

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Dr. Tahar Moulay de Saïda
Faculté des Sciences
Département de chimie



Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de

Master (LMD)

Spécialité : CHIMIE COMPUTATIONNELLE

Intitulé :

**Etude théorique de quelques
réactions inter-intramoléculaire de
Diels-Alder : Aspects mécanistique et
stéréochimique**

Présenté par :

**OUYAHIA Hanane
MORTADA Zahira**

Devant le jury composé de :

N.DOUMI
P.A.RAHMOUNI
S.MILOUDI
Dr.A.MOSTFAI

MAA
PROFESSEUR
MAA
MCA

Université de Saida
Université de Saida
Université de Saida
Université de Saida

Président
Examinateur
Examinatrice
Encadreure

Soutenu le 30/06/2015

Promotion 2014-2015

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de modélisation et de méthodes de calculs, à l'université de Saïda. Nous tenons à remercier Mr Le Professeur RAHMOUNI Ali, Directeur du laboratoire et chef du domaine de Science de la matière.

Nous remercions très vivement notre encadreur, docteur MOSTEFAI Asmâa, maitre de conférences, à l'université de Saïda, pour son aide et son suivi tout au long de la réalisation de ce travail.

Nous remercions vivement Mr Doumi Nourreddine, Maitre assistant A, à l'université de Saïda, d'accepter de faire partie du jury en qualité de président.

Qu'il nous soit permis de remercier chaleureusement Monsieur Rahmouni Ali, Professeur à l'université de Saïda, et Mme MILOUDI Safia, Maitre assistant A, à l'université de Saïda, d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Nous remercions tous les enseignants assurant l'enseignement de Master de la spécialité Chimie computationnelle, qui ont contribué efficacement à notre formation.

Nous n'oublions pas mes amies et collègues, qui ont toujours été présents.

Dédicace

Je dédie ce travail :

- ✓ *A mes très chers parents pour leurs sacrifices (Madjid et Torkia).*
- ✓ *A mon fiancé(Brahim).*
- ✓ *A mes sœurs (Anissa, Linda, Tassaadit, Zohra, Keltoum) .et leurs enfants(Feriel, Amina, Imad, Aniss ,Islam ,Abd el Rahim, Amir, Milissa) .*
- ✓ *A mes frères (Mezienne, Mehdi).*
- ✓ *A mon binôme(Zahira).*
- ✓ *A mes collègues (Ahmed, Hadj)*
- ✓ *A toute ma famille.*

- ✓ *A tous ceux, qui de près ou de loin m'ont aidé à mener à bon terme la réalisation de ce travail.*

OUYAHIA Hanane

Dédicace

Je dédie ce travail :

- ✓ *A mes très chers parents pour leurs sacrifices
(Habib et Mobarka).*
- ✓ *A mes grands-parents.*
- ✓ *A ma sœur (Rabha) et la petite (Lodjaine).*
- ✓ *A mes frères (Mohamed, Bilale, Djilali).*
- ✓ *A mes tantes (Fatima, Khiera, Soltana).*
- ✓ *A mon binôme (Hanane).*
- ✓ *A mes très chère amies
(Hadjer, Fatima, Nawel, Zohra, Zineb, Asma).*
- ✓ *A madame (B. Khiera).*
- ✓ *A mes collègues (Ahmed, Hadj)*
- ✓ *A toute ma famille.*

- ✓ *A tous ceux, qui de près ou de loin m'ont
aidé à mener à bon terme la réalisation de ce
travail.*

MORTADA Zahira

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Abréviation

Introduction Générale

Chapitre I : les réactions de cycloaddition de Diels-Alder

I.1 Introduction.....	2
I.2 Définition de cycloaddition.....	2
I.2.1 Les réactions de cycloadditions Diels-Alder	3
I.2.2 Les réactifs de la réaction de Diels-Alder	3
I.3 Mécanisme réactionnel de la réaction de Diels-Alder.....	6
I.4 La réactivité de la réaction de Diels-Alder.....	7
I.5 Réactions de cycloaddition intermoléculaires	9
I.6 Réaction de Diels-Alder intramoléculaire.....	10
I.7 La régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder.....	12
I.8 stéréosélectivité de la réaction de Diels-Alder.....	13

Référence bibliographie

Chapitre II : Méthode de chimie quantique

Introduction.....	18
II.1 Equation de Schrödinger	18
II.2 L'approximation Born-Oppenheimer.....	19
II.3 L'approximation d'Orbitales Moléculaires et déterminant de Slater.....	20
II.4 Méthode Hartree-Fock-Roothaan.....	21
II.4.1 Les équations de Roothaan.....	22
II.4.2 Principe variationnel.....	22
II.5 Méthodes Post-SCF.....	24
II.5.1 Méthode de Moller-Plesset d'ordre 2 (MP2).....	25
II.6 La théorie de la fonctionnelle de densité.....	26
II.6.1 L'énergie, fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité.....	26
II.6.2 Méthode de Kohn-Sham.....	27
II.6.3 L'approximation de la densité locale.....	29

II.6.4 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :	29
II.6.5 Fonctionnelle hybride B3LYP	30
II.7 Bases d'orbitales atomiques	30
II.8 Approches théoriques de la réactivité chimique	33
II.8.1. Introduction	33
II.8.2 La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO)	34
II.8.3 Théorie de l'état de transition	36
Référence bibliographie	

Chapitre III: Résultat et Discussion

III-1 Introduction	41
III-2 Détails des calculs	41
III-3 Applications	41
III-3-1 Réaction de Diels Alder prototype entre le butadiène et l'éthylène	42
III-3-2 Détermination du chemin réactionnel (IRC)	43
III-3-3 Profil énergétique	43
III-4 Application I : les réactions de Diels Alder intermoléculaires	44
III-4-1-1 Réaction 1 : réaction entre le butadiène et 1,2-diacétate méthyle éthylène	45
III-4-1-2 Paramètres géométriques optimisées aux niveaux HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) des réactifs	47
III-4-1-3 Calcul des Gap HOMO/LUMO	48
III-4-1-5 Localisation des états de transition	47
III-4-1-6 Calcul des énergies d'activation	49
III-4-1-7 Détermination du chemin réactionnel (IRC)	49
III-4-1-8 Profil énergétique	50
III-5 Réaction II : réaction entre le penta-1,3-diène et l'acroléine	51
III-5-1-Paramètres géométriques optimisées aux niveaux HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) des réactifs	52
III-5-2 Calcul des Gap HOMO LUMO	53
III-5-3 Energies des réactifs, état de transition et produit	53
III-5-4 Localisation des états de transition	54
III-5-5 Calcul des énergies d'activation	55
III-5-6 Détermination du chemin réactionnel (IRC)	55
III-5-7 Profils énergétiques	56

III-6 Réaction III : réaction entre le furane et l'acide maléique	56
III-6-1 Paramètres géométriques optimisées aux niveaux HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) des réactifs	58
III-6-2 Calcul des Gap HOMO/LUMO.....	59
III-6-3 Energies des réactifs, état de transition et produit.....	60
III-6-4 Localisation des états de transition.....	60
III-6-5 Calcul des énergies d'activation.....	61
III-6-6 Détermination du chemin réactionnel (IRC).....	61
III-6-7 Profils énergétiques.....	63
III-7 Réaction 4 : réaction de Diels-Alder d'obtention l'obtention de Taxol...64	
III-7-1 Paramètres géométriques optimisées aux niveaux HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) des réactifs.....	65
III-7-2 Calcul des Gap HOMO/LUMO.....	67
III-7-3 Energies des réactifs, état de transition et produit.....	68
III-7-4 Localisation des états de transition.....	68
III-7-5 Calcul des énergies d'activation.....	68
III-7-6 Détermination du chemin réactionnel (IRC).....	69
III-7-7 profil énergétique.....	69
III-8 Discussions des résultats.....	70
1-Paramètres géométriques optimisées aux niveaux HF /6-31G et B3LYP/ 6-31+G(d).....	70
2- Calcul du Gap HOMO/LUMO	70
3- Energie des réactifs, état de transition et produit.....	70
4- Localisation des états de transition	71
5-Calcul des énergies d'activation	71
III-9 Application II : Etude théorique de la réaction de cycloaddition intramoléculaire Diels Alder	72
III-9 Réaction #1 : Réaction IMDA avec (R1= C2H5 et R =H).....	73
III-9-1 Energies des réactifs, état de transition et produit.....	74
III-9-2 Profils énergétiques.....	74
III-9-3 Géométrie du Réactif.....	75
III-9-4 Localisation des états de transition	76
III-9-5 Paramètres géométriques des états de transition.....	76

III-9-6 Calcul des énergies d'activation	77
III-9-7 Détermination du chemin réactionnel (IRC).....	77
III-9-8 profil énergétique.....	78
III-9-9-Comparaison entre les deux états de transition	78
III-10 Réaction #2 : Réaction IMDA avec (R1= C6H5 et R =Me).....	79
III-10-1 Energies des réactifs, état de transition et produit.....	80
III-10-2 Profils énergétiques.....	81
III-10-3 Géométrie du composé 2.....	81
III-10-4 Localisation des états de transition	82
III-10-5 Paramètres géométriques des états de transition.....	83
III-10-6 Calcul des énergies d'activation.....	84
III-10-7 Détermination du chemin réactionnel (IRC).....	84
III-10-8 profile énergétique.....	85
III-10-9-Comparaison entre les deux états de transition.....	85
III-11 Réaction #3 : Réaction IMDA avec (R1= C6H5 et R2 = C2 H5).....	86
III-11-1 Energies des réactifs, état de transition et produit.....	86
III-11-2 Profils énergétiques.....	87
III-11-3 Géométrie du Réactif	88
III-11-4 Localisation des états de transition.....	88
III-11-5 Paramètres géométriques des états de transition.....	89
III-11-6 Calcul des énergies d'activation	89
III-11-7 Détermination du chemin réactionnel (IRC).....	89
III-11-8 Le profile énergétique	90
III-11-9-Comparaison entre les deux états de transition	91
III-12 Réaction #4 : Réaction IMDA avec (R1= C6H5 et R2 =C6H5).....	91
III-12-1 Energies des réactifs, état de transition et produit.....	91
III-12-2 Profils énergétiques.....	92
III-12-3 Géométrie du composé 4.....	92
III-12-4 Localisation des états de transition.....	93
III-12-5 Paramètres géométriques des états de transition.....	94
III-12-6 Calcul des énergies d'activation.....	94
III-12-7 Détermination du chemin réactionnel (IRC).....	94
III-12-8 Le profile énergétique.....	95
III-12-9-Comparaison entre les deux états de transition	96

III-13 Discussions des résultats.....	96
1-Les paramètres géométriques optimisés des états de transition.....	96
2-Calcul des énergies d'activation.....	97
III-14 Comparaison entre les réactions intramoléculaire étudiées.....	98
III-8-Conclusion.....	100

Référence bibliographie

Conclusion Générale

Liste des figures

	Titre	Page
I-1	Effet de la nature de substituants sur le rendement de la réaction de diels- Alder	3
I-2	Les différentes catégories de diènes.	4
I-3	Exemples de diènes n'ayant aucune réactivité vis-à-vis de la réaction de Diels-Alder.	4
I-4	Structures chimiques de la (FAM) et (FGE)	5
I-5	Effet du substituant, portés par le philodène sur la DA	6
I-6	le mécanisme réactionnel	6
I-7	les deux mécanismes réactionnels (biradical , zwitterion)	7
I-8	Réactions de DA et de rétro-DA entre un diène (le furanne) et un diénophile (La maléimide).	7
I-9	Les différents arrangements possibles des orbitales moléculaires du diène et du diénophile.	8
I-10	Influence du substituant sur les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires.	8
I-11	Fragments D et Dp liés par la chaîne d'union.	10
I-12	l'obtention des dihydrofuro[2,3- <i>b</i>]pyridines	11
I-13	réaction de cycloaddition de type [4+2] aux dérivés dihydrofuro [2,3- <i>b</i>]pyridiniques	12
I-14	Exemple d'une réaction Diels-Alder régiosélectivité	13
I-15	la stéréochimie des substituants du diène et du diénophile	14
I-16	les deux conformères (endo, exo)	14
I-17	Réaction de cycloaddition Diels-Alder à partir du furanne et de l'anhydride maléique à différentes températures	15
II-1	Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières.	35
II-2	Les différentes interactions entre les OMs.	36
III-1	Réaction de Diels-Alder prototype	42
III-2	L'IRC globale de la réaction de Diels-Alder prototype.	43
III-3	le profil énergétique de la réaction Diels-Alder prototype.	43

III-4	Les réactions de Diels Alder intermoléculaires étudiées.	44
III-5	réaction entre le butadiène et 1,2-diacétate méthyle éthylène (cis)	45
III-6	Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R1), b) réactif (R2),c) état de transition (TS) d) produit (P).	45
III-7	réaction entre le butadiène et 1,2-diacétate méthyle éthylène (trans)	46
III-8	Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R1), b) réactif (R2),c) état de transition (TS) d) produit (P).	46
III-9	Géométrie optimisé de la l'état de transition (réaction1-(cis))	50
III-10	Géométrie optimisé de la l'état de transition (réaction1-(trans))	50
III-11	présente l'IRC globale de cis de la 1 ^{ère} réaction (cis)	51
III-12	présente l'IRC globale de cis de la 1 ^{ère} réaction (trans)	52
III-13	profils énergétiques de la réaction1.	52
III-14	réaction entre le penta-1,3-diène et l'acroléine	53
III-15	Géométries optimisées au niveau B3LYP/6-31+G(d) des : a) réactif (R ₁), b) réactif (R ₂), c) état de transition meta (TS1), d) état de transition ortho (TS2),e) produit (P ₁), f) produit (P ₂).	53
III-16	localisation d'état de transition ortho.	56
III-17	localisation d'état de transition meta.	56
III-18	IRC global de la réaction 2	57
III-19	le profil énergétique de la réaction 2	58
III-20	réaction entre le furane et l'acide maléique	58
III-21	Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R1), b) réactif (R2),c) état de transition (TS) d) produit (P).	59
III-22	Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R1), b) réactif (R2),c) état de transition (TS) d) produit (P).	59
III-23	localisation de l'état de transition (réaction 3 (exo))	61
III-24	localisation de l'état de transition (réaction 3 (endo))	62
III-25	IRC de la réaction 3(exo).	63

III-26	IRC de la réaction 3(endo).	63
III-27	le profil énergétique de la réaction 3.	64
III-28	réaction de Diels-Alder d'obtention l'obtention de Taxol.	64
III-29	Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R1), b) réactif (R2),c) état de transition (TS) d) produit (P).	65
III-30	Localisation des états de transition de la réaction 4.	67
III-31	présente l'IRC globale de la réaction #4.	68
III-32	le profil énergétique de 4 ^{ème} réaction.	69
III-33	les réactions intramoléculaires étudiées.	72
III-34	Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R), b) états de transition (TS1) endo, c) produit (p) endo.	73
III-35	Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R), b) états de transition (TS) exo, c) produit (p) exo.	73
III-36	le profil énergétique de la 1 ^{ère} réaction	74
III-37	Géométrie du Réactif optimisé.	75
III-38	Structures des états de transitions TS1 (endo) et TS1 (exo) Les distances sont données en Å.	76
III-39	IRC de la réaction 4(endo).	77
III-40	IRC de la réaction 4(exo).	78
III-41	Schéma du profil énergétique de Réaction #1 : Réaction IMDA avec (R1= C ₂ H ₅ et R = H)	78
III-42	Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R), b) état de transition (TS) endo, c), d) produit (P) endo.	79
III-43	Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R), b) état de transition (TS) exo, c), d) produit (P) exo.	80
III-44	Profils énergétiques de la réaction 2.	81
III-45	La géométrie d'équilibre du composé 2.	82
III-46	Structures des états de transitions TS1 (endo) et TS1 (exo) Les distances sont données en Å.	82
III-47	IRC de la réaction 2(endo).	83
III-48	IRC de la réaction 2(exo).	84

III-49	Schéma du profile énergétique de Réaction #2 : Réaction IMDA, Avec (R1= C ₆ H ₅ et R = Me).	84
III-50	Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R), b) états de transition (TS) endo, c) produit (p) endo.	85
III-51	Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R)exo, b) états de transition (TS1) exo, c) produit (p) exo.	86
III-52	Profils énergétiques de la 3 ^{ème} réaction.	87
III-53	Géométrie du Réactif de la 3 ^{ème} réaction	88
III-54	Structures des états de transitions TS1 (endo) et TS1 (exo) Les distances sont données en Å.	88
III-55	IRC de la 3 ^{ème} réaction (endo).	89
III-56	IRC de la 3 ^{ème} réaction (exo)	89
III-57	Schéma du profile énergétique de Réaction #3 : Réaction IMDA, avec (R1=C ₆ H ₅ et R= COOC ₂ H ₅)	90
III-58	Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R), b) états de transition (TS) endo, c) produit (p) endo.	91
III-59	Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R)exo, b) états de transition (TS1) exo, c) produit (p) exo	91
III-60	Le profil énergétique de la 4 ^{ème} réaction.	93
III-61	La géométrie d'équilibre de composé 4.	93
III-62	Structures des états de transitions TS1 (endo) et TS1 (exo) Les distances sont données en Å.	93
III-63	IRC de la 4 ^{ème} réaction (endo).	94
III-64	IRC de la 4 ^{ème} réaction (exo).	95
III-65	Schéma du profile énergétique de Réaction #4 : Réaction IMDA, Avec (R1= C ₆ H ₅ et R = C ₆ H ₅)	95

Liste des tableaux

	Titre	Page
III-1	Les géométries optimisées au niveau HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) des réactifs, états de transition et de produit ainsi que leurs énergies (exprimées en Hartree).	42
III-2	Les paramètres géométriques (cis) 1 ^{er} réaction.	47
III-3	Les paramètres géométriques (trans) 1 ^{er} réaction.	48
III-4	Les différences d'énergies entre les combinaisons possibles HOMO/LUMO du diène et du diénophile.	49
III-5	L'énergie des réactifs, produits, état de transitions, et les fréquences de vibration des états de transitions.	49
III-6	Les énergies des états de transition (E), énergies d'activation (E _a), énergies de produits et écart énergétique entre réactifs et produits.	51
III-7	Les paramètres géométriques optimisées aux niveaux HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) des réactifs.	54
III-8	Différence d'énergies entre les combinaisons possibles HOMO/LUMO des hétérodiènes et l'hétérodiénophile (les valeurs en ua).	55
III-9	Energie des réactifs, produits, état de transitions, et les fréquences de vibration des états de transition.	55
III-10	Energies des états de transition (E) et des énergies d'activation (E _a)	57
III-11	Les paramètres géométriques de la 3 ^{ème} réaction.	60
III-12	Les différences d'énergies (en ua) entre les combinaisons possibles HOMO/LUMO du diène et du diénophile.	61

III-13	L'énergie des réactifs, produits, état de transitions, et les fréquences de vibration des états de transition.	61
III-14	Energies des états de transition (E) et des énergies d'activation (Ea)	62
III-15	Les paramètres géométriques de 4 ^{ème} réaction.	65
III-16	Les différences d'énergies entre les combinaisons possibles HOMO/LUMO du diène et du diénophile.	67
III-17	Les énergies des réactifs, état de transition et de produits optimisées au niveau HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) ainsi que les fréquences de vibration des états de transitions.	67
III-18	Energies des états de transition (E) et des énergies d'activation (Ea)	68
III-19	Les énergies des réactifs, état de transition et de produits optimisées au niveau HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) ainsi que les fréquences de vibration des états de transitions.	74
III-20	Les principaux paramètres géométriques optimisés au niveau B3LYP/6-31 + G (d) des deux états de transitions endo et exo.	76
III-21	Energies des états de transition (E) et des énergies d'activation (Ea) et énergies relatives.	77
III-22	La comparaison entre des deux états de transition TS1 (endo) et TS1 (exo).	79
III-23	Les géométries optimisées des réactifs, état de transition et de produits ainsi que leurs fréquence de vibration (énergies exprimées en Hartree).	80
III-24	Paramètres optimisés de TSS à B3LYP/6-31 + G (d) le niveau de la théorie.	83
III-25	Le calcul des énergies des états de transition (E) et des barrières d'activation (Ea)	83

III-26	La comparaison entre des deux états de transition TS1 (endo) et TS1 (exo).	85
III-27	Les énergies (exprimées en Hartree) de géométries optimisées au niveau HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) des réactifs, état de transition et de produits ainsi que les fréquences de vibration des états de transitions.	86
III-28	Les principaux paramètres géométriques optimisés au niveau B3LYP/6-31 + G (d) des deux états de transitions endo et exo.	88
III-29	Energies des états de transition (E) et des énergies d'activation (Ea) et énergies relatives	89
III-30	La comparaison entre des deux états de transition TS1 (endo) et TS1 (exo).	90
III-31	Les énergies de géométries optimisées au niveau HF/6-31G et B3LYP (6-31+G(d)) des réactifs, état de transition et de produits ainsi que leurs fréquence de vibration.	92
III-32	Les paramètres optimisés de TSS à B3LYP/6-31 + G (d) le niveau de la théorie.	94
III-33	Les résultats des énergies des états de transition (E) et des barrières d'activation (Ea) a été effectué au niveau B3LYP (6-31+G(d)) et HF (6-31G).	94
III-34	La comparaison entre des deux états de transition TS1 (endo) et TS2 (exo).	96
III-35	La comparaison entre les réactions (1,2) intramoléculaires DA étudiées.	98
III-36	La comparaison entre les réactions(3,4) intramoléculaires DA étudiées.	99

--	--	--

Les abréviations

ADF : Amsterdam Functional Theory

AL : Acide de Lewis.

B3LYP: Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr

CA : Cycloadduit

CGTO : fonction gaussienne contractée

CLOA : Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques.

CT : Transfert de charge.

DA : Diels-Alder.

DEI : Demande Electronique Inverse

DEN : Demande Electronique Normale

DFT: Density functional theory

E_e : l'énergie électronique

E_r : Energie relative

FMO : Frontier Molecular Orbital

GEA : Approximation de l'expansion du gradient

GGA : Approximation du Gradient Généralisé

GTOs : fonctions gaussiennes

HDA: Hétéro Diels-Alder

HF: Hartree Fock.

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

IMDA : Diels-Alder Intamoléculaire

k_B : la constante de Boltzmann

KS: Kohn-Sham

LDA: Local Density Approximation

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MP2 : Methode de Moller-Plesset d'ordre 2

MQ : Mécanique Quantique.

NBO : Natural Bond Orbitals

NPA : Natural Population Analysis

OA: Orbitale Atomique.

OM: Orbitale Moléculaire.

PGTOs : combinaison linéaire de gaussiennes primitives

RC: Reaction Coordinate

Rdt: Rendement

SCF: Self Consistent Field

STO : orbitales de type Slater

SV-DZ : Split Valence-Double Zeta

SV-TZ: Split Valence-Triple Zeta

SVWN: (Slater, Vosko ,Wilk , Nusair)

TS: Transition State.

ΔE_a : Energie d'activation.

$\Delta^\ddagger G^\circ$: l'enthalpie libre d'activation

$\Delta^\ddagger H^\circ$: l'enthalpie d'activation

$\Delta^\ddagger S^\circ$: l'entropie d'activation

Introduction général

Introduction générale

La chimie Computationnelle est la chimie assistée par ordinateur, c'est à dire le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur; ses applications peuvent être de différentes natures, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique.

L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Ainsi, la modélisation moléculaire peut nous permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale.

Les théories quantiques de la réactivité chimique permettent, actuellement, de justifier et prédire d'une façon rationnelle les régiosélectivités et stéréosélectivité expérimentales. On peut citer à titre d'exemple les travaux théoriques relatifs à la prédiction de la régiosélectivité et la stéréosélectivité dans les réactions de cycloaddition Diels-Alder.

La réaction de cycloaddition [4+2] est une des plus importantes manières de former un cycle à six-chainons par un processus avec économie d'atomes.

Dans notre travail, nous sommes intéressés à l'étude mécanistique de la réaction Diels-Alder dans ses variantes inter et intramoléculaire. Les systèmes choisis étant variés. Les différents aspects de la stéréo et régiosélectivités seront abordés. L'approche de la théorie de l'état de transition sera utilisée au moyen des niveaux de théorie HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d).

Ce mémoire comporte trois chapitres ; le premier chapitre est un rappel bibliographie sur les réactions cycloaddition de Diels-Alder. Les méthodes de calculs de la chimie quantique sont décrites dans le deuxième chapitre. Enfin le troisième chapitre concernera l'ensemble des résultats obtenus et les principales discussions. Finalement, une conclusion, dans laquelle nous soulignerons les principaux résultats obtenus et quelques perspectives seront proposés à la fin de ce manuscrit.

Chapitre 1

I.1 Introduction

L'hétérocycle constitue le squelette de base pour une grande variété de composés d'intérêt chimique, biologique, pharmacologique et industriel [1,2].

De ce fait, la chimie hétérocyclique est devenue le centre d'intérêt d'une grande communauté de chimistes expérimentateurs et théoriciens.

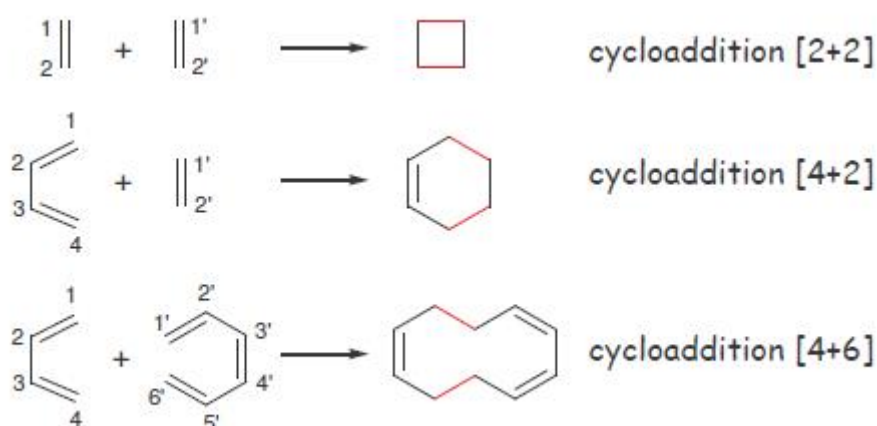
Les réactions de cycloaddition constituent l'une des méthodes les plus efficaces pour la synthèse des cycles et hétérocycles à partir de petits fragments [3-4].

I.2 Définition de cycloaddition

Soient deux partenaires p et q atomes de carbone respectivement. On appelle cycloaddition $[p+q]$, les réactions qui mettent en jeu les deux partenaires pour former un cycle, cette formation accompagnée de la disparition concomitante de deux doubles liaisons.

Parmi ces réactions, on peut distinguer, entre autres :

- Les réactions de cycloaddition [2+1]
- Les réactions de cycloaddition [2+2]
- Les réactions de cycloaddition [4+1]
- Les réactions de Diels-Alder ou cycloaddition [4+2]



Chapitre I : Les réactions de cycloaddition de Diels-Alder

Notre travail est basé sur les réactions de cycloadditions Diels-Alder, dans ce cas il faut faire un bref rappel sur les réactions de cycloaddition [4+2].

I.2.1 Les réactions de cycloadditions Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder [5] est une réaction de cycloaddition de type [4+2] entre un diène et un diénophile. L'efficacité d'une telle réaction dépend surtout de la nature des substituants présents sur le diène et sur le diénophile ; ainsi Alder a énoncé sa règle, selon laquelle la réaction est facilitée par l'emploi de diènes riches en électrons et de diénophiles appauvris en électrons.

Le rendement d'adduit de diels alder obtenu dans le cas de buta-1,3-diène et de l'éthène est faible (< 20 %) par rapport au 2,3-diméthylbuta-1,3-diène et du propenal, respectivement comme diène riche en électrons et diénophile pauvre en électrons, ce dernier permet d'obtenir un bon rendement de 90 % (voir la figure 2.1)

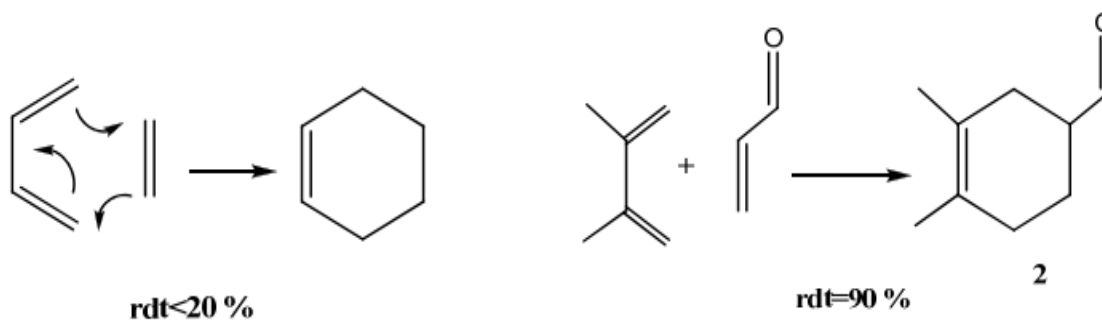


Figure I-1 : Effet de la nature de substituant sur le rendement de la réaction de diels-alder

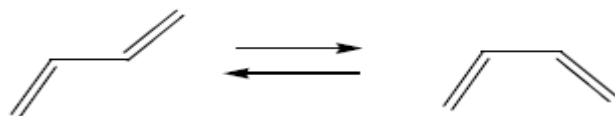
I.2.2 Les réactifs de la réaction de Diels-Alder

I.2.2.A Le diène

Le diène possède deux doubles liaisons conjuguées, c'est un système à quatre électrons. Il ne peut réagir qu'en conformation s-cis, c'est le cas entre autres des diènes cycliques. Cette dernière est essentielle pour obtenir un recouvrement des orbitales entre le diène et le diénophile. La plupart des diènes acycliques (ou à chaîne ouverte) se trouvent sous la forme s-trans, mais la barrière de conversion en s-cis est faible (de l'ordre de 5kcal/mol). Ainsi, les deux conformations s-cis et s-trans sont possibles.

Chapitre I : Les réactions de cyloaddition de Diels-Alder

Elles sont en équilibre:



Les diènes peuvent être classés en différentes catégories (voir figure 2) car la fonction peut se trouver sur une chaîne ouverte (1), à l'extérieur d'un cycle (2), à l'extérieur et l'intérieur du cycle (3), à l'intérieur du cycle (4) ou entre les deux cycles(5)

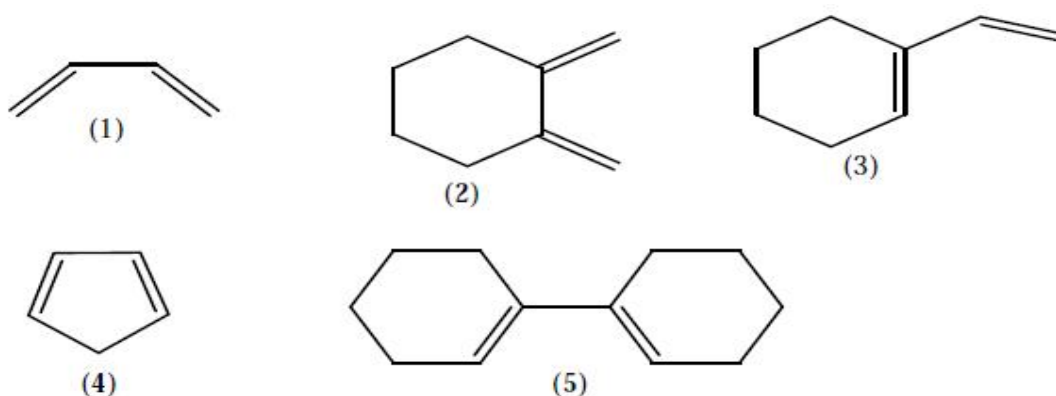


Figure I-2: Les différentes catégories de diènes.

Par contre, les exemples de diènes, représentés sur la figure 3, n'ont aucune réactivité vis-à-vis de la réaction de DA, en raison de leur conformation s-trans.

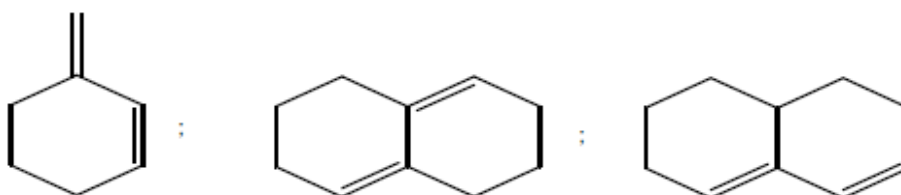


Figure I-3: Exemples de diènes n'ayant aucune réactivité vis-à-vis de la réaction de Diels-Alder.

La réaction de DA est influencée par la nature des substituants portés par le diène. Elle est plus rapide et donne un meilleur rendement dans le cas de substituants donateurs d'électrons (D) tels que -R (alkyles), -OR (éther), -SR (thioether), -NR₂(amines). D'autre part, l'encombrement stérique a tendance, pour les diènes à chaîne ouverte, à déplacer l'équilibre vers la conformation E de l'isomère.

Chapitre I : Les réactions de cyloaddition de Diels-Alder

Certains composés aromatiques comme les composés de type anthracène sont également très réactifs. Par contre, le benzène ne donne aucun résultat en présence de diénophile. Le naphthalène, lui, réagit mais à des températures élevées.

Le groupement furanne est la fonction diène la plus rencontrée parmi les précurseurs de la DA.

En effet, le noyau furanique présente une grande réactivité vis-à-vis de la réaction de DA (due à son caractère diénique fort). La plupart des adduits thermosensibles sont préparés à partir de structures de base : furfurylamine (FAM), furfuryl glycidyl ether (FGE), furfural (FAL) et 5-hydroxy furfural (HFAL). Les deux premiers sont représentés sur la figure 4.

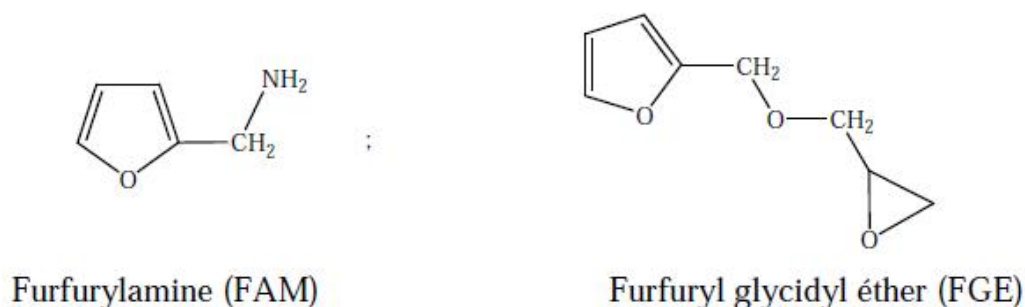


Figure I-4 : Structures chimiques de la (FAM) et (FGE)

I.2.2.B Le diénophile

Ce composé possède une liaison, qui se présente sous la forme soit d'une double liaison soit d'une triple liaison. Les allènes ($C=C=C$) sont également utilisés comme diénophiles.

Les diénophiles sont des hydrocarbures insaturés. Les substituants, portés par le diénophile, influencent sur la réactivité. La réaction est, par exemple, plus rapide dans le cas d'un substituant attracteur d'électrons tels que $-COR$ (un aldéhyde ou une cétone conjuguée), $-COOR$ (un acide ou un ester conjugué), ou $-CN$ (un nitrile conjugué) (voire la figure 5).

