

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

*FACULTE DES SCIENCES*

*DEPARTEMENT CHIMIE*



N°...../2021

## MEMOIRE

Présenter pour l'obtenir du diplôme de :

**MASTER ACADEMIQUE**

Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE

Par

**RAMDANI Naima**

*Thème*

*Les indices globaux et locaux pour les radicaux  
libres, Concepts théoriques et applications*

Soutenu publiquement le : .. /06/2021 devant le jury composé de :

<b>Y.Bouznit</b>	<b>Pr</b>	<b>Université de M'sila</b>	<b>Président</b>
<b>N.Latelli</b>	<b>Pr</b>	<b>Université de M'sila</b>	<b>Encadreur</b>
<b>Z.Charifi</b>	<b>Pr</b>	<b>Université de M'sila</b>	<b>Co-Encadreur</b>
<b>S.Bouacha</b>	<b>MCB</b>	<b>Université de M'sila</b>	<b>Examineur</b>

Année universitaire : 2020 / 2021

# *Dédicace*

A mon très chère mère :

Quoi que je face ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents les obstacles.

A mon très cher père :

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.

Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

Je dédie ce travail à celui qui a eu un soutien et une aide dans la vie, qui m'a aidé à terminer le travail de mon mari.

A la lumière de mes yeux, mes chères filles : Assil et djanna marama

A mes très chers frères les femmes et les enfants de mes frères.

A ma chère soeur et ses enfants, A ma deuxième soeur, Sumaya.

Mes chères tantes nadjoua et fouzia.

Je dédie ce travail à mon amie, qui a été la première personne à m'encourager à terminer mes études  
sabrina

*A mes collègues de laboratoire.*

Puisse dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite.

# Remerciement

*Avant toute chose, je remercie Dieu, le tout puissant, pour donner la santé et a volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans 'aide et l'encadrement de LATELLI NADJIA, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

*Mon remerciement s'adresse à Mme Z.Charifi Co-Encadreur pour son aide pratique et son soutien moral et son sourire, et ses encouragements.*

*Je remercie aussi le professeur Y.Bouznit d'accepter de présidé la jury et Monsieur S.Bouaacha MCB d'examiner mon travail.*

*J'adresse un très grand et sincère remerciement à tous les enseignants et chef du département de chimie l'université de M'sila.*

*J'adresse mes sincères remerciements à tous les collègues de laboratoires de chimie*

*Je remercie mon collègue pour l'assistance scientifique et morale tout au long de la période d'étude. Je leur souhaite à tous plein succès (Schaima et Ahlam) .*

*Je remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

# SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS.....	
LISTE DES FIGURES.....	
LISTE DES TABLEAUX.....	
LISTE DES SCHEMAS .....	
INTRODUCTION GENERALE .....	1

## *Chapitre I*

### *Introduction aux réactions radicalaires*

I. Introduction : .....	5
I.1. Structure et stabilité des radicaux : .....	5
I.1.1. Stabilité thermodynamiques et cinétiques des radicaux : .....	6
I.2. Réactivité des radicaux : .....	7
I.3. Méthodes de génération de radicaux : .....	9
I.3.1. Les méthodes thermique et photochimique : .....	10
I.4. Les réactions Radical-Molécule : .....	12
I.4.1. Les réactions de substitution : .....	12
I.4.2. Les réactions d'addition : .....	13
Références : .....	15

## *Chapitre II*

### *Méthodes quantique et approches théoriques de la réactivité chimique*

II. Introduction : .....	17
II.1. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	17
II.1.1. Les fonctionnels hybrides .....	18
II.1.2. Choix de la base d'orbitales atomiques .....	18
II.2. Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO .....	19
II.4. Les descripteurs de la DFT conceptuelle .....	20
II.4.1. Les grondeurs globaux.....	20

II.4.2. Le potentiel chimique électronique $\mu$ et la dureté globale $\eta$ .....	20
II.4.3. Mollesse absolue.....	20
II.4.4. Indice d'électrophile globale .....	20
II.4.5. Indice de nucléophilie globale .....	20
II.4.6. Indice de nucléophilie globale des radicaux libres :.....	21
II.5. Modèle polaire de basé sur l'utilisation des indices $wk$ et $Nk$ .....	21
II.6. Fonction de Parr électrophilique : .....	21
Référence: .....	23

### *Chapitre III*

#### *Application Résultats et discussions*

III. Introduction :.....	26
III.1. Détails de calculs : .....	29
III.3. Résultats et discussions :.....	30
III.4. Géométrie optimise des radicaux libres .....	32
III.5. Les orbitales frontières des radicaux libres.....	36
III.6. Descripteurs Globaux des radicaux libres .....	40
III.7. Introduction .....	46
III.8. Résultats et discussions .....	46
III.8.1. Prédiction du caractère électrophile/nucléophile .....	46
III.8.2. L'analyse des propriétés globales .....	47
III.8.3. Les descripteurs locaux (Analyse des fonctions de Parr ) .....	48
III.8.4. Etude thermodynamique : .....	49
Référence: .....	51
CONCLUSION GENERALE.....	52

## Résumé

Dans ce travail, une étude théorique des descripteurs globaux et locaux d'une série de 24 radicaux libres organiques a été réalisée, par différentes approches théoriques en utilisant des descripteurs de réactivité basée sur la théorie fonctionnelle de densité (DFT) tels que le potentiel chimique, la dureté chimique, la nucléophilicité, l'électrophilicité...etc. les fonctions de Parr ont été utilisées comme des descripteurs locaux.

Une étude théorique de mécanisme réactionnel d'une réaction d'addition du radical libre (3-oxo-butanoatéméthyl radical) sur l'alcène (3-Méthylamino3-phényl propa-2-ene oateméthyl) a été réalisée. Les descripteurs globaux et locaux ont été analysés. Les paramètres thermodynamiques sont calculés.

Les calculs ont été effectués au niveau B3LYP/6-31G\* en utilisant le programme Gaussian09. Les résultats obtenus dans ce travail sont en accord avec les résultats expérimentaux.

**Mots-Clés** : radicale libre, alcène, fonction de Parr, mécanisme réactionnelle, DFT, descripteurs locaux et globaux

## Abstract

In this work, a theoretical study of global and local descriptors of a series of 24 organic free radicals was carried out, by different theoretical approaches using reactivity descriptors based on density functional theory (DFT) such as chemical potential, chemical hardness, nucleophilicity, electrophilicity... etc. Parr functions were used as local descriptors. A theoretical study of the reaction mechanism of an addition reaction of the free radical (3-oxo-butanoate methyl radical) on the alkene (3-Methylamino3-phenyl propa-2-ene oate methyl) was carried out. The global descriptors, local regioselectivity and a thermodynamic study were analyzed. The calculations were carried out at the B3LYP / 6-31G \* level using the Gaussian09 program. The results obtained in this work are in agreement with the experimental results.

**Keywords:** free radical, alkene, Parr function, reaction mechanism, DFT, local and global descriptors

## ملخص

في هذا العمل , قمنا بدراسة نظرية للموصفات الكلية و المحلية ل 24 جذرا عضويا حرا.

وذلك باستعمال عدة موصفات فعالية مستمدة من نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) مثل الكمون الكيميائي , الصلابة الكيميائية , .....الخ. معاملات بار استعملت لحسابات الموصفات المحلية .

و قمنا كذلك بدراسة نظرية لتفاعل اضافة جذر حر(3-اكسو-بوتانات المثيل جذر) على الالسان(3-مثيل امينو-3-فنيل بروبا-2-اينوات مثيل).

جميع الحسابات تمت باستعمال برنامج Gaussian09 , في مستوى حساب \* B3LYP / 6-31G والناتج المتحصل عليها متوافقة مع النتائج التجريبية.

**الكلمات المفتاحية:** الجذور الحرة , الالكيل , الية التفاعل , DFT , الموصفات المحلية والعالمية.

## LISTE DES ABREVIATIONS

DCM	diclorométhane
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
B3LYP	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
DFT	Density Functional Theory
SOMO	Singlet Occupied Molecular Orbital
BDE	<i>Bond Dissociation Energy</i>
FMO	orbitales moléculaires frontières
AE	Attracteur électronique
DE	Donneur électronique
AL	Alcène
ASD	analyse spin densités
OFs	Les orbitales frontières
$\Delta E^\ddagger$	Energie d'activation
OM	Orbitale Moléculaire
RL	Radicale libre
TCE	Titracynoéthylène

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre I

Figure I.1 Diagramme Orbitalaire d'une réaction entre (a) radical nucléophile / oléfine pauvre en électrons ou (b) radical électrophile / oléfine riche en électrons .....	8
--	---

## Chapitre III

Figure III.1 Les géométries optimisées des dérivés des radicaux libres de méthyle calculée au niveau UB3LYP/6-31G* .....	33
Figure III.2 Les géométries optimisées des dérivés des radicaux libres de Benzyle calculée au niveau UB3LYP/6-31G* .....	33
Figure III.3 Les géométries optimisées des dérivés des radicaux libres de Phényle calculée au niveau UB3LYP/6-31G* .....	34
Figure III.4 Les géométries optimisées des dérivés des radicaux libres de Allyle calculée au niveau UB3LYP/6-31G* .....	34
Figure III.5 Les géométries optimisées des dérivés des radicaux libres de carbonyle calculée au niveau UB3LYP/6-31G* .....	34
Figure III.6 Densité de Spin de quelques radicaux libres .....	44
Figure III.7 Energies des orbital frontières (eV) et les interactions favorables pour la réaction d'addition du radicale(RL) libre sur l'alcène(AL).....	47
Figure III.8 Densité de spin des deux réactifs RL et AL.....	49

# LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre I

Tableau I.1 propriétés des peroxydes les plus employés dans génération des radicaux.....	10
Tableau I.2 propriétés des peroxydes de diacycle.....	11
Tableau I.3 Les principales propriétés des composés azoïques .....	11

## Chapitre III

Tableau III.1 La visualisation de l'orbitale HOMO et LUMO des radicaux libres des dérivés des Méthyle calculée au niveau UB3LYP/6-31G* .....	36
Tableau III.2 La visualisation de l'orbitale HOMO et LUMO des radicaux libre des dérivés des Phényle calculée au niveau UB3LYP/6-31G* .....	38
Tableau III.3 La visualisation de l'orbitale HOMO et LUMO des radicaux libres des dérivés des Benzyle calculée au niveau UB3LYP/6-31G* .....	38
Tableau III.4 La visualisation de l'orbitale HOMO et LUMO des radicaux libres des dérivés des Allyle calculée au niveau UB3LYP/6-31G* .....	39
Tableau III.5 La visualisation de l'orbitale HOMO et LUMO des radicaux libres des dérivés Allyle calculée au niveau UB3LYP/6-31G* .....	40
Tableau III.6 Descripteurs globaux des radicaux libres calculées au niveau UB3LYP/6-31G* .....	41
Tableau III.7 fonctions de Parr $\rho K^\circ$ l'électrophilicité locale $\omega k^\circ$ et la nucléophilicité locale $NK^\circ$ des radicaux libres calculées au niveau UB3LYP/6-31G* .....	43
Tableau III.8 Energie des Orbital frontières (eV) pour les deux réactifs (B3LYP/6-31G *) .....	46
Tableau III.9 Descripteurs globaux des réactifs.....	47
Tableau III.10 Fonctions de Parr $\rho k^\circ$ , $\rho k^-$ , $\rho k^+$ , l'électrophilicité locale $\omega k^\circ$ et nucléophilie locale $Nk^\circ$ des réactifs calculés au niveau B3LYP/6-31G* .....	48
Tableau III.11 Paramètres thermodynamiques des réactifs et produits calculées au niveau B3LYP/6-31G* .....	50
Tableau III.12 Paramètres thermodynamiques des deux réactions (Kcal) ... <b>Erreur ! Signet non défini.</b>	

# LISTE DES SCHEMAS

## Chapitre I

Schéma I.1 Structure d'un radical carboné.....	6
Schéma I.2 Hyper conjugaison du radical isopropyle.....	6
Schéma I.3 Stabilité des radicaux.....	6
Schéma I.4 Stabilité thermodynamique des radicales .....	7
Schéma I.5 Bilan énergétique de l'addition d'un radical carboné sur une oléfine.....	8
Schéma I.6 Polarités de différents radicaux et systèmes .....	9

## Chapitre II

Schéma II.1 code de dénomination des bases d'orbitales dite de Pople .....	19
--	----

## Chapitre III

Schéma III.1 les radicaux libres étudient.....	27
Schéma III.2 La réaction de l'addition du RL sur l'alcène .....	27
Schéma III.3 Les dérivés des radicaux libres de méthyle .....	31
Schéma III.4 les dérivés des radicaux libres de phényle .....	31
Schéma III.5 Les dérivés des radicaux libres de benzyle.....	31
Schéma III.6 Les dérivés des radicaux libre d'allyle.....	32
Schéma III.7 Les dérivés des radicaux libres de carbonyle.....	32
Schéma III.8 Réaction d'addition du RL(3-oxo-butanoate méthyl) sur l'alcène AL(3-Methylamino3-phényl propa-2-ene oate méthyl). .....	46
Schéma III.9 Les deux réactions possibilité pour l'addition du RL sur l'alcène AL.....	50

# **Introduction générale**

### Introduction générale

Un radical (souvent appelé radical libre) est une espèce chimique possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur sa couche externe. L'électron se note par un point. La présence d'un électron célibataire confère à ces molécule, La plupart du temps, une grande instabilité (elles ne respectent pas la règle de l'octet), ce qui signifie qu'elles ont la possibilité de réagir avec de nombreux composés dans des processus le plus souvent non spécifiques, et que leur durée de vie est très courte.

Si un radical possède un, deux ou trois électrons célibataires, on le nomme respectivement mono radical, bi radical, tri radical, etc. Les radicaux sont des molécules souvent instables, possédant un nombre impair d'électrons. La stabilité de ces entités chimiques décroît lorsque le nombre d'électrons célibataires augmente.

Les radicaux sont généralement obtenus par rupture de liaison chimique. Étant donné que les liaisons chimiques ont des énergies de l'ordre de centaines de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , les conditions mises en jeu pour donner des radicaux sont souvent drastiques : hautes températures, radiations ionisantes, ultraviolets.

