

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

UNIVERSITE DE M'SILA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



N°...../2021

MEMOIRE

Présenter pour l'obtenir du diplôme de :

MASTER

Spécialité :CHIMIE ORGANIQUE

Par

DERRADJI Fadel

Thème

*Etude théorique (DFT) d'addition des
radicaux libres aux alcènes*

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

A.Benyahia	MCA	Université de M'sila	Président
N.Latelli	Pr	Université de M'sila	Encadreur
A. Messaoudi	Pr	Université de Batna1	Co-Encadreur
S.Bouaicha	MCB	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2020 / 2021

Dédicace

A

La mémoire de ma très chère maman que Dieu paix à son âme

Mes très chers parents

Mon frère et à ma soeurs

Mes amies :

- ✓ Abderrahmane Benaicha.*
- ✓ Chouimet Said .*
- ✓ Azoui Issam.*
- ✓ Dridi Slimane.*

A tous ceux qui me sont chers

Remerciement

Avant toute chose,

*Je remercie Dieu, le tout puissant, pour m'avoir d Mes remerciements
vont en premier lieu à mon encadreur, **Latelli***

***Nadjia** UNIVERSITE DE M'SILA, pour avoir accepté de diriger ma
mémoire de Mastère, J'ai ici l'occasion de pouvoir lui exprimer toute
ma gratitude et mon estime, pour m'avoir laissé une grande liberté et
pour la confiance qu'il a placée en moi. Ses explications sont souvent
éclairantes, et de par sa patience, sa gentillesse et son optimisme, il a
joué un rôle crucial dans l'avancée de ce travail. onnée la forcée la
patience.*

*Mes remerciements et ma reconnaissance vont aussi à **CO-**
encadreur **Abdellatif Messaoudi** UNIVERSITE DE BATNA 1 pour
le temps qu'ilsont consacré pour son aide à cette thèse. Merci pour
vos explications, pour vos Conseils et pour votre patience.*

*Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Chimie
des Matériaux et des Vivants : Activité & Réactivité (LCMVAR),
Département de chimie, Faculté des Sciences de la matière,
Université de Batna 1.*

J'adresse un très grand et sincère remerciement à tous les enseignants du département de chimie l'université de BATNA 1 est université de M'sila..

J'adresse un remerciement spécial à ARAB.H vacataire au niveau de l'université de Batna qui nous a aidé dans ce mémoire.

Je remerciement vont aussi à Chenchouni.N

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

SCHEMAS

Schéma 1	1
Schéma 2 : <i>Addition anti-Markovnikov de HBr sur des alcènes, un mécanisme radicalaire</i>	2
Schéma I.1	6
Schéma I.2	7
Schéma I.3	7
Schéma I.4 :Le radical triphenylméthyle, un radical persistant	8
Schéma I.5 : Caractère ambident des radicaux	9
Schéma I.6	10
Schéma I.7 : Perturbation de la SOMO du radical en fonction des Substituants	12
Schéma I.8 :Interaction SOMO-HOMO et SOMO-LUMO	13

LISTE DES FIGURES :

Figure I.1 : Exemples de radicaux permanents	9
Figure I.2. Echelle d'Enthalpie de Dissociation de Liaison	11
Figure II.1 : Variation de l'énergie(E) du système en fonction du nombre total d'électrons (N)	25
Figure II.2. Illustration schématique du chemin de la réaction	30
Fuguer III. 1 : Réaction globale d'addition des radicaux libres aux alcènes.	36
Figure III .2: La géométrie optimisée d'Acrylate de Méthyle.	37
Figure III.3: la structure et la géométrie optimisée d'isopropanol.	37
Figure III.4: la structure et la géométrie optimisée du produit 1.	38
Figure III.5: la structure et la géométrie optimisée du produit 2.	39
Figure III . 6: Energies des OF et les interactions favorables entre les OMs pour les réactions en phase gazeuse	40
Figure III .7 :Energies des OF et les interactions favorables entre les OMs pour les réactions en phase aqueuse.	41

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau III-1: Données structurales distances en (Å)d'Acrylate de Méthyle	37
Tableau III.2: Données structurales distances en (Å)d'isopropanol.	38
Tableau III.3: Données structurales distances en (Å) du produit 1	38
Tableau III.4: Données structurales distances en (Å) du produit 2	39
Tableau III .5 : Energie des OF (eV) pour les deux réactive (B3LYP/6-31 G*)en phase gazeuse	40
Tableau III.6 : Energie des OF (eV) pour les deux réactive (B3LYP/6-31 G *) en phase aqueuse.	41
Tableau III .7: Propriétés globales d'Acrylate de Méthyle et le radical isopropanol en phase gazeuse	42
Tableau III.8: Propriétés globales d'Acrylate de Méthyle et le radical isopropanol en phase aqueuse	42
Tableau III.9 : Fonctions de Parr, ,l'électrophilicité locale et nucléophilie locale des réactifs calculées aux niveau B3LYP/6-31G* en phase gazeuse	43
Tableau III-10 : Les valeurs des grandeurs thermodynamiques des réactifs et des Produits en phase gazeuse.	44
Tableau III-11 : Les valeurs des grandeurs thermodynamiques des réactifs etdes Produits en phase aqueuse.	44

Abréviations et mots clés

RL :Les radicaux Libres .

DFT : Density Function Theory

HOMO :Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO :Lowest Unoccupied Molecular Orbital

THK : théorème de Hohenberg et Kohn

FDC :Fonctionnelles d'échange-corrélation;

LDA :Approximation de la densité locale

NLD :Approximation de la densité non locale

GGA :Approximation du gradient généralisé

EA :affinité électronique .

IP :potentiel d'ionisation

SDE :substituants donneurs d'électrons.

HSAB: Hard and Soft Acides and Bases

B3LYP: Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr

Sommaire

Dédicace	/
Remerciement.....	/
SCHEMAS	/
LISTE DES FIGURES	/
LISTE DES TABLEAU	/
Abréviations et mots clés.....	/
Introduction Générale	1
References	4

Chapitre 1 Radicaux libres et interaction radicalaire

I.1.Introduction.....	5
I.2.Les radicaux Libres	6
I.3.Durée de vie des radicaux	7
I.4.Caractère ambident des radicaux	9
I.5.Stabilité des radicaux.....	10
I.6.Addition d'un radical sur la double liaison.....	12
References.....	14

Chapitre 2 : Méthodologie de calcul quantique

II.1.Introduction	15
II.2.L'équation de Schrödinger	15
II.3.L'approximation Born-Oppenheimer et l'hamiltonien électronique	17
II.4.Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	17
II.5.Premier théorème de Hohenberg et Kohn	17
II.6.Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	19
III.7.Equations de Kohn-Sham et leur résolution	19
II.8.Approximations utilisées en DFT	22
II.8.1.Fonctionnelles d'échange-corrélation.....	22

II.8.1.1.Approximation de la densité locale LDA	22
II.8.1.2.Approximation de la densité non locale NLD	23
II.8.1.3.Approximation du gradient généralisé (GGA)	23
II.8.2.Fonctionnelle hybride B3LYP	24
II.9.Concepts chimiques de réactivité résultant du principe HSAB.....	24
II.9.1.Potentiel d'ionisation I	24
II.9.2.Affinité électronique A	24
II.10.Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT.....	25
II.10.1Concepts et indices globaux de réactivité	25
II.10.2.Electronégativité et potentiel chimique électronique	26
II.10.3.Dureté et mollessechimiques	26
II.11.Indices locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle.....	27
II.12.Fonction de Fukui	27
II.13.Indices de Fukui (Fonction de Fukui condensées aux atomes)	28
II.14.Théorie de l'état de transition (TST)	29
II.14.1. Principe de la TST.....	29
II.15.Difficultés dans l'application de la TST	31
References.....	32

Chapitre 3: Résultats et discussion

III.1. Introduction	35
III .2 Méthodes de calculs	36
III.3. La réaction globale.....	36
III.4. Résultats et discussion	36
III.4.1 Les géométries optimisées	36
III.4.1.1 Les géométries optimisées des réactifs	36
III.4.1.2. Les géométries optimisées des produits	38
III.4.2. Etude de mécanisme	39

III.4.2.1. Prédiction du caractère électrophile/nucléophile à l'état gazeux	39
III.4.2.2. Prédiction du caractère électrophile/nucléophile à l'état solvaté	41
III.4.2.3. Les propriétés globales	42
III.4.2.4. Indices de réactivité locaux	43
III.4.2.5. Les paramètres thermodynamiques.....	43
References.....	45
Conclusion Générale	47
Resumé	/

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les radicaux, plus communément appelés radicaux libres, sont des espèces chimiques possédant un nombre impair d'électrons. Ces entités ont un caractère paramagnétique car elles possèdent au moins un électron non apparié et donc seul dans une orbitale moléculaire. Ces espèces sont générées par la rupture homolytique d'une liaison faible qui peut s'effectuer selon trois modes distincts: la thermolyse, la photolyse et les réactions d'oxydo-réduction.

En chimie, la notion de radical trouve son origine, dans les années 1830–1840, en une problématique venue de la philologie, discipline alors influente. Les philologues se passionnaient pour les racines des mots. De façon analogue, les chimistes s'intéressèrent à la racine de la formule chimique d'une molécule et dénommèrent « radical » cette racine [1].

Historiquement, le premier radical décrit fut le radical triphénylméthyle. Il fut mis en évidence par Gomberg lors d'une tentative de synthèse de l'hexaphényléthane à partir de chlorure de triphénylméthyle et de zinc en 1900 (**Schéma 1**)[2]

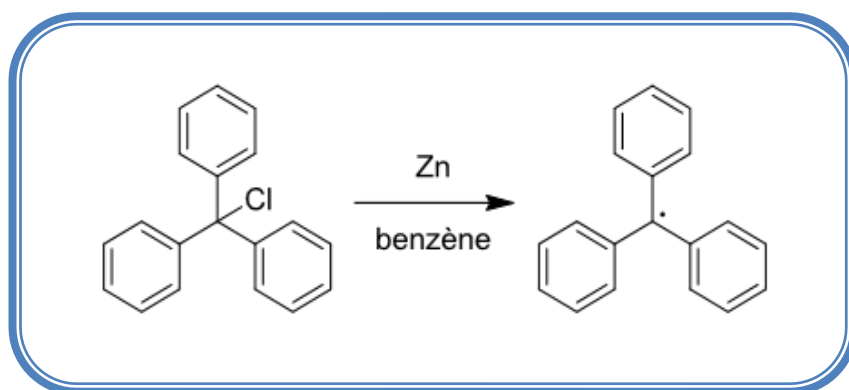


Schéma 1 :

Les applications de cette nouvelle chimie restèrent toutefois limitées dans les années qui suivirent cette découverte majeure. Les radicaux alors estimés comme incontrôlables et imprévisibles, étaient redoutés en chimie fine. La tendance de l'époque était à la rationalisation des réactions par des mécanismes ioniques, considérés comme plus cohérents. De ce manque de compréhension de la réactivité des radicaux dit libres résultat le désintérêt général de la communauté scientifique pendant près de 30 ans[1].

En 1929, Paneth découvrit que la décomposition du tétraméthyle de plomb engendrait la formation de radicaux méthyles très réactifs[3]. Dans le courant des années 1930, Kharasch et al. rationalisèrent la régiosélectivité anti-Markovnikov de l'addition de l'acide bromhydrique sur des alcènes par un mécanisme radicalaire (**Schéma 2**)[4-6].

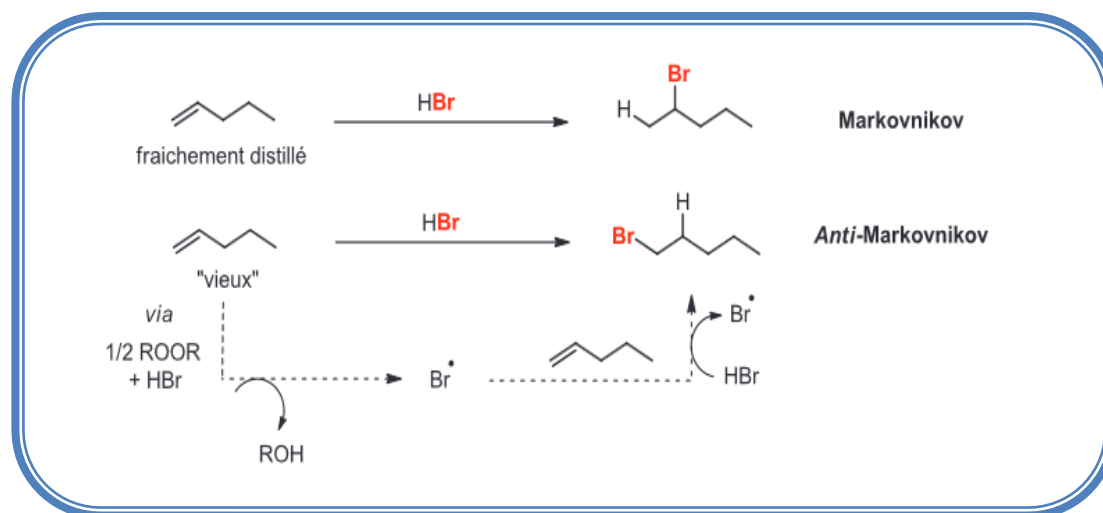


Schéma 2 : Addition anti-Markovnikov de HBr sur des alcènes, un mécanisme radicalaire

Les radicaux, leur génération et leur comportement ont été largement étudiés depuis les années 70 et sont désormais suffisamment maîtrisés pour envisager des étapes complexes; ils deviennent aujourd'hui de plus en plus « polyvalents » en synthèse organique. Les radicaux sont notamment utilisés lors d'étapes clefs en synthèse totale, [7] et commencent à être utilisés en synthèse asymétrique [8].