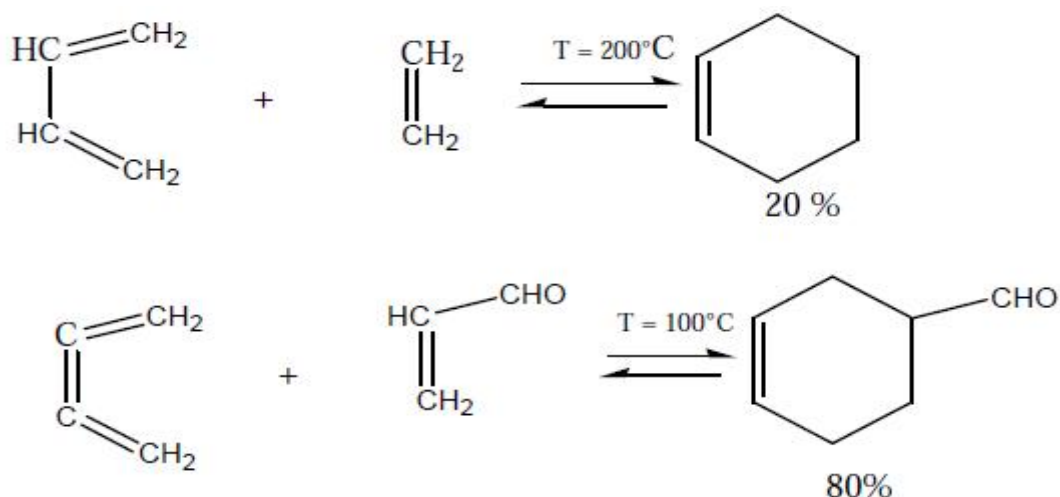


Figure I-5: Effet du substituant, portés par le philodène sur la DA [6].

Les diénophiles les plus utilisés sont l'anhydride maléique, les maléimides et les Quinones.

I.5 Mécanisme réactionnel de la réaction de Diels-Alder

Le mécanisme le plus souvent envisagé pour la réaction de DA est le mécanisme concerté [10-13]. La DA est sous contrôle orbitalaire, et non sous contrôle de charges [14].

Le mécanisme concerté est montré par la figure suivante :

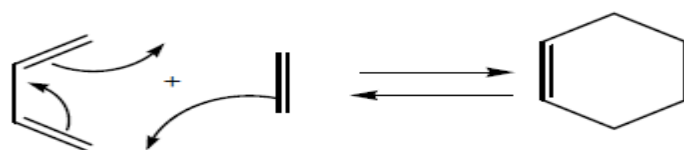
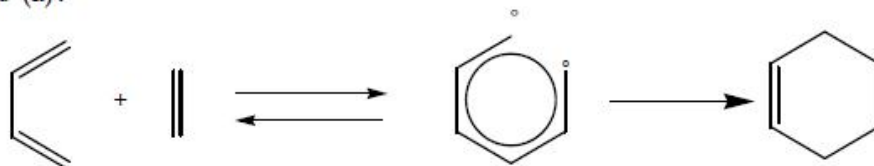


Figure I-6 : représente le mécanisme réactionnel

Il existe deux autres mécanismes, le (a) et le (b). Ces deux mécanismes se décomposent en deux étapes, avec la formation d'un intermédiaire qui peut être soit un biradical (mécanisme (a)), soit un zwitterion (mécanisme (b)) :

-Mécanisme (a):



- Mécanisme (b)

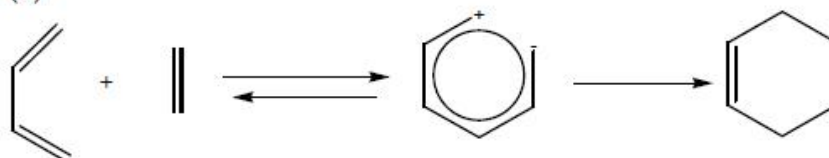


Figure I-7 : représente les deux mécanismes réactionnels (biradical , zwitterion)

En général, la formation des deux liaisons σ a lieu en même temps. C'est pour cette raison que le mécanisme concerté est le plus souvent envisagé. Cependant, le mécanisme en deux étapes ne peut être ignoré.

La figure (I-8) illustre le mécanisme impliqué dans la réaction de DA et rétro-DA, entre un furanne diène et une maléimide diénophile pour la synthèse d'un cyclo-adduit.

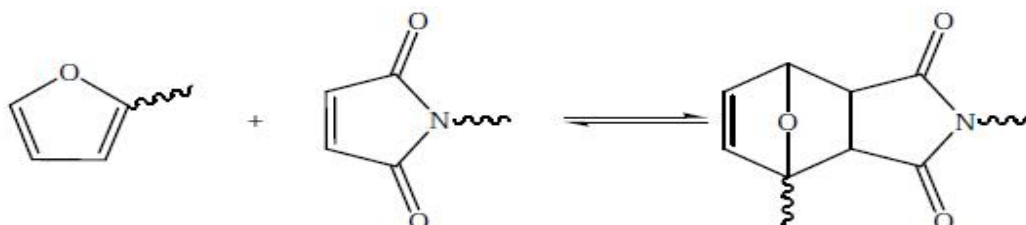


Figure I-8 : Réactions de DA et de rétro-DA entre un diène (le furanne) et un diénophile (La maléimide).

I.6 La réactivité de la réaction de Diels-Alder

La théorie FMO (orbitales moléculaires frontières) a l'intérêt d'expliquer la réaction et la sélectivité de la réaction. Elle peut être énoncée de la façon suivante :

- les réactions sont seulement permises si la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) d'un réactif et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) de l'autre réactif sont positionnées de manière à ce que les lobes de même signe se recouvrent [15].

Chapitre I : Les réactions de cyloaddition de Diels-Alder

- les réactions ont été classées en trois catégories (classe A, classe B, classe C) par Sustmann [16] en fonction des trois arrangements possibles des orbitales moléculaires (voire la figure I-9).

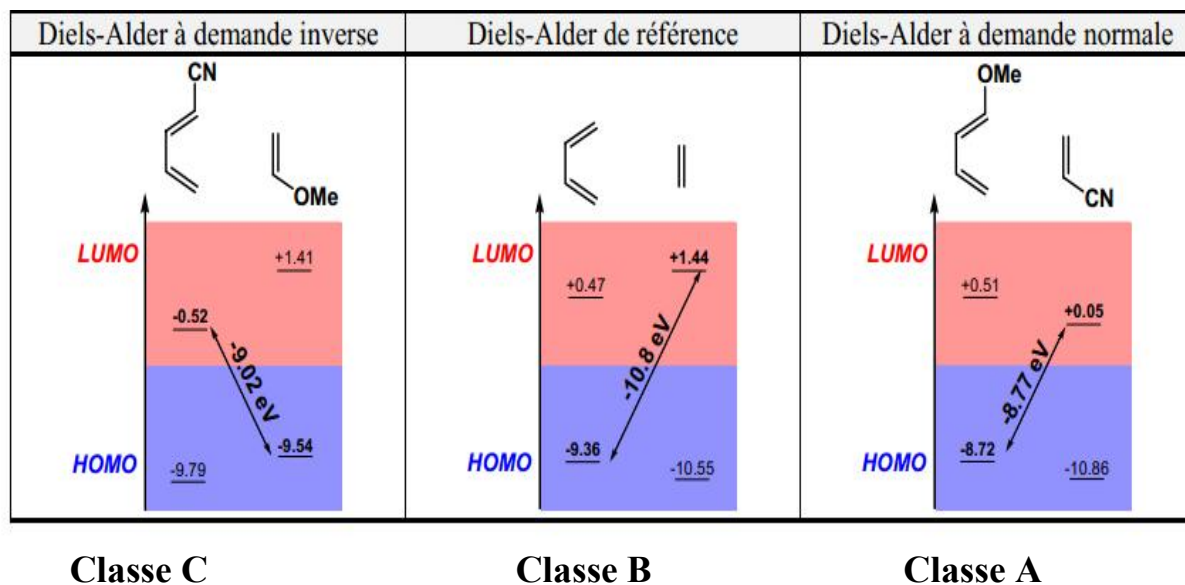


Figure I-9 : Les différents arrangements possibles des orbitales moléculaires du diène et du diéophile.

La réactivité dépend de la plus faible énergie de séparation entre les orbitales HOMO et LUMO. Les substituants ont une influence quant à l'abaissement de ces niveaux d'énergie (voir la Figure I-10).

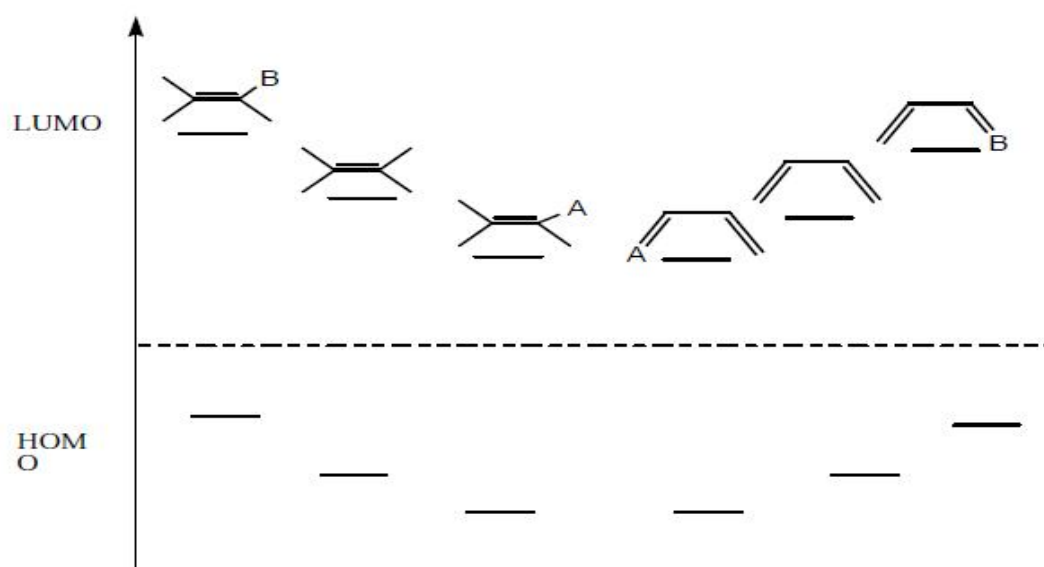


Figure I-10 : Influence du substituant sur les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires.

Chapitre I : Les réactions de cycloaddition de Diels-Alder

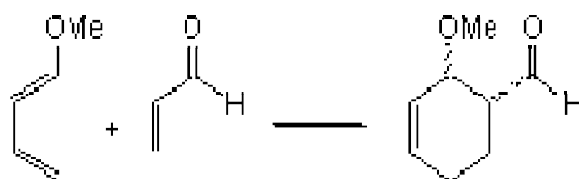
Classe A : C'est la réaction la plus rencontrée. Elle est appelée « demande normale en électrons » et a lieu entre l'HOMO du diène et la LUMO du diénophile. Les substituants donneurs d'électrons pour le diène et attracteurs pour le diénophile accélèrent la réaction. Une réaction à caractère électronique normale est réalisée entre un diène riche en électrons et un diénophile pauvre en électrons.

Classe B : La réaction est dite « neutre » si les deux types de combinaison sont possibles entre la LUMO et l'HOMO du diène et du diénophile.

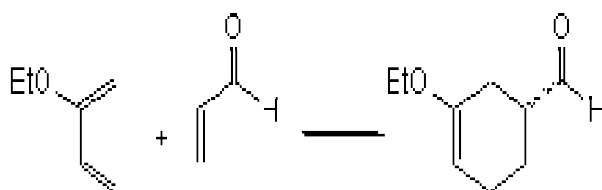
Classe C : La réaction est appelée « demande inverse en électrons » et a lieu entre la LUMO du diène et l'HOMO du diénophile. Les substituants électro attracteurs du diène et électro donneurs du diénophile accélèrent la réaction. Cette classe de réaction est réalisée entre un diène déficitaire en électrons et un diénophile riche en électrons.

I.3 Réactions de cycloaddition intermoléculaires

Une réaction intermoléculaire fait intervenir plusieurs molécules. Elle a lieu "entre" les molécules de diène et de diénophile .

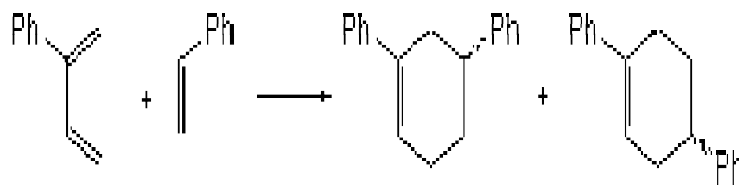


L'interaction est entre HOMO du diène et LUMO du diénophile. Le produit majoritaire est l'endo, car il y a des interactions secondaires dues à la présence de l'aldéhyde.



Chapitre I : Les réactions de cycloaddition de Diels-Alder

Dans ce cas, on obtient un mélange de racémiques, on ne peut pas déterminer la configuration absolue du centre asymétrique. Les deux types d'approches du diènophile (par le dessus, ou le dessous) sont possibles.



Dans ce cas, on obtient un mélange de deux composés, car la différence d'énergie entre HOMO du diène et LUMO du diènophile, est proche de celle entre LUMO du diène et HOMO du diènophile.

I.4 Réaction de cycloaddition intramoléculaire [4+2] :

Pour la réaction intramoléculaire, il n'y a qu'une molécule en jeu. La réaction a lieu à l'intérieur de la molécule.

A la fin des années 90, l'équipe de Liu s'est intéressée aux réactions de cycloadditions intramoléculaires [4+2] de nitriles avec des complexes tungstène-1,3-diènes substitués. Ils ont alors découvert que l'addition de différents aldéhydes, en présence du $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, sur des complexes tungstène-alcynols menait à des réactions de cycloalcénation intramoléculaires, produisant les tungstène-oxacarbeniums. Le traitement de ces derniers par des nitriles conduit via une réaction de cycloaddition de type [4+2] aux dérivés dihydrofuro [2,3-*b*]pyridiniques souhaités (voir la figure I-11) [7].

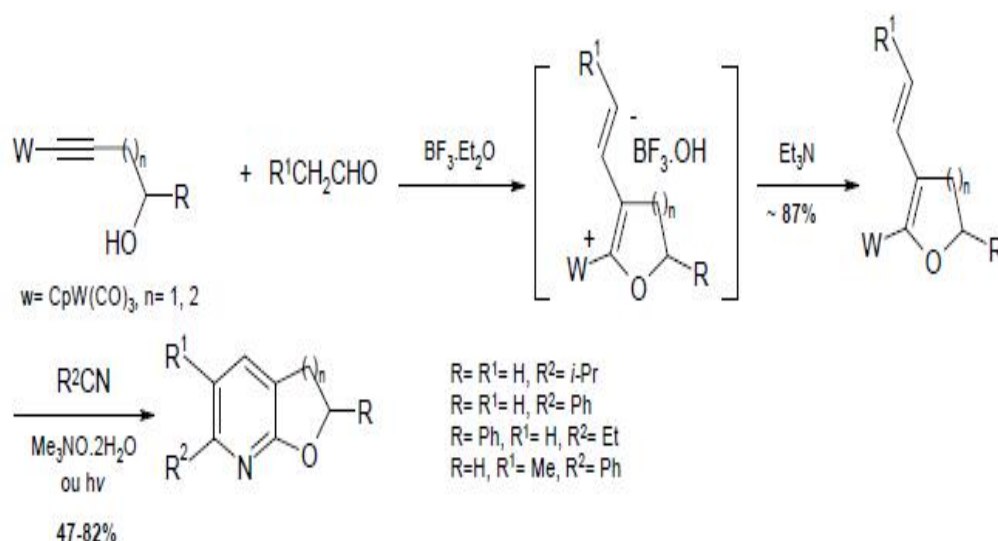


Figure I-11 : réaction de cycloaddition de type [4+2] aux dérivés dihydrofuro [2,3-*b*]pyridiniques

Cette méthode est efficace puisqu'elle permet d'accéder à des hétérocycles de tailles variées, mais se limite à des substituants de type alkyle ou phényle.

I.4.1 Réaction de Diels-Alder intramoléculaire

Une réaction de Diels Alder intramoléculaire est une réaction de Diels Alder dans laquelle le Diène « D » et le Diénophile « Dp » appartiennent à la même molécule. Puisqu'on a une seule molécule qui contient à la fois les deux fragments Diène D et Diénophile Dp, il est difficile de déterminer la réactivité (caractère électrophile et nucléophile) de chaque fragment. Ce problème peut résolu en utilisant une technique de fragmentation convenable (voir la figure I-12).

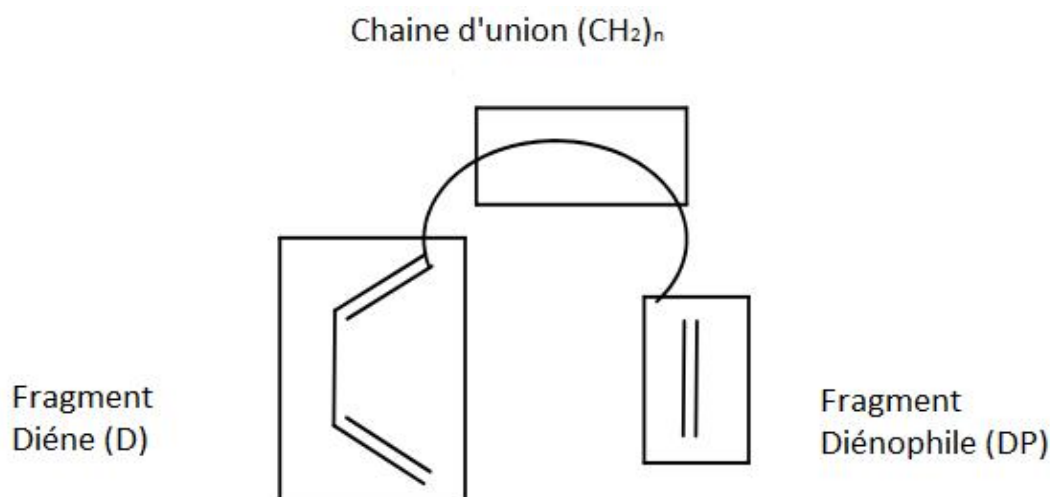


Figure I-12: Fragments D et Dp liés par la chaîne d'union.

Il y a trois régions sur la figure, le fragment diène D, le fragment diénophile Dp et la chaîne d'union (CH₂)_n qui relie le diène et le diénophile.

Les premiers travaux relatant la formation de dérivés furopyridiniques par cycloaddition de type aza-Diels-Alder sur des triazines dans les années 80 sont l'œuvre de Seitz et coll.[8] L'équipe de Taylor[9] a grandement étudié ces réactions intramoléculaires de Diels-Alder à demande électronique inverse, entre les 1, 2,4-triazines et les alcynes sont obtenues avec de bons rendements et ce, avec des. Les dihydrofuro[2,3-*b*]pyridines temps de réaction plutôt long (voir la figure I-13) .

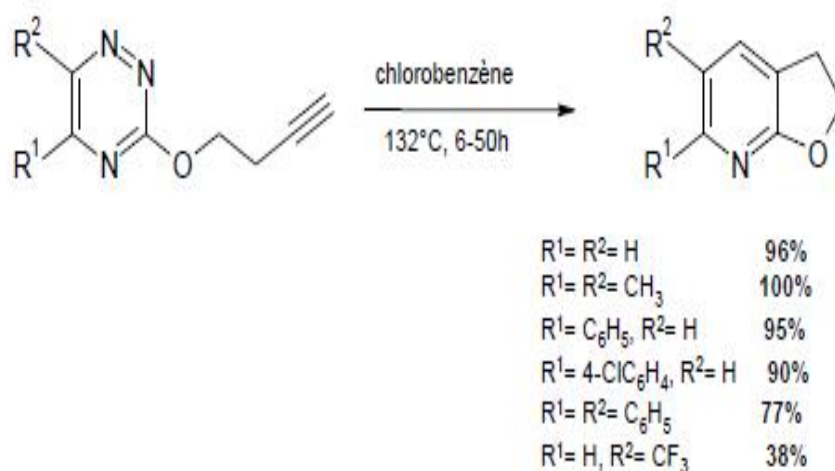


Figure I-13 : représente l'obtention des dihydrofuro[2,3-*b*]pyridines

I.7 La régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder

La régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder dépend essentiellement du type de demande électronique et de la taille relative des coefficients des orbitales moléculaires des réactifs. En effet, un meilleur recouvrement HOMO-LUMO aura pour effet de diminuer l'énergie d'activation de la réaction de Diels-Alder et, par conséquent, d'augmenter sa vitesse relative. Par exemple, dans la réaction du 1-méthoxy-1,3-butadiène avec l'acrylonitrile, une réaction en demande électronique normale, la formation majoritaire d'un des deux régioisomères potentiellement formés est observée (voir la figure I-14).

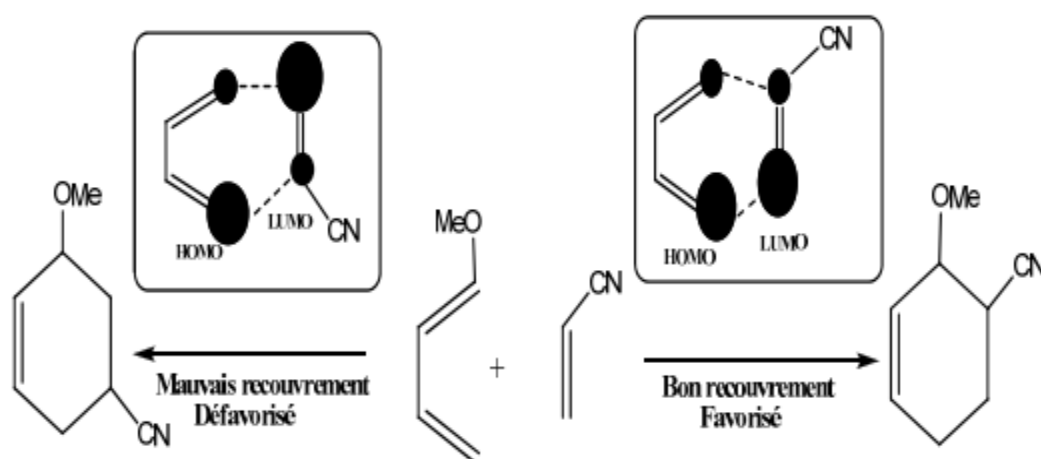


Figure I-14 : Exemple d'une réaction Diels-Alder régiosélectivité

En effet, comme nous l'avons vu précédemment, une réaction de Diels-Alder à demande normale se fait entre un diène riche en électron (donc substitué par un groupement donneur) et un diénophile pauvre en électron (donc substitué par un groupement attracteur). Dans le cas d'une Diels-Alder à demande inverse, c'est justement l'inverse qui se produit, c'est-à-dire la réaction entre un diène pauvre en électron et un diénophile riche en électrons .

I.8 stéréosélectivité de la réaction de Diels-Alder

La réaction de DA est une réaction stéréospécifique car elle requiert l'arrangement cis du diène avec conservation de la stéréochimie des réactifs. Elle est prédite par deux règles :

Règle cis : la stéréochimie des substituants du diène et du diénophile est maintenue dans le produit de cycloaddition :

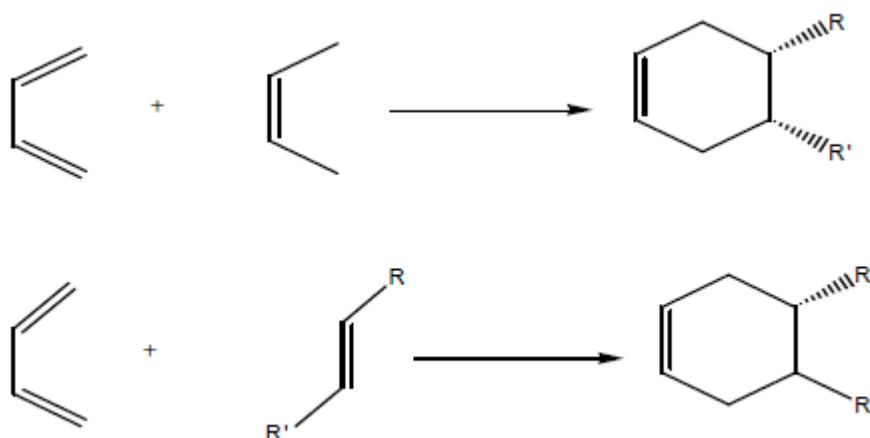


Figure I-15 : la stéréochimie des substituants du diène et du diénophile

Règle de l'endo : le diène et le diénophile se placent en plans parallèles, de manière à obtenir un état de transition stable avec le maximum de recouvrement possible. La conformation est généralement endo. La conformation exo peut avoir lieu ainsi qu'un mélange des deux conformères, dont les proportions sont indépendantes des solvants, des catalyseurs et de la pression utilisée [17,29].

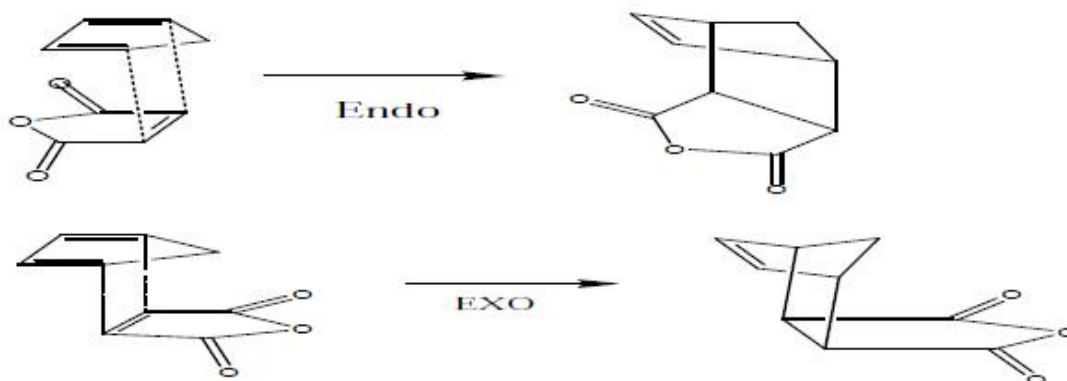


Figure I-16 : les deux conformères (endo, exo)

Chapitre I : Les réactions de cycloaddition de Diels-Alder

Les isomères sont identifiés par leurs différents points de fusion ainsi que par la RMN [29]. La nature du produit, qui est l'isomère exo ou endo ou encore un mélange des deux, est lié aux conditions expérimentales utilisées (Voir la figure I-17).

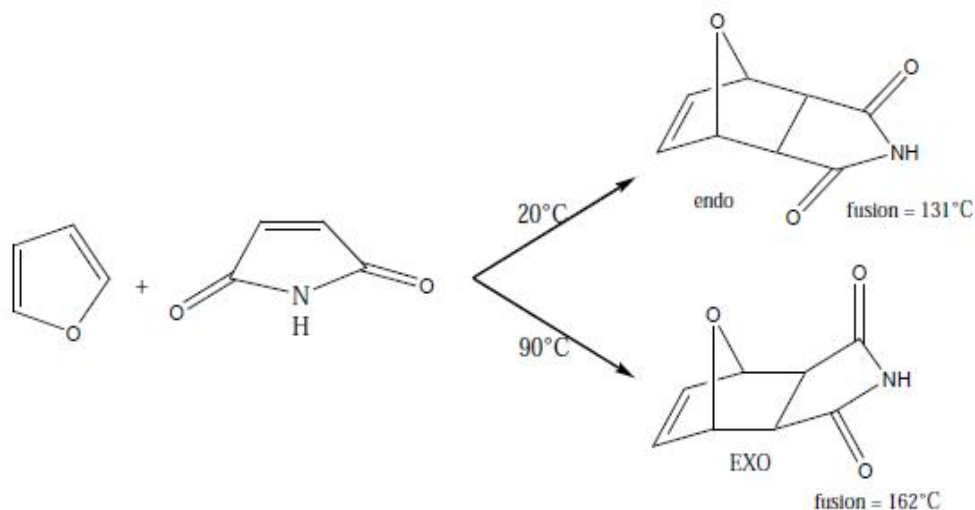
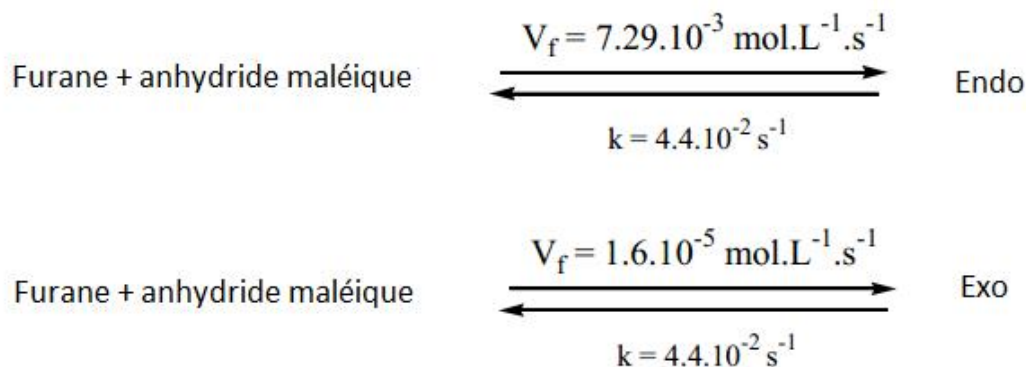


Figure I-17 : Réaction de cycloaddition Diels-Alder à partir du furanne et de l'anhydride maléique à différentes températures [29].

Les travaux de Soloveva et al. [30] ont permis de déduire que la vitesse de formation V_f de l'isomère endo est 500 fois plus rapide que celle de l'exo.



Où k est la constante de vitesse.

On dit souvent que l'isomère endo est cinétiquement stable, tandis que l'isomère exo est thermodynamiquement stable.

Référence bibliographie

- [1]. I. W. Southon, J. Buckingham, «Dictionary of Alkaloids», Chapman & Hall, New York, **1989**.
- [2]. K.V. Gothelf, K. A. Jørgensen, Chem. Rev. **1998**, 98, 863.
- [3]. S. Ma, Chem. Rev. **2005**, 105, 2829.
- [4]. S. E. Denmark, A. Thorarensen, Chem. Rev. **1996**, 96, 137.
- [5]. O. Diels, K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **1928**, 98, 460.
- [7]. W. -T. Li ; F. -C. Lai ; G. -H. Lee ; S. -M. Peng ; R. -S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4520
- [8]. G. Seitz ; L. Görge ; S. Dietrich, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 4355
- [9]. C. E. Taylor ; J. E. Macor, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 431
- [6]. P. Reutenauer, réactions de Diels-Alder et Chimie Dynamique Constitutionnelle. Thèse, Université de Louis Pasteur de Strasbourg, Institut de sciences et d'Ingénierie, Supramoléculaire, (2006).
- [10]. S. Seltzer, The Mechanism of the Diels-Alder reaction of 2- methylfuran with maleic Anhydride. *Journal of American Chemical society*, 87(7), 1534-1540 (1965).
- [11]. S. Lakhdar, F. Terrier, D. Vichard, G. Girrionni, The Diels-Alder Reaction of 4,6 dinitrobenzofuroxan with trimethylsilyloxybuta-1,3_ diène; *Chem. Eur. J.* 1, 5681-5690 (2010).
- [12]. M.R. Crapton, L.C. Rabitt, The reaction of 4,6, dinitrobenzofuroxan with sulfite ions in water, cis-trans isomerization in the 1,2 adducts, *J. Chem., J. soc; reaction trans* 2, 2169-2170 (2000).
- [13]. D. Richter, N. Hampel, T. Singer; Synthesis and characterization of novel quinone methodis; *Eur, J. Org, chem*, 3203-3211 (2009).
- [14]. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Chimie organique 35, réactions Péricycliques*, De Boeck, (2002).
- [15]. K. Fukui, *Fortshr. Substituent effects on subjacent orbital control*, *Chem. Forsch.* 15, 1 (1970).
- [16]. R. Sustmann, Orbital Energy Control of Cycloaddition Reactivity, *Organisch Cheuisches Institut Der Universitüt, Tetrahedron Lett.* 21, 2717-2721 (1971).
- [17]. .A. Berson, Z. hamlet, W.A. Mueller, The Diels-Alder Reactions of cyclopentadiene with a series factor, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 297-303 (1962).
- [18]. V. Branchadell, A. Oliva, J. Bertran, Reactivity and Selectivity in catalyzed Diels-Alder Reactions, 120, 85-90, (1985).
- [19]. J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Mechanistic Aspects of Diels-Alder Reactions*, 19, *Chem. Ind. Eng.* 19, 779-807 (1983).
- [20]. C. Goussé, Application de la réaction de Diels-Alder aux polymères furaniques, thèse, institut national polytechnique de Grenoble (1997).
- [21]. R. Breslow, U. Maitra, D. Rideout, On the Origin of Product selectivity in aqueous Diels-Alder reactions, *Tetrahedron Letters*, 25, 1239-1240 (1984).
- [22]. A.S. Olson, W.J. Seitz, Iron Lewis acid catalyzed reaction of ethyldiazoacetate with styrene, *Tetrahedron letters*, 33, 7755-7758 (1992).

Chapitre I : Les réactions de cycloaddition de Diels-Alder

[23]. J.M.Adams, S.Dyer, Bronsted and Lewis acid catalysis with ion-exchanged clays, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 45, 35-40 (1994).

[24]. M. Avalos, R. Babiano, Clay- catalyzed solvent less addition reactions of furan with α , β -unsaturated carbonyl compounds *Tetrahedron letters*, 39, 9301-9304 (1998).

[25]. M.R. Diatzner, A.J. Little, Montmorillonite clay catalyzed hetero-Diels-Alder reaction of 2, 3 diméthyl, 1,3-butadiene with benzaldéhydes, *Tetrahedron Letters*, 48, 1577-1579 (2007).

[26]. F.G. Klarnar, M.K. Diedrich, The effect of pressure on Reactions of Dienes and Polyenes, *Patais Chemistry*, Doi 10.5002 pat 0108 (2009).

[27]. T. Lomberget, I. Chataigner, G. Balme, Diels-Alder cycloaddition of functionalized 1-benzylidene, 2-methylene, cyclohexane3. The beneficial effect of high pressure, *Tetrahedron Letters*, 45, 3437-3441 (2004).

[28]. K.Alder, G. Stein, *J. Chem, Soc*, 50, 510 (1937).

[29]. D. Suarez, J.A. Sordo, On the Origin of endo / exo selectivity in Diels-Alder, *J.Mol.Struc. Theochem*, 10, 385-386 (2001).

[30]. N. Soloveva, N.Sheinker, A. Oleinik, investigation of the stereochemistry of adducts of furan with maleic acid, 20, 489-491 (1984).

Chapitre 2

Introduction

Le développement du domaine informatique et les progrès réalisés dans les méthodes de calcul de chimie quantique permettent de calculer diverses grandeurs thermodynamiques et de prévoir la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes de molécules.

Actuellement les réactions chimiques sont simulées sur ordinateur ; il est alors possible d'optimiser la géométrie des réactifs, des produits, des états de transition, ainsi que de comparer leurs énergies relatives.

Dans ce qui suit, on présente les méthodes de chimie quantique qui reposent quant à elles sur l'équation de Schrödinger [1].