Une liaison chimique peut se couper de façon homolytique (les deux électrons de la liaison A-B sont répartis équitablement) pour donner deux radicaux :



La première mise en évidence de l'existence d'espèces radicalaires remonte à 1900. Moses Gomberg voulant synthétiser l'hexaphenyl éthane par simple couplage de Wurtz d'halogénure de triphenylméthane, isola un produit identifié après analyse élémentaire comme le peroxyde B. Il en déduisit que l'hexaphenyl éthane était en équilibre avec l'espèce radicalaire A, et que ce dernier réagissait rapidement avec l'oxygène de l'air (Schéma I-1). [1]

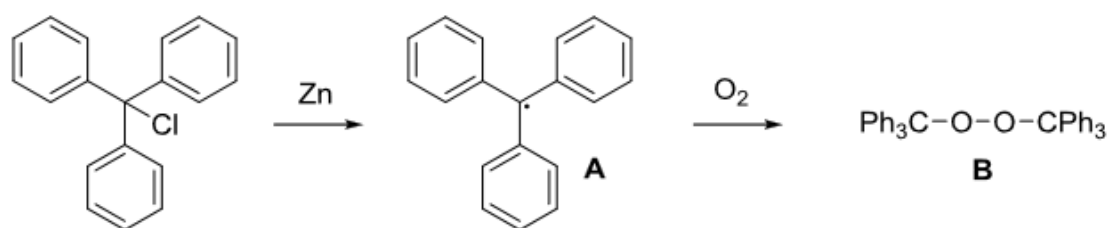
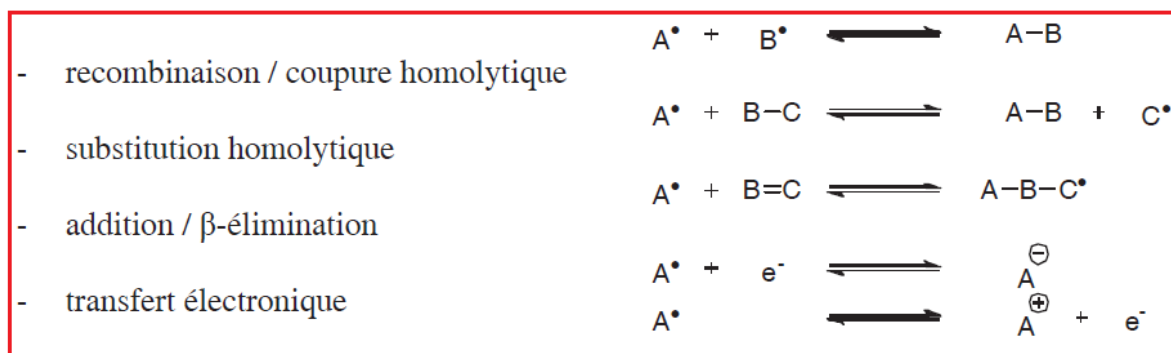


Schéma I-1

Cette découverte, marquant la naissance de la chimie des radicaux libres, antérieure à la théorie quantique, fut accueillie avec un certain scepticisme par la communauté scientifique. Il a fallu attendre une trentaine d'années avant que Paneth et Hofeditz expérimentent la thermolyse en phase gazeuse de composés organométalliques, montrant ainsi l'existence de radicaux alkyles à courte durée de

## Introduction générale

vie[2]. En 1937, Hey et Waters publièrent une revue attribuant des mécanismes radicalaires à un grand nombre de réactions connues [3]. A la fin des années 40, les étapes élémentaires des réactions radicalaires furent pour la plupart définies :



Les débuts balbutiants de la chimie radicalaire ainsi que la méconnaissance de la réactivité des radicaux, lui conféraient une réputation de chimie incontrôlable. Les applications se limitaient alors à la chimie des polymères. De nos jours, ce domaine est un outil indispensable aux chimistes organiciens qui l'utilisent couramment pour la synthèse de produits naturels biologiquement actifs très complexes [4]

L'objectif de cette mémoire est dans un premier temps, d'étudier les descripteurs globales et locales d'une série de radicaux libres organiques, par différentes approches théoriques en utilisant des descripteurs de réactivité basée sur la théorie fonctionnelle de densité (DFT) tels que le potentiel chimique, la dureté chimique, la nucléophilicité, l'électrophilicité...etc.

Dans un deuxième temps, nous proposons d'étudier le mécanisme réactionnel d'une réaction d'addition d'un radical libre sur un alcène et justifier théoriquement la régiosélectivité et la observée expérimentalement.

Le travail présenté dans les pages de ce manuscrit est composé de trois chapitres :

Le premier chapitre, représente un rappel général sur les radicaux libres et les réactions radicalaires.

Le deuxième chapitre est consacré pour l'essentiel à de brefs rappels des différents concepts et outils théoriques que nous avons utilisés, ainsi qu'une brève présentation des approches théoriques de la réactivité chimique «DFT conceptuelle».

Le troisième chapitre divisé en deux parties, nous avons présenté dans la première partie les propriétés globales et locales des 24 radicaux libres organiques, la deuxième partie est consacrée à l'étude théorique d'un mécanisme réactionnel d'addition d'un radical sur la double liaison (Alcène). Une conclusion générale est donnée à la fin de cette mémoire.

### **Références**

[1] / Gomberg .M.J.Am.chem.Soc.1900,22,757.

[2]Forbes, M. D. E. *Carbon-Centered Free Radicals and Radical Cations*, Vol. 3, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2010**.

[3] Hey, D. H.; Waters, W. A. *Chem. Rev.* **1937**, *21*, 169-208.

[4] Quiclet-Sire, B.; Zard, S. Z. *Beiltein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 557-576.

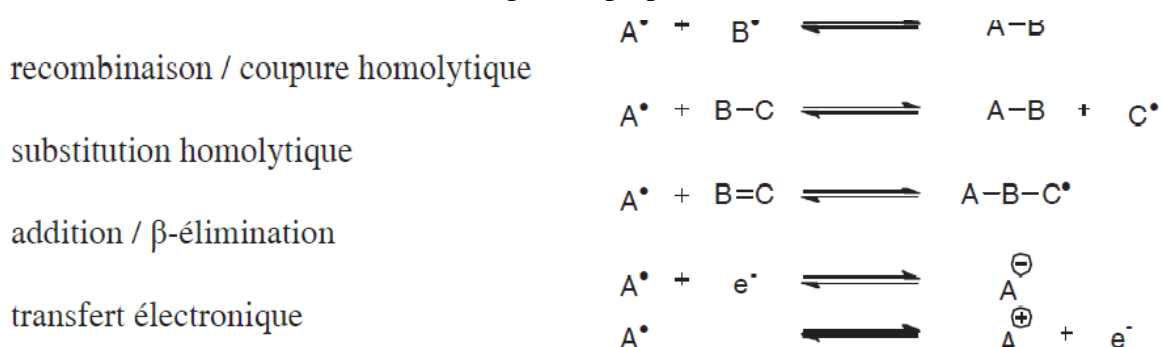
# **Chapitre I**

## **Introduction aux réactions radicalaires**

## I. Introduction :

Les réactions radicalaires sont sans aucun doute les premières domestiquées par l'Homme, et à l'origine de son développement.

En 1900, Moses Gomberg confirma l'existence d'un radical carboné stable, trivalent, le radical triphénylméthyle ( $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$ ). [1] Cette découverte, marquant la naissance de la chimie des radicaux libres, antérieure à la théorie quantique, fut accueillie avec un certain scepticisme par la communauté scientifique. Il a fallu attendre une trentaine d'années avant que Paneth et Hofeditz expérimentent la thermolyse en phase gazeuse de composés organométalliques, montrant ainsi l'existence de radicaux alkyles à courte durée de vie [2]. En 1937, Hey et Waters publièrent une revue attribuant des mécanismes radicalaires à un grand nombre de réactions connues [3]. A la fin des années 40, les étapes élémentaires des réactions radicalaires furent pour la plupart définies :



La compréhension des mécanismes mis en œuvre au cours des étapes radicalaires, principalement grâce aux travaux de Marc Julia, Barton, ou Giese, a conduit au développement d'une nouvelle chimie, permettant des réactions jusque-là difficiles par les méthodes traditionnelles, en particulier dans le domaine de la création de liaisons carbone-carbone [4], à tel point qu'il est aujourd'hui rare de rencontrer une synthèse totale ne comportant pas au moins une étape radicalaire.

Dans la suite de ce chapitre, nous exposons quelques concepts fondamentaux de la chimie radicalaire.

### I.1. Structure et stabilité des radicaux :

Un radical centré sur le carbone ( $\text{R}_3\text{C}\cdot$ ) peut adopter plusieurs types de géométries, allant de la géométrie plane à la géométrie pyramidale rigide. En effet, une inversion s'effectue par hybridation de l'atome de carbone portant l'électron célibataire. Le passage d'une structure à l'autre peut se produire plus ou moins rapidement. Dans le cas d'une faible barrière d'inversion, comme dans le cas du radical méthyle, la géométrie apparaît comme plane.

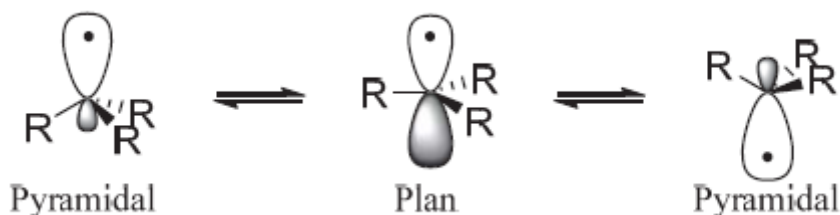


Schéma I.1 Structure d'un radical carboné

Cette géométrie est donc intimement liée à la nature des substituants autour du radical [5]. Par exemple, le caractère pyramidal augmente de manière croissante selon l'ordre des substituants suivants : éthyle < *i*-propyle < *t*-butyle.

Une hyper conjugaison entre la SOMO et l'orbitale  $\sigma$  de la liaison C-H du groupement alkyle peut expliquer ce phénomène. La géométrie du radical est également influencée par la présence de substituants  $\pi$  donateurs. Une réduction des répulsions entre l'orbitale  $p$  simplement occupée du radical et les orbitales pleines des atomes de fluor et d'oxygène confère une structure pyramidale au radical. Cet effet est renforcé par une interaction stabilisante entre l'orbitale  $p$  sur le carbone et l'orbitale  $\sigma^*$  des liaisons C-F et C-O. Par conséquent, le radical trifluoro méthyle est fortement pyramidal.

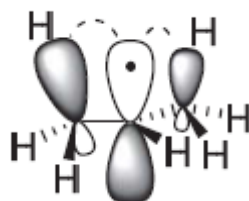


Schéma I.2 Hyper conjugaison du radical isopropyle

### II.1.1. Stabilité thermodynamiques et cinétiques des radicaux :

La stabilité des radicaux peut dépendre de facteurs thermodynamiques et cinétiques. Les éléments influençant la stabilité thermodynamique d'un radical sont principalement les phénomènes d'hyper conjugaison et de délocalisation par mésomérie (Schéma 1.3).

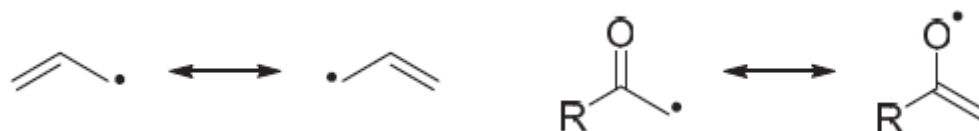


Schéma I.3 Stabilité des radicaux

L'hybridation a également une influence sur cette stabilité. Plus le caractère  $s$  de la SOMO est marqué, plus le radical est déstabilisé. Par exemple, le radical phényle possédant son électron célibataire dans une orbital  $sp$ , sera moins stable qu'un radical alkyle dont l'électron se situe dans une orbitale  $p$ .

La stabilité thermodynamique d'un radical  $R^\bullet$  peut être quantifiée par la mesure de l'énergie de dissociation de la liaison R-H (*Bond Dissociation Energy*, BDE). En effet, un radical se formera plus aisément si la rupture de la liaison dont il est issu possède d'une BDE faible [2].

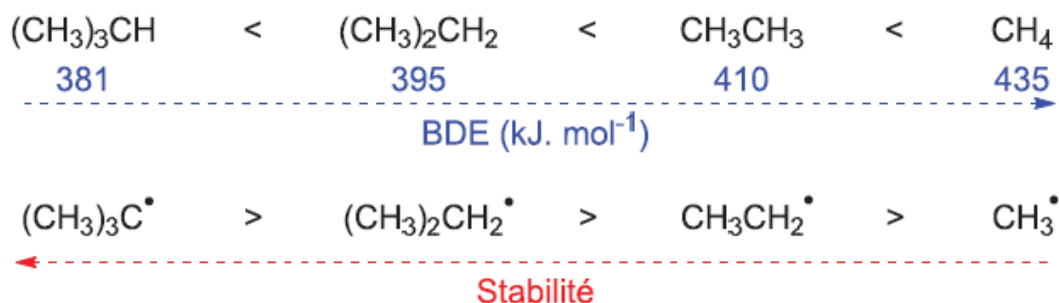


Schéma I.4 Stabilité thermodynamique des radicaux

La stabilité cinétique doit également être prise en compte. Cette stabilité provient exclusivement de l'encombrement stérique. La durée de vie habituellement très courte d'un radical peut être fortement augmentée par cet effet. Par exemple, le radical triphényl méthyle est observable principalement grâce à l'encombrement autour du carbone trivalent et pas tant à cause du phénomène de conjugaison.

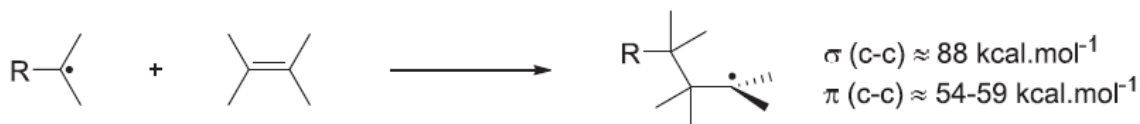
En effet, le radical n'est pas coplanaire avec tous les noyaux aromatiques qui sont dans un aménagement de type hélice.

## I.2. Réactivité des radicaux :

Les facteurs régissant la réactivité des radicaux peuvent être organisés en deux groupes distincts :

- Les facteurs thermodynamiques permettant d'établir un bilan énergétique des étapes radicalaires.
- Les facteurs structuraux exposés dans le paragraphe précédent et aux quelles peuvent s'ajouter les effets polaires, facteur indispensable à la bonne compréhension des réactions radicalaires.

Du point de vue thermodynamique, un bilan énergétique va permettre d'établir si la réaction est possible. Par exemple, l'addition d'un radical carboné sur une oléfine est favorable énergétiquement parlant. En effet, le gain d'énergie correspondant à la formation d'une liaison  $\sigma$  avec rupture concomitante d'une liaison  $\pi$  est d'environ 30 kcal/mol.



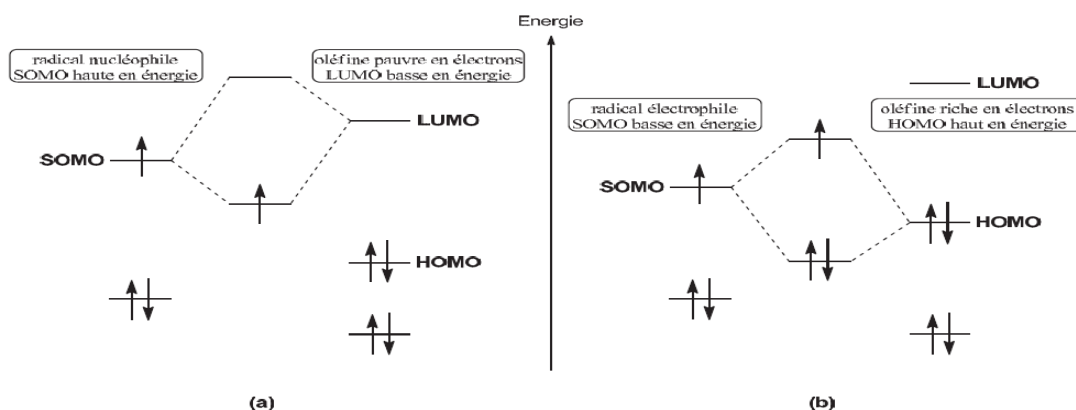
**Schéma I.5 Bilan énergétique de l'addition d'un radical carboné sur une oléfine**

Ces écarts d'énergie importants indiquent que les réactions radicalaires sont, dans la plupart des cas, considérées comme des processus fortement exothermiques. D'après le postulat de Hammond, la structure de l'état de transition se situe proche de celle de l'état initial. Cela permet donc d'utiliser la théorie des orbitales frontières sans risque d'erreur d'approximation.

Les travaux de Giese ont permis d'établir une corrélation entre les effets polaires des radicaux et la vitesse d'addition d'un radical carboné sur une oléfine. Cette vitesse dépend de l'écart d'énergie existant entre la SOMO du radical et les HOMO ou LUMO de l'oléfine.[6]

Deux cas idéaux sont possibles :

- Un radical possédant des substituants donneurs verra sa SOMO augmenter en énergie. Alors qu'une oléfine pauvre en électrons, possédant des substituants attracteurs verra un abaissement du niveau d'énergie de sa LUMO. Une meilleure interaction SOMO-LUMO sera donc possible, ce qui augmentera la vitesse d'addition du radical sur l'oléfine. Le radical ici mis en cause pourra être qualifié de radical nucléophile.
- A l'inverse, un radical possédant des substituants attracteurs verra sa SOMO diminuer en énergie. Alors qu'une oléfine riche en électrons, possédant des substituants donneurs verra une augmentation du niveau d'énergie de son HOMO. Dans ce cas, l'interaction SOMO HOMO sera la plus efficace, ce qui augmentera également la vitesse d'addition. Le radical pourra cette fois être qualifié de radical électrophile.



**Figure I.1 Diagramme Orbitalaire d'une réaction entre (a) radical nucléophile / oléfine pauvre en électrons ou (b) radical électrophile / oléfine riche en électrons**

Par conséquent pour qu'une réaction radicalaire soit la plus rapide possible il est nécessaire que les écarts d'énergies entre SOMO et LUMO ou SOMO et HOMO soit les plus faibles possibles.

