

LISTE DES ABRIVIATIONS

| | |
|------------------------------|---|
| H | Hamiltonien |
| Ψ | Fonction d'onde |
| RMN | Nuclear Magnetic Resonance |
| LCAO | Combinaison, Lineaire d'Orbitales Atomique |
| HSAB | Hard and Soft Acide and Bases |
| DFT | Density Functional Theory |
| HF | Hartree-Fock |
| B3LYB | Becke 3-Occupied lee-Yang-Parr |
| HOMO | Highest Occupied Molecular Orbital |
| LUMO | Lowest Unoccupied Molecular Orbital |
| E_{HOMO} | Energie de Highest Occupied Molecular Orbital |
| E_{LUMO} | Energie d'Unoccupied Molecular Orbital |
| η | Dureté |
| μ | Potentiel chimique |
| S | Mollesse globale |
| ω | Indice global d'électrophilie |
| MPA | Population de Mulliken |
| MK | Population de Merz –Singh-Kolman |
| NPA | Population naturelle |
| LDA | Local Density Approximation |
| GGA | Generalized Gradient Approximation |
| f_k^+ et f_k^- | Fonction de Fukui |
| S_k^+ et S_k^- | Indice de mollesse locale |
| ω_K^+ et ω_K^- | Indice de pouvoir électrophilie local |

I. Introduction

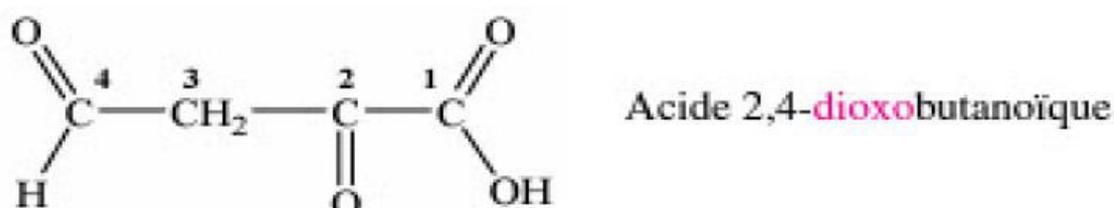
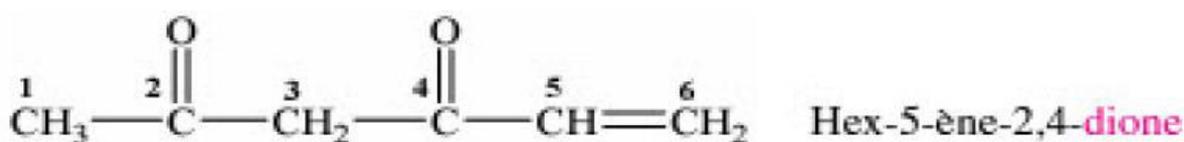
Le groupe carbonyle ($C=O$), qui caractérise les aldéhydes et les cétones, est fortement polarisé, avec un atome de carbone faible en électrons. Ces dérivés présentent donc avant tout une réactivité électrophile, très largement exploitée dans de nombreuses réactions d'additions nucléophiles. L'existence de doublets non liants sur l'atome d'oxygène du groupement carbonyle leur confère par ailleurs des propriétés basiques impliquées dans de multiples mécanismes. Enfin, les dérivés carbonyles qui possèdent au moins un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone situé en position du groupement carbonyle possèdent aussi un caractère acide.

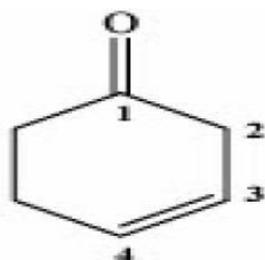
II. Généralité

II.1-Cétone

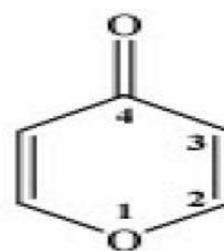
Les cétones ($RCOR'$)- ou la fonction carbonyles en milieu de Chain est liée à deux entités hydrocarbonées sont désignées par le suffixe « **-one** ». Si la fonction cétone cède sa priorité vis-à-vis d'une autre fonction, on le renseigne à l'aide du préfixe « **Oxo** », Les cétone sont fréquemment des composés odorants, utilisés en cuisine (l'acétophénone est responsable de l'odeur de pistache) et surtout en parfumerie [1].

Exemple

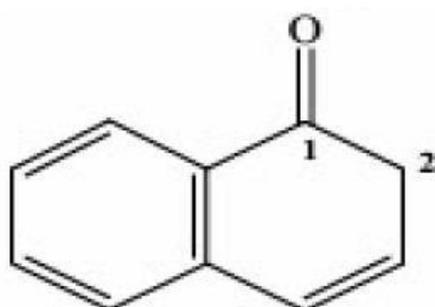




Cyclohex-3-én-1-one



4H-Pyran-4-one



1,2-Dihydronaphthalén-1-one

II-2- Propriétés physiques

Tous liquides ou solides si masse moléculaire élevée (sauf formaldéhyde : gazeux ; acétaldéhyde : liquide très volatil ($T^{\circ}\text{éb}=21^{\circ}\text{C}$))

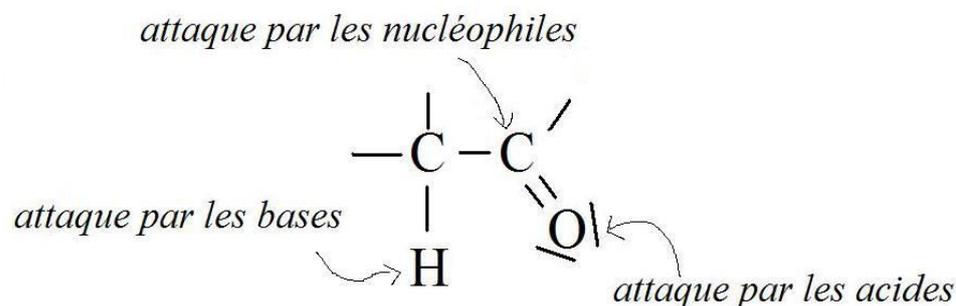
Acétone possède moment dipolaire élevé : $\mu=2.7$ Debye. Cette polarité explique que les premiers aldéhydes et cétones sont solubles dans l'eau. Cette solubilité diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire et devient presque nulle à partir de 5 carbones [2]

II-3-Propriétés chimiques

Existence d'une liaison π entre C et O ; présence de 2 doublets libres sur l'oxygène; polarisation de la double liaison et effet inductif attractif et mésomère sur les liaisons voisines

- insaturation de la double liaison C=O
- réactions d'addition nucléophile (sur carbone) + fixation fragment électrophile sur oxygène
- doublets libres
- basicité ; protonation augmente déficit électronique du carbone. En milieu acide, additions électrophiles sur oxygène (après protonation)
- hydrogènes en α acides
- éliminés sous action d'une base

- ion énolate stabilisé avec résonance



II-4- Propriétés spectroscopiques :

Le groupe carbonyle $C = O$ est caractérisé en spectroscopie infrarouge par une vibration d'élongation située vers 1700 cm^{-1} . Il s'agit d'une bande fine, très visible comme le montre le spectre de la pentan-2-one [figure1]. La conjugaison déplace la bande d'absorption vers 1650 cm^{-1} . La présence dans une molécule d'un groupe formyle, responsable par ailleurs d'une double bande de vibration d'élongation de la liaison $C - H$, vers 2800 cm^{-1} , est donc aisément détectable [3].

En RMN du noyau d'hydrogène, nous constatons que le groupe $C = O$ est fortement déblindant: les noyaux des atomes d'hydrogène des groupes $x\text{ CH}$ adjacents ont un déplacement chimique de l'ordre de $2,0$ à $2,6\text{ ppm}$. La présence du groupe formyle est mise en évidence par un signal de résonance vers $9,5\text{ ppm}$ dont est responsable le noyau de l'atome d'hydrogène

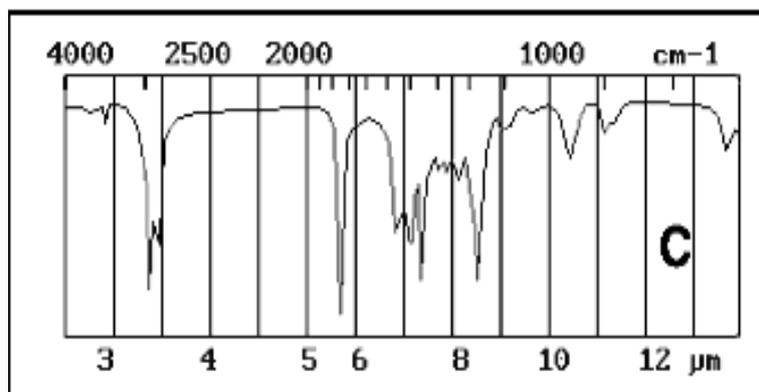


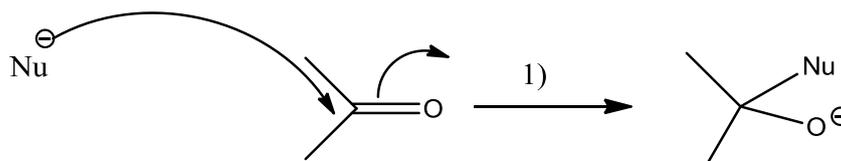
Figure1 : spectre de la pentan-2-one

II-5- Les Géométries et énergies des carbonylés :

Le carbone fonctionnel, celui du groupement carbonylé, est de type AX₃ en théorie *VSEPR*. La géométrie autour de cet atome est donc trigonale plane : il y a donc 4 atomes et trois liaisons coplanaires, et des angles autour de 120°.