L'objectif de cette mémoire est d'étudier les descripteurs globaux et locaux des radicaux libres organiques et des alcènes dans l'états gazeux et en solvants pour prédire le caractère électrophile nucléophile des réactifs par des différentes approches théoriques en utilisant les descripteurs de réactivité chimiques 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 de prédire la régiosélectivité observée expérimentalement de la réaction d'addition du radical libre (2-hydroxyprop-2-yl)(isopropanol)

sur l'alcène (méthyl acrylate) est calculé théoriquement les paramètres thermodynamiques dans les deux états gazeux et solvant.

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 radicalaire.

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 est consacré à l'étude théorique d'un mécanisme réactionnel d'addition d'un radical (isopranol) sur la double liaison (Alcène) (méthyl acrylate). Une conclusion générale est donnée à la fin de cette mémoire

Références

- [1] Laurent Debien. Nouvelles Réactions d'Allylation Radicalaire: Exploitation de la Rupture homoly-tique de Liaisons Carbone-Oxygène et Carbone-Carbone. Chimie organique. Ecole Polytechnique X, (2013). Français. pastel-00909700
- [2] M. Gomberg, J. Am. Chem. Soc., 1900, 22,757
- [3] Paneth Technique In Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents 2010, 2111.
- [4] Kharasch, M. S.; Mayo, F. R. J. Am. Chem. Soc. 1933, 55, 2648.
- [5] Kharasch, M. S.; Margolis, E. T. Mayo, F. R. J. Org. Chem. 1936, 01, 393.
- [6] Mayo, F. R. J. Chem. Educ. 1986, 63, 97.
- [7] Nicolaou, K. C.; Ellery, S. P.; Chen, J. S. Angew. Chem., Int. Ed. 2009, 48, 7140.
- [8] Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W. C. Science 2008, 322, 77.

CHAPITRE 1

Radicaux libres et interaction radicalaire

I.1.Introduction :

L'utilisation d'espèces radicalaires est longtemps restée mise de côté. Leur très grande réactivité a beaucoup contribué à les faire passer pour des composés trop difficiles à contrôler, conduisant à des réactions imprévisibles et à des mélanges complexes. Aujourd'hui, leur mauvaise réputation perdure encore en partie au travers des radicaux libres générés par le stress oxydatif et responsables du vieillissement de nos cellules

Des années d'études ont permis de bien comprendre et d'apprécier la réactivité de ces espèces. Une chimie extrêmement riche s'est alors développée et a connu un essor tout à fait prodigieux au cours des dernières décennies, avec l'âge d'or de l'étain notamment. L'utilisation de ce métal est aujourd'hui décriée. Banni de la chimie industrielle, son emploi est désormais limité à la recherche académique.

Les radicaux, plus communément appelés radicaux libres, sont des espèces chimiques possédant un nombre impair d'électrons. Ces entités ont un caractère paramagnétique car elles possèdent au moins un électron non apparié et donc seul dans une orbitale moléculaire. Ces espèces sont générées par la rupture homolytique d'une liaison faible qui peut s'effectuer selon trois modes distincts: la thermolyse, la photolyse et les réactions d'oxydo-réduction. Historiquement, le premier radical décrit fut le radical triphénylméthyle. Il fut mis en évidence par Gomberg lors d'une tentative de synthèse de l'hexaphényléthane à partir de chlorure de triphénylméthyle et de zinc en 1900 (schéma I.1)[1]

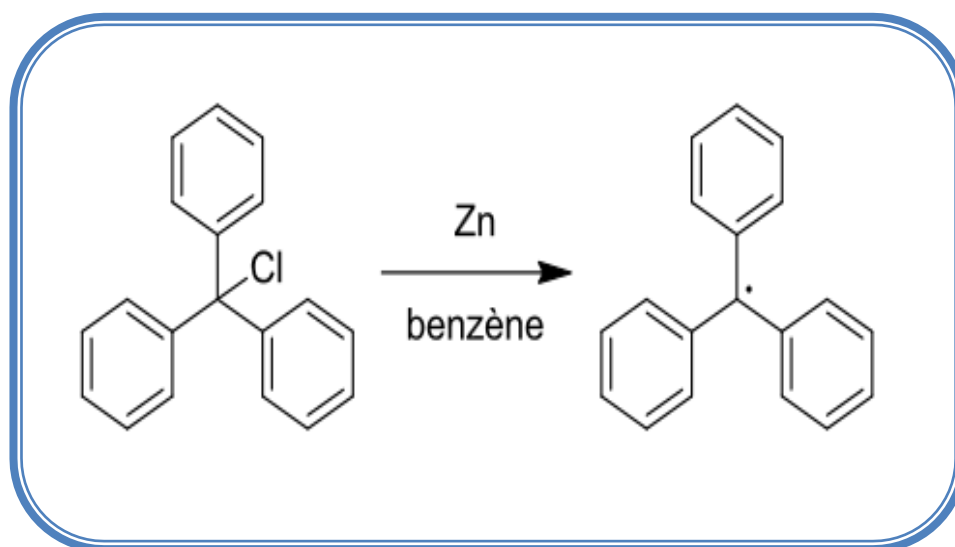
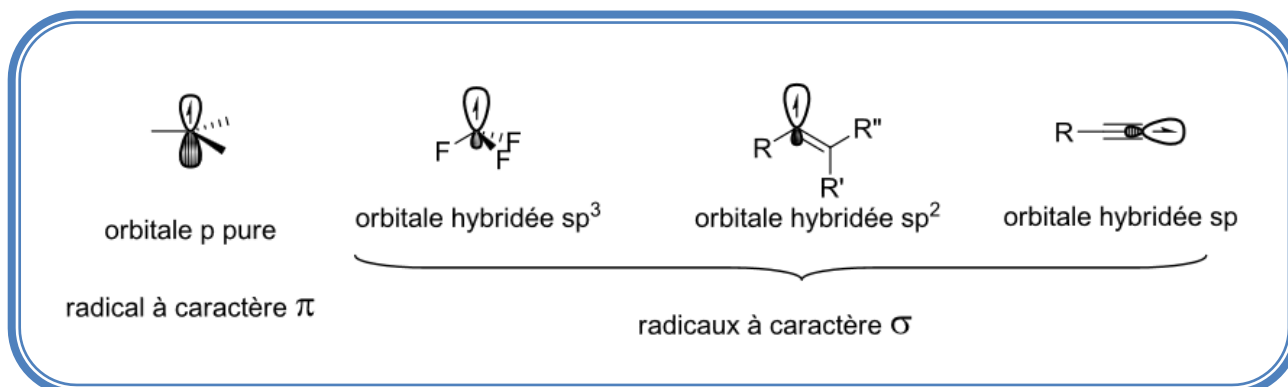


Schéma I.1

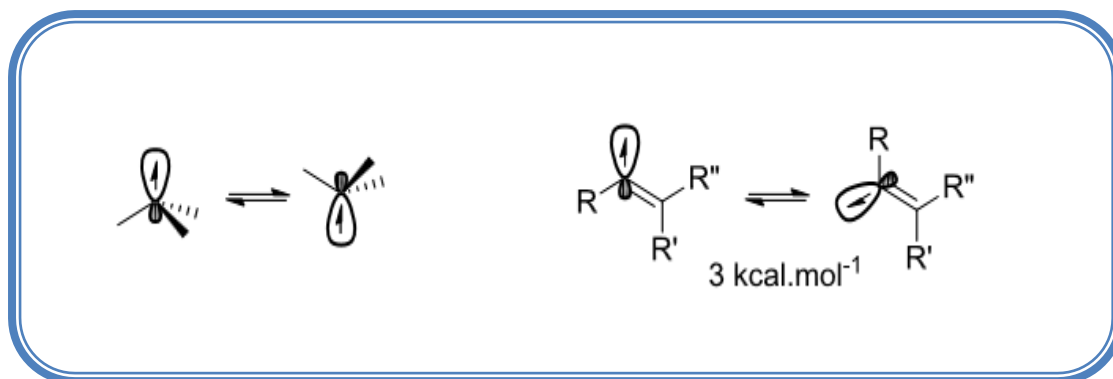
Dans ce chapitre, nous présenterons succinctement les bases de la chimie radicalaire nécessaires à la bonne compréhension du travail.

I.2. Les radicaux Libres :

Les radicaux possèdent un caractère σ ou π selon l'orbitale dans laquelle se situe leur électron célibataire (*Schéma I.2.*). Si celui-ci occupe une orbitale p du carbone qui le porte, alors le radical sera de type π , ce qui est le cas de la plupart des radicaux aliphatiques. Cependant, la substitution de ce carbone par des éléments électro attracteurs favorise une structure légèrement pyramidale et confère alors au radical un certain caractère σ , comme c'est le cas du radical CF₃•. Les électrons célibataires des radicaux vinyliques et aromatiques occupent quand à eux, dans la plupart des cas, une orbitale hybridée sp² et possèdent donc un caractère σ tout comme les radicaux propargyliques dont l'électron occupe une orbitale hybridée sp.

**Schéma I.2**

Les radicaux pourvus d'un caractère σ subissent une interconversion rapide. La barrière énergétique nécessaire est en effet de l'ordre de 3 kcal.mol⁻¹ dans le cas des radicaux vinyliques (Schéma I.3.). Pour cette raison, toute information stéréochimique initiale concernant le carbone portant le radical est perdue lors de la réaction. Un certain contrôle peut toutefois être obtenu sur le produit final, notamment par des effets stériques.[2]

**Schéma I.3**

1.3. Durée de vie des radicaux :

La plupart des radicaux ont une durée de vie inférieure à 10⁻³ secondes, ils sont alors appelés radicaux « fugaces ». Ces radicaux « fugaces » ont tendance à dimériser ou dismuter s'ils ne peuvent réagir avec aucune autre molécule présente dans le milieu. Ils peuvent aussi réagir pour effectuer une abstraction d'hydrogène, réaction chimie de l'étain. Cette faible durée de vie se traduit par une forte réactivité difficile à contrôler, raison pour laquelle leur utilisation en synthèse a été tardive.

La plupart des radicaux ont une durée de vie inférieure à 10^{-3} secondes, ils sont alors appelés radicaux « fugaces ». Ces radicaux « fugaces » ont tendance à dimériser ou dismuter s'ils ne peuvent réagir avec aucune autre molécule présente dans le milieu. Ils peuvent aussi réagir pour effectuer une abstraction d'hydrogène, réaction secondaire fréquemment rencontrée en chimie de l'étain. Cette faible durée de vie se traduit par une forte réactivité difficile à contrôler, raison pour laquelle leur utilisation en synthèse a été tardive. (Schéma I.4.).[3]

secondairement rencontrée en

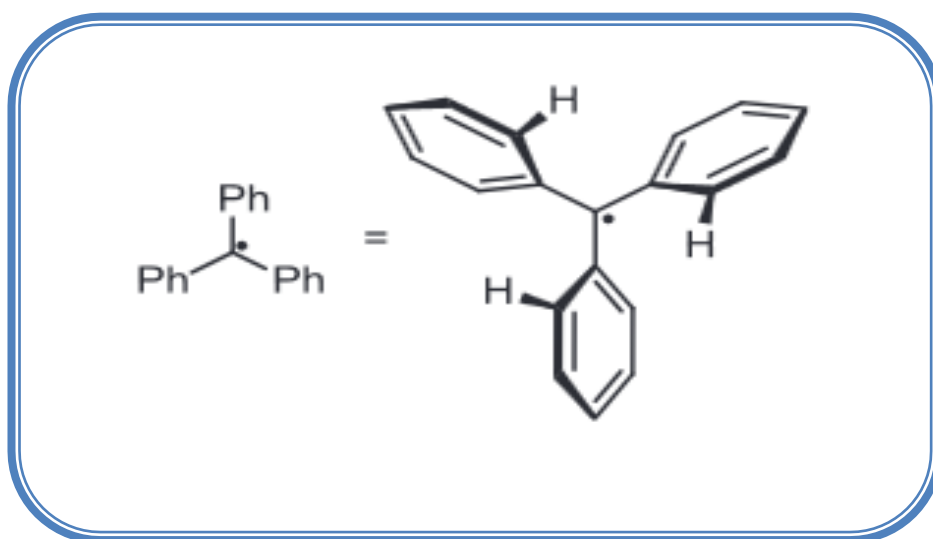


Schéma I.4 : Le radical triphénylméthyle, un radical persistant

D'autres radicaux comme le TEMPO sont suffisamment stables pour être utilisés comme sonde à radicaux. Certains radicaux comme le glavinoxyl sont même stables à l'air et peuvent être stockés sous forme de poudre (le TEMPO aussi, figure I.1.).