Dans le cas des réactions endothermiques, la géométrie de l'état de transition ressemble à celle des produits. La théorie des orbitales frontières n'est donc plus valable. La réactivité dépendra principalement de la stabilité de l'espèce formée.

Pour comprendre la réactivité dans la chimie radicalaire, il est donc notamment nécessaire de connaître et classifier le caractère polaire des radicaux ou substrats utilisés.[7]

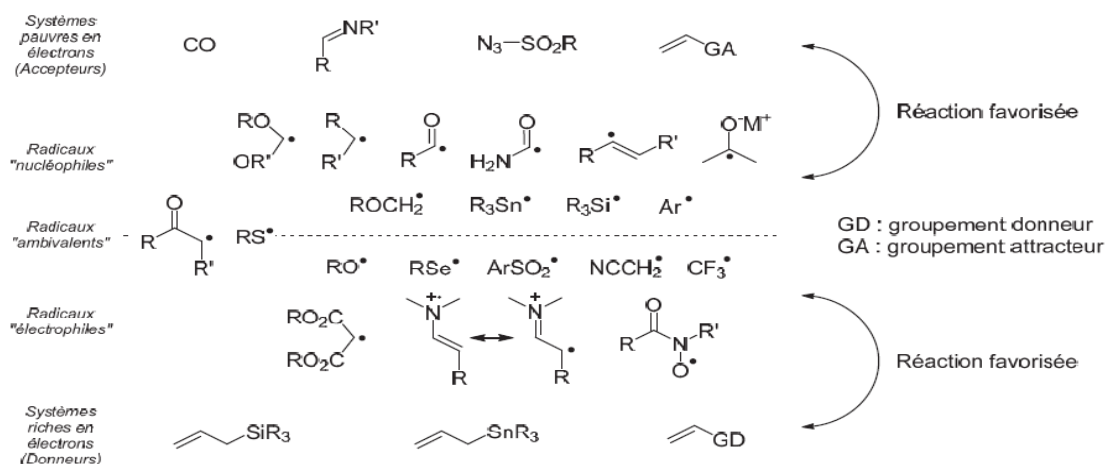


Schéma I.6 Polarités de différents radicaux et systèmes

Il est important de noter que toutes les combinaisons sont possibles entre radicaux nucléophiles ou électrophiles et espèces riches ou pauvres en électrons. Tout dépend des espèces mises en présence du radical. Un radical électrophile pourra s'additionner sur une oléfine pauvre en électrons, s'il n'a pas d'autre choix, mais cette réaction procèdera avec une faible constante de vitesse. C'est alors au chimiste de jongler avec la nature et la concentration des espèces et donc avec la cinétique de chaque étape afin d'obtenir la chimio sélectivité désirée.

### I.3.Méthodes de génération de radicaux :

Il n'existe que peu de radicaux disponibles entant que réactif. La plupart des espèces radicalaires rencontrées ont une durée de vie inférieure à 10<sup>-3</sup> s et ne sont que des espèces intermédiaires apparaissant puis disparaissant au cours de la réaction proprement dite. Il est par conséquent nécessaire de pouvoir engendrer facilement des radicaux, de manière à les engager dans des réactions ultérieures. Trois méthodes majeures permettent d'engendrer des radicaux : la photolyse, la thermolyse et les processus rédox.

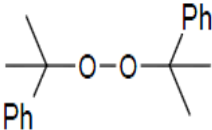
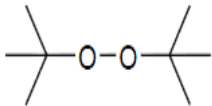
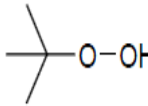
### I.3.1. Les méthodes thermique et photochimique :

Quelques familles de molécules se prêtent particulièrement bien à la génération de radicaux par voie thermique ou photochimique. Ces composés possèdent soit une liaison particulièrement faible, qui peut être rompue à des énergies de l'ordre de celle de l'agitation thermique, soit peuvent libérer une molécule particulièrement stable.

#### A/ Les composés peroxydiques :

Les propriétés des composés peroxydiques proviennent de la liaison O-O dont l'énergie de dissociation se situe aux alentours de 125 kJ.mol<sup>-1</sup> ce qui permet sa rupture homolytique facile soit thermiquement (entre 50 °C et 150 °C) soit photochimiquement. Les peroxydes les plus employés sont le peroxyde de di-*t*-butyle et l'hydroperoxyde de *t*-butyle dont les propriétés sont rassemblées dans le tableau (I.1).

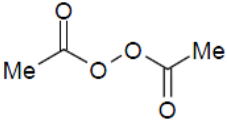
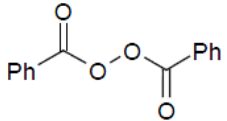
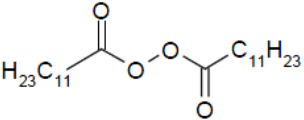
Tableau I.1 propriétés des peroxydes les plus employés dans génération des radicaux

Nom	Formule	E <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub>	Radicaux formés
Peroxyde de dicumyle			1h (130 °C)	Me <sub>2</sub> PhCO•
Peroxyde de di- <i>t</i> -butyle		155	218 h (100 °C)	<i>t</i> -BuO•
			10 h (126 °C)	
			1 h (150 °C)	
Hydroperoxyde de <i>t</i> -butyle		180	5h (100 °C)	<i>t</i> -BuO• <i>t</i> -BuOO•, HO•

Dominique Gennet, [pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00000808](http://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00000808)

Contrairement aux peroxydes de dialkyle, les peroxydes de diacyle ont souvent tendance à perdre une molécule de dioxyde de carbone pour former un nouveau radical pouvant également induire des réactions radicalaires. Les propriétés de ces composés sont rassemblées dans le tableau (I.2)

Tableau I.2 propriétés des peroxydes de diacyle

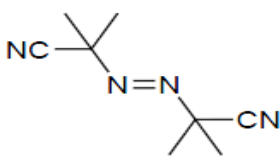
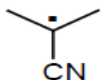
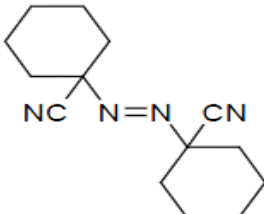
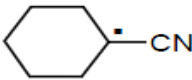
Nom	Formule	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$	Radicaux formés
Peroxyde d'acétyle		130	8h (70 °C)	MeCO <sub>2</sub> •, Me•
			1h (85 °C)	
Peroxyde de benzoyle		125	7h (70 °C)	PhCO <sub>2</sub> •, Ph•
			1h (95 °C)	
Peroxyde de Lauroyle			1h (85 °C)	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> CO <sub>2</sub> •, C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> •

Dominique Gennet, [pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00000808](http://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00000808)

### B/Les composés azoïques :

Les composés azoïques sont des composés qui possèdent une liaison double N=N. Le mécanisme de leur décomposition implique la rupture de deux liaisons C-N et d'une molécule d'azote particulièrement stable, moteur de la réaction. Les composés azoïques les plus utilisés sont l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et dans une moindre mesure, lorsque des températures de réactions plus élevées sont nécessaires, l'azobis(cyclohexanecarbonitrile) (ACCN). Les principales propriétés de ces composés sont rassemblées dans le tableau (I.3)

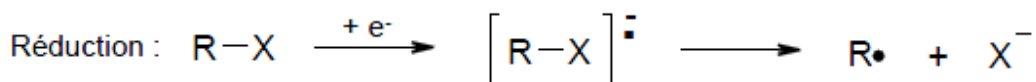
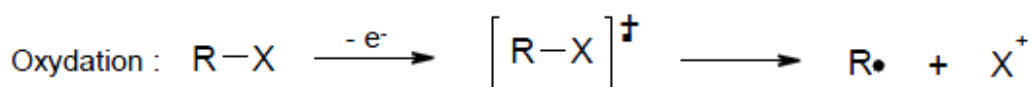
Tableau I.3 Les principales propriétés des composés azoïques

Nom	Formule	$t_{1/2}$	Radicaux formés
AIBN		5h (70 °C)	
		1h (85 °C)	
ACCN		1h (110 °C)	

Dominique Gennet, [pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00000808](http://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00000808)

**C/Les systèmes Rédox :**

Ces réactions d'oxydo-réduction sont réalisées par action d'un sel métallique ou par électrochimie. Elles procèdent en deux étapes, une première étape de transfert d'électron, formant un ion-radical, qui ensuite se fragmente pour conduire à l'espèce radicalaire désirée et un ion.

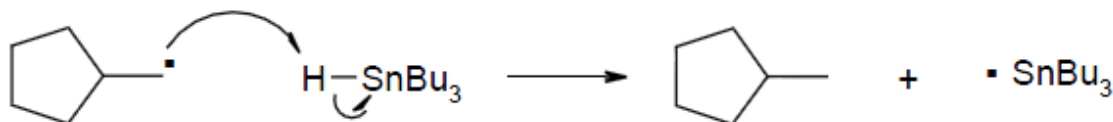
**I.4.Les réactions Radical-Molécule :**

Les réactions entre radicaux et molécules peuvent se classer selon deux types : les substitutions et les additions que nous traiterons successivement. La fragmentation, processus inverse de l'addition, sera traitée en même temps que celle-ci. Ces deux types de réactions sont complémentaires l'une de l'autre et exposent la richesse des possibilités de la chimie radicalaire.

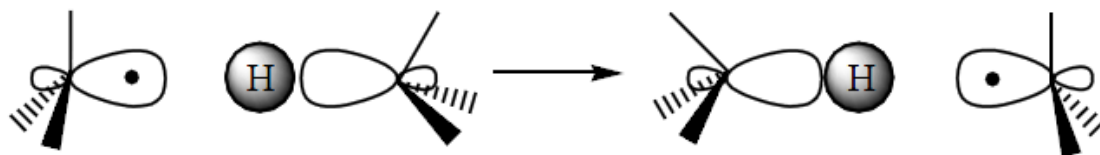
**I.4.1. Les réactions de substitution :**

Une substitution est un transfert d'un atome ou d'un groupe d'atomes d'un centre réactif vers un autre. Deux types de substitutions sont distingués en fonction de la position relative des centres réactifs : si le radical et l'atome ou groupe d'atomes transféré sont sur des entités distinctes, la réaction est une *Substitution Homolytique biomoléculaire*, abrégé en SH2 ; par contre, si les deux centres réactifs sont sur la même entité, on parle de *Substitution homolytique intramoléculaire* abrégé en SHi.

Le mécanisme de ces deux types de réaction sont similaires et peuvent être traités simultanément. Pour que le transfert ait lieu, il faut que la liaison qui se forme et celle qui se rompt soient alignées.

**Réaction : réaction de substituant**

Ceci peut s'expliquer d'un point de vue orbitalaire par le peuplement de l'orbitale  $\sigma^*$  de la liaison H-X par l'électron non apparié du radical, qui compte tenu des symétries impose une approche linéaire frontale



Ce mécanisme implique quelques conséquences stéréochimiques, en particulier une influence très faible des facteurs stériques. Les atomes transférés sont principalement des atomes d'hydrogène ou des halogènes.

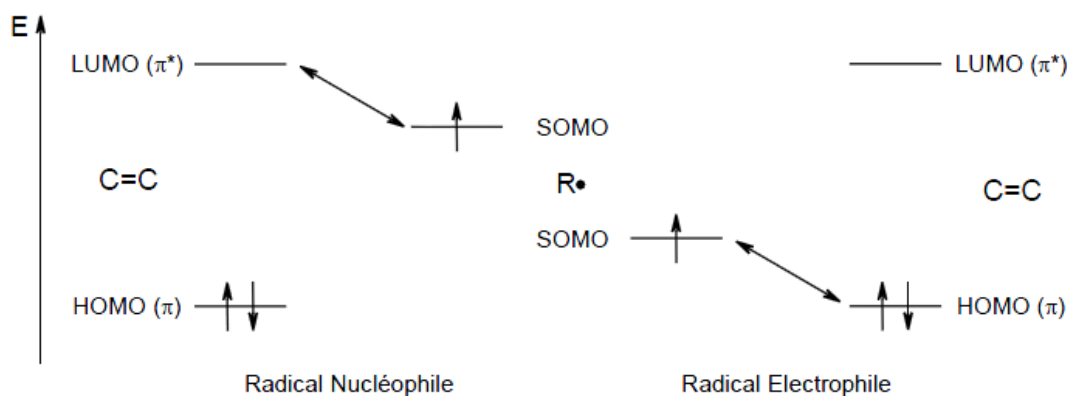
#### I.4.2. Les réactions d'addition :

Les réactions d'additions radicalaires constituent la fleur de lance de la chimie radicalaire. En effet, elles permettent de créer des liaisons C-C ou C-X, X représentant un hétéroatome, ouvrant des voies de synthèse vers de nombreux types de composés. La fragmentation est le processus inverse de l'addition, et peut jouer un rôle important au cours des réactions radicalaires.

##### A). Addition sur une liaison C=C :

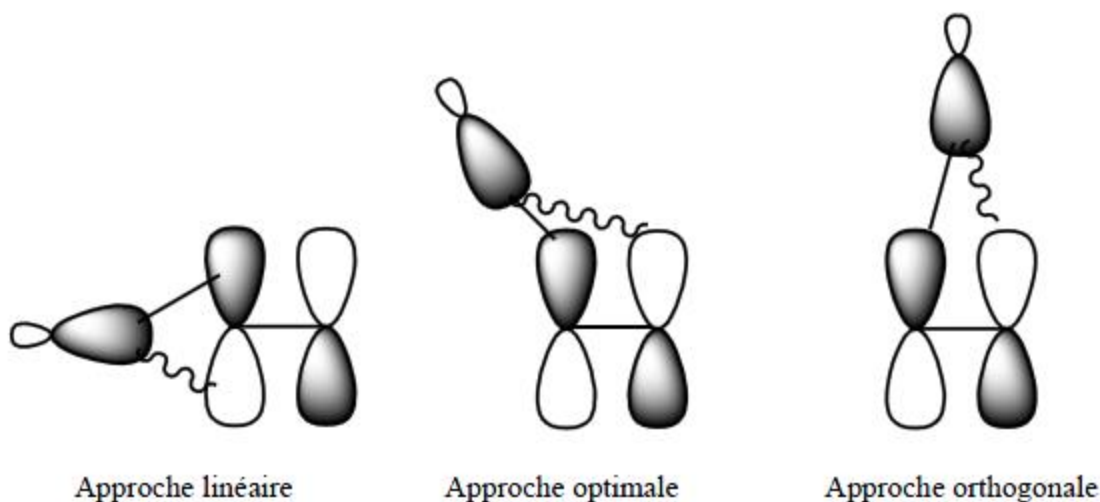
Le prototype de la réaction d'addition radicalaire est l'attaque d'un radical carboné sur une double liaison C=C. Au cours de cette réaction, une liaison  $\pi$  est rompue alors qu'une liaison  $\sigma$  se forme, la réaction est ainsi globalement exothermique. D'un point de vue mécanistique, cela revient à considérer un état de transition proche des réactifs, en application du postulat de Hammond, et par conséquent particulièrement apte à être traité par la théorie des orbitales frontières.

Du fait de son caractère simplement occupée, deux interactions principales de l'orbitale portant l'électron célibataire (SOMO) sont à envisager : l'interaction avec la HOMO de l'oléfine, interaction à trois électrons qui stabilise la HOMO de cette dernière tout en déstabilisant la SOMO du radical, et celle avec la LUMO dans un système à un électron stabilisant la SOMO du radical mais déstabilisant la LUMO de l'oléfine.

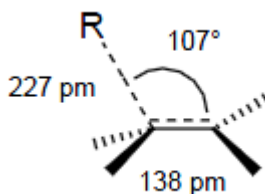


Dans la majeure partie des cas, les radicaux carbonés sont nucléophiles, et les oléfines employées sont souvent activées par un groupe électro attracteur. L'interaction la plus importante sera ainsi réalisée entre la LUMO de l'oléfine et la SOMO du radical conditionnant la géométrie d'attaque de ces deux entités.

L'attaque linéaire souffre, en plus de la gêne stérique d'un recouvrement nul et est défavorisée, tout comme l'attaque orthogonale au système  $\pi$ . L'approche la plus favorable est obtenue en maximisant le recouvrement liant et en minimisant le recouvrement anti liant, ce qui est obtenu avec un angle d'attaque d'environ  $107^\circ$  par rapport à au plan de l'oléfine.