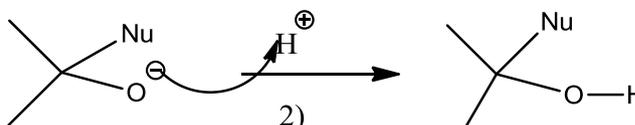
La longueur de la liaison double C=O est de l'ordre de 122 pm, nettement plus courte que la liaison double C=C d'un alcène (134 pm). Ceci est dû à l'électronégativité de l'oxygène : celui-ci attire fortement les électrons de la liaison, ce qui rapproche l'atome de carbone, et l'énergie molaire de liaison double C = O vaut 740 kJ × mol⁻¹. elle est supérieure au double de l'énergie molaire de liaison simple C-O soit 2360 kJ × mol⁻¹. Il y a donc une stabilité particulière de la double liaison carbone-oxygène, due entre autres à la différence d'électronégativité entre atomes de carbone et d'oxygène. Ce résultat est important car il conditionne toute une partie de la réactivité des composés à double liaison C = O. En effet, ils ont tendance, après addition de groupes nucléophiles portant des atomes électronégatifs, à vouloir retrouver leur double liaison C = O. Les réactions d'addition nucléophile sont donc fréquemment suivies de réactions d'élimination, comme nous le verrons plus loin. Pour la même raison, de nombreuses additions nucléophiles sont renversables et même défavorisées thermodynamiquement, comme l'acétylisation.

Mécanismes généraux

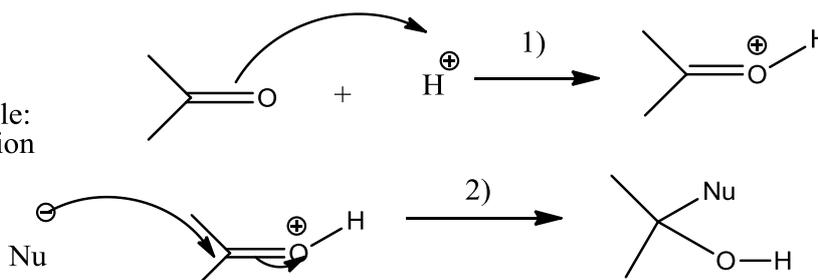


Cas d'un nucléophile fort:

- 1) addition nucléophile
- 2) protonation



- Cas d'un nucléophile faible:
- 1) protonatio de la fonction carbonyle
 - 2) addition nucléophile



II-6- Polarité.

La forme B contribue pour une part non négligeable dans la description de la liaison; or elle présente une séparation de charge très importante, ce qui explique le fort moment dipolaire de la liaison. Ainsi, l'éthanal ou la propanone sont nettement plus polaires que l'eau.

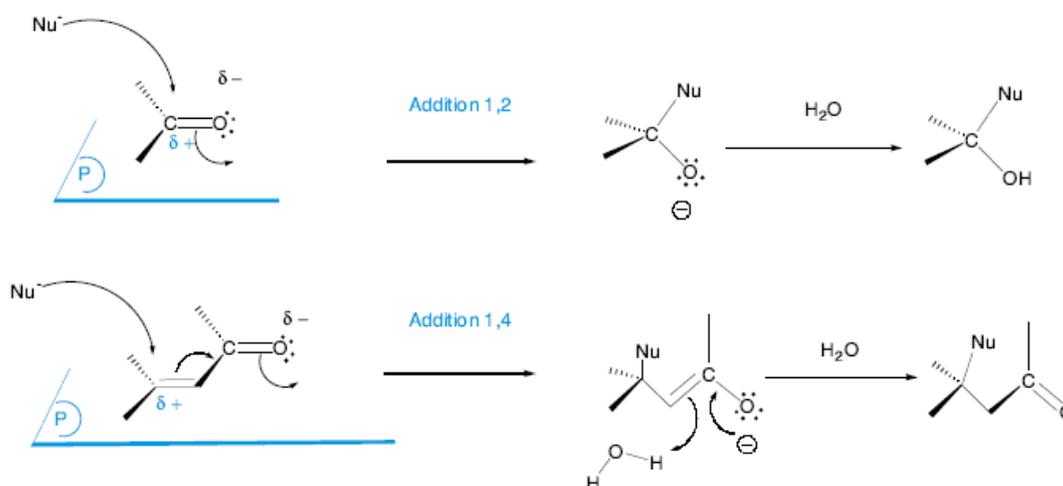
| Molécule | H ₂ O | CH ₃ CHO | CH ₃ COCH ₃ |
|----------|------------------|---------------------|-----------------------------------|
| μ(D) | 1,85 | 2,75 | 2,88 |

II-7- Les dérivés carbonylés

On appelle dérivés carbonylés des molécules possédant une double liaison carbone-oxygène, et pour lesquelles le carbone fonctionnel est lié à des atomes de carbone ou d'hydrogène. Ce groupe fonctionnel est appelée groupe carbonylé.

Le terme « **composés carbonylés** » regroupe deux familles de molécules présentant de nombreuses analogies, les cétones et les aldéhydes. Le carbone fonctionnel d'une cétone est lié à deux atomes de carbones alors que le carbone fonctionnel d'un aldéhyde est lié à un atome de carbone et à un atome d'hydrogène (ou deux atomes d'hydrogène pour le méthanal) [4].

Dans le cas des enones on peut observer des additions dites 1,2 et 1,4 pour les quelles 2ou 4 atomes sont impliqués dans le mécanisme d'addition. Alors que l'addition 1,2 conduit a des alcools 1^{aire} ou 2^{aire}, l'addition 1,4 permet de fonctionnaliser la position β d'un composé carbonylé α, β insaturé.



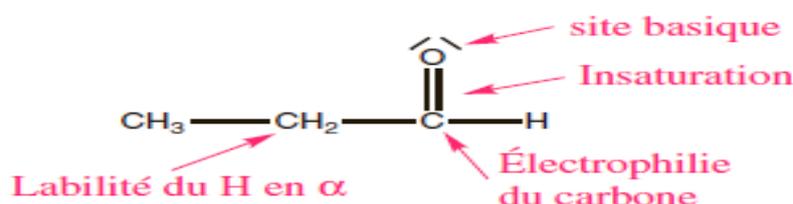
II-8- La réactivité des aldéhydes et des cétones est gouvernée par la polarité de la liaison carbone oxygène :

L'oxygène étant plus électronégatif que le carbone, la liaison C=O est polaire, le carbone est électrophile et donc sensible à l'approche de nucléophile.

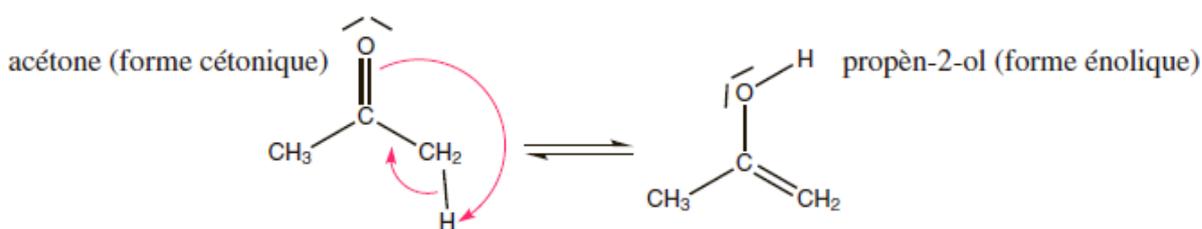
La liaison double C=O est une insaturation, ce qui permet des réactions d'addition.

L'oxygène porteur de doublets et un site basique.

La polarité de la liaison C=O entraîne la polarisation des liaisons C-H en, les dérivés carbonylés qui ont au moins un atome d'hydrogène en position α possèdent caractère acide.



Les aldéhydes et cétones possédant un hydrogène en α du groupe carbonyle existent également sous forme énolique. Il existe un équilibre entre les deux formes, appelé équilibre céto-énolique. L'équilibre céto-énolique est un exemple d'équilibre de tautomérie. La tautomérie est la relation existant entre deux isomères ne se distinguant que par la position d'un atome et la disposition des liaisons [5].