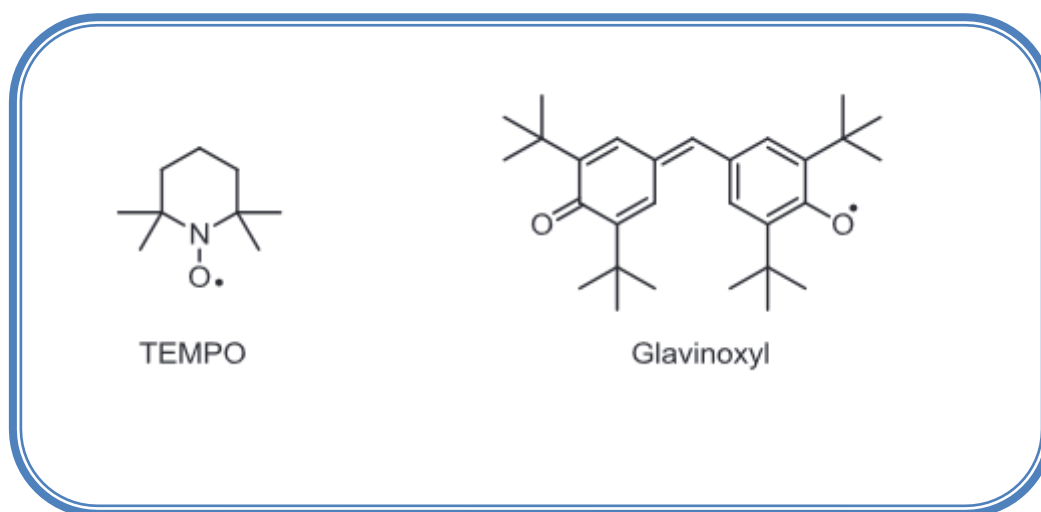


Figure I.1 : Exemples de radicaux permanents

I.4. Caractère ambident des radicaux :

Si on fait une analogie avec la chimie ionique, un radical étant une espèce intermédiaire entre un carbanion (nucléophile) et un carbocation (électrophile), on s'attend alors à ce que sa réactivité soit intermédiaire. Un radical possède en effet un caractère ambident; il peut réagir à la fois avec des espèces nucléophiles et électrophiles. De fait un radical est d'autant plus nucléophile que le carbocation correspondant est stable et d'autant plus électrophile que le carbanion correspondant est stable (*Schéma I.5*).

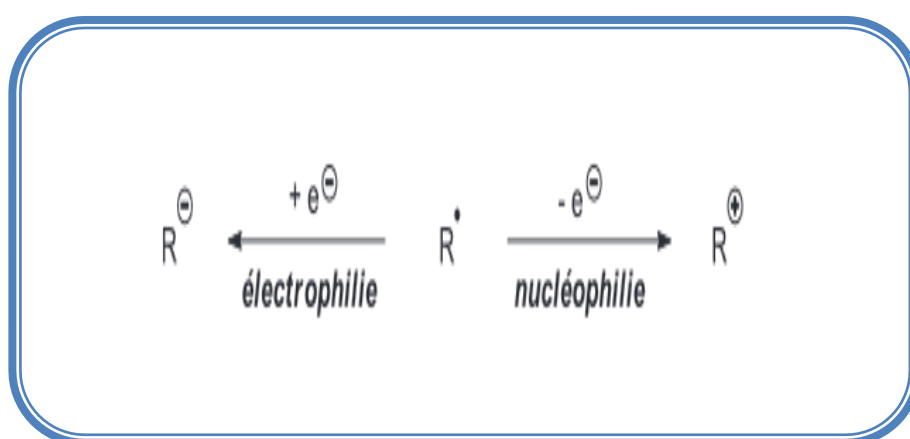


Schéma I.5 : Caractère ambident des radicaux

I.5. Stabilité des radicaux :

La stabilité d'un radical suit de façon générale les mêmes règles que celles communément admises pour les carbocations. Ainsi, par des effets d'hyperconjugaison, plus un radical sera substitué, plus il sera stable (Schéma I.6). De plus, toute conjugaison de l'orbitale occupée par le radical avec un système π engendre un gain de stabilité ainsi qu'une délocalisation du radical.

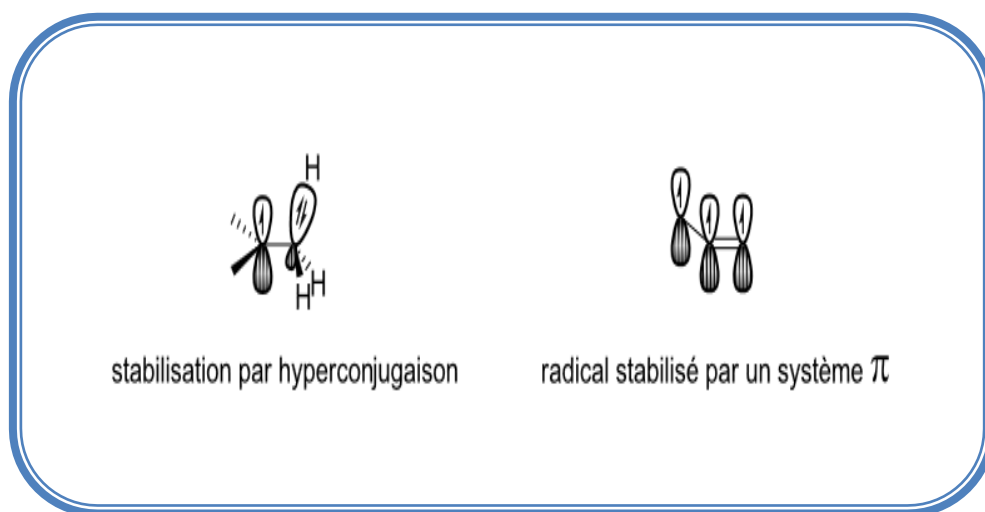


Schéma I.6

La stabilité d'un radical est en partie liée à la force de la liaison qui va être rompue homolytiquement. La force d'une liaison donnée est représentée par son enthalpie de dissociation (EDL) exprimée en kcal.mol⁻¹. Une échelle non exhaustive d'Enthalpie de Dissociation de Liaison est présentée sur la figure I-2 ci-dessous. Ainsi, la stabilité des radicaux est inversement proportionnelle à la valeur l'EDL de la liaison C-H correspondante.

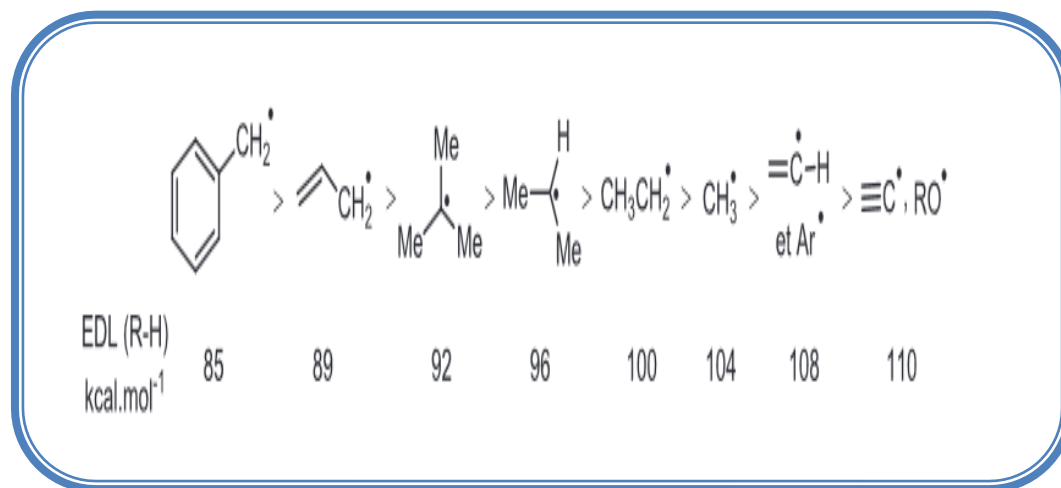


Figure 1.2. Echelle d'Enthalpie de Dissociation de Liaison

Par analogie avec les carbanions, un radical alkyle est donc d'autant plus nucléophile qu'il est substitué ($\text{Me}\cdot < \text{Et}\cdot < \text{iPr}\cdot < \text{tBu}\cdot$). De manière générale, les radicaux centrés sur un atome de carbone sont d'autant plus nucléophiles qu'ils sont substitués par des groupements électro-donneurs (OR, NR₂, SiR₃, SR, alkyle) et d'autant plus électrophiles qu'ils sont substitués par des groupements électro-attracteurs (NO₂, CN, COR, CO₂R, CF₃, Schéma 1.7). L'orbitale moléculaire occupée par l'électron célibataire d'un radical donné est l'orbitale la plus haute en énergie : cette orbitale mono-électronique est appelée SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital)

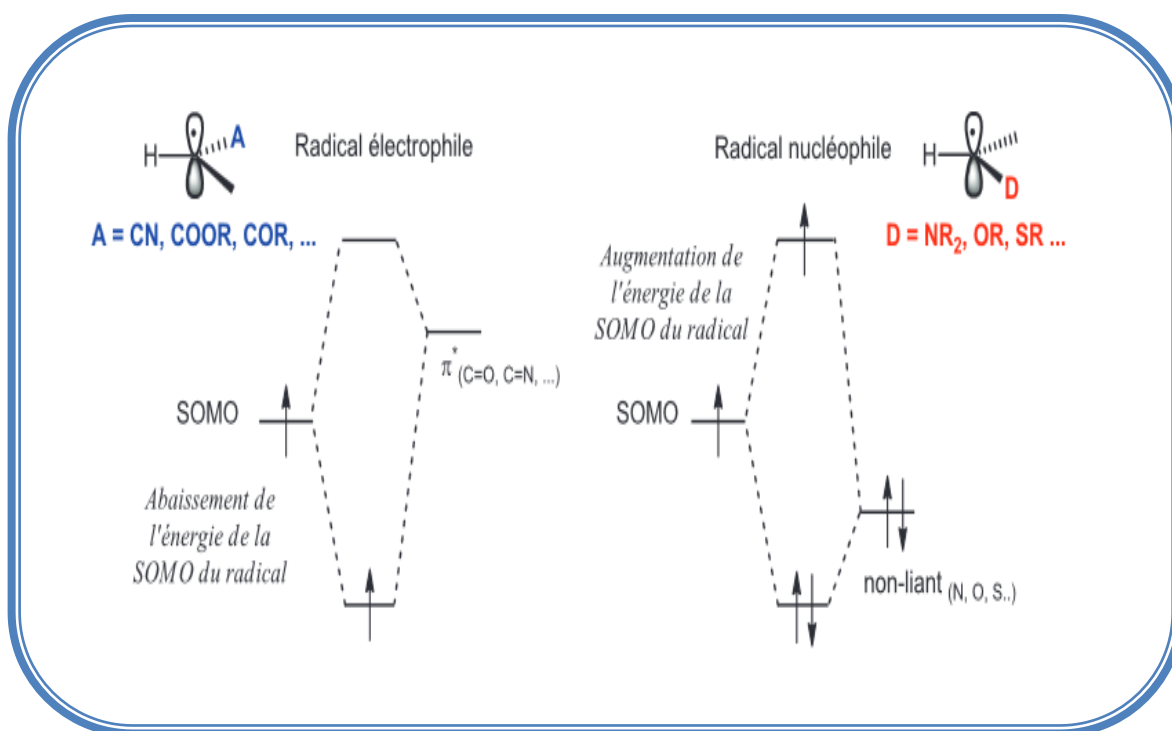


Schéma I.7 : Perturbation de la SOMO du radical en fonction des substituants

I.6. Addition d'un radical sur la double liaison :

Un radical à caractère électrophile est d'autant plus réactif vis-à-vis d'une oléfine riche en électrons qu'il est lui-même appauvri en électrons. En effet, la présence de substituants électro-attracteurs abaisse le niveau énergétique de la SOMO qui se rapproche alors de la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) de l'oléfine. De la même manière, un radical à caractère nucléophile est d'autant plus réactif vis-à-vis d'une oléfine pauvre en électrons qu'il est lui-même riche en électrons (Schéma I.8). De manière générale, dans le cas des hydrocarbures, plus la liaison rompue pour générer le radical est faible plus ce dernier est stable. Étant plus difficile de rompre de manière homolytique une liaison C–H d'un carbone hybridé sp^2 qu'une liaison C–H d'un carbone hybridé sp^3 , les radicaux de type vinylique et arylique sont hauts en énergie.