II.1 Equation de Schrödinger

D'après le premier postulat de la mécanique quantique, un système physique : atome, molécule, ensembles de molécules, macromolécule ou solide sont en principe déterminés par sa fonction d'onde ψ (aussi appelée vecteur d'état), Celle-ci dépend des variables d'espace (position) et de spin de chaque particule soit 4 paramètres par particule, Dans le cas d'un système stationnaire (c'est-à-dire ne dépendant pas explicitement du temps) et non relativiste, l'équation de Schrödinger (II.1.1) s'écrit suivant la forme indépendante du temps :

$$\hat{H}\psi(r) = \varepsilon\psi(r) \quad (\text{II.1.1})$$

Où

\hat{H} est l'opérateur hamiltonien associé au système.

ε est l'énergie de l'état stationnaire considéré.

r représente les coordonnées de l'ensemble des particules du système.

Dans le cas d'un système polyatomique moléculaire composé de M noyaux et de N électrons, l'hamiltonien du système se développe (en unités atomiques) suivant l'expression:

$$H = -\sum_{A=1}^M \frac{\Delta_A}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta}{2} + \sum_{A=1}^M \sum_{B(A)}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \sum_{i(j)}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.1.2})$$

Où

A, B désignent les noyaux.

i, j les électrons.

Les deux premiers termes de l'équation sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons ; les autres termes sont des termes d'interaction de Coulomb pour chaque paire de particules chargées : terme de répulsion noyau-noyau, terme d'attraction électron-noyau et terme de répulsion électron-électron.

Dans le cas d'un système poly électroniques la solution exacte de l'équation (II.1.2) est impossible. Donc il est nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

II.2 L'approximation Born-Oppenheimer

La grande différence de masse entre noyaux et électrons (électron étant près de deux mille fois moins importante que celle du noyau), leurs mouvements relatifs peuvent être découplés. La diffusion électronique peut être considérée pour un certain ensemble de positions nucléaires fixées. Ce découplage, appelée approximation de Born-Oppenheimer [2], consiste à négliger le terme d'énergie cinétique des noyaux dans l'expression (II.1.2) et à considérer que le terme d'interaction noyau-noyau est constant. Les termes subsistants dans l'équation (II.2.1) permettent de définir l'hamiltonien électronique :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{i(j)} \frac{1}{r_{ij}} = \sum H_e(i) + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.2.1})$$

Ce hamiltonien est alors utilisé pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.2.3})$$

Où

ψ_e La fonction d'onde électronique.

La fonction d'onde électronique dépend *explicitement* des coordonnées électroniques et paramétriquement des coordonnées nucléaires. Selon le principe de Pauli [3], la fonction d'onde doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons.

E_e représente l'énergie électronique. Pour obtenir l'énergie totale E' dans un champ de noyaux fixes, on ajoute un terme de répulsion nucléaire à l'énergie électronique :

$$E' = E_e + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (\text{II.2.3})$$

II.3 L'approximation d'Orbitales Moléculaires et déterminant de Slater

La fonction d'onde la plus simple qui respecte le principe de Pauli peut s'écrire sous la forme d'un déterminant, appelé déterminant de Slater [4]. Ce déterminant pondéré par un facteur de normalisation est construit à partir d'un ensemble de fonctions monoélectroniques, ou spinorbitales χ , définies comme le produit d'une fonction spatiale, ou orbitale moléculaire (OM) ψ , par une fonction de spin α ou β . Étant des fermions (particules de spin demi-entier), les électrons sont régis par le principe d'exclusion de Pauli stipulant que l'échange de deux particules fermioniques change le signe de la fonction d'onde du système. En combinant l'approximation orbitale et le principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde ψ_e est exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater (II.3.1), antisymétrique par nature :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.3.1})$$

$$\chi_i(X) = \Psi_i(X) \alpha_i(X)$$

$$\chi_j(X) = \Psi_j(X) \alpha_j(X)$$

Ce déterminant peut également s'écrire plus simplement :

$$\Psi = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_n| \quad (\text{II.3.2})$$

II.4 Méthode Hartree-Fock-Roothaan

Les mouvements des électrons d'un système moléculaire sont corrélés ; d'une part car ce sont des anions, et d'autre part car ce sont des fermions. Pour cette raison, l'état d'un électron ne peut être déterminé indépendamment de celui des autres électrons. Par contre, il existe une approximation qui consiste à ramener le problème à une seule particule se mouvant au sein d'un potentiel moyen causé par la présence de ses partenaires. C'est l'approximation de Hartree-Fock[5.6], appelée aussi parfois approximation de champ moyen. Elle ne traite pas de manière très satisfaisante la corrélation électronique mais nous allons la présenter car elle est à la base de nombreuses méthodes de chimie quantique modernes plus exactes. Dans le cadre de la méthode Hartree-Fock (HF), l'hamiltonien électronique s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{H}_o \equiv \hat{\mathcal{H}}_{\text{elec}} &= \sum_i^n \left[\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} \right] + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \\ &= \sum_i^n \hat{H}^c(i) + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (\text{II.4.1})$$

Où le terme mono électronique $\hat{H}^c(i)$, appelé hamiltonien de cœur, regroupe le terme d'énergie cinétique et d'attraction des noyaux et de l'électron i . Le dernier terme

de l'équation (II.4.1) étant, quant à lui, un opérateur biélectronique représentant la répulsion entre électrons.

II.4.1 Les équations de Roothaan

Les expressions analytiques des orbitales moléculaires ϕ_i n'ont pas été définies dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock. C'est Roothaan [7] qui a utilisé la technique OM-CLOA pour construire les OM. Cette méthode consiste à exprimer l'orbitale moléculaire ϕ_i par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques OM :

$$\phi_i = \sum_{r=1}^N C_{ir} \phi_r \quad (\text{II.4.2})$$

C_{ir} sont les coefficients à faire varier. N étant le nombre d'OA combinées.

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

$$\sum_{r=1}^N C_{ir} (F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0 \quad s = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II.4.3})$$

Avec

$$\begin{cases} F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n P_{pq} \{ 2 \langle rs | pq \rangle - \langle rq | ps \rangle \} \\ S_{rs} = \langle \phi_r | \phi_s \rangle \\ h_{rs}^c = \int \phi_r^*(i) h^c \phi_s(i) d\tau_i \end{cases} \quad (\text{II.4.4})$$

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

II.4.2 Principe variationnel

L'état électronique fondamental d'un système moléculaire peut alors être déterminé par utilisation du principe variationnel. D'après ce dernier, pour toute fonction d'onde normalisée et antisymétrique, la valeur moyenne de l'hamiltonien électronique sera toujours supérieure à l'énergie électronique fondamentale exacte. Ainsi la meilleure fonction d'onde polyelectronique est la fonction d'onde normalisée et antisymétrique qui conduira à la plus faible valeur moyenne de l'hamiltonien électronique, ce qui peut se traduire par les deux équations suivantes :

$$\langle \varphi_{elec,essai} | \hat{H}_{elec} | \varphi_{elec,essai} \rangle \geq E_{elec}^0 \quad (II.4.5)$$

$$E_{elec}^0 = \min_{\varphi_{elec,essai}} \langle \varphi_{elec,essai} | \hat{H}_{elec} | \varphi_{elec,essai} \rangle \quad (II.4.6)$$

Où les fonctions $\varphi_{elec,essai}$ sont des fonctions d'onde normalisées et antisymétriques.

Dans la méthode Hartree-Fock, la minimisation de la valeur moyenne de l'hamiltonien électronique se fait uniquement dans le sous-ensemble des monodéterminants de Slater normalisés. La contrainte d'orthonormalité entre les spin-orbitales se traduit par l'équation (II.4.7) :

$$S_{ik} = \int \chi_i(1) \chi_k(1) d\tau_1 = \delta_{ik} \quad (II.4.7)$$

En introduisant des multiplicateurs de Lagrange ε_{ik} , l'équation à résoudre est la suivante :

$$\delta \langle \varphi_{elec,essai} | \hat{H}_{elec} | \varphi_{elec,essai} \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \varepsilon_{ik} \delta S_{ik} = 0 \quad (II.4.8)$$

Qui conduit à :

$$\left\{ h(1) + \sum_{k=1}^N J_k(1) - K_k(1) \right\} \chi_i(1) = \sum_{k=1}^N \varepsilon_{ik} \chi_k(1) \quad (\text{II.4.9})$$

$$\text{avec } h(1) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{r_{iI}} \quad (\text{II.4.10})$$

$J_k(1)$ est appelé opérateur de Coulomb. Il est défini par les équations (II.4.11) et (II.4.12).

$$J_k(1) = \int \frac{|\chi_k(2)|^2}{r_{12}} d\tau_2 \quad (\text{II.4.11})$$

Tel que

$$J_k(1) \chi_i(1) = \left[\int \frac{\chi_k^*(2) \chi_k(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] \chi_i(1) \quad (\text{II.4.12})$$

Il représente le potentiel moyen créé en τ_1 par un électron présent dans la spin-orbitale χ_k . Ainsi la somme des opérateurs de Coulomb qui apparaît dans l'équation (II.4.9) permet de rendre compte du potentiel moyen ressenti par l'électron 1 du à la présence des N-1 autres électrons.

$K_k(1)$ est appelé opérateur d'échange et est défini par l'équation (II.4.13) :

$$K_k(1) \chi_i(1) = \left[\int \frac{\chi_k^*(2) \chi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] \chi_k(1) \quad (\text{II.4.13})$$

On ne peut pas en donner une interprétation classique. Son origine est purement quantique et vient du caractère antisymétrique de la fonction d'onde polyelectronique d'essai.

II.5 Méthodes Post-SCF

La méthode Hartree-Fock-Roothaan présente l'inconvénient majeur de ne pas tenir compte de la corrélation électronique qui existe entre le mouvement des électrons. Ceci rend cette méthode relativement restreinte dans le calcul quantitatif des propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie d'activation, l'énergie de Gibbs de réactions, énergies de dissociation. Ces propriétés peuvent être calculées d'une manière efficace par les méthodes Post-SCF en tenant compte de la corrélation électronique. Les deux familles importantes de méthodes qui ont été développées sont celles d'interaction de configurations (CI) [8,9] et la théorie des perturbations Moller-Plesset d'ordre n (MPn) et les méthodes DFT. L'énergie de corrélation d'un système correspond à la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie exacte non-relativiste du système :

$$E_{\text{cor r}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}} \quad (\text{II.5.1})$$

II.5.1 Methode de Moller-Plesset d'ordre 2 (MP2)

Cette approche, proposée par Moller-Plesset [10], tient compte de la corrélation électronique en utilisant la théorie des perturbations. L'hamiltonien total est séparé en deux: une partie qui a les fonctions propres et les valeurs propres du déterminant Hartree-Fock, et une partie perturbée V. L'énergie est alors exprimée comme une somme de ces deux contributions :

$$H|\phi_i\rangle = (F + V)|\phi_i\rangle = E_i|\phi_i\rangle \quad (\text{II.5.2})$$

F étant l'opérateur de Fock, et V étant le potentiel de corrélation défini par :

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i (2J_i - K_i) \quad (\text{II.5.3})$$

On connaît déjà les solutions de l'équation :

$$F|\phi_i\rangle = E_i^{(0)}|\phi_i\rangle \quad (\text{II.5.4})$$

La théorie des perturbations stipule que si V est petit par rapport à F , on peut alors développer l'opérateur $H = F + \lambda V$ en série de Taylor selon λ , d'où :

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (\text{II.5.5})$$

$$\phi_i = \phi_i^{(0)} + \lambda \phi_i^{(1)} + \lambda^2 \phi_i^{(2)} + \dots \quad (\text{II.5.6})$$

La perturbation la plus couramment utilisée est la perturbation au deuxième ordre. Elle est connue sous le nom de « MP2 ». Cette méthode permet de récupérer une grande partie de l'énergie de corrélation. Elle n'est cependant pas variationnelle et est basée sur une référence unique (la fonction d'onde de Hartree-Fock). Cette méthode est très efficace et requiert dans la pratique des temps de calculs acceptables, proportionnels à N^5 , où N est le nombre d'électrons du système étudié.

Les techniques post-HF sont en général très efficaces pour retrouver l'énergie de corrélation, mais cependant à l'heure actuelle elles sont, pour la majeure partie d'entre elles, trop lourdes pour être applicables à des systèmes dont le nombre d'atomes est grand. Il s'est ainsi parallèlement développé à ces techniques un modèle alternatif qui a atteint le statut de théorie à la fin des années 60. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est actuellement la seule permettant l'étude de systèmes chimiques de grande taille avec la prise en compte des effets de la corrélation électronique de manière satisfaisante.

II.6 La théorie de la fonctionnelle de densité

La DFT s'est développée autour du théorème d'Hohenberg et Kohn établissant que l'état fondamental d'un système électronique est une fonctionnelle de la densité électronique. La connaissance de cette fonctionnelle suffit pour calculer l'ensemble des propriétés du système.

II.6.1 L'énergie, fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité

Une fonction f d'une variable x associe un scalaire $y = f(x)$ à tout scalaire x . Une fonctionnelle associe un scalaire $x = F[f]$ à toute fonction f . Une intégrale définie de $f(x)$, par exemple, est une fonctionnelle de f .

L'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la fonction d'onde Φ normalisée selon :

$$E[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \quad (\text{II.6.1})$$

Des théorèmes dus à Kohn, Sham et Hohenberg établissent les faits suivants.

- Un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(x, y, z)$ en tout point.

L'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho] \quad (\text{II.6.2})$$

Cet état fondamental est tel que $\rho(x, y, z)$ minimise l'énergie. C'est l'équivalent pour la densité du théorème des variations pour les fonctions d'onde. Calculer l'énergie à partir de la densité est a priori tentant, puisqu'on passe d'une fonction Φ à $3n$ variables d'espace à une fonction ρ à 3 variables. Le problème est qu'on ne connaît à peu près rien de F , hormis le fait qu'elle doit exister ...

II.6.2 Méthode de Kohn-Sham

L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique T , d'énergie potentielle noyaux-électrons V_{Ne} et électrons-électrons V_{ee} , tous fonctionnelles de ρ .

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II.6.3})$$

Seul, le deuxième terme s'exprime aisément : la charge d'un volume élémentaire de coordonnée r_1 étant $\rho(r_1)dv_1$, on a, avec les mêmes notations qu'en I.1 :

$$V_{Ne}[\rho] = \int_{\infty} \sum_{i,K} \frac{Z_K \rho(\vec{r}_1) dv_1}{R_{iK}} \quad (\text{II.6.4})$$

Les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Une partie de l'énergie électrons-électrons peut s'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges ρdv placées en deux points distants de r_{12} , soit :

$$J[\rho] = \iint_{\infty} \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (\text{II.6.5})$$

Mais ce terme, n'est pas corrélé, puisque le produit des densités de probabilité devrait être modulé en fonction de r_{12} . L'énergie d'échange (trou de Fermi) n'y est pas non plus incluse. En outre, tous les électrons participant à la densité totale, un même électron a une certaine densité en r_1 et en r_2 , de sorte que cette relation le fait interagir avec lui-même (self interaction) !

Suivant la méthode de Kohn-Sham, la densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires (monoélectroniques). Ces orbitales de Kohn-Sham φ_i ne sont pas identiques aux orbitales HF : ce sont celle d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel. Ceci permet d'exprimer sans approximation les termes V_{Ne} et J . L'énergie cinétique de ce système, puisque l'opérateur associé est monoélectronique est :

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle. \quad (\text{II.6.6})$$

Mais elle n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel. Tout « le reste » de l'énergie est regroupé dans un terme E_{xc} d'échange corrélation, soit finalement, en exprimant les densités en fonction des OM de Kohn-Sham (KS) :

$$\begin{aligned}
 E = & -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle \\
 & + \sum_i \int_{\infty} \sum_{i,K} \frac{Z_K |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 dv_1}{R_{iK}} \\
 & + \sum_{i,j>i} \iint_{\infty} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 dv_1 dv_2 \\
 & + E_{xc}[\rho(\vec{r})]
 \end{aligned}
 \tag{II.6.7}$$

Le terme d'échange corrélation doit dépendre explicitement de r_1 et r_2 . Son expression représente la principale difficulté de la méthode, et de nombreuses solutions ont été proposées. Ensuite, on est dans une situation assez semblable à celle du SCF. Une énergie à minimiser est exprimée en fonction des orbitales KS, également inconnues a priori. Une méthode itérative est donc utilisée, à partir de fonctions d'essai fournit directement l'énergie corrélée.

II.6.3 L'approximation de la densité locale

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette approximation LDA (Local Density Approximation), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) dv
 \tag{II.6.8}$$

Les mots-clés correspondant dans Gaussian est SVWN (échange : Slater ; corrélation : Vosko, Wilk, Nusair) et SVWN5. Ces méthodes fournissent souvent

d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que les énergies de liaison etc...

II.6.4 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule). La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélations en fonction de la densité électronique et de son gradient. Cette technique est appelée « approximation de l'expansion du gradient » (GEA).

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) dr \quad (II.6.9)$$

Où ε_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de ε_{xc}^{GGA} .

II.6.5 Fonctionnelle hybride B3LYP

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-parameters 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 corrélations locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x E_x^{B88} + a_c E_c^{LYP} + (1 - a_c) E_c^{VWN} \quad (II.6.10)$$

Où les paramètres a_0 , a_x et a_c ont été ajustés respectivement à 0,20, 0,72 et 0,81 [11].

La DFT est capable de déterminer avec précision les propriétés moléculaires géométriques, les énergies de liaisons et différents types de spectre pour des molécules aussi complexes que des composés de coordination [12]. De plus, les surfaces d'énergie potentielle des réactions chimiques prédites par les fonctionnelles corrigées par le gradient et/ou les fonctionnelles hybrides sont aussi précises que celles prédites par les niveaux de théories ab-initio les plus sophistiqués [13].

II.7 Bases 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 [14] qui sont Les meilleures OA analytiques définies par:

$$\Psi_{nlm} = N_n r^{n^*-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{II.7.1})$$

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

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

Les programmes ab initio de chimie quantique (Gaussian par exemple), utilisent le second type de bases, fonctions gaussiennes (GTOs) proposées par Boys [15].

$$g(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^l z^m \exp(-\alpha r^2) \quad (\text{II.7.2})$$

Dans cette équation, c est une constante déterminant la taille de la fonction. La somme $(n+l+m)$ définie le type de l'orbitale atomique.

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

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

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

Les fonctions gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs ab initio [16]. Cela peut être justifié par le fait que « Le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée au point C ». Cette propriété mathématique permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques.

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

La plus simple est la base STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Dans la base minimale STO-3G, on utilise 3 gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type Slater.

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

$$G^{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^k d_{\lambda} g_{\lambda}^{PGTO} \quad (II.7.3)$$

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

La base 3-21G est une Split Valence-Double Zeta (SV-DZ), où chaque orbitale atomique des couches internes est décrite par une contraction de 3 gaussiennes primitives. Les orbitales de la couche de valence sont réparties en deux groupes :

- les orbitales proches du noyau sont décrites par une contraction de 2 primitives.
- les orbitales éloignées par une seule gaussienne primitive.

La base 6-311G est une Split Valence-Triple Zeta (SV-TZ) dans laquelle les

orbitales de cœur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 primitives respectivement.

L'utilisation des bases de fonctions provenant d'un calcul atomique dans le traitement des molécules reste insatisfaisante, même si les exposants sont réoptimisés. En effet, il faut tenir compte du fait que dans la molécule, les atomes subissent une déformation du nuage électronique, et des distorsions dues à l'environnement. Ce phénomène peut être pris en compte par l'introduction de fonctions supplémentaires dans la base atomique, dites de polarisation. L'ajout de ces fonctions est très utile dans le but d'avoir une bonne description des grandeurs telles que l'énergie de dissociation, les moments dipolaires et multipolaires,...etc. Ces fonctions nous permettent d'augmenter la flexibilité de la base en tenant compte de la déformation des orbitales de valence lors de la déformation de la molécule. Ces orbitales sont de type p, d pour l'hydrogène ; d, f et g pour les atomes de la 2ème et 3ème période, ..., etc. Les orbitales de polarisation, qui sont des OA de nombre quantique l plus élevé que celui des OA de valence, sont très utiles pour la localisation des états de transitions. En effet, dans une réaction, des liaisons se coupent, d'autres se créent. Il est donc essentiel de pouvoir bien décrire les déformations du nuage électronique.

Un autre type de fonctions est indispensable à inclure dans la base d'orbitale atomique chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Ce sont les fonctions diffuses, qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses est indispensable. On note par le signe +, signifiant la présence d'orbitales diffuses, celle des orbitales de polarisation est notée par un astérisque (*). Par exemple la base 6-31+G* désigne une base SV-DZ 6-31G avec des orbitales diffuses, et de polarisation sur les atomes lourds ; 6-311++G* est une base SV-TZ 6-311G avec des orbitales diffuses sur tous les atomes, et des orbitales de polarisation uniquement sur les atomes lourds. D'autres bases gaussiennes ont été proposées par Dunning et Huzinaga [17,18]. Malgré les divers perfectionnements apportés à la base gaussienne, l'utilisation de ces bases présente

plusieurs inconvénients [19]. Pour cette raison, la recherche d'une base plus fiable et plus pratique reste toujours un centre d'intérêt de première importance des chimistes théoriciens, et on assiste ces dernières années à un retour, même s'il est un peu timide, vers les orbitales de Slater de qualité supérieure à celle des GTOs [20]. On note également que plusieurs programmes moléculaires utilisant les STOs commencent à faire leur apparition. À titre d'exemple, nous citons les programmes* ALCHEMY [21], STOP [22] et ADF (Amsterdam Functional Theory) [23].

II.8 Approches théoriques de la réactivité chimique

II.8.1. Introduction

La chimie quantique offre la possibilité d'étudier la réactivité chimique [24-25] à l'aide de plusieurs théories. Les prédictions théoriques sont souvent basées sur :

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

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

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

Les principales théories les plus utilisées pour l'étude de la réactivité chimique sont:

- La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO).
- La théorie de l'état de transition (TST).

II.8.2 La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO)

La théorie FMO est basée sur les approximations suivantes :

- 1- Toutes les interactions entre OM occupées peuvent être négligées.
- 2- Toutes les interactions occupée-vacante, à l'exception des interactions frontalières HOMO-LUMO, peuvent être négligées.
- 3- Le système est correctement décrit par une seule configuration électronique.
- 4- Les OF utilisées dans le traitement standard sont celles des réactifs de départ.
- 5- La théorie des OF ne s'applique qu'aux réactions bimoléculaires. Les systèmes unimoléculaires sont formellement découpés en fragments appropriés, dont la recombinaison est ensuite traitée comme une réaction bimoléculaire.

L'approximation des orbitales frontières a permis d'interpréter les règles de Woodward-Hoffmann [26] établies en 1965. Ces règles sont une extension de la description quantique de la liaison au déroulement des réactions chimiques.

La théorie des orbitales moléculaires frontières (OMF) permet d'analyser la réactivité des molécules en termes d'interactions des orbitales moléculaires des réactifs. Le concept d'orbitales frontières simplifie le problème en ne considérant que les interactions les plus importantes [27].

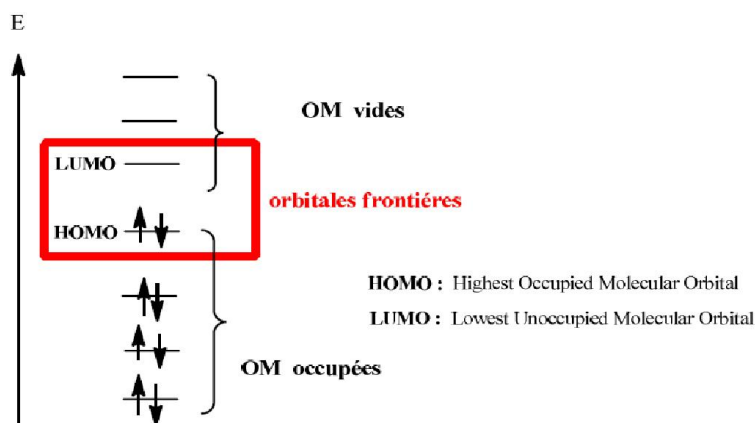


Figure II-1 Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières.

Soit des réactions bimoléculaires : $R_1 + R_2 \rightarrow P_1 + P_2$. Les différentes interactions entre les OMs sont montrées dans la Figure(II-2).

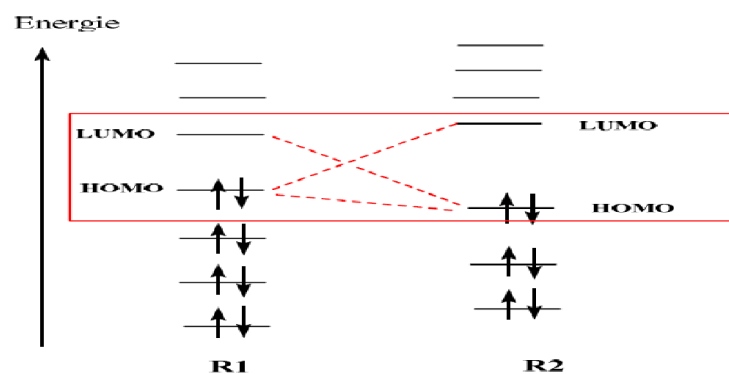


Figure II-2 Les différentes interactions entre les OMs.

Les interactions entre deux spins orbitales pleines sont déstabilisantes tandis que celles entre une spinorbitale pleine et un vide sont stabilisantes. L'effet stabilisant augmente quand la HOMO et la LUMO sont proches (voir Figure II-8-2). D'une manière générale, plus-les orbitales des réactifs sont proches, plus forte sera l'interaction entre ces orbitales. L'interaction dominante et la vitesse de réaction dépendent des énergies relatives de ces orbitales [28].

Au cours de la réaction : $A+B \rightarrow C$, quand on utilise la méthode des OF pour ce type de réactions, on utilise les orbitales des molécules A et B dans leur géométrie à l'état isolé. On peut ainsi espérer obtenir une bonne description des interactions qui se développent au début de la réaction, lorsque les déformations géométriques sont faibles. Au fur et à mesure que la réaction progresse, cette description devient de moins en moins bonne puisqu'une déformation géométrique des réactifs est nécessaire pour obtenir le produit.

II.8.3 Théorie de l'état de transition

La théorie de l'état de transition vise à fournir une expression mathématique pour les constantes de vitesse des réactions élémentaires [29, 30,31].

-Il existe une surface, située au niveau de l'état de transition, divisant la surface d'énergie potentielle entre la région des réactants et la région des produits. Les trajectoires traversant cette surface en provenance de la région des réactants et en direction de la région des produits ne peuvent que conduire à la formation des produits.

-Même lorsque réactants et produits ne sont pas à l'équilibre chimique, les réactants sont en équilibre avec les complexes actifs (systèmes moléculaires à l'état de transition).

-Dans leur région, les molécules de réactants sont à l'équilibre thermique.

-La réaction chimique est électroniquement adiabatique, et ceci même au voisinage de l'état de transition.

Dans ces conditions, la constante de vitesse k est donnée par l'équation d'Eyring [32] (II-8-1):

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right) \quad (\text{II.8.1})$$

avec :

k_B la constante de Boltzmann,

h la constante de Planck,

R la constante des gaz parfaits,

T la température,

$\Delta^\ddagger S^\circ$ l'entropie d'activation,

$\Delta^\ddagger H^\circ$ l'enthalpie d'activation,

$\Delta^\ddagger G^\circ$ l'enthalpie libre d'activation.

Les valeurs d'activation des grandeurs thermodynamiques correspondent à leurs variations molaires pour aller des réactants aux complexes actives. Il est intéressant de remarquer que dans le cadre de la théorie de l'état de transition, pour connaître la constante de vitesse d'une réaction élémentaire, il suffit de connaître les paramètres thermodynamiques du ou des réactants(s) et ceux de l'état de transition. Il est donc tout à fait possible de ne caractériser que certains points de la surface d'énergie potentielle pour avoir accès à la vitesse d'une réaction chimique.

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

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

(II.8.1)

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

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

$$E_a \approx \Delta H^\ddagger + RT$$

(II.8.2)

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

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

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys. Leipzig*. 1926, 76, 361.
- [2] M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 1927, 84, 457.
- [3] W. Pauli Jr, *Z. Physik* .1925, 31, 765.
- [4] J.C. Slater, « The Theory of Complex Spectra», *Phys. Rev.* 1929, 34, 1293-1322.
- [5] V. Fock, *Z. Physik*. 1930, 61, 126-148.
- [6] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1928, 24, 89-111
- [7] C.C.J. Roothaan, « New Developments in Molecular Orbital Theory », *Rev. Mod. Phys.* 1951, 23, 69-89.
- [8] C.Moller, M.S. Plesset, « Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems», *Phys. Rev.* 1934, 46, 618-622.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn. « Inhomogeneous electron gas », *Phys. Rev.* 1964, 136 , B864.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, « Self-consistent equations including exchange and correlation effects », *Phys. Rev.* 1965, 140, A1133.
- [11] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [14] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* 36 (1930) 57.
- [15] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. A*200 (1950) 542.
- [16] E. Clementi, Ed., “Modern Techniques in Computational Chemistry”, MOTECCTM89,(ESCOM, Leiden), 1989.
- [17] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 716.
- [18] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 1293.
- [19] S. M. Mekelleche, “Thèse de doctorat d'état ”, Université de Tlemcen, 2000.
- [20] S. M. Mekelleche, “Thèse de doctorat d'état ”, Université de Tlemcen, 2000.
- [21] M. Yoshimine, B. H. Lengsfeld, P. S. Bagus, McLean, and B. Liu, *Alchemy II* (IBM, Inc., 1990) from MOTECC-90.
- [22] A. Bouferguène, M. Fares, and p. E. Hoggan, *Int. J. Quant. Chem.*, 1996, 57, 810.
- [23] E. Van Lenthe, R. Van Leeuwen, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, «in New challenges in Computational Quantum Chemistry», (Ed Bagus, Groningen, 1994, 93.
- [24] H. Chermette, *J. Comp. Chem.* 1999, 20, 129.
- [25] F. De Proft, P. Geerlings, *Chem. Rev.* 2001, 101, 1451.

- [26] 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, 1969, 8, 781.
- [27] A. Rauk, « Orbital interaction theory of organic chemistry », John Wiley and sons, 73, 1994.
- [28] A. Rauk, « Orbital interaction theory of organic chemistry », John Wiley and sons, 73, 1994.
- [29] G. G. Hall, « The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials », Proc. R. Soc. London A 1951, 205, 541-552.
- [30] G. Berthier, « Configurations électroniques incomplètes. 1. La méthode du champ moléculaire self-consistent et l'étude des états à couches incomplètes », J. Chim. Phys. 1954, 51, 363-371.
- [31] G. Berthier, « Extension de la méthode du champ moléculaire self-consistent à l'étude des états à couches incomplètes », C. R. Séances Acad. Sci. 1954, 238, 91-93.
- [32] H. Eyring, M. Polanyi, Phys, Chem. 1931, 12, 279.

Chapitre 3

III-1 Introduction

Dans ce Chapitre, nous présentons les résultats de calcul de chimie quantique concernant la réaction de Diels-Alder dans ses variantes inter et intramoléculaire. Il est à rappeler que la réaction Diels-Alder est dite intermoléculaire si le diène et le diénophile constituent deux molécules séparées, alors qu'elle est dite intramoléculaire si une seule molécule porte à la fois le diène et le diénophile.

On se propose alors d'étudier la régiosélectivité ainsi que la stéréosélectivité pour différents cas de réactions de Diels-Alder. On s'intéressera plus particulièrement aux aspects mécanistique et stéréochimique. La théorie de l'état de transition (TST) sera évidemment utilisée pour mettre en évidence les modes de cyclisation (endo et exo) et pour prédire la régio et stéréosélectivité observées expérimentalement.

III-2 Détails des calculs

Les géométries des molécules neutres (Réactifs, états de transition et produits) ont été optimisées aux niveaux de calculs HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) en utilisant le programme Gaussian 09. Les modèles moléculaires ont été construits à l'aide de l'interface graphique du programme gaussview. La localisation des états de transition a été confirmée par l'existence d'une et une seule fréquence imaginaire. L'animation des vibrations correspondant aux fréquences imaginaires montre bien que ces vibrations correspondent au sens de formation des deux nouvelles liaisons.

III-3 Applications

Dans un premier temps notre attention s'est portée sur l'étude du mécanisme de la réaction intermoléculaire Diels-Alder entre le butadiène et l'éthylène, comme réaction prototype. La modélisation de cette réaction nous servira de bon point départ à l'étude mécanistique des différentes réactions étudiées dans ce chapitre.

III-3-1 Réaction de Diels Alder prototype entre le butadiène et l'éthylène

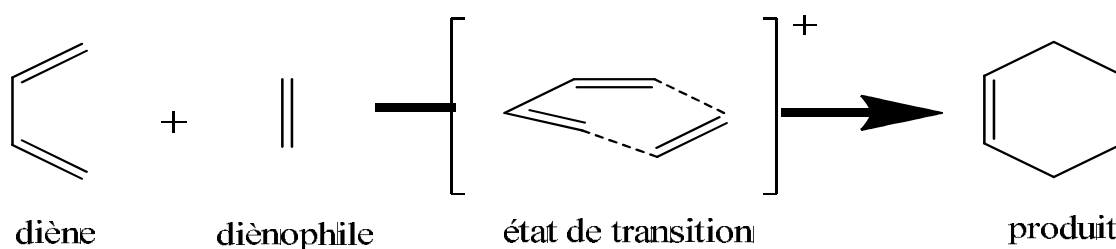


Figure III-1 : réaction de Diels Alder prototype.

La modélisation de la réaction de Diels Alder sera effectuée en quatre étapes :

- 1- Localisation approximative de l'état de transition ;
- 2- Optimisation de la géométrie de l'état de transition, les réactifs et les produits ;
- 3- Caractérisation de l'état de transition (calcul des fréquences de vibration).
- 4- Calcul d'IRC qui définira l'allure de la courbe de chaque coté de l'état de transition (vers les réactifs et le produit).

Le tableau (III-1) suivant récapitule les géométries optimisées au niveau HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) des réactifs, états de transition et de produit ainsi que leurs énergies (exprimées en Hartree).

Molécules	Butadiène	Ethylène	Etat de transition	Cyclohexène
Géométrie optimisée				
HF(6-31G)	-154.9134	-78.0317	-232.8796	-233.0196
B3LYP(6-31+G(d))	-155.9948	-78.5933	-234.5550	-234.6562

L'existence de l'état de transition a été bien confirmée par la présence d'une et une seule fréquence imaginaire (-900.89) avec HF/6-31G et (-527.00) avec B3LYP/6-31+G(d). L'animation des vibrations correspondant à cette fréquence imaginaire montre bien que ces vibrations correspondent au sens de formation des deux nouvelles liaisons.

Les valeurs des longueurs des deux nouvelles liaisons formées (2.20Å) montre qu'il s'agit d'une liaison concertée et synchrone.