Il ne faut pas confondre tautomérie et mésomérie. Deux formes tautomères sont deux espèces existant réellement et passant continuellement d'une forme à l'autre. Il s'agit d'un véritable équilibre chimique. Des formes mésomères sont des formules limites d'une molécule présentant une délocalisation des ces électrons sur plusieurs atomes.

III- Nucléophiles :

Les nucléophiles sont des espèces chargées négativement ou neutres ayant dans une orbitale pleine de haute énergie un doublet électronique qu'ils peuvent donner à des électrophiles.

a)- Cas des liaisons π :

La partie nucléophile des réactifs carbonés neutres est habituellement une liaison π . Lorsqu'il n'y a pas d'électrons de doublets libres pour fournir des orbitales liantes de haute énergie, les meilleures candidates sont les orbitales π d'énergie inférieure, plutôt que des orbitales σ dont l'énergie est encore plus basse.

Les alcènes simples sont faiblement nucléophiles, mais ils peuvent réagir avec un électrophile fort comme le brome par exemple.

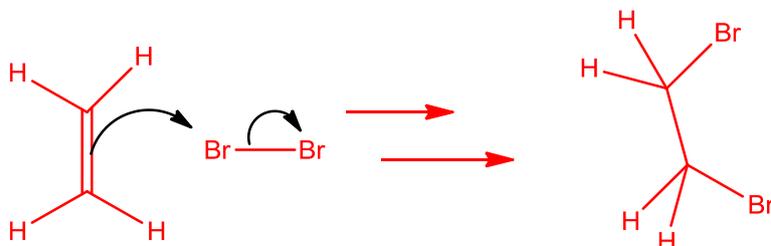


Figure 1

b) Cas des liaisons σ :

Il peut arriver que des liaisons σ se comportent comme des nucléophiles. Exemple, dans BH_4^- , la liaison B-H est nucléophile et peut donner ses électrons à l'orbitale π^* d'un composé carbonylé.

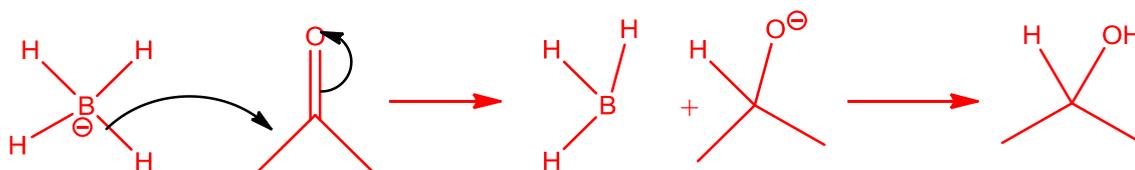


Figure 2

IV- Electrophiles :

Les électrophiles sont des espèces neutres ou chargées positivement ayant une orbitale vide (le contraire d'un doublet libre) ou une orbitale anti-liante de basse énergie.

a) Les composés organiques, par une liaison π^*

La plupart des électrophiles organiques ont des orbitales vacantes anti-liantes de faible énergie. Les plus importantes sont les orbitales π^* parce que leur énergie est inférieure à celle des orbitales σ^* .

Le groupement carbonyle (C=O) est le plus important des électrophiles – en fait c’est le plus important des groupements fonctionnels. Il a une orbitale π^* de faible énergie prête à accueillir des électrons et aussi une charge partielle positive sur l’atome de carbone. L’attraction des charges est importante dans les réactions du carbonyle, mais les orbitales impliquées le sont aussi.

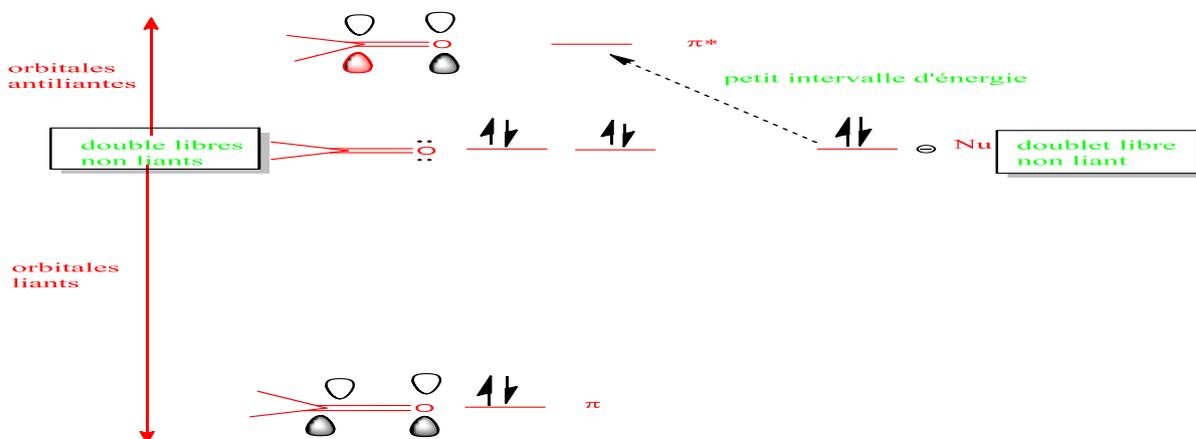


Figure 3

b) Cas de certaines liaisons σ :

Même les liaisons σ peuvent être électrophiles si l’un des atomes liés est suffisamment électro-négatif pour abaisser l’énergie de l’orbitale σ^* .

Exemple: les acides dont l'hydrogène est lié à l'oxygène ou à un halogène dont la forte électro-négativité leur donne un moment dipolaire et une orbitale σ^* d'énergie relativement faible.

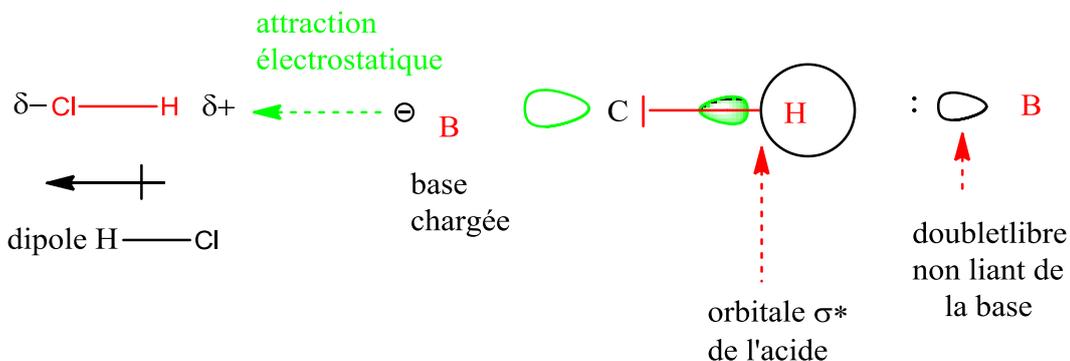


Figure 4

V - Les réactifs nucléophiles

Un réactif est dit nucléophile s'il est capable d'apporter un doublet d'électrons.

Pour créer une liaison covalente, soit avec un atome déficitaire en électrons comme le Proton H^+ , soit avec un atome d'un centre dit électrophile d'une molécule.

Les réactifs nucléophiles contiennent dans leurs structures moléculaires, soit une charge négative (anion) portée par un hétéroatome (ex : ion hydroxyde HO^- , ion alcoolate $R-O^-$, ion thiolate $R-S^-$, ion cyanure CN^- , ion amidure NH_2^- , ion azoture N_3^-), ou par un atome de carbone (carbanions R_3C^-), soit un ou plusieurs sites à forte densité électronique tels que les hétéroatomes (O, N, S, ...) dans les éthers, $R-O-R'$, amines, RNH_2 , $RNHR'$ ou $R-N(R')-R$, Thio éthers, $R-S-R'$, phosphines, R_3P , qui portent des doublets d'électrons libres (ou non liants) et qui sont alors appelés bases de *Lewis* dans la mesure où elles sont capables de retenir un proton pour former un acide conjugué dans un équilibre acido-basique ou de former un « sel » au sens de *Lewis* avec un acide de *Lewis*.

V-1-Le site nucléophile :

Chaque site à forte densité électronique dans une molécule est considéré comme Centre ou site nucléophile. Il s'agit, en particulier, de l'azote des amines, de l'oxygène des fonctions alcools ou éthers, du soufre des thiols, mais aussi des doubles et triples liaisons. Il peut s'agir aussi d'un atome chargé négativement comme un carbanion.

VI- Les réactifs électrophiles

Les réactifs électrophiles sont pauvres en électrons. Ils ont un déficit électronique. Ils acceptent un doublet d'électrons pour former une liaison covalente avec un atome à forte densité électronique, un centre nucléophile.