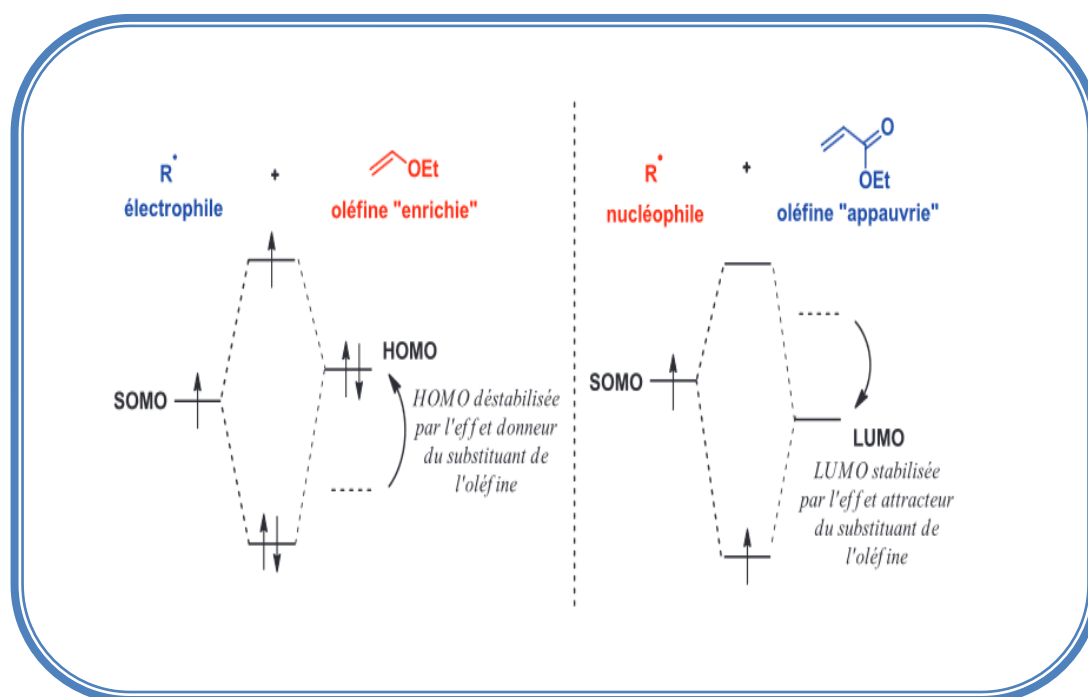


Schéma I.8 : Interaction SOMO-HOMO et SOMO-LUMO

La SOMO interagira le plus fortement avec l'orbitale moléculaire du substrat la plus proche en énergie, soit avec une orbitale vacante, la LUMO (LowestUnoccupiedMolecular Orbital, interaction à un électron stabilisante), soit avec une orbitale occupée, la HOMO (interaction à trois électrons, souvent favorable). Par conséquent, dans le cas de radicaux nucléophiles possédant une SOMO haute en énergie, l'interaction SOMO-LUMO est prépondérante : ils réagissent donc avec des oléfines pauvres en électrons. À l'inverse, dans le cas des radicaux électrophiles qui possèdent une SOMO plus basse en énergie, c'est l'interaction SOMO-HOMO qui domine : ces radicaux réagissent préférentiellement avec des oléfines riches en électrons (Schéma I-7). Les radicaux ont donc différents modes de réactivité allant d'un comportement proche des anions à celui proche des cations correspondants.

References

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

[2]Raphaël Guignard. Application de la Chimie Radicalaire des Xanthates à la Synthèse de Composés Biologiquement Actifs Possédant un Noyau Aromatique. Chimie organique. Ecole Polytechnique X, 2013. Français. pastel-00938415

[3] Laurent Debien. Nouvelles Réactions d'Allylation Radicalaire: Exploitation de la Rupture homoly-tique de Liaisons Carbone-Oxygène et Carbone-Carbone. Chimie organique. Ecole Polytechnique X, 2013. Français. pastel-00909700

CHAPITRE 2

Méthodologie de calcul quantique

II.1.Introduction:

des méthodes de chimie quantique permet de déterminer la fonction d'onde de systèmes atomiques comme moléculaires, et ainsi prédire l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques.

La chimie quantique tient compte de la structure électronique d'un système et repose sur l'équation de Schrödinger.

L'utilisation des méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « modélisation moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques et magnétiques, ainsi que des paramètres structuraux tels que les distances interatomiques et les angles de liaisons entre les différents atomes.

Le but de ce chapitre est d'exposer les éléments fondamentaux des méthodes de chimie quantique utilisées dans le cadre de ce travail.

II.2.L'équation de Schrödinger

La mécanique quantique est une technique mathématique rigoureuse basée sur l'équation de Schrödinger.

On considère un système de N noyaux de masse $M_k (k = 1 \dots N)$. Une description de ce système requiert le calcul de la fonction d'onde totale correspondante : $\Psi_{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$. En absence de potentiels dépendants du temps et des effets relativistes, celle-ci peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger [1][2][3]:

$$H_{tot}\Psi_{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{tot}\Psi_{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

L'hamiltonien total H_{tot} comprend les termes suivants :

Energie cinétique des noyaux:

$$T_N = \sum_{A=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_K$$

Energie cinétique des électrons:

$$T_e = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i$$

Interaction de noyaux –noyaux:

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_K^N \sum_{L<K}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{|R_K - R_L|}$$

Interaction noyaux-électrons:

$$V_{Ne} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{Z_K e^2}{r_{Ki}}$$

Interaction électrons-électrons:

$$V_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$$

$$\hat{H} = \sum_{K=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_K + \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_K^N \sum_{L<K}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{|R_K - R_L|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{Z_K e^2}{r_{Ki}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

L'hamiltonien moléculaire a été écrit précédemment dans les unités SI. En mécanique quantique, l'écriture des équations est grandement simplifiée par l'utilisation des unités atomiques (Ua).

$$\hat{H} = \sum_{K=1}^N -\frac{1}{2M} \Delta_K + \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_K^N \sum_{L<K}^N \frac{Z_K Z_L}{|R_K - R_L|} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{Ki}} + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

Malheureusement, l'équation de Schrödinger est insolvable directement. Le potentiel subi par chaque électron ou noyau est en effet imposé par le mouvement de l'ensemble des électrons et des noyaux du système. Par conséquent, le recours à des approximations s'impose.

II.3.L'approximation Born-Oppenheimer et l'hamiltonien

électronique :

Du fait de la grande différence entre les masses des noyaux et des électrons, nous pouvons raisonnablement considérer les noyaux comme fixes par rapport au mouvement des électrons. [5] Les coordonnées nucléaires R apparaissent comme des paramètres et les coordonnées électroniques sont les variables de l'équation de Schrödinger électronique [4].

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E(R)\Psi(r, R)$$

Où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien en unités atomiques

II.4.Théorie de la fonctionnelle de la densité:

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité on exprime l'énergie en fonction de la densité électronique. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L.H. Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) et P.A. Dirac (1930) sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant [10]. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie [6]. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [7], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système. [8]

II.5.Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Ce théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Si on considère un

gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante [7]. Ainsi, toutes les propriétés concernant cet état sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn[8], en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe v_{ext} et la densité électronique $\rho(r)$,

L'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système poly électronique est :

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

Avec

$$v_{ext}(r_i) = - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}}$$

Ou:

- $v_{ext}(r_i)$: Potentiel externe de l'électron i
- $\rho(r)$: La densité électronique. Elle est égale à n, le nombre total des électrons,

Lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace:

$$\int_0^\infty \rho(r) dr = n$$

L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles : celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

Ou:

$$V_{Ne}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$f[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

La fonctionnelle l'énergie s'écrit alors:

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + f[\rho]$$

Où:

$f[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et qui regroupe tous les termes indépendants du potentiel externe. Cette fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle répulsive électron-électron.

II.6. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn:

Ce second théorème stipule que la fonctionnelle de la densité qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental donne la plus basse énergie si la densité est celle de l'état fondamental. Ce théorème se base sur le principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche de Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde, mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique : [8]

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mathbf{0}$$

Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante :

L'énergie associée à toute densité d'essai satisfaisant aux conditions aux limites, et à un potentiel $v_{ext}(r_i)$, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental.

III.7. Equations de Kohn-Sham et leur résolution :

Ce sont Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver l'énergie de l'état fondamental à partir de la densité électronique de l'état fondamental [9],

parce que les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer cette énergie. L'idée de Kohn-Sham est d'utiliser un système fictif de n électrons non interagissant, de même densité électronique que le système réel en interaction.

$$\rho_{fictif}(\mathbf{r}) = \rho_0$$

L'Hamiltonien du système s'écrit dans cette approximation de la manière suivante :

$$\hat{H}^{KS} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{fictif}(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS}$$

Et accepte pour solution un déterminant de Slater. Les orbitales moléculaires de ce déterminant sont obtenues après la résolution de l'équation :

$$\varepsilon_i \varphi_i^{KS} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{fictif}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i^{KS}$$

L'expression de l'énergie d'un système contenant n électrons interagissant entre eux est donnée par l'équation:

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho]$$

L'objectif est d'exprimer l'énergie du système réel en fonction de l'énergie cinétique du système fictif $T_{fictif}[\rho]$.

La différence de l'énergie cinétique entre le système réel et le système fictif noté ΔT est :

$$\Delta T = T[\rho] - T_{fictif}[\rho]$$

La différence entre l'énergie potentielle non classique et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charges ponctuelles notée ΔV est:

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

La fonctionnelle de la densité $E[\rho]$ peut être exprimée comme la somme :

- De l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel $T_{fictif}[\rho]$

- De l'interaction de coulomb classique entre les électrons ou terme de Hartree $E_H[\rho]$ avec :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

- Du potentiel externe agissant sur les particules $V_{ne}[\rho]$

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

D'une fonctionnelle décrivant l'interaction inter-électronique, non fournie à partir du système non interactif et exprimée comme $E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] - \Delta V[\rho]$ appelée énergie d'échange corrélation. Elle rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif (incluant des corrections à la fois de l'interaction de coulomb et de l'énergie cinétique).

Donc :

$$E[\rho] = T_{fictif}[\rho] + E_H[\rho] + V_{ne}[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$E[\rho] = T_{fictif}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho]$$

Cette dernière équation peut être réécrite, après regroupement des trois derniers termes, sous la forme :

$$E[\rho] = T_{fictif}[\rho] + V_{eff}(\mathbf{r})$$

Le procédé utilisé pour trouver les solutions aux équations de Kohn-Sham est un processus itératif, sur la variable (k) définissant le nombre de cycle, successif auto-cohérent SCF (Self Consistent Field). Une densité initiale $\rho_{K=1}$ permet de déterminer $V_{eff(K=1)}$ avec :

$$V_{eff} = \frac{\delta V_{ne}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_H}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

On utilise ce potentiel effectif dans les n équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir φ_i^{KS} .

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff} \right] \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \varphi_i^{KS}$$

Enfin la dernière équation indique comment accéder à la densité à partir des n fonctions d'onde mono électronique et permet de définir une nouvelle densité $\rho_{(K+1)}$:

$$\rho_{K+1}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}|^2$$

Le processus est repris jusqu'à convergence de la densité, et de l'énergie ε_i c'est-à-dire

Jusqu'à ce que les fonctions propres φ_i^{KS} et les valeurs propres ε_i soient pratiquement inchangées par rapport au cycle précédent ($k-1$).

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

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})}$$

Le problème pour la DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie d'échange-corrélation Il existe plusieurs approximations de ce potentiel d'échange-corrélation.

II.8.Approximations utilisées en DFT

II.8.1.Fonctionnelles d'échange-corrélation:

II.8.1.1.Approximation de la densité locale LDA:

Ce modèle est basé sur le gaz uniforme d'électrons. C'est un système dans lequel les électrons sont simplement en mouvement dans une distribution de charges positives, et dont la charge totale est zéro [11]. Ce modèle est loin d'être réaliste pour traiter des atomes ou des molécules mais c'est l'unique système pour lequel on est capable de calculer les termes EX et EC. Il est possible d'exprimer l'énergie totale d'échange et de corrélation dans l'approximation LDA comme [11] :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

Où:

- $\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule du gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(\mathbf{r})$, pondérée par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée a été développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [12]. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation « VWN ».

II.8.1.2. Approximation de la densité non locale NLD :

L'approximation de la densité non locale est utilisée lorsque la variation de la densité électronique devient non négligeable. Les approches les plus importantes sont les méthodes du gradient généralisé.

