui est juste en forme d'un *oscillateur harmonique standard*, avec les solutions étant des polynômes d'Hermite en coordonnées q . **Les vecteurs propres de la matrice F.G sont les coordonnées normales vibrationnelles** (massives-pondérées) et **les valeurs propres ϵ_i est en relation avec les fréquences vibrationnelles** comme indiqué dans l'équation (42).

$$v_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\epsilon_i} \quad (42)$$

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

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

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

descente principale du TS vers le réactif et le produit. **Au TS, le vecteur propre pour la fréquence imaginaire est la coordonnée de réaction.**

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

b) *Fréquences vibrationnelle moléculaire*

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

- un minimum local (toutes les fréquences vibrationnelles sont réelles).
- un point de selle d'ordre n (n fréquences imaginaires).

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

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

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

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

Où ν_k est la **fréquence vibrationnel harmonique** pour le k^{iem} mode normal et chaque nombre quantique vibrationnel v_k possède des valeurs possibles 0, 1, 2,..., indépendant des valeurs des nombres quantiques vibrationnel.

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

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

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

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

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

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

\bar{x} : coordonnées nucléaires pondérées en masse

S : longueur du chemin

T : gradient normalisé (négatif).

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

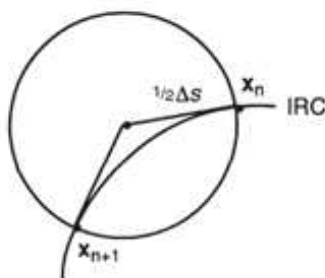


Figure 3. Illustration de la méthode d'optimisation contrainte de Gonzales-Schlegel pour suivre un IRC

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

II.2 Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) global

II.2.1 Introduction

Considérons une molécule à l'état isolé. L'approche d'un autre réactif polaire ou ionique de cette molécule peut être considérée comme une perturbation exercée par un champ électrique externe \vec{F} sur cette molécule. La densité de charge de la molécule va répondre à cette perturbation et l'énergie du système sera modifiée. L'énergie de la molécule peut donc être exprimée sous forme d'un développement de Taylor [24] :

$$E(F) = E(0) + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial F_i} \right)_0 F_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right)_0 F_i F_j + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right)_0 F_i F_j F_k + \dots$$

Les dérivations de l'énergie au champ zéro (système isolé) définissent les propriétés statiques de réponse de la molécule. Ces dérivations peuvent être considérées comme la mesure de l'interaction entre le champ externe appliqué et la molécule.

$$\mu_i = - \left(\frac{\partial E}{\partial F_i} \right)_0 \quad \text{La } i^{\text{eme}} \text{ composante du vecteur de moment dipolaire } \mu.$$

$$\alpha_{ij} = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right)_0$$

Les i^{eme} et j^{eme} composantes du tenseur de polarisabilité α .

Plusieurs concepts chimiques exprimant, d'une manière qualitative, la réponse de la distribution électronique d'une molécule A lors de l'approche d'une autre molécule B ont été introduits par Pearson dans le cadre du principe HSAB.

II.2.2. Définitions

Les acides et les bases durs et mous ont été initialement définis comme suit [25]:

Base molle: caractérisée par un atome donneur ayant une grande polarisabilité, une faible électronégativité, facilement oxydable et associé avec des orbitales vides basses.

Base dure: caractérisée par un atome donneur ayant une faible polarisabilité, une grande électronégativité, difficile à réduire et associé avec des orbitales vides ayant des énergies élevées et donc inaccessibles.

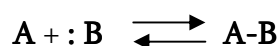
Acide mou: caractérisé par un atome accepteur ayant une faible charge positive, une grande taille. Il possède plusieurs électrons externes facilement excitables et il est polarisable.

Acide dur: caractérisé par un atome accepteur ayant une grande charge positive, une petite taille. Il ne possède pas d'électrons externes facilement excitables et il est non polarisable.

Ces définitions qualitatives nous permettent de mettre les acides et les bases dans l'une des deux 'boîtes' appelées '***dur***' et '***mou***' mais sans aucun classement.

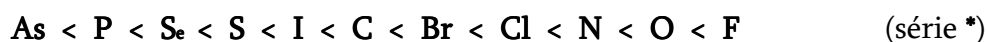
II.2.3 Enoncé du principe HSAB

Soit un équilibre acido-basique :



Où A est un acide de Lewis (accepteur d'électrons) et B est une base de Lewis (donneur d'électrons).

On se basant sur différentes données expérimentales [26-29], Pearson a présenté une classification des acides de Lewis en deux groupes (a) et (b) en prenant comme point de départ le classement des atomes donneurs des bases de Lewis en fonction de l'électronégativité croissante :



Le critère utilisé est que les acides de Lewis du groupe (a) vont former des complexes plus stables avec les atomes donneurs possédant une grande électronégativité (droite de la série*); alors que les acides de Lewis du groupe (b) vont réagir, préférablement, avec les atomes donneurs possédant une faible électronégativité (gauche de la série *).

A partir de cette répartition, Pearson a remarqué que les acides du groupe (a) possèdent des atomes accepteurs chargés positivement ayant des petites tailles (H^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , etc.);

Tandis que les acides du groupe (b) possèdent des atomes accepteurs ayant de faibles charges positives et des tailles plus grandes (Cs^+ , Cu^+ ,...).

Principe HSAB	Dur	Mou
Acide	- charge positive prononcée - faible polarisabilité - petite taille	-faible charge positive -haute polarisabilité -taille élevée
Base	-électronégativité élevée -difficulté à s'oxyder -faible polarisabilité	-faible électronégativité -facilement oxydée -polarisabilité élevée

En se basant sur cette classification, Pearson [30] a formulé son principe HSAB (hard and soft acids and bases HSAB) comme suit :

En anglais : “*Hard acids prefer Hard bases and Soft acids prefer soft bases*”

En français : “*Les acides durs préfèrent de réagir avec les bases dures et les acides mous p réfèrent de réagir avec les bases molles*”

Cependant, la classification d'un nouvel acide ou d'une nouvelle base n'est pas toujours évidente et l'insertion d'un composé dans l'échelle de dureté ou de mollesse peut conduire à de vives discussions.

a) *Potentiel chimique électronique*

La figure 4 montre la variation de l'énergie totale d'une espèce chimique en fonction du nombre d'électrons. Le système peut être un atome, un ion ou un radical. Les énergies sont toutes négatives.

Expérimentalement, on ne peut connaître que les points sur la courbe correspondants à des valeurs entières de N (nombre d'électrons). Cependant, il est plus commode de considérer une courbe de lissage liant les points.

Potentiel d'ionisation I: C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un système. C'est-à-dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre (N électrons) au cation (N-1 électrons) : $(M + I \rightarrow M^+)$

$$I = E(N-1) - E(N)$$

Affinité électronique A: C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est-à-dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion $(M \rightarrow M^- + A)$:

$$A = E(N) - E(N+1)$$

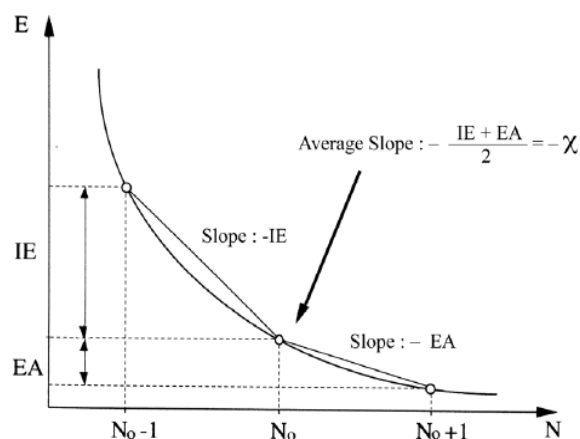


Figure 4: Variation de l'énergie(E) du système en fonction du nombre total d'électrons (N)

Le tableau suivant montre la grande performance de la méthode B3LYP pour le calcul des potentiels d'ionisation I et des affinités électroniques A pour quelques systèmes atomiques et moléculaires.

Propriété	Série	Base d'OA	Déviations moyenne par rapport l'expérience
Potentiel d'ionisation I	38 systèmes	Aug-cc-pVTZ	0.15 ev
	83 systèmes	6-311+G(3df,2p)	0.18 ev
Affinité électronique A	27 systèmes	Aug-cc-pVTZ	0.12 ev
	58 systèmes	6-311+G(3df,2p)	0.13 ev

Parr [31] a montré que la pente de la courbe (figure 4) est égale au potentiel chimique électronique μ .

$$pente = \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) \quad (46)$$

Cette propriété mesure la tendance des électrons à s'échapper d'une molécule. C'est une constante caractéristique de la molécule.

Si on fait réagir deux espèces chimiques A (acide) et B (base), les électrons vont se transférer de B vers A pour former une liaison de coordination. Mais cela ne peut se produire que si le potentiel chimique électronique de B est supérieur à celui de A ($\mu_B >$

μ_A). De plus, le transfert d'électrons va accroître le potentiel de A (μ_A) et décroître le potentiel de B (μ_B) jusqu'à ce qu'ils deviennent égaux au potentiel de la molécule AB (μ_{AB}) comme c'est illustré par la figure 5.

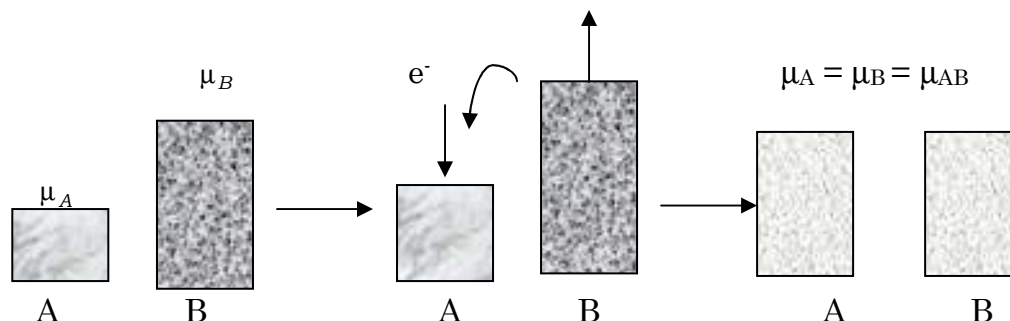


Figure 5: Variation des potentiels chimiques des deux espèces A et B lors d'une réaction.

En analysant la Figure 4, on peut déduire que :

La pente P1 du segment liant les points (N-1) et N n'est autre que $-I$.

La pente P2 du segment liant les points N et (N+1) n'est autre que $-A$.

Par conséquent, la pente moyenne au point N peut être approchée comme la valeur moyenne des deux pentes P1 et P2 :

$$\text{pente} = \frac{P1 + P2}{2} = -\frac{I + A}{2} \quad (47)$$

Cependant, la quantité $(-I-A)/2$ n'est autre que l'électronégativité de Mulliken au signe près ($X_{\text{Mulliken}} = (I+A)/2$).

A partir des équations (46) et (47), il vient :

$$\mu = -\chi \quad (48)$$

b) Dureté (Hardness) absolue

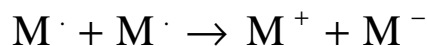
La deuxième propriété qu'on peut tirer à partir de la figure 4 est celle qui exprime la vitesse de changement de courbature de la pente. Cette propriété est définie comme la dureté (Hardness) chimique :

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right) \quad (49)$$

En utilisant la méthode des différences finies, on obtient :

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (50)$$

La dureté (Hardness) absolue exprime la résistance d'un système au changement de son nombre d'électrons. Pour illustrer cette notion de résistance, nous considérons la réaction suivante :



Dans cette réaction un électron est pris de M et donné à M.

le changement d'énergie est:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2\Delta E_M = (E_{M^+} + E_{M^-}) - (E_{M \cdot} + E_{M \cdot}) \\ &= (E_{M^+} - E_{M \cdot}) + (E_{M \cdot} - E_{M^-}) \\ &= I - A \end{aligned}$$

Par conséquent :

$$\Delta E_M = \frac{I - A}{2}$$

ΔE_M exprime la dureté de M. Une valeur nulle ou faible de la dureté signifie qu'il est facile pour les électrons de partir de M et vice-versa.

Par conséquent, on peut conclure que :

- Si ΔE_M est faible, la molécule M est dite molle (soft).
- Si ΔE_M est grande, la molécule M est dite dur (hard).

c) Mollesse (softness) absolue

La mollesse (softness) absolue d'un système est définie comme l'inverse de la dureté (hardness) :

$$S = \frac{1}{2 \eta} \quad (51)$$

Remarque :

Les mêmes concepts chimiques ont été dérivés à partir de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

II.3. Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT

II.3.1. Indices globaux dérivant de la DFT conceptuelle

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

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

$$E = E[\rho]$$

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

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

En se basant sur la méthode de variations, cette contrainte est introduite via la méthode de multiplicateur de Lagrange conduisant à la condition variationnelle suivante.

$$\delta[E - \mu \rho] = 0$$

Où μ est le multiplicateur de Lagrange :

$$v(r) + \frac{\delta F_{Hk}}{\delta \rho} = \mu \quad (52)$$

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

F_{Hk} : fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contenant les opérateurs de l'énergie cinétique des électrons et des répulsions interélectroniques [32].

a) Potentiel chimique électronique

Selon Parr [33], le multiplicateur de Lagrange peut être défini comme le **potentiel chimique** électronique μ . Cette définition est exactement la même déduite par Pearson.

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v = -\chi \quad (53)$$

b) Dureté globale et mollesse globale

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

$$dE = \mu dN + \int \rho(r) \delta v(r) dr \quad (54)$$

μ : potentiel chimique,

$\rho(r)$: densité électronique

$v(r)$: potentiel externe du système

Les quantités μ et $\rho(r)$ peuvent être considérées comme la fonction de réponse aux perturbations dN et $\delta v(r)$ respectivement. La première dérivée partielle de μ par rapport à N (le nombre total d'électrons) est définie comme la dureté (**hardness**) globale η du système [34] avec la quantité S étant la mollesse (**softness**) globale du système.

$$2\eta = \left[\frac{\partial \mu}{\partial N} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_{v(r)} = \frac{1}{S} \quad (55)$$

Remarque :

Le potentiel chimique électronique μ et la dureté globale η peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières ϵ_{HOMO} et ϵ_{LUMO} comme suit [33-34]:

$$\mu = (\epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{LUMO}}) / 2 \quad (56)$$

$$\eta = (\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}) \quad (57)$$

c) Indice d'électrophilie globale

L'indice d'électrophilie ω est lié au potentiel chimique μ par la relation suivante [35] :

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (58)$$

Cet indice exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire. On note que cet indice d'électrophilie a été utilisé pour classer une série de réactifs intervenant dans les réactions Diels-Alder et les réactions de cycloaddition dipolaires-1,3 [36]. Une bonne corrélation entre la différence d'électrophilie pour les couples (diène/diènophile) ou (dipôle/dipolarophile) et la faisabilité de cycloaddition a été trouvée [37].

d) *Indice de nucléophilie globale*

On note que l'indice de nucléophilie ne peut pas être définie par une procédure variationnelle, parce qu'il n'y a pas une stabilisation électronique moléculaire le long de la soustraction de la densité électronique d'une molécule. En absence d'un descripteur de nucléophile, Domingo et al. [38] ont proposé que le fait que si une molécule est faiblement électrophile, alors elle est systématiquement fortement nucléophile n'est vraie que pour des molécules simples. Par contre, les éthylènes capto-donneurs (CD) et les molécules complexes portant plusieurs groupements fonctionnels, peuvent être à la fois de bons nucléophiles et de bons électrophiles [39]. Par conséquent, l'indice de nucléophilie ne peut pas être défini comme l'inverse de l'électrophilie. Très récemment, Domingo et al. [40].ont prouvé que le caractère nucléophile d'une molécule peut être relié à l'aptitude de supprimer sa densité électronique. La plus simple approche de nucléophilie est de la considérer comme une valeur négative des potentiels d'ionisation de la phase gazeuse (intrinsèque), IP, à savoir, $N = -IP$. Pour des valeurs élevées de nucléophilies correspondent des valeurs faibles de potentiels d'ionisation et inversement. Domingo et al. ont utilisé les énergies (HOMO) obtenus par la méthode de Kohn-Sham. L'indice de nucléophilie (N) empirique (relatif) est défini comme suit [40] :

$$N = \varepsilon_{HOMO(Nu)} - \varepsilon_{HOMO(TCE)} \quad (59)$$

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

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

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

Pour déterminer les sites réactifs d'une molécule lors de l'approche d'un agent électrophile, nucléophile ou radicalaire, les chimistes utilisent les charges nettes pour favoriser une interaction par rapport à une autre. Cependant, il est bien connu que les charges nettes calculées sur les différents sites d'une molécule ne sont pas un bon descripteur pour décrire les interactions entre molécules, particulièrement, pour les réactions contrôlées par les frontières c'est à dire les interactions *Soft-Soft*. En effet, la prédiction de la réactivité à l'aide des charges nettes peut conduire à des prédictions contradictoires avec l'expérience [41-42].