Les réactifs électrophiles contiennent une charge positive portée par un hétéro élément, le proton H^+ , réactif électrophile est apporté par des acides minéraux forts HBr , HCl , H_2SO_4 , mais aussi par des acides organiques comme l'acide acétique, CH_3COOH , l'acides benzènes sulfoniques (ex : acide *para*-toluène sulfonique $p-CH_3-C_6H_4-SO_3H$), parmi d'autres.

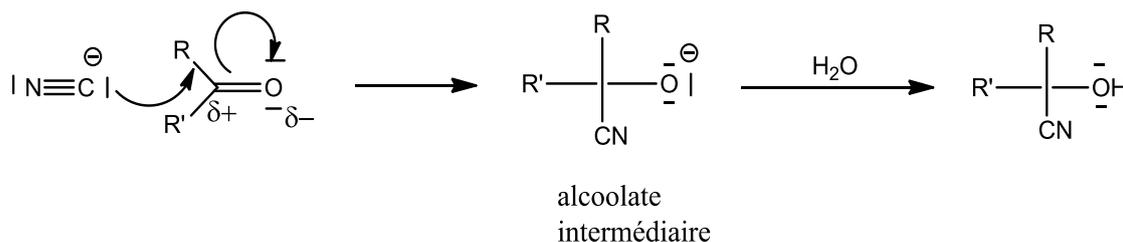
VI-1-Le site électrophile :

L'atome de carbone des fonctions carbonylées $>C=O$ et thiocarbonylées $>C=S$ (cétone, aldéhyde, ester, amide et leurs analogues soufrés) ou celui de la fonction nitrile, $-C\equiv N$ et des imines $>C=N-$ représente un centre électrophile en raison de son déficit électronique résultant de la présence d'un atome électronégatif, l'oxygène, le soufre ou l'azote, dans la fonction. Cet atome de carbone est donc facilement attaqué par les réactifs nucléophiles.

VII-Addition nucléophile sur le groupement carbonylé :

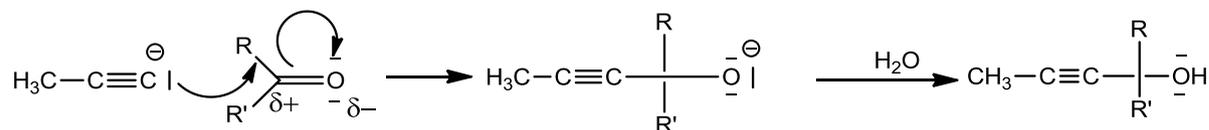
Mécanisme général

Lors de l'attaque du site électrophile par un nucléophile, l'atome de carbone passe d'une géométrie trigonale (AX_3) à une géométrie tétraédrique (AX_4). L'intermédiaire tétraédrique est un ion alcoolate, qui est ensuite hydrolysé en alcool. Dans le cas de l'ion cyanure, excellent nucléophile, on a :



L'hydrolyse, dans le cas de l'ion cyanure, a lieu directement car la réaction peut se faire en milieu aqueux.

Dans le cas d'un nucléophile organique très basique, elle doit être faite à l'issue de la première étape par ajout d'eau. C'est le cas, par exemple d'un ion alcynure, excellent nucléophile qui ne peut pas exister en milieu aqueux (C'est une base forte de $pK_a=25$, dont l'acide conjugué est un alcyne) :

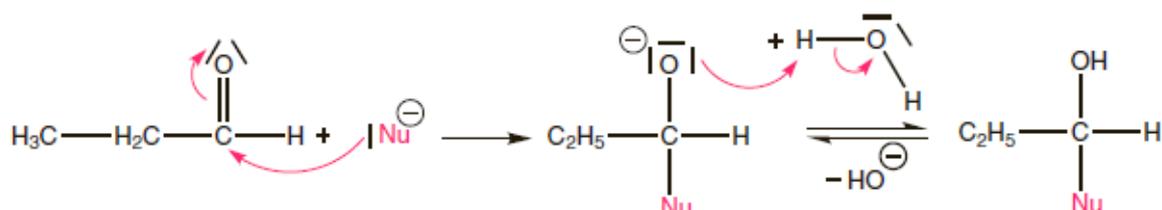


L'intérêt de cette réaction est d'augmenter la longueur de la chaîne carbonée, soit d'un atome de carbone avec l'ion cyanure, soit de plusieurs avec un ion alcynure, en ajoutant une fonction chimique à la molécule. Les cyanhydrines, molécules ayant une fonction alcool et une fonction nitrile sur le même carbone sont des composés importants, menant à des acides-alcools par hydrolyse (voir le cours

de seconde année). L'arrivée du nucléophile se fait de façon équiprobable sur les deux faces du carbonyle; la réaction n'est donc pas stéréosélective.

VII-1-Additions des nucléophiles sur le carbonyle en milieu basique :

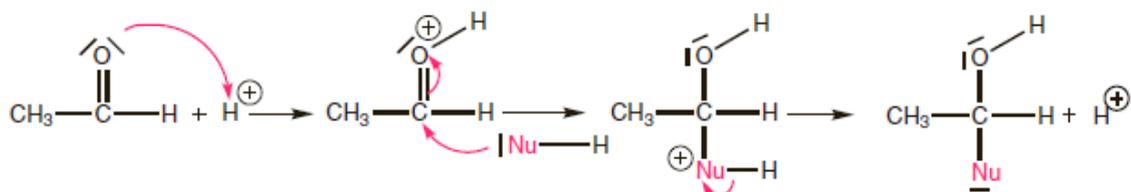
Le carbone électrophile est sensible à l'attaque de réactifs nucléophiles. En milieu basique, le mécanisme consiste en l'attaque du nucléophile sur le carbone du carbonyle, cette étape est suivie d'une hydrolyse qui permet la formation d'un groupe -OH.



VII-2-Additions des nucléophiles sur le carbonyle en milieu acide :

De nombreuses additions nucléophiles sont catalysées par les ions H^+ , on parle d'assistance électrophile.

En effet, une protonation préalable de l'oxygène du carbonyle accentue l'électrophilie du carbone fonctionnel ce qui accroît sa réactivité vis à vis d'un réactif nucléophile [6].



VIII- Les réactions des carbonyles insaturés :

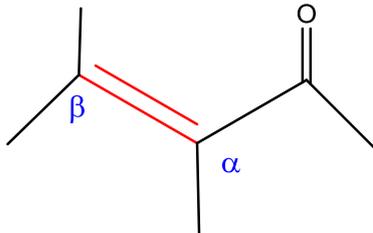
a)- Différents types de réactivité carbonyles insaturés :

1)- Insaturés :

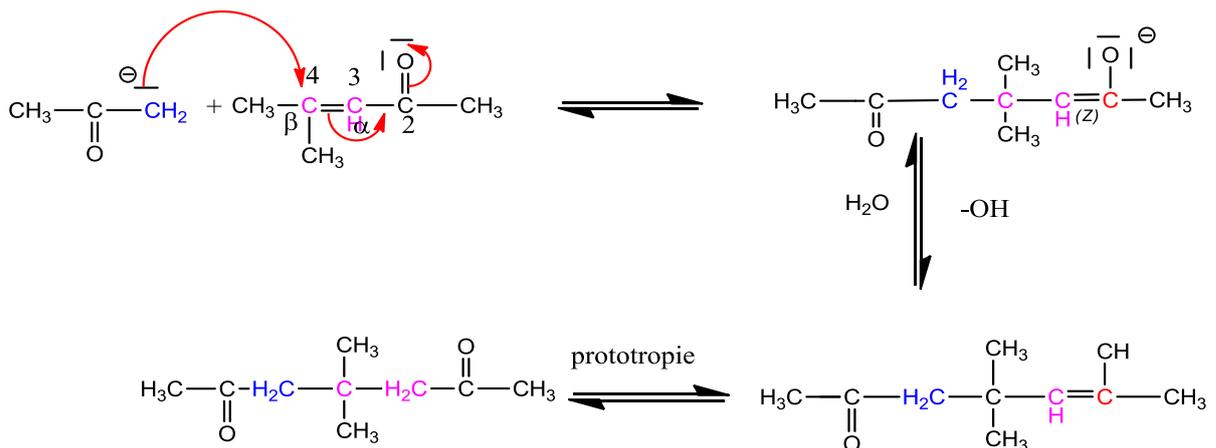
Lorsqu'on trouve une liaison simple entre une double liaison, il peut être S-trans ou S-cis de rotation autour de la liaison sigma, on passe d'une configuration à une autre par une rupture de liaison π (différent de conformation). On a une restriction du fait qu'on a des orbitales 2p conjuguées, les électrons π de la double liaison π peuvent passer par ces différentes orbitales.