II.8.1.3. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'idée de cette approximation est que l'approximation de densité locale inclut les fonctionnelles d'échange GGA et les fonctionnelles de corrélation GGA. Ces fonctionnelles peuvent être écrites sous la forme : [13]

$$E_{XC}^{GGA}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\mathbf{r}$$

La fonctionnelle f dépend non seulement de la densité ρ_α et ρ_β mais aussi de leurs gradients $\nabla\rho_\alpha$ et $\nabla\rho_\beta$. [13]

II.8.2. Fonctionnelle hybride B3LYP :

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr) est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr : [14]

$$E_x^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)$$

ou les paramètres a_0 , a_x et a_c ont été ajustés respectivement à 0,20, 0,72 et 0,81 [15].

L'énergie d'échange calculée par cette méthode est composée de 80% de DFT et de 20% HF. Néanmoins, cette méthode présente quelques limitations telles que :

La sous-estimation des hauteurs de barrière énergétique.

L'absence de prise en compte des liaisons non covalentes : la B3LYP est incapable de décrire des liaisons de type Van Der Waals pour des composés liés par des interactions de portée moyenne.

Malgré ces problèmes, cette fonctionnelle est couramment utilisée pour la plupart des composés chimiques en modélisation moléculaire.

II.9. Concepts chimiques de réactivité résultant du principe HSAB :**II.9.1. Potentiel d'ionisation I :**

C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un système. C'est-à-dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre (N électrons) au cation (N-1 électrons) :

$$(M + I \rightarrow M^+)I = E(N - 1) - E(N)$$

II.9.2. Affinité électronique A :

C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion :

$$(M \rightarrow M^- + A)A = E(N) - E(N + 1)$$

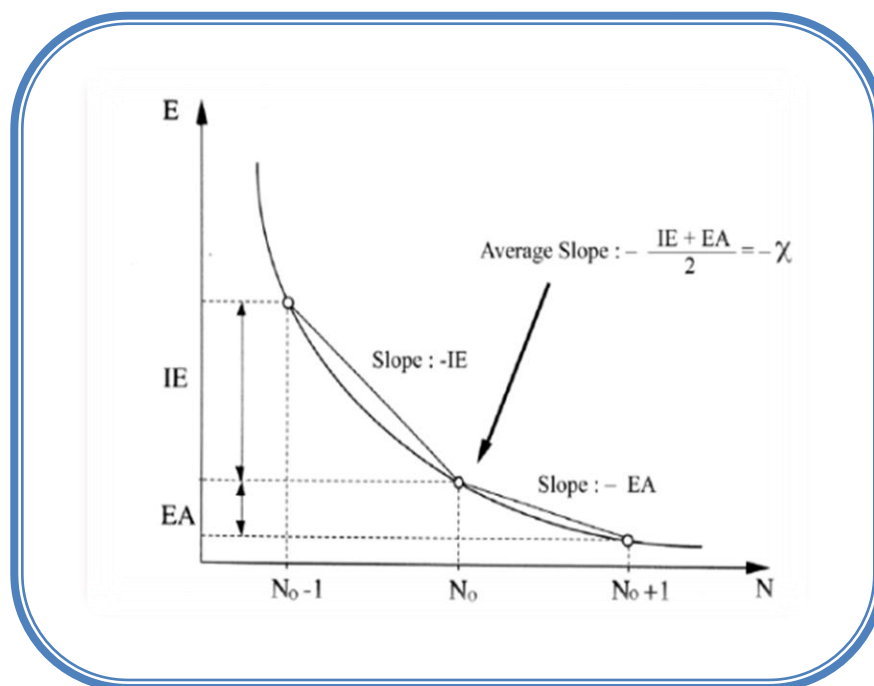


Figure II.1 : Variation de l'énergie (E) du système en fonction du nombre total d'électrons (N) [16].

La figure montre la variation de l'énergie totale d'une espèce chimique en fonction du nombre d'électrons. Le système peut être un atome, un ion ou un radical. Les énergies sont toutes négatives. Expérimentalement, on ne peut connaître que les points sur la courbe correspondant à des valeurs entières de N (nombre d'électrons). Cependant, il est plus commode de considérer une courbe de lissage liant les points. [16]

II.10. Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT:

II.10.1 Concepts et indices globaux de réactivité:

Le principe HSAB appliqué dans un sens global nous permet de calculer le potentiel chimique électronique μ , l'électronégativité χ , la dureté globale η et la mollesse globale S d'une molécule. Toutes ces propriétés caractérisent le système moléculaire à l'état isolé.

II.10.2. Electronégativité et potentiel chimique électronique:

Par analogie avec le potentiel chimique $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}$ défini en thermodynamique, la dérivée partielle de l'énergie par rapport au nombre d'électrons μ a été appelée potentiel chimique électronique. [17]

D'autre part la quantité $\chi = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)$ a été dès les années 60 identifiée à l'électronégativité. Parr à défini donc le potentiel chimique électronique par [18]:

$$\mu = -\chi = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} \quad \mu = \frac{1}{2}(I + A)$$

II.10.3. Dureté et mollesse chimiques:

Vue la discontinuité de l'énergie en fonction de N, on utilise généralement l'approximation de la différence finie pour obtenir η et S. Dans le cadre de cette approximation, η et S peuvent être écrits comme suit [19] [17] :

$$\eta = \frac{1}{2}(I - A) \quad S = 1/2\eta$$

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

Remarque : Le potentiel chimique électronique μ , la dureté globale η , **potentiel d'ionisation (IP) et affinité électronique (EA)**, peuvent être calculés ces descripteurs peuvent être calculés de manière très simple dans le cadre de l'approximation de Koopmans à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières ϵ_{HOMO} et ϵ_{LUMO} comme suit [19] [18]:

$$\mu = (\epsilon_{HOMO} + \epsilon_{LUMO})/2 \quad IP = -\epsilon_{HOMO}$$

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

Deux orbitales moléculaires, appelées **orbitales frontières**, jouent un rôle particulier :

HOMO : (**Highest Occupied Molecular Orbital**) Traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est **élevée**, plus la molécule cédera facilement des électrons.

LUMO : (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est **faible**, plus la molécule acceptera facilement des électrons.

II.11. Indices locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle.

Cependant, les chimistes s'intéressent surtout aux interactions entre molécules, c'est à dire à la réactivité chimique.

Pour déterminer les sites réactifs d'une molécule lors de l'approche d'un agent électrophile, nucléophiles ou radicalaires, les chimistes utilisent les charges nettes pour favoriser une interaction par rapport à une autre. Cependant, il est bien connu que les charges nettes calculées sur les différents sites d'une molécule ne sont pas un bon descripteur pour décrire les interactions entre molécules, particulièrement, pour les réactions contrôlées par les frontières c'est à dire les interactions **Soft-Soft**. En effet, la prédiction de la réactivité à l'aide des charges nettes peut conduire à des prédictions contradictoires avec l'expérience [20] [21]

Comme alternative au calcul des charges, les études récentes [17] [22] ont bien montré l'utilité d'appliquer le principe HSAB dans un sens local pour l'étude des interactions entre molécules donc pour la réactivité local : Dans ce qui suit, nous présentons succinctement le fondement théorique des principaux indices locaux utilisés actuellement pour la prédiction des sites réactifs d'une molécule, en l'occurrence : les indices de Fukui

II.12. Fonction de Fukui:

La fonction de Fukui f_k , correspondant au site k d'une molécule, est définie comme la première dérivée de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ d'un système par rapport au nombre d'électrons N à un potentiel externe $v(\mathbf{r})$ constant [19]:

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

Pour les molécules isolées à la température zéro, la fonction de Fukui est mal définie en raison de la discontinuité de la dérivée [22]. Pour résoudre cette difficulté, des fonctions de Fukui positive et négative sont définies à l'aide des dérivés séparés à gauche et à droite.

$$f_r^+ = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)}^+ = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\rho_{N+\varepsilon}(r) - \rho_N(r)}{\varepsilon}$$

$$f_r^- = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)}^- = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\rho_N(r) - \rho_{N+\varepsilon}(r)}{\varepsilon}$$

Quand une molécule accepte des électrons, les électrons tendent à aller au site qui possède la plus grande valeur de f^+ parce que c'est à ce site que la molécule peut stabiliser les électrons additionnels. Par conséquent une molécule est susceptible de subir l'attaque nucléophile à ce site.

De même, une molécule est susceptible de subir l'attaque électrophile au site possédant la plus grande valeur de f^- , car c'est la région où le déplacement d'électron déstabilise moins la molécule.

Dans la théorie DFT, les fonctions de Fukui présentent la clé de l'étude de la régiosélectivité pour les réactions contrôlées par le transfert de charges.

II.13. Indices de Fukui (Fonction de Fukui condensées aux atomes):

En chimie la question la plus fréquente pour l'étude de la réactivité locale est souvent *quel atome ou groupement fonctionnel est plus réactif ?* Et non pas *quel point de la molécule est plus réactif ?* Pour répondre à cette question il faudra donc condenser les fonctions de Fukui sur des atomes ou groupement fonctionnels [23]. La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier [23]:

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

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

$$f_k^0 = [q_k(N+1) - q_k(N-1)]/2 \text{ Pour une attaque radicalaire}$$

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

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

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

II.14. Théorie de l'état de transition (TST) :**II.14.1. Principe de la TST :**

Tout processus cinétique peut être réduit, par l'intermédiaire du mécanisme réactionnel, en une séquence de réactions élémentaires. En général, pour un système contenant des réactifs et des produits de la réaction élémentaire, il est utile d'introduire un diagramme de potentiel multidimensionnel qui reflète la variation d'énergie du système en fonction de la position des atomes impliqués dans la réaction (voir Figure 2).

La théorie de l'état de transition a été développée par Eyring en 1931 [24] dans le but d'expliquer les vitesses réactionnelles observées en fonction des paramètres thermodynamiques. Elle préconise que les réactifs doivent franchir un état de transition sous forme de complexe activé et que la vitesse de cette réaction est proportionnelle à la concentration de ce complexe activé. L'avantage primordial de cette théorie est de relier la cinétique à la thermodynamique. Soit la réaction chimique suivante :



Au niveau microscopique, la constante de vitesse k dépend des états quantiques des molécules A, B, C et D, c'est à dire des états de translation, de rotation et de vibration. A l'échelle macroscopique, la constante de vitesse est prise comme une moyenne des constantes de vitesse microscopiques pondérées par les probabilités de trouver chaque molécule dans un certain état quantique. On note que la thermodynamique statistique permet de relier les états microscopique et macroscopique d'un système. Selon la théorie de l'état de transition, le passage des réactifs (état initial) aux produits (état final) nécessite le passage par un état de transition c'est à dire l'affranchissement d'une barrière d'activation calculée par :

$$\Delta G^\ddagger = G(TS) - G(\text{réactifs})$$

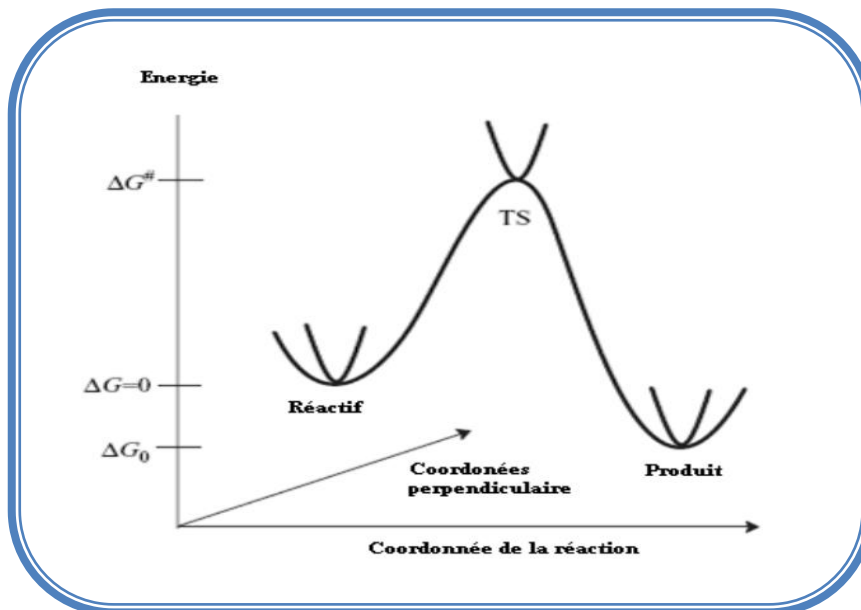


Figure II.2. Illustration schématique du chemin de la réaction

Dans la figure 2, le point qui correspond à l'énergie maximale représente l'état de transition qui est un point de selle d'ordre 1 (First-order saddle point) sur la surface d'énergie potentielle (PES), c'est-à-dire un maximum dans la direction de la coordonnée de la réaction et un minimum par rapport aux autres coordonnées perpendiculaires. Pour un point de selle d'ordre 1, il existe une et une seule fréquence imaginaire de vibration A l'échelle macroscopique, la constante de vitesse est écrite selon l'équation d'Arrhenius [25] selon :

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

Avec :

ΔG^\ddagger : La différence d'énergie libre de Gibbs entre l'état de transition et les réactifs.

k_B : La constante de Boltzman.