III-3-2 Détermination du chemin réactionnel (IRC)

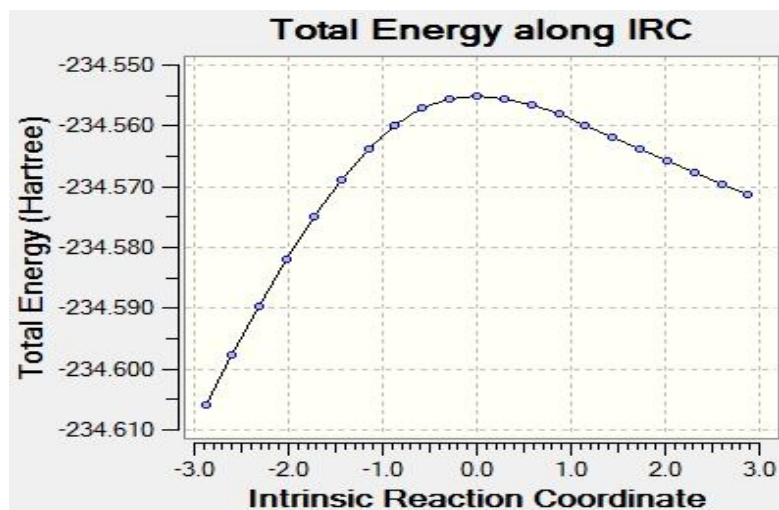


Figure III-2: L'IRC globale de la réaction de Diels-Alder prototype.

III-3-3 Profil énergétique

Il présente en général l'évolution d'une réaction depuis les réactifs mis en jeu jusqu'aux produits obtenus.

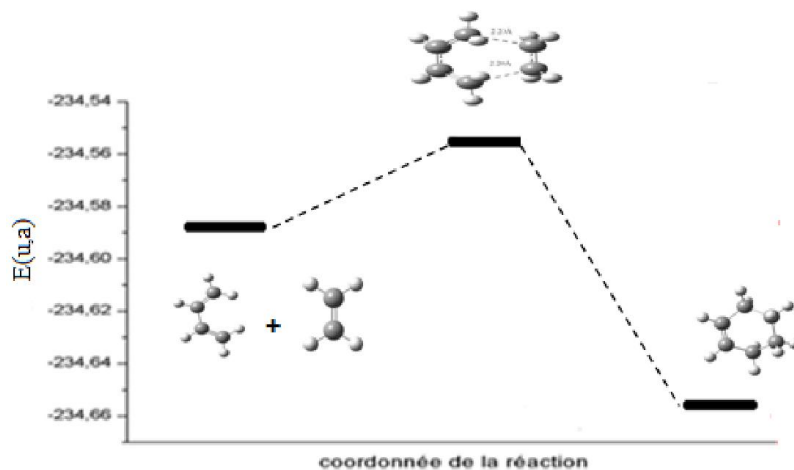


Figure III-3: le profil énergétique de la réaction Diels-Alder prototype.

III-4 Application I

III-4-1 Les réactions de Diels Alder intermoléculaires

Nous nous sommes intéressés à étudier théoriquement quatre réactions Diels-Alder intermoléculaires. Il est à noter qu'à notre connaissance, aucun travail théorique sur ces réactions n'a été fait. A cet effet, nous nous sommes alors attachés à l'élucidation théorique du mécanisme des réactions intermoléculaire Diels-Alder décrites ci-après. Différents aspects seront alors abordés; il s'agit de la régiosélective cis/trans (dans la 1^{ère} réaction), la régiosélective ortho/méta (dans la 2^{ème} réaction), la stéréochimie endo/exo avec un diène à l'intérieur d'un hétérocycle (dans la 3^{ème} réaction) et la réaction DA avec un diène à l'intérieur et l'extérieur du cycle (dans la 4^{ème} réaction).

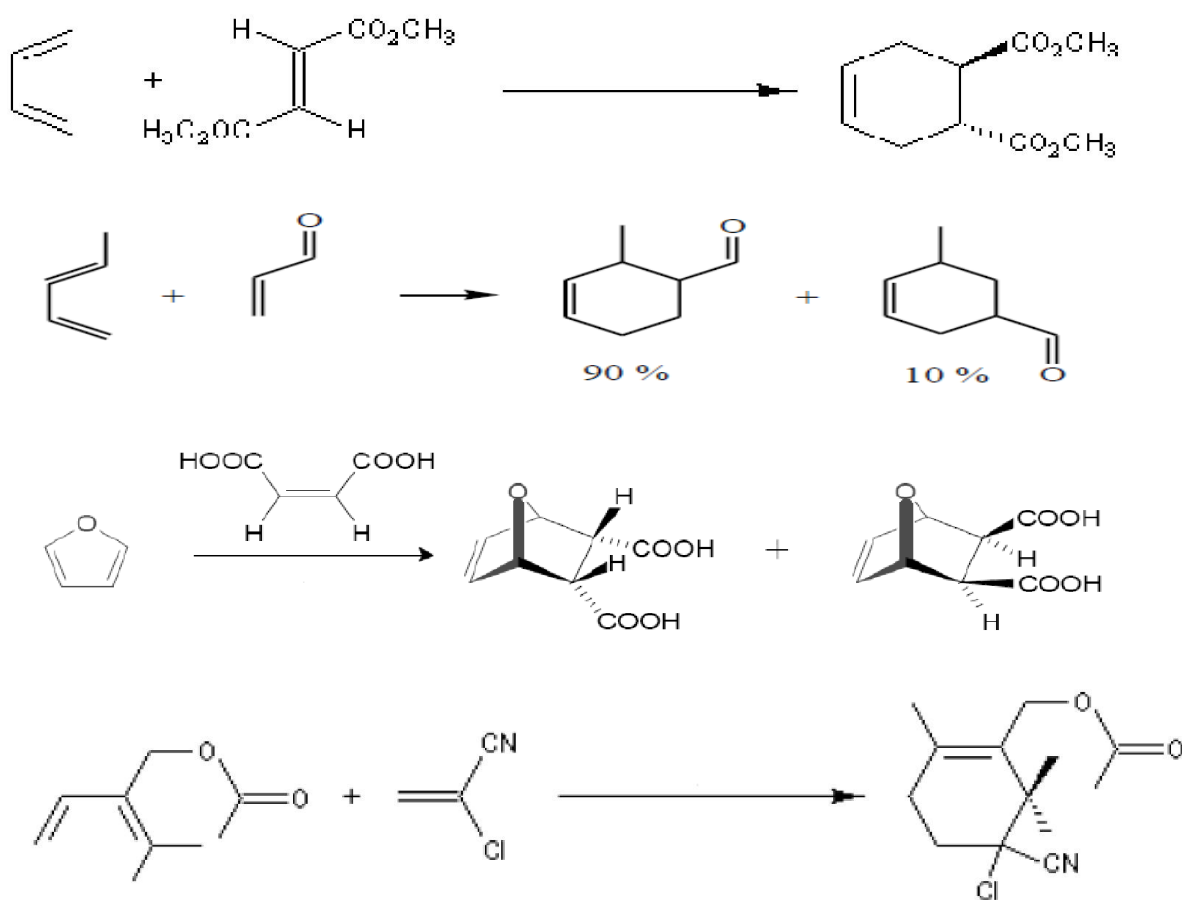


Figure III-4: Les réactions de Diels Alder intermoléculaires étudiées.

III-4-1-1 Réaction1

A-cis :



Figure III-5 : réaction entre le butadiène et 1,2-diacétate méthyle éthylène (cis)

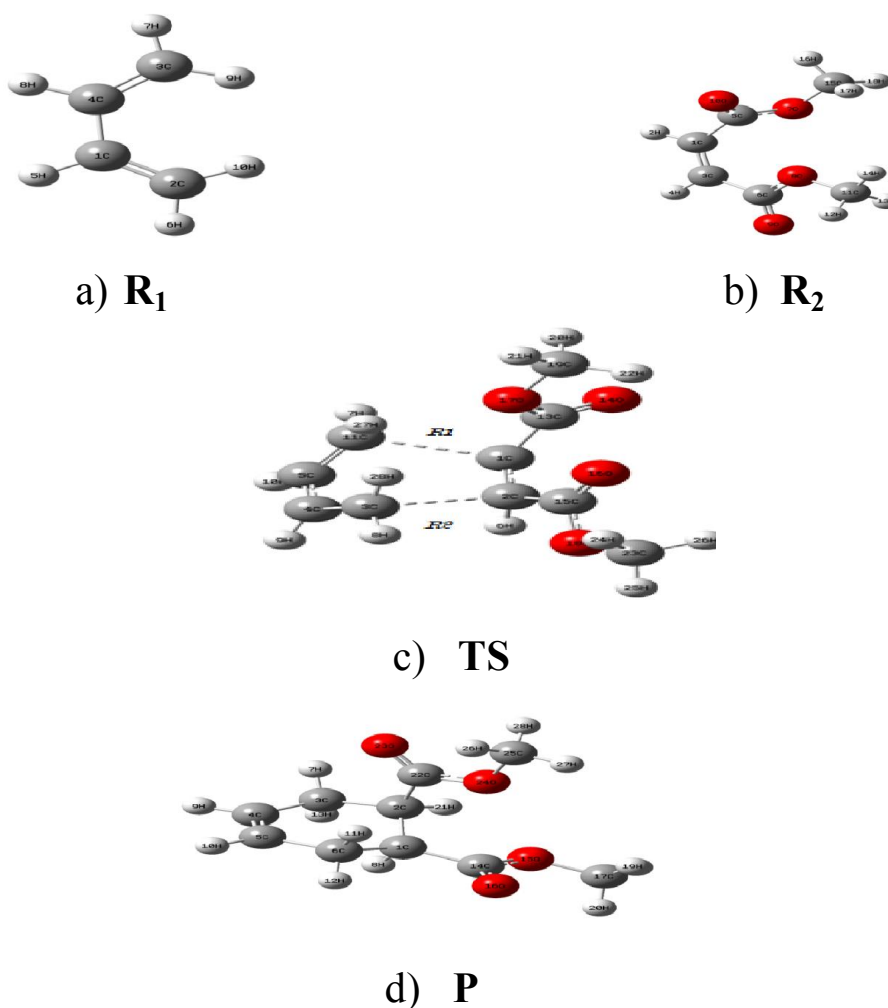


Figure III-6 : Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R_1), b) réactif (R_2), c) état de transition (TS) d) produit (P).

B-trans :

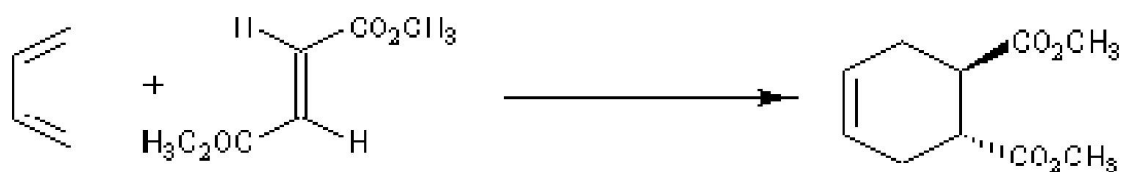
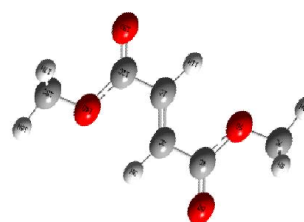


Figure III-7 : réaction entre le butadiène et 1,2-diacétate méthyle éthylène (trans)

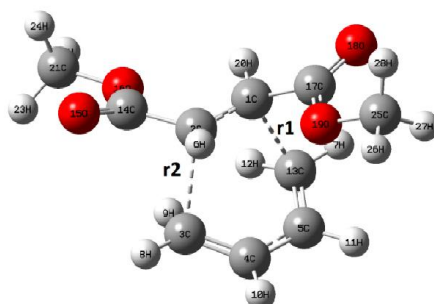
La figure suivante est regroupée les géométries des réactifs, état de transition et produit, optimisées au niveau B3LYP 6-31+G(d).



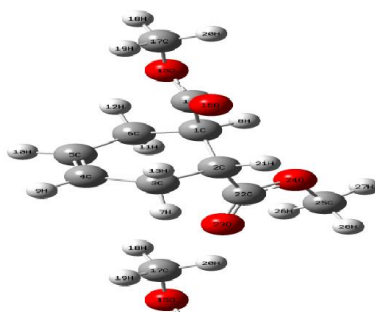
a) R₁



b) R₂



c) TS



d) P₁

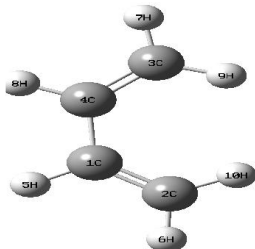
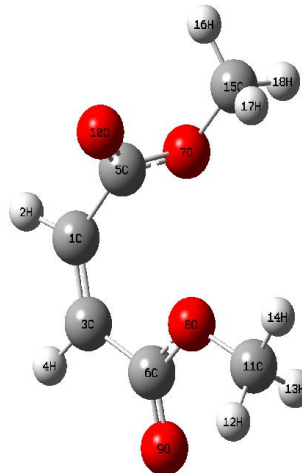
Figure III-8: Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R₁), b) réactif (R₂), c) état de transition (TS) d) produit (P).

Chapitre III : Résultats et Discussion

III-4-1-2 Paramètres géométriques optimisées aux niveaux HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) des réactifs

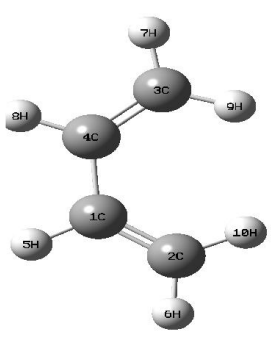
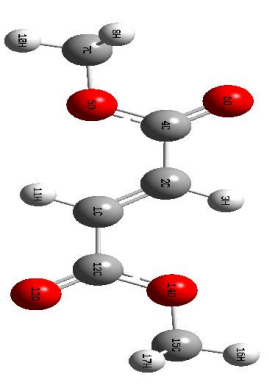
Les paramètres géométriques sont présentés dans les tableaux (III-2) et (III-3) :

A-cis :

Réactifs	Géométries	
	HF/6-31G	B3LYP/6-31+G(d)
	R(C ₁ -C ₂): 1.322 R(C ₁ -C ₄): 1.479 R(C ₃ -C ₄): 1.322 A(C ₂ ,C ₁ ,C ₄): 127.15 A(C ₁ ,C ₄ ,C ₃): 127.15 D(C ₂ , C ₁ ,C ₄ ,C ₃): -0.11	R(C ₁ -C ₂): 1.342 R(C ₁ -C ₄): 1.472 R(C ₃ -C ₄): 1.342 A(C ₂ ,C ₁ ,C ₄): 127.337 A(C ₁ ,C ₄ ,C ₃): 127.337 D(C ₂ , C ₁ ,C ₄ ,C ₃): -0.218
	R(C ₁ -C ₃): 1.319 R(C ₁ -C ₅): 1.499 R(C ₃ -O ₆): 1.486 R(C ₅ -O ₁₀): 1.186 R(C ₅ -O ₇): 1.317 R(O ₇ -C ₁₅): 1.418 R(C ₆ -O ₉): 1.188 R(C ₆ -O ₈): 1.320 R(C ₁₁ -O ₈): 1.418 A(C ₅ - C ₁ -C ₃): 127.74 A(C ₁ - C ₃ -C ₆): 126.81 A(C ₁ - C ₅ -O ₇): 112.32 A(O ₁₀ - C ₅ -O ₇): 124.64 A(C ₁₅ - O ₇ -C ₅): 116.71 A(C ₃ - C ₆ -O ₈): 113.67 A(O ₈ - C ₆ -O ₉): 123.90 D(C ₆ - C ₃ -C ₁ -C ₅): -0.48 D(O ₁₀ - C ₅ -O ₇ -C ₁₅): 3.59 D(C ₁ - C ₅ -O ₇ -C ₁₅): 178.85 D(O ₇ - C ₅ -C ₁ -C ₃): 75.52 D(O ₁₀ - C ₅ -C ₁ -C ₃): -109.11 D(O ₉ - C ₆ -O ₈ -C ₁₁): 0.84 D(C ₃ - C ₆ -O ₈ -C ₁₁): 179.94	R(C ₁ -C ₃): 1.340 R(C ₁ -C ₅): 1.499 R(C ₃ -C ₆): 1.490 R(C ₅ -O ₁₀): 1.216 R(C ₅ -O ₇): 1.345 R(C ₁₅ -O ₇): 1.440 R(C ₆ -O ₉): 1.216 R(C ₆ -O ₈): 1.345 R(C ₁₁ -O ₈): 1.440 A(C ₅ - C ₁ -C ₃): 128.14 A(C ₁ - C ₃ -C ₆): 128.14 A(C ₁ - C ₅ -O ₇): 113.34 A(O ₁₀ - C ₅ -O ₇): 124.08 A(C ₁₅ - O ₇ -C ₅): 115.78 A(C ₃ - C ₆ -O ₈): 113.34 A(O ₈ - C ₆ -O ₉): 124.08 D(C ₅ - C ₁ -C ₃ -C ₆): -0.74 D(O ₁₀ - C ₅ -O ₇ -C ₁₅): 3.33 D(C ₁ - C ₅ -O ₇ -C ₁₅): -179.47 D(O ₇ - C ₅ -C ₁ -C ₃): 42.33 D(O ₁₀ - C ₅ -C ₁ -C ₃): -140.42 D(O ₉ - C ₆ -O ₈ -C ₁₁): 3.33 D(C ₃ - C ₆ -O ₈ -C ₁₁): -179.47

Chapitre III : Résultats et Discussion

B-trans:

Réactifs	Géométries	
	HF/6-31G	B3LYP/6-31+G(d)
	R(C ₁ -C ₂): 1.322 R(C ₁ -C ₄): 1.479 R(C ₃ -C ₄): 1.322 A(C ₂ ,C ₁ ,C ₄): 127.15 A(C ₁ ,C ₄ ,C ₃): 127.15 D(C ₂ , C ₁ ,C ₄ ,C ₃): -0.11	R(C ₁ -C ₂): 1.342 R(C ₁ -C ₄): 1.472 R(C ₃ -C ₄): 1.342 A(C ₂ ,C ₁ ,C ₄): 127.337 A(C ₁ ,C ₄ ,C ₃): 127.337 D(C ₂ , C ₁ ,C ₄ ,C ₃): -0.218
	R(C ₁ -C ₂) : 1.320 R(C ₂ -C ₄): 1.488 R(C ₄ -O ₆) : 1.189 R(C ₄ -O ₅) : 1.320 R(O ₅ -C ₇): 1.418 A(C ₁ - C ₂ -C ₄): 123.80 A(C ₂ - C ₄ -O ₅): 113.70 A(O ₅ - C ₄ -O ₆): 123.95 A(C ₂ - C ₄ -O ₆): 122.33 A(C ₄ - O ₅ -C ₇): 116.88 D(C ₁ - C ₂ -C ₄ -O ₅): -0.004 D(O ₆ - C ₄ -O ₅ -C ₇): -0.004 D(C ₁ - C ₂ -C ₄ -O ₆): 179.99 D(C ₄ - C ₂ -C ₁ -C ₁₂): - 179.99	R(C ₁ -C ₂) : 1.341 R(C ₂ -C ₄): 1.485 R(C ₄ -O ₆) : 1.217 R(C ₄ -O ₅) : 1.349 R(O ₅ -C ₇): 1.440 A(C ₁ - C ₂ -C ₄): 124.41 A(C ₂ - C ₄ -O ₅): 113.42 A(O ₅ - C ₄ -O ₆): 123.72 A(C ₂ - C ₄ -O ₆): 122.85 A(C ₄ - O ₅ -C ₇): 115.90 D(C ₁ - C ₂ -C ₄ -O ₅): 0.000 D(O ₆ - C ₄ -O ₅ -C ₇): 0.000 D(C ₁ - C ₂ -C ₄ -O ₆): 179.99 D(C ₄ - C ₂ -C ₁ -C ₁₂): 179.99

III-4-1-3 Calcul des Gap HOMO/LUMO

Le tableau (III-4) suivant donne les différences d'énergies entre les combinaisons possibles HOMO/LUMO du diène et du diénophile. Et ce dans l'objectif de voir si la réaction est à demande normale ou inverse d'électrons (les valeurs en ua).

Chapitre III : Résultats et Discussion

Réaction #1	Méthodes	$ E_{LUMO}^{Dienophile} - E_{HOMO}^{Diene} $ NED	$ E_{LUMO}^{Diene} - E_{HOMO}^{Dienophile} $ IED	Préférence
Cis	HF(6-31G)	0,42119	0,52628	NED
	B3LYP(6-31+G(d))	0.15830	0.23548	NED
Trans	HF(6-31G)	0.39258	0.52950	NED
	B3LYP(6-31+G(d))	0.14085	0.24030	NED

III-4-1-4 Energies des réactifs, état de transition et produit

L'énergie des réactifs, produits, état de transitions, et les fréquences de vibration des états de transition sont illustrées dans le tableau (III-5) suivant :

	Méthodes	Réactif 1	Réactif 2	Etat de transition u.a	produit	fréquence
Cis	HF/6-31G	-154.9134	-531.3140	-686.1771	-686.3032	- 795.71
	B3LYP/6-31+G(d)	-155.9947	-534.3581	-690.3227	-690.4178	- 446.75
Trans	HF/6-31G	-154.9134	-531.3244	-686.1799	-686.3021	-802.96
	B3LYP/6-31+G(d)	-155.9947	-534.3679	-690.3355	-690.4176	-465.88

III-4-1-5 Localisation des états de transition

L'état de transition de cette réaction a été localisé à deux niveaux de théorie, il s'agit de la méthode HF/6-31G et le niveau B3LYP/6-31+G(d). Comme cité précédemment, l'état de transition a été confirmé par la présence d'une et une seule valeur propre négative dans la matrice des constantes de force, c'est à dire il y a une seule fréquence imaginaire dans la matrice **hessienene**. Nous avons bien confirmé que l'animation de cette fréquence correspond à la formation des deux nouvelles liaisons.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Les figures (III-9) (III-10) ci-dessous montre la géométrie optimisée de cet état de transition calculée au niveau B3LYP/6-31+G(d).

A-Cis :

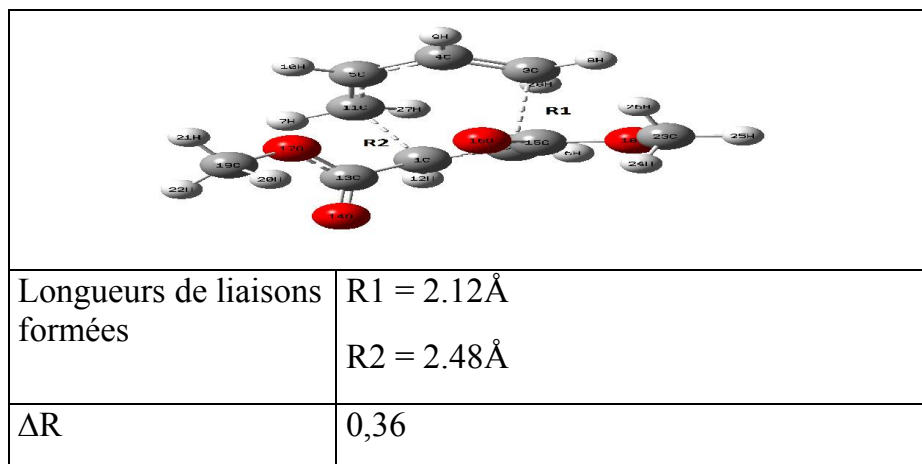


Figure III-9 : Géométrie optimisée de l'état de transition (réaction 1 (cis))

B-Trans :

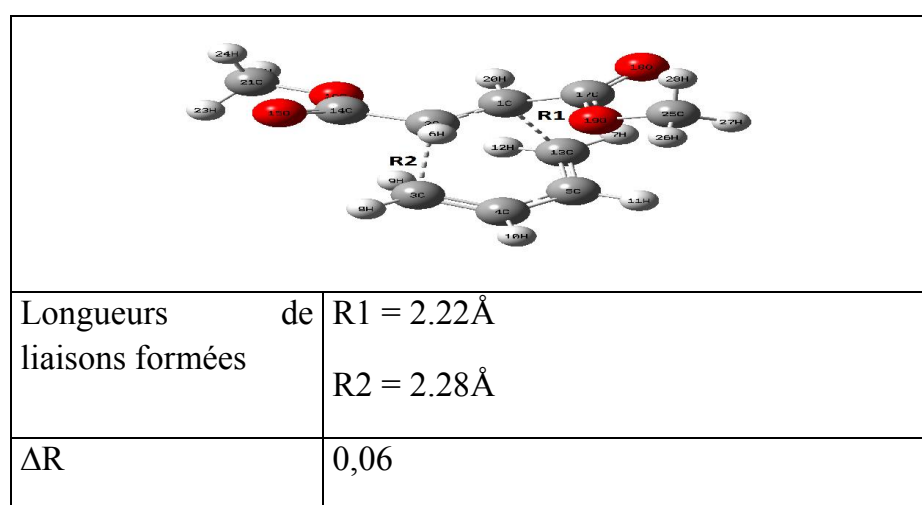


Figure III-10: Géométrie optimisée de l'état de transition (réaction 1 (trans))

III-4-1-6 Calcul des énergies d'activation

Selon la théorie de l'état de transition, le passage des réactifs (état initial) aux produits (état final) nécessite le passage par état de transition qu'il faut localiser. L'affranchissement de la barrière d'activation est nécessaire pour atteindre l'état final.

Chapitre III : Résultats et Discussion

L'énergie de l'état de transition (E) ainsi que la barrière d'activation (E_a) ont été calculées en utilisant les méthodes B3LYP/6-31+G(d) et HF/6-31G). Les résultats ainsi obtenus sont dressés dans le tableau ci-après.

Tableau (III-6): Energies des états de transition (E), énergies d'activation (E_a), énergies de produits et écart énergétique entre réactifs et produits.

	Méthodes	TS (Réa #1)		Produit (Réa #1)	
		E (u.a)	ΔE^* Kcal/mol	E (u.a)	ΔE Kcal/mol
Cis	HF(6-31G)	-686.1771	31.5634	-686.3032	-47.5647
	B3LYP(6-31+G(d))	-690.3227	17.0053	-690.4178	-40.7876
Trans	HF(6-31G)	-686.1799	36.3324	-686.3021	-40.3484
	B3LYP(6-31+G(d))	-690.3355	18.8878	-690.4176	-34.5126

III-4-1-7 Détermination du chemin réactionnel (IRC)

La localisation d'un état de transition peut être suivie par un calcul IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) afin de déterminer le chemin réactionnel de la réaction et connecter le TS aux deux minima (réactif et produit). Les figures (III-11) et (III-12) présente l'IRC globale de la réaction cis et trans respectivement

A-Cis :

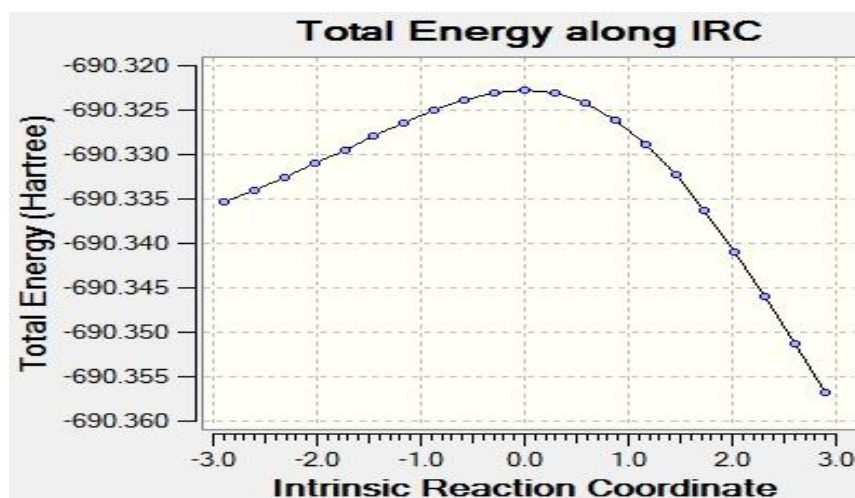


Figure III-11: présente l'IRC globale de cis de la 1^{ère} réaction (cis)

B-Trans :

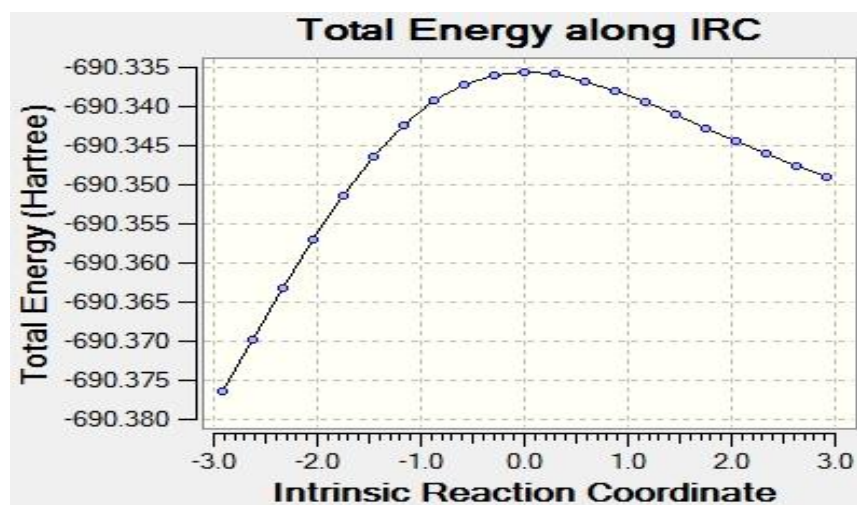


Figure III-12: présente l'IRC globale de cis de la 1^{ère} réaction (trans)

III-4-1-8 Profil énergétique

On donne dans le diagramme ci-dessous le profil énergétique de la 1^{ère} réaction.

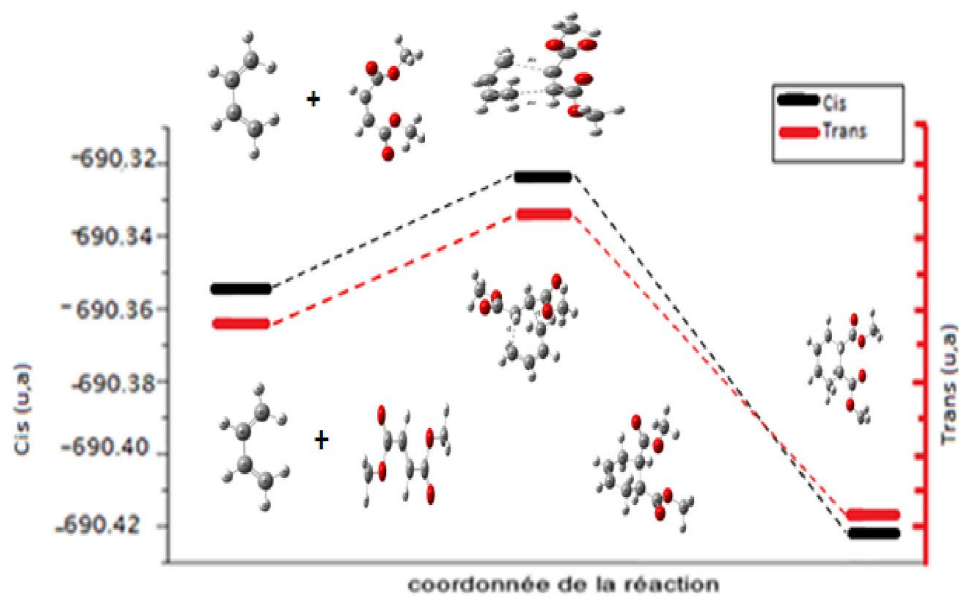


Figure III-13 : profils énergétiques de la réaction 1.

III-5 Réaction II

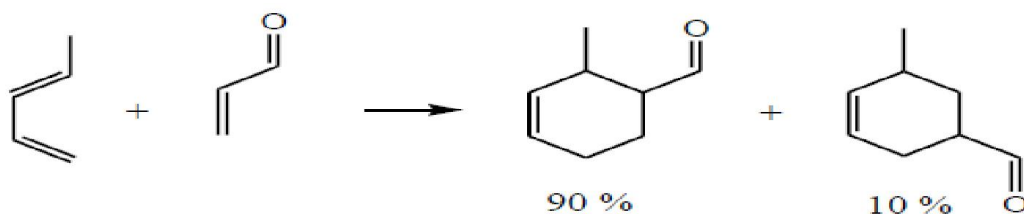


Figure III-14 : réaction entre le penta-1,3-diène et l'acroléine

On donne dans la figure ci-après, les géométries des réactifs, états de transitions et produits, optimisées au niveau B3LYP /6-31+G(d).

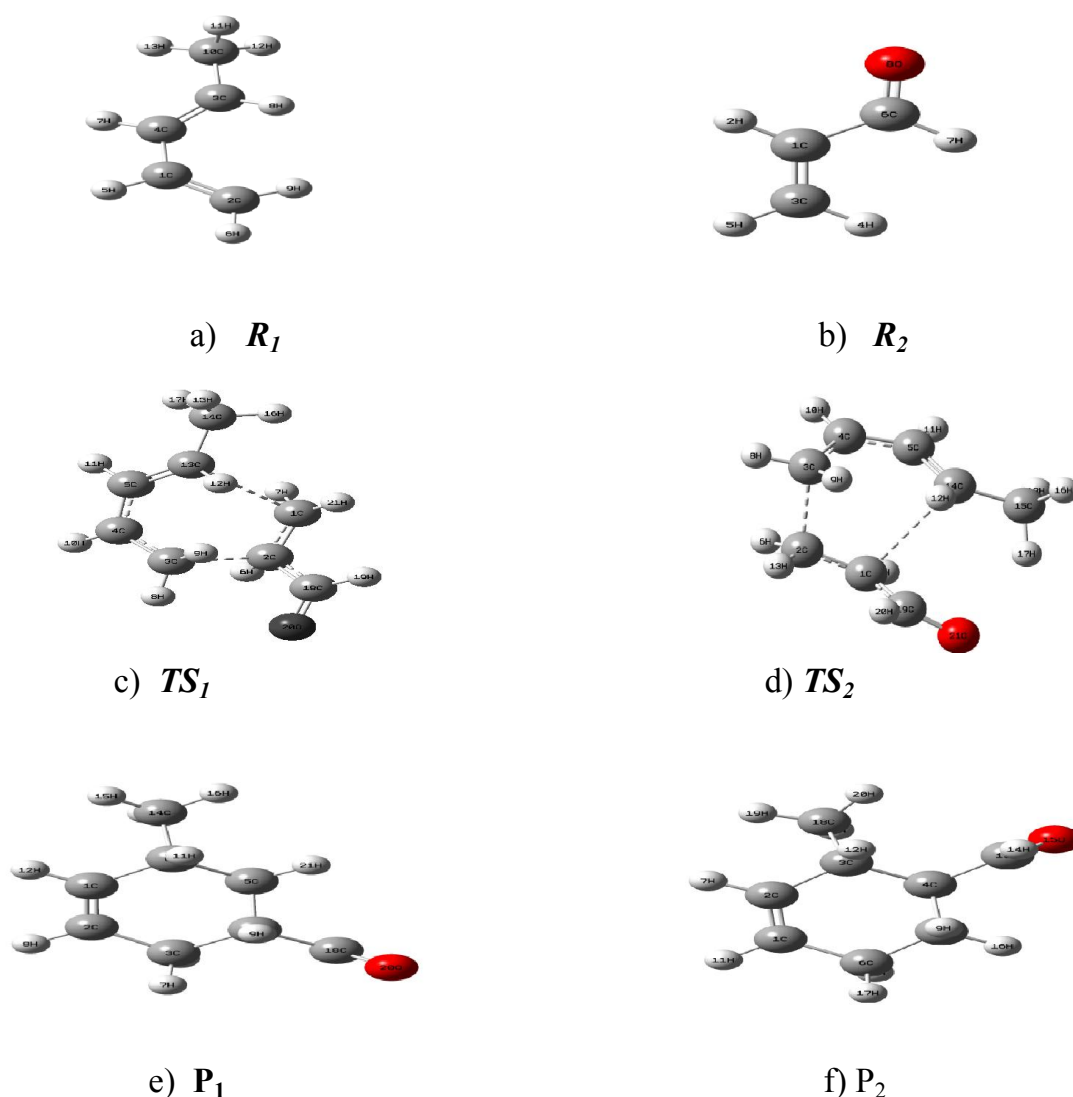
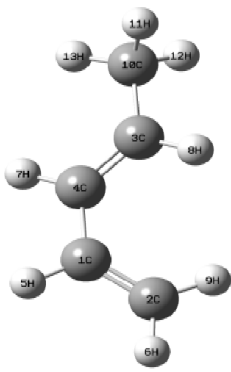
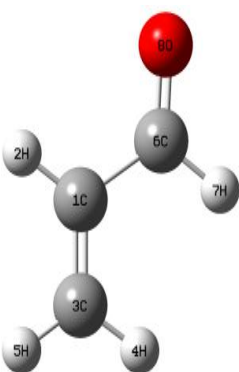


Figure III-15 : Géométries optimisées au niveau B3LYP/6-31+G(d) des : a) réactif (R_1), b) réactif (R_2), c) état de transition meta (TS_1), d) état de transition ortho (TS_2), e) produit (P_1), f) produit (P_2).