2)- Alpha-bêta insaturés :

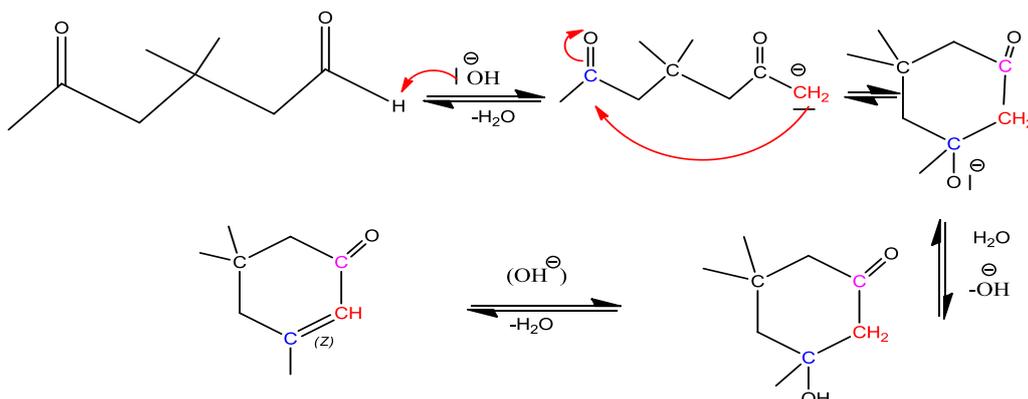
Dérives carbonyles α , β - insaturés, ces dérivés sont retrouvés dans des composés naturels, Les composés carbonyles α , β - insaturés possèdent deux sites électrophiles où le nucléophile peut d'additionner (double liaison conjuguée a cette cétone) [7].

IX-Réaction des α -énone :

L'attaque nucléophile des énolates en position 4 (ou β) par rapport au carbonyle :



Lorsque, dans le même milieu, le composé di cétonique peut subir une nouvelle aldolisation cyclique, celle-ci se poursuit par une crotonisation, car L'alcène cyclique est stable : c'est L'annulation de Robinson.

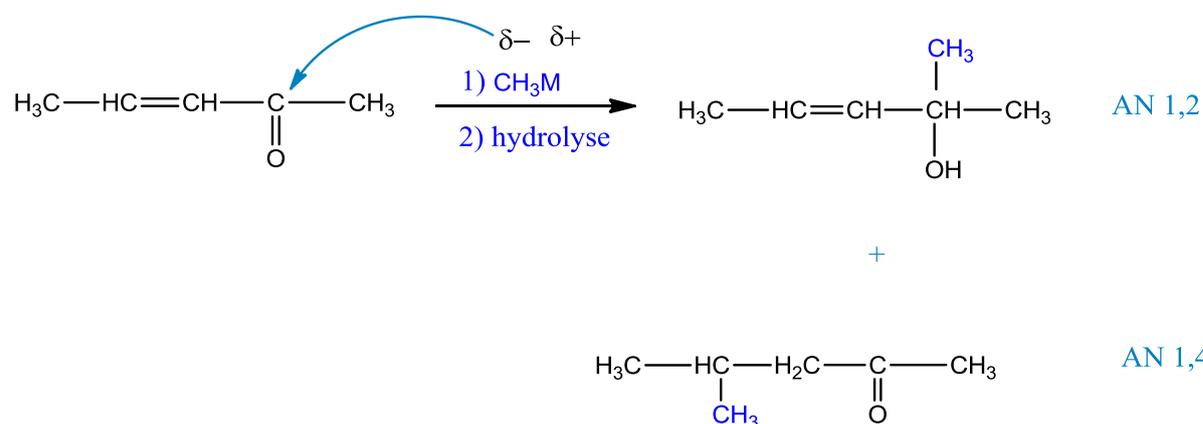


X- Addition d'organométalliques :

Addition 1,2 ou 1,4 en proportions variables, selon l'organométallique utilisée.

→ Obtention d'un **alcool** avec **addition 1,2**

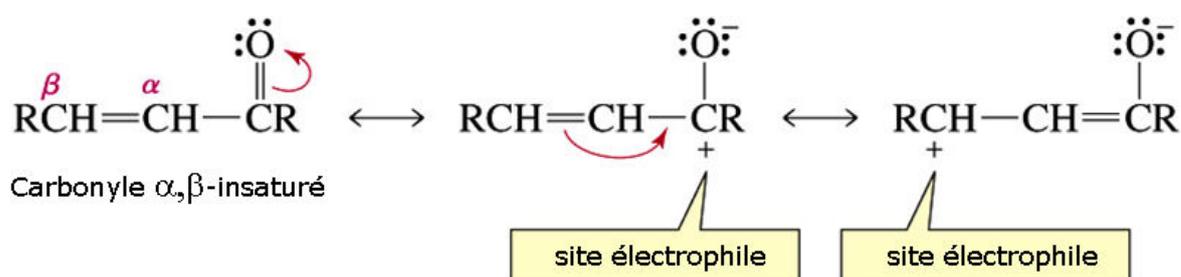
→ Obtention d'une **cétone** avec **addition 1,4**



| CH ₃ M | % alcool(1,2) | % cétone (1,4) |
|-------------------------|---------------|----------------|
| CH ₃ Li | 100 | 0 |
| CH ₃ Li /CuI | 0 | 100 |
| CH ₃ MgBr | 25 | 75 |

X-1-Action des organométalliques sur les cétones α, β – insaturés :

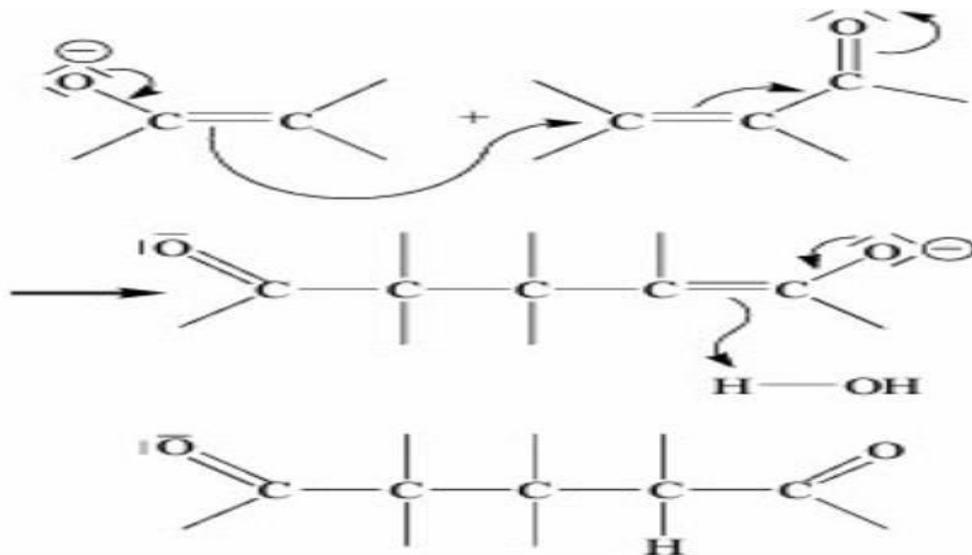
Les composés carbonylés α, β – insaturés possèdent alors deux sites électrophiles où le nucléophile peut d'additionner [8].



Il en résulte 2 types d'addition nucléophile :

- une addition 1,2
- et une addition 1,4

XI-1 Mécanisme d'addition de Michael :



XII- Addition nucléophile sur C=O conjugué :

- Réaction possibles régiosélectivité

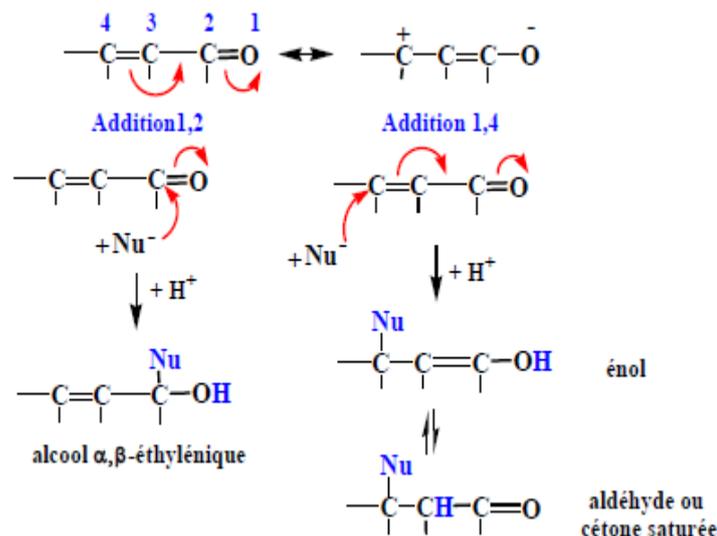


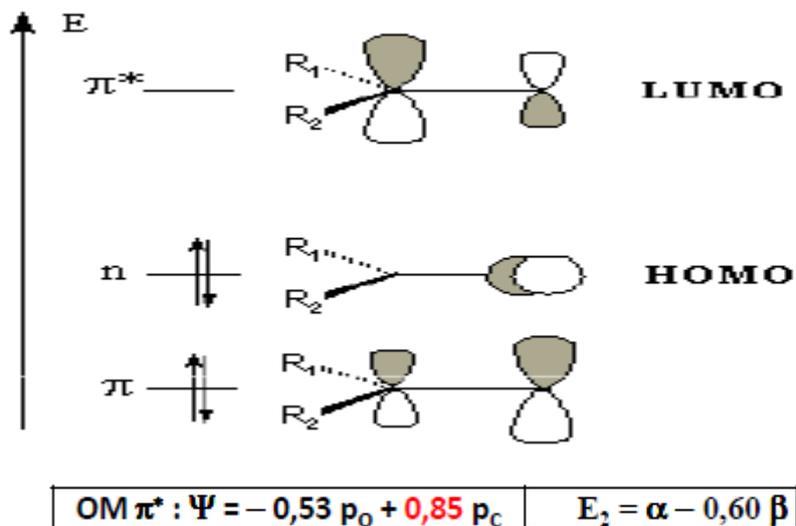
Figure 5

La résonance des électrons π dans le diène fait apparaître une déficience électronique soit en 2, soit en 4 : la double liaison C=C est polarisée par l'effet électroattracteur du groupement carbonyle.