T : La température absolue.

h : La constante de Planck

R : La constante des gaz parfaits $R = 1.9872 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

II.15. Difficultés dans l'application de la TST :

Les résultats obtenus avec la TST sont avérés très satisfaisantes comparés aux résultats expérimentaux disponibles. Cependant, le domaine d'application de cette théorie reste restreint étant donné que la localisation des états de transitions dans certains cas n'est pas toujours facile. En effet, la présence de substituants trop volumineux, la présence de catalyseurs organiques ou organo-métalliques, la présence de solvants peuvent rendre la localisation des états de transition très difficile, voire impossible. Plusieurs problèmes numériques peuvent surgir lors de la localisation des états de transition : - problème de temps de calcul élevé. En effet, certains calculs peuvent durer plusieurs jours, voire, plusieurs semaines ! - problème de limitation de la capacité de stockage et de la mémoire vive - problème de divergence de calculs - problème de calculs des fréquences de vibration (calcul analytique vs. numérique) On note que plusieurs solutions ont été proposées pour essayer de surmonter ces contraintes comme les méthodes hybrides (QM/MM). Cependant, de telles techniques n'ont pu résoudre les problèmes de la TST que partiellement. De ce fait, les chimistes théoriciens ont pensé à faire appel à d'autres alternatives et à d'autres théories qui conduisent aux mêmes conclusions que la TST mais en étant plus pratiques et moins coûteuses en temps machine. Parmi ces théories, on peut citer la théorie FMO et la théorie de la DFT conceptuelle.

References

- [1] E. Schrödinger, *Annal. Phys.* 79, 489, (1926).
- [2] E. Schrödinger, *Annal. Phys.* 81, 109, (1926).
- [3] E. Schrödinger, *Annal. Phys. Rev.* 28, 1049, (1926).
- [4] M. Born & R. Oppenheimer. Zurquantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [5] D.A. Mcquarrie, J.D. Simon, *Chimie physique Approche moléculaire*, Dunod, France, 293-311, (2000).
- [6] (a) PARR, Robert G. et YANG, W. *International series of monographs on chemistry 16: Density-functional theory of atoms and molecules.* 1989.
- (b) BARTOLOTTI, Libero J. et FLURCHICK, Ken. *An introduction to density functional theory. Reviews in computational chemistry*, vol. 7, p. 187-260. 1996.
- (c) ST-AMANT, Alain. *Density Functional Methods in Biornolecular Modeling. Reviews in Computational*, p. 217. 1996.
- (d) ZIEGLER, Tom. *Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. Chemical Reviews*, vol. 91, no 5, p. 651-667. 1991.
- [7] BURKE, Kieron, PERDEW, John P., et WANG, Yue. *Derivation of a generalized gradient approximation : The PW91 density functional.* In : *Electronic density functional theory.* Springer, Boston, MA, p. 81-111. 1998.
- [8] HOHENBERG, Pierre et KOHN, Walter. *Inhomogeneous electron gas. Physical review*, , vol. 136, no 3B, p. B864. 1964.
- [9] KOHN, W. et SHAM, L. *J. Phys. Rev.* 140, A1133. 1965.
- [10] DIRAC, Paul AM. *Note on exchange phenomena in the Thomas atom.* In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* Cambridge University Press, p. 376-385. 1930.
- [11] KOCH, W. et HOLTHAUSEN, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory.* WILEY-VCH, Verlag GmbH. 2000.

- [12] VOSKO, Seymour H., WILK, Leslie, et NUSAIR, Marwan. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, , vol. 58, no 8, p. 1200-1211. **1980**.
- [13] PERDEW, John P., BURKE, Kieron, et ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett*, , vol. 78, no 7, p. 1396-1396.. **1997**.
- [14] STEPHENS, Philip J., DEVLIN, F. J., CHABALOWSKI, C. F. N., et al. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of physical chemistry*, , vol. 98, no 45, p. 11623-11627. **1994**
- [15] BECKE, Axel D. Becke's three parameter hybrid method using the LYP correlation functional. *J. Chem. Phys.*, , vol. 98, no 492, p. 5648-5652. **1993**.
- [16] A. MEDJDOUB-née-GHOMRI. Contribution a l'étude de la réactivité chimique a l'aide de la DFT conceptuelle. Applications a la chimie hétérocyclique. Université aboubekrbelkaïd de tlemcen Diss. **2014**.
- [17] CHANDRAKUMAR, K. R. S. et PAL, Sourav. The concept of density functional theory based descriptors and its relation with the reactivity of molecular systems: A semi-quantitative study. *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 3, no 4, p. 324-337. **2002**.
- [18] PARR, Robert G. et PEARSON, Ralph G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American chemical society*, vol. 105, no 26, p. 7512-7516. **1983**.
- [19] DOMINGO, Luis R., RÍOS-GUTIÉRREZ, Mar, et PÉREZ, Patricia. Applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity. *Molecules*, vol. 21, no 6, p. 748. **2016**.
- [20] GEERLINGS, Paul, DE PROFT, F., et LANGENAEKER, W. Conceptual density functional theory. *Chemical reviews*, vol. 103, no 5, p. 1793-1874. **2003**.
- [21] PEARSON, Ralph G. Maximum chemical and physical hardness. *Journal of chemical education*, vol. 76, no 2, p. 267. **1999**.
- [22] PERDEW, John P., PARR, Robert G., LEVY, Mel, et al. Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy. *Physical Review Letters*, vol. 49, no 23, p. 1691. **1982**.

[23] YANG, Weitaoet MORTIER, Wilfried J. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 108, no 19, p. 5708-5711. **1986**.

[24]Polanyi, *J. Phys, Chem*, 1931, 12, 279. b) Eyring H., *J. Chem. Phys.*, 1935, 3, 107.

[25]S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.*, 1889, 4, 226, "Selected Readings in Chemical Kinetics", M. H.Back, K. J. Laidler, Eds. Pergamon: Oxford, 1967.

CHAPITRE 3

Résultats et discussion

III.1. Introduction :

Plusieurs caractéristiques sont nécessaires à une réaction chimique pour être utiles en synthèse organique. En plus du rendement, la régio- et la Stéréosélectivité sont des propriétés cruciales surtout lorsque le produit de réaction doit être un régio ou un stéréoisomère, comme par exemple dans le cas de l'industrie pharmaceutique. Il est donc fondamental de comprendre les facteurs qui induisent les Différents types de sélectivité et ainsi pouvoir les contrôler. De nombreuses réactions organiques, comme la réaction radicalaire présente de relativement haute régio/ ou stéréo sélectivité. Pour comprendre parfaitement le processus chimique de cette réaction, et pour fournir de précieuses prédictions aux expérimentateurs, une théorie semble nécessaire.

La théorie orbitale frontière a été très efficace pour comprendre la régiosélectivité de réactions organiques, à travers l'étude du recouvrement en phase ou en opposition de phase entre l'orbitale la plus basse vacante de l'électrophile [1]. Quelque principe empirique, comme le principe HSAB, proposé par Pearson [2]. La plupart de ces principes sont restés empiriques jusqu'à ce qu'une branche de la DFT appelée DFT conceptuelle ait été développée et appliquée à la chimie. L'approche de la réactivité chimique à l'aide des outils développés par DFT [3] conceptuelle a été très fructueuse à la fois d'un point de vue théorique et pratique. Le nombre grandissant d'articles en toxicologie, en biologie ou en caractérisation des matériaux en est une preuve. Cette approche dont la variable de base est la densité électronique présente l'avantage de rationaliser la réactivité chimique à l'aide d'une observable quantique.

Les radicaux libres (**RL**) sont des atomes ou des molécules ayant des atomes non appariés des électrons. Ils participent en tant qu'intermédiaires très réactifs à des réactions organiques impliquant des coupures de liaisons homolytiques. Cependant, la stabilité et la réactivité des RL dépendent toutes deux de l'état de l'environnement. Structure de ces espèces. La présence d'un substituants donateurs d'électrons (**SDE**) ou des substituants attracteurs d'électrons (**SAE**) sur le radical. Ils sont particulièrement stabilisés lorsque les deux substituants (**SDE**) et (**SAE**) sont présents au centre du radical. Cet effet, appelé stabilisation captodative résulte d'un renforcement mutuel des deux substituants effets [4].

Dans le présent chapitre, on se propose d'étudier le mécanisme, la régiosélectivité et la stéréosélectivité possible dans la réaction d'addition du radical isopropanol sur l'acrylate de Méthyle avec et on a chiffrer plusieurs propriétés globales pour nous substrat, tels que le potentiel chimique, la dureté chimique, la mollesse, l'électrophilicité...etc.

III.2 Méthodes de calculs

Dans notre travail Tous les calculs ont été effectués au niveau DFT en utilisant le Gaussian16 [5]. La fonctionnelle hybride d'échange corrélation B3LYP et la base 6-31G* ont été utilisés pour tous les calculs [6,7]. Pour la solvation nous avons utilisé le modèle PCM en présence de l'eau [8]. Toutes les structures ont été complètement optimisées et la nature de chaque point stationnaire a été déterminée par un calcul de fréquence.

Il est intéressant de noter que dans notre travail :

- Les modèles moléculaires ont été construits à l'aide de l'interface graphique du programme GaussView 6[5].
- La visualisation des géométries des états de transition et l'animation des vibrations ont été faites avec le programme GaussView6.

III.3. La réaction globale :

La réaction d'addition de l'acrylate de Méthyle avec le radical, peut donner 2 produits différents sont résumés dans la figure suivante :

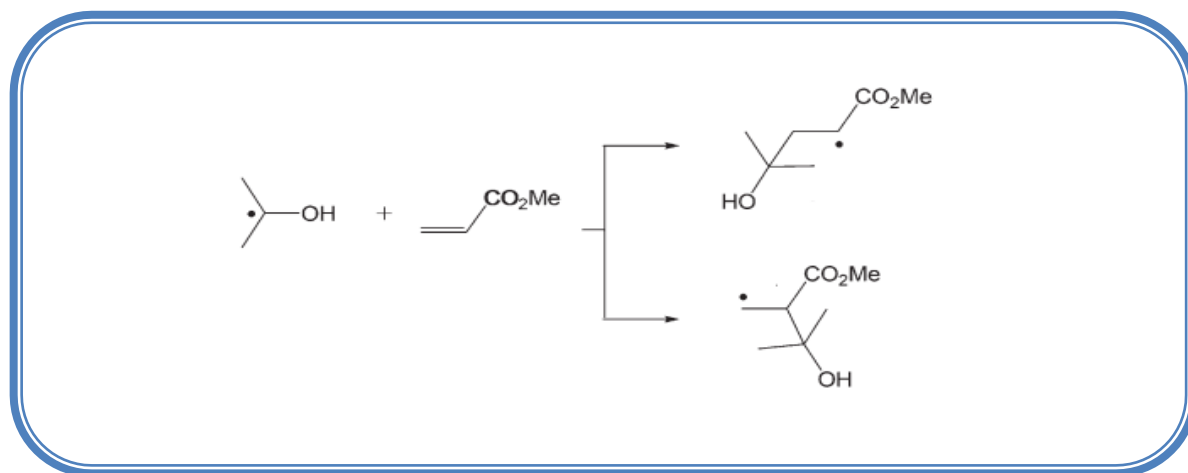


Figure III. 1 : Réaction globale d'addition d'un radical libre à l'alcène.

Indiquer sur le schéma P1 et P2 et la position de radical

III.4. Résultats et discussion

III.4.1 Les géométries optimisées

III.4.1.1 Les géométries optimisées des réactifs :

Les géométries des réactifs (d'Acrylate de Méthyle et l'isopropanol) sont représentées sur les Figures III.2 et III.3. La numérotation des atomes est aussi indiquée :

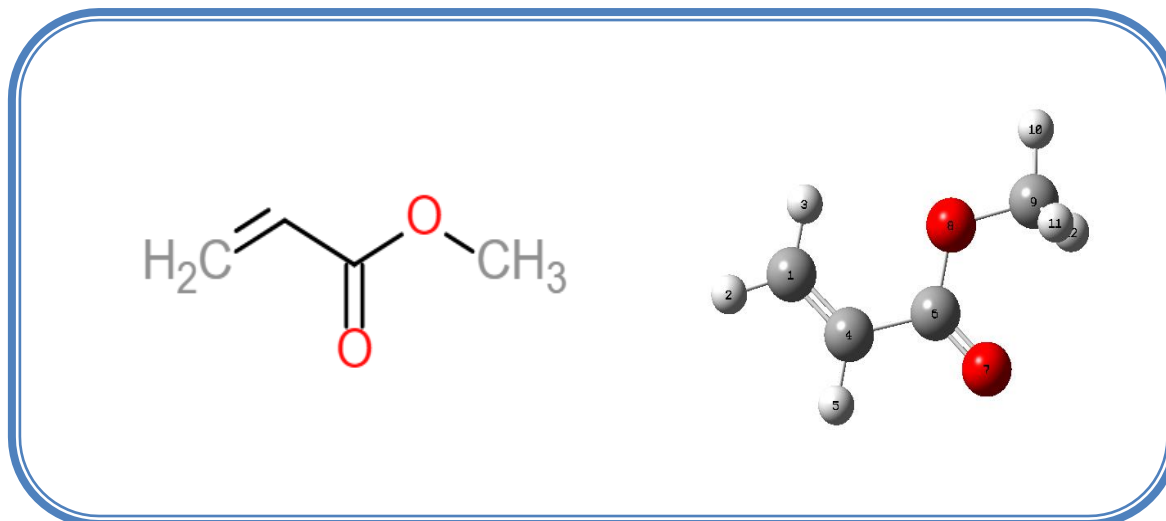


Figure III.2 : La géométrie optimisée d'Acrylate de Méthyle.