Chapitre III : Résultats et Discussion

III-5-1-Paramètres géométriques optimisées aux niveaux HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) des réactifs

Les paramètres géométriques optimisées aux niveaux HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) des réactifs sont illustrés dans le tableau (III-7) :

Réactifs	Géométries			
	HF/6-31G	B3LYP/6-31+G(d)		
	R(C ₁ -C ₂):	1.321	R(C ₁ -C ₂):	1.342
	R(C ₁ -C ₄):	1.477	R(C ₁ -C ₄):	1.470
	R(C ₃ -C ₄):	1.323	R(C ₃ -C ₄):	1.344
	R(C ₃ -C ₁₀):	1.501	R(C ₃ -C ₁₀):	1.501
	A(C ₂ ,C ₁ ,C ₄):	125.68	A(C ₂ ,C ₁ ,C ₄):	126.40
	A(C ₁ ,C ₄ ,C ₃):	125.24	A(C ₁ ,C ₄ ,C ₃):	125.94
	A(C ₄ ,C ₃ ,C ₁₀):	124.96	A(C ₄ ,C ₃ ,C ₁₀):	124.98
	D(C ₂ , C ₁ ,C ₄ ,C ₃):	-39.05	D(C ₂ , C ₁ ,C ₄ ,C ₃):	-30.99
D(C ₁ , C ₄ ,C ₃ ,C ₁₀):	179.14	D(C ₁ , C ₄ ,C ₃ ,C ₁₀):	-178.87	
	R(C ₃ -C ₁) :	1.321	R(C ₃ -C ₁) :	1.340
	R(C ₁ -C ₆) :	1.478	R(C ₁ -C ₆) :	1.474
	R(C ₆ -O ₈) :	1.189	R(C ₆ -O ₈) :	1.218
	A(C ₃ - C ₁ -C ₆):	121.26	A(C ₃ - C ₁ -C ₆):	121.05
	A(C ₁ - C ₆ -O ₈):	123.84	A(C ₁ - C ₆ -O ₈):	124.25
	D(C ₃ , C ₁ ,C ₆ ,O ₈):	180.00	D(C ₃ , C ₁ ,C ₆ ,O ₈):	180.00

III-5-2 Calcul des Gap HOMO LUMO

Tableau (III-8): Différence d'énergies entre les combinaisons possibles HOMO/LUMO des hétérodiènes et l'hétérodiénophile (les valeurs en ua).

Réaction #2	Méthodes	$ E_{LUMO}^{Dienophile} - E_{HOMO}^{Diene} $	$ E_{LUMO}^{Diene} - E_{HOMO}^{Dienophile} $	Préférence
		NED	IED	
	HF/6-31G	0.41881	0,5425	NED
	B3LYP/6-31+G(d)	0.14903	0,23805	NED

III-5-3 Energies des réactifs, état de transition et produit

Le tableau suivant récapitule les énergies (exprimées en Hartree) de géométries optimisées aux niveaux HF/6-31G et B3LYP (6-31+G(d)) des réactifs, états de transition et produits ainsi que les fréquences de vibration des états de transition.

Tableau (III-9) : énergie des réactifs, produits, état de transitions, et les fréquences de vibration des états de transition.

Methods	Réactif 1	Réactif 2	Etat de transition (Meta)	Etat de transition (ortho)	Produit 1 (Meta)	Produit 2 (ortho)	Fréquence
HF/6-31G	-193.9542	-190.7624	-384.6481	-384.6534	-384.7772	-384.7766	- 806.72
B3LYP/6-31+G(d)	-195.3158	-191.9239	-387.2081	-387.2134	-387.2935	-387.2928	- 443.28

III-5-4 Localisation des états de transition

La figure suivante montre les géométries optimisées des états de transitions ortho et méta, au niveau B3LYP/6-31+G(d).

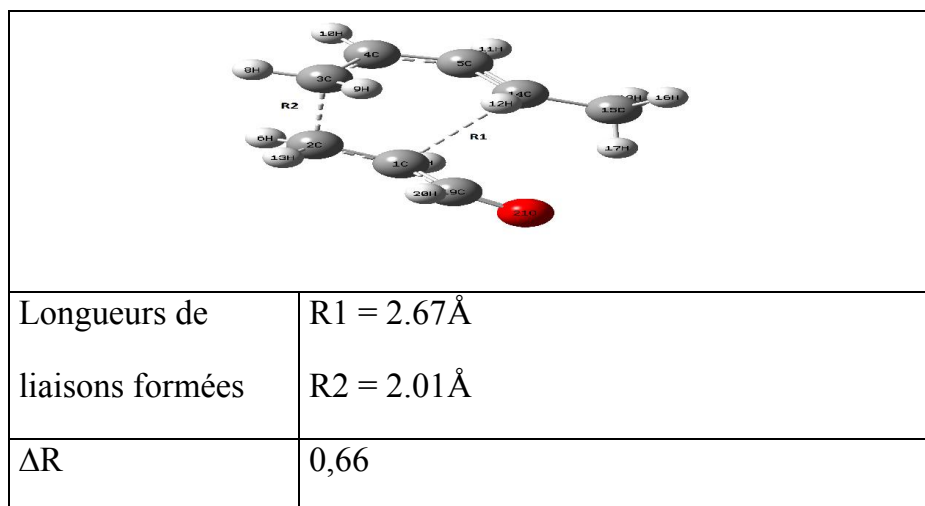


Figure III-16: localisation d'état de transition ortho

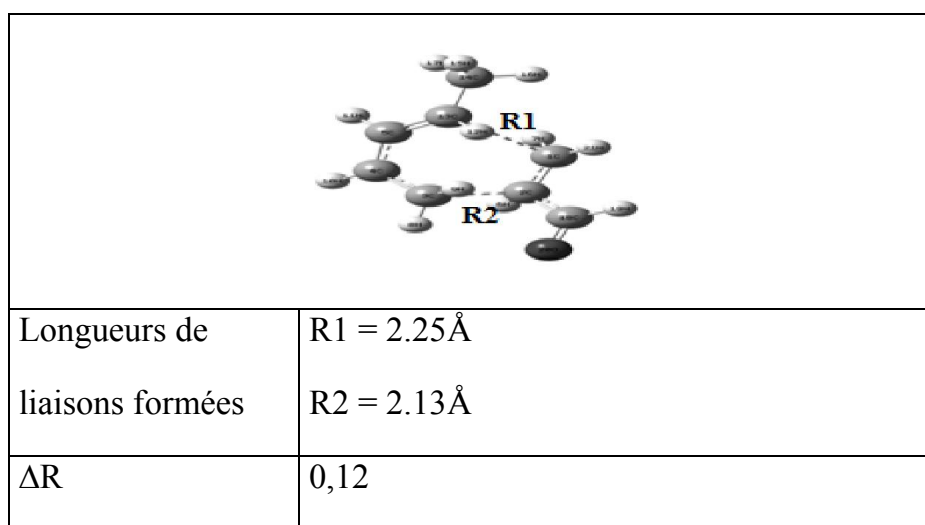


Figure III-17 : localisation d'état de transition méta

III-5-5 Calcul des énergies d'activation

L'énergie de l'état de transition (E) ainsi que la barrière d'activation (E_a) ont été calculées en utilisant les méthodes B3LYP /6-31+G(d) et HF/6-31G). Les résultats ainsi obtenus sont dressés dans le tableau ci-après.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Tableau (III-10): Energies des états de transition (E) et des énergies d'activation (Ea)

Méthodes	TS (Réa #2) Meta		TS (Réa #2) Ortho		Produit (Réa #2) Meta		Produit (Réa #2) Ortho	
	E (u.a)	ΔE^* Kcal/mol	E (u.a)	ΔE^* Kcal/mol	E (u.a)	ΔE Kcal/mol	E (u.a)	ΔE Kcal/mol
HF/6-31G	-384.6481	42.983	-388.653	39.6558	-384.7772	-38.0266	-384.7766	-37.6501
B3LYP/6-31+G(d)	-387.2081	19.829	-387.213	16.5033	-387.2935	-33.7596	-387.2928	-33.3204

III-5-6 Détermination du chemin réactionnel (IRC)

Les figures (III-18) et (III-19) présentent l'IRC globale de la réaction #2 ortho et méta respectivement.

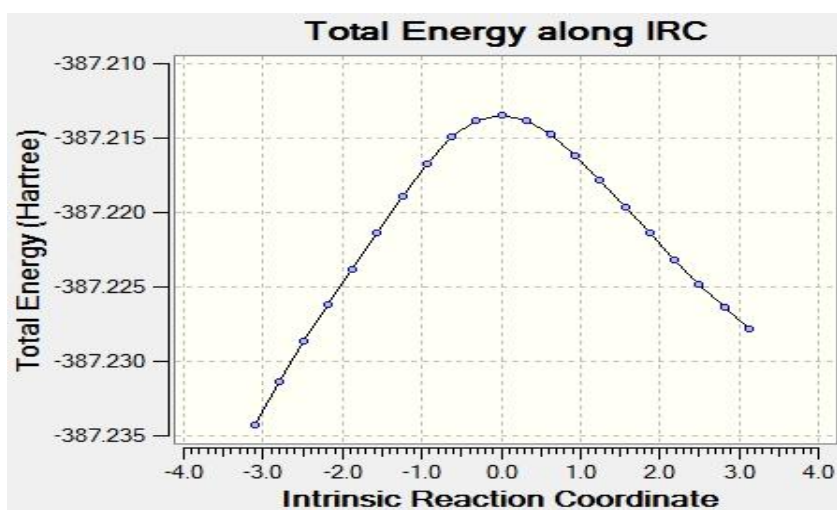


Figure III-18 : IRC global de la réaction 2(ortho)

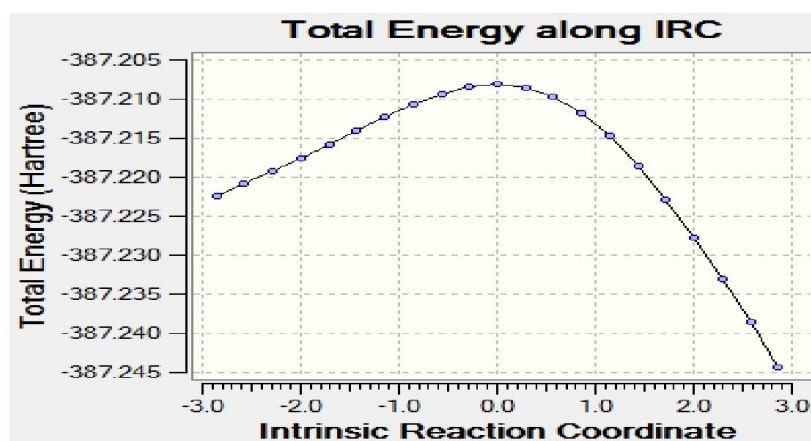


Figure III-19: IRC global de la réaction (meta)

III-5-7 Profils énergétiques

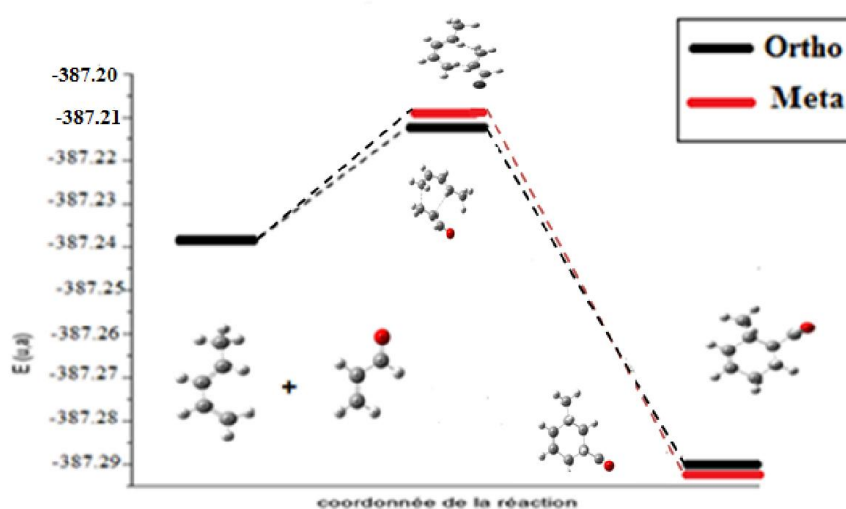


Figure III-20: le profil énergétique de la réaction 2

III-6 Réaction III

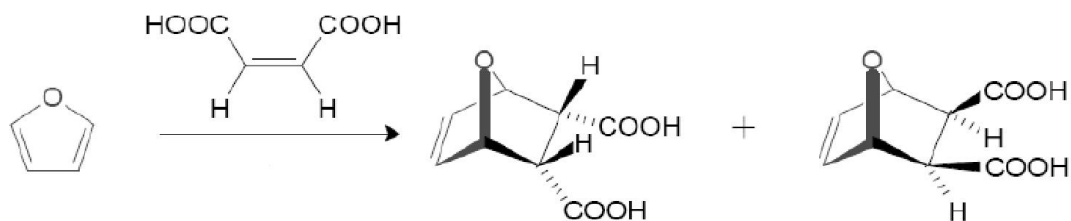
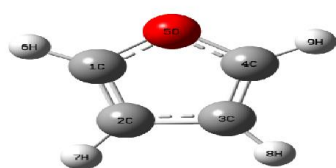


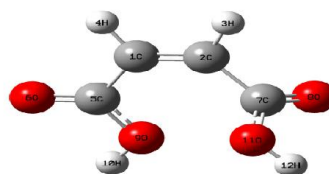
Figure III-21 : réaction entre le furane et l'acide maléique

A-Exo :

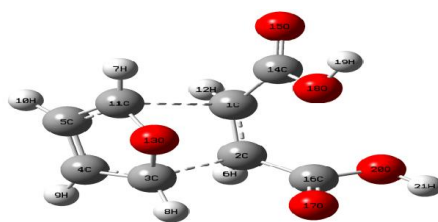
On donne dans la figure ci-après, les géométries des réactifs, état de transition et produit, optimisées au niveau B3LYP /6-31+G(d).



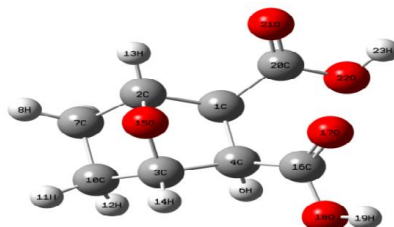
a) R₁



b) R₂



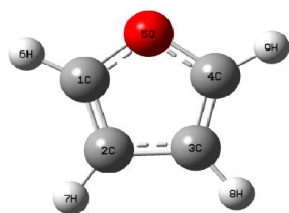
c) TS



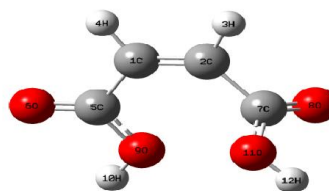
d) P

Figure III-22: Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R1), b) réactif (R2), c) état de transition (TS) d) produit (P).

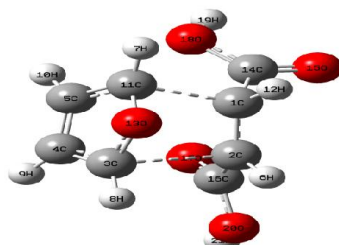
B-Endo:



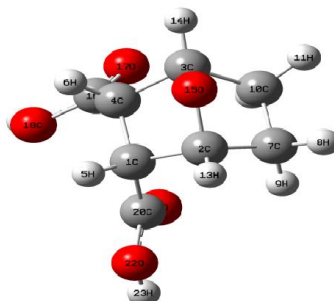
a) R₁



b) R₂



c) TS



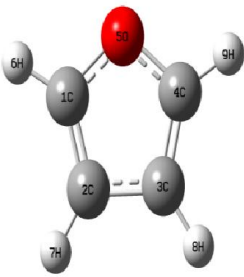
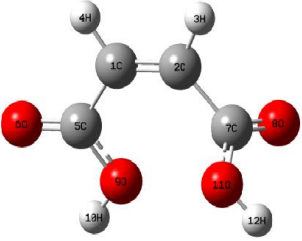
d) P

Figure III-23 : Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R1), b) réactif (R2), c) état de transition (TS) d) produit (P).

Chapitre III : Résultats et Discussion

III-6-1 Paramètres géométriques optimisées aux niveaux HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) des réactifs

Les paramètres géométriques sont présentés dans le tableau (III-11) :

Réactifs	Géométries			
	HF/6-31G		B3LYP/6-31+G(d)	
	R(C ₁ -C ₂): 1.339 R(C ₂ -C ₃): 1.441 R(C ₃ -C ₄): 1.339 R(C ₄ -O ₅): 1.343 R(C ₁ -O ₅): 1.343 A(C ₁ , C ₂ , C ₃): 105.61 A(C ₂ , C ₃ , C ₄): 105.61 A(C ₃ , C ₄ , O ₅): 110.81 A(C ₄ , O ₅ , C ₁): 107.12 A(O ₅ , C ₁ , C ₂): 110.81 D(C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄): -0.003 D(C ₂ , C ₃ , C ₄ , O ₅): 0.002 D(C ₃ , C ₄ , O ₅ , C ₁): 0.000 D(C ₂ , C ₁ , O ₅ , C ₄): -0.002	R(C ₁ -C ₂): 1.362 R(C ₂ -C ₃): 1.436 R(C ₃ -C ₄): 1.362 R(C ₄ -O ₅): 1.365 R(C ₁ -O ₅): 1.365 A(C ₁ , C ₂ , C ₃): 106.13 A(C ₂ , C ₃ , C ₄): 106.13 A(C ₃ , C ₄ , O ₅): 110.40 A(C ₄ , O ₅ , C ₁): 106.92 A(O ₅ , C ₁ , C ₂): 110.40 D(C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄): 0.010 D(C ₂ , C ₃ , C ₄ , O ₅): -0.007 D(C ₃ , C ₄ , O ₅ , C ₁): 0.001 D(C ₂ , C ₁ , O ₅ , C ₄): 0.005		
	R(C ₁ -C ₂) : 1.319 R(C ₁ -C ₅): 1.484 R(C ₅ -O ₆) : 1.187 R(C ₅ -O ₉) : 1.326 R(C ₂ -C ₇): 1.498 R(C ₇ -O ₈) : 1.184 R(C ₇ -O ₁₁): 1.323 A(C ₅ - C ₁ -C ₂): 126.71 A(C ₁ - C ₂ -C ₇): 127.94 A(C ₂ - C ₇ -O ₈): 123.29 A(C ₂ - C ₇ -O ₁₁): 112.70 A(O ₁₁ - C ₇ -O ₈): 123.82 A(C ₁ - C ₅ - O ₉): 114.01 A(O ₆ - C ₅ -O ₉): 122.99 A(C ₁ - C ₅ - O ₆): 122.98 D(C ₇ - C ₂ -C ₁ -C ₅): 0.634 D(O ₁₁ - C ₇ -C ₂ -C ₁): -77.40 D(O ₈ - C ₇ -C ₂ -C ₁): 107.38 D(O ₉ - C ₅ -C ₁ -C ₂): -8.281 D(O ₆ - C ₅ -C ₁ -C ₂): 172.44	R(C ₁ -C ₂) : 1.339 R(C ₁ -C ₅): 1.482 R(C ₅ -O ₆) : 1.215 R(C ₅ -O ₉) : 1.354 R(C ₂ -C ₇): 1.496 R(C ₇ -O ₈) : 1.211 R(C ₇ -O ₁₁): 1.348 A(C ₅ - C ₁ -C ₂): 127.61 A(C ₁ - C ₂ -C ₇): 128.12 A(C ₂ - C ₇ -O ₈): 122.93 A(C ₂ - C ₇ -O ₁₁): 113.10 A(O ₁₁ - C ₇ -O ₈): 123.81 A(C ₁ - C ₅ - O ₉): 114.06 A(O ₆ - C ₅ -O ₉): 122.82 A(C ₁ - C ₅ - O ₆): 123.09 D(C ₇ - C ₂ -C ₁ -C ₅): 1.142 D(O ₁₁ - C ₇ -C ₂ -C ₁): -70.39 D(O ₈ - C ₇ -C ₂ -C ₁): 113.77 D(O ₉ - C ₅ -C ₁ -C ₂): -13.723 D(O ₆ - C ₅ -C ₁ -C ₂): 167.54		

Chapitre III : Résultats et Discussion

III-6-2 Calcul des Gap HOMO/LUMO

Le Tableau (III-12) suivant donne les différences d'énergies (en ua) entre les combinaisons possibles HOMO/LUMO du diène et du diénophile.

Réaction #3	Méthodes	$ E_{LUMO}^{Dienophile} - E_{HOMO}^{Diene} $	$ E_{LUMO}^{Diene} - E_{HOMO}^{Dienophile} $	Préférence
		NED	IED	
	HF(6-31G)	0,4088	0,5922	NED
B3LYP(6-31+G(d))	0.1492	0.2946	NED	

III-6-3 Energies des réactifs, état de transition et produit

Le tableau (III-13) suivant montre l'énergie des réactifs, produits, état de transitions, et les fréquences de vibration des états de transition.

Méthodes	Réactif 1	Réactif 2	TS(u.a)	TS (u.a)	Produit	Produit	Fréq	Fréq
			EXO	ENDO	EXO	ENDO	EXO	ENDO
HF/6-31G	-228.6252	-453.2599	-681.8244	-681.8458	-683.1072	-683.1076	-704.24	-699.22
B3LYP/6-31+G(d)	-230.0314	-455.7447	-685.7386	-685.7416	-687.0253	-687.0260	-452.53	-404.09

III-6-4 Localisation des états de transition

La figure (III-24) et (III-25) ci-dessous montre la géométrie optimisée de deux états de transitions calculées au niveau B3LYP/6-31+G(d).

A-Exo :

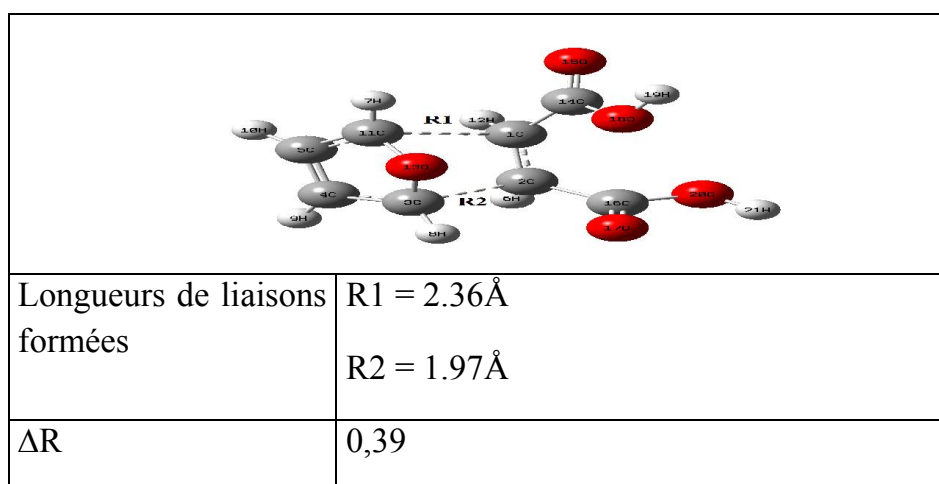


Figure III-24 : localisation de l'état de transition (réaction 3 (exo))

B-Endo :

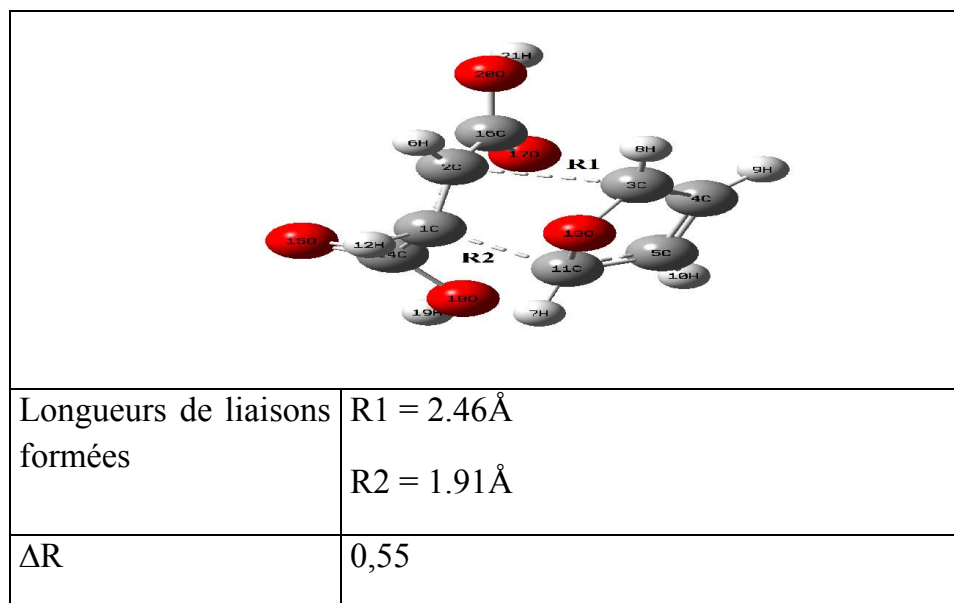


Figure III-25 : localisation de l'état de transition (réaction 3 (endo))

III-6-5 Calcul des énergies d'activation

L'énergie de l'état de transition (E) ainsi que la barrière d'activation (E_a) ont été calculées en utilisant les méthodes B3LYP /6-31+G(d) et HF/6-31G). Les résultats ainsi obtenus sont récapitulés dans le tableau ci-après.

Tableau (III-14): Energies des états de transition (E) et des énergies d'activation (E_a)

	Méthodes	TS (Réa #3)		Produit (Réa #3)	
		E (u.a)	ΔE^* Kcal/mol	E (u.a)	ΔE Kcal/mol
Exo	HF(6-31G)	-681.8244	38.0894	-683.1072	-766.8714
	B3LYP(6-31+G(d))	-685.7386	23.5313	-687.0253	-783.8767
Endo	HF(6-31G)	-681.8458	24.6608	-683.1076	-767.1224
	B3LYP(6-31+G(d))	-685.7416	21.6488	-687.0260	-847.0663

III-6-5 Détermination du chemin réactionnel (IRC)

La figure ci-après présente l'IRC globale de la réaction #3.

A-Exo:

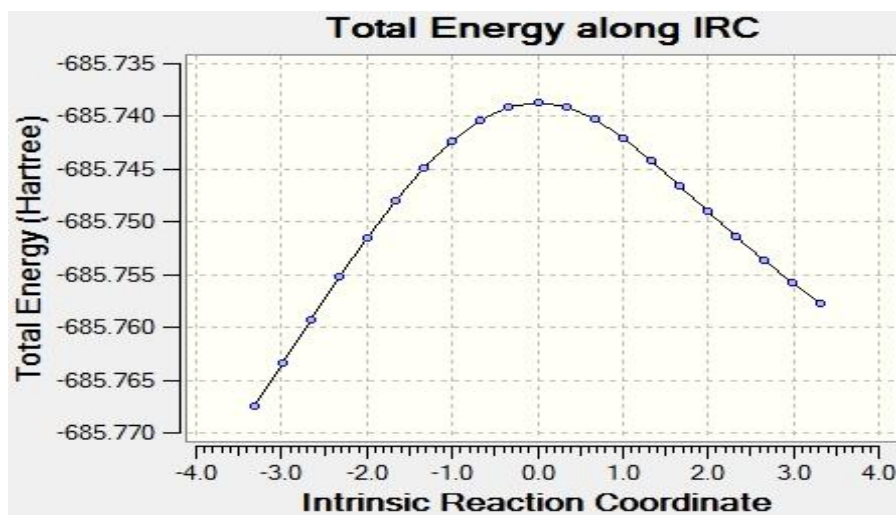


Figure III-26 : IRC de la réaction 3(exo)

B-Endo :

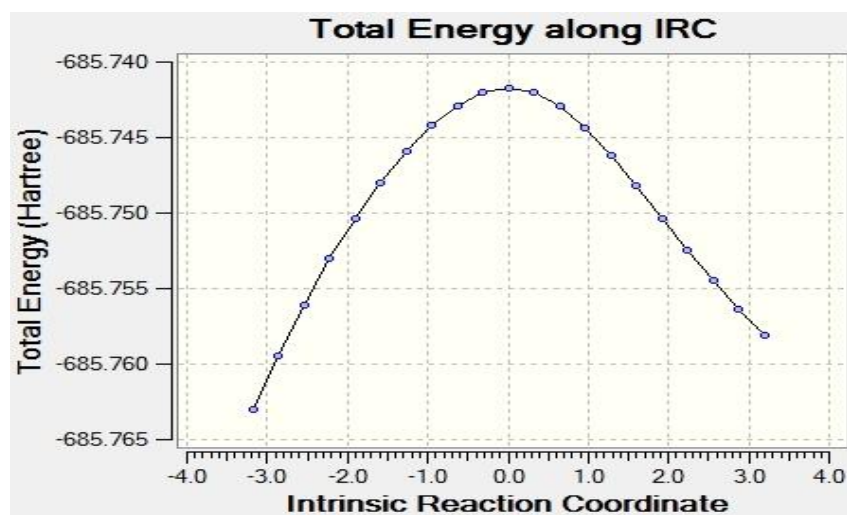


Figure III-27: IRC de la réaction 3(endo)

III-6-6 Profils énergétiques

On donne dans le diagramme ci-dessous le profil énergétique de cette réaction.

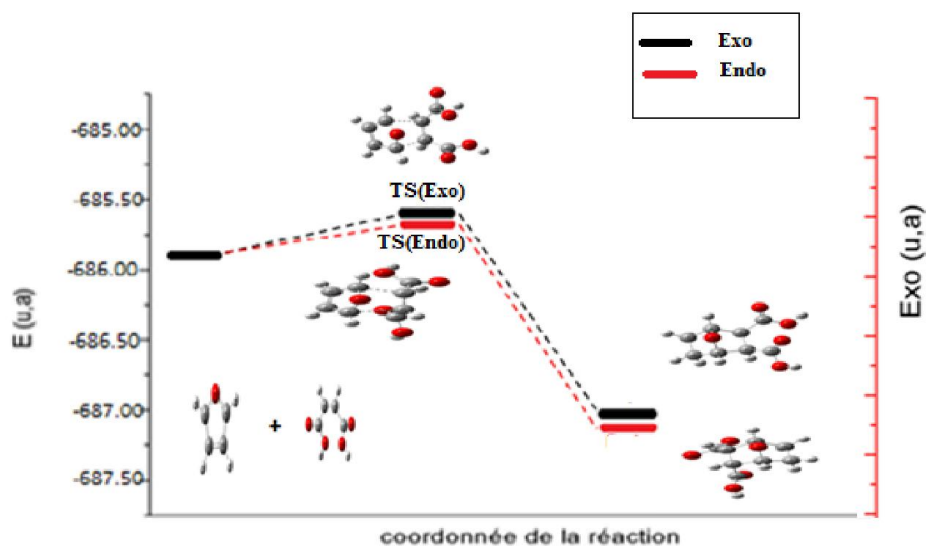


Figure III-28 : le profil énergétique de la réaction 3

III-7 Réaction IV

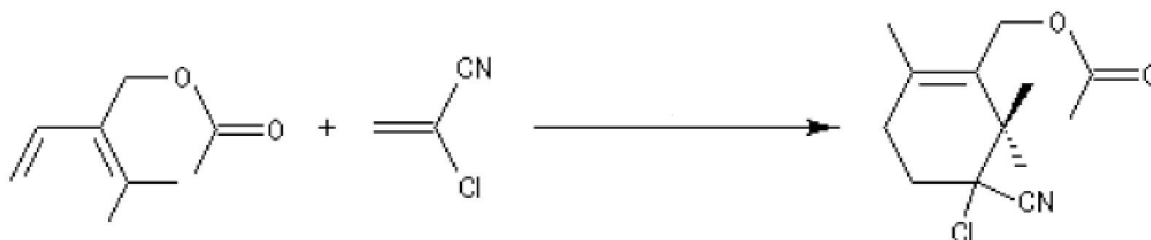
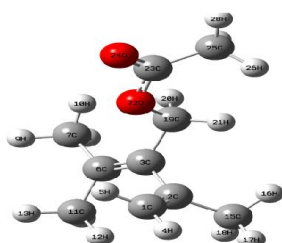
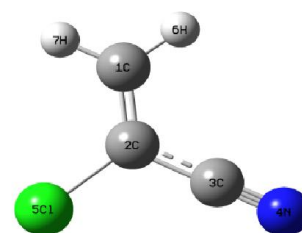


Figure III-29 : réaction de Diels-Alder d'obtention l'obtention de Taxol

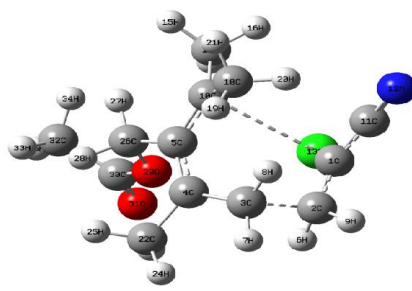
Les géométries des réactifs, état de transition et produit, optimisées au niveau B3LYP /6-31+G(d) sont regroupées dans la figure suivante.



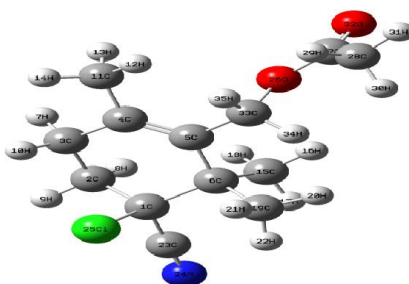
a) R_1



b) R_2



c) TS



d) P

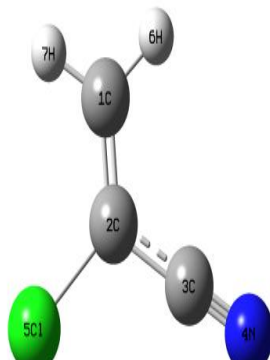
Figure III-30: Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R1), b) réactif (R2), c) état de transition (TS) d) produit (P).