Le nucléophile aura le choix d'attaque en 2 (addition 1,2) pour donner un alcool α, β -éthylénique ou en 4 (addition 1,4) pour donner l'aldéhyde ou la cétone saturée.

Il est important également de regarder l'allure de l'Orbitale Moléculaire vacante de plus basse énergie (HOMO ou LUMO) de ce système

▪ Orbitales frontières du carbonilé



Référence

- [1] : [http : en.wikipedia.org/wiki/ketone](http://en.wikipedia.org/wiki/ketone).
- [2] : Chimie organique chapitre 6 .composes carbonyle.
- [3] : www.gwenaelm.free.fr/physique/physchim/capes/Doc/julien_Lalande/O4A.pdf
- [4]: www.univ-ag.fr/UFR_medicine
- [5] : 197.14.51.10 pmb/ chimie fiches.
- [6] : nadia-boulekras.e-monsite.com/medias/files/3-addotion-nuvsleophile-a.pdf
- [7] : www.fichier-pdf.fr/2015/09/2014-09-15-8h-10h-willand/UE6-Chimie_organique_et_bio-inorganique.
- [8]: www.orgapolym.com/pdf/cahier_4/a_4_addition_nucléophile.pdf.
- [9]: Louis Fieser, « Arthur Michael », *Biographical Memoirs*, 46, (1975), p, 331-366.
- [10]: Arthur Michael, « », *J.Prakt.Chem*, 36, (1887), p. 349-356.
- [11]: J.J.Springer- Verlag Berlin Heidelberg *Name Reactions*, (2009) 4th ed.

I. Méthodes de chimie quantique

1- Introduction :

Les propriétés électroniques d'un système moléculaire sont maintenant calculables avec très grande précision [1]. L'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, l'amélioration des algorithmes, et la mise au point d'approches originales dans les méthodes de résolution numériques des équations de la mécanique quantique permettent d'obtenir des résultats numériques très comparables à ceux mesurés lors des expériences.

Il existe deux grandes théories quantiques qui donnent accès à l'ensemble des propriétés électroniques des systèmes chimiques. La première est basée sur l'équation de Schrödinger qu'il n'a pas de solutions analytiques. C'est pourquoi de nombreuses approximations ont été proposées pour résoudre numériquement cette équation, au contraire, la seconde est basée sur l'application stricte des lois fondamentales de la physique, elle est donc appelée méthode "ab initio".

Les méthodes de chimie quantique permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques et magnétiques, de même qu'elles conduisent à l'obtention d'indices de réactivité et d'autres caractéristiques. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (*DFT*) utilise la densité électronique comme variable de base. Quel que soit le système étudié, une seule densité électronique caractérise le système. Cette dernière théorie est donc plus pratique et plus rapide, ce qui entraîne la possibilité d'étudier plus facilement des systèmes complexes. La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique

acquiert donc naturellement une place de plus en plus importante dans les publications théoriques [2].

2-Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger, conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925, il proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système. L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs positions symbolisées par r_1, r_2, \dots, r_n , décrit par sa fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n, t)$, est déterminée par l'équation suivante:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)}{\partial t} \quad (1)$$

Qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, Avec H l'hamiltonien du système

Il s'agit là d'une équation différentielle de second ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton en mécanique classique ($F = \vec{m}a$) et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné. Pour un atome, ou une molécule, isolé (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n, t)$ peuvent s'écrire:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) e^{-iEt/\hbar} \quad (2)$$

où E est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$, obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3)$$

Résolution qui n'est autre que l'équation aux valeurs et vecteurs propres de l'hamiltonien H . Les fonctions Ψ_i solutions de l'Equation (3) sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies E_i . L'état $\Psi_{(0)}$ associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé état fondamental du système. A l'Equation (3) de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps,

où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles:

$$H = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k^n \nabla_k^2}_{[1]} - \underbrace{\sum_k^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}}}_{[2]} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{k \neq l}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}}}_{[3]} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2}_{[4]} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}}_{[5]}$$

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (4)$$

Où ∇_k^2 est le Laplacien du k nième électron:

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (5)$$

Le même formalisme est appliqué à ∇_A^2

$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34}$ Js où h est la constante de Planck; ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, avec $4\pi\epsilon_0 = 1.11265 \cdot 10^{-10} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$; m est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron; M_n est la masse du noyau n , r_{kn} est la distance séparant le k nième électron du nième noyau; r_{kl} est la distance séparant le k nième électron du l nième; $R_{\mu\nu}$ est la distance séparant les noyaux μ et ν dont les charges sont respectivement Z_A et Z_B . Les cinq termes de l'Hamiltonien (l'équation (4)) peuvent être interprétés comme suit:

- [1] le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons,
- [2] énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux,
- [3] énergie de répulsion électrostatique entre électrons,
- [4] énergie cinétique des noyaux, et finalement
- [5] énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

Par la suite les unités atomiques seront utilisées; l'unité de longueur est le Bohr $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$, l'unité des charges est relative à l'électron, e , l'unité de Masse est la masse de l'électron m_e ; on obtient alors $m_e = 1$, $e = 1$, $\hbar = 1$ et $4\pi\epsilon_0 = 1$.

3-Approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (3) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se

déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû au fait que la masse des électrons est beaucoup plus faible (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux [3]

Les électrons sont ainsi considérés comme se déplaçant dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles, et sont donc sujets à un potentiel nucléaire statique.

L'équation de Schrödinger peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. Puisque la fonction d'onde nucléaire dépend uniquement des coordonnées des noyaux. La fonction d'onde électronique sera alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra de paramètres liés aux coordonnées nucléaires.

La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\psi(r,R)=\psi_R(r).\Phi(R) \quad (6)$$

(r) est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R des noyaux figés, r et R étant respectivement les positions des électrons et des noyaux. En écrivant l'Hamiltonien H en unité atomique sous la forme :

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(r,R) \quad (7)$$

où V(r,R) est un potentiel dépendant de la position des électrons et des noyaux, on, fait apparaître un opérateur électronique $H_e(r; R)$ de la forme :

$$H_e(r,R) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(r,R) \quad (8)$$

On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace l'expression (6) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_e(r,R)\Psi_e(r,R) = \varepsilon(R)\Psi_e(r,R) \quad (9)$$

Fonction d'onde $\psi(r)$ est une fonction propre de l'opérateur électronique H , l'équation (9) Pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de R :

$$U(R) = \varepsilon(R) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (10)$$

Qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions R des noyaux immobiles. Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation (9)

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + U(R) \right] \Phi(R) = E_N \Phi(R) \quad (11)$$

$U(R)$ joue donc le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. L'ensemble des conformations R des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée « surface de Born-Oppenheimer (BO) ». Il s'agira d'une fonction à $3N-6$ variables ($3N-5$ pour les molécules linéaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la molécule. Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule. La détermination de $U(R)$ et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface de BO et, par conséquent, d'élaborer des chemins réactionnels. Elle donne aussi accès aux constantes de force des molécules et donc aux fréquences de vibrations, de même que peuvent être calculées des propriétés telles que le moment dipolaire, la polarisabilité, ...etc.