Les résultats du calcul des longueurs de liaison, des structures étudiées (les réactifs et les produits finals) dans la phase gazeuse et phase aqueuse. Sont reportés dans les Tableaux III.1, III.2 et III.3 :

Tableau III-1: Données structurales (distances) en (Å) d'Acrylate de Méthyle.

Longueur de liaison	de $C_6=O_7$	$C_4=C_1$	C_6-O_8	C_4-C_6	C_1-H_2
Gaz	1.215	1.335	1.353	1.483	1.086
Solvaté	1.220	1.336	1.347	1.482	1.086

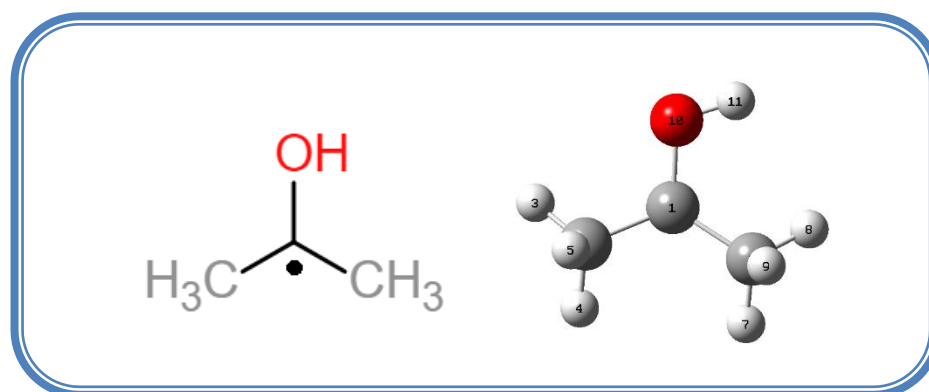


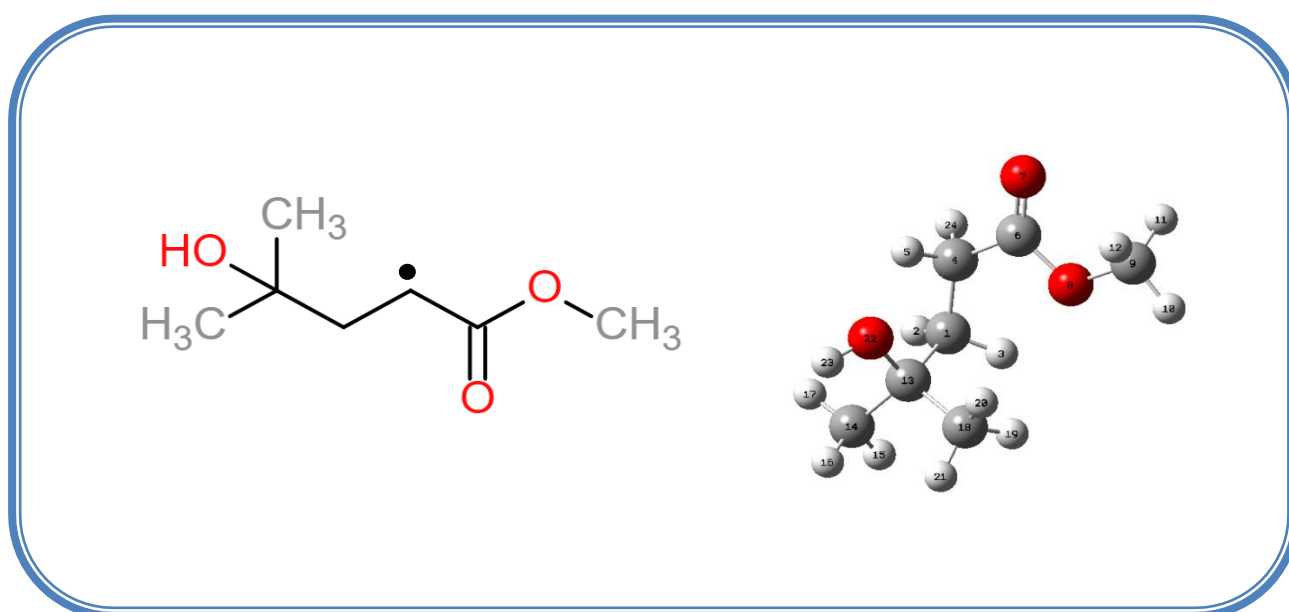
Figure III.3: la structure et la géométrie optimisée d'isopropanol.

Tableau III.2: Données structurales (distances) en (Å) d'isopropanol.

Langueur de liaison	C ₁ -C ₂	C ₁ -O ₁₀	O ₁₀ -H ₁₁	C ₂ -H ₅
Gaz	1.49245	1.38505	0.96997	1.10580
Solvaté	1.49360	1.38785	0.97116	1.10609

III.4.1.2. Les géométries optimisées des produits :

Le produit 1 :

**Figure III.4:** la structure et la géométrie optimisée du produit 1.**Tableau III.3:** Données structurales distances en (Å) du produit 1

Langueur de liaison	C ₁ -H ₂	C ₁ -C ₄	O ₇ =C ₆	C ₆ -O ₈	O ₈ -C ₉
Gaz	1.096	1.540	1.212	1.356	1.436
Solvaté	1.096	1.540	1.217	1.348	1.440
Langueur de liaison	C ₁ -C ₁₃	C ₁₃ -O ₂₂	O ₂₂ -H ₂₃	C ₁₃ -C ₁₈	C ₁₃ -C ₁₄
Gaz	1.541	1.439	0.970	1.536	1.537
Solvaté	1.541	1.442	0.971	1.536	1.536

Le produit 2 :

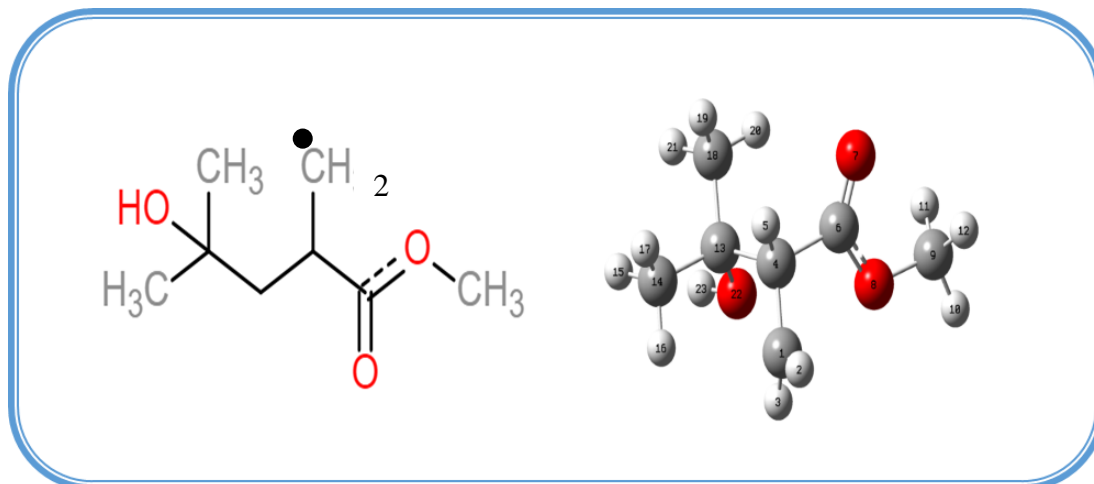


Figure III.5: la structure et la géométrie optimisée du produit 2.

Tableau III.4: Données structurales (distances) en (Å) du produit 2

Langueur de liaison	C_1-H_2	C_1-C_4	$O_7=C_6$	C_6-O_8	O_8-C_9
Gaz	1.085	1.494	1.214	1.346	1.436
Solvaté	1.085	1.495	1.217	1.343	1.441
Langueur de liaison	C_4-C_{13}	$C_{13}-O_{22}$	$O_{22}-H_{23}$	$C_{13}-C_{18}$	$C_{13}-C_{14}$
Gaz	1.568	1.436	0.971	1.536	1.537
Solvaté	1.568	1.438	0.971	1.536	1.535

L'analyse des résultats présentés dans les trois tableaux. Montre que les paramètres géométriques calculés sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature[4].

III.4.2. Etude de mécanisme

III.4.2.1. Prédiction du caractère électrophile/nucléophile à l'état gazeux. :

Les géométries des molécules neutres ont été optimisées au niveau de calcul B3LYP/6-31G* en utilisant le programme Gaussian 16W. Pour clarifier les caractères E+/ Nu- des réactions d'addition entre l'acrylate de Méthyle et l'isopropanol. Nous avons calculé : les énergies des gaps HOMO/LUMO pour les deux combinaisons possibles :

$$\Delta E_1 = |\text{HOMO}_{\text{d'Acrylate de Méthyle}} - \text{LUMO}_{\text{Isopropanol}}|$$

$$\Delta E_2 = |\text{HOMO}_{\text{Isopropanol}} - \text{LUMO}_{\text{d'Acrylate de Méthyle}}|$$

Tableau III.5 : Energie des OF (eV) pour les deux réactifs (B3LYP/6-31 G *) en phase gazeuse.

Composés	HOMO (u.a)	LUMO (u.a)	ΔE_1 (eV)	ΔE_2 (eV)
Acrylate de Méthyle	-0.271	-0.045	7.2117	2.7955
Isopropanol	-0,147	-0.006		

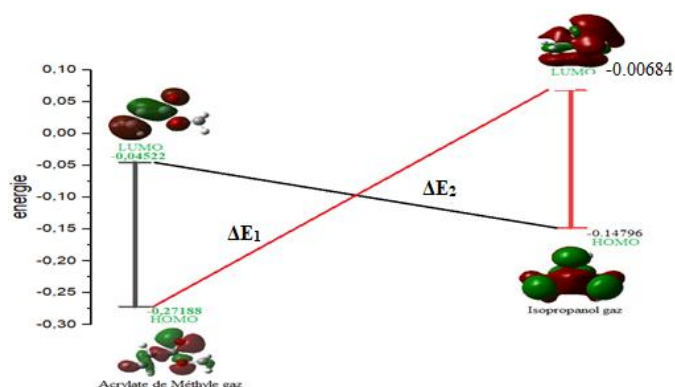


Figure III.6 : Energies des OF et les interactions favorables en phase gazeuse

D'après la présentation des OF des composé son observe que :

L'isopropanol possède une valeur d'énergie de son HOMO très élevée ce qui signifie que cette molécule a la capacité de donner facilement des électrons, par contre l'acrylate de méthyle possède une valeur d'énergie de sa LUMO très basse ce qui signifie que ce dernier a une tendance d'accepter et de stabiliser des électrons.

D'après les résultats, nous pouvons conclure que la réaction (ΔE_2) est très favorisée. Donc le transfert d'électrons s'effectue de l'isopropanol vers l'Acrylate de Méthyle.

III.4.2.2. Prédiction du caractère électrophile/nucléophile à l'état solvaté:

L'objectif de ce calcul est connaître l'effet du solvant sur la réactivité des composés. Les valeurs énergétiques des orbitales frontières avec les graphiques des OM pour les deux molécules, ainsi que l'interaction entre les quatre orbitales frontières des réactifs sont représentées dans la figure et le tableau suivant :

$$\Delta E_1 = |\text{HOMO}_{\text{d'Acrylate de Méthyle solvate}} - \text{LUMO}_{\text{Isopropanol solvate}}|$$

$$\Delta E_2 = |\text{HOMO}_{\text{Isopropanol solvate}} - \text{LUMO}_{\text{d'Acrylate de Méthyle solvate}}|$$

Tableau III.6 : Energie des OF (eV) pour les deux réactifs (B3LYP/6-31 G *) en phase aqueuse.