III-7-1 Paramètres géométriques optimisées aux niveaux HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) des réactifs

Les paramètres géométriques sont présentés dans le tableau (III-15) :

Réactifs	Géométries			
	HF/6-31G	B3LYP/6-31+G(d)		
	R(C ₁ -C ₂):	1.321	R(C ₁ -C ₂):	1.339
	R(C ₂ -C ₃):	1.503	R(C ₂ -C ₃):	1.502
	R(C ₃ -C ₆):	1.329	R(C ₃ -C ₆):	1.350
	R(C ₆ -C ₇):	1.512	R(C ₆ -C ₇):	1.511
	R(C ₆ -C ₁₁):	1.511	R(C ₆ -C ₁₁):	1.511
	R(C ₂ -C ₁₅):	1.511	R(C ₂ -C ₁₅):	1.513
	R(C ₃ -C ₁₉):	1.511	R(C ₃ -C ₁₉):	1.510
	R(C ₁₉ -O ₂₂):	1.421	R(C ₁₉ -O ₂₂):	1.453
	R(C ₂₃ -O ₂₂):	1.332	R(C ₂₃ -O ₂₂):	1.359
	R(C ₂₃ -O ₂₄):	1.184	R(C ₂₃ -O ₂₄):	1.210
	R(C ₂₃ -C ₂₅):	1.512	R(C ₂₃ -C ₂₅):	1.517
	A(C ₁ ,C ₂ ,C ₃):	121.22	A(C ₁ ,C ₂ ,C ₃):	121.36
A(C ₂ ,C ₃ ,C ₆):	123.45	A(C ₂ ,C ₃ ,C ₆):	123.21	

Chapitre III : Résultats et Discussion

	$A(C_3, C_6, C_{11})$: 122.83 $A(C_7, C_6, C_{11})$: 112.61 $A(C_3, C_6, C_7)$: 124.54 $A(C_{19}, C_3, C_6)$: 123.19 $A(C_1, C_2, C_{15})$: 122.46 $A(C_3, C_2, C_{15})$: 116.26 $A(C_{19}, C_3, C_2)$: 113.34 $A(C_3, C_{19}, O_{22})$: 107.98 $A(C_{19}, O_{22}, C_{23})$: 123.28 $A(O_{22}, C_{23}, O_{24})$: 119.31 $A(O_{22}, C_{23}, C_{25})$: 118.35 $A(O_{24}, C_{23}, C_{25})$: 122.33 $D(C_1, C_2, C_3, C_6)$: -90.22 $D(C_{15}, C_2, C_3, C_6)$: 92.32 $D(C_1, C_2, C_3, C_{19})$: 89.06 $D(C_2, C_3, C_6, C_{11})$: -1.617 $D(C_2, C_3, C_6, C_7)$: 177.73 $D(C_2, C_3, C_{19}, O_{22})$: -85.45 $D(C_{19}, C_3, C_6, C_7)$: -1.485 $D(C_6, C_3, C_{19}, O_{22})$: 93.83 $D(C_3, C_{19}, O_{22}, C_{23})$: 168.60 $D(C_{19}, O_{22}, C_{23}, C_{25})$: -2.729 $D(C_{19}, O_{22}, C_{23}, O_{24})$: 177.71	$A(C_3, C_6, C_{11})$: 122.46 $A(C_7, C_6, C_{11})$: 113.02 $A(C_3, C_6, C_7)$: 124.51 $A(C_{19}, C_3, C_6)$: 123.04 $A(C_1, C_2, C_{15})$: 122.36 $A(C_3, C_2, C_{15})$: 116.23 $A(C_{19}, C_3, C_2)$: 113.74 $A(C_3, C_{19}, O_{22})$: 108.02 $A(C_{19}, O_{22}, C_{23})$: 121.95 $A(O_{22}, C_{23}, O_{24})$: 118.62 $A(O_{22}, C_{23}, C_{25})$: 118.35 $A(O_{24}, C_{23}, C_{25})$: 123.01 $D(C_1, C_2, C_3, C_6)$: -87.07 $D(C_{15}, C_2, C_3, C_6)$: 95.33 $D(C_1, C_2, C_3, C_{19})$: 92.47 $D(C_2, C_3, C_6, C_{11})$: -1.300 $D(C_2, C_3, C_6, C_7)$: 177.73 $D(C_2, C_3, C_{19}, O_{22})$: -86.24 $D(C_{19}, C_3, C_6, C_7)$: -1.767 $D(C_6, C_3, C_{19}, O_{22})$: 93.30 $D(C_3, C_{19}, O_{22}, C_{23})$: 167.08 $D(C_{19}, O_{22}, C_{23}, C_{25})$: -1.891 $D(C_{19}, O_{22}, C_{23}, O_{24})$: 178.42
	$R(C_1-C_2)$: 1.316 $R(C_2-Cl_5)$: 1.734 $R(C_2-C_3)$: 1.441 $R(C_3-N_4)$: 1.135 $A(C_1-C_2-Cl_5)$: 122.74 $A(C_1-C_2-C_3)$: 122.12 $A(C_3-C_2-Cl_5)$: 115.12 $A(C_2-C_3-N_4)$: 179.63 $D(C_1-C_2-C_3-N_4)$: 0.09 $D(Cl_5-C_2-C_3-N_4)$: -179.90	$R(C_1-C_2)$: 1.337 $R(C_2-Cl_5)$: 1.754 $R(C_2-C_3)$: 1.431 $R(C_3-N_4)$: 1.163 $A(C_1-C_2-Cl_5)$: 122.29 $A(C_1-C_2-C_3)$: 122.98 $A(C_3-C_2-Cl_5)$: 114.71 $A(C_2-C_3-N_4)$: 179.71 $D(C_1-C_2-C_3-N_4)$: -179.99 $D(Cl_5-C_2-C_3-N_4)$: 0.008

Chapitre III : Résultats et Discussion

III-7-2 Calcul des Gap HOMO/LUMO

Le Tableau (III-16) suivant donne les différences d'énergies entre les combinaisons possibles HOMO/LUMO du diène et du diéophile. Les valeurs sont exprimées en ua).

Réaction #4	Méthodes	$ E_{LUMO}^{Dienophile} - E_{HOMO}^{Diene} $	$ E_{LUMO}^{Diene} - E_{HOMO}^{Dienophile} $	Préférence
		NED	IED	
	HF(6-31G)	0,43523	0,56264	NED
B3LYP(6-31+G(d))	0.16705	0.28355	NED	

III-7-3 Energies des réactifs, état de transition et produit :

L'énergie des réactifs, produits, état de transitions, et les fréquences de vibration des états de transition sont indiquées dans le Tableau (III-17) suivant :

	Méthodes	Réactif 1	Réactif 2	Etat de transition u.a	produit	Fréquence
Réaction #4	HF/6-31G	- 537.6885	-628.6589	-1166.2661	-1166.4036	- 721.18
	B3LYP/6-31+G(d)	-541.1362	-630.4286	-1171.5255	- 1171.6159	- 402.31

III-7-4 Localisation des états de transition

La figure ci-dessous montre la géométrie optimisée de cet état de transition calculée au niveau B3LYP/6-31+G(d).

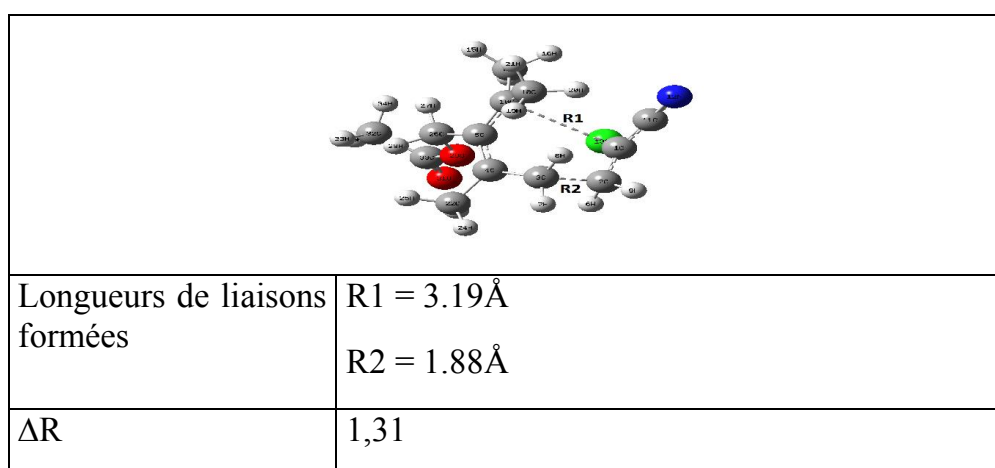


Figure III-31: Localisation des états de transition de la réaction 4

III-7-5 Calcul des énergies d'activation

L'énergie de l'état de transition (E) ainsi que la barrière d'activation (E_a) ont été calculées en utilisant les méthodes B3LYP /6-31+G(d) et HF/6-31G). Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau ci-après.

Tableau (III-18): Energies des états de transition (E) et des énergies d'activation (E_a)

	Méthodes	TS (Réa #4)		Produit (Réa #4)	
		E (u.a)	ΔE^* Kcal/mol	E (u.a)	ΔE Kcal/mol
Réaction #4	HF(6-31G)	-1166.2661	51.015	-1166.4036	-35.265
	B3LYP(6-31+G(d))	-1171.5255	24.660	-1171.6159	-32.065

III-7-6 Détermination du chemin réactionnel (IRC):

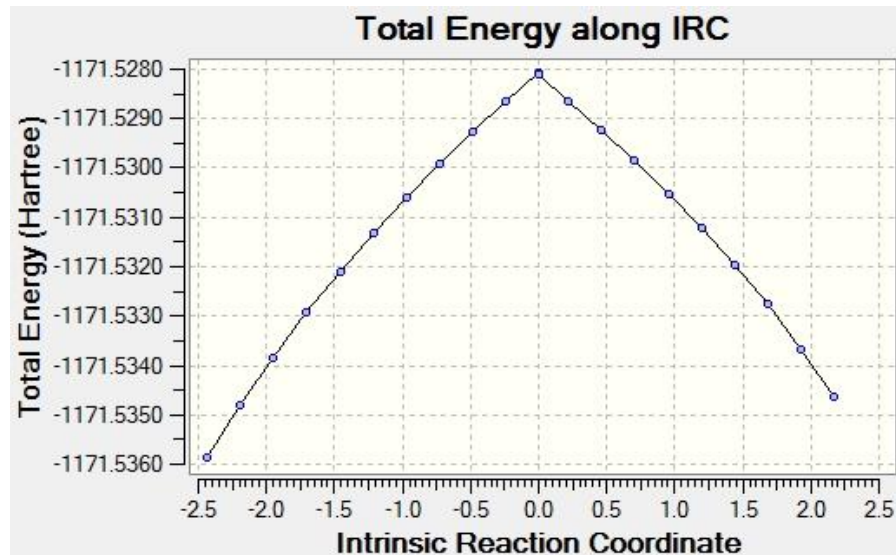


Figure III-19 : présente l'IRC globale de la réaction #4.

III-7-6 profil énergétique

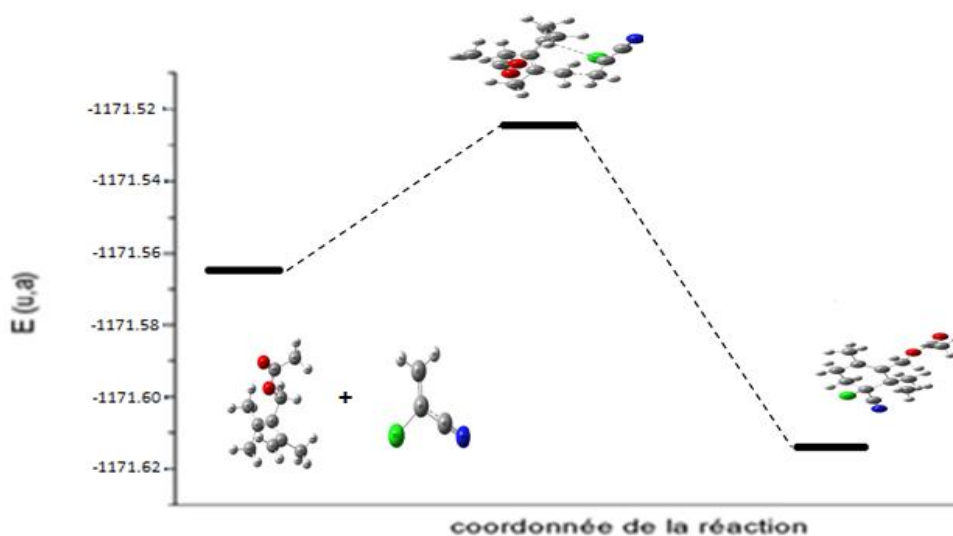


Figure III-32: le profil énergétique de 4^{ème} réaction

III-8 Discussions des résultats

1-Paramètres géométriques optimisées au niveaux HF /6-31G et B3LYP/ 6-31+G(d):

Nous remarquons que l'utilisation de la méthode DFT (B3lyp/6-31+G(d)) n'apporte pas un changement remarquable au niveau de la structure obtenue avec la méthode HF/6-31G, et ce pour les quatre réactions étudiées, puisque les structures obtenues sont comparables entre elles.

2- Calcul du Gap HOMO/LUMO :

Pour chaque réaction étudiée, nous avons montré que les gaps $|E_{LUMO}^{Dienophile} - E_{HOMO}^{Diene}|$ sont plus faibles que les gaps $|E_{LUMO}^{Diene} - E_{HOMO}^{Dienophile}|$ et par conséquent les diènes se comportent comme nucléophiles (donneurs) alors que les diénophiles se comportent comme électrophiles (accepteurs). Il s'agit alors des réactions de Diels-Alder à demande normale d'électrons, c'est-à-dire une réaction dans laquelle la HOMO du diène (possédant un groupe électrodonneur) est combiné à la LUMO du diénophile (qui lui possède un groupe électroattracteur).

3- Energie des réactifs, état de transition et produit :

- Les états de transitions obtenues avec les deux méthodes de calculs HF et DFT ont été bien caractérisés par la présence d'une seule fréquence imaginaire. Nous avons bien confirmé que l'animation de fréquence correspond à la formation des deux nouvelles liaisons.
- La méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31+G(d) donne de meilleurs résultats quant à la stabilité des différents états stationnaires (réactifs, état de transition et produit).

4- Localisation des états de transition :

Les géométries optimisées des états de transition, plus précisément les valeurs de liaisons formées ainsi que la valeur de la différence entre ces deux liaisons montre le mode de cyclisation et confirme qu'il s'agit bien des réactions concertées et asynchrones pour les quatre réactions étudiées. Alors que la réaction prototype entre l'éthylène et le butadiène est concertée et synchrone. L'asynchronisme est beaucoup plus marqué dans le cis que dans le trans (dans la 1^{ère} réaction), dans l'ortho que le meta (dans la 2^{ème} réaction) et dans endo que dans exo (dans la 3^{ème} réaction), et pour la 4^{ème} réaction on a observé que R1 est très importante que R2 ceci peut être dû à la présence des substituants (Cl, CN).

5-Calcul des énergies d'activation :

Comme attendu, la méthode B3LYP /6-31+G(d) donne de meilleurs résultats, quant à l'énergie d'activation, lorsqu'on la compare avec la méthode HF/6-31G. En effet, l'utilisation de la DFT diminue d'une façon très remarquable la barrière énergétique de la réaction.

- L'approche de la théorie de l'état de transition se révèle bien adaptée à l'étude mécanistique de la réaction Diels-Alder, puisqu'elle permet de rationaliser la régio et stéréosélectivité observés expérimentalement. Les valeurs des énergies des états de transition (E) et des énergies d'activation (Ea) ainsi que le profil énergétique montrent clairement que le produit cis est favorisé cinétiquement et le produit trans thermodynamiquement (dans la 1^{ère} réaction). Dans la 2^{ème} réaction, le produit ortho stable cinétiquement et le produit meta stable thermodynamiquement.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Dans la 3^{ème} réaction, nos résultats montrent que le stéréoisomère endo est plus stable cinétiquement, puisqu'il possède l'énergie d'activation la moins élevée par rapport au stéréoisomère exo. En ce qui concerne la stabilité thermodynamique, c'est toujours l'isomère endo qui est le plus stable.

III-9 Application II

III-9-1-Etude théorique de la réaction de cycloaddition intramoléculaire Diels Alder

En se basant sur l'article de Becher et al [3], nous nous sommes intéressés à l'étude théorique de quatre réactions intramoléculaire Diels- Alder. Expérimentalement, il a été démontré que ces réactions sont caractérisées par une haute stéréosélectivité endo/exo. Afin de mettre en évidence le mode de cyclisation et justifier théoriquement la préférence de la stéréosélectivité endo observée, nous avons mené une étude de la réactivité en se basant sur l'approche de l'état de transition.

Nous nous sommes alors attachés à la localisation et la caractérisation de l'état de transition des deux diastéréoisomères endo et exo, pour chaque réaction intramoléculaire étudiée. Notre intérêt s'est porté alors sur les quatre réactions suivantes :

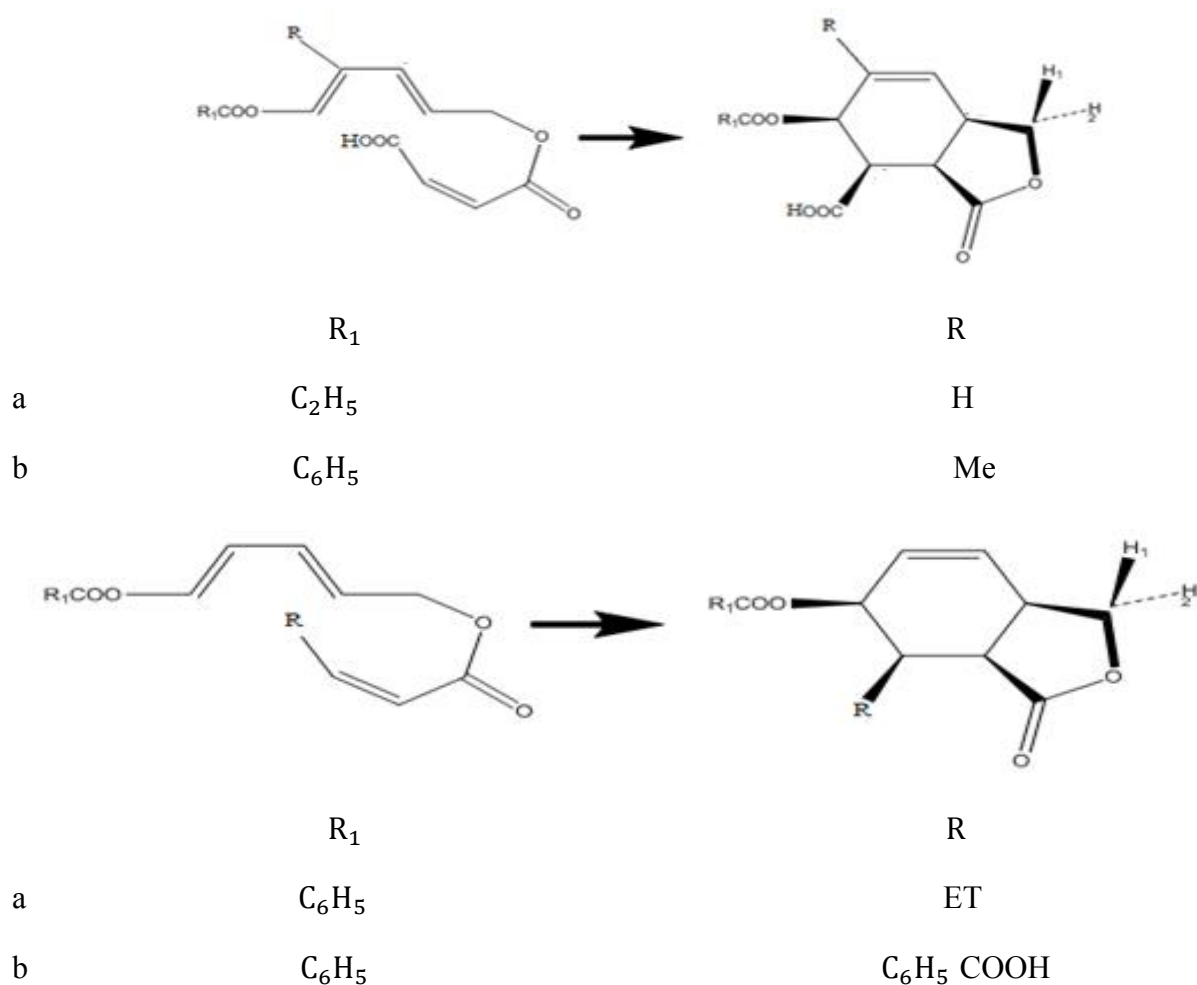


Figure III-33: les réactions intramoléculaires étudiées

III-9-2 Réaction #1 : Réaction IMDA avec ($R_1 = C_2H_5$ et $R_2 = H$)

A-Endo:

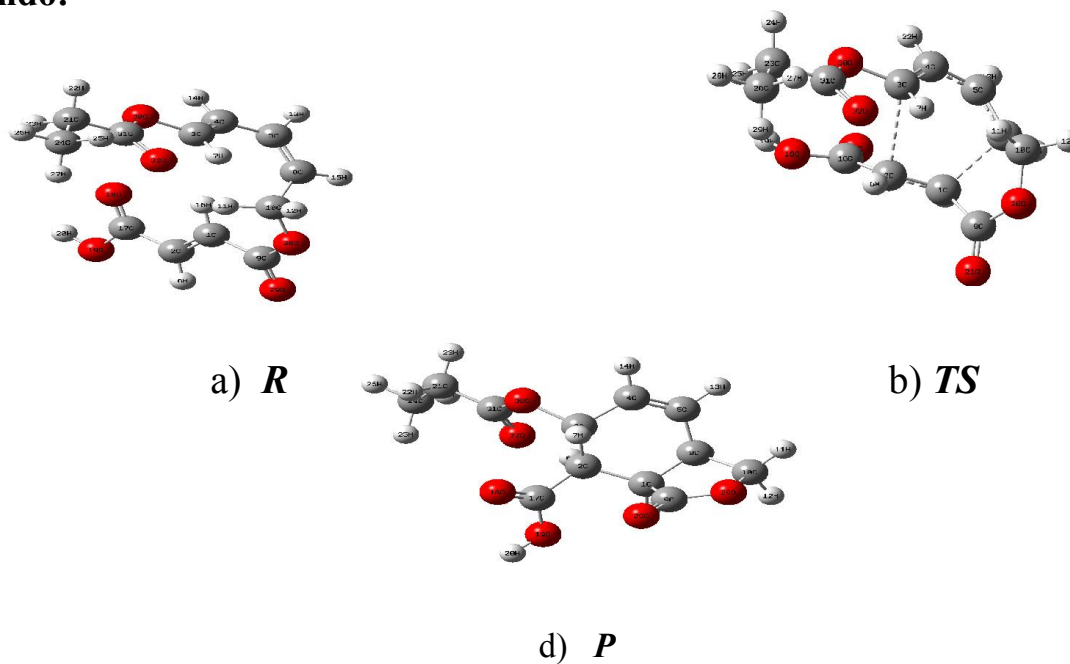


Figure III-34 : Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R), b) états de transition (TS1) endo, c) produit (p) endo.

B-Exo :

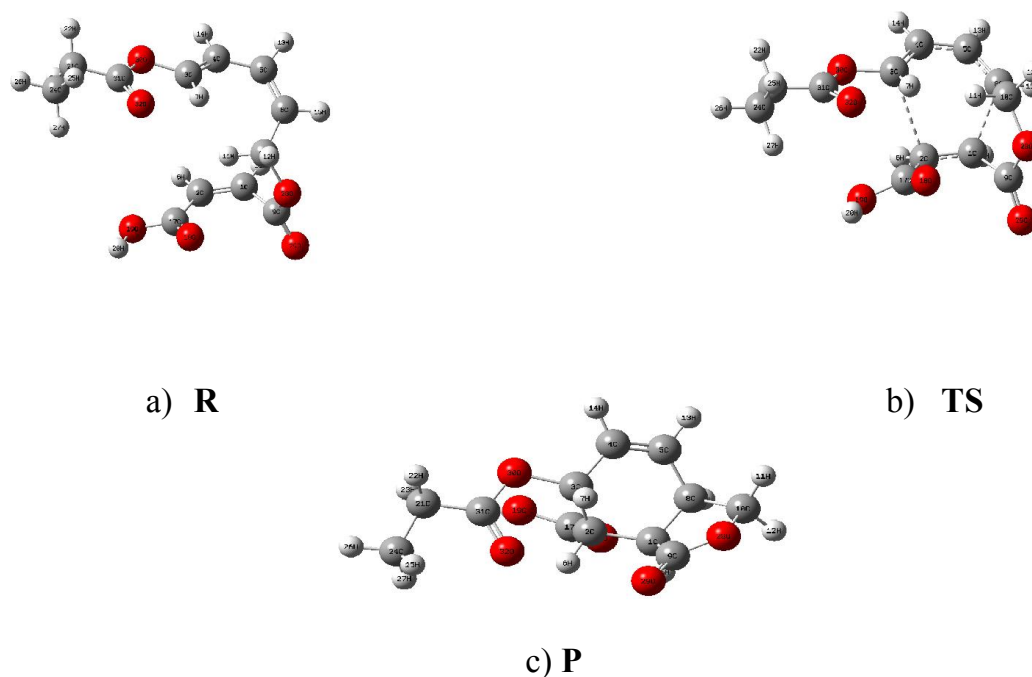


Figure III-35: Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R), b) états de transition (TS) exo, c) produit (p) exo.

Chapitre III : Résultats et Discussion

III-9-3 Energies des réactifs, état de transition et produit

Le tableau (III-19) suivant regroupe les énergies (exprimées en Hartree) des réactifs, état de transition et de produits optimisées au niveau HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) ainsi que les fréquences de vibration des états de transitions.

Molécules	Méthodes	E(R) u.a	E(TS) u.a	E(P) u.a	Fréquence de vibration
Endo	HF/6-31G	-911.7325	-911.6653	-911.7941	- 796.38
	B3LYP/6-31+G(d)	-917.0564	-917.0231	-917.1051	- 431.22
Exo	HF/6-31G	-911.7325	-911.6607	-911.7941	-807.32
	B3LYP/6-31+G(d)	-917.0564	-917.0179	-917.1055	-445.07

III-9-4 Profils énergétiques

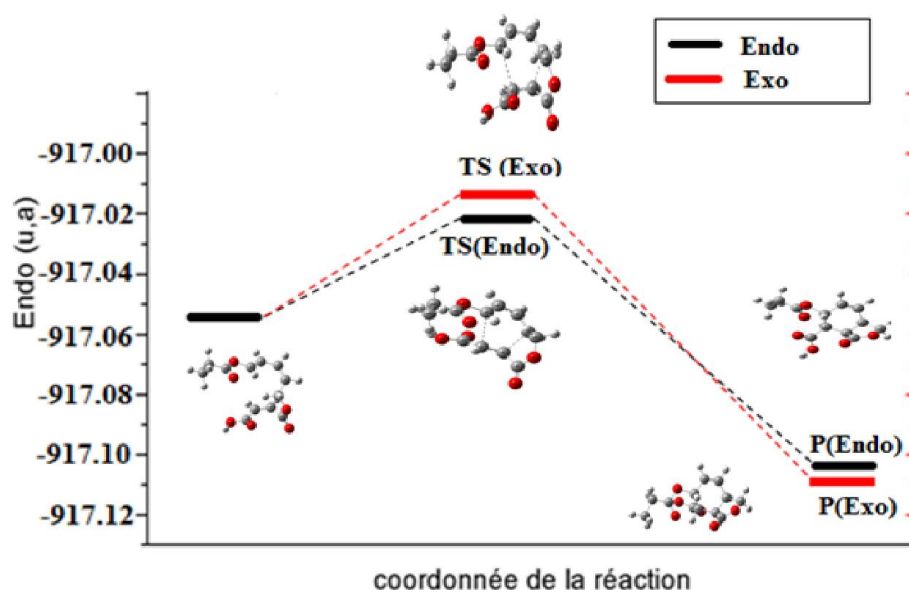
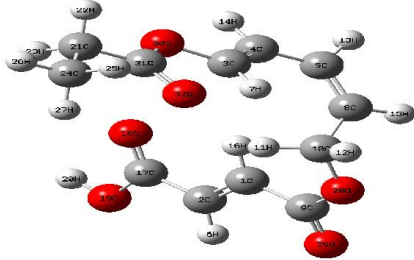


Figure III-36: le profil énergétique de la 1^{ère} réaction

Chapitre III : Résultats et Discussion

III-9-5 Géométrie du Réactif

La géométrie d'équilibre du réactif (distances en Å et angles en degrés) optimisée aux niveaux B3LYP (6-31+G(d)) et HF (6-31G) est donnée dans le tableau. La numérotation des différents atomes du réactif est donnée dans la figure ci-dessous.



Paramètres géométriques			
Diène		Diéophile	
B3LYP/6-31+G(d)	HF/6-31G	B3LYP/6-31+G(d)	HF/6-31G
R(C ₃ ,C ₄) : 1.348	R(C ₃ ,C ₄) : 1.325	R(C ₁ ,C ₂) : 1.340	R(C ₁ ,C ₂) : 1.319
R(C ₄ ,C ₅) : 1.460	R(C ₄ ,C ₅) : 1.473	R(C ₁ ,C ₉) : 1.495	R(C ₁ ,C ₉) : 1.498
R(C ₅ ,C ₈) : 1.348	R(C ₅ ,C ₈) : 1.325	R(C ₂ ,C ₁₇) : 1.485	R(C ₂ ,C ₁₇) : 1.488
A(C ₃ ,C ₄ ,C ₅): 127.09	A(C ₃ ,C ₄ ,C ₅): 125.87	A(C ₉ ,C ₁ ,C ₂) : 119.99	A(C ₉ ,C ₁ ,C ₂): 119.70
A(C ₄ ,C ₅ ,C ₈): 128.25	A(C ₄ ,C ₅ ,C ₈): 127.70	A(C ₁ ,C ₂ ,C ₁₇): 120.46	A(C ₁ ,C ₂ ,C ₁₇): 120.04
A(C ₅ ,C ₈ ,C ₁₀): 127.30	A(C ₅ ,C ₈ ,C ₁₀): 127.49		
D(C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₈): 31.82	D(C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₈): 43.48	D(C ₉ ,C ₁ ,C ₂ ,C ₁₇): 179.11	D(C ₉ ,C ₁ ,C ₂ ,C ₁₇): -179.07

Figure III-37 : Géométrie du Réactif optimisé

III-9-6 Localisation des états de transition :

Les deux états de transition TS1 (endo) et TS2 (exo) sont présentées dans la figure suivante.

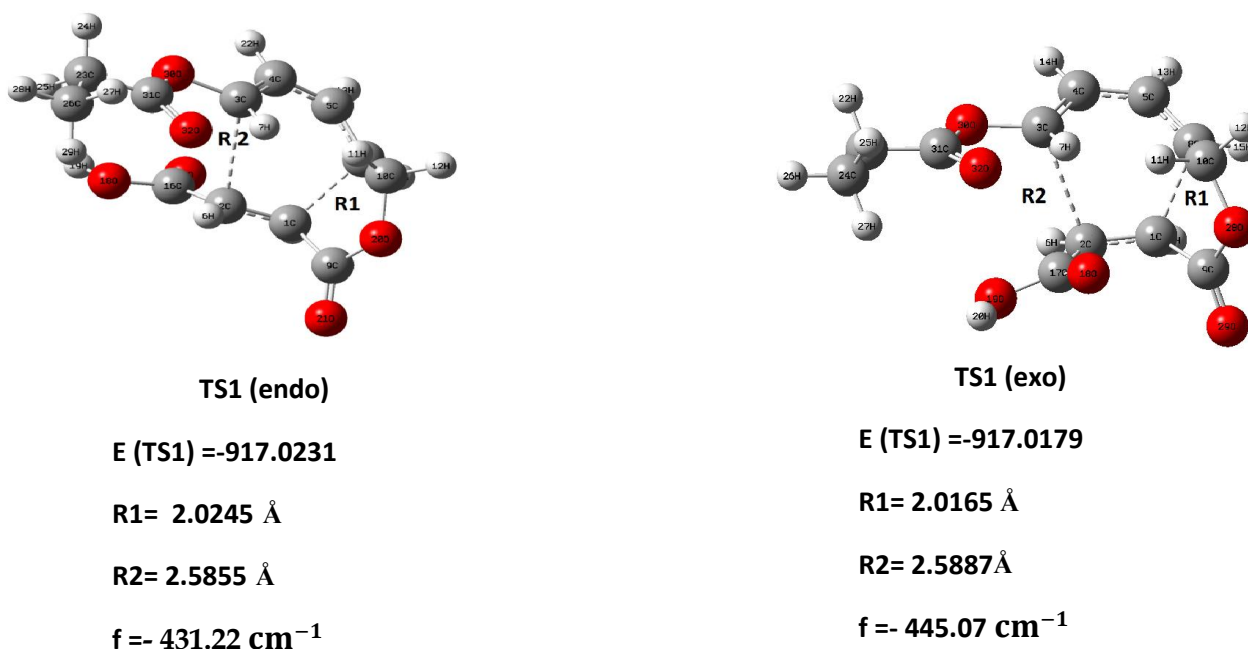


Figure III-38: Structures des états de transitions TS1 (endo) et TS1 (exo) Les distances sont données en Å.

III-9-7 Paramètres géométriques des états de transition

Les six principaux paramètres géométriques optimisés des états de transitions endo et exo peuvent se résumer ainsi : les distances des liaisons formées périphérique(rp) et interne(ri), l'asynchronisme des liaisons formées $\Delta r_{as} (=|r_p - r_i|)$, l'angle d'asynchronisme θ_{as} (l'angle dièdre $C_3 - C_8 - C_1 - C_2$), l'angle dièdre(θ_1) qui se produit entre le groupe carbonyle et le diénophile ; θ_1 ($O_{24} - C_9 - C_1 - C_2$) et, enfin, l'angle dièdre, θ_2 , qui donne le degré de torsion autour de l'axe internucléaire $C_8 - C_1$; θ_2 ($C_{10} - C_8 - C_1 - C_9$).

Le tableau (III-20) suivant récapitule les principaux paramètres géométriques optimisés au niveau B3LYP/6-31 + G (d) des deux états de transitions endo et exo.

Chapitre III : Résultats et Discussion

TS	C2-Subst	C3-Subst	$r_p(\text{Å})$	$r_i(\text{Å})$	r_p+r_i	$\Delta r_{as}(\text{Å})$	$\theta_{as}(\text{deg})$	$\theta_1(\text{deg})$	$\theta_2(\text{deg})$
Endo	E-COOH	OCOC2H5	2.585	2.024	4.60	0.561	3.83	83.42	-34.08
Exo	Z-COOH	OCOC2H5	2.588	2.016	4.60	0.572	-0.05	85.41	-38.13

III-9-8 Calcul des énergies d'activation :

Le calcul des énergies des états de transition (E), des barrières d'activation (Ea) ainsi que les énergies relatives a été effectué au niveau B3LYP/6-31+G(d) et HF/6-31G. Les calculs ont été effectués pour TS1 (endo) et TS2 (exo). Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau.