Comme alternative au calcul des charges, les études récentes [43-45] ont bien montré l'utilité d'appliquer le principe HSAB dans un sens local pour l'étude des interactions entre molécules.

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

a) *Indices de Fukui*

La fonction de Fukui f_k , correspondant au site k d'une molécule, est définie comme la première dérivée de la densité électronique $\rho(r)$ d'un système par rapport au nombre d'électrons N à un potentiel externe $v(r)$ constant [46] :

$$f_k = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right]_N \quad (60)$$

La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier [47]:

$$f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad \text{pour une attaque nucléophile} \quad (61)$$

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad \text{pour une attaque électrophile} \quad (62)$$

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

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

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

Il a été montré [48], pour les réactions contrôlées par les frontières, qu'une grande valeur de l'indice de Fukui signifie une grande réactivité du site.

b) Molleses locales

La mollesse locale s_k est définie par [49] :

$$s_k = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right] \left[\frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = S f_k \quad (63)$$

Les molleses locales condensées S_k^\pm peuvent être facilement calculées à partir des fonctions de Fukui condensées f_k^\pm et de la mollesse globale S :

$$s_k^- = S [q_k(N) - q_k(N-1)] = S f_k^- \quad (64)$$

$$s_k^+ = S [q_k(N+1) - q_k(N)] = S f_k^+ \quad (65)$$

c) Electrophilie locale

Le site le plus électrophile peut être facilement identifié par l'indice de l'électrophilie locale, ω_k [50]; défini comme le produit de l'indice d'électrophilie globale ω et l'indice de Fukui électrophilique f_k^+ .

$$\omega_k = \omega f_k^+ \quad (66)$$

Avec $\sum \omega_k = \omega$

d) Nucléophilie locale

Le site le plus nucléophile peut être facilement identifié par l'indice de la nucléophilie locale, N_k [51]; défini comme le produit de l'indice de nucléophile globale N et l'indice de Fukui nucléophilique f_k^- .

$$N_k = N f_k^- \quad (67)$$

Avec $N = \sum N_k$ (68)

II.3.3. Modèle appliqué aux réactions de Diels-Alder intramoléculaires IMDA

Une réaction de Diels Alder intramoléculaire ou une IMDA est une réaction de Diels Alder dans laquelle le Diène « D » et le Diènophile « Dp » appartiennent à la même molécule. Puisqu'on a une seule molécule qui contient à la fois les deux fragments Diène D et Diènophile Dp, il est difficile de déterminer la réactivité (caractère électrophile et nucléophile) de chaque fragment. Ce problème peut être résolu en utilisant une technique de fragmentation convenable (figure 6).

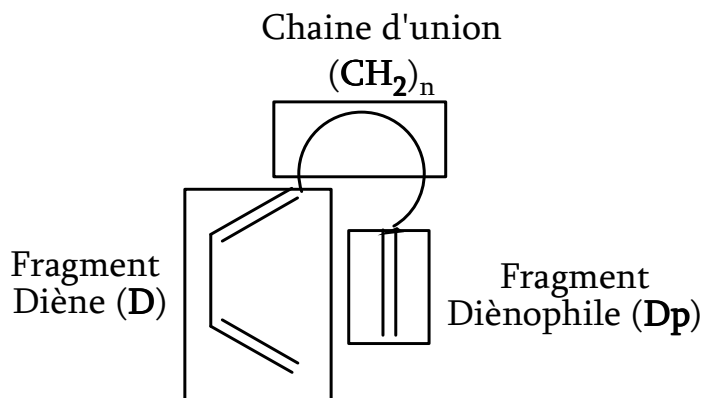


Figure 6 : fragments D et Dp liés par la chaîne d'union

Il y a trois régions sur la figure 6, le fragment diène D, le fragment diénophile Dp et la chaîne d'union $(CH_2)_n$ qui relie le diène et le diénophile.

a) Indices d'électrophilie (ω_F) et de nucléophilie (N_F) des fragments

L'indice d'électrophilie globale ω introduit par Parr et al. [35] est exprimé en fonction du potentiel chimique μ et la dureté globale η équation (58) :

$$\omega = \mu^2 / 2\eta$$

L'indice de nucléophilie globale (N) empirique (relatif) [40] est défini par l'équation (59) :

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

En utilisant les équations (58) et (59) pour déterminer l'électrophilie globale et la nucléophilie globale respectivement et en calculant les indices de Fukui f_k^\pm pour une attaque nucléophile et électrophile (équations (61) et (62) page 62) on peut déterminer les indices d'électrophilie (ω_F) et de nucléophilie (N_F) des fragments [52] (F = diène ou diénophile) par les équations :

$$\omega_F = \omega \sum_{k \in F} f_k^+ \tag{69}$$

$$N_F = N \sum_{k \in F} f_k^- \tag{70}$$

Démonstration :

L'électrophilie pour un site ou un atome (k) [37] est donnée par l'équation (66)

$$\omega_k = \omega \cdot f_k^+$$

$$\Rightarrow \sum_k \omega_k = \sum_k \omega \cdot f_k^+ = \omega \sum_k f_k^+$$

L'électrophilie d'un fragment F peut s'écrire sous la forme :

$$\omega_F = \omega \sum_{k \in F} f_k^+$$

b) Prédiction de la direction du flux électronique en utilisant les indices duels γ_1 et γ_2

La direction du flux électronique ($D \rightarrow Dp$ ou $Dp \rightarrow D$) dans une réaction IMDA peut être déterminée en utilisant les indices duels γ_1 et γ_2 [52] définis par :

$$\gamma_1 = \omega_{Dp} + N_D \quad (71)$$

$$\gamma_2 = \omega_D + N_{Dp} \quad (72)$$

Trois cas peuvent se présenter:

- i. Si $\gamma_1 > \gamma_2$, la réaction est polaire et le flux électronique aura lieu du diène vers le diénophile ($D \rightarrow Dp$) (figure 7).
- ii. Si $\gamma_1 < \gamma_2$, la réaction est également polaire et le flux électronique aura lieu du diénophile vers le diène ($Dp \rightarrow D$) (figure 7).
- iii. Si $\gamma_1 \approx \gamma_2$, la réaction suit un processus non polaire ou très faiblement polaire.

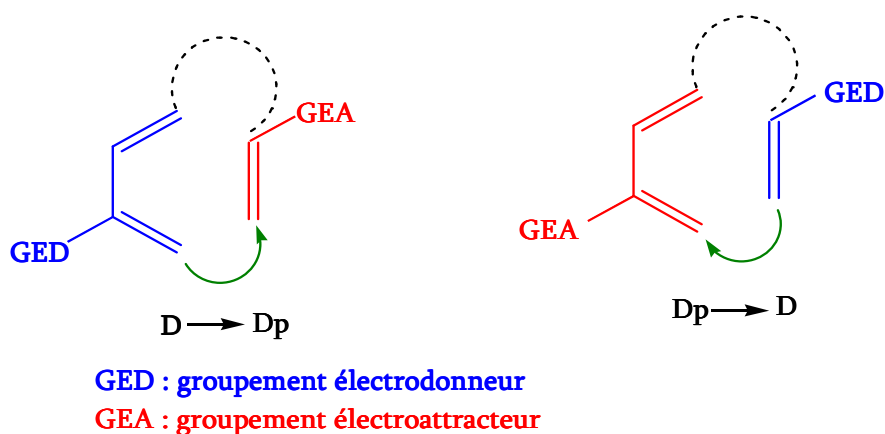


Figure 7 : Direction du flux électronique pour les cas i) et ii)

Remarque :

On pose :

$$\Delta\gamma_{12} = \gamma_1 - \gamma_2 \quad (73)$$

- Le cas (i) est caractérisé par un $\Delta\gamma_{12}$ grand et positif associé avec un transfert de charge relativement élevé qui implique un mécanisme polaire.
- Le cas (ii) est caractérisé par un $\Delta\gamma_{12}$ grand et négatif associé avec un transfert de charge relativement élevé qui implique un mécanisme polaire.
- Le cas (iii) est caractérisé par un $\Delta\gamma_{12}$ négligeable associé avec un transfert de charge faible ou nul qui implique un mécanisme non polaire.

- ✓ Le modèle des indices duels γ_1 et γ_2 est utilisé pour expliquer la réactivité et le mécanisme réactionnel du point de vue électronique pour une réaction intramoléculaire.

Démonstration :

Considérons la molécule A-B,

1. Le flux électronique aura lieu du fragment A vers le fragment B si :

Le fragment A est plus nucléophile que le fragment B et le fragment B est plus électrophile que le fragment A :

$$N_A \rangle N_B \quad (74)$$

$$\omega_B \rangle \omega_A \quad (75)$$

La sommation des équations (74) + (75) donne :

$$\underbrace{N_A + \omega_B}_{\gamma_1} \rangle \underbrace{N_B + \omega_A}_{\gamma_2}$$

$$\gamma_1 \rangle \gamma_2$$

On pose A = Diène et B = Diènophile alors le flux électronique aura lieu du D vers le Dp (D→Dp) si $\gamma_1 > \gamma_2$.

2. Le flux électronique aura lieu du fragment B vers le fragment A si :

Le fragment A est moins nucléophile que le fragment B et le fragment B est moins électrophile que le fragment A :

$$N_A < N_B \tag{76}$$

$$\omega_B < \omega_A \tag{77}$$

La sommation des équations (76) + (77) donne :

$$\underbrace{N_A + \omega_B}_{\gamma_1} < \underbrace{N_B + \omega_A}_{\gamma_2}$$

$$\gamma_1 < \gamma_2$$

On pose A = Diène et B = Diénoophile alors le flux électronique aura lieu du Dp vers le D (Dp → D) si $\gamma_1 < \gamma_2$.

Remarque :

Ce modèle est insuffisant pour l'estimation (prédiction) du transfert de charge aux états de transition pour certaines réactions. Pour cette raison on utilise un autre indice de réactivité, c'est l'indice d'électrophilie régionale des fragments.

c) Prédiction de la polarité en utilisant les indices d'électrophilie régionale des fragments ω_Ω

On considère une molécule M partitionnée en deux fragment A et B et une chaîne d'union $(CH_2)_n$ qui lie entre les deux fragments (**figure 8**).

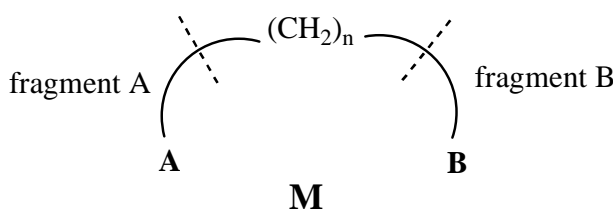


Figure 8 : fragmentation de la molécule M pour un processus IMDA

L'indice d'électrophilie régionale ω_{Ω} ($\Omega = A$ ou B) des fragments A et B [53] est calculé à partir de l'équation (79) afin d'analyser la différence d'électrophilie $\Delta\omega_{\Omega}$ entre les fragments A et B pour la prédiction de la polarité d'une réaction IMDA

$$\Delta\omega_{\Omega} = |\omega_A - \omega_B| \quad (78)$$

A et B sont les fragments diène D ou diénophile Dp.

On distingue deux cas [38] :

- Si $\Delta\omega_{\Omega}$ est élevé, la réaction IMDA est polaire.
- Si $\Delta\omega_{\Omega}$ est faible, la réaction IMDA est non polaire.

Dans notre système (**figure 8**), les deux régions A et B sont considérées comme un gaz électronique homogène avec $\mu_A \neq \mu_B$. Cette hypothèse est formulée sur le modèle de Tachibana et al. [54, 55, 56], en proposant que les régions (fragments) peuvent échanger la chaleur, le travail et les électrons à l'intérieur de la molécule **M**. Explicitement, le principe de l'inégalité du potentiel chimique [54] énonce : « la constance du potentiel chimique est perturbée si on place un objet entre une paire de régions, quand le transfert de particules est assez inhibé à travers une interface on produit à peu près une différence finie dans les potentiels chimique régionaux même après que l'équilibre chimique est totalement atteint ».

Dans la figure 8, le corps (l'agent) perturbant est la chaîne méthylène $(CH_2)_n$ qui relie entre les fragment A et B dans la molécule **M**. La contribution de la chaîne d'union $(CH_2)_n$ dans la réactivité intramoléculaire est négligeable [52], c'est-à-dire les indices d'électrophilie et de nucléophilie sont négligeables, de ce fait on propose que la chaîne d'union joue le rôle de l'agent perturbant dans le modèle de Tachibana. On note que le système non perturbé devient simplement l'interaction intermoléculaire entre A et B.

En négligeant l'effet de la chaîne d'union sur la fragmentation de la molécule **M** (**figure 8**), l'indice d'électrophilie régionale ω_{Ω} [53] des fragments A et B est donné par l'équation :

$$\omega_{\Omega} = \frac{\mu_{\Omega}^2}{2\eta_{\Omega}} \quad (\Omega = A \text{ ou } B) \quad (79)$$

avec :

i. μ_{Ω} : le potentiel chimique électronique du fragment Ω ($\Omega = A$ ou B), il est donné par

$$\mu_{\Omega} = - \sum_{k \in \Omega} \frac{I}{2} f_k^- - \sum_{k \in \Omega} \frac{A}{2} f_k^+ \quad (80)$$

I et A sont le potentiel de la 1^{ère} ionisation verticale et l'affinité électronique de la molécule respectivement.

En faisant des simplifications en utilisant le théorème de Koopmans, on peut écrire le potentiel chimique électronique pour les fragments A et B sous les formes :

$$\mu_A = \sum_{k \in A} \frac{\mathcal{E}_H}{2} f_k^- + \sum_{k \in A} \frac{\mathcal{E}_L}{2} f_k^+ \quad (81)$$

$$\mu_B = \sum_{k \in B} \frac{\mathcal{E}_H}{2} f_k^- + \sum_{k \in B} \frac{\mathcal{E}_L}{2} f_k^+ \quad (82)$$

Démonstration :

Considérons un système moléculaire à trois atomes (**figure 9**)

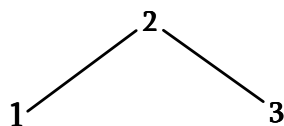


Figure 9

Le potentiel chimique électronique pour ce système s'écrit :

$$\mu = \sum_{k=1}^3 \mu_k = \frac{\mathcal{E}_H + \mathcal{E}_L}{2} \quad (83)$$

Démonstration de la formule (83) :

- Le potentiel chimique électronique local sur chaque atome est donné par :

$$\begin{cases} \mu_1 = \frac{\epsilon_H}{2} f_1^- + \frac{\epsilon_L}{2} f_1^+ \\ \mu_2 = \frac{\epsilon_H}{2} f_2^- + \frac{\epsilon_L}{2} f_2^+ \\ \mu_3 = \frac{\epsilon_H}{2} f_3^- + \frac{\epsilon_L}{2} f_3^+ \end{cases} \quad (84)$$

- La sommation des trois potentiels donne :

$$\begin{aligned} \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 &= \frac{\epsilon_H}{2} (\underbrace{f_1^- + f_2^- + f_3^-}_1) + \frac{\epsilon_L}{2} (\underbrace{f_1^+ + f_2^+ + f_3^+}_1) \\ &= \frac{\epsilon_H + \epsilon_L}{2} = \mu \end{aligned}$$

Cas générale :

$$\sum_k \mu_k = \sum_k \frac{\epsilon_H}{2} f_k^- + \sum_k \frac{\epsilon_L}{2} f_k^+ = \frac{\epsilon_H + \epsilon_L}{2} = \mu \quad (85)$$

ii. η_Ω : la dureté locale des fragments A ou B, elle est donnée par l'équation :

$$\eta_\Omega = \sum_{k \in \Omega} \eta_k \quad (86)$$

avec :

η_k : la dureté locale sur un atome (k), elle est donnée par Meneses et al. [57], elle est exprimée par les termes des indices de Fukui f_k^\pm pour une attaque électrophilique et nucléophile et par les énergies des orbitales moléculaire frontières ϵ_{HOMO} et ϵ_{LUMO} .

$$\eta_k = If_k^+ - Af_k^- \approx \epsilon_L f_k^+ - \epsilon_H f_k^- \quad (87)$$

Démonstration :

En utilisant le même système moléculaire sur la figure 9, la dureté globale pour ce système est donnée par :

$$\eta = \sum_{k=1}^3 \eta_k = \epsilon_H - \epsilon_L \quad (88)$$

Démonstration de la formule (88):

- La dureté locale sur chaque atome est donnée par :

$$\begin{cases} \eta_1 = \varepsilon_L f_1^+ + \varepsilon_H f_1^- \\ \eta_2 = \varepsilon_L f_2^+ + \varepsilon_H f_2^- \\ \eta_3 = \varepsilon_L f_3^+ + \varepsilon_H f_3^- \end{cases} \quad (89)$$

- La sommation des trois duretés donne :

$$\begin{aligned} \eta_1 + \eta_2 + \eta_3 &= \varepsilon_L (\underbrace{f_1^+ + f_2^+ + f_3^+}_1) + \varepsilon_H (\underbrace{f_1^- + f_2^- + f_3^-}_1) \\ &= \varepsilon_H + \varepsilon_L = \eta \end{aligned}$$

Cas générale :

$$\sum_k \eta_k = \sum_k \varepsilon_L f_k^+ + \sum_k \varepsilon_H f_k^- = \varepsilon_L + \varepsilon_H = \eta \quad (90)$$

d) Indices de transférabilité T_ω et T_N

L'indice de transférabilité [58] $T_\omega = \omega_F / \omega$ représente le degré (le pourcentage) d'électrophilie globale transférée aux deux fragments D et Dp. De même, l'indice de transférabilité $T_N = N_F / N$ représente le degré (le pourcentage) de nucléophilie globale transférée aux deux fragments D et Dp. Ces indices nous permettent de connaître le pourcentage du caractère électrophile ou nucléophile d'un fragment dans une molécule.