Des calculs ont montré que la structure idéale pour l'état de transition est la suivante



Cette analyse montre que dans l'état de transition, la double liaison est peu rompue ( $d_{C=C} = 134$  pm) alors que la liaison se formant entre le radical et l'oléfine est encore très lâche ( $d_{C-C} = 154$  pm).

## Références :

- [1] Gomberg, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 815-815.
- [2] Forbes, M. D. E. *Carbon-Centered Free Radicals and Radical Cations*, Vol. 3, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2010**.
- [3] Hey, D. H.; Waters, W. A. *Chem. Rev.* **1937**, *21*, 169-208.
- [4] Giese B., Kopping B., Göbel T., Dickhaut J., Thomas G., Kulicke K. J., Trach F. *Org. React.* **1996**, *48*, 301.
- [5] Sundberg. R.; Carey, F. *Advanced Organic Chemistry*, Part A, Eds.; Springer, **2007**, 965-1070.
- [6] (a) Giese, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 753-233; (b) *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Fleming, I. Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **1991**, 182-186.
- [7] De Vleeschouwer, F.; Van Speybroeck, V.; Waroquier, M.; Geerlings, P.; De Proft, F. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2721-2724.
- [8] Dominique Gennet. Etude de nouvelles réactions radicalaires : Application à la synthèse d'alcaloïdes. Chimie. Ecole Polytechnique X, 2004. Français. pastel-00000808

## **Chapitre II**

# **Méthodes quantique et approches théoriques de la réactivité chimique**

## II. Introduction :

L'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, l'amélioration des algorithmes, et la mise au point d'approches originales dans les méthodes de résolution numérique des équations de la mécanique quantique permettent désormais de calculer et d'exploiter les surfaces d'énergie potentielle avec une très grande précision. Il est alors possible de déterminer la géométrie des réactifs, des produits, ou bien encore des états de transition, ainsi que de comparer leurs énergies relatives, permettant ainsi le calcul de diverses grandeurs thermodynamiques et la comparaison des constantes de vitesse de réaction.

Les méthodes de chimie quantique permettent également de calculer diverses propriétés électroniques des systèmes moléculaires, permettant ainsi dans une certaine mesure la prédiction ou tout du moins la rationalisation de leur réactivité.

C'est le développement de la théorie de Huckel [1,2] en 1931 qui a marqué le point de départ de la modélisation théorique de la réactivité. A présent, deux théories sont largement utilisées par les chimistes : la théorie des orbitales frontières [3,4] et la théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité [5,6]. Au cœur de ces modèles se trouve l'énergie d'interaction entre deux partenaires chimiques qui s'approchent l'un de l'autre et se perturbent mutuellement. Ces modèles ont conduit à la définition de divers descripteurs de réactivité, qui vont être présentés dans ce chapitre, et qui peuvent être évalués à partir la théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité

Dans ce chapitre nous, donnons l'essentiel des méthodes et des descripteurs de la réactivité chimiques que nous avons utilisées dans la suite de cette mémoire.

### II.1. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [7]. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

Hohenberg et Kohn, en 1964 [8], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho(r)]$  associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [9] qui ont proposé, en 1965, un set d'équations mono-électronique analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

Kohn et Sham ont donc permis à la DFT de devenir un outil efficace pour l'étude des systèmes chimiques. Actuellement, la très grande majorité des calculs DFT est réalisée dans le cadre de ce formalisme.

### II.1.1. Les fonctionnels hybrides

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [10] et de Perdew et Wang (PW91) [11]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [12], de Lee, Yang et Parr (LYP) [13] et de Perdew et Wang (PW91) [14]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules.

Il est important 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 ce sont les fonctionnelles dites «hybrides» [15] et la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [16]. BLYP indique qu'il s'agit d'un calcul DFT avec la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr, (LYP).

### II.1.2. Choix de la base d'orbitales atomiques

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs.

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 [17]. Le second type de base sont les fonctions Gaussiennes (GTO), On préfère en général à utiliser. Ces fonctions, proposées par Boys [18], sont des puissances de  $x, y, z$  multiplié par  $\exp(-\alpha r^2)$ .

Les gaussiennes sont des fonctions très populaires en chimie quantique, spécialement pour les méthodes abinitio, car le produit de deux gaussiennes centrées sur deux atomes A et B différents peut s'écrire à l'aide d'une seule gaussienne centrée en un point situé sur le segment AB. Le calcul des intégrales bi-électroniques en ressort ainsi considérablement simplifié.

Il existe bon nombre de bases de gaussiens possibles. Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et collaborateurs [19]. La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de coeur. Les orbitales de valence sont représentées



## II.4. Les descripteurs de la DFT conceptuelle

### II.4.1. Les grondeurs globaux

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'électrophile,...etc. La DFT est fondée sur le principe variationnel. En effet, l'énergie d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique

### II.4.2. Le potentiel chimique électronique $\mu$ et la dureté globale $\eta$

Le potentiel chimique électronique  $\mu$  et la dureté globale  $\eta$  peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières  $\epsilon_{\text{HOMO}}$  et  $\epsilon_{\text{LUMO}}$  comme suit [21,22]:

$$\mu = (\epsilon_{\text{HOMO}} + \epsilon_{\text{LUMO}}) / 2 \quad (1)$$

$$\eta = (\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}) \quad (2)$$

La charge maximale transférée vers l'électrophile a été évaluée en utilisant [23]:

$$\Delta N_{\text{MAX}} = -\mu / \eta \quad (3)$$

$\mu$  caractérise la tendance des électrons à s'échapper d'un système en équilibre, pendant que  $\eta$  exprime la résistance d'un système au changement de son nombre d'électron ( $\eta$  peut être vu comme une résistance au transfert de charge).

### II.4.3. Mollesse absolue

La mollesse absolue d'un système est définie comme l'inverse de la dureté [24]:

$$S = 1/2 \eta \quad (4)$$

### II.4.4. Indice d'électrophilie globale

L'indice d'électrophilie  $\omega$  est lié au potentiel chimique  $\mu$  et dureté chimique  $\eta$  par la relation suivante [25]:

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (5)$$

### II.4.5. Indice de nucléophilie globale

On note que l'indice de nucléophilie ne peut pas être défini 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 [26] propose 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 capot-donneurs (CD) et les molécules complexes portant plusieurs groupements fonctionnels, peuvent être à la fois de bons nucléophiles et de bons électrophiles [27]. Par conséquent, l'indice de nucléophilie ne peut pas être défini comme l'inverse de l'électrophile. Très récemment, Domingo et al [28] ont prouvé que le caractère nucléophile d'une molécule peut être lié 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 nucléophilie correspondent des valeurs faibles de potentiels d'ionisation et inversement. Domingo et al [29]. On utilise les énergies (HOMO) obtenus par la méthode de Kohn-Sham. L'indice de nucléophilie (N) empirique (relatif) est défini comme suit [29] :

$$N = \varepsilon_{HOMO(Nu)} - \varepsilon_{HOMO(TCE)} \quad (6)$$

#### II.4.6. Indice de nucléophilie globale des radicaux libres :

Par analogie à notre indice de nucléophilie N, nous introduisons également le  $N^{\circ}$  global de nucléophilie des radicaux libres, à travers

où le radical DCM est pris comme radical de référence pour définir une échelle positive de nucléophilie globale des radical.

$$N^{\circ} = E_{HOMO}^{\alpha,0} - E_{HOMO}^{\alpha,0}(DCM) \quad (7)$$

Les indices d'électrophilie locaux  $\omega_k$ [30] et les indices de nucléophilie locaux  $N_k$ [31] ont été évalués à l'aide des expressions suivantes :  $\omega_k = \omega\rho_k^+$  et  $N_k = N\rho_k^-$ , où  $\rho_k^+$  et  $\rho_k^-$  sont les fonctions de Parr électrophile et nucléophile obtenues respectivement par l'analyse de la densité de spin atomique de Mulliken de l'anion radical et cation radicalaire, respectivement [32]

#### II.5. Modèle polaire basé sur l'utilisation des indices $w_k$ et $N_k$

Dans ce modèle proposé par Domingo en 2009 [33], la formation de la liaison chimique est due à l'interaction électrophile-nucléophile la plus favorable. Elle a lieu entre le site le plus électrophile (caractérise par la plus grande valeur de  $w_k$ ) de la molécule électrophile et le site le plus nucléophile (caractérise par la plus grande valeur de  $N_k$ ) de la molécule nucléophile.

#### II.6. Fonction de Parr :

Sur la base de plusieurs études consacrées aux changements de densité d'électrons le long de la formation de liaison C-C dans les réactions polaires, Domingo et al [34] ont proposé les fonctions de Parr électrophilique, nucléophilique et radicalaire, qui ont été données par les équations suivantes :

$$\rho^+(r) = \rho_s^{ra}(r) \quad \text{Pour une attaque nucléophile} \quad (8)$$

$$\rho^-(r) = \rho_s^{rc}(r) \quad \text{Pour une attaque nucléophile} \quad (9)$$

$$\rho^0(r) = \rho_s^0(r) \quad \text{Pour une attaque radicalaire} \quad (10)$$

Où  $\rho_s^{ra}(r)$ ,  $\rho_s^{rc}(r)$ ,  $\rho_s^0(r)$  sont les densités du spin atomique

Les indices d'électrophilicité local  $\omega_k^\rho$  et de nucléophilicité locale  $N_k^\rho$  sont définis par les relations suivantes :

$$\omega_k^\rho = \omega P_k \quad (11)$$

$$N_k^\rho = N P_k \quad (12)$$

**Référence:**

- [1] E. Huckel, «Quanten theoretische Beitragezum Benzol problem. I. Die Elektronenk on figuration des Benzols und verwandter Verbindungen», Zeits. f. Physik, 70, 204-286, (1931).
- [2] E. Huckel, «Quanten theoretische Beitragezum Benzol problem. II. Quanten theorie der induzierten Polaritäten», Zeits. f. Physik, 72, 310-337, (1931).
- [3] K. Fukui, T. Yonezawa et H. Shingu, « A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons », J. Chem. Phys, 20, 722-725(1952).
- [4] K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata et H. Shingu, « Molecular Orbital Theory of Orientation in Aromatic, Heteroaromatic and Other Conjugated Molecules », J. Chem. Phys., 22, 1433-1442, (1954).
- [5] R. G. Parr et W. Yang, « Density-Functional Theory of the Electronic Structure of Molecules »,Annu. Rev. Phys. Chem, 46, 701-728, (1995).
- [6] H. Chermette, « Chemical Reactivity Indexes in Density Functional Theory », J. Comp. Chem, 20, 129-154, (1999).
- [7] (a) L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc, 23,452, (1927); (b) E. Fermi, Rend. Accad, 6,602, (1927); (c) E. Fermi, Z. Phys, 48,73, (1928); (d) Fermi, E. Rend. Accad, 7, 342, (1928).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. A 136,864, (1964).
- [9] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133,(1965).
- [10] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098, (1988).
- [11] J.P. Perdew, Electronic Structure of Solids, P. Ziesche, H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, (1991).
- [12] J.P. Perdew, Phys. Rev. B 33, 8822, (1986).
- [13] C. Lee, W.Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785, (1988).
- [15] J. Harris, R.O. Jones, J. Phys. 41, 170, (1974).
- [16] A.D. Becke, Phys. Rev. A 98, 5648, (1993).
- [17] J.C. Slater, Phys. Rev, 36, 57, (1930).
- [18] S.Boys, F. Bernardi, F. Molec. Phys, 19, 553, (1970).
- [19] J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc, 102, 939, (1980).
- [20] R. Hoffmann et R. B. Woodward, "Stereochemistry of Electrocyclic Reactions" J. Chem. Am. Soc, 1965, 87, 395-397 ; 2046; 2511; 4389; Angewandte Chemie International Edition in English, 8, 781, (1969).
- [21] K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc, 95, 4092, (1973).

- [22] R. G. Parr, W. Wang, Density Theory for atoms and Molecules, Oxford University Press: Oxford, (1989).
- [23] R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc, 105, 7512, (1983).
- [24] M. J. Frisch et al, Gaussian 03, Revision B.05, Gaussian, Inc, Wallingford CT, (2004).
- [25] M. Berkowitz, R. G. Parr, J. Phys. Chem, 88, 2554, (1988).
- [26] R G. Parr, L V .Szentpaly , S Liu, J. Am.Chem. Soc, 121, 1922, (1999).
- [27] L. R. Domingo, M.J. Aurell, P. Perez, R. Contreras, Tetrahedron, 58, 4417, (2002).
- [28] (a) L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Perez, J. Org. Chem., 73,4615, (2008); (b) P. Jaramillo, L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Perez, J. Mol. Struct, 865, 68,(2008).
- [29] L. R. Domingo, M. Duque-Norena, E. Chamorro, J. Mol. Struct, 895, 86, (2009).
- [30] L. R. Domingo, P. Pérez and J. A. Sáez, RSC Adv., 2013, 3,1486–1494.
- [31] L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Pérez and R. Contreras, J. Phys. Chem. A, 2002, 106, 6871–6875.
- [32] P. Pérez, L. R. Domingo, M. Duque-Noreña and E. Chamorro, J. Mol.Struct.(Theochem), 2009, 895, 86–91.
- [33] L. R. Domingo, J. A. Saez, Org. Biomol. Chem., 7, 3576, (2009).
- [34] L. R.Domingo, P.Pérez, J. A. Sáez. *RSC Adv.*3, **2013**, 1486–1494.

*Chapitre III*  
*APPLICATION*  
*RESULTAS ET DISCUSSIONS*

### III. Introduction :

Les radicaux libres (RL) sont des atomes ou des molécules ayant des électrons non appariés. Ils participent en tant qu'intermédiaires très réactifs à des réactions organiques impliquant des clivages de liaisons homolytiques. Cependant, à la fois la stabilité et la réactivité des radicaux libres dépendent de la structure de ces espèces.

La présence des substituants attracteurs d'électrons **AE**: comme NO<sub>2</sub>, CN, CO, ou bien des substituant donneurs d'électrons **DE**: comme Me, OH, OMe, NH<sub>2</sub> au centre du radical stabilise les radicaux libres[1,2].

Bien que le centre radical dans les intermédiaires RL soit principalement situé au niveau de l'atome impliqué dans le clivage de la liaison double C-C peuvent participer à la formation de la nouvelle liaison  $\sigma$  le long de l'addition RL, ouvrant la formation de deux intermédiaires régioisomères. Cependant, selon les comportements électroniques à la fois du RL et de l'alcène, ces ajouts pourraient être la régiosélectivité dépendante de facteurs électroniques et/ou stériques, les produits régioisométriques étant déterminés par contrôle cinétique ou thermodynamique.

Par conséquent, il est souhaitable d'avoir une série des indices de réactivité disponibles qui soient capables de prédire le caractère électrophile des RL, et la régiosélectivité dans la formation de la liaison  $\sigma$  le long des ajouts nucléophiles ou électrophiles aux alcènes activés.

Ainsi, la caractérisation de l'électrophilie et de la nucléophilie des **RL** est une grande définition en chimie organique.

Même s'il existe des informations importantes concernant des réactions radicalaires, peu d'information peuvent être trouvées sur les échelles d'électrophilie /nucléophilie des radicaux.

Dans le présent chapitre, dans la première partie, on a chiffrer plusieurs propriétés globales pour nous 24 radicaux libre (**schéma III.1**), tels que le potentiel chimique, la dureté chimique, l'électrophilicité globale, la nucléophilicité ...etc. Des échelles d'électrophilie et de nucléophilie absolue sont obtenues pour nous radicaux libres étudiés.