Tableau (III-21) : Energies des états de transition (E) et des énergies d'activation (Ea) et énergies relatives

Méthodes	TS1 (endo)			TS2 (exo)		
	E u.a	ΔE^* Kcal/mol	Er	E u.a	ΔE^* Kcal/mol	Er
B3LYP(6-31+G(d))	-917.0231	20.899	00	-917.0179	24.158	3.259
HF(6-31G)	-911.6653	42.168	00	-911.6607	45.054	2.886

III-9-9 Détermination du chemin réactionnel (IRC)

A-Endo :

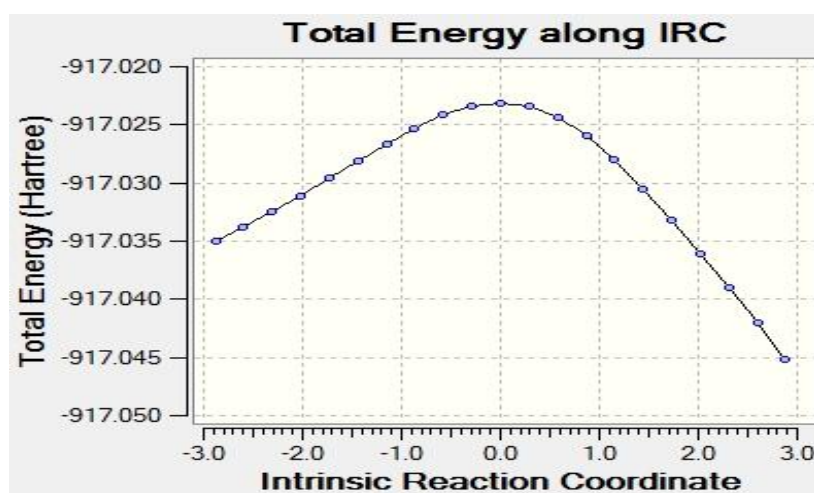


Figure III-39 : IRC de la réaction 1(endo)

B-Exo :

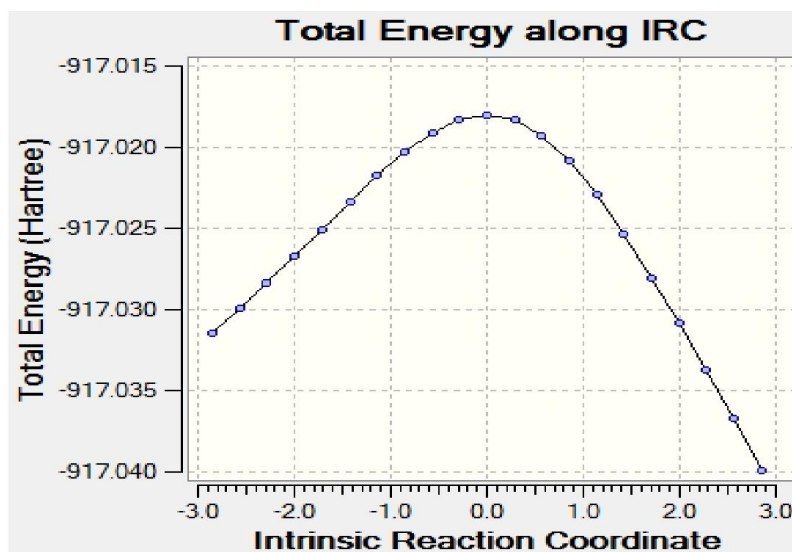


Figure III-40: IRC de la réaction 1(exo)

III-9-10 profil énergétique

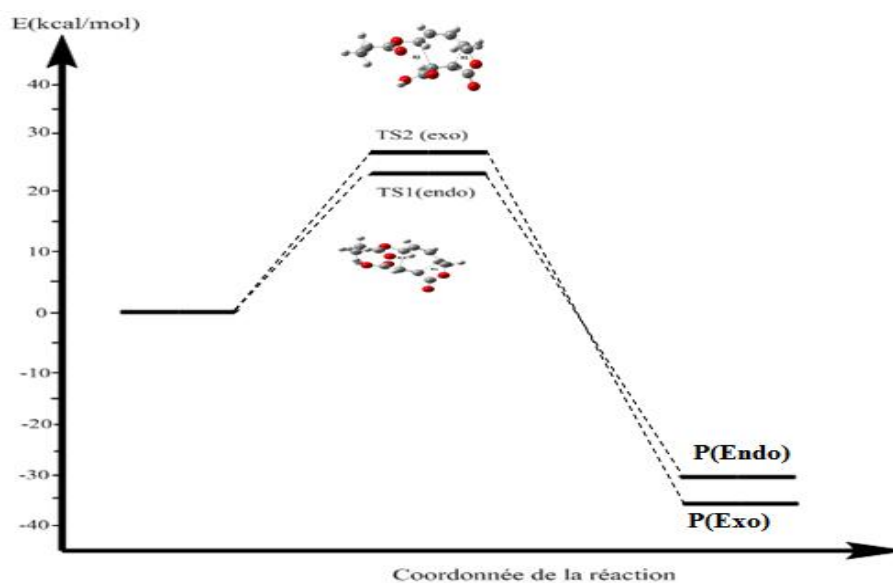


Figure III-41: Schéma du profil énergétique de Réaction #1 : Réaction IMDA avec ($R_1 = C_2H_5$ et $R = H$)

III-9-11-Comparaison entre les deux états de transition :

La comparaison entre des deux états de transition TS1 (endo) et TS1 (exo) est donnée dans le tableau (III-22) récapitulatif suivant :

Propriété	TS1 (endo)		TS1 (exo)	
	<i>B3LYP(6-31+G(d))</i>	<i>HF(6-31G)</i>	<i>B3LYP(6-31+G(d))</i>	<i>HF(6-31G)</i>
E (u.a.)	-917.0231	-911.6653	-917.0179	-911.6607
Energie d'activation (kcal/mol)	20.899	42.168	24.158	45.054
Fréquence (cm ⁻¹)	- 431.22	- 796.38	- 445.07	- 807.32
Longueurs de liaisons Formées	R1 = 2.02Å R2 = 2.58Å	R1 = 2.04Å R2 = 2.38Å	R1 = 2.01Å R2 = 2.58Å	R1 = 2.05Å R2 = 2.37Å

La stéréosélectivité endo/exo dans la réaction IMDA avec ($R_1 = C_2H_5$ et $R_2 = H$) a été élucidée en utilisant l'approche théorique de l'état de transition. Cette approche justifie clairement et rationalise correctement la préférence endo observée expérimentalement.

III-10 Réaction #2 : Réaction IMDA avec ($R_1 = C_6H_5$ et $R = Me$)

A-Endo:

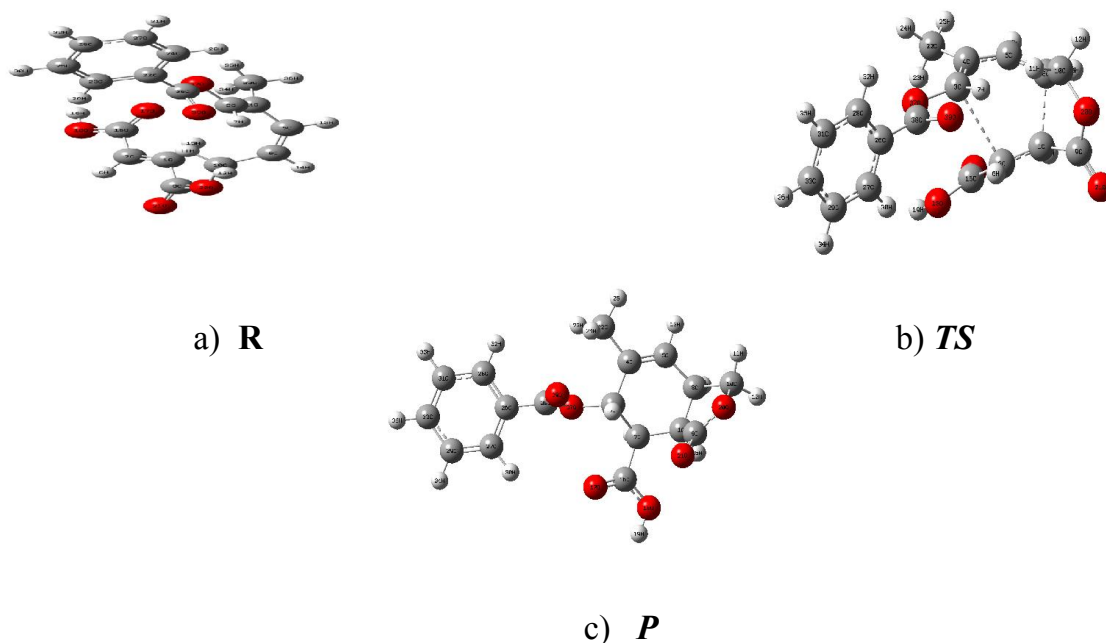


Figure III-42: Géométries optimisées au niveau *B3LYP(6-31+G(d))* des : a) réactif (R), b) état de transition (TS) endo, c), d) produit (P) endo.

B-Exo :

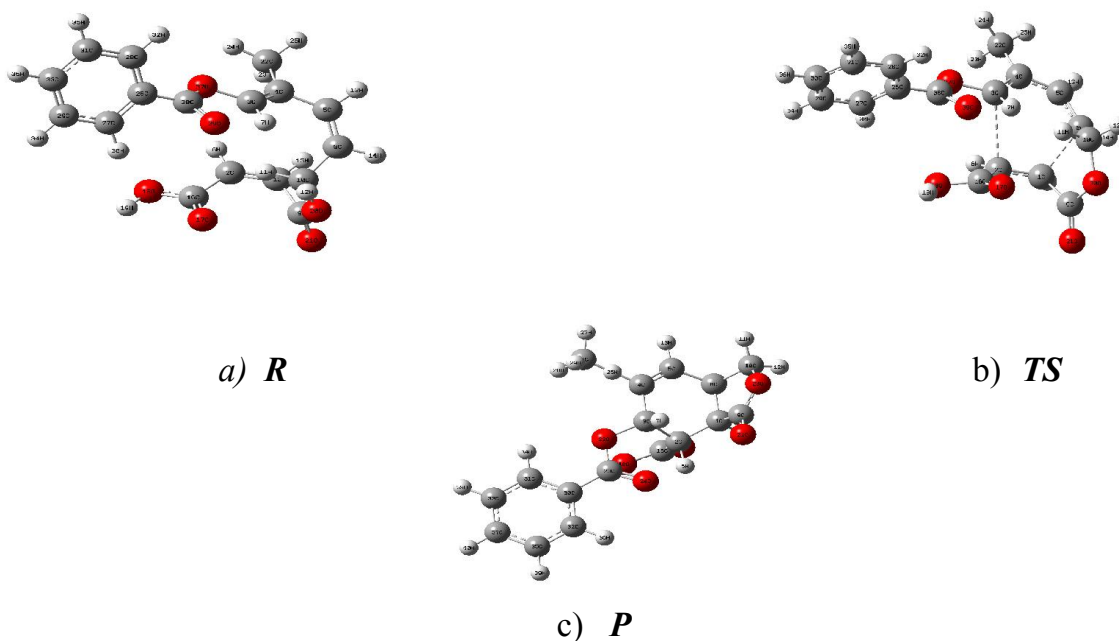


Figure III-43: Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R), b) état de transition (TS) exo, c), d) produit (P) exo.

III-10-1 Energies des réactifs, état de transition et produit

Le tableau (III-23) suivant récapitule les énergies de géométries optimisées au niveau HF/6-31G et B3LYP (6-31+G(d)) des réactifs, état de transition et de produits ainsi que leurs fréquence de vibration (énergies exprimées en Hartree).

Molécules	Méthode	E(Réactif) u.a	E(Etat de transition) u.a	E(produit) u.a	fréquence
Endo	<i>B3LYP(6-31+G(d))</i>	-1108.7966	-1108.7613	-1108.8444	- 427.26
	<i>HF(6-31G)</i>	-1102.2388	-1102.1686	-1102.3043	- 794.18
Exo	<i>B3LYP(6-31+G(d))</i>	-1108.7966	-1108.7560	-1108.8487	- 442.94
	<i>HF(6-31G)</i>	-1102.2388	-1102.1634	-1102.2981	- 809.13

III-10-2 Profils énergétiques

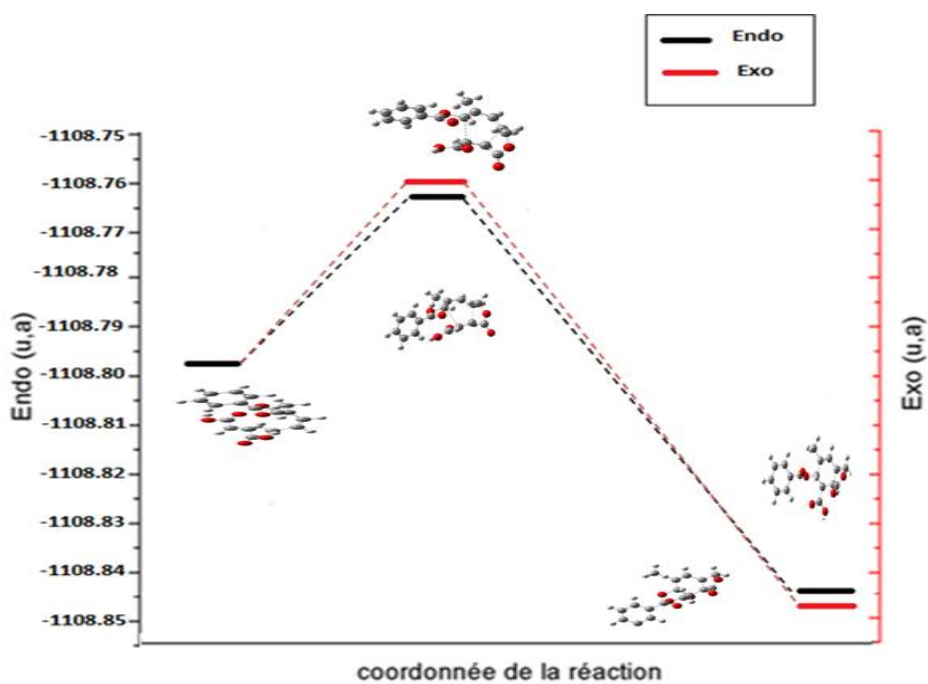



Figure III-44: Profils énergétiques de la réaction 2

III-10-3 Géométrie du composé 2

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



Paramètres géométriques			
Diène		Diènophile	
B3LY/6-31+G(d)	HF/6-31G	B3LY/6-31+G(d)	HF/6-31G
R(C ₃ ,C ₄) :	1.357	R(C ₃ ,C ₄) :	1.333
R(C ₄ , C ₅) :	1.476	R(C ₁ ,C ₂) :	1.339
R(C ₅ , C ₈) :	1.346	R(C ₁ ,C ₉) :	1.319
A(C ₃ ,C ₄ ,C ₅):	119.68	R(C ₂ ,C ₁₇) :	1.485
A(C ₄ ,C ₅ ,C ₈):	128.08	A (C ₉ ,C ₁ ,C ₂) :	120.50
A(C ₅ ,C ₈ ,C ₁₀):	127.72	A (C ₁ ,C ₂ ,C ₁₇):	120.09
D(C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₈):	43.87	D(C ₉ ,C ₁ ,C ₂ ,C ₁₇):	-178.68
		D(C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₈):	51.56
		D(C ₉ ,C ₁ ,C ₂ ,C ₁₇):	-178.96

Figure III-45 : La géométrie d'équilibre du composé 2

III-10-4 Localisation des états de transition :

Les états de transitions TS1 (endo) et TS2 (exo) ont été localisés au niveau de calcul B3LYP (6-31+G(d)). Ils sont présentés par la figure suivante :

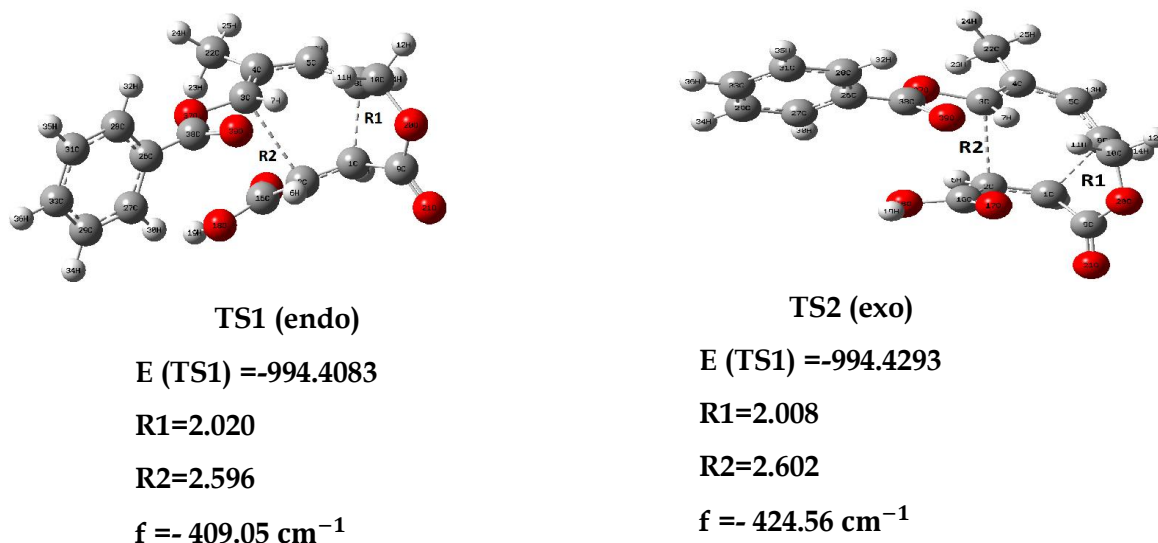


Figure III-46 : Structures des états de transitions TS1 (endo) et TS1 (exo) Les distances sont données en Å.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Tableau (III-24): paramètres optimisés de TSS à B3LYP/6-31 + G (d) le niveau de la théorie.

TS	C2-Subst	C3-Subst	$r_p(\text{Å})$	$r_i(\text{Å})$	$r_p + r_i$	$\Delta r_{as}(\text{Å})$	$\theta_{as}(\text{deg})$	$\theta_1(\text{deg})$	$\theta_2(\text{deg})$
Endo	E-COOH	COOC6H5	2.596	2.020	4.61	0.576	1.13	85.45	-34.85
Exo	Z-COOH	COOC6H5	2.602	2.008	4.61	0.594	-1.03	86.00	-37.96

III-10-5 Calcul des énergies d'activation

Le calcul des énergies des états de transition (E) et des barrières d'activation (E_a) a été effectué au niveau B3LYP (6-31+G(d)) et HF (6-31G). Les résultats sont regroupés dans le tableau (III-25)

Méthodes	TS1 (endo)			TS2 (exo)		
	E u.a	ΔE^* Kcal/mol	Er	E u.a	ΔE^* Kcal/mol	Er
B3LYP(6-31+G(d))	-1108.761	22.150	00	-1108.756	25.476	3.326
HF(6-31G)	-1102.168	44.050	00	-1102.163	47.313	3.263

III-10-6 Détermination du chemin réactionnel (IRC)

A-Endo :

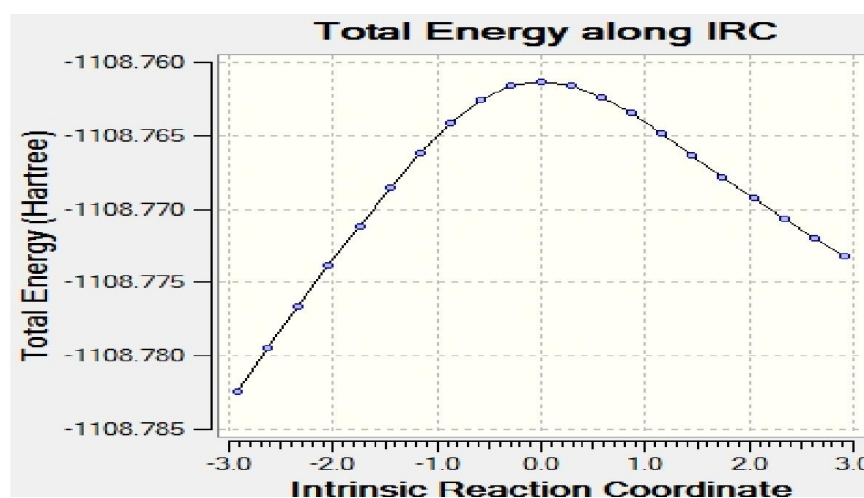


Figure III-47 : IRC de la réaction 2(endo)

B-Exo :

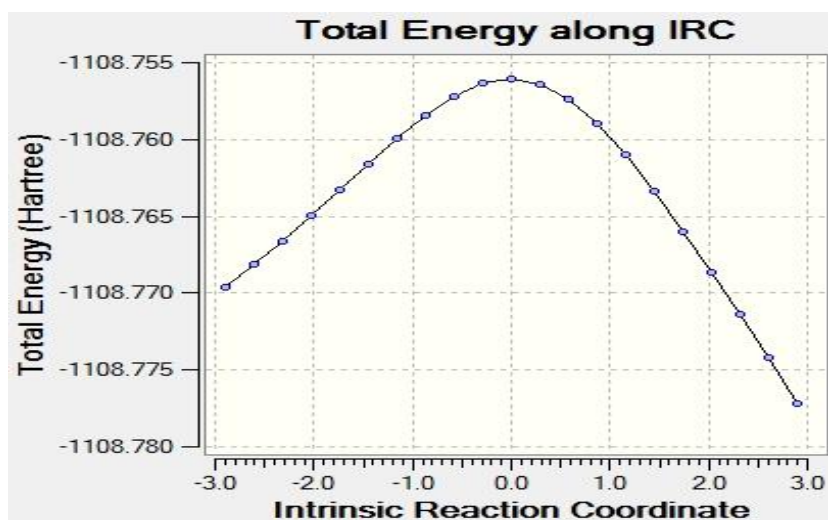


Figure III-48 : IRC de la réaction 2(exo)

III-10-7 profile énergétique

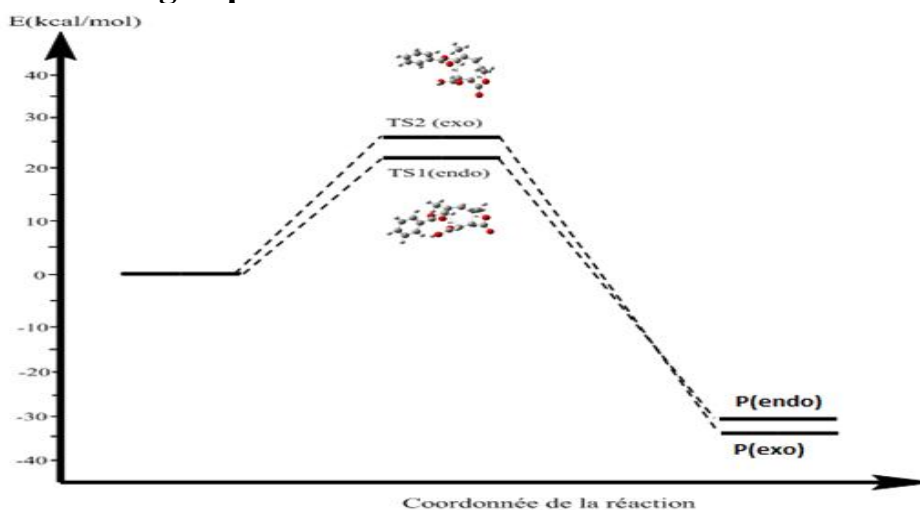


Figure III-49 : Schéma du profile énergétique de Réaction #2 : Réaction IMDA

Avec ($R_1 = C_6H_5$ et $R = Me$)

III-10-8-Comparaison entre les deux états de transition

La comparaison entre des deux états de transition TS1 (endo) et TS1 (exo) est donnée dans le tableau (III-26) (Comparaison entre les deux états de transition TS1 (endo) et TS1 (exo)).

Propriété	TS1 (endo)		TS1 (exo)	
	<i>B3LYP(6-31+G(d))</i>	<i>HF(6-31G)</i>	<i>B3LYP(6-31+G(d))</i>	<i>HF(6-31G)</i>
E (u.a.)	-1108.7613	-1102.1686	-1108.7560	-1102.1634
Energie d'activation (kcal/mol)	22.150	44.050	25.476	47.313
Fréquence (cm ⁻¹)	- 427.26	- 794.18	- 442.94	-809.13
Longueurs de liaisons	R1 = 2.02Å	R1 = 2.03Å	R1 = 2.00Å	R1 = 2.04Å
	R2 = 2.59Å	R2 = 2.39Å	R2 = 2.60Å	R2 = 2.39Å

La stéréosélectivité endo vs exo dans la réaction IMDA avec ($R_1 = C_6H_5$ et $R = Me$) a été élucidée avec l'approche théorique (barrières d'activation). L'approche justifié et rationalise correctement la préférence endo observée expérimentalement.

III-11 Réaction #3 : Réaction IMDA avec ($R_1 = C_6H_5$ et $R_2 = C_2H_5$)

A-Endo :

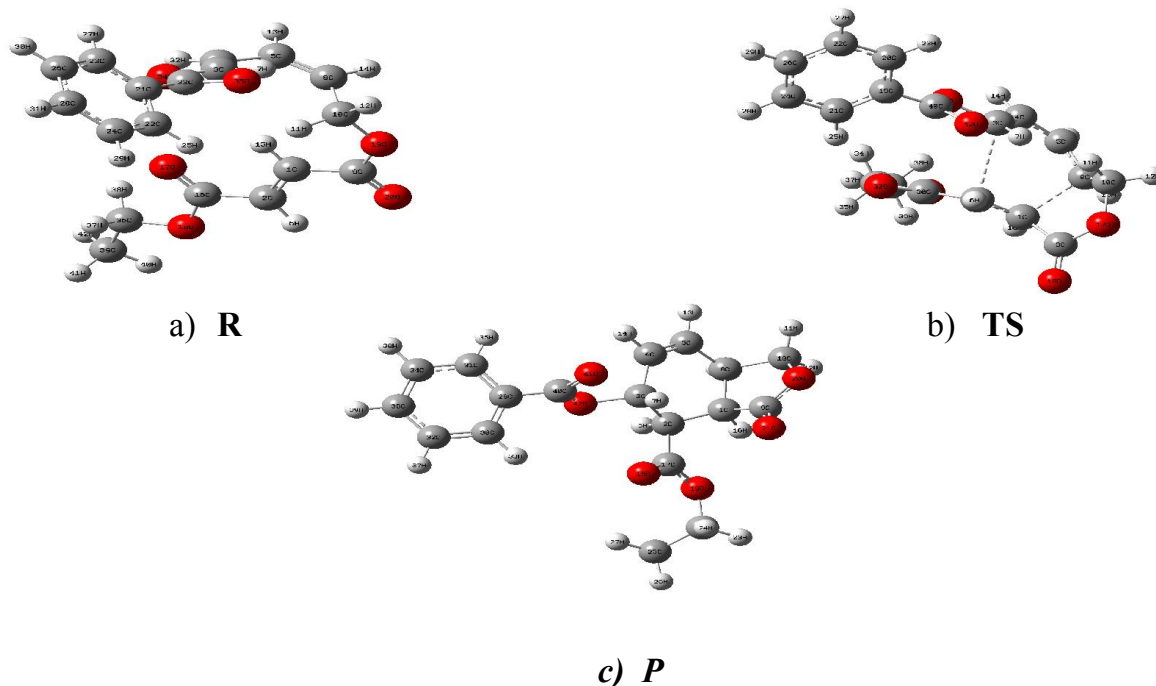


Figure III-50: Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R), b) états de transition (TS) endo, c) produit (p) endo.

B-Exo :

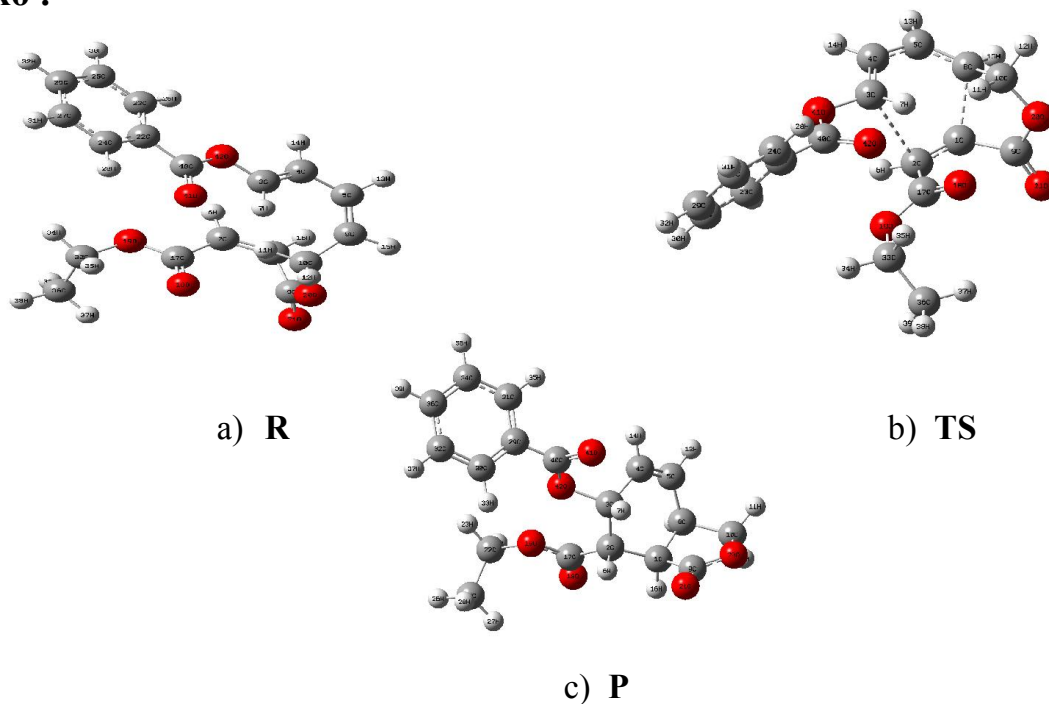


Figure III-51: Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R)exo , b) états de transition (TS1) exo, c) produit (p) exo.

Le tableau (III-27) suivant regroupe les énergies (exprimées en Hartree) de géométries optimisées au niveau HF/6-31G et B3LYP/6-31+G(d) des réactifs, état de transition et de produits ainsi que les fréquences de vibration des états de transitions.

Molécules	Méthodes	E(R) u.a	E(TS) u.a	E(P) u.a	Fréquence de vibration
Endo	HF/6-31G	-1141.2718	-1141.2006	-1141.3331	- 794.11
	B3LYP/6-31+G(d)	-1148.1082	-1148.0700	-1148.1635	- 432.56
Exo	HF/6-31G	-1141.2718	-1141.1974	-1141.3331	-813.26
	B3LYP/6-31+G(d)	-1148.1082	-1148.0667	-1148.1621	-446.68

III-11-1 Profils énergétiques

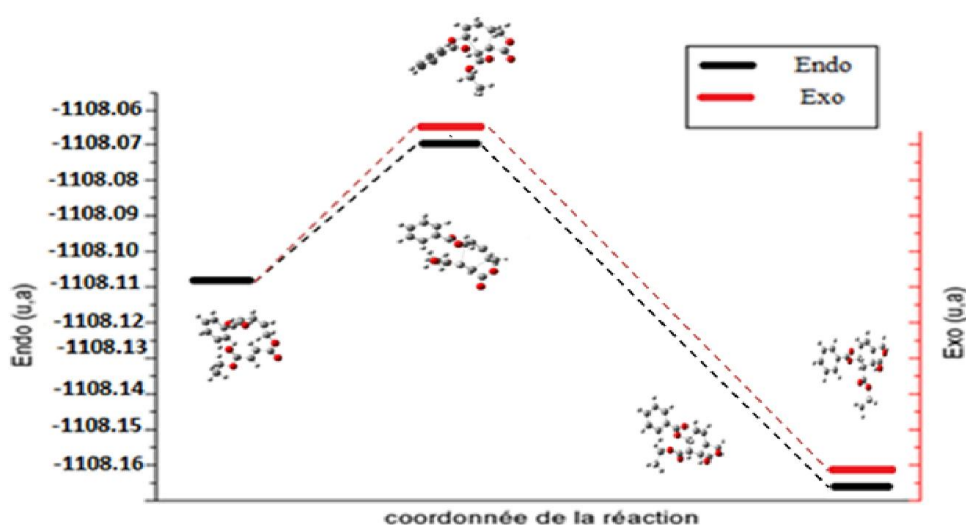


Figure III-52 : Profils énergétiques de la 3^{ème} réaction

III-11-2 Géométrie du Réactif

La géométrie d'équilibre du réactif (distances en Å et angles en degrés) optimisée au niveau B3LYP (6-31+G(d)) est donnée dans le tableau. La numérotation des différents atomes du réactif est donnée dans la figure (III-53) ci-dessous.

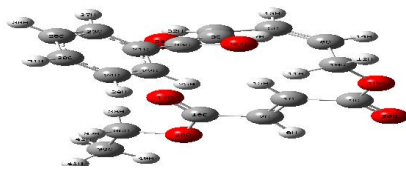
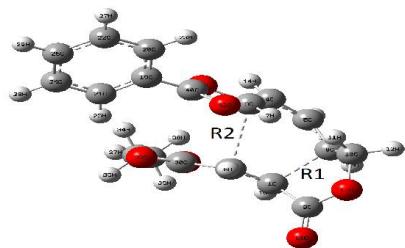
			
Paramètres géométriques			
Diène		Diènophile	
B3LY/6-31+G(d)	HF/6-31G	B3LY/6-31+G(d)	HF/6-31G
R(C ₃ ,C ₄) :	1.348	R(C ₁ ,C ₂) :	1.340
R(C ₄ , C ₅) :	1.460	R(C ₁ ,C ₉) :	1.495
R(C ₅ , C ₈) :	1.348	R(C ₂ ,C ₁₇) :	1.485
A(C ₃ ,C ₄ ,C ₅):	127.09	A (C ₉ ,C ₁ ,C ₂) :	119.99
A(C ₄ ,C ₅ ,C ₈):	128.25	A (C ₁ ,C ₂ ,C ₁₇):	120.46
A(C ₅ ,C ₈ ,C ₁₀):	127.30		
D(C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₈):	31.82	D(C ₉ ,C ₁ ,C ₂ ,C ₁₇):	179.11
		D(C ₉ ,C ₁ ,C ₂ ,C ₁₇):	-179.07

Figure III-53: Géométrie du Réactif de la 3^{ème} réaction

III-11-3 Localisation des états de transition

Les deux états de transition TS1 (endo) et TS2 (exo) pour les deux réactions sont présentées dans la figure suivante :



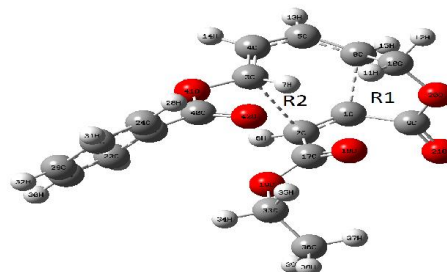
TS1 (endo)

$$E(\text{TS1}) = -1148.0700$$

$$R1 = 2.039$$

$$R2 = 2.558$$

$$f = -432.56 \text{ cm}^{-1}$$



TS1 (exo)

$$E(\text{TS1}) = -1148.0667$$

$$R1 = 2.025$$

$$R2 = 2.570$$

$$f = -446.68 \text{ cm}^{-1}$$

Figure III-54: Structures des états de transitions TS1 (endo) et TS1 (exo) Les distances sont données en Å.