Références du chapitre II :

- [1] F. Jansen, «Introduction to Computational Chemistry», J. Wiley and sons, Inc., New York, 1999.
- [2] W. Yang, R.G. Parr, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, *82* (1985) 6723.
- [3] H. Chermette. J. Comp. Chem., *20* (1999) 129.
- [4] F. De Proft, P. Geerlings. Chem. Rev., *101* (2001) 1451.
- [5] R. Marcelin, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., *158* (1914) 116.
- [6] R. Marcelin, These intitulee « Contributions a la cinetique physico-chimique », Gauthier-Villars, Paris, 1914.
- [7] IUPAC, "Glossary of terms used in physical organic chemistry", Pure & Appl. Chem., *66* (1994) 1077-1184.
- [8] IUPAC, "A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics", Pure & Appl. Chem., *68* (1996) 149-192.
- [9] J. H. van't Hoff, « Etudes de dynamique chimique », F. Muller and Company, Amsterdam, 1884.
- [10] J. J. Hood, Phil. Mag., *6* (1878) 371.
- [11] J. J. Hood, Phil. Mag., *20* (1885) 323.
- [12] S. Arrhenius, Z. Phys. Chem., *4* (1889) 226, "Selected Readings in Chemical Kinetics", M. H. Back, K. J. Laidler, Eds. Pergamon: Oxford, (1967) 31-35.
- [13] I. N. Levine, Quantum Chemistry, Fifth Edition, Prentice-Hall, (2000).
- [14] H. Eyring, "The Activated Complex in Chemical Reactions", J. Chem. Phys., *3* (1935) 107.
- [15] M. G. Evans et M. Polanyi, "Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution", Trans. Faraday Soc., *31* (1935) 875.
- [16] H. Eyring, "The Activated Complex and the Absolute Rate Of Chemical Reactions", Chem. Rev., *17* (1935) 65-77.
- [17] (a) F. Jensen; Introduction to Computational Chemistry, first Edition, Wiley, (1999);
(b) F. Jensen; Introduction to Computational Chemistry, Second Edition, Wiley, (2007).
- [18] D. G. Truhlar, B. C. Garrett et S. J. Klippenstein, "Current status of Transition-State Theory", J. Phys. Chem. *100* (1996) 12771.
- [19] E. Wigner, "The transition state method", Trans. Faraday Soc., *34* (1938) 29-41.
- [20] K. J. Laidler, "Theories of chemical reaction rates", McGraw-Hill series in advanced chemistry, McGraw-Hill Inc., 1969
- [21] Carl S. Helrich, «Modern Thermodynamics with Statistical Mechanics», Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2009).
- [22] K. Fukui, "The path of chemical reactions – The IRC approach", Acc. Chem. Res. *14* (1981) 363.
- [23] C. Gonzalez et H. B. Schlegel, "Reaction path following in mass-weighted internal coordinates", J. Phys. Chem., *94* (1990) 5523-5527.
- [24] G. Arfken, «*Mathematecal Methods for Physicists*», New York: Academic Press 1980).
- [25] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, *85*, 3533.
- [26] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, *85*, 3533.
- [27] R. G. Pearson, *Science*, 1966, *151*, 172.
- [28] R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, *89*, 1827.
- [29] R. G. Pearson, «*Hard and Soft Acids and Bases*». Dowden. Hutchinson et Ross: Stroudenburg, PA, (1973).
- [30] R. G. Pearson, *Journal of Chemical Education*. 1987, *64*, 561.
- [31] R. G. Parr, W. Wang, *Density Theory for atoms and Molecules*, Oxford University Press: Oxford, (1989).

- [32] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palk. *J. Chem. Phys.*, **68**(1978) 3801.
- [33] R. G. Parr, W. Wang, *Density Theory for atoms and Molecules*, Oxford University Press: Oxford, (1989).
- [34] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**(1983) 7512.
- [35] R. G. Parr, L. V. Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 1922.
- [36] P. Perez, L. R. Domingo, M. J. Aurell, R. Contreras, *Tetrahedron*, **59**(2003) 3117.
- [37] L. R. Domingo, M. Arno, R. Contreras, P. Perez *J. Phys. Chem.*, **A106**(2002) 952.
- [38] L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Perez, R. Contreras, *Tetrahedron*, **58**(2002) 4417.
- [39] (a) L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Pérez, *J. Org. Chem.*, **73**(2008) 4615.
(b) P. Jaramillo, L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Pérez, *J. Mol. Struct.*, **865**(2008) 68.
- [40] L. R. Domingo, M. Duque-Noreña, E. Chamorro, *J. Mol. Struct.*, **895**(2009) 86.
- [41] R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**(1967) 1827.
- [42] R. G. Pearson, «Hard and Soft Acids and Bases». Dowden. Hutchinson et Ross:Stroudenburg, PA, (1973).
- [43] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, **103**(2003) 1793.
- [44] P. Geerlings, F. De Proft, *Int. J. Mol. Sci.*, **3**(2002) 276.
- [45] A. K. Chandra, M. T. Nguyen, *Int. J. Mol. Sci.*, **3**(2002) 310.
- [46] R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**(1984) 4049.
- [47] W. Yang, W. J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**(1986) 5708.
- [48] P. K. Chattaraj, S. Nath, A. B. Sannigrahi, *J. Phys. Chem.*, **98**(1994) 9143
- [49] W. Yang, R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **82**(1985) 6723.
- [50] (a) L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Perez, R. Contreras, *Tetrahedron*, **58**(2002) 4417 ;
(b) P. Perez, L. R. Domingo, A. J. Aurell, R. Contreras, *Tetrahedron*, **59**(2003) 3117 ;
(c) P. Pérez, L. R. Domingo, A. Aizman, R. Contreras, «The electrophilicity index in organic chemistry. In *Theoretical Aspects of Chemical Reactivity*», Toro-Labbé, A. Ed. Elsevier Science: Oxford, 2007; Vol. **19**, pp 139.
- [51] L. R. Domingo, J. A. Saez, *Org. Biomol. Chem.*, **7**(2009) 3576.
- [52] J. Soto-Delgado, L. R. Domingo, R. Contreras, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, **8**, 3678.
- [53] J. Soto-Delgado, A. Aizman, L. R. Domingo, R. Contreras, *J. Chem. Phys. Lett.*, 2010, **499**, 272.
- [54] A. Tachibana, *Theor. Chem. Acc.* **102**(1999) 188.
- [55] A. Tachibana, R. G. Parr, *Int. J. Quantum Chem* **41**(1992) 527.
- [56] A. Tachibana, *Int. J. Quantum Chem* **57**(1996) 423.
- [57] L. Meneses, W. Tiznado, R. Contreras, P. Fuentealba, *Chem. Phys. Lett.* **388**(2004) 181.
- [58] J. Soto-Delgado, A. Aizman, R. Contreras, L. R. Domingo, *Lett. Org. Chem.* 2011, **8**, 125-131.

Chapitre III

Applications,

Résultats et discussions

Réaction de Diels-Alder Intramoléculaire du (R)-5-(but-3-enyl) cyclohexa-1,3-diene

Introduction :

Les diènes sont des hydrocarbures qui contiennent deux liaisons doubles. Les diènes qui peuvent participer dans une réaction IMDA peuvent être répartis en trois groupes (*Schéma 1*) en fonction des positions relatives des liaisons doubles :

- Les diènes non conjugués ont leurs liaisons doubles séparées par deux ou plusieurs liaisons simples.
- Les diènes conjugués ont leurs liaisons doubles séparées par une seule liaison simple.

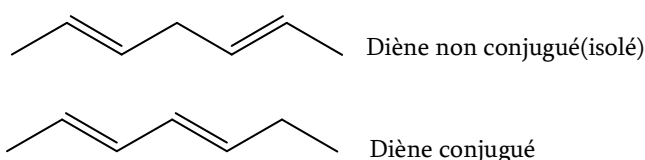


Schéma 1

Les diénophiles sont des hydrocarbures insaturés, ils contiennent une liaison π (alcène ou alcyne).

Une réaction possible pour les diènes et les diénophiles est la réaction de Diels-Alder pour donner un cycloadduit de Diels-Alder [1]. La réaction DA est dite intermoléculaire si le diène et le diénophile constituent deux molécules séparées (*Schéma 2*) [2], et elle est dite intramoléculaire si une seule molécule porte à la fois le diène et le diénophile (*Schéma 3*) [3].

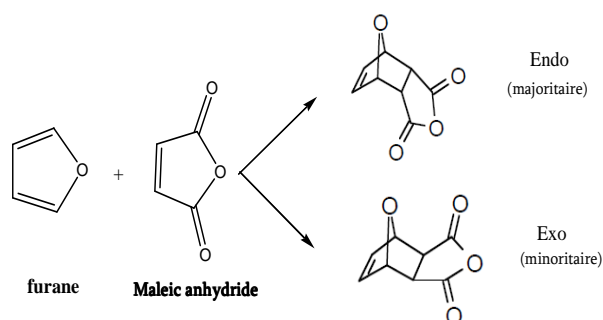


Schéma 2 : réaction de Diels-Alder intermoléculaire.

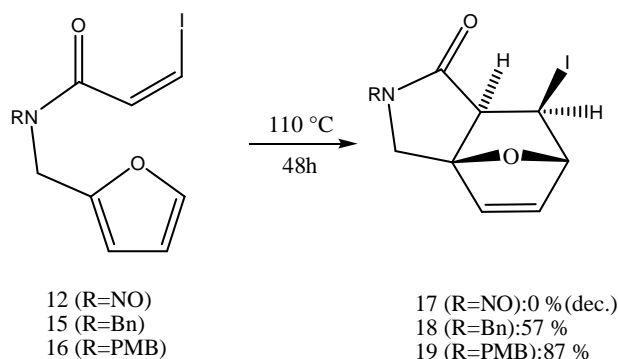
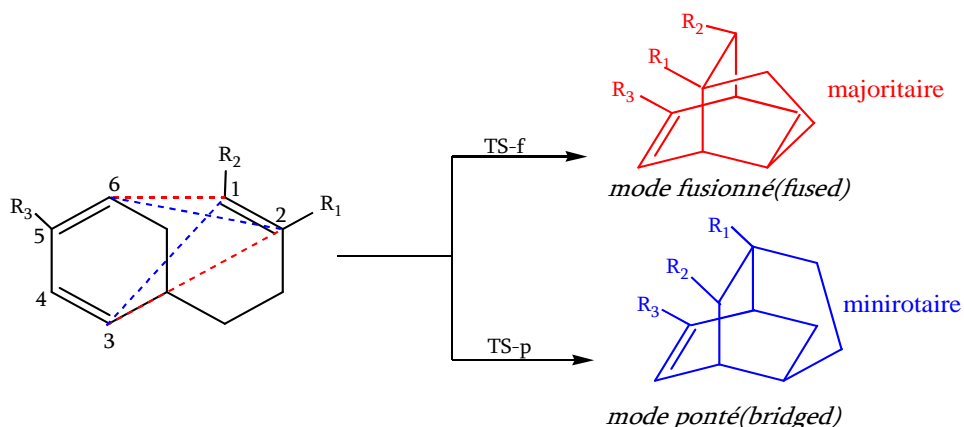


Schéma 3 : réaction de Diels-Alder intramoléculaire.

La réaction de Diels-Alder intramoléculaire (IMDA) du (R)-5-(but-3-enyl) cyclohexa-1,3-diene conduit à la formation des squelettes tricyclodecaniques fusionnés et/ou pontés. Dans ce travail, on se propose d'étudier la régiosélectivité observée expérimentalement [4] (**Schéma 4**) :

Réaction #1 : En absence de substituant $R_1=R_2=R_3=H$

Réaction #2 : En présence de substituant $R_1=H$, $R_2=CO_2Me$, $R_3=TMSO$



Réaction #1 : $R_1=R_2=R_3=H$ (Composé 1)

Réaction #2 : $R_1=H$, $R_2=CO_2Me$, $R_3=OTMS$ (Composé 2)

Schéma 4 : Réaction IMDA du (R)-5-(but-3-enyl) cyclohexa-1,3-diene

Le but de cette application est de justifier théoriquement les résultats observés expérimentalement qui stipulent que la réaction IMDA du (R)-5-(but-3-enyl)cyclohexa-1,3-diene conduit au produit correspondant au mode fusionné comme régioisomère majoritaire.

Les deux réactions en absence et en présence de substituant sont étudiées afin de mettre en évidence l'effet de substitution sur cette réaction IMDA.

L'étude théorique sera menée à l'aide de :

- la théorie de l'état de transition TST.
- les indices statiques de réactivité.

Dans notre travail, nous avons utilisé :

- La méthode B3LYP/6-31G* [5] pour les calculs quantiques.
- Le programme GaussView 4.1 [6] pour la construction et la visualisation des modèles moléculaires. La visualisation des géométries des états de transition et l'animation des vibrations correspondant aux fréquences imaginaires ont été faites avec le même programme.
- Le programme GAUSSIAN 03W [7] pour l'optimisation des géométries d'équilibre
- L'analyse de population naturelle (NPA) [8] pour le calcul des indices locaux de réactivité. Les géométries des molécules neutres ont été maintenues constantes pour les systèmes cationiques et anioniques.

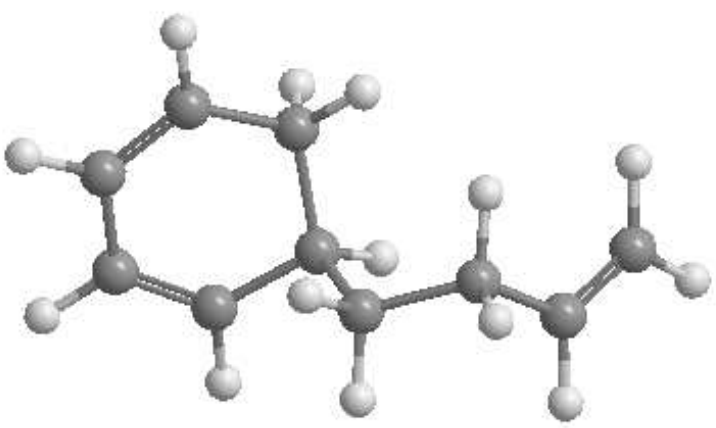
Résultats et discussions :

1. Réaction #1 : Réaction IMDA en absence de substituant ($R_1=R_2=R_3=H$)

1.1. Géométrie du composé 1 :

La géométrie d'équilibre de réactif (distances en Å et angles en degrés) optimisée au niveau B3LYP/6-31G* est donnée dans le tableau 1.1

Tableau 1.1: Géométrie du composé 1 ($R_1=R_2=R_3=H$)

<u>Réactif</u>	
	
Composé 1 E (B3LYP/6-31G*)= -389.4362442 u.a	
<u>Paramètres géométriques</u>	
Diène	Diènophile
d (C ₁ ,C ₄) : 1.343 Å	d(C ₂₀ ,C ₂₃) : 1.334 Å
d (C ₃ ,C ₄) : 1.465 Å	
d (C ₂ ,C ₃) : 1.343 Å	
A (C ₁ ,C ₄ ,C ₃) : 120.41°	A (C ₁₄ ,C ₁₇ ,C ₂₃) : 113.35°
A (C ₄ ,C ₃ ,C ₂) : 120.84°	A (C ₁₇ ,C ₂₀ ,C ₂₃) : 125.64°
D(C ₁ ,C ₄ ,C ₃ ,C ₂) : 13.0°	D(C ₂ ,C ₁₂ ,C ₁₄ ,C ₁₇) : 166.47°
	D(C ₉ ,C ₁₂ ,C ₁₄ ,C ₁₇) : -70.16°
	D(C ₁₂ ,C ₁₄ ,C ₁₇ ,C ₂₃) : -65.91°

Les résultats correspondants aux énergies HOMO et LUMO, le potentiel chimique, la dureté globale, l'indice d'électrophilie et l'indice de nucléophilie sont reportés dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Energies HOMO et LUMO, potentiel chimique électronique μ et la dureté globale η ; Indice d'électrophilie ω et indice de nucléophilie N .