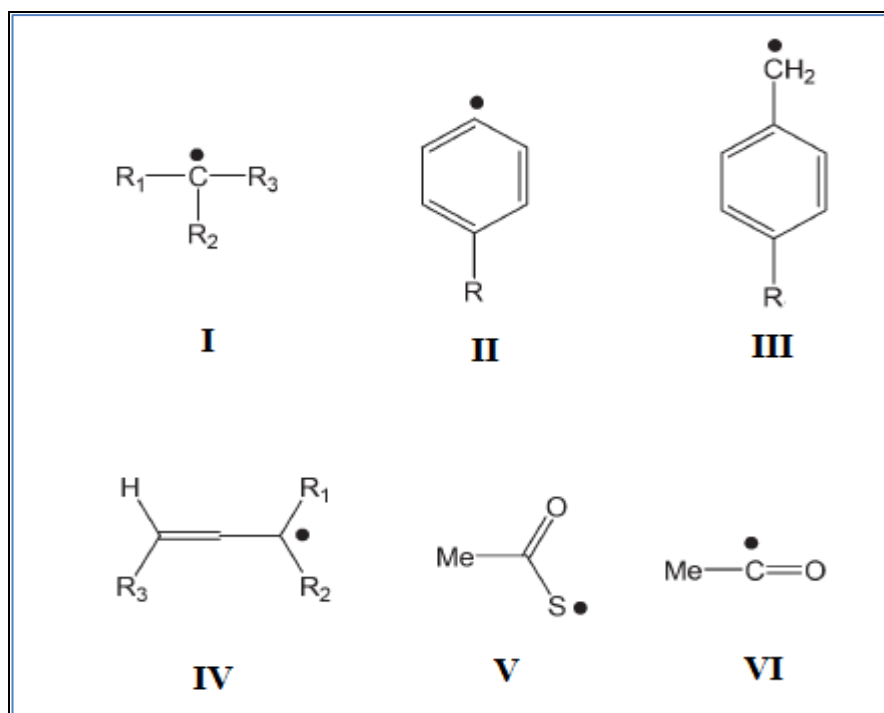


Schéma III.1 les radicaux libres étudiés

Dans une deuxième partie, nous proposons d'étudier le mécanisme réactionnel d'une réaction d'addition d'un radical libre (3-oxo-butanoate méthyle radical) (**RL**) sur un alcène **AL** (3-Méthylamino-3-phényl propa-2-ène oate méthyle)

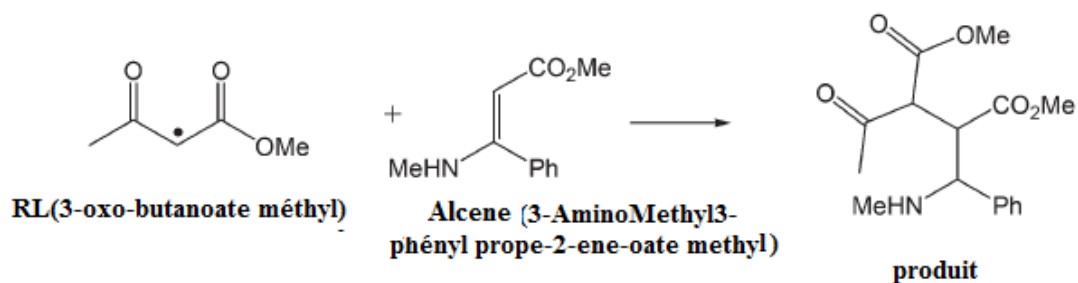


Schéma III.2 La réaction de l'addition du RL sur l'alcène

# **PARTIE A**

*Les descripteurs globaux des radicaux libres*

### III.1. Détails de calculs :

Tous les calculs ont été effectués au niveau DFT en utilisant le Gaussian09 [3]. La fonctionnelle hybride d'échange corrélation B3LYP et la base 6-31G\* ont été utilisés pour tous les calculs [4,5]. Toutes les structures ont été complètement optimisées et la nature de chaque point stationnaire a été déterminée par un calcul de fréquence. Les indices globaux des radicaux libres sont calculés en utilisant les relations suivantes :

$$\mu^\circ = (\varepsilon_{\text{HOMO}} + \varepsilon_{\text{LUMO}})/2 \quad (1)$$

$$\eta^\circ = (\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}}) \quad (2)$$

$$\omega^\circ = (\mu^\circ)^2 / 2\eta^\circ \quad (3)$$

$$N^0 = E_{\text{HOMO}}^{\alpha,0} - E_{\text{HOMO}}^{\alpha,0}(\text{DCM}) \quad (4)$$

Où  $E_{\text{HOMO}}^{\alpha,0}(\text{DCM}) = -7,889(\text{eV})$  calculée en 6-31G\*.

Les Fonctions de Parr sont obtenues à partir de l'analyse des densités de spin de l'atome (ASD) au radical en utilisant la relation suivante :

$$\rho_k^\circ = \rho_{s,k} \quad (5)$$

Par conséquent, l'électrophilie locale  $\omega_k^\circ$  et la nucléophilie locales  $N_k^\circ$  pour les radicaux libres peuvent être facilement obtenus à partir de

$$\omega_k^\circ = \omega^\circ \rho_k^\circ \quad (6)$$

$$N_k^\circ = N^\circ \rho_k^\circ \quad (7)$$

Où l'électrophilicté  $\omega^\circ$  et la nucléophilicté  $N^\circ$  sont obtenus à partir des équations (3) et (4).

Il est intéressant de noter que dans notre travail :

- Les modèles moléculaires ont été construits à l'aide de l'interface graphique du programme GaussView5 [6]

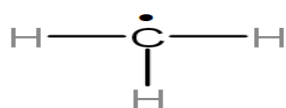
### III.3. Résultats et discussions :

Les radicaux libres étudiés peuvent être classés en quatre groupes

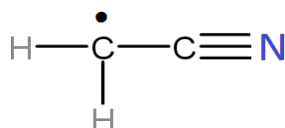
- ❖ Les dérivés de radicaux libres de méthyle (**I**)
- ❖ Les dérivés de radicaux libres de phényle (**II**)
- ❖ Les dérivés de radicaux libres de benzyle (**III**)
- ❖ Les dérivés de radicaux libres d'allyle (**IV**)

Plus deux radicaux libres **V** (Méthyl thiocarbonylradical) , **VI**(Méthyl carbonyl radical)

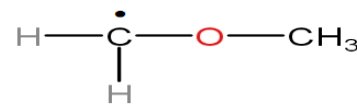
Les structures développées des 24 radicaux libres sont présentés dans les Schéma (**III.3.1–III.3.5**) ou les substituants sont indiqués sur les schémas. Les substituants sont classés comme des substituants donneurs des électrons (**DE**): Me ,OH, OMe,NH<sub>2</sub> et des substituants attracteurs d'électrons (**AE**): NO<sub>2</sub>, CN, CO



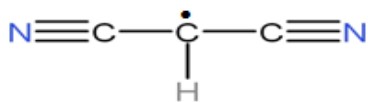
**I(A)**  
Méthyle



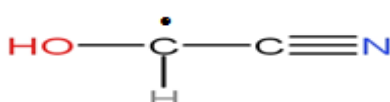
**I(B)**  
Cyanométhane radical



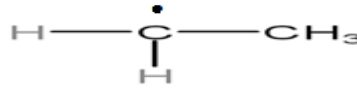
**I(C)**  
Methoxymethyl



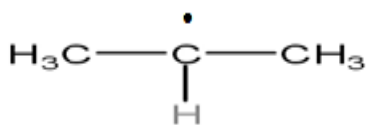
**I(D)**  
Dicyanométhanide



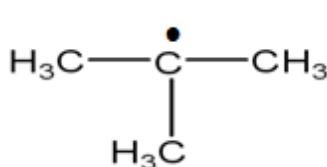
**I(E)**  
Cyanohydroxyméthane radical



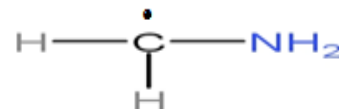
**I(F)**  
Ethyl radical



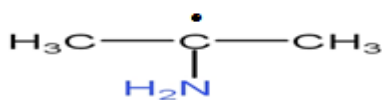
**I(G)**  
Propyl radical



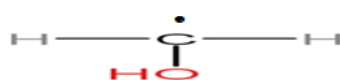
**I(H)**  
2-méthylpropane radical



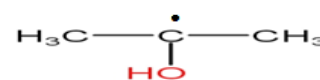
**I(J)**  
Méthyl amino radical



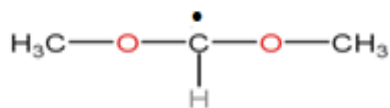
**I(K)**  
Diméthylamino radical



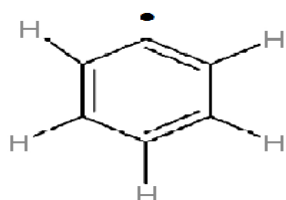
**I(L)**  
Hydroxy méthylradical



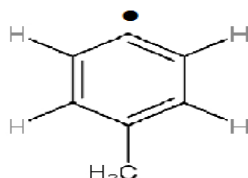
**I(M)**  
Hydroxypropyl radical

**I(N)**

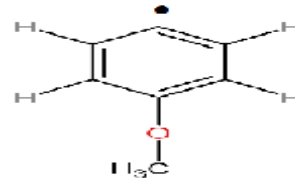
Diméthoxyméthane radical

*Schéma III.3 Les dérivés des radicaux libres de méthyle***II(A)**

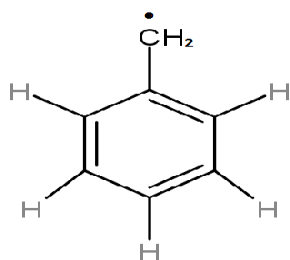
Phenyl radical

**II(B)**

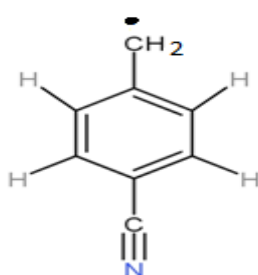
Methyl benzène

**II(C)**

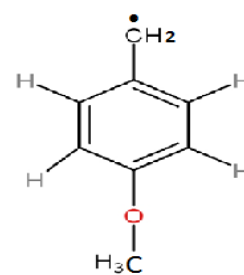
4-methoxyphényl

*Schéma III.4 les dérivés des radicaux libres de phényle***III(A)**

Phénylméthyl radical

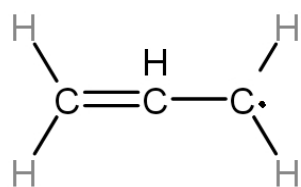
**III(B)**

Cyanobenzyl radical

**III(C)**

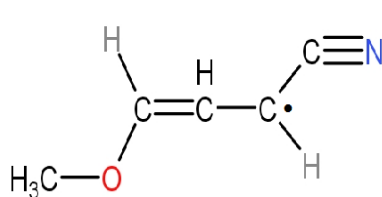
4-méthoxybenzylradical

*Schéma III.5 Les dérivés des radicaux libres de benzyle*



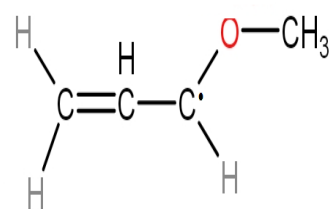
IV(A)

Phénylméthyl radical



IV(B)

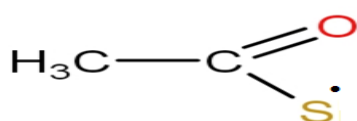
Cyanobenzyl radical



IV(C)

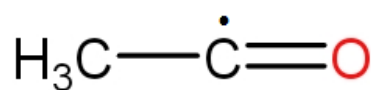
4-méthoxybenzylradical

Schéma III.6 Les dérivés des radicaux libre d'allyle



V

Méthyl thiocarbonyl radical



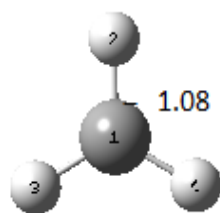
VI

Méthyl carbonyl radical

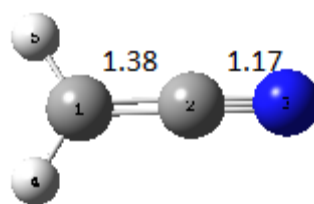
Schéma III.7 Les dérivés des radicaux libres de carbonyle.

### III.4. Géométrie optimisée des radicaux libres

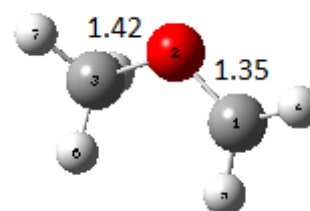
Les géométries optimisées des radicaux libres calculées au niveau UB3LYP/6-31G\* sont regroupées dans les figures (III 1-5).



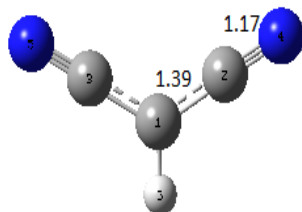
I(A)



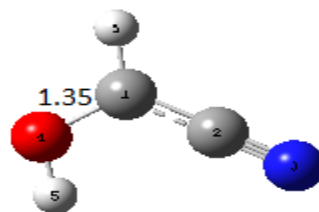
I(B)



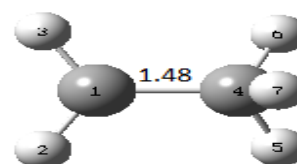
I(C)



I(D)



I(E)



I(F)

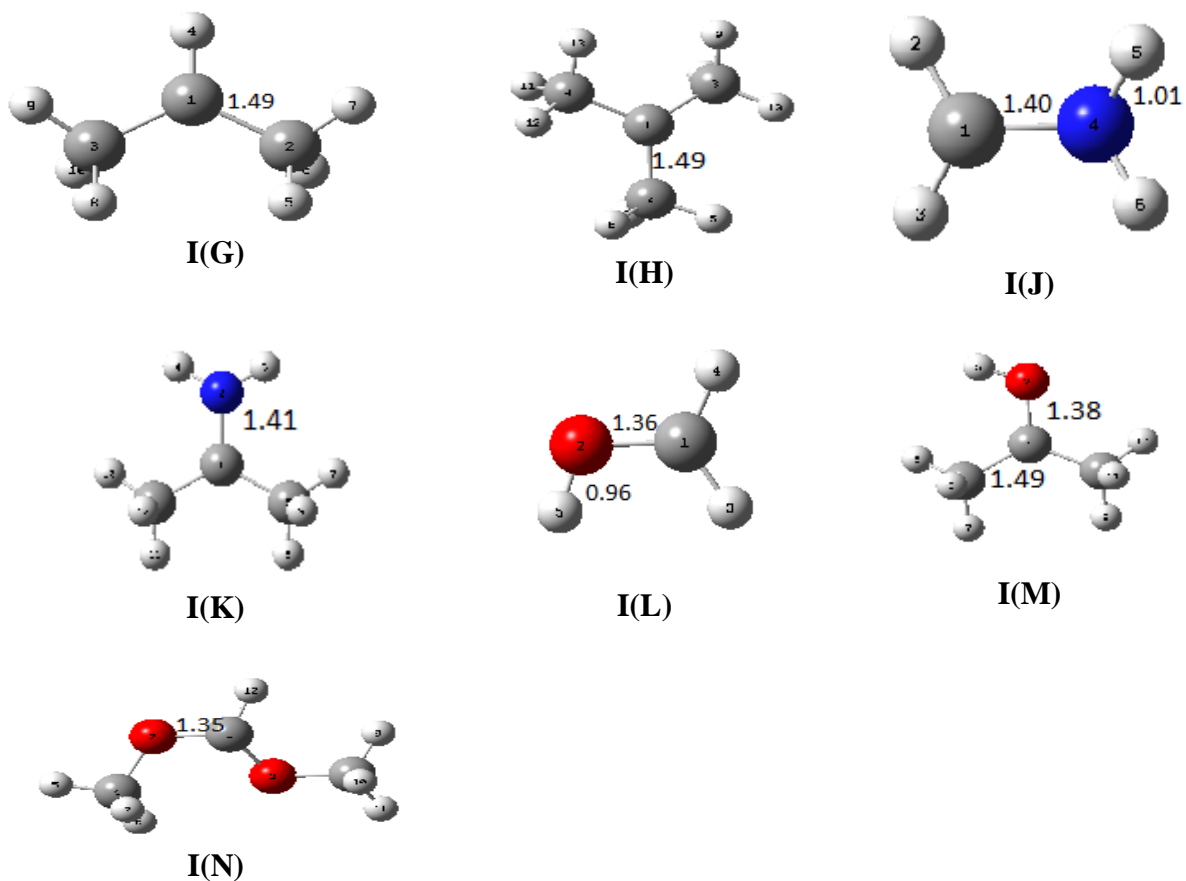


Figure III.1 Les géométries optimisées des dérivés des radicaux libres de méthyle calculée au niveau UB3LYP/6-31G\*