Pour la résolution de la partie électronique, en considérant que le comportement des électrons n'est pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux que l'on suppose comme étant figés dans leur position instantanée, l'Hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer se limite aux composantes électroniques seules:

$$H_e = -\sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} \quad (12)$$

On remarque cependant que le dernier terme $\sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}}$ est un opérateur

biélectronique alors que les deux premiers sont mono électroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction ψ_e

4- L'approximation orbitale :

La fonction d'onde électronique ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si $2n$ est le nombre d'électrons ($2n$ est choisi ici par commodité), ψ est une fonction à $(2n) \times 3$ variables que l'on note communément $\psi(1,2,\dots,2n)$. L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [4], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\psi(1,2,\dots,2n)$ en un produit de $2n$ fonctions mono électroniques, de sorte que :

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \prod_{i=1}^{2n} \Phi_i(i) \quad (13)$$

où l'indice "i" désigne l'orbitale "i"

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'Hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin s doit donc être introduite, et celle-ci prendra les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$. Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+) z sera $\alpha(s)$ et celle pour le spin aligné le long de (-) z sera $\beta(s)$.

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. La fonction est ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit :

$$\Phi(r,s) = \chi(r)\eta(s) \quad (14)$$

Où r et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement.

Pour un système à 2n électrons la fonction d'onde poly électronique ψ la plus simple s'écrira donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées :

$$\Psi = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \cdot \dots \cdot \Phi_{2n}(2n) \quad (15)$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli [5]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin $1/2$), un spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\Psi(1,2,\dots,k,\dots,2n) = -\Psi(1,k,\dots,2,\dots,2n) \quad (16)$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément la spin-orbitale i.

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales [6] ; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de «déterminant de Slater»:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{2n}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \dots & \Phi_{2n}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(x_{2n}) & \Phi_2(x_{2n}) & \dots & \Phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (17)$$

Les variables xi représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. est le facteur de normalisation ; 2n étant le nombre d'électrons.

On constate que la forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du

déterminant. Les spin-orbitales Φ_i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant (17) s'annule. Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel ; ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.

5- La méthode Hartree Fock :

A partir de l'Hamiltonien électronique, équation (12) et de la norme de la fonction d'onde équation (17), on peut trouver l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle, la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développés de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree-Fock. Si on se limite à des systèmes à couches fermées ("closedshells"), c'est à dire sans électrons célibataires, le système d'équations de Hartree-Fock va se simplifier sous la forme qui suit, qui ne prend en compte que les orbitales spatiales ϕ . La seule fois où nous faisons référence au spin est lors du remplissage des orbitales ou nous plaçons deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité "aufbau")

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i \Phi_i(1) \quad (18)$$

Ici ε_i est l'énergie de l'orbitale i et F_i est l'opérateur de Fock donné par :

$$F_i = h(1) + \sum [j_j(1) - K_j(1)] \quad (19)$$

Dans l'équation (19) le terme $h(1)$ est l'opérateur pour un électron

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (20)$$

Ce terme prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions électron noyaux. Le terme J est l'opérateur Coulombien auquel correspond l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1) \Phi_j(2) d\tau_{12} \quad (21)$$

Ou K_{ij} qui est l'opérateur d'échange auquel correspond l'intégrale d'échange suivante :

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(2)\Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (22)$$

L'intégrale de Coulomb a un analogue classique alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'anti symétriser la fonction d'onde. Les intégrales de Coulomb et d'échange décrivent les interactions entre électrons. L'énergie électronique totale est obtenue par la sommation sur toutes les orbitales occupées, S'écrit dans l'hypothèse de couches fermées.

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (23)$$

Les équations de Hartree-Fock sont donc un jeu d'équations intégrodifférentielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitales ϕ_i et ϕ_j . Ce qui veut dire que pour déterminer $F_i(1)$ dans l'équation (19) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales ϕ_j . Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock et l'équation (18) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ auto cohérent (SCF = Self Consistent Field) car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. Ces équations peuvent s'interpréter comme étant des équations de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, et dont les valeurs propres sont les énergies mono électroniques ϵ_i associées aux fonctions propres, les spins orbitales.

L'équation (18) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques des atomes en utilisant la symétrie sphérique.

6- L'approximation *LCAO* :

L'approximation *LCAO* proposée par Mulliken en 1941 [7] consiste à construire un jeu limité d'orbitales atomiques (*OA*) c_m qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires f_i (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégrales différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [8]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les *équations de Hartree-Fock-Roothaan*.

Si l'on considère un ensemble de m orbitales atomiques ($\chi^\lambda, \chi^\mu, \chi^\nu, \chi^\rho$) servant de base au développement des m orbitales moléculaires $\phi_i(r)$ d'un système à couches fermées comportant $2n$ électrons, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

Les $C_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base. Par convention les OA sont centrées sur les atomes (d'où leur nom) et le symbole μ correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale χ .

Dans le cadre de cette approximation, il s'agit de trouver les meilleurs coefficients $C_{\mu i}$ qui minimisent l'énergie électronique.

Les orbitales atomiques utilisées pour l'expansion des orbitales moléculaires constituent les fonctions de base (*Basis Set*) choisies pour la description du système.

7- Les méthodes post Hartree- Fock :

L'énergie Roothaan est égale à l'énergie Hartree-Fock dans le cas où la base de fonctions utilisée est infinie. Dans la théorie Hartree-Fock, l'énergie la plus basse pouvant être obtenue est E_{HF} , c'est la limite Hartree-Fock.

Or, cette théorie est approximative ; elle néglige, comme il l'a été dit, l'énergie de corrélation des électrons $E_{corr.}$, l'énergie de corrélation d'un système

correspond à la différence entre l'énergie exacte E_{exact} et l'énergie calculée en HF pour une base complète E_{HF} .

$$E_{corr.} = E_{exact} - E_{HF} \quad (24)$$

Les méthodes post- Hartree-Fock, comme l'interaction de configuration (*CI*), qui est une méthode incluant les corrélations électroniques [9, 10], qui inclut un terme d'excitation dans l'Hamiltonien [10, 11] Sont en général efficaces pour retrouver l'énergie de corrélation. Cependant, elles sont très coûteuses en temps et en puissance de calculs et sont applicables uniquement pour le cas de petits systèmes.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*) quant à elle est un bon Compromis : elle traite la corrélation électronique de manière simple en terme d'approche méthodologique et à un relatif faible coût.

8- Fonction de base :

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.

Tout les structures incluses dans cette étude ont été optimisées au B3LYP /6-31G(d) niveau de la théorie en utilisant la Gaussienne 09 Paquet de calculs programmes. Procède du potentiel chimique électronique et la dureté chimique a été obtenue, en ce qui concerne l'énergie de HOMO et LUMO quantités frontières orbitales respectivement.

La base 6-31 G*: décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres fonctions pour la description des électrons de valence et d'une dernière fonction pour la description des électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe). L'astérisque signifie l'utilisation d'orbitales de polarisation pour les atomes lourds, c'est-à-dire d pour les orbitales p et f pour les orbitale d, ...

A la fin nous avons utilisé le fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31G*. Les résultats obtenus lors de l'optimisation de la géométrie de ces composés sont en bon accord avec les données expérimentales rencontrées dans la littérature [12].

9- Méthodes basée sur la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) se distingue des méthodes *ab Initio* décrites précédemment car elle s'appuie sur la notion de densité électronique $\rho(r)$ et non sur celle de fonction d'onde multiélectronique. Cette approche est basée sur deux théorèmes dus à Hohenberg et Kohn[13].

Le premier stipule que "*l'énergie totale d'un système dans son état fondamental ne dépend que de sa seule densité électronique $\rho(r)$* " (l'énergie est donc une fonctionnelle de la densité électronique). Comme la densité détermine le nombre d'électrons ainsi que le potentiel $v(r)$ exercé par les noyaux sur les électrons, elle peut alors décrire la fonction d'onde ainsi que les propriétés moléculaires telles que l'énergie. Le second théorème est l'analogie du principe variationnel appliqué à la densité.

Kohn et Sham[14] ont proposé ensuite une méthode pour obtenir la densité et l'énergie d'un système. Pour un potentiel externe $v(r)$ donné, la fonctionnelle d'énergie électronique de l'état fondamental d'un système s'écrit comme la somme de plusieurs termes :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int \rho(r) v(r) dr + V_{ee}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (40)$$

où $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction possédant la même densité $\rho(r)$ que le système réel. Les deux termes suivants caractérisent respectivement l'énergie d'attraction noyaux-électrons et l'énergie de répulsion bi électronique. Le dernier terme $E_{xc}[\rho(r)]$ est l'*énergie d'échange-corrélation*. Il contient les contributions d'échange et de corrélation ainsi que la différence entre $T[\rho(r)]$ et l'énergie cinétique réelle du système d'électrons en interaction. En considérant que $E[\rho(r)]$ doit être stationnaire lors d'une légère variation de la densité électronique et qu'elle doit être soumise à la condition de normalisation, le principe variationnel conduit alors à des équations auto-cohérentes analogues aux équations de Hartree-Fock baptisées équations de Kohn Sham :

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v(r) + v_{ee}[\rho(r)] + v[\rho(r)] \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (26)$$

Ces équations seraient exactes si le potentiel d'échange –corrélation v_{xc} était connu

La précision de la méthode réside donc dans le choix des fonctionnelles $E_{xc}[\rho(r)]$. Trois principaux types de fonctionnelles existent :

9-1- Approximation de la densité locale LDA :

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

$$E_X^{LSDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (27)$$

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

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (28)$$

$$\varepsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \quad (29)$$

Le terme de corrélation $\varepsilon_c(r)$ est exprimé par la formule de Vosko, Wilk, et Nusair (VWN) [15].