Réactif	HOMO (a.u.)	LUMO (a.u.)	μ (a.u.)	η (a.u.)	ω (eV)	N (eV)
Composé 1	-0.2045	-0.01715	-0.11083	0.18735	0.89	3.93

1.2. Prédiction de la réactivité relative des fragments :

La figure 1.1 présente la numérotation sur les différents atomes du composé 1

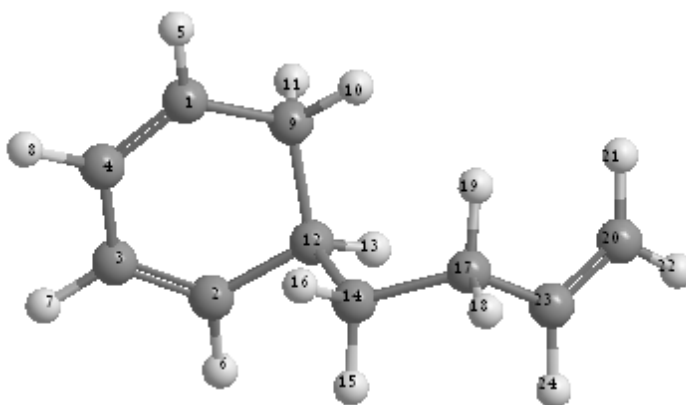


Figure 1.1 : Numérotation (par défauts sur le GaussView 4.1) sur les atomes du composé 1

Les indices de Fukui f_k^\pm des fragments diène D et diénophile Dp sont définis par les équations (61) et (62) (Chapitre II page 62) respectivement. Ces quantités ont été calculées avec les analyses de population NPA.

Les indices de Fukui f_k^\pm des fragments diène D et diénophile Dp sont récapitulés dans le tableau 1.3.

Les indices d'électrophilie (ω_F) et de nucléophilie (N_F) des fragments (F = diène ou diénophile) sont définies par les équations :

$$\omega_F = \omega \sum_{k \in F} f_k^+$$

$$N_F = N \sum_{k \in F} f_k^-$$

ω et N sont les indices d'électrophilie et de nucléophilie du composé **1**

Les ω_F et les N_F sont rapportés dans le tableau **1.4**

Tableau 1.3 : Indices de Fukui des fragments Diène et Diénophile

Réactif	Fragment	Atomes	NPA	
			f_k^+	f_k^-
Composé 1 ($R_1=R_2=R_3=H$)	Diène	C1	0.17524	0.18104
		C2	0.17243	0.1765
		C3	0.07459	0.0896
		C4	0.06963	0.06979
		H5	0.04841	0.04117
		H6	0.04662	0.04021
		H7	0.04806	0.04545
		H8	0.04835	0.04614
		C9	-0.02871	-0.03406
		H10	0.03904	0.04047
		H11	0.04762	0.05835
		C12	-0.01774	-0.02196
		H13	0.03509	0.03746
	C14	-0.00622	0.00527	
	H15	0.02024	0.02619	
	H16	0.0137	0.01167	
	C17	-0.00699	-0.00684	
	H18	0.03033	0.04061	
	H19	0.00859	0.01009	
	C20	0.08282	0.07871	
	H21	0.01603	0.01081	
	H22	0.02831	0.02346	
	C23	0.03269	0.01151	
	H24	0.02189	0.01836	

Tableau 1.4 : Indices d'électrophilie ω_F et indices de nucléophilie N_F des fragments.

Diène (D)		Diènophile (Dp)	
ω_D (eV)	N_D (eV)	ω_{Dp} (eV)	N_{Dp} (eV)
0.68	3.03	0.22	0.90

Le tableau 1.4 montre que :

- L'indice d'électrophilie du fragment diène ($\omega_D = 0.68$ eV) est supérieur à celui du fragment diènophile ($\omega_{Dp} = 0.22$ eV). Les faibles valeurs d'électrophilie ($\omega < 1$) montrent que les deux fragments ont un pouvoir électrophile marginal (négligeable).
- L'indice de nucléophilie du fragment D ($N_D = 3.03$ eV) est très supérieur à celui du fragment Dp ($N_{Dp} = 0.90$ eV). Par conséquent, le fragment diène se comporte comme un bon nucléophile alors que le fragment diènophile se comporte comme électrophile dans la réaction IMDA #1.

Remarque : la somme des indices d'électrophilie des fragments diène et diènophile donne la valeur de l'électrophilie globale ω du composé **1**. De même, la somme des indices de nucléophilie des fragments diène et diènophile donne la valeur de la nucléophilie globale N du composé **1**.

1.3. Elucidation théorique de la régiosélectivité de la réaction IMDA #1 :

Afin de mettre en évidence le mode de cyclisation préférentiel (fusionné vs. ponté) et par conséquent le produit majoritaire de la réaction IMDA du (*R*)-5-(but-3-enyl)cyclohexa-1,3-diène, nous avons localisé les états de transition et calculé les barrières d'activation pour les deux chemins réactionnels possibles (voir **schéma 4** page 75).

1.3.1. Localisation des états de transition :

Les états de transitions TS1-f et TS1-p, correspondants aux deux régioisomères fusionné et ponté respectivement, ont été localisés au niveau de calcul B3LYP/6-31G*. Les

deux états de transition ont été confirmés par la présence d'une et une seule valeur propre négative dans la matrice des constantes de force, c'est à dire il y a une seule fréquence imaginaire dans la matrice hessienne et elle correspondant au mode de vibration correspondant à la formation des deux nouvelles liaisons. Les deux états de transition TS1-f (fusionné) et TS1-p (ponté) sont représentés dans la figure 1.2.

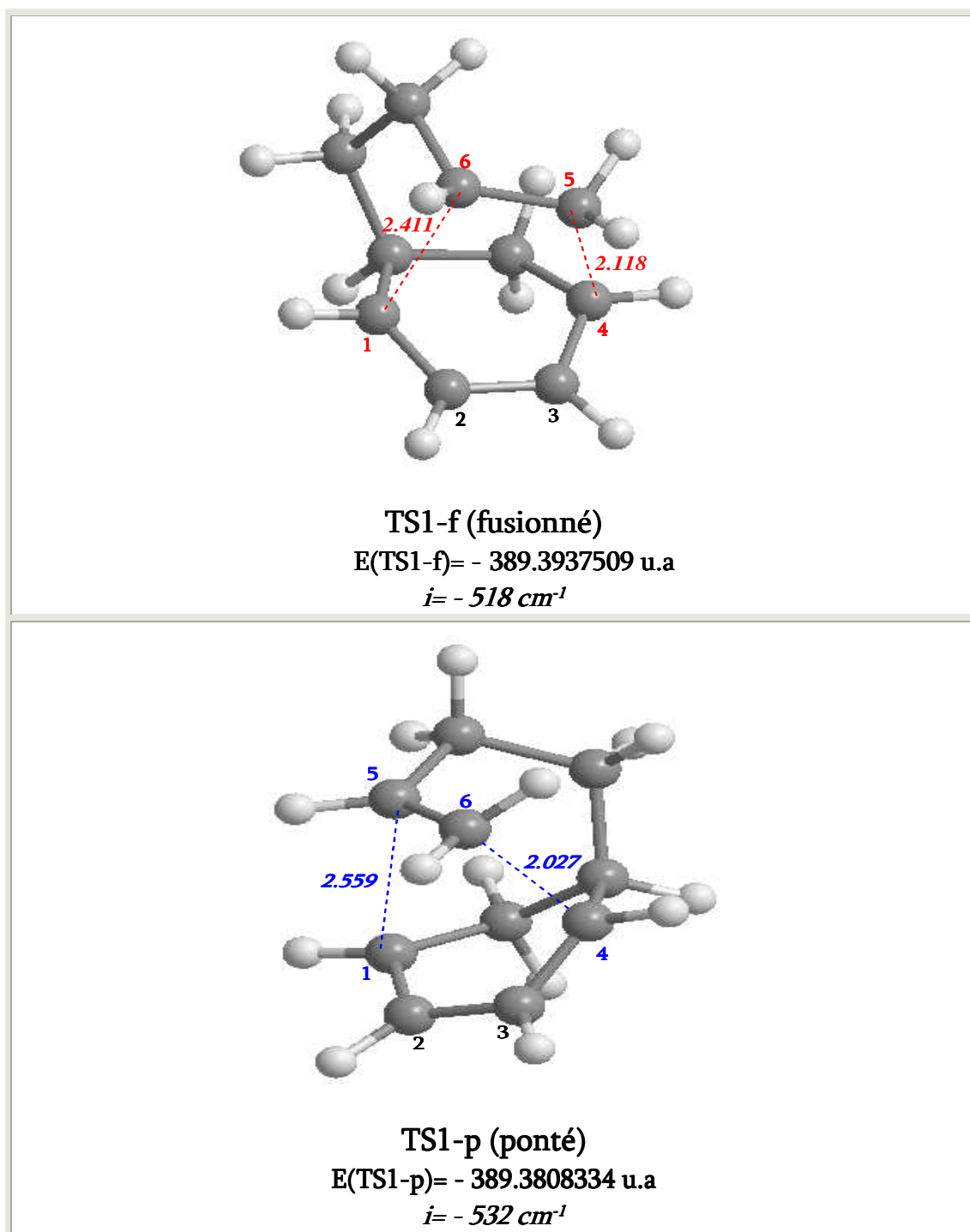


Figure 1.2 : Structures des états de transitions TS1-f (fusionné) et TS1-p (ponté)
Les distances sont données en Å.

1.3.2. Détermination du chemin réactionnel (IRC):

La localisation d'un état de transition peut être suivie par un calcul IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*) [10,11] afin de déterminer le chemin réactionnel de la réaction et connecter le TS aux deux minima (réactif et produit). L'IRC correspondant au processus fusionné favorisé expérimentalement pour les deux sens Reverse (vers le produit) et Forward (vers le réactif) sont présentés dans les figures 1.3 et 1.4 respectivement, la figure 1.6 présente l'IRC globale de la réaction IMDA #1.

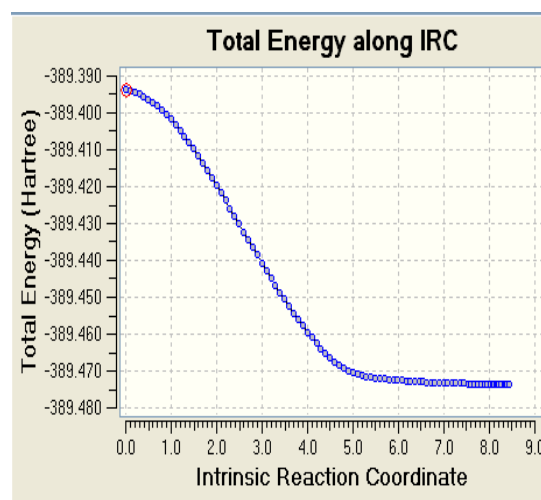
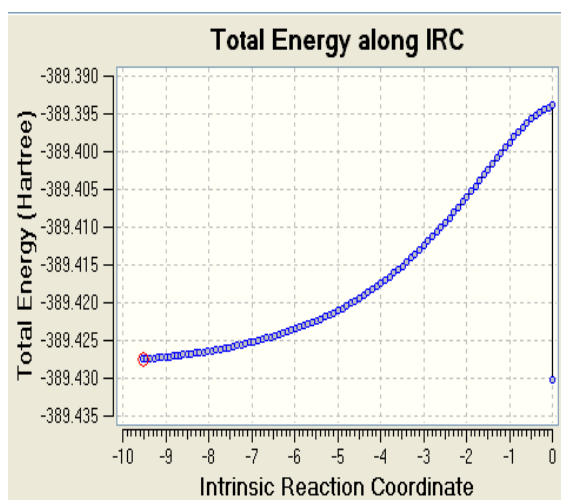


Figure 1.3 : Calcul IRC reverse (vers le produit) pour le processus fusionné (TS1-f).

Figure 1.4 : Calcul IRC forward (vers le réactif) pour le processus fusionné (TS1-f).

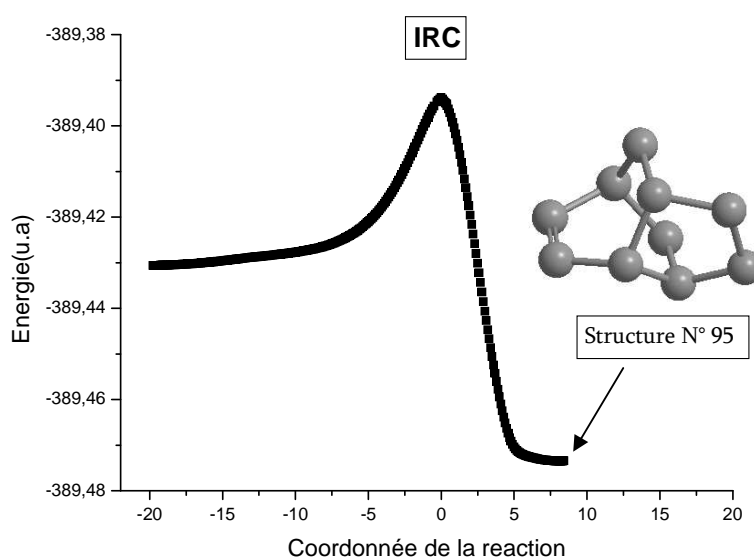


Figure 1.5 : IRC globale de la réaction IMDA #1

Remarque :

L'optimisation complète de la dernière structure (N° 95) obtenue avec un calcul IRC (direction vers le produit) nous a donné une structure pratiquement identique à celle de produit final (avec un écart de l'ordre de 0.0002 kcal/mol). Cette valeur est négligeable devant la précision de la méthode B3LYP qui est estimée à 1-2 kcal/mol. Ce résultat confirme l'inexistence d'un intermédiaire réactionnel. Donc, cette réaction suit un mécanisme **concerté**.

1.3.3. Calcul des énergies d'activation et de réaction #1 :

Le tableau 1.5 regroupe les énergies B3LYP/6-31G* des états de transition (E) et des produits ainsi que les barrières d'activation (ΔE^\ddagger). Les enthalpies de formation (AM1) des produits sont données dans la dernière colonne.

Tableau 1.5 :

	E (a.u.)	ΔE^\ddagger (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	ΔH_f (AM1) (kcal/mol)
Composé 1	-389.4362442	/	/	/
TS1-f	-389.3937509	26.7	/	/
TS1-p	-389.3808334	34.8	/	/
Pd1-f	-389.4734556	/	-23.4	4.0
Pd1-p	-389.4576804	/	-13.5	13.6

On remarque que :

- ΔE^\ddagger (TS1-f) < ΔE^\ddagger (TS1-p) ; ce qui montre que le produit fusionné est plus favorisé cinétiquement par rapport au produit ponté.

Par conséquent, la cyclisation fusionnée est plus facile à réaliser par rapport à la cyclisation pontée.

- ΔE (Pd1-f) < ΔE (Pd1-p) et ΔH_f (Pd1-f) < ΔH_f (Pd1-p) ; ce qui montre que le produit fusionné est plus favorisé thermodynamiquement par rapport au produit ponté.

Par conséquent, le produit fusionné est plus stable par rapport au produit ponté.

Le schéma suivant montre clairement que le produit fusionné est favorisée cinétiquement et thermodynamiquement.