Composés	HOMO (u.a)	LUMO (u.a)	ΔE_1 (eV)	ΔE_2 (eV)
Acrylate de Méthyle	-0.280	-0.048	7.3657	2.7838
Isopropanol	-0.150	-0.009		

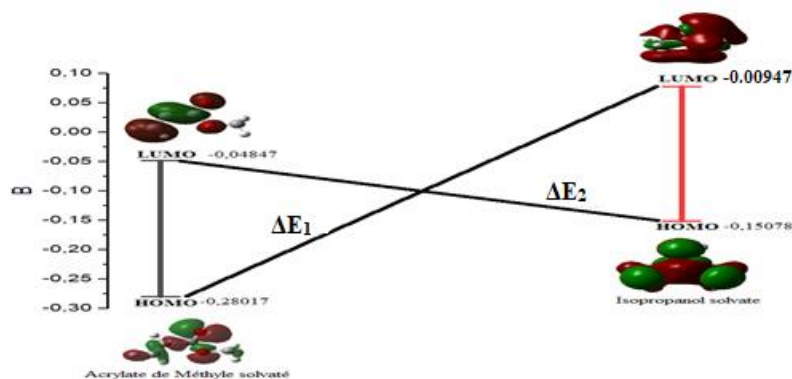


Figure III.7: Energies des OF et les interactions favorables en phase aqueuse.

D'après la représentation des OF des composés on observe que :

L'isopropanol possède une valeur d'énergie de sa HOMO très élevée ce qui signifie que cette molécule a la capacité de donner facilement des électrons, par contre l'acrylate de méthyle possède une valeur d'énergie de sa LUMO très basse ce qui signifie que ce dernier a une tendance d'accepter et de stabiliser des électrons.

D'après les résultats, nous pouvons conclure que la réaction (ΔE_2) est très favorisée. Donc le transfert d'électrons s'effectue de l'isopropanol vers l'acrylate de Méthyle.

III.4.2.3. Les propriétés globales

Les résultats correspondants aux énergies HOMO et LUMO, le potentiel chimique, la dureté, l'indice d'électrophilie et l'indice de nucléophilie des deux réactifs dans les deux phases sont reportés dans les tableaux 6.III, 7.III

Tableau III.7: Propriétés globales d'Acrylate de Méthyle et le radical isopropanol en phase gazeuse

Composés	HOMO (eV)	LUMO (eV)	μ (eV)	η (eV)	ω (eV)	N (eV)
D'Acrylate de Méthyle gaz	-7,397	-1,230	-4,310	6.167	1.506	1.854
Isopropanol gaz	-4,025	-0.186	-2.105	3.839	0.577	3.864

Tableau III.8: Propriétés globales d'Acrylate de Méthyle et le radical isopropanol en phase aqueuse

Composés	HOMO (eV)	LUMO (eV)	μ (eV)	η (eV)	ω (eV)	N (eV)
D'Acrylate de Méthyle solvaté	-7,623	-1,318	-4,470	6.305	1.584	1.628
Isopropanol solvate	-4,102	-0.257	-2.179	3.845	0.617	3.787

Le potentiel chimique électronique de l'Isopropanol ($\mu = -2.105$ eV) est supérieur à celui d'Acrylate de Méthyle ($\mu = -4,310$ eV) ; ce qui implique que le transfert d'électrons aura lieu d'isopropanol vers D'Acrylate de Méthyle.

La dureté globale montre que la structure la plus stable est la structure avec l'écart d'énergie HOMO-LUMO le plus grand [9,10], Alors la molécule, la plus stable c'est l'Acrylate de Méthyle gaz ($\eta = 6.167$ eV) et le moins stable c'est isopropanol ($\eta = 3.839$ eV).

L'acrylate de Méthyle possède une grande valeur d'électrophilicité, ce qui le rend un électrophile (électro-accepteur) alors que le radical est un nucléophile (électro-donneur) cela indique que la réaction entre les deux molécules est très favorisée.

La solvation augmente la différence énergétique entre HOMO et LUMO ou d'un autre sens la dureté, ce dernier décrit bien la réactivité chimique des molécules. L'augmentation de cet écart indique que ces molécules sont relativement plus stables et moins polarisables à l'état solvaté.

III.4.2.4. Indices de réactivité locaux :

Pour prédire et rationaliser la régiosélectivité possible de la réaction d'addition du **RL**Isopropanol sur l'Acrylate de Méthyle nous avons calculés les fonctions de Parr. Les fonctions de Parr ρ_k° , ρ_k^+ , ρ_k^- , l'électrophilicité locale ω_k et la nucléophilie locale N_k des deux réactifs sont calculées aux niveaux B3LYP/6-31G* et rassemblées dans le tableau **Tableau III.9**

Tableau III.9: Fonctions de Parr, l'électrophilicité locale et nucléophilie locale des réactifs calculées au niveau B3LYP/6-31G* en phase gazeuse

Composés	Atomes	P_k^+	P_k	ω_k	N_k
Acrylate de Méthyle	C1	0.56	0.17	0.8433	0.315
	C4	0,08	0,21	0.120	0.389
Isopropanol	C1		P_k^{\bullet}	ω_k^{\bullet}	N_k^{\bullet}
			0.86	0.496	3.323

D'après les résultats **Tableau III.9**, On remarque que il existe deux attaque l'interaction électrophile-nucléophile. La première attaque c'est entre le C1 d'Acrylate de Méthyle et le C1 du radical Isopropanol, ce qui implique que la formation du produit 1 (Majoritaire) est plus favorisée. La deuxième attaque est entre le C4 d'Acrylate de Méthyle et le C1 du radical Isopropanol. Ce qui implique que la formation du produit 2.

III.4.2.5. Les paramètres thermodynamiques

Nous avons étudié de point de vue thermodynamique la possibilité de réaction entre l'acrylate de Méthyle et le radical isopropanol, 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 dans les deux phases.

Les grandeurs thermodynamiques des réactifs et des produits sont résumées dans les **Tableaux III-10 et III-11**.

Tableau III-10 : Les valeurs des grandeurs thermodynamiques des réactifs et des produits

Composés	H(u.a)	G(u.a)	E(u.a)	ΔG_r (Kcal)/ mol
Réactif 1((isopropanol)	-193.596769	-193.631772	-193.603390	/
Réactif 2(Acrylate de Méthyle)	-306.363196	-306.401280	-306.370785	/
Produit 1 (maj)	-500.641516	-500.692977	-500.654626	-414.10
Produit 2 (min)	-499.972248	-500.024602	-499.985803	5.30

Tableau III-11 : Les valeurs des grandeurs thermodynamiques des réactifs et des Produits en phase aqueuse.

Composés	H(u.a)	G(u.a)	E(u.a)	ΔG_r (Kcal)/mol
Réactif 1(isopropanol)	-193.601453	-193.636454	-193.608075	/
Réactif 2(Acrylate de Méthyle)	-306.368849	-306.407002	-306.376455	/
Produit 1 (maj)	-500.641516	-500.692977	-500.654626	-407.57
Produit 2 (min)	-499.981484	-500.033891	-499.995070	6.00

Dans les deux cas (état gazeux et solvate) ; Nous avons trouvé les valeurs de ΔG_r positives pour la formation de produit 2 et négatives ($\Delta G_r < 0$) pour la formation de produit 1, Ce qui montre bien que la formation de produit 2 est défavorisée thermodynamiquement. Par contre la formation de produit 1 est possible et favorisée thermodynamiquement.

Les valeurs de ΔG_r calculées dans l'état aqueuse (produit 1) sont moins que les valeurs de ΔG_r calculées dans l'état gazeuse.

D'après les valeurs des énergies résumées dans les tableaux précédents, on peut conclure que le produit 1 (majoritaire) est plus stable que le produit 2.

References:

- [1] K. Fukui, T. Yonezawa, H.J. Nagata, *Chem phys*, 22, 1433, (1954).
- [2] R. G. Pearson, *Chemical Hardness : Application from molecules to solids*, Wiley, New York (1997).
- [3] R.G. Parr, W. Yang, *Density functional Theory of Atoms and molecules*, Oxford University Press, New York, Clarendon ,(1989).
- [4] DOMINGO, Luis R. et PÉREZ, Patricia. Global and local reactivity indices for electrophilic/nucleophilic free radicals. *Organic & biomolecular chemistry*, 2013, vol. 11, no 26, p. 4350-4358.
- [5] Robb, M. A. *New Chemistry with Gaussian 16 & GaussView 6*.
- [6] A.D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652, (1993).
- [7] 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).
- [8] Vreven, T., Mennucci, B., da Silva, C. O., Morokuma, K., & Tomasi, J. (2001). The ONIOM-PCM method: Combining the hybrid molecular orbital method and the polarizable continuum model for solvation. Application to the geometry and properties of a merocyanine in solution. *The Journal of chemical physics*, 115(1), 62-72.
- [9] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* 64, 561, (1987).
- [10] J. K. Burdett, B. K. Coddens, et G. V. Kulkarni, *Inorg. Chem.* 27, 3259, (1988).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans le présent travail, une étude théorique d'un mécanisme réactionnel d'addition d'un radical libre (isopropanol) sur un alcène (l'acrylate de Méthyle) a été réalisée au niveau de calculs B3LYP/6-31G* dans les deux phases gazeux et solvant.

Premièrement, la prédiction du caractère électrophile nucléophile dans les deux phases montre que la radicale libre (isopropanol) réagit comme un nucléophile et l'alcène (l'acrylate de Méthyle) réagit comme un électrophile.

Deuxièmement, Pour prédire la régiosélectivité possible de la réaction d'addition du **RL** (Isopropanol) sur (l'Acrylate de Méthyle) nous avons calculés les fonctions de Parr. l'analyse des fonctions de Parr montre que deux produits sont possibles selon l'interaction électrophile-nucléophile.

La première attaque c'est entre le carbone centré du radical isopropanol et le C1 d'Acrylate de Méthyle ce qui conduit à la formation du produit 1 Majoritaire est favorisée. La deuxième attaque est entre le carbone centré du radical isopropanol et C2 d'Acrylate de Méthyle. Ce qui conduit à la formation du produit 2.

Une étude thermodynamique des deux réactions possibles a été réalisée dans les conditions standard de température et de pression ($T = 298,15 \text{ K}$; $P = 1 \text{ atm}$) ou les paramètres thermodynamiques sont calculés dans les deux phases.

Dans les deux phases gazeux et solvate ; Nous avons trouvé les valeurs de ΔG_r positives pour la formation de produit 2 et négatives ($\Delta G_r < 0$) pour la formation de produit 1, Ce qui montre bien que la formation de produit 2 est défavorisée thermodynamiquement. Par contre la formation de produit 1 est possible et favorisée thermodynamiquement.

Les valeurs de ΔG_r calculées dans l'état aqueux (produit 1) sont moins que les valeurs de ΔG_r calculées dans l'état gazeux.

D'après les valeurs des énergies résumées dans les tableaux précédents, on peut conclure que le produit 1 (majoritaire) est plus stable que le

Résumé :

Dans ce travail, une étude théorique de mécanisme réactionnel d'une réaction d'addition du radical libre (isopropanol) sur l'alcène (l'acrylate de Méthyle) a été réalisée. Des descripteurs globaux et locaux de réactivité chimique basée sur la théorie fonctionnelle de densité (DFT) tels que le potentiel chimique, la dureté chimique, la nucléophilicité, l'électrophilicité...etc. ont été utilisée analysées dans les deux phases gazeux et solvant.

Une étude thermodynamique a été réalisée ou les paramètres thermodynamique ont été calculés et le produit stable et majoritaire a été déterminé.

Les calculs ont été effectués au niveau B3LYP/6-31G* en utilisant le programme Gaussian16.

Les résultats obtenus dans ce travail sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Mots-Clés : radicale libre (isopropanol), alcène (l'acrylate de Méthyle), fonction de Parr, mécanisme réactionnelle, DFT, descripteurs locaux et globaux.

Abstract :

In this work, a theoretical study of the reaction mechanism of an addition reaction of the free radical (isopropanol) on the alkene (methyl acrylate) was carried out Global and local descriptors of chemical reactivity based on density functional theory (DFT) such as chemical potential, chemical hardness, nucleophilicity, electrophilicity... etc. they were used and analyzed in both gas and solvent phases. A thermodynamic study was carried out or the thermodynamic parameters were calculated and the stable and predominant product was determined.

Keywords: free radical (isopropanol), alkene (methyl acrylate), Parr function, reaction mechanism, DFT, local and global descriptors.

ملخص:

تم في هذا العمل إجراء دراسة نظرية لآلية تفاعل إضافة الجذور الحرة (الأيزوبروبانول) على الألكين (ميثيل أكريلات) تمت بواسطة الواصفات العالمية والمحلية للتفاعل الكيميائي على أساس نظرية الكثافة الوظيفية باستخدام الجهد الكيميائي، والصلابة الكيميائية، و الألفة النووية، والكهرباء ... إلخ، وتحليلها في كل من مرحلتي الغاز والمذيبات. تم إجراء دراسة الديناميكا الحرارية أو حساب المعلمات الديناميكية الحرارية وتحديد المنتج المستقر والسائد.

الكلمات المفتاحية: الجذور الحرة (الأيزوبروبانول)، الألكين (ميثيل أكريلات)، نظرية الكثافة الوظيفية.