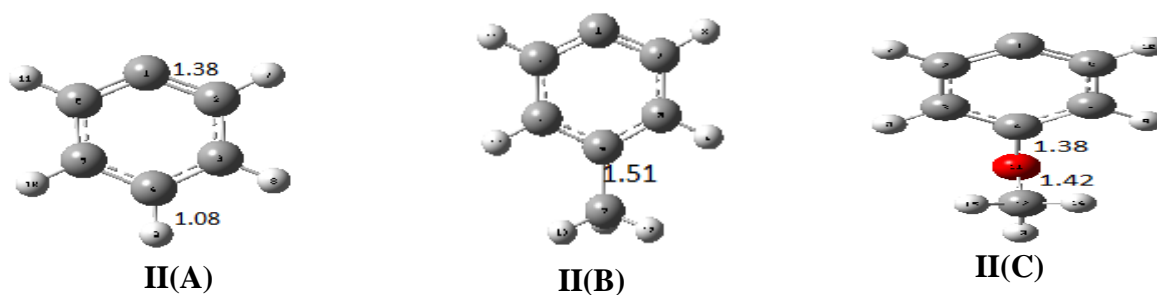


Figure III.2 Les géométries optimisées des dérivés des radicaux libres de Benzyle calculée au niveau UB3LYP/6-31G\*

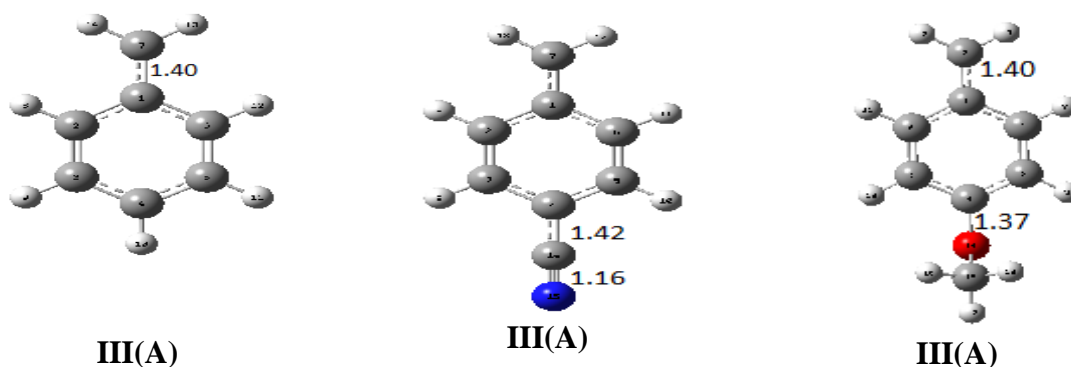


Figure III.3 Les géométries optimisées des dérivés des radicaux libres de Phényle calculée au niveau UB3LYP/6-31G\*

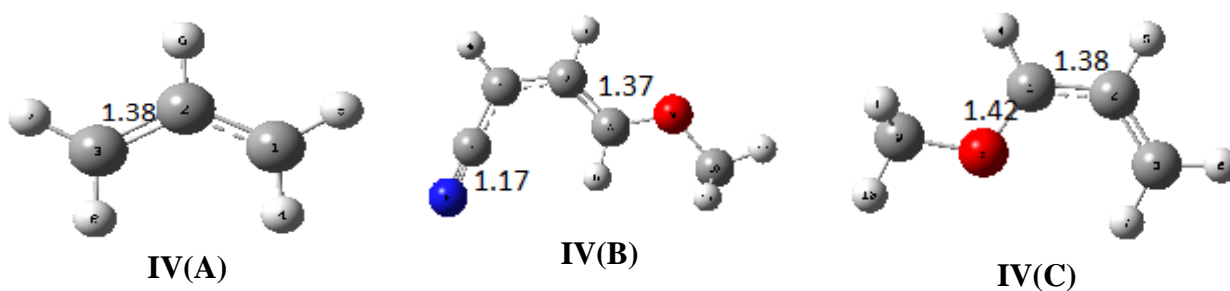


Figure III.4 Les géométries optimisées des dérivés des radicaux libres de Allyle calculée au niveau UB3LYP/6-31G\*



Figure III.5 Les géométries optimisées des dérivés des radicaux libres de carbonyle calculée au niveau UB3LYP/6-31G\*

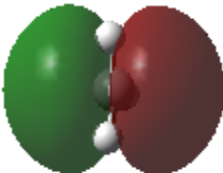
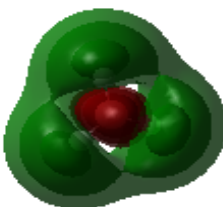
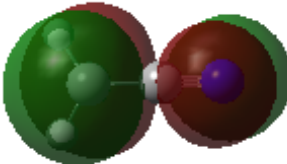
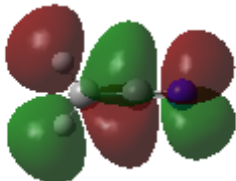
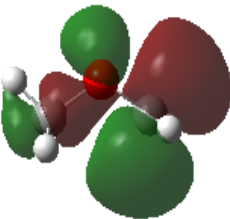
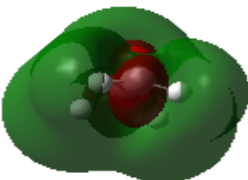
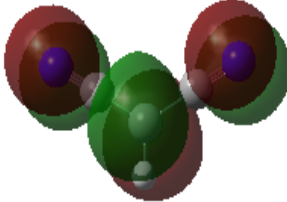
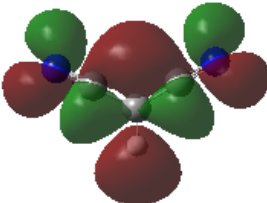
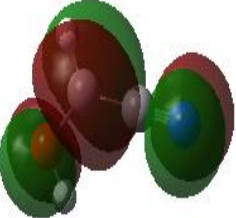
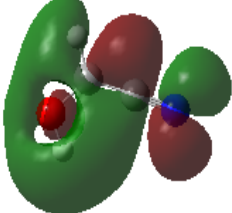
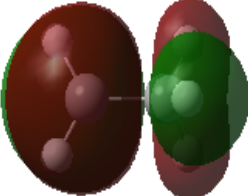

L'analyse des résultats présentés dans les Cinq figures montre que les longueurs de liaison C-C, C-H, C-O sont dans l'ordre de 1.50, 1.08, 1.38 Å. Pour les doubles liaisons C=C, C≡N, nos résultats théoriques sont dans l'ordre 1.38, 1.17 Å.

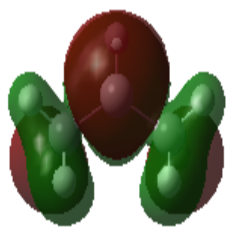
Ces résultats des paramètres géométriques calculés sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [7].

## III.5. Les orbitales frontières des radicaux libres

Les orbitales frontières HOMO et LUMO des radicaux libres étudiés sont regroupées dans les tableaux (III.1.1-5). Les énergies de ces orbitales frontières sont données entre parenthèse

Tableau III.1 La visualisation de l'orbitale HOMO et LUMO des radicaux libres des dérivés des Méthyle calculée au niveau UB3LYP/6-31G\*

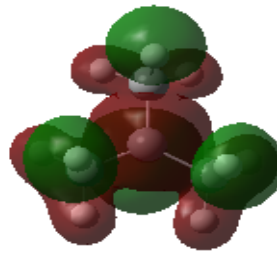
Visualisation de l'orbitale HOMO	Visualisation de l'orbitale LUMO	Visualisation de l'orbitale HOMO	Visualisation de l'orbitale LUMO
 <b>I(A)</b> (-6.10 eV)	 <b>I(A)</b> (-6.10 eV)	 <b>I(B)</b> (-7.14 eV)	 <b>I(B)</b> (-3.44eV)
 <b>I(C)</b> (-5.26eV)	 <b>I(C)</b> (-0.94eV)	 <b>I(D)</b> (-7.88eV)	 <b>I(D)</b> (4.80eV)
 <b>I(E)</b> (-5.83eV)	 <b>I(E)</b> (-2.58eV)	 <b>I(F)</b> (-5.33eV)	 <b>I(F)</b> (-0.91eV)



**I(G)**  
(-4.84eV)



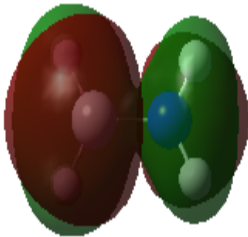
**I(G)**  
(-0.71eV)



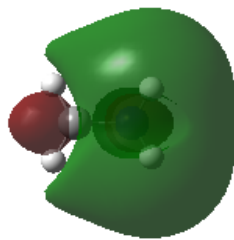
**I(H)**  
(-4.51eV)



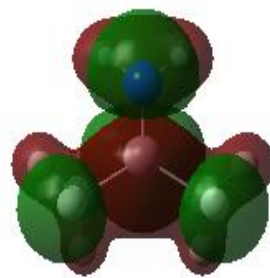
**I(H)**  
(-0.63eV)



**I(J)**  
(-3.89eV)



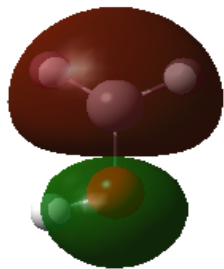
**I(J)**  
(+0.28eV)



**I(K)**  
(-3.46eV)



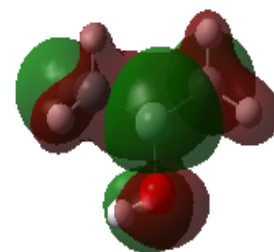
**I(K)**  
(-0.012eV)



**I(L)**  
(-4.29eV)



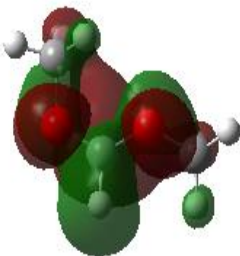
**I(L)**  
(-0.11eV)



**I(M)**  
(-4.03eV)



**I(M)**  
(-0.18eV)



**I(N)**  
(-4.21eV)



**I(N)**  
(-0.40eV)

Tableau III.2 La visualisation de l'orbitale HOMO et LUMO des radicaux libre des dérivés des Phényle calculée au niveau UB3LYP/6-31G\*

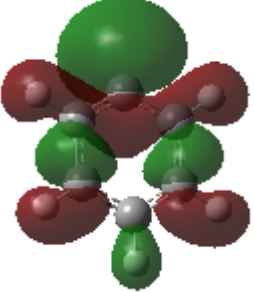
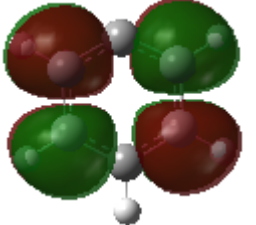
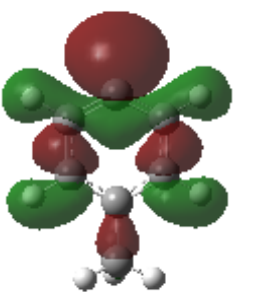
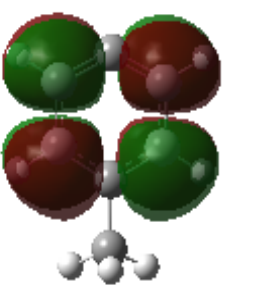
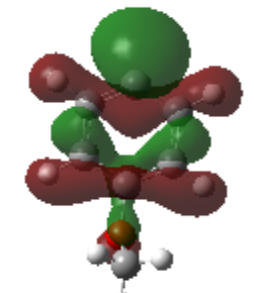
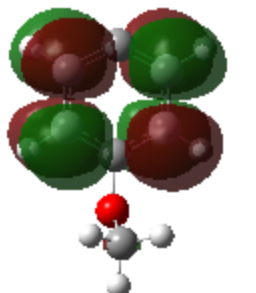
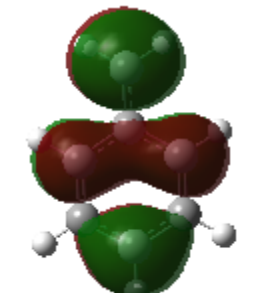
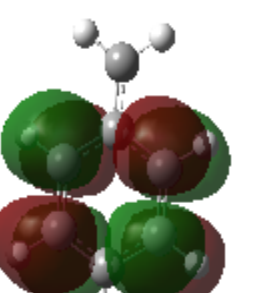
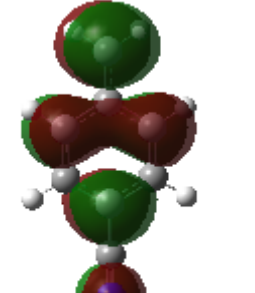
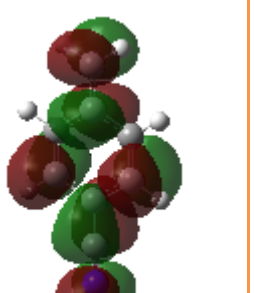
Visualisation de l'orbitale HOMO	Visualisation de l'orbitale LUMO	Visualisation de l'orbitale HOMO	Visualisation de l'orbitale LUMO
 II(A) (-6.50eV)	 II(A) (-2.01eV)	 II(B) (-6.42eV)	 II(B) (-1.96eV)
 II(C) (-6.58eV)	 II(C) (-2.07eV)		

Tableau III.3 La visualisation de l'orbitale HOMO et LUMO des radicaux libres des dérivés des Benzyle calculée au niveau UB3LYP/6-31G\*

Visualisation de l'orbitale HOMO	Visualisation de l'orbitale LUMO	Visualisation de l'orbitale HOMO	Visualisation de l'orbitale LUMO
 III(A) (-4.87eV)	 III(A) (-2.07eV)	 III(B) (-5.58eV)	 III(B) (-3.01eV)

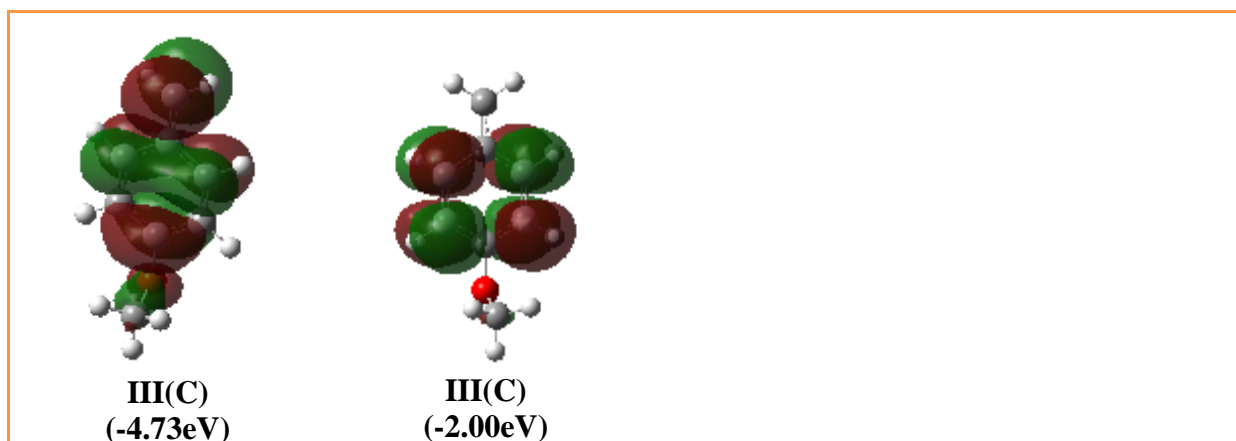


Tableau III.4 La visualisation de l'orbitale HOMO et LUMO des radicaux libres des dérivés des Allyle calculée au niveau UB3LYP/6-31G\*

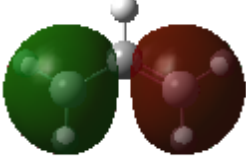

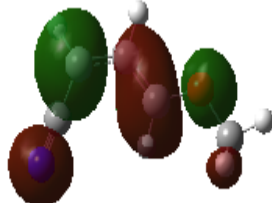

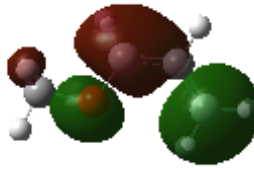

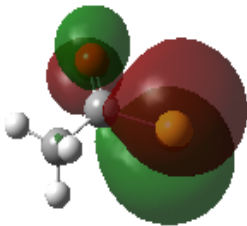
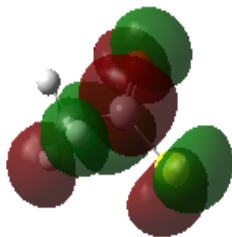
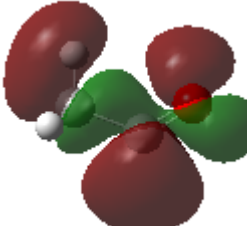
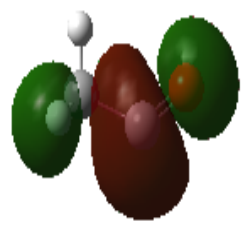
Visualisation de l'orbitale HOMO	Visualisation de l'orbitale LUMO	Visualisation de l'orbitale HOMO	Visualisation de l'orbitale LUMO
 <p>IV(A) (-5.24eV)</p>	 <p>IV(A) (-1.83eV)</p>	 <p>IV(B) (-5.15eV)</p>	 <p>IV(B) (-2.56eV)</p>
 <p>IV(C) (-4.27eV)</p>	 <p>IV(C) (-1.2eV)</p>		

Tableau III.5 La visualisation de l'orbitale HOMO et LUMO des radicaux libres des dérivés Allyle calculée au niveau UB3LYP/6-31G\*

Visualisation de l'orbitale HOMO	Visualisation de l'orbitale LUMO	Visualisation de l'orbitale HOMO	Visualisation de l'orbitale LUMO
 <p>V (-7.52eV)</p>	 <p>V (-4.66eV)</p>	 <p>VI (-5.24eV)</p>	 <p>VI (-1.45eV)</p>

### III.6. Descripteurs Globaux des radicaux libres :

Les propriétés globales de 24 radicaux libres (orbitales frontières HOMO et LUMO, potentiel chimique électronique  $\omega^\circ$ , la dureté chimique  $\eta^\circ$ , l'électrophilie globale  $\omega^\circ$  et la nucléophilie globale  $N^\circ$ ), calculées au niveau UB3LYP/6-31G\*, sont présentées dans le tableau (III.2). Les radicaux libres étudiés sont classés en quatre groupes : (I) les dérivés des radicaux libres de méthyle ; (II) les dérivés des radicaux libres de phényle ; (III) Les dérivés des radicaux libres de benzyle; (IV) Les dérivés des radicaux libres d'allyle. En plus de deux radicaux (V) ..et(VI).