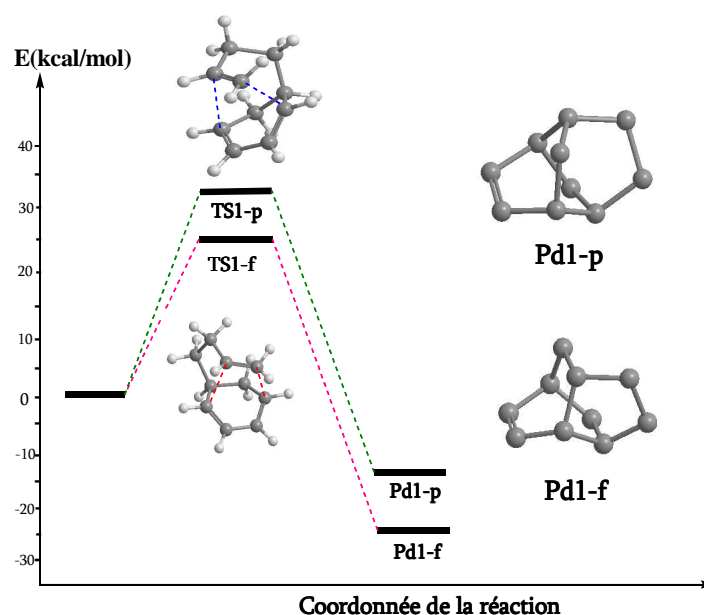


Figure 1.6 : Schéma de la surface d'énergie potentielle de la réaction IMDA #1 en absence de substituants ($R_1=R_2=R_3=H$) au niveau B3LYP/6-31G*.

1.4 Prédiction de la polarité de la réaction IMDA #1 (en absence de substituant)

1.4.1. Calcul du transfert de charge CT :

En utilisant l'analyse de population naturelle (NPA), nous avons calculé le transfert de charge pour la réaction IMDA #1 en absence de substituant. Les calculs montrent que le transfert de charge a lieu du fragment diène D vers le fragment diénophile Dp. Les valeurs de CT obtenues pour les deux modes de cyclisation fusionné et ponté sont données dans le tableau 1.6

Tableau 1.6 : Transfert de charge CT.

TS	CT (NPA)
TS1-f Régioisomère fusionné	0.02 e
TS1-p Régioisomère ponté	0.04 e

- Les faibles valeurs trouvées de CT pour les deux états de transition montrent que la réaction IMDA #1 (en absence de substitution) est une réaction non polaire.

1.4.2. Prédiction de la direction du flux électronique en utilisant les indices duels :

La direction du flux électronique ($D \rightarrow D_p$ ou $D_p \rightarrow D$) dans une réaction IMDA peut être déterminée en utilisant les indices duels γ_1 et γ_2 [11] définis par (voir chapitre II page 65) :

$$\gamma_1 = \omega_{D_p} + N_D$$

$$\gamma_2 = \omega_D + N_{D_p}$$

Les valeurs obtenues pour la réaction IMDA #1 sont rapportées dans le tableau 1.7

Tableau 1.7: Indices duels γ_1 et γ_2

γ_1 (eV)	γ_2 (eV)	$\Delta\gamma_{12}$ (eV)
3.28	1.61	1.67

Le tableau 1.7 montre que :

- On remarque que $\Delta\gamma_{12}$ n'est pas significatif ; ce qui montre que la réaction IMDA en absence de substitution est une réaction non polaire et elle est caractérisée par un transfert de charge CT très faible.

Remarque :

Le calcul des indices duels pour la réaction IMDA #1 γ_1 et γ_2 ne donne pas une information pour l'estimation du transfert de charge à l'état de transition, alors on passe au calcul d'un autre indice de réactivité pour les IMDA.

1.4.3. Prédiction de la polarité en utilisant l'indice d'électrophilie régionale des fragments ω_Ω :

Le modèle des indices duels γ_1 et γ_2 est utilisé pour déterminer la réactivité au niveau électronique pour une réaction IMDA. Alors qu'il n'est pas suffisant pour estimer le transfert de charge aux états de transition pour la réaction IMDA #1. Pour cette raison on utilise l'indice d'électrophilie régionale ω_Ω ($\Omega = A$ ou B) des fragments A et B [12] (voir Chapitre II page 67) :

$$\Delta\omega_\Omega = |\omega_A - \omega_B|$$

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 1.8

Tableau 1.8: Indices d'électrophilie ω_A , ω_B et l'invariance d'électrophilie des fragments A et B $\Delta\omega_\Omega$

A			B			$\Delta\omega_\Omega = \omega_B - \omega_A $
η_A (u.a)	μ_A (u.a)	ω_A	η_B (u.a)	μ_B (u.a)	ω_B	
0.1420	-0.0831	0.66	0.04314	-0.0256	0.22	0.44

➤ On remarque que la valeur $\Delta\omega_\Omega$ est assez faible ce qui confirme que la réaction #1 est une réaction non polaire.

1.4.4. Indices de transférabilité T_ω et T_N :

Les indices de transférabilité [15] $T_\omega = \omega_F / \omega$ et $T_N = N_F / N$ (F= D ou Dp) nous permettent de connaître le pourcentage du caractère électrophile ou nucléophile des fragments D ou Dp dans le composé 1. Ces indices pour la réaction IMDA #1 sont récapitulés dans le tableau 1.9

Tableau 1.9: Indices de transférabilité T_ω et T_N

ω_D (eV)	ω_{Dp} (eV)	ω (eV)	% ($T_{\omega_D} = \omega_D / \omega$)	% ($T_{\omega_{Dp}} = \omega_{Dp} / \omega$)
0.67	0.22	0.89	75	25
N_D (eV)	N_{Dp} (eV)	N (eV)	% ($T_{N_D} = N_D / N$)	% ($T_{N_{Dp}} = N_{Dp} / N$)
3.06	0.94	3.99	77	23

Le tableau 1.9 montre que :

Les caractères électrophilique et nucléophile de la molécule (composé 1) sont concentrés dans le fragment diène D (75% du caractère électrophile et 77% du caractère nucléophile). Donc, le transfert électronique (du diène vers le diénophile ou du diénophile vers le diène) n'est pas trivial. De ce fait, la réaction n'est pas polaire. En effet, le calcul du CT montre que cette réaction #1 est non polaire.

1.5. Comparaison entre les deux états de transition :

La comparaison entre des deux états de transition TS1-f et TS1-p est donnée dans le tableau 1.10

Tableau 1.10: Comparaison entre les deux états de transition TS1-f (fusionné) et TS1-p (ponté).

Propriété	TS1-f (fusionné)	TS1-p (ponté)
E (u.a.)	- 389.3937509	- 389.3808334
Energie d'activation (kcal/mol)	26.7	34.8
Fréquence (cm ⁻¹)	518.45i	531.81i
Transfert de charge CT (NPA)	0.02 e	0.04 e
Longueurs de liaisons	d ₁ = 2.118 Å d ₂ = 2.411 Å	d ₁ = 2.027 Å d ₂ = 2.559 Å
Ordres de liaisons*	OL1 (C ₁ -C ₁₀) = 0.42 OL2 (C ₄ -C ₉) = 0.30	OL1 (C ₁₉ -C ₁₄) = 0.30 OL2 (C ₂₁ -C ₈) = 0.49

* Les ordres de liaison (OL) ont été calculés à l'aide des indices de Wiberg [13].

On remarque que :

- Le transfert de charge pour les deux états de transition TS1-f et TS1-p est très faible. De ce fait, on peut conclure que la réaction IMDA en absence de substituants est une réaction non polaire.
- Pour TS1-f et TS1-p, les ordres de liaison sont assez différents. Donc, les deux processus sont asynchrones (formation d'une liaison est avancée par rapport à la

deuxième). Cependant, le processus passant par le TS1-p est légèrement plus asynchrone (écart=0.19) que celui passant par le TS1-f (écart=0.12).

Conclusion

La régiosélectivité fusionné vs. ponté dans la réaction IMDA du (R)-5-(but-3-enyl) cyclohexa-1,3-diene ($R_1=R_2=R_3=H$) a été élucidée avec deux approches théoriques (barrières d'activation et indices de la DFT conceptuelle). Les deux approches justifient et rationalisent correctement la préférence fusionnée observée expérimentalement.

La réaction

L'analyse des indices des fragments est en bon accord avec le CT calculé aux états de transition pour la réaction IMDA #1 ($R_1=R_2=R_3=H$) en absence de substitution qui est une réaction faiblement polaire caractérisée par une différence d'électrophilie ($\Delta\omega_\Omega$) faible.

2. Réaction #2 : Réaction IMDA en présence de substituant ($R_1=H$, $R_2=CO_2Me$, $R_3=OTMS$)

2.1. Géométrie du composé 2 :

La géométrie d'équilibre de réactif (distances en Å et angles en degrés) optimisée au niveau B3LYP/6-31G* est donnée dans le tableau 2.1

Tableau 2.1: Géométrie du composé 2 ($R_1=H$, $R_2=CO_2Me$, $R_3=OTMS$) (Les hydrogènes sont omis).

<i>Réactif</i>	
$R_1=H$, $R_2=CO_2Me$, $R_3=OTMS$	
<p>Composé 2 E (B3LYP/6-31G*) = -1101.2504044 u.a.</p>	
<i>Paramètres géométriques</i>	
Diène	Diénophile
$d(C_1, C_{10})$: 1.342 Å	$d(C_3, C_5)$: 1.345 Å
$d(C_7, C_8)$: 1.347 Å	
$A(C_7, O_{37}, Si_{36})$: 131.74°	$A(C_{15}, C_3, C_5)$: 128.74°
$A(C_{42}, C_{12}, C_{15})$: 115.67°	
$D(C_{10}, C_1, C_7, C_{10})$: 13.46°	$D(C_{39}, C_{42}, C_{12}, C_{15})$: -171.26°
	$D(C_{12}, C_{15}, C_3, C_5)$: 141.86°
	$D(C_{42}, C_{12}, C_{15}, C_3)$: -74.63°

Les résultats correspondants aux énergies HOMO et LUMO, le potentiel chimique, la dureté globale, l'indice d'électrophilie et l'indice de nucléophilie sont reportés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Energies HOMO et LUMO, potentiel chimique électronique μ et la dureté globale η ; indice d'électrophilie ω et indice de nucléophilie N .

Réactif	HOMO (a.u.)	LUMO (a.u.)	μ (a.u.)	η (a.u.)	ω (eV)	N (eV)
Composé 2	-0.19443	-0.03913	-0.11678	0.1553	1.19	3.96

2.2. Prédiction de la réactivité relative des fragments :

La figure 2.1 présente la numérotation sur les différents atomes du composé 2

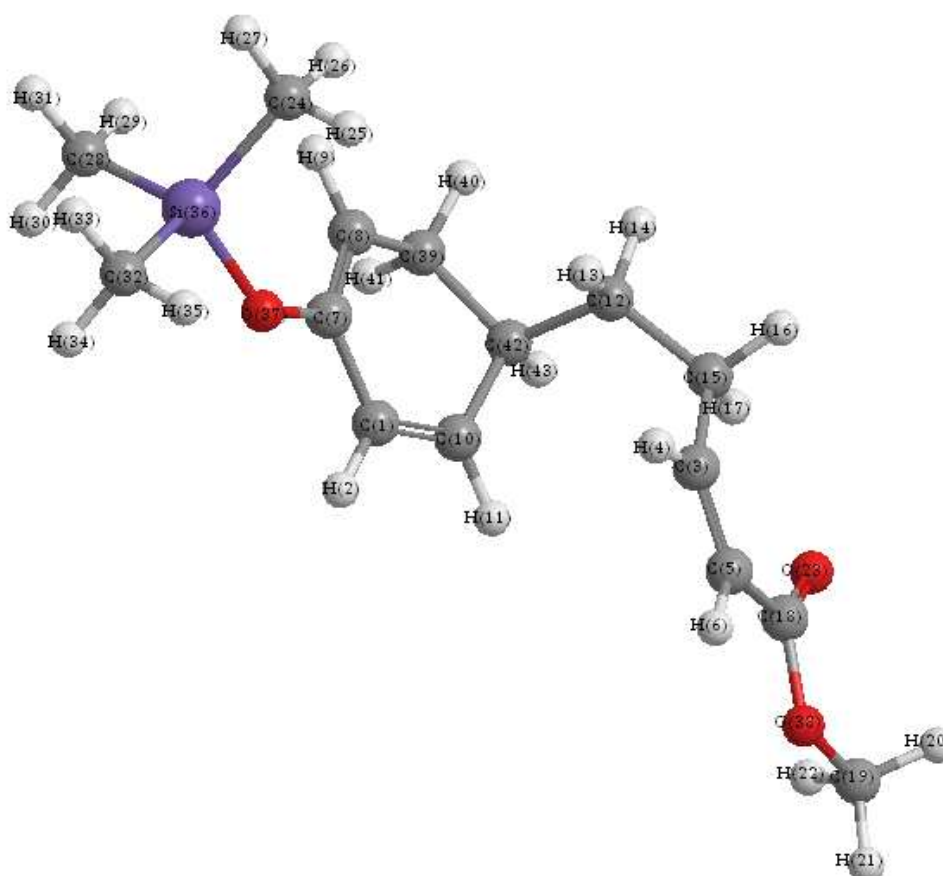


Figure 2.1 : Numérotation (par défaut) sur les atomes du composé 2

Les indices de Fukui f_k^\pm des fragments diène D et diénophile Dp sont récapitulés dans le tableau 2.3

Les indices d'électrophilie (ω_F) et de nucléophilie (N_F) des fragments (F = diène ou diénophile) sont rapportés dans le tableau 2.4

Tableau 2.3 : Indices de Fukui des fragments D et Dp

Composé 2 (R ₁ =H, R ₂ =CO ₂ Me, R ₃ =OTMS)					
Diène			Diénophile		
Atomes	f_k^+	f_k^-	Atomes	f_k^+	f_k^-
C1	0.07243	0.02578	C3	0.14487	-0.03702
H2	0.02661	0.03886	H4	0.03141	0.00114
C7	0.01538	0.07639	C5	0.06782	0.05882
C8	0.08291	0.23658	H6	0.03672	0.01469
H9	0.02821	0.03776	C12	-0.01246	0.00378
C10	0.05844	0.1453	H13	0.01007	0.00169
H11	0.00405	0.03533	H14	0.03686	0.02613
C24	-0.00201	0.00058	C15	-0.026	-0.00621
H25	0.00259	0.01191	H16	0.04944	0.02726
H26	-0.00467	-0.00579	H17	0.01253	0.0135
H27	0.01817	0.02901	C18	0.08382	-0.00747
C28	-0.00314	-0.00022	C19	-0.00867	-0.00282
H29	-0.00281	-0.0045	H20	0.01959	0.00916
H30	0.00654	0.01228	H21	0.02724	0.01214
H31	0.01789	0.02897	H22	0.01739	0.00409
C32	-0.00373	-0.00476	O23	0.08851	0.01814
H33	0.01462	0.02318	O38	0.03113	0.01345
H35	0.00292	0.01022			
Si36	-0.0080	-0.0415			
O37	0.01242	0.09942			
C39	-0.01488	-0.03936			
H40	0.02162	0.04352			
H41	0.02945	0.06244			
C42	-0.0108	-0.02103			
H43	0.01975	0.03814			

Tableau 2.4 : Indices d'électrophilie ω_F et indices de nucléophilie N_F en e.V des fragments.

Diène (D)		Diènophile (Dp)	
ω_D (eV)	N_D (eV)	ω_{Dp} (eV)	N_{Dp} (eV)
0.47	3.37	0.73	0.60

Le tableau 2.4 montre que :

- L'indice d'électrophilie du fragment diènophile ($\omega_{Dp} = 0.73$ eV) est supérieur à celui du fragment diène ($\omega_D = 0.47$ eV). Par conséquent, le fragment diènophile se comporte comme un électrophile. Les faibles valeurs d'électrophilie ($\omega < 1$) montrent que les deux fragments ont un pouvoir électrophile marginal (négligeable).
- L'indice de nucléophilie du fragment D ($N_D = 3.37$ eV) est très supérieur à celui du fragment Dp ($N_{Dp} = 0.60$ eV). Par conséquent, le fragment diène se comporte comme un bon nucléophile alors que le fragment diènophile se comporte comme électrophile dans la réaction IMDA #2.

Remarque : La somme des indices d'électrophilie des fragments diène et diènophile donne la valeur globale ω du composé **2**. De même, la somme des indices de nucléophilie des fragments diène et diènophile donne la valeur globale N du composé **2**.