III-11-4 Paramètres géométriques des états de transition

Le tableau (III-28) suivant récapitule les principaux paramètres géométriques optimisés au niveau B3LYP/6-31 + G (d) des deux états de transitions endo et exo.

TS	C2- Subst	C3-Subst	$r_p(\text{Å})$	$r_i(\text{Å})$	$r_p + r_i$	$\Delta r_{as}(\text{Å})$	$\theta_{as}(\text{deg})$	$\theta_1(\text{deg})$	$\theta_2(\text{deg})$
Endo	<i>E-COOC2H5</i>	<i>COOC6H5</i>	2.558	2.039	4.59	0.519	-2.56	89.96	-38.24
Exo	<i>Z-OOC2H5</i>	<i>COOC6H5</i>	2.570	2.025	4.59	0.545	-0.35	85.31	-38.19

III-11-5 Calcul des énergies d'activation :

Tableau (III-29) : Energies des états de transition (E) et des énergies d'activation (Ea) et énergies relatives

Methods	TS1 (endo)			TS2 (exo)		
	E u.a	ΔE^* Kcal/mol	Er	E u.a	ΔE^* Kcal/mol	Er
B3LYP(6-31+G(d))	-1148.070	23.970	00	-1148.066	26.041	2.071
HF(6-31G)	-1141.200	44.678	00	-1141.197	46.686	2.008

III-11-7 Détermination du chemin réactionnel (IRC)

A-Endo :

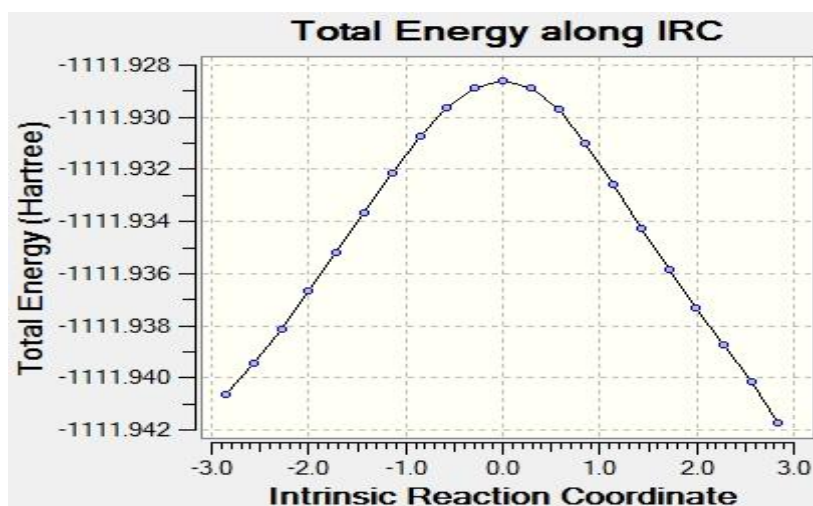


Figure III-55 : IRC de la 3^{ème} réaction (endo)

B-Exo :

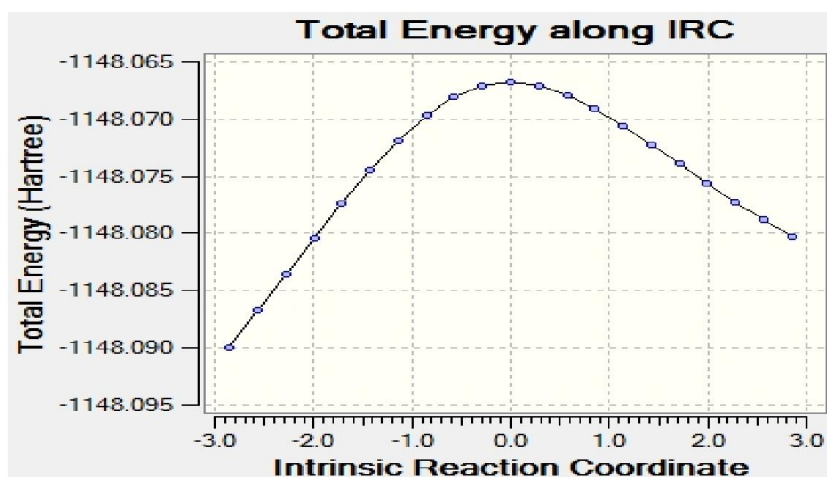


Figure III-56 : IRC de la 3^{ème} réaction (exo)

III-11-6 Le profil énergétique

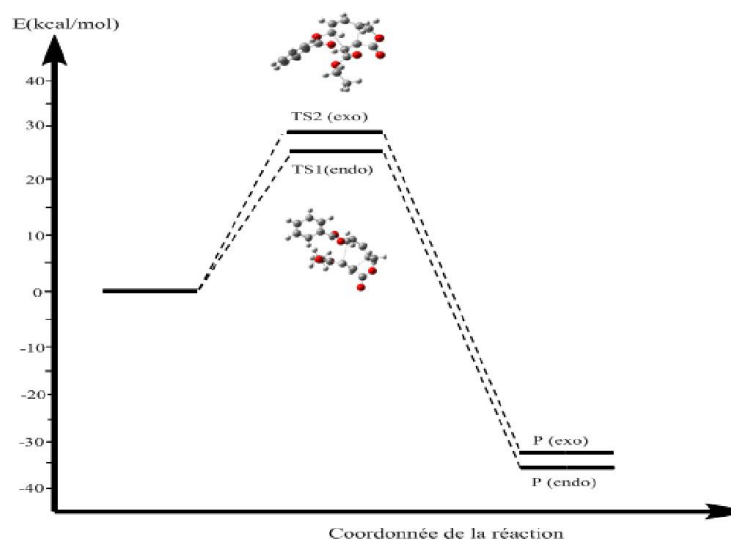


Figure III-57: Schéma du profil énergétique de Réaction #3 : Réaction IMDA avec ($R1=C_6H_5$ et $R=COOC_2H_5$)

III-11-8-Comparaison entre les deux états de transition

La comparaison entre des deux états de transition TS1 (endo) et TS1 (exo) est donnée dans le tableau (III-30) récapitulatif suivant :

Propriété	TS1 (endo)		TS1 (exo)	
	B3LYP(6-31+G(d))	HF(6-31G)	B3LYP(6-31+G(d))	HF(6-31G)
E (u.a.)	-1148.0700	-1141.2006	-1148.0667	-1141.1974
Energie d'activation (kcal/mol)	23.970	44.678	26.041	46.686
Fréquence (cm ⁻¹)	- 432.56	- 794.11	- 446.68	- 813.26
Longueurs de liaisons Formées	R1 = 2.03Å R2 = 2.55Å	R1 = 2.05Å R2 = 2.37Å	R1 = 2.02Å R2 = 2.57Å	R1 = 2.05Å R2 = 2.37Å

La stéréosélectivité endo/exo dans la réaction IMDA avec ($R1=CH_3CH=CH_2$ et $R=Me$) a été élucidée et confirmée.

III-12 Réaction #4 : Réaction IMDA avec (R1= C₆H₅ et R2 =C₆H₅)

A-Endo :

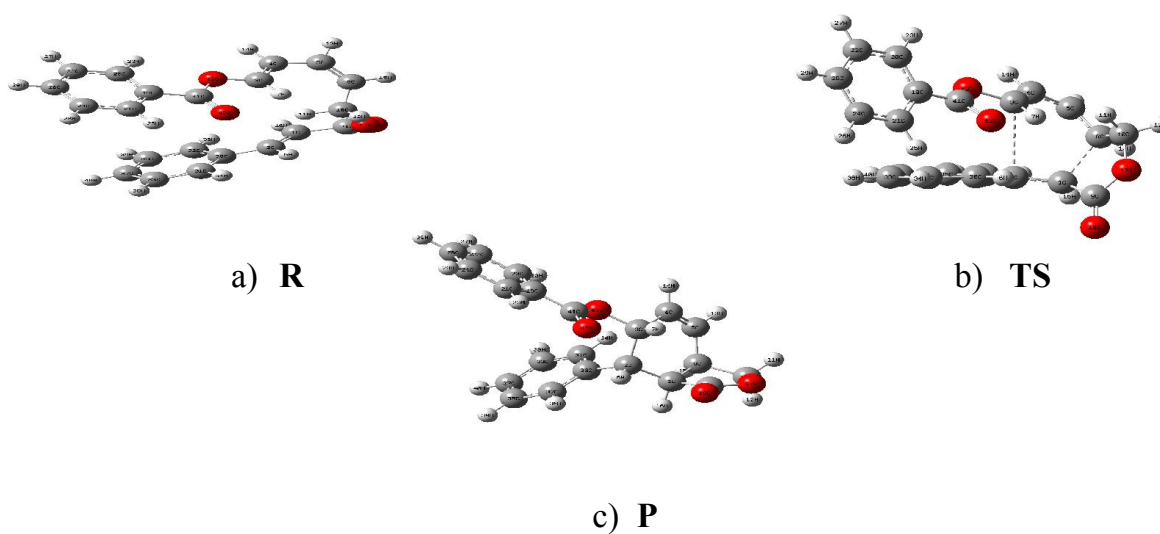


Figure III-58 : Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R), b) états de transition (TS) endo, c) produit (p) endo.

B-Exo :

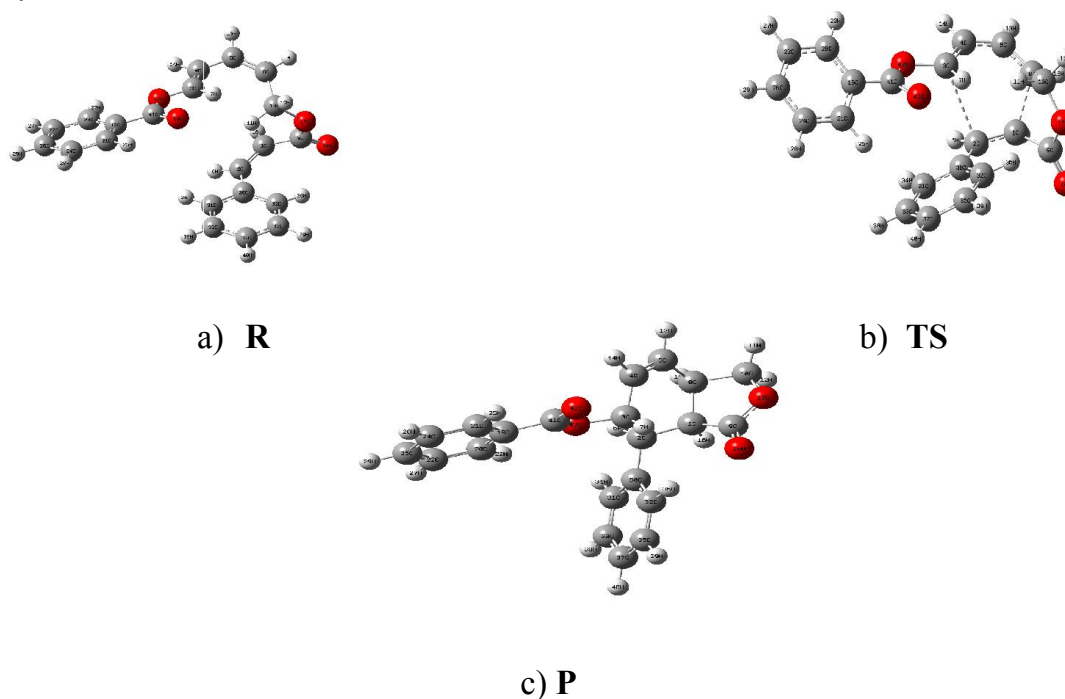


Figure III-59: Géométries optimisées au niveau B3LYP (6-31+G(d)) des : a) réactif (R)exo, b) états de transition (TS1) exo, c) produit (p) exo.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Le tableau (III-31) suivant récapitule les énergies de géométries optimisées au niveau HF/6-31G et B3LYP (6-31+G(d)) des réactifs, état de transition et de produits ainsi que leurs fréquence de vibration (énergies exprimées en Hartree).

Molécules	Méthode	E(Réactif) u.a	E(Etat de transition) u.a	E(produit) u.a	Fréquence
Endo	<i>B3LYP(6-31+G(d))</i>	-1111.9681	-1111.9286	-1112.0175	- 420.74
	<i>HF(6-31G)</i>	-1105.1574	-1105.0631	-1105.1929	- 783.39
Exo	<i>B3LYP(6-31+G(d))</i>	-1111.9642	-1111.9214	-1112.0174	- 436.23
	<i>HF(6-31G)</i>	-1105.1313	-1105.0552	-1105.2009	- 822.75

III-12-2 Profils énergétiques

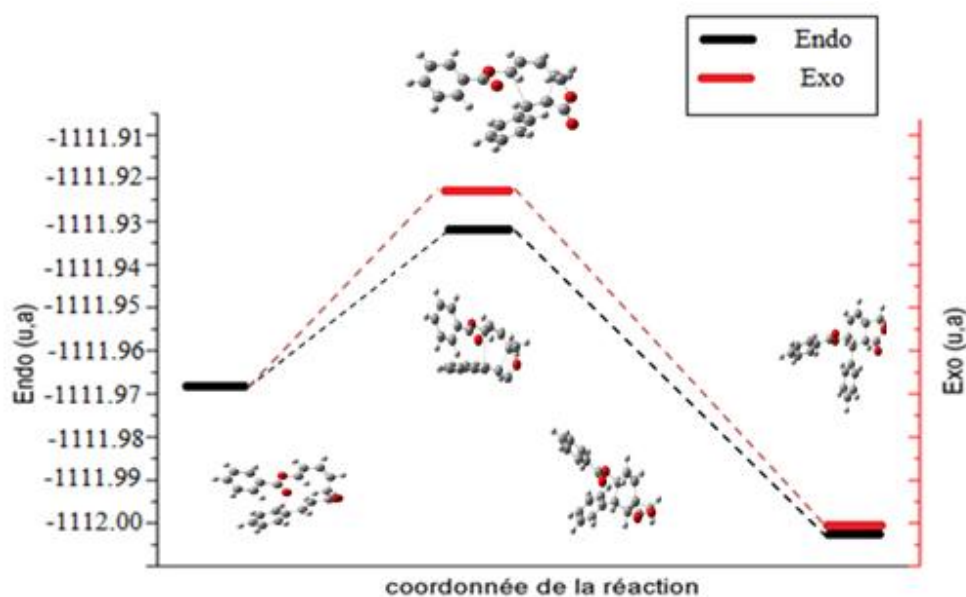


Figure III-60 : Le profil énergétique de la 4^{ème} réaction

III-12-3 Géométrie du composé 4

La géométrie d'équilibre de réactif (distances en Å et angles en degrés) optimisée au niveau B3LYP (6-31+G(d)) est donnée dans la figure (III-61) suivante :

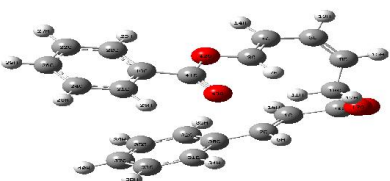
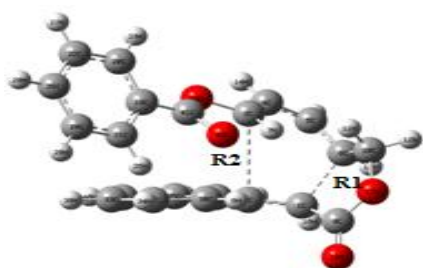
			
Paramètres géométriques			
Diène		Diènophile	
B3LY/6-31+G(d)	HF/6-31G	B3LY/6-31+G(d)	HF/6-31G
R(C ₃ ,C ₄) : 1.341	R(C ₃ ,C ₄) : 1.317	R(C ₁ ,C ₂) : 1.347	R(C ₁ ,C ₂) : 1.326
R(C ₄ ,C ₅) : 1.462	R(C ₄ ,C ₅) : 1.474	R(C ₁ ,C ₉) : 1.482	R(C ₁ ,C ₉) : 1.479
R(C ₅ ,C ₈) : 1.346	R(C ₅ ,C ₈) : 1.323	R(C ₂ ,C ₃₀) : 1.467	R(C ₂ ,C ₃₀) : 1.475
A(C ₃ ,C ₄ ,C ₅):125.52	A(C ₃ ,C ₄ ,C ₅):123.99	A(C ₉ ,C ₁ ,C ₂) : 124.29	A(C ₉ ,C ₁ ,C ₂): 123.87
A(C ₄ ,C ₅ ,C ₈):128.61	A(C ₄ ,C ₅ ,C ₈):127.74	A(C ₁ ,C ₂ ,C ₃₀): 127.31	A(C ₁ ,C ₂ ,C ₁₇): 127.14
A(C ₅ ,C ₈ ,C ₁₀):126.95	A(C ₅ ,C ₈ ,C ₁₀): 127.26		
D(C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₈): 34.05	D(C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₈): 49.70	D(C ₉ ,C ₁ ,C ₂ ,C ₃₀):-173.50	D(C ₉ ,C ₁ ,C ₂ ,C ₃₀):-179.98

Figure III-62 La géométrie d'équilibre de composé 4

III-12-4 Localisation des états de transition

Les états de transition TS1 (endo) et TS2 (exo) pour les deux réactions sont présentés par la figure suivante :



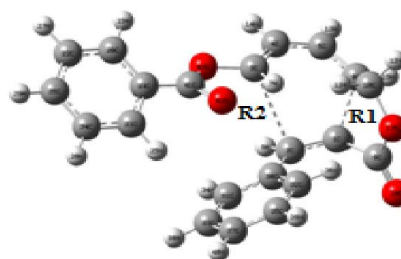
TS1 (endo)

E (TS1) = -1111.928

R1=1.999

R2=2.734

f = - 420.74 cm⁻¹



TS1 (exo)

E (TS1) = -1111.921

R1=1.950

R2=2.783

f = - 436.26 cm⁻¹

Figure III-63: Structures des états de transition TS1 (endo) et TS1 (exo) Les distances sont données en Å.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Tableau (III-32) paramètres optimisés de TSS à B3LYP/6-31 + G (d) le niveau de la théorie.

TS	C2- Subst	C3-Subst	$r_p(\text{Å})$	$r_i(\text{Å})$	$r_p + r_i$	$\Delta r_{as}(\text{Å})$	$\theta_{as}(\text{deg})$	$\theta_1(\text{deg})$	$\theta_2(\text{deg})$
Endo	<i>E-CO2Me</i>	<i>COOC6H5</i>	2.737	1.999	4.73	0.735	3.83	83.42	-34.08
Exo	<i>Z-CO2Me</i>	<i>COOC6H5</i>	2.783	1.950	4.73	0.833	-0.05	85.41	-38.13

III-12-4 Calcul des énergies d'activation

Les résultats des énergies des états de transition (E) et des barrières d'activation (Ea) a été effectué au niveau B3LYP (6-31+G(d)) et HF (6-31G). Ils sont regroupés dans le tableau (III-33).

Méthodes	TS1 (endo)			TS2 (exo)		
	E (u.a)	ΔE^* Kcal/mol	Er	E(u.a)	ΔE^* Kcal/mol	Er
B3LYP(6-31+G(d))	-1111.928	24.786	00	-1111.921	29.304	2,322
HF(6-31G)	-1105.063	59.173	00	-1105.055	64.130	2,321

III-12-5 Détermination du chemin réactionnel (IRC)

A-Endo :

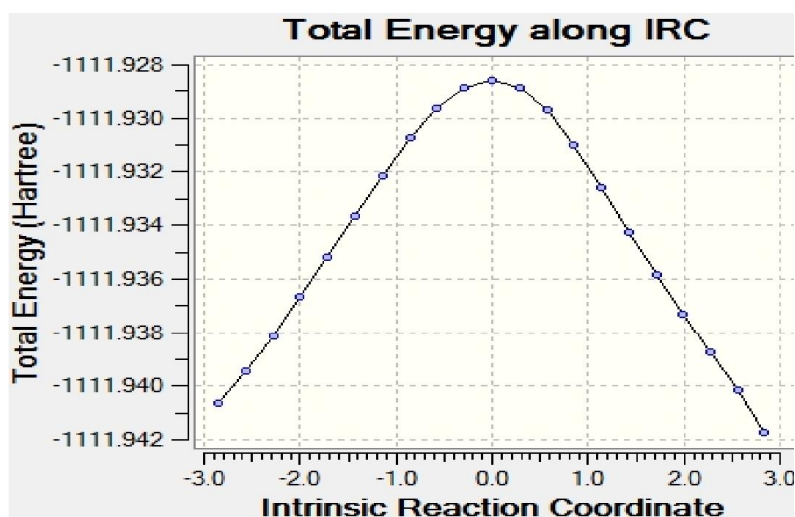


Figure III-64 : IRC de la 4^{ème} réaction (endo)

B-Exo :

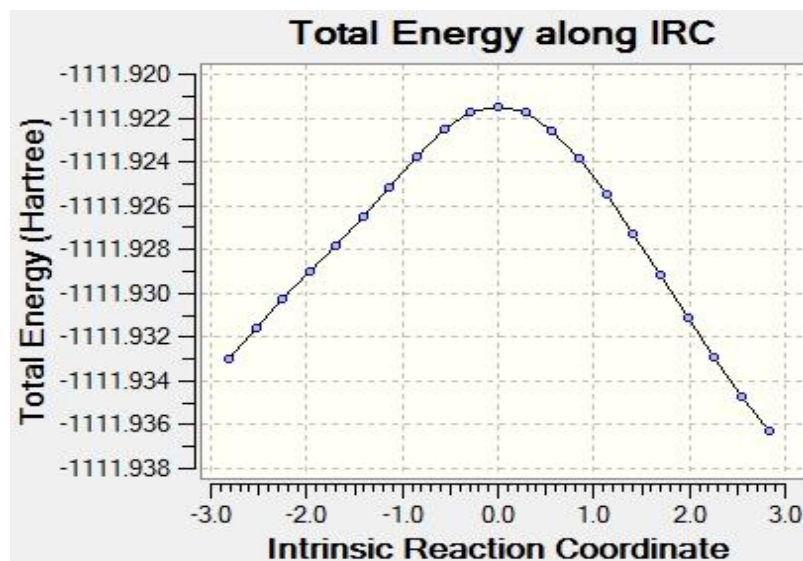


Figure III-65 : IRC de la 4^{ème} réaction (exo)

III-12-6 Le profil énergétique

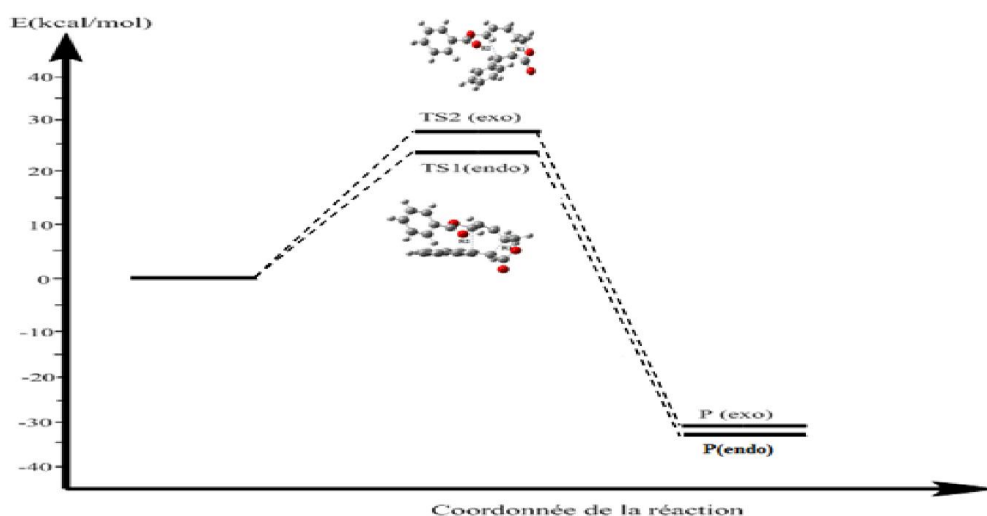


Figure III-66: Schéma du profil énergétique de Réaction #4 : Réaction IMDA
Avec (R1= C₆H₅ et R = C₆H₅)

III-12-7-Comparaison entre les deux états de transition

La comparaison entre des deux états de transition TS1 (endo) et TS1 (exo) est donnée dans le tableau (III-34) (Comparaison entre les deux états de transition TS1 (endo) et TS1 (exo)).

Chapitre III : Résultats et Discussion

Propriété	TS1 (endo)		TS1 (exo)	
	B3LYP(6-31+G(d))	HF(6-31G)	B3LYP(6-31+G(d))	HF(6-31G)
E (u.a.)	-1111.928	-1105.063	-1111.921	-1105.055
Energie d'activation (kcal/mol)	24.786	59.173	29.304	64.130
Fréquence (cm ⁻¹)	- 420.74	- 783.39	- 436.26	- 822.75
Longueurs de liaisons	R1 = 1.99Å R2 = 2.73Å	R1 = 2.02 Å R2 = 2.02 Å	R1 = 1.95Å R2 = 2.78Å	R1 = 2.04 Å R2 = 2.42 Å

L'approche de la théorie de l'état de transition justifie et rationalise correctement la préférence endo observée expérimentalement.

III-13 Discussions des résultats

1-Les paramètres géométriques optimisés des états de transition :

- Nous remarquons d'abord que généralement les paramètres géométriques des états de transitions endo et exo se comparent entre eux.

- La liaison périphérique (rp) formée est plus longue que la liaison interne (ri), et ce dans tous les états de transitions endo et exo étudiés.

- En tenant compte l'asynchronisme des liaisons formées Δr_{as} , il est clair que l'état de transition exo est légèrement asynchrone que l'état de transition endo. Il est fort intéressant de remarquer que la somme de r_p et r_i est constant et ce quel que soit l'état de transition en question. Ceci peut être expliqué par le fait que n'importe quelle augmentation dans la longueur des liaisons périphériques formées est compensée par la contraction des liaisons internes formées.

- IL est connu que l'angle d'asynchronisme θ_{as} est nul dans les TS symétriques, tel que celui entre le butadiène et l'éthylène. Alors que ce n'est pas le cas pour les TS asymétriques

Chapitre III : Résultats et Discussion

présentés dans les quatre réactions. Les valeurs de θ_2 dans les deux TS endo et exo révèlent la géométrie non plane du cycle à cinq chaînons γ -butyrolactone formé.

Utilisation de la théorie de l'état de transition et calcul des barrières d'activation :

Selon la théorie de l'état de transition, le passage des réactifs (état initial) aux produits (état final) nécessite le passage par état de transition qu'il faut localiser. L'affranchissement de la barrière d'activation est nécessaire pour atteindre l'état final.

2-Calcul des énergies d'activation :

A partir des calculs des énergies d'activation et le profil énergétique On remarque que pour les 4 réactions étudiées:

$-\Delta E^* (\text{TS1 (endo)}) < \Delta E^* (\text{TS1 (exo)})$; ce qui montre que le produit endo est plus favorisé cinétiquement par rapport au produit exo. Autrement dit, la cyclisation intramoléculaire endo est plus facile à réaliser par rapport à la cyclisation intramoléculaire exo.

- La méthode HF/6-31G donne, comme attendu, des valeurs d'énergies d'activation plus élevées que celles obtenues en utilisant la méthode B3LYP (6-31+G(d)). Il est alors évident que la méthode B3LYP (6-31+G(d)) donne une meilleure stabilité aux états de transitions endo et exo.

- En outre, les valeurs des énergies relatives E_r ($E_r = E_{\text{TS}_{\text{endo}}} - E_{\text{TS}_{\text{exo}}}$) obtenues avec les deux méthodes de calculs HF et DFT, prédisent que l'état de transition endo est plus stable que celui exo.

Les schémas du profile énergétique montrent clairement que :

- Le produit endo est favorisé cinétiquement et non thermodynamiquement pour les deux premières réactions.
- Le produit endo est favorisé cinétiquement et thermodynamiquement dans la troisième et la quatrième réaction.

Chapitre III : Résultats et Discussion

III-14 Comparaison entre les réactions intramoléculaire étudiées:

On donne dans le tableau (III-35) suivant une comparaison entre les réactions (1,2) intramoléculaires DA étudiées.

Réaction		Réaction IMDA #1		Réaction IMDA #2	
		Endo	Exo	Endo	Exo
E _a (kcal/mol)	HF(6-31G)	42.168	45.054	44.050	47.313
	B3LYP (6-31+G(d))	20.899	24.158	22.150	15.476
énergies relatives (kcal/mol)	HF(6-31G)	00	2.886	00	3.263
	B3LYP (6- 31+G(d))	00	3,399	00	3.326
Longueurs de liaisons formées	B3LYP (6-31+G(d))	R1 = 2.02Å R2 = 2.58Å	R1 = 2.01Å R2 = 2.58Å	R1 = 2.02Å R2 = 2.59Å	R1 = 2.00Å R2 = 2.60Å
l'asynchronicité	Δr_{as}	0.561	0.572	0.576	0.594
	θ_{as}	3.83	-0.05	1.13	-1.03
Stéréoisomère majoritaire	Control cénitique	✓		✓	
	Control thermodynamique		✓		✓

On remarque que :

La présence de substituant (R1= C₂H₅, R2=H) dans la réaction IMDA #1 donne une énergie d'activation faible par rapport a la présence de substituant (R1= C₆H₅, R2 = CH₃).
Dons la réaction IMDA #2

Chapitre III : Résultats et Discussion

La comparaison entre les réactions(3,4) intramoléculaires DA étudiées est représentée dans le tableau (III-36) ci-après.

Réaction		Réaction IMDA #1		Réaction IMDA #2	
		Endo	Exo	Endo	Exo
E_a (kcal/mol)	HF(6-31G)	44.678	46.686	59.173	64.130
	B3LYP (6-31+G(d))	23.970	26.041	24.786	29.304
énergies relatives (kcal/mol)	HF(6-31G)	00	2.00	00	2.321
	B3LYP (6-31+G(d))	00	2.07	00	2.322
Longueurs de liaisons formées	B3LYP (6-31+G(d))	R1 = 2.03Å R2 = 2.55Å	R1 = 2.02Å R2 = 2.57Å	R1 = 1.99Å R2 = 2.73Å	R1 = 1.95Å R2 = 2.78Å
l'asynchronicité	Δr_{as}	0.519	0.545	0.735	0.833
	θ_{as}	-2.56	-0.35	3.83	-0.05
Stéréoisomère majoritaire	Control cénitique	✓		✓	
	Control thermodynamique	✓		✓	

La présence de substituant (R1= C₆H₅, R2=COOC₂H₅) dans la réaction IMDA #3 et donne une énergie d'activation faible par rapport IMDA #4 peut être expliqué par le fait par des substituant (R1= C₆H₅, R2 = C₆H₅,). Dans la réaction IMDA #2.

La nature du substituant est peut être responsable de la diminution de l'énergie d'activation. Autrement dit, un décroissement de l'énergie d'activation entraîne une accélération de cette réaction, ça veut dire qu'une faible énergie d'activation implique une réaction rapide et facile.

III-8-Conclusion

Les résultats obtenus sont prometteurs. En effet, nous avons abordé la réaction Diels-Alder dans ses variantes inter et intramoléculaire. Les différentes approches utilisées nous a permis de comprendre le comportement électronique donneur et accepteur entre diène et diénophile, de mieux comprendre le mode de cyclisation et de rationaliser théoriquement la régio et stéréosélectivité observées expérimentalement.

Référence bibliographie

Jan Becher, Hell Chris Nielsen, Jens Peter Jacobsen, Ole Simonsen, Helen Clausen. *J.org.chem.*, Vol.53, No.9, 1988.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons essayé d'apporter des éléments théoriques permettant de renseigner sur le mécanisme de la réaction de cycloaddition de Diels-Alder dans ses variantes inter et intramoléculaire. Plus particulièrement, nous avons voulu comprendre le mode de cyclisation et rationaliser les différences de réactivité, quant à la régiosélectivité ortho/méta et la stéréosélectivité endo/exo observées expérimentalement. Nous avons pour cela privilégié les méthodes de modélisation moléculaire basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et avons utilisé l'approche de la théorie de l'état de transition. La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO) a également été utilisée dans l'objectif de comprendre le transfert d'électron entre le diène et le diénophile.

Comme réaction prototype, nous avons étudié la réaction intermoléculaire Diels-Alder entre le butadiène et l'éthylène. La modélisation de cette réaction a servi de bon point départ à l'étude mécanistique des différentes réactions Diels-Alder inter et intramoléculaires en question. Dans toutes les réactions étudiées, les géométries des différents états stationnaires ont été optimisées d'abord au niveau de calculs HF/6-31G puis au niveau B3LYP/6-31+G(d).

Il serait donc nécessaire de rappeler les principaux résultats obtenus et qui peuvent se résumer ainsi :

- Toutes les réactions intermoléculaires étudiées sont des réactions de Diels-Alder à demande normale d'électrons dans lesquelles la HOMO du diène (possédant un groupe électrodonneur) est combiné à la LUMO du diénophile (qui lui possède un groupe électroattracteur).
- La réaction de Diels Alder entre le butadiène et l'éthylène est une réaction concertée et synchrone. Quant aux autres réactions inter et intramoléculaire étudiées, elles sont toujours concertées mais asynchrones.
- La théorie de l'état de transition se révèle bien adaptée à l'étude de la régio et stéréosélectivité de la réaction de Diels-Alder dans le cas des

Conclusion Générale

systèmes étudiés. Les différents états de transitions ont été bien caractérisés et localisés.

- Le calcul des énergies des états de transition (E), des barrières d'activation (E_a) ainsi que les énergies relatives montre clairement que le produit endo est plus favorisé cinétiquement par rapport au produit exo. Autrement dit, la cyclisation intramoléculaire endo est plus facile à réaliser par rapport à la cyclisation intramoléculaire exo.
- L'approche de la théorie de l'état de transition justifie clairement et rationalise correctement la préférence endo observée expérimentalement. Ceci peut être justifié par le fait que dans l'état de transition endo, les substituants du diénophile sont orientés vers l'intérieur du diène, ce qui favorise la formation d'interactions secondaires stabilisantes. Cependant, dans l'état de transition exo qui est moins favorable, les substituants du diénophile sont orientés vers l'extérieur du diène, et donc il n'y a pas d'interaction secondaires stabilisantes.
- La méthode B3LYP /6-31+G(d) donne, comme attendu, de meilleurs résultats concernant l'énergie d'activation, lorsqu'on la compare avec la méthode HF/6-31G. En effet, l'utilisation de la DFT diminue d'une façon très remarquable la barrière énergétique de la réaction.
- Nos résultats sont en accord avec d'autres travaux théoriques antérieurs sur des réactions intramoléculaire DA, effectués au niveau B3LYP /6-31+G(d).

Comme perspective, nous pensons à l'utilisation d'indices de réactivité découlant de la DFT conceptuelle dans l'étude statique de la réaction Diels Alder. Il est souhaitable d'introduire l'effet de solvant dans nos calculs afin de mieux reproduire le milieu expérimental.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié théoriquement la réaction Diels-Alder dans ses variantes inter et intramoléculaires. Les approches théoriques utilisées sont principalement la théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO) et la théorie des états de transition. Cette dernière approche utilisée au moyen des méthodes HF et DFT avec la fonctionnelle B3Lyp et la base 6-31+G(d), se révèle bien adaptée à l'étude de la régio et la stéréosélectivité observées expérimentalement dans les systèmes étudiés. En effet, les résultats obtenus sont concluants.