Tableau III.6 Descripteurs globaux des radicaux libres calculées au niveau UB3LYP/6-31G\*.

RADICAUX	HOMO(u.a)	LUMO(u.a)	$\mu^\circ$ (eV)	$\eta^\circ$ (eV)	$\omega^\circ$ (e V)	$N^\circ$ (e V)
<b>I. les dérivés des radicaux libres de méthyle</b>						
I(A)	-0,22427	-0,04794	-3,70	4,80	1,43	1,79
I(B)	-0,26252	-0,12664	-5,29	3,70	3,80	0,75
I(C)	-0,19338	-0,03458	-3,10	4,32	1,10	2,63
I(D)	-0,28992	-0,17670	-6,35	3,08	6,54	00
I(E)	-0,21441	-0,09488	-4,20	3,25	2,72	2,05
I(F)	-0,19607	-0,03358	-3,13	4,42	1,10	2,55
I(G)	-0,17786	-0,02630	-2,78	4,12	0,93	3,05
I(H)	-0,16566	-0,02310	-2,57	3,88	0,85	3,38
I(J)	-0,14294	+0,00102	-1,93	3,93	0,48	4,00
I(K)	-0,12716	+0,00427	-1,67	3,58	0,39	4,43
I(L)	-0,15761	-0,00415	-2,23	4,18	0,58	3,60
I(M)	-0,14798	-0,00683	-2,11	3,84	0,58	3,86
I(N)	-0,15471	-0,01442	-2,301	3,817	0,70	3,68
<b>II. les dérivés des radicaux libres de phényle</b>						
II(A)	-0,23903	-0,07386	-4,257	4,49	2,00	1,38
II(B)	-0,23597	-0,07207	-4,191	4,46	1,96	1,47
II(C)	-0,24198	-0,07613	-4,328	4,51	2,06	1,30
<b>III. Les dérivés des radicaux libres de benzyle</b>						
III(A)	-0,17904	-0,07608	-3,471	2,80	2,14	3,01
III(B)	-0,20524	-0,11088	-4,301	2,30	3,60	2,30
III(C)	-0,17413	-0,07354	-2,825	2,74	2,07	3,15
<b>IV. Les dérivés des radicaux libres d'allyle</b>						
IV(A)	-0,19287	-0,06752	-3,542	3,41	1,83	2,64
IV(B)	-0,18936	-0,09433	-3,859	2,59	3,01	2,74
IV(C)	-0,15724	-0,04544	-2,757	3,04	1,24	3,61
<b>V. Méthyl thiocarbonylradical</b>						
V	-0,19268	-0,05341	-3,348	3,79	1,47	0,37
<b>VI. Méthyl carbonyl radical</b>						
VI	-0,27640	-0,17135	-6,091	2,858	6,48	2,65

Qualitativement, on peut classer la série des 24 radicaux libres données dans le tableau (III.2) en trois catégories sur l'échelle d'électrophilicité : électrophiles puissants,  $\omega^\circ \geq 1,50$  eV, électrophiles modérés  $1,50 < \omega^\circ < 0,80$  eV et électrophiles faibles  $\omega^\circ \leq 0,80$  eV [8].

D'autre part, les nucléophiles sont classés comme nucléophiles forts  $N^\circ \geq 3$  eV, nucléophiles modérés  $3 < N^\circ < 2$  eV, et marginaux nucléophiles  $N^\circ < 2$  eV.

Premièrement, pour la série (I) des dérivés de radicaux libres de méthyle on remarque que le radical méthyle (IA) est un électrophile modéré,  $\omega^\circ = 1,43$  eV, et un nucléophile faibles,  $N^\circ = 1,79$  eV.

Deuxièmement, pour la séries (II) des dérivés de radicaux libres de phényle on remarque que les radicaux (II A , B,C) sont des électrophilies puissants puisque  $\omega^\circ > 1.50 \text{ eV}$  ( $\omega^\circ(2 - 2.06\text{eV})$ ), et la nucléophilicité est faibles  $N^\circ$  entre (1.0-1.47eV).

Pour la séries (III)des dérivés de radicaux libres de benzyle on remarque que le radicale III(B) est un électrophilie puissant  $\omega^\circ = 3.60 \text{ eV}$  et un nucléophile modérés  $N^\circ = 2.30 \text{ eV}$

Pour la séries (IV)des dérivés des radicaux libres de l'allyle on remarque que le radicale IV(B) est électrophilepuissant,  $\omega^\circ = 3.01 \text{ eV}$ , et le nucléophile le plus fort c'est le radicale IV(C) ( $N^\circ = 3.61 \text{ eV}$ ).

Le tableau (III.2) montre que la présence d'un groupe attracteur des électrons (AE) augmente l'électrophilicté des radicaux libres et abaisse la nucléophilicité comme dans le cas de passage du radicale (IIIA, substituantH) aux radicale (IIIB, CN groupe attracteur des électrons).

La présence des groupes donneurs des électrons (DE) produit une augmentation similaire de nucléophilicité des radicaux libres correspondantes. Ainsi, la présence des groupes (DE) : Me, OH et NH2 pour le radical méthyle le plus simple dans le méthyle FR (IA) augmente la nucléophilicite des radicaux libres correspondants à  $N^\circ = 2,55 \text{ eV}$  (I(F), R1 = Me),  $3,60 \text{ eV}$  (I(L), R1 = OH) et  $4,00 \text{ eV}$  (I(J), R1 = NH2).

Pour les 24 radicaux on remarque que le radicale I(D)(R<sub>1</sub>=CN,R<sub>3</sub>=CN) (DMC) classé comme électrophiliile fort  $\omega^\circ = 6.54 \text{ eV}$  et nucléophile faible  $N^\circ = 00 \text{ eV}$ , pour cela il prendre comme un référence dans le calcul des nucléophilicité des radicaux.

### III.7. Descripteurs locaux des radicaux libres :

Les indices locaux des espèces radicalaires sont obtenus en utilisant les fonctions de Parr radicales,  $\rho_K^\circ$ , ces derniers sont obtenus par une analyse des densités de spin du Mulliken (voir eqn)  $\omega_K^\circ = \omega^\circ \rho_K^\circ$  et  $N_K^\circ = N^\circ \rho_K^\circ$  dans les détails de calculs).

Les fonctions radicales de Parr,  $\rho_K^\circ$ , l'électrophilicité locale  $\omega_K^\circ$  et la nucléophilie locale  $N_K^\circ$  correspondante pour certains radicaux libres sont donné dans le tableau III.3

Les densités de spin de quelque radical libre sont présentées dans la figure III.6

Tableau III.7 fonctions de Parr  $\rho_K^\circ$  l'électrophilicité locale  $\omega_K^\circ$  et la nucléophilicité locale  $N_K^\circ$  des radicaux libres calculées au niveau UB3LYP/6-31G\*.

Radicaux libres	k	$\rho_K^\circ$	$\omega_K^\circ$ (e v)	$N_K^\circ$ (e v)
<b>I. Les dérivés des radicaux libres de méthyle</b>				
<b>I(A)</b>	C <sub>1</sub>	1,16	1,66	2,07
<b>I(B)</b>	C <sub>1</sub>	0,89	3,38	0,66
<b>I(C)</b>	C <sub>1</sub>	1,04	1,14	2,73
<b>II. Les dérivés des radicaux libres de phényle</b>				
<b>II(A)</b>	C <sub>1</sub>	1,01	2,02	1,48
<b>II(B)</b>	C <sub>1</sub>	0,99	1,94	1,45
<b>II(C)</b>	C <sub>1</sub>	0,99	2,03	1,29
<b>III. Les dérivés des radicaux libres de benzyle</b>				
<b>III(A)</b>	C <sub>1</sub>	0,79	1,70	2,38
<b>III(B)</b>	C <sub>1</sub>	0,75	2,7	1,72
<b>III(C)</b>	C <sub>1</sub>	0,78	1,61	2,46
<b>IV. Les dérivés des radicaux libres d'allyle</b>				
<b>IV(A)</b>	C <sub>1</sub>	0,56	1,02	1,47
<b>IV(A)</b>	C <sub>3</sub>	0,46	0,84	1,21
<b>IV(B)</b>	C <sub>1</sub>	0,58	1,74	1,59
<b>IV(B)</b>	C <sub>3</sub>	0,66	1,99	1,80
<b>IV(C)</b>	C <sub>1</sub>	0,70	0,87	2,53
<b>IV(C)</b>	C <sub>3</sub>	0,70	0,87	2,53

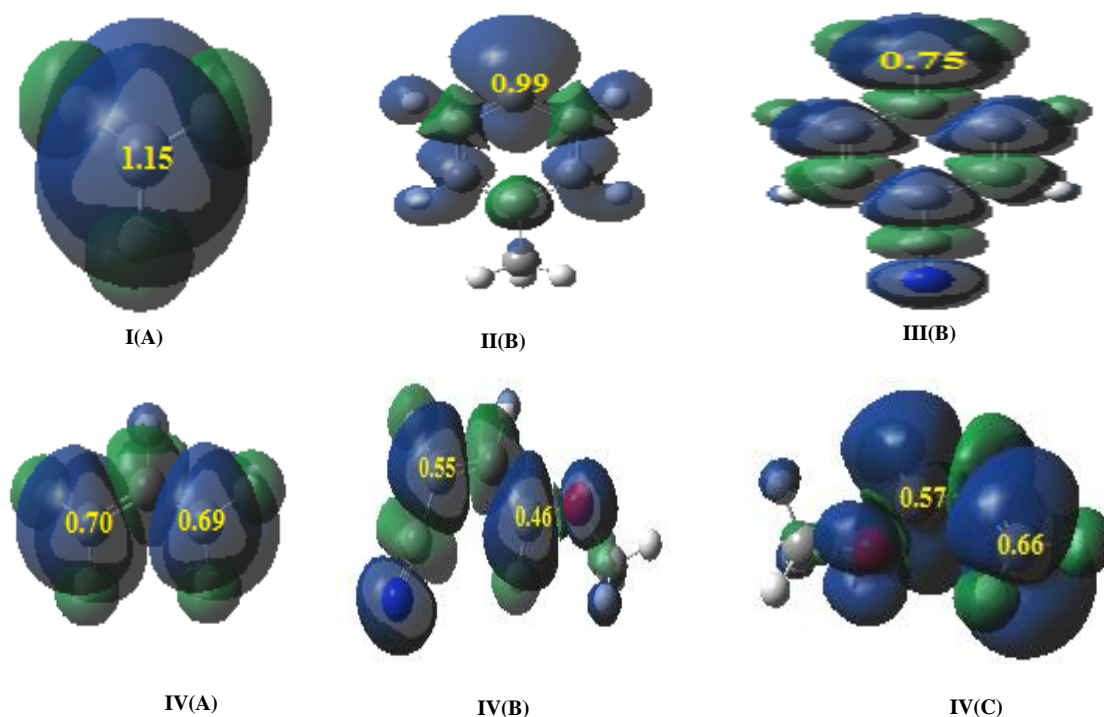


Figure III.6 Densité de Spin de quelques radicaux libres

L'analyse du tableau (III.3) indique que sauf pour les RL allyles, où la densité de spin est situé dans les deux carbones extrêmes du système allylique, la plupart des RL ont un densité de spin principalement localisé à l'atome dans lequel le RL a été généré par le lien de rupture homolytique.

D'après le tableau (III.3) les **RL** méthyliques (I) et arylliques(II) ont des fonctions de  $\text{Parr}\rho_K^\circ$  principalement situé au niveau de l'atome de carbone  $C_1$ , un comportement qui n'est pas dépend des substitutions donneurs des électrons (DE) ou attracteurs des électrons (AE).

Par conséquent, le radicale libre le cyanométhyII(B) a un pouvoir électrophile concentré au carbone  $C_1$ ,  $w_k^\circ = 3,36$  eV, ainsi le radicale libres méthoxyméthylII(C) a également le pouvoir de nucléophilie concentré au carbone  $C_1, N_K^\circ = 3,48$  eV.

Un comportement différent est trouvé dans les (RL) allyliques (IV), dans lesquels Les fonctions de  $\text{Parr}\rho_K^\circ$  présentent des valeurs similaires aux  $C_1$  et  $C_3$  carbones du système allylique.

Les substituants donneurs des électrons (DE) ou attracteurs des électrons (AE) ne produire aucune une polarisation marquée sur la densité des spin dans le système allylique, indiquant que les réactions avec ces radicaux libres peuvent présenter une mauvaise régiosélectivité aux deux positions allyliques.

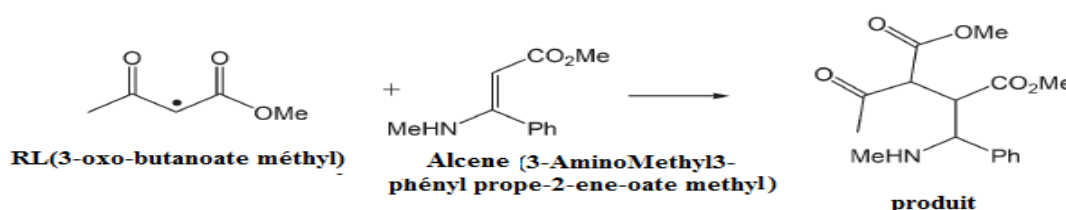
## **PARTIE B**

*Réaction d'addition d'un radicale libre sur alcène*

### III.7. Introduction :

Plus récemment, De Proft et al. a étudié la régiosélectivité dans des réactifs d'addition des radicaux libres nucléophiles aux alcènes à par des méthodes DFT. Dans les deux canaux régioisomères, les énergies d'activation ont indiqué que la réaction d'addition des radicaux libres nucléophiles sur les alcènes riches en électrons et neutres sont thermodynamiquement contrôlée, tandis que les réactions d'addition sur les alcènes pauvres en électrons sont contrôlées cinétiquement.[9]

Dans cette partie, on se propose d'étudier le mécanisme réactionnelle d'addition du radicale libre (RL) (3-oxo-butanoate méthyl) sur l'alcène (AL)(3-Méthylamino3-phényl propa-2-ene oate méthyl).