2.3. Elucidation théorique de la régiosélectivité de la réaction IMDA#2 :

Afin de mettre en évidence le mode de cyclisation préférentiel (fusionné vs. ponté) et par conséquent le produit majoritaire de la réaction IMDA du (R)-5-(but-3-enyl) cyclohexa-1,3-diene ($R_1=H$, $R_2=CO_2Me$, $R_3=OTMS$), nous avons localisé les états de transition et calculé les barrières d'activation pour les deux chemins réactionnels possibles (voir *schéma 4*, page 75)

2.3.1. Localisation des états de transition :

Les états de transitions TS2-f et TS2-p, correspondants aux deux régioisomères fusionné et ponté respectivement, ont été localisés au niveau de calcul B3LYP/6-31G*. Les deux états de transition ont été confirmés par la présence d'une et une seule valeur propre

négative dans la matrice des constantes de force, c'est à dire il y a une seule fréquence imaginaire dans la matrice hessienne et elle correspondant au mode de vibration correspondant à la formation des deux nouvelles liaisons. Les deux états de transition TS2-f (fusionné) et TS2-p (ponté) sont représentés dans la figure 2.2.

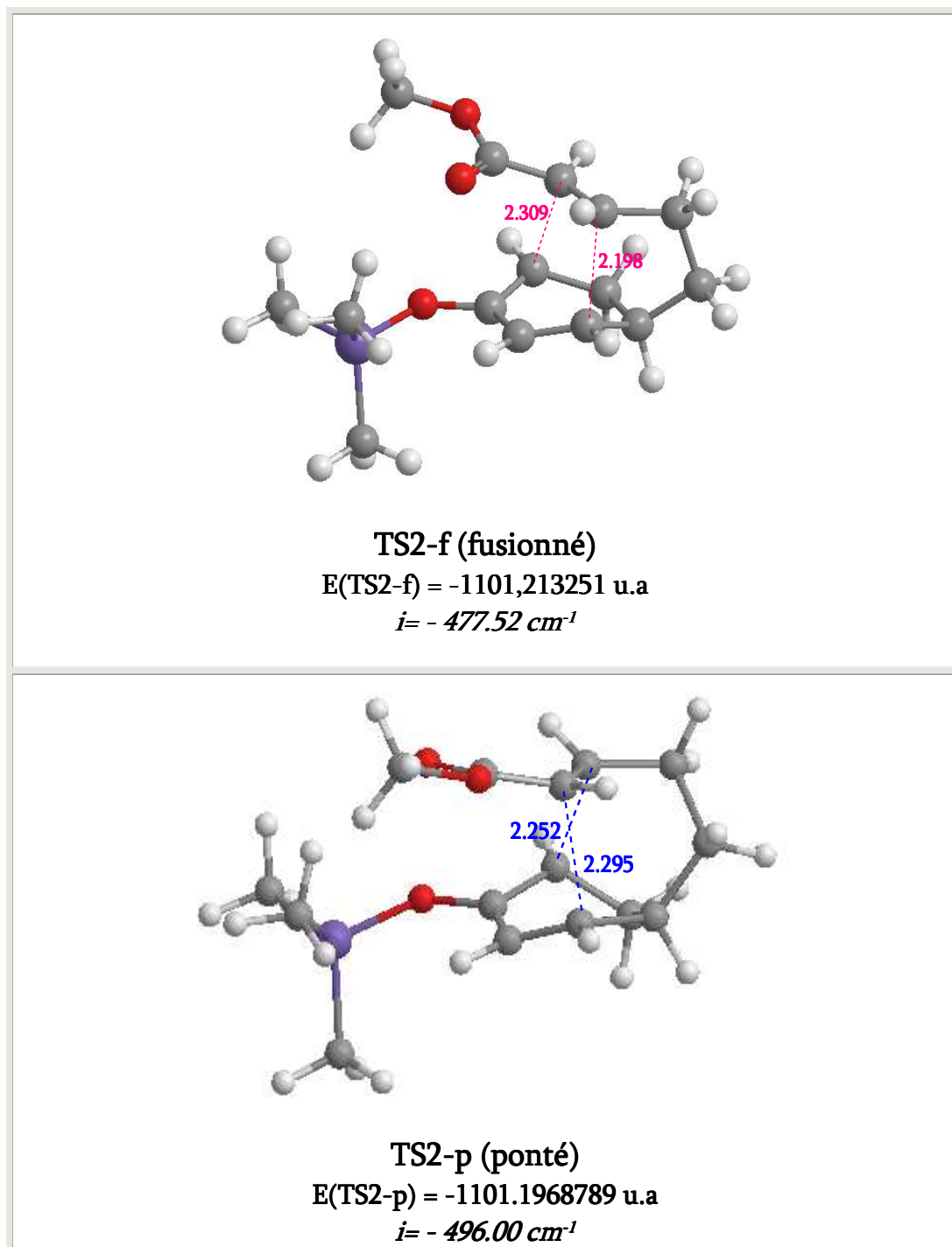


Figure 2.2 : Structures des états de transitions TS2-f (fusionné) et TS2-p (ponté).
Les distances sont données en Å.

2.3.2. Détermination du chemin réactionnel (IRC):

La localisation d'un état de transition peut être suivie par un calcul IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*) [49] afin de déterminer le chemin réactionnel de la réaction et connecter le TS aux deux minima (réactif et produits). L'IRC correspondant au processus fusionné favorisé expérimentalement pour les deux sens vers le produit et vers le réactif sont présentés dans les figures 2.3 et 2.4 respectivement.

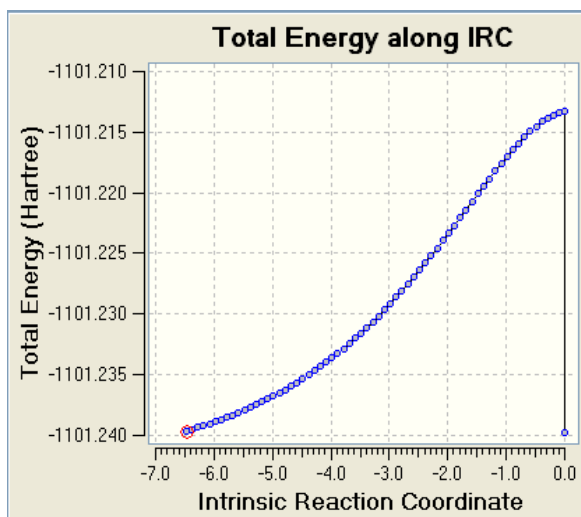


Figure 2.3 : Calcul IRC *reverse* (vers le réactif) pour le processus fusionné (TS2-f).

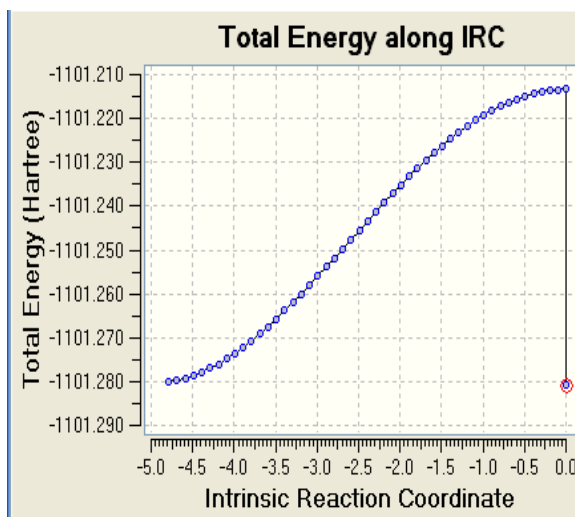


Figure 2.4 : Calcul IRC *forward* (vers le produit) pour le processus fusionné (TS2-f).

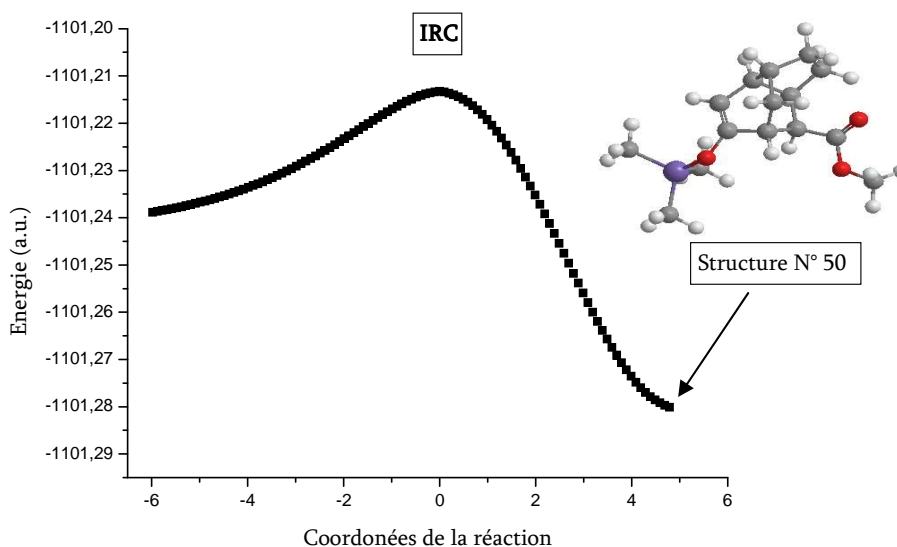


Figure 2.5 : IRC globale de la réaction IMDA #2

Remarque :

L'optimisation complète de la dernière structure (N° 50) obtenue avec un calcul IRC (direction vers le produit) nous a donné une structure pratiquement identique à celle de produit final (avec un écart de l'ordre de 0.00002 kcal/mol). Cette valeur est négligeable devant la précision de la méthode B3LYP qui est estimée à 1-2 kcal/mol. Ce résultat confirme l'inexistence d'un intermédiaire réactionnel. Donc, cette réaction suit un mécanisme **concerté**.

2.3.3. Calcul des énergies d'activation et de réaction #2 :

Le tableau 2.5 regroupe les énergies B3LYP/6-31G* des états de transition (E) et des produits ainsi que les barrières d'activation (ΔE^\ddagger). Les enthalpies de formation (AM1) des produits sont données dans la dernière colonne.

Tableau 2.5 :

	E (u.a.)	ΔE^\ddagger (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	ΔH_f (AM1) (kcal/mol)
Composé 2	-1101.2504044	/	/	/
TS2-f	-1101.2078759	23.3	/	/
TS2-p	-1101.1968789	33.6	/	/
P2-f	-1101.285046	/	-21.7	-161.2
P2-p	-1101.2694771	/	-12.0	-150.9

On remarque que :

- ΔE^\ddagger (TS2-f) < ΔE^\ddagger (TS2-p) ; ce qui montre que le produit fusionné est plus favorisé cinétiquement par rapport au produit ponté.

Par conséquent, la cyclisation fusionnée est plus facile à réaliser par rapport à la cyclisation pontée

- ΔE (P2-f) < ΔE (P2-p) et ΔH_f (P2-f) < ΔH_f (P2-p) ; ce qui montre que le produit fusionné est plus favorisé thermodynamiquement par rapport au produit ponté.

Par conséquent, le produit fusionné est plus stable par rapport au produit ponté.

Le schéma suivant montre clairement que le produit fusionné est favorisée cinétiquement et thermodynamiquement.

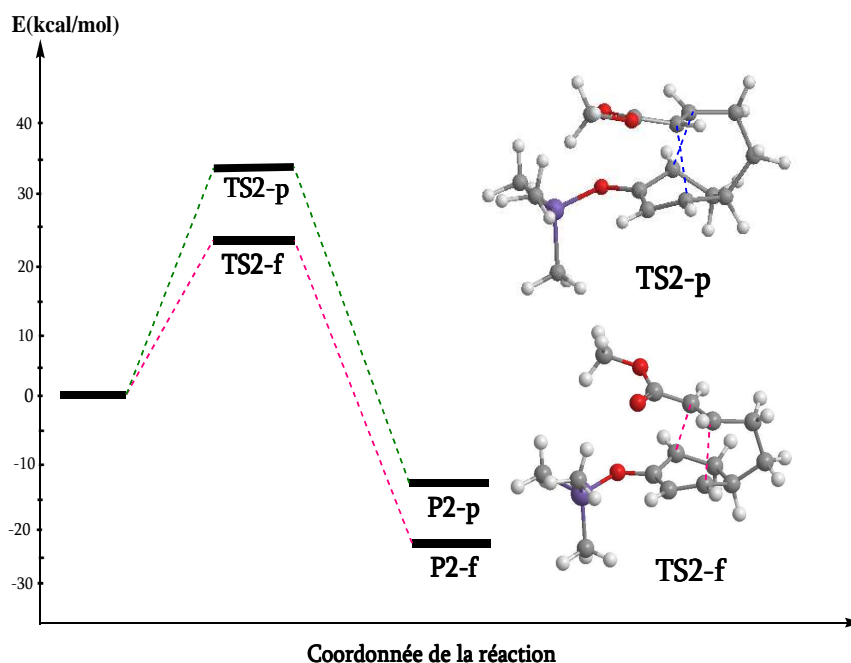


Figure 2.6 : Schéma de la surface d'énergie potentielle de la réaction IMDA en présence de substituant ($R_1=H$, $R_2=CO_2Me$, $R_3=TMSO$) au niveau B3LYP/6-31G*.

2.4. Prédiction de la polarité de la réaction IMDA #2 (en présence de substituant)

2.4.1. Calcul du transfert de charge CT :

En utilisant l'analyse de population naturelle (NPA), nous avons calculé le transfert de charge pour la réaction IMDA en présence de substitution. Les calculs montrent que le transfert de charge a lieu du fragment diène D vers le fragment diénophile Dp. Les valeurs de CT obtenues pour les deux modes de cyclisation fusionné et ponté sont données dans le tableau 2.6

Tableau 2.6 : Transfert de charge CT.

TS	CT (NPA)	
TS2-f Régioisomère fusionné	D	0.10 e
	Dp	-0.10 e
TS2-p Régioisomère ponté	D	0.09 e
	Dp	-0.09 e

- Les valeurs trouvées de CT pour les deux états de transition montrent que la réaction IMDA #2 (en présence de substituants) est une réaction polaire.

2.4.2. Prédiction de la direction du flux électronique en utilisant les indices duels :

En utilisant les indices duels γ_1 et γ_2 donnés dans les équations (71) et (72) (chapitre II page 65), on peut déterminer la direction du flux électronique pour la réaction IMDA #2 (D \rightarrow Dp ou Dp \rightarrow D). Les valeurs obtenues sont rapportées dans le tableau 2.6

Tableau 2.6: Indices duels γ_1 et γ_2

γ_1 (eV)	γ_2 (eV)	$\Delta\gamma_{12}$ (eV)
4.09	1.06	3.03

Le tableau 2.6 montre que :

- L'indice γ_1 est supérieur à l'indice γ_2 alors la réaction IMDA #2 est polaire et le flux électronique aura lieu du diène vers le diénophile (D \rightarrow Dp)
- La quantité $\Delta\gamma_{12}$ est élevée et positive ; ce qui montre que la réaction IMDA en présence de substitution est une réaction polaire caractérisée par un transfert de charge CT élevé. L'augmentation de la quantité $\Delta\gamma_{12}$ et le transfert de charge peuvent être expliqués par la présence du groupement électroattracteur (R₂=CO₂Me) sur le fragment diénophile Dp qui a un effet attracteur.
- Le calcul des indices γ_1 et γ_2 ainsi que la différence $\Delta\gamma_{12}$ pour la réaction IMDA #2 nous permet d'estimer le transfert de charge aux états de transition.

2.4.3. Prédiction de la polarité en utilisant l'indice d'électrophilie régionale des fragments ω_A :

La polarité de la réaction IMDA #2 peut être encore prédite en utilisant un autre indice de réactivité, la différence d'électrophilie régionale des fragments A et B (voir chapitre II page 67)

$$\Delta\omega_{\Omega} = |\omega_A - \omega_B|$$

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 2.8

Tableau 2.8: Indices d'électrophilie ω_A , ω_B et l'invariance d'électrophilie des fragments A et B $\Delta\omega_{\Omega}$

A			B			$\Delta\omega_{\Omega} = \omega_B - \omega_A $
η_A (u.a)	μ_A (u.a)	ω_A	η_B (u.a)	μ_B (u.a)	ω_B	
0.1499	-0.0902	0.74	0.0054	-0.0266	1.79	1.05

Le tableau 2.8 montre que :

- La différence $\Delta\omega_{\Omega}$ est assez grande, ce qui montre que la réaction IMDA #2 est une réaction polaire.

2.4.4. Indice de transférabilité :

Les indices de transférabilité T_{ω} et T_N pour la réaction IMDA #2 sont récapitulés dans le tableau 2.9

Tableau 2.9: Indices de transférabilité T_{ω} et T_N

ω_D (eV)	ω_{Dp} (eV)	ω (eV)	% (ω_D / ω)	% (ω_{Dp} / ω)
0.47	0.73	1.19	39	61
N_D (eV)	N_{Dp} (eV)	N (eV)	% (N_D / N)	% (N_{Dp} / N)
3.37	0.60	3.96	85	15

Le tableau 2.9 montre que :

Les caractères électrophilique et nucléophilique du composé **2** sont partagés dans les fragments diène D et diénophile Dp ; 61% du caractère électrophilique sur le fragment Dp (accepteur d'électrons) à cause de la présence d'un groupement électroattracteur (le carboxyméthyle CO₂Me) et 85% du caractère nucléophilique sur le fragment D (donneur d'électrons). Donc, le transfert électronique aura lieu du diène vers le diénophile. De ce

fait, la réaction #2 est polaire. Ce résultat confirme la direction du flux électronique déjà calculé avec le CT au TS (CT=0.10) indiquant que cette réaction IMDA #2 est polaire.

2.5. Comparaison entre les deux états de transition :

La comparaison entre des deux états de transition TS2-f et TS2-p est donnée dans le tableau 2.10.

Tableau 2.10: Comparaison entre les deux états de transition TS2-f (fusionné) et TS2-p (ponté).

Propriété	TS2-f (fusionné)	TS2-p (ponté)
E (u.a.)	-1101.2078759	-1101.1968789
Energie d'activation (kcal/mol)	23.3	33.6
Fréquence (cm ⁻¹)	477.52 i	496.00 i
Transfert de charge CT (NPA)	0.10 e	0.09 e
Longueurs de liaisons	d ₁ = 2.170 Å d ₂ = 2.378 Å	d ₁ = 2.252 Å d ₂ = 2.295 Å
Ordres de liaisons*	OL1 (C ₃ -C ₁₀) = 0.38 OL2 (C ₅ -C ₈) = 0.29	OL1 (C ₂ -C ₁₈) = 0.42 OL2 (C ₃ -C ₁₀) = 0.32

* Les ordres de liaison (OL) ont été calculés à l'aide des indices de Wiberg [13].

On remarque que :

- D'après les valeurs du transfert de charge pour les deux états de transition TS2-f et TS2-p, on peut dire que la réaction IMDA #2 en présence de substituents est une réaction polaire.
- Il n'y a pas une différence dans les écarts des ordres de liaisons pour les deux TSs (0.10 environ). Par conséquent, on peut conclure que les processus passant par TS2-f et TS2-p sont asynchrones.

Conclusion

La régiosélectivité fusionné vs. ponté dans la réaction IMDA du (R)-5-(but-3-enyl) cyclohexa-1,3-diene ($R_1=H$, $R_2=CO_2Me$, $R_3=TMSO$) a été élucidée avec deux approches théoriques (barrières d'activation et indices empiriques des fragments). Les deux approches justifient et rationalisent correctement la préférence fusionné observée expérimentalement.

L'analyse des indices des fragments est en bon accord avec le CT calculé aux états de transition pour la réaction IMDA #2 en présence de substitution ($R_1=H$, $R_2=CO_2Me$, $R_3=TMSO$). La réaction est prédite comme une réaction polaire caractérisée par un flux électronique dans la direction $D \rightarrow D_p$ avec une différence d'électrophilie ($\Delta\omega$) remarquable. La réaction est caractérisée par un degré (%) de transférabilité d'électrophilie concentré sur le diénophile D_p et un degré (%) de transférabilité de nucléophilie concentré sur le diène D .

3. Comparaison entre les deux réactions IMDA #1 et IMDA #2 :

La comparaison entre des deux réactions de Diels Alder intramoléculaire IMDA #1 et IMDA #2 est donnée dans le tableau 3.1

Tableau 3.1 : Comparaison entre IMDA #1 et IMDA #2

Réactions		Réaction IMDA #1		Réaction IMDA #2	
Paramètres*					
Energies d'activation (kcal/mol)		26.7 eV		23.3 eV	
Régioisomère majoritaire		Fusionné		Fusionné	
Transfert de charge et polarité		0.02 e Non polaire		0.10 e Polaire	
Indices d'électrophilie (ω_F) et de nucléophilie (N_F) des fragments	ω_F	D	Dp	D	Dp
		0.67	0.22	0.47	0.73
	N_F	D	Dp	D	Dp
		3.05	0.94	3.37	0.60
Caractères des fragments		D/Dp : Donneur et accepteur d'électrons (captodonneur)		D : Donneur d'électrons Dp : Accepteur d'électrons	
Direction du flux électronique		?		D → Dp	
$\Delta\omega$	Valeurs	0.44 eV		1.05 eV	
	Caractère	Faiblement polaire		Fortement polaire	
Transférabilité	% (ω_D / ω)	D	Dp	D	Dp
		75%	25%	39%	61%
	% (N_D / N)	D	Dp	D	Dp
		77%	23%	85%	15%

*par rapport au régioisomère majoritaire

D'après le tableau **3.1** on remarque que :

- La présence de substituant (groupement électroattracteur CO₂Me) augmente le caractère polaire de la réaction IMDA #2 en comparant avec la réaction IMDA #1.
- Le caractère polaire de la réaction IMDA #2 est responsable de la diminution de l'énergie d'activation. Autrement dit, l'accroissement de la polarité de la réaction entraîne une accélération de cette réaction.
- Le très faible caractère polaire de la réaction IMDA #1 et le caractère fortement polaire de la réaction IMDA #2 sont bien justifiés par le calcul du transfert de charge au TS et l'analyse des indices de réactivité des fragments.

4. Comparaison entre les réactions de Diels Alder Intramoléculaire (IMDA #2) et Intermoléculaire (DA #3) :

Dans cette partie, on se propose d'étudier théoriquement la réaction de Diels Alder intermoléculaire (DA #3) du cyclohexa-1,5-dienyloxy triméthylsilane **1** avec l'acrylate de méthyle (AM) **2** (*schéma 5*) afin de faire une comparaison entre cette réaction où le diène et le diénophile sont séparés et la réaction IMDA #2 où le diène et le diénophile appartiennent à la même molécule.

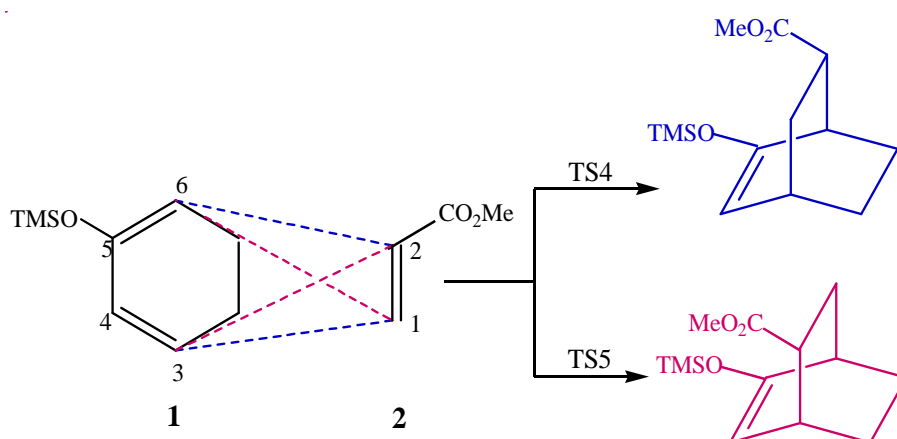


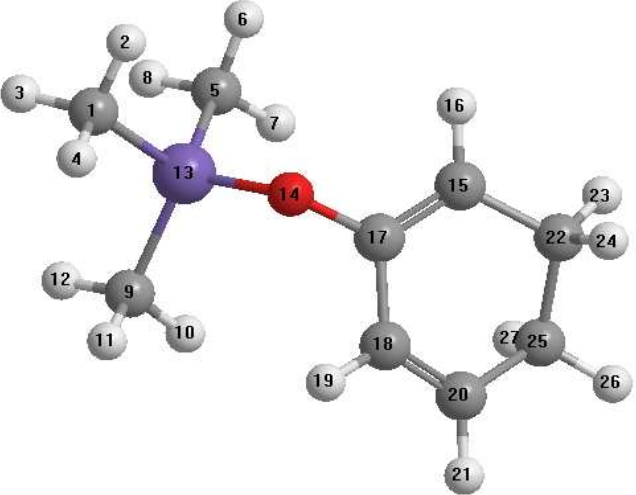
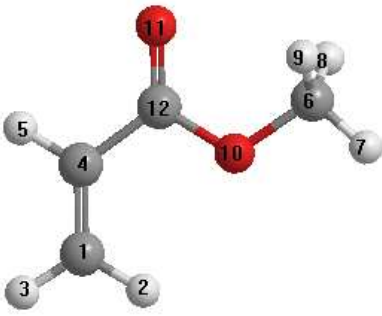
Schéma 5 : Réaction DA intermoléculaire entre le cyclohexa-1,5-dienyloxy triméthylsilane et l'acrylate de méthyle

Avant de comparer entre la réaction de Diels Alder inter et intramoléculaire, on va présenter les différents résultats obtenus pour la réaction DA intermoléculaire.

4.1. Géométries des réactifs :

Les géométries d'équilibre des réactifs (distances en Å et angles en degrés) optimisée au niveau B3LYP/6-31G* sont données dans le tableau 4.1

Tableau 4.1 : Géométries des réactifs

<i>Réactifs</i>	<i>Paramètres géométriques</i>
Diène	
 <p data-bbox="311 940 845 985">E (B3LYP/6-31G*) = - 717.35401487 a.u.</p>	<p data-bbox="1077 436 1348 470">$d(C_{15}, C_{17}) : 1.345 \text{ \AA}$</p> <p data-bbox="1077 481 1348 515">$d(C_{17}, C_{18}) : 1.471 \text{ \AA}$</p> <p data-bbox="1077 526 1348 560">$d(C_{18}, C_{20}) : 1.342 \text{ \AA}$</p> <p data-bbox="1053 604 1372 638">$A(C_{15}, C_{17}, C_{18}) : 120.73^\circ$</p> <p data-bbox="1053 649 1372 683">$A(C_{17}, C_{18}, C_{20}) : 120.66^\circ$</p> <p data-bbox="1053 728 1372 761">$D(C_{15}, C_{17}, C_{18}, C_{20}) : 14.3^\circ$</p>
Diènophile	
 <p data-bbox="319 1467 861 1512">E (B3LYP/6-31G*) = - 306.46661235 a.u.</p>	<p data-bbox="1093 1153 1348 1187">$d(C_1, C_4) : 1.335 \text{ \AA}$</p> <p data-bbox="1093 1198 1348 1232">$d(C_4, C_{12}) : 1.485 \text{ \AA}$</p> <p data-bbox="1093 1243 1348 1276">$d(C_{12}, O_{11}) : 1.216 \text{ \AA}$</p> <p data-bbox="1093 1288 1348 1321">$d(C_{12}, O_{10}) : 1.354 \text{ \AA}$</p> <p data-bbox="1077 1355 1364 1388">$A(C_1, C_4, C_{12}) : 124.8^\circ$</p> <p data-bbox="1077 1400 1364 1433">$A(C_4, C_{12}, C_{11}) : 123.5^\circ$</p> <p data-bbox="1077 1444 1364 1478">$A(C_4, C_{12}, C_{10}) : 113.1^\circ$</p> <p data-bbox="1053 1523 1388 1556">$D(C_1, C_4, C_{12}, C_{11}) : 179.9^\circ$</p> <p data-bbox="1053 1568 1388 1601">$D(C_1, C_4, C_{12}, C_{10}) : 0.016^\circ$</p>

Les résultats correspondants aux énergies HOMO et LUMO, le potentiel chimique, la dureté globale, l'indice d'électrophilie et l'indice de nucléophilie des deux réactifs sont reportés dans le tableau 4.2

Tableau 4.2:

Réactifs	HOMO (u.a.)	LUMO (u.a.)	η (u.a.)	μ (u.a.)	ω (eV)	N (eV)
Diène 1	-0.19813	-0.01476	0.18337	-0.106445	0.84 (Donneur)	4.10
Diènophile 2	-0.27189	-0.04522	0.22667	-0.158555	1.51 (Accepteur)	2.09

Le tableau 4.2 montre que :

- ✓ Le potentiel chimique électronique du diène (-0.106445 u.a) est supérieur à celui du diènophile (-0.158555); ce qui implique que le transfert d'électrons aura lieu de D vers Dp.
- ✓ L'indice d'électrophilie du diènophile (1.51 eV) est supérieur à celui du diène (0.84 eV) et l'indice de nucléophilie du diène (4.10 eV) est supérieur à celui du diènophile (2.09 eV). Par conséquent, dans cette DA #3 intermoléculaire, le diènophile va se comporter comme un électrophile alors que le diène va se comporter comme un nucléophile.
- ✓ La différence d'électrophilie ($\Delta\omega=0.67$) entre D et Dp est assez élevée ce qui implique que la réaction DA intermoléculaire est assez polaire [14].

4.2. Localisation des états de transition TS4 et TS5 :

Les états de transitions TS4 et TS5, correspondants aux deux modes de cyclisation fusionné et (TS4) et ponté (TS5) respectivement, ont été localisés au niveau de calcul B3LYP/6-31G*. Les deux états de transition ont été confirmés par la présence d'une et une seule valeur propre négative dans la matrice des constantes de force, c'est à dire il y a une seule fréquence imaginaire dans la matrice hessienne et elle correspondant au mode de vibration correspondant à la formation des deux nouvelles liaisons. Les deux états de transition TS4 et TS5 sont représentés dans la figure 1

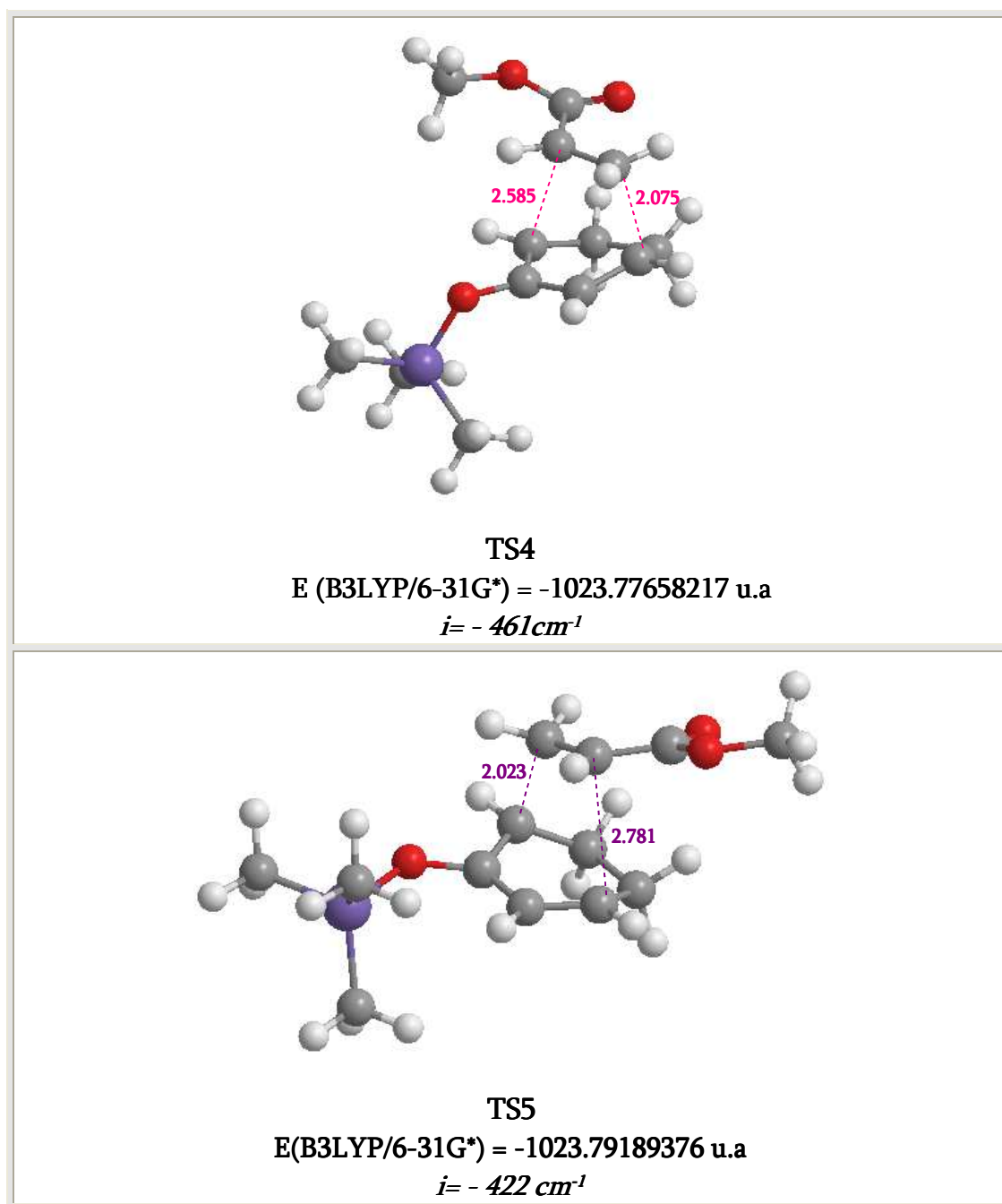


Figure 1 : Structures des états de transitions TS4 et TS5

Les longueurs des deux liaisons C-C formées des deux TSs sont: 2.023 (C15-C35) et 2.780 (C20-C37) Å pour TS4 et 2.075 (C15-C36) et 2.585 (C20-C28) Å pour TS5. Les ordres de liaisons (BO) [13] appelés également indices de Wiberg ont été calculés avec le programme NBO 3.1 interfacé à Gaussian. Les BO des liaisons C-C et C-C des deux TSs sont: 0.23 (C15-C35) et 0.44 (C20-C37) pour TS4 et 0.47 (C15-C36) et 0.17 (C20-C28) pour TS5. Ces résultats indiquent que le processus via TS5 est plus asynchrone que le processus via TS4.