*Schéma III.8 Réaction d'addition du RL(3-oxo-butanoate méthyl) sur l'alcène AL(3-Méthylamino3-phényl propa-2-ene oate méthyl).*

### III.8. Résultats et discussions :

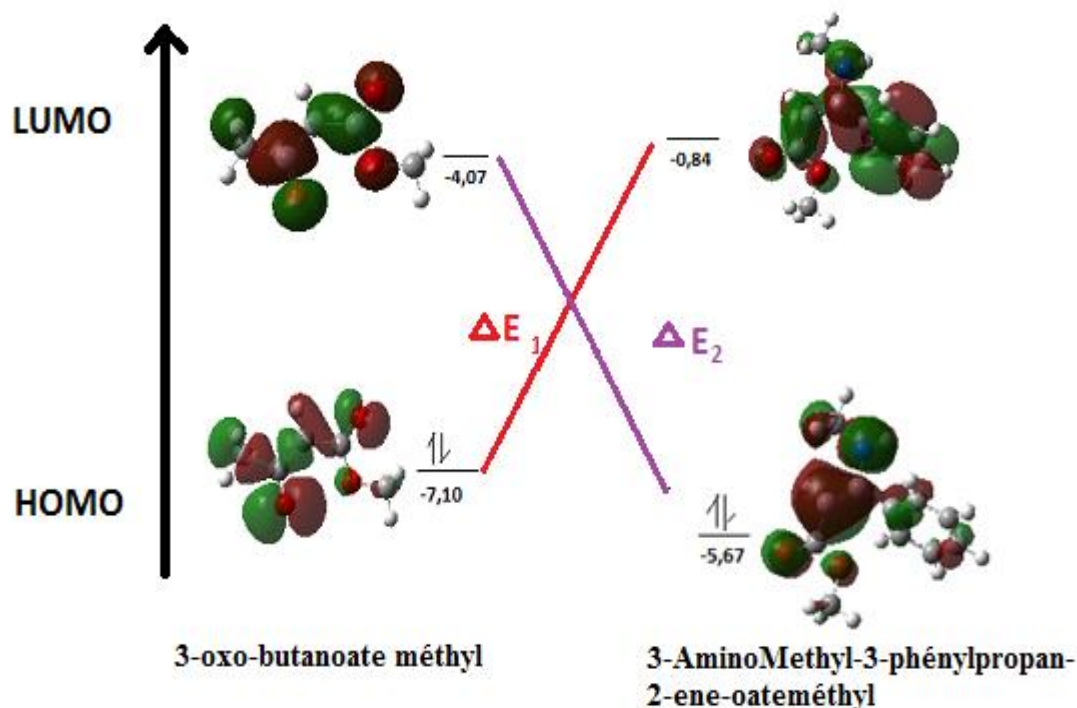
#### III.8.1. Prédiction du caractère électrophile/nucléophile :

Les géométries des réactifs neutres ont été optimisées au niveau de calcul B3LYP/6-31G\* en utilisant le programme Gaussian 09. Pour clarifier le caractère électrophile/nucléophile de la réaction d'addition du radical libre RL(3-oxo-butanoate méthyl) sur l'alcène (3-Méthylamino3-phényl propa-2-ene oate méthyl) AL, nous avons calculé les énergies des gaps HOMO/LUMO pour les deux combinaisons possible entre le radical et l'alcène (tableau III.4).

*Tableau III.8 Energie des Orbital frontières (eV) pour les deux réactifs (B3LYP/6-31G \*)*

Réactifs	HOMO(eV)	LUMO(eV)	$\Delta E_1$	$\Delta E_2$
RL(3-oxo-butanoate méthyl )	-7,1019	-4,0719	6,25	1,60
AL(3-Méthylamino3-phényl propa-2-ene oate méthyl).	-5,6757	-0,8487		

$$\Delta E(1) = |\text{HOMO}_{\text{RL}} - \text{LUMO}_{\text{AL}}|, \Delta E(2) = |\text{HOMO}_{\text{AL}} - \text{LUMO}_{\text{RL}}|$$



**Figure III.7** Energies des orbital frontières (eV) et les interactions favorables pour la réaction d'addition du radicale(RL) libre sur l'alcène(AL).

On note que, plus le couple HOMO/LUMO sera proche en énergie plus l'interaction sera favorable. Il s'agit donc de repérer quel est le couple HOMO /LUMO de plus petite différence d'énergie.

Le tableau (III.4) et la figure (III.7) montrent bien que  $\Delta E_2 < \Delta E_1$ , donc l'alcène **AL**(3-méthylamino3-phényl propa-2-ene oate méthyl) sera réagir comme un nucléophile et le radical libre (3-oxo-butanoate méthyl) **RL** sera réagir comme un électrophile.

### III.8.2. L'analyse des propriétés globales :

Les résultats correspondants aux énergies HOMO et LUMO, le potentiel chimique( $\mu$ ), la dureté( $\eta$ ), la mollesse globale( $s$ ), l'indice d'électrophilicité( $\omega$ ) et l'indice de nucléophilie( $N$ ) des deux réactifs sont reportés dans le tableau III.5

**Tableau III.9** Descripteurs globaux des réactifs

	HOMO(u.a)	LUMO(u.a)	$\mu$ (ev)	$\eta$ (ev)	S (ua-1)	$\omega$ (e v)	N(e v)
<b>RL</b>	-0,26099	-0,14964	-5,59	3,03	4,49	5,17	0,79
<b>AL</b>	-0,20858	-0,03119	-3,26	4,83	2,82	1,10	3,47

- L'indice d'électrophilicité du **RL**(3-oxo-butanoate méthyl radical)( $\omega^\circ = 5,17\text{ev}$ ) est supérieur à celui du alcène **AL**(3-Méthylamino3-phényl propa-2-ene oate méthyl)( $\omega^\circ = 1,10\text{ev}$ ). Par conséquent, le **RL** se comporte comme un électrophile.

- Le potentiel chimique électronique de l'alcène **AL** ( $\mu = -3,26$  eV) est supérieur à celui de **RL** ( $\mu = -5,59$  eV); ce qui implique que le transfert d'électrons aura lieu de l'alcène (3-Méthylamino-3-phényl propa-2-ène oate méthyl) vers le **RL** (3-oxo-butanoate méthyl)
- La différence d'électrophilie ( $\Delta\omega = 4,07$ ) entre le **RL** et l'alcène est assez élevée ce qui implique que la réaction d'addition intermoléculaire est assez polaire [10].
- La dureté globale (l'écart d'énergie HOMO-LUMO) montre que la structure est plus stable quand l'écart HOMO-LUMO est plus grand [11,12], Alors la molécule, la plus stable est l'alcène **AL** ( $\eta = 4,83$ ) et le moins stable c'est le **RL** ( $\eta = 3,03$ ).
- En conclusion, les deux approches précédentes montrent que l'alcène **AL** (3-Méthylamino-3-phényl propa-2-ène oate méthyl) agit comme un nucléophile alors que le **RL** (3-oxo-butanoate méthyl) agit comme un électrophile.

Notons que le **RL** (3-oxo-butanoate méthyl) est l'une des espèces les plus électrophiles de la série des 24 **RL** donnée dans le tableau III.2 dans la partie A.

### III.8.3. Les descripteurs locaux (Analyse des fonctions de Parr) :

Pour prédire et rationaliser la régiosélectivité possible de la réaction d'addition du **RL** (3-oxo-butanoate méthyl) sur **AL** (3-Méthylamino-3-phényl propa-2-ène oate méthyl) nous avons calculés les fonctions de Parr.

Les fonctions de Parr  $\rho_k^\circ$ , l'électrophilicité locale  $\omega_k^\circ$  et nucléophilie locale  $N_k^\circ$  calculée aux niveaux B3LYP/6-31G\*, sont données dans tableau (III.6)

Les fonctions de Parr des deux réactifs **RL** et **AL** sont présentés dans la figure (III.8)

Tableau III.10 Fonctions de Parr  $\rho_k^\circ$ ,  $\rho_k^-$ ,  $\rho_k^+$ , l'électrophilicité locale  $\omega_k^\circ$  et nucléophilie locale  $N_k^\circ$  des réactifs calculés au niveau B3LYP/6-31G\*

		$\rho_k^-$	$\rho_k^+$	$\omega_k$	$N_k$
<b>AL</b>	$C_1'$	0,25	-0,1	0,28	-0,35
	$C_2'$	0,04	0,64	0,04	2,22
<b>RL</b>	$C_1$	$\rho_k^\circ$	$\omega_k^\circ$	$N_k^\circ$	
		0,84	4,34	0,66	

L'Analyse des indices de nucléophilicité indique que la position  $C_2$  pour l'alcène est le centre le plus nucléophile, ( $N_k = 2,22$  eV) (voir le tableau III.6). Pour le radical libre **RL** la valeur de fonction de Parr  $\rho_k^\circ$  la plus élevée est située au niveau de carbone  $C_1$ .

Par conséquent, la réaction la plus favorable sera être celle associée à la formation de la liaison  $C_1-C_2$  entre le centre  $C_1$  du (**RL**) et le centre  $C_2$  de l'alcène (**AL**). Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux.[13]

La deuxième possibilité est la formation de la liaison  $C_1-C_1$  entre le  $C_1$  de radicale libre(**RL**) et le centre  $C_1$  de l'alcène(**AL**).



Figure III.8 Densité de spin des deux réactifs RL et AL

#### III.8.4. Etude thermodynamique :

Dans le but d'étudier le mécanisme réactionnel de la réaction d'addition du radicale libre sur l'alcène, il faut tout d'abord localiser les états de transition. Malheureusement, les états de transition ne sont pas localisés

Nous avons étudié de point de vue thermodynamique les deux réactions possibles selon la régiosélectivité trouvées dans l'analyse des fonctions de Parr. Nous avons calculés dans les conditions standard de température et de pression ( $T = 298,15$  K;  $P = 1$  atm) les paramètres thermodynamiques des deux réactions.

Les énergies électroniques (**E**), les enthalpies (**H**) et les énergies libres (**G**) des réactifs et produits calculés au niveau B3LYP/6-31G\* sont regroupés dans le tableau (**III.7**).

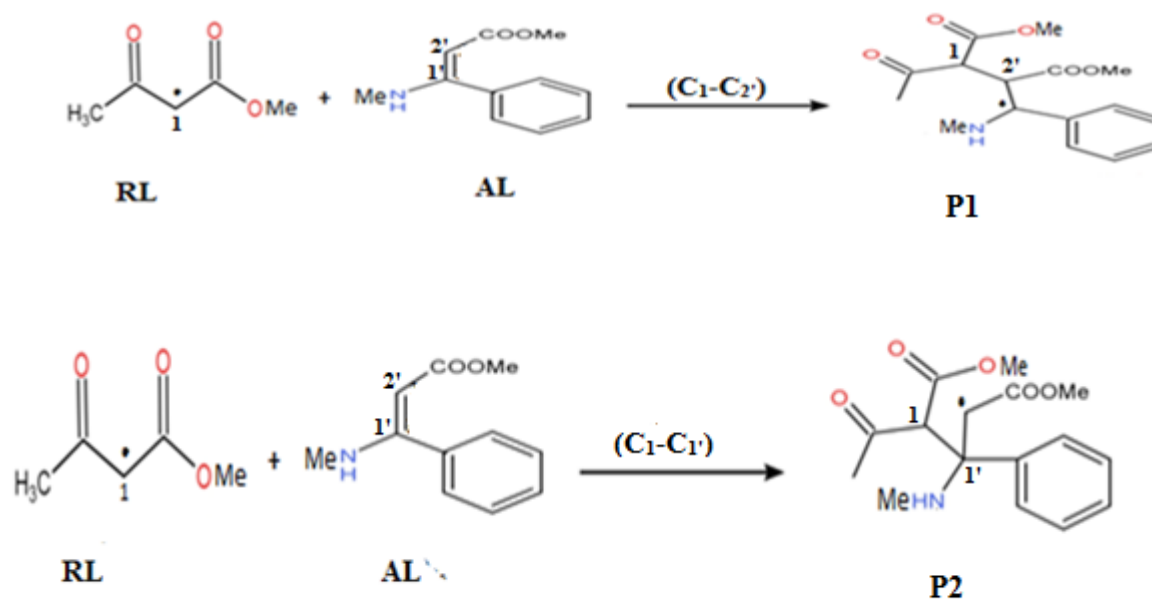


Schéma III.9 Les deux réactions possibilité pour l'addition du RL sur l'alcène AL

Tableau III.11 Paramètres thermodynamiques des réactifs et produits calculées au niveau B3LYP/6-31G\*

Réactifs et Produits	Paramètres thermodynamiques (u.a)		
	E	H	G
RL	-420.254165	-420.243885	-420.291163
AL	-631.967170	-631.952438	-632.008566
P1	-1052.232436	-1052.207869	-1052.287543

Malheureusement, les calculs concernant la réaction 2 ne sont pas terminés, et pour cela on n'a pas arriver pour que nous arrive a comparées entre les deux réactions

**Référence:**

- [1] H. G. Viehe, R. Merenyi, L. Stella and Z. Janousek, *Angew.Chem., Int. Ed. Engl.*, 1979, 18, 917–932.
- [2] R. Sustmann and H.-G.Korth, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1990,131, 131.
- [3] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., GAUSSIAN 09, Revision B.04, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, (2009).
- [4] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652, (1993).
- [5] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian—type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules, *J. Chem. Phys.*, 56, 2257–2261, (1972).
- [6] Dennington, R.D., Keith, T.A. and Millam, J.M. (2008) GaussView 5.0.8, Gaussian.
- [7] (en) *Handbook of Chemistry & Physics*, CRC Press, 1984, 65<sup>e</sup> éd. (ISBN 978-0-8493-0465-1 et 0-8493-0465-2)
- [8] Noury, X. Krokidis, F. Fuster and B. Silvi, *Comput. Chem.*,1999, 23, 597–604.
- [9] F. De Vleeschouwer, P. Jaque, P. Geerlings, A. Toro-Labbeand F. De Proft, *J. Org. Chem.*, 2010, 75, 4964–4974.
- [10] L.R. Domingo, M.J. Aurell, P. Perez, R. Contreras, *Tetrahedron*, 58, 4417, (2002).
- [11] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 64, 561, (1987).
- [12] J. K. Burdett, B. K. Coddens, et G. V. Kulkarni, *Inorg. Chem*, 27, 3259, (1988).
- [13] C. P. Chuang and Y. L. Wu, *Tetrahedron*, 2004, 60, 1841–1847.

### Conclusion générale

Dans le présent travail, les descripteurs globaux et locaux de 24 radicaux libres organiques sont analysés théoriquement avec méthode DFT au niveau UB3LYP/6-31G\*. L'analyse des descripteurs globaux de réactivité nous permet de classer ces radicaux libres sur les échelles d'électrophilie et nucléophilie connues par les théoriciens. Les fonctions de Parr utilisées comme des descripteurs locaux prédisent bien la régiosélectivité observée expérimentalement.

Dans ce travail, nous avons aussi mené une étude théorique d'un mécanisme réactionnel d'addition d'un radical libre (3-oxo-butanoate méthyle radical) sur un alcène (3-Méthylamino-3-phényl propa-2-ène oate méthyle). Premièrement, la prédiction du caractère électrophile nucléophile montre que le radical libre réagit comme électrophile et l'alcène réagit comme un nucléophile.

Deuxièmement, selon la régiosélectivité montrées par l'analyse des fonctions de Parr deux réactions sont trouvées possibles. Les paramètres thermodynamiques des deux calculés dans les conditions standard de température et de pression ( $T = 298,15 \text{ K}$ ;  $P = 1 \text{ atm}$ ) nous permettent de connaître le produit le plus stable et majoritaire.

Les résultats obtenus dans ce travail montrent clairement la fiabilité des théories quantiques de réactivité chimique dans la prédiction, l'explication et la rationalisation de la régiosélectivité expérimentale pour les réactions chimiques.

### Remarque importante

Pour l'intégrité scientifique les calculs effectués par l'étudiante sont déjà publiés par Domingo dans : *Org. Biomol. Chem.*, 2013, 11, 4350–4358. L'étudiante à refaire tous les calculs pour prendre tous les techniques de calculs dans cet article