4.3. Calcul des énergies d'activation et de réaction DA #3 :

Le tableau 4.3 regroupe les énergies B3LYP/6-31G* des états de transition (E) et des produits ainsi que les barrières d'activation (ΔE^\ddagger).

Tableau 4.3 :

	E (u.a.)	ΔE^\ddagger (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)
<i>Réactifs</i>	-1023.820627	/	/
TS4	-1023.776582	27.6	/
TS5	-1023.791894	18.0	/
Pd 4	-1023.852111	/	-19.8
Pd 5	-1023.854828	/	-21.5

On remarque que :

- ΔE^\ddagger (TS5) < ΔE^\ddagger (TS4) ; ce qui montre que le produit Pd 5 est plus favorisé cinétiquement par rapport au produit Pd 4.

ΔE (Pd 5) < ΔE (Pd 4) ; ce qui montre que le produit Pd 5 est plus favorisé thermodynamiquement par rapport au produit Pd 4. Par conséquent, le produit Pd 5 est plus stable par rapport au produit Pd 4.

La surface d'énergie potentielle (SEP), correspondant aux deux modes de cyclisation via TS4 et TS5 de la réaction DA #3 entre le (cyclohexa-1,5-dienyloxy)trimethylsilane et le AM est schématisé dans la figure 2.

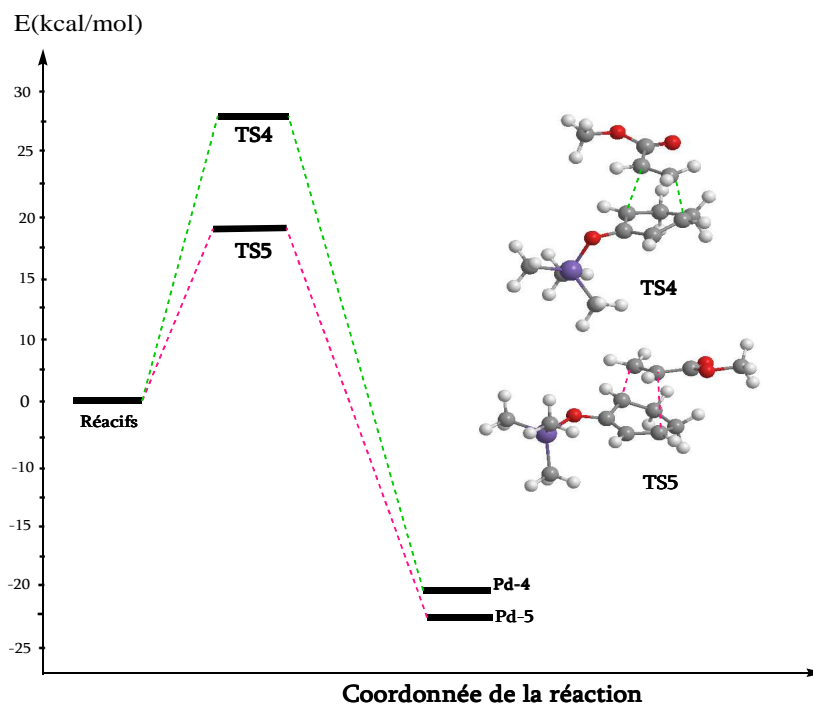


Figure 2 : Profil énergétique en kcal/mol pour la réaction DA #3

4.4. Prédiction de la polarité de la réaction DA intermoléculaire

- *Calcul du transfert de charge CT :*

Le transfert de charge de la réaction DA intermoléculaire est calculé en utilisant l'analyse de population naturelle (NPA). Les calculs montrent que le transfert de charge a lieu du fragment diène D vers le fragment diénophile Dp. Les valeurs de CT obtenues pour les deux modes de cyclisation possibles sont données dans le tableau 4.4

Tableau 4.4 : Transfert de charge CT.

TS	CT (NPA)	
	TS4	D
Dp		-0.14 e
TS5	D	0.21 e
	Dp	-0.21 e

➤ Les valeurs trouvées de CT pour les deux états de transition TS4 (0.14 e) et TS5 (0.21 e) montrent que la réaction DA #3 intermoléculaire est une réaction assez polaire.

4.5. Comparaison entre les réactions de Diels-Alder inter (DA #3) et intramoléculaire (IMDA #2)

La comparaison entre des deux réactions de Diels Alder intermoléculaire DA #3 et intramoléculaire IMDA #2 est donnée dans le tableau 4.5

Tableau 3.1 : Comparaison entre DA #3 et IMDA #2

Paramètres*	Réactions			
	Réaction DA #3	Réaction IMDA #2		
Energies d'activation (kcal/mol)	18.0 eV	23.3 eV		
Transfert de charge	0.21 e	0.10 e		
Direction du transfert de charge	D→Dp	D→Dp		
Polarité	Polaire	Polaire		
Indice d'électrophilie ω (eV)	ω_D	0.84	ω_Ω ($\Omega = D$)	0.74
	ω_{Dp}	1.51	ω_Ω ($\Omega = Dp$)	1.79
$\Delta\omega$ (eV)	0.67	1.05		

*par rapport au régioisomère majoritaire

D'après le tableau 4.5 :

- ✓ Les deux réactions DA #3 et IMDA #2 sont des réactions polaires ($\Delta\omega > 0.50$, $CT \geq 0.10$). La direction du transfert de charge est du diène vers le diénophile pour les deux réactions.
- ✓ Les résultats obtenus pour la réaction DA #3 (deux réactifs isolés) et la réaction IMDA #2 (un seul réactif) montre l'invariance de l'indice d'électrophilie pour une molécule ou pour un fragment dans une molécule. Ceci peut être expliqué par la transférabilité des indices empiriques de réactivité dérivés des réactions de DA intermoléculaires aux réactions IMDA intramoléculaires.

Conclusion

L'analyse des propriétés électroniques aux TSs montre que les deux modes de réactions DA inter et intramoléculaires présentent les mêmes comportements électroniques. La différence réside dans la géométrie des réactifs de chaque réaction. La réaction IMDA diffère de la réaction DA par la présence d'une chaîne d'union reliant le diène au diénophile.

Références du chapitre III :

- [1] O. Diels and K. Alder, *Ann.* 1928, *98*, 460.
- [2] O. Diels, K. Alder, *Ber.* 1929, *62*, 54.
- [3] M. Ikoma, M. Oikawa, M. Sasaki, *Tetrahedron.*, 2008, *64*, 2740.
- [4] K. Takasu, S. Mizutami, M. Ihara, *J. Org. Chem.* 2002, *67*, 2881.
- [5] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, *98*, 5648.
(b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, *37*, 785.
- [6] GaussView, GaussView, Inc. (Carnegie Office Parck-Building6 Pittsburgh PA 151064 USA), Copyright © 2000-2003 Semichem. Inc.
- [7] Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [8] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 4066 (1983) 78.
- [9] M. Head-Gordon, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 89 (1988) 5777.
- [10] (a) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 5523;
(b) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, 95 (1991) 5853.
- [11] J. Soto-Delgado, L. R. Domingo, R. Contreras, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, *8*, 3678.
- [12] J. Soto-Delgado, A. Aizman, L. R. Domingo, R. Contreras, *J. Chem. Phys. Lett.*, 2010, *499*, 272.
- [13] K. B. Wiberg, *Tetrahedron.*, 1968, *24*, 1083.
- [14] L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Perez, R. Contreras, *Tetrahedron*, 2002, *58*, 4417.
- [15] J. Soto-Delgado, A. Aizman, R. Contreras, L. R. Domingo, *Lett. Org. Chem.* 2011, *8*, 125-131.

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons mené une étude théorique pour rationaliser la régiosélectivité observée expérimentalement dans la réaction de Diels-Alder intramoléculaire du (R)-5-(but-3-enyl)cyclohexa-1,3-diene en absence et en présence de substituants en utilisant différentes théories quantiques de réactivité.

L'étude théorique a été menée en utilisant :

- L'analyse de la surface d'énergie potentielle (SEP) pour la prédiction du mécanisme réactionnel.
- L'application des indices statiques de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle et empiriques pour la prédiction des nouvelles liaisons formées.

Dans ce travail, nous avons utilisé :

- La méthode B3LYP qui est l'une des variantes les plus réussites des méthodes DFT (*Density Functional Theory*).
- L'algorithme de Berny, intégré dans le programme Gaussian 03W, pour l'optimisation des géométries d'équilibre et des géométries des états de transition. La localisation des états de transition a été confirmée, chaque fois, par un calcul de fréquences de vibration. L'animation, à l'aide de GaussView 4.1, du mode de vibration correspondant à la fréquence imaginaire permet de confirmer les états de transition localisés.
- Le calcul des énergies HOMO/LUMO, des potentiels chimiques électroniques μ , des électrophilies ω et des nucléophilies N globales pour la détermination des indices des fragments ω_F et N_F .
- Les analyses de population naturelle (NPA) pour le calcul des charges atomiques et des indices locaux de réactivité.

Dans notre travail, nous avons justifié théoriquement que la réaction IMDA du (R)-5-(but-3-enyl) cyclohexa-1,3-diene en absence (IMDA #1) et en présence (IMDA #2) de substituants suit un mécanisme [4+2] concerté asynchrone. Le calcul du transfert de charge CT aux TSs et l'analyse des indices de réactivité des fragments (indices

d'électrophilie (ω_F) et de nucléophilie (N_F), indices duels (γ_1 et γ_2), indice d'électrophilie régionale (ω_Ω) et indices de transférabilité ω_F/ω et N_F/N) montrent que la réaction en absence de substituants IMDA #1 est une réaction très faiblement polaire et la réaction en présence de substituants IMDA #2 est une réaction polaire.

La comparaison entre les deux réactions de Diels Alder intramoléculaire IMDA #1 et IMDA #2 montre que la présence de substituant (groupement électroattracteur CO_2Me) augmente le caractère polaire de la réaction (IMDA#2) et par conséquent la diminution de l'énergie d'activation. Autrement dit, l'accroissement de la polarité de la réaction entraîne son accélération.

La réaction de Diels-Alder intermoléculaire (D et Dp séparés) du (cyclohexa-1,5-dienyloxy) trimethylsilane avec l'acrylate de méthyle (DA #3) a été étudiée théoriquement afin de comparer cette réaction avec la réaction IMDA #2 (une seule molécule porte le D et le Dp).

- Les deux réactions DA #3 et IMDA #2 sont des réactions polaires. La direction du CT est du D vers le Dp pour les deux réactions. Alors, les deux modes de réactions DA inter et intramoléculaires présentent les mêmes comportements électroniques.
- L'invariance de l'indice d'électrophilie pour la réaction DA #3 (deux réactifs isolés) et la réaction IMDA #2 (un seul réactif) peut être expliqué par la transférabilité des indices empiriques de réactivité dérivés des réactions de DA intermoléculaires aux réactions intramoléculaires. La différence réside dans la géométrie des réactifs de chaque réaction. La réaction IMDA diffère de la réaction DA par la présence d'une chaîne d'union reliant le diène au diénophile.

Les résultats obtenus dans ce travail montrent clairement la fiabilité des théories quantiques de réactivité dans l'explication et la rationalisation de la régiosélectivité expérimentale dans les réactions IMDA à condition d'utiliser des méthodes rigoureuses de calculs quantiques (méthode DFT/B3LYP par exemple) et des analyses de populations crédibles pour le calcul des densités électroniques et des indices statiques de réactivité. On note, enfin, que les approches théoriques utilisées dans ce travail permettent non

seulement de confirmer les résultats connus expérimentalement mais également pour prédire la régiosélectivité favorisée (i.e. prédiction du régioisomère majoritaire) avant de faire la synthèse.

Comme perspectives plausibles à ce travail, nous envisageons d'utiliser les approches théoriques de réactivité pour :

- étudier la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la diastéréosélectivité pour d'autres familles de réactions IMDA (exemple : les aza-IMDA) d'intérêt chimique, biologique, pharmacologique et industriel.
- étudier les effets de substituants, de solvants et de catalyseurs sur le mécanisme des réactions IMDA et également sur les problèmes de sélectivité (régio-, stéréo-, énantio-, diastéréo-,...).

ملخص

يهدف العمل المقدم في هذه المذكرة إلى الدراسة النظرية لتفاعل Diels-Alder الداخلي لـ (R)-5-(but-3-enyl)cyclohexa-1,3-diene في حضور و غياب المستبدلات من أجل تبيان فعل المستبدل الموجود في الـ (diènophile) على قطبية و سرعة التفاعل. قمنا كذلك بدراسة تفاعل Diels-Alder البييني بين cyclohexa-1,5-dienyloxy trimethylsilane و l'acrylate de méthyle من أجل تأكيد انتقالية المؤشرات التفاعلية المطبقة سابقا على تفاعلات Diels-Alder البيينية إلى تفاعلات Diels-Alder الداخلية. تمت الحسابات باستعمال طريقة (DFT/B3LYP/6-31G*) بواسطة برنامج (Gaussian 03W).

الكلمات المفتاحية: الداخلي Diels-Alder؛ آلية التفاعل؛ الانتقائية الموضعية؛ DFT المفاهيمية؛ نظرية الحالة الانتقالية؛ المؤشرات التفاعلية؛ نموذج الأجزاء.

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but l'étude théorique de la réaction de Diels-Alder intramoléculaire (IMDA) du (R)-5-(but-3-enyl)cyclohexa-1,3-diene en absence et en présence de substituants afin de mettre en évidence l'effet de substituant porté par le diènophile sur la polarité et sur l'accélération de la réaction. La réaction de Diels-Alder intermoléculaire (DA) entre le cyclohexa-1,5-dienyloxy trimethylsilane et l'acrylate de méthyle a été étudiée afin de confirmer la transférabilité des indices empiriques de réactivité, déjà appliqués aux réactions DA, aux réactions IMDA.

Les calculs ont été effectués avec la méthode DFT/B3LYP/6-31G* en utilisant le programme Gaussian 03W.

Mots-Clés : Diels-Alder intramoléculaire IMDA; Mécanisme réactionnel; Régiosélectivité; DFT conceptuelle; Théorie de l'état de transition; indices de réactivité; Modèle des fragments.

Abstract

The goal of the present memorandum is the theoretical study of the intramolecular Diels-Alder reactions (IMDA) of (R)-5-(but-3-enyl)cyclohexa-1,3-diene in absence and in presence of the substituents in order to put in evidence the effect of the substituents present in the dienophile on the polarity and on the rate of the reaction. The intermolecular Diels-Alder (DA) reaction between the methyl acrylate and cyclohexa-1,5-dienyloxy trimethylsilane has been studied in order to confirm the transferability of empirical reactivity index, already applied to DA, to IMDA reactions.

The calculations were carried out with the DFT/B3LYP/6-31G* method using Gaussian03W program

Keywords: Intramolecular Diels-Alder IMDA; Reaction mechanism; Regioselectivity; Conceptual DFT; Transition state theory; Reactivity indices; Fragment Model.