9-2- Les fonctionnelles à correction de gradient (GGA) :

Elles introduisent dans leur expression le gradient de la densité permettent de posséder compte de l'inhomogénéité de la distribution électronique et s'écrivent selon la forme suivante :

$$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho] = \int (\rho, \nabla \rho) \vec{dr} \quad (30)$$

Il existe plusieurs types de fonctionnelles non locales: la fonctionnelle proposée par Becke en 1988 (B88) [16], la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew et Wang [17] et la fonctionnelle de corrélation LYP [18] de Lee, Yang et Parr.

9-3- Fonctionnelle hybride B3LYP :

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

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exact} + b\Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + C\Delta E_c^{GGA} \quad (31)$$

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

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

10- Analyses de population :

Il existe plusieurs méthodes d'analyse de populations qui diffèrent par la manière de partitionner les électrons entre les différents sites d'une molécule. L'analyse de population la plus utilisée dans les calculs de la chimie quantique est celle de Mulliken.

10-1- Analyse de Mulliken (MPA) :

Dans le cadre de l'analyse de population de Mulliken [20], la charge atomique nette q_K de l'atome K ayant le numéro atomique Z_K est définie par:

$$q_K = Z_K - N_K \quad (32)$$

N_K : La population globale (nombre d'électrons) de l'atome K

$$N_K = \sum_{r \in K} N_r \quad (33)$$

N_r : la charge globale sur l'orbitale atomique de base χ_r appartenant à l'atome K.

$$N_r = n_r + \frac{1}{2} \sum n_{r-s} \quad (34)$$

Avec n_r : population nette de l'orbitale atomique de base χ_r

n_{r-s} : population de recouvrement entre les orbitales atomiques χ_r et χ_s

L'analyse de population de Mulliken est largement utilisée dans la littérature, elle est cependant largement critiquée. En effet, cette méthode d'analyse de population présente plusieurs défauts:

- Dans l'équation (49), le facteur $\frac{1}{2}$ signifie que la population de recouvrement est partagée d'une manière équitable entre les deux orbitales atomiques χ_r et χ_s centrées sur des atomes différents bien que les atomes puissent avoir des électronégativités différentes.

- Un petit changement dans la taille de la base peut produire à un grand changement dans les charges nettes calculées.

10-2- Analyse NPA (Natural Population Analysis) :

Cette méthodes d'analyse basées sur une projection de la densité sur une Base d'orbitales, l'amélioration la plus aboutie est due a Reed, Weinstock et Weinhold. [21] C'est une analyse visant a sommer les degrés d'occupation des NAO (Natural Atomic Orbitals).Ceci permet d'éliminer tous les recouvrements entre orbitales atomiques appartenant à des atomes différents et par conséquent d'éliminer les populations dues aux recouvrements [22].

10-3- Analyse de population des charges dérivantes du potentiel électrostatique (MK):

Dans cette méthode d'analyse de population, les charges sont déduites du potentiel électrostatique qui caractérise l'énergie électrostatique entre la distribution décharges statiques ρ , d'un système atomique ou moléculaire et une charge positive unitaire localisée au point r . Le potentiel électrostatique $V(r)$ produit au point r par les électrons et les noyaux du système est donné par [23]:

$$V(r) = \sum_A Z_A / |R_A - r_A| - \int \rho(\hat{r}) d\hat{r} / |\hat{r} - r| \quad (35)$$

Cette méthode consiste à calculer les charges à un point r donné à partir du potentiel électrostatique et suivant l'algorithme de Merz-Singh-Kollman (MK) [23].

II- Modèles et indices de réactivité chimique

C'est le développement de la théorie de Huckel [24] en 1931 qui a marqué le point de départ de la modélisation théorique de la réactivité. A présent, deux théories sont largement utilisées par les chimistes : la théorie des orbitales frontières [25] initiée par Fukui en 1952 et récompensée par le Prix Nobel de Chimie en 1981 et la théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité. Ces modèles ont conduit à la définition de divers indices de réactivité.

1- Modèles de la réactivité chimique :

1-1-Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases):

Pearson [26] a proposé, en 1963, de classer les acides et les bases en quatre catégories :

- les acides durs qui regroupent les électrophiles de petite taille, très positivement chargés, et faiblement polarisables,
- les acides mous qui regroupent les électrophiles de grosse taille, faiblement positivement chargés, et fortement polarisables.
- les bases dures qui regroupent les nucléophiles peu polarisables,
- les bases molles qui regroupent les nucléophiles très polarisables, Il en ressort alors le principe de réactivité suivant: Le principe HSAB stipule que les acides durs se lient fortement aux bases dures et les acides mous se lient fortement aux bases molles.

1-2- Modèle théorique basé sur la théorie des orbitales moléculaires frontières:

1-2-1- Théorie des orbitales frontières :

La théorie des orbitales frontières a permis de faire beaucoup de progrès dans la rationalisation de la réactivité chimique. Cependant, elle a échoué aussi dans de nombreux cas [27]. La théorie des orbitales frontières a été développée dans les années 1950 par K. Fukui pour expliquer la régiosélectivité observée lors de réactions mettant en jeu des composés aromatiques. Depuis, son champ d'application a été considérablement élargi, d'abord à l'ensemble des systèmes π , puis aux systèmes σ . L'idée originale de Fukui consiste à postuler qu'au cours

d'une réaction entre un nucléophile et un électrophile, le transfert de charge qui a lieu au voisinage de l'état de transition met en jeu principalement les électrons de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) du nucléophile. Il doit en résulter que la densité électronique associée à ces électrons qu'il qualifie de frontières doit permettre d'expliquer la réactivité et sélectivité.

1-2-2- Les coefficients des orbitales atomiques dans les orbitales frontières:

Selon le type d'attaque subie par le système moléculaire au cours d'une réaction (électrophile (E) ou nucléophile (N)), deux densités électroniques frontières ont été définies [28,29] :

$$F_r^{(g)} = 2(c_r^{(HOMO)})^2 \quad (36)$$

$$F_r^{(N)} = 2(c_r^{(LUMO)})^2 \quad (37)$$

ou $c_r^{(HOMO)}$ et $c_r^{(LUMO)}$ sont respectivement le coefficient de la r^{eme} orbitale atomique dans la HOMO et dans la **LUMO**

ainsi, $f_r^{(E)}$ la densité électronique portée par l'atome « r » due à la présence de deux électrons dans la HOMO. Plus, $f_r^{(E)}$ sont élevée, plus l'atome « r » est apte à céder des électrons à un partenaire électrophile $f_r^{(E)}$ est donc un indice de réactivité permettant de prédire la régiosélectivité d'une attaque électrophile.

De façon analogue, $f_r^{(N)}$ représente la contribution de la **LUMO** à la densité électronique portée par l'atome « r » si elle était doublement occupée. Plus $f_r^{(N)}$ sont élevée, plus l'atome r est apte à recevoir un électron. Ainsi $f_r^{(N)}$ est un indice de réactivité adapté à la prédiction de la régiosélectivité d'une attaque nucléophile.

1-3- Modèle théorique basé sur la Théorie de la fonctionnelle de la densité:

Parallèlement à la **DFT** fondamentale, présentée précédemment, une seconde branche s'est développée à partir des années 1980, dont le but consiste à donner un cadre théorique précis à des concepts souvent mal définis caractérisant la réactivité

chimique. Il s'agit du modèle de « *DFT* conceptuelle », selon l'appellation de R. G. Parr [30]. Ce modèle a été jugé le plus fructueux et semble toujours le plus prometteur [31]. Il constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques comme le potentiel chimique électronique, l'électronégativité, la dureté, la mollesse, l'électrophilicité ...etc.

1-3-1- Descripteurs globaux :

a)- Le potentiel chimique (μ) et l'électronégativité(χ) :

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

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

$$\delta[E - \mu \rho] = 0 \quad (38)$$

Où μ est le multiplicateur de Lagrange :

$$V(r) + \frac{\partial F}{\partial \rho} = \mu \quad (39)$$

$v(r)$ est le potentiel externe (i.e. du aux noyaux) et FHK est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contenant les operateurs de l'énergie cinétique des électrons et des répulsions inter électroniques [32].

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_V = -\chi \quad (40)$$

Où χ est l'électronégativité.

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

$$I = E(N-1) - E(N) \quad (41)$$

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

$$A = E(N) - E(N+1) \tag{42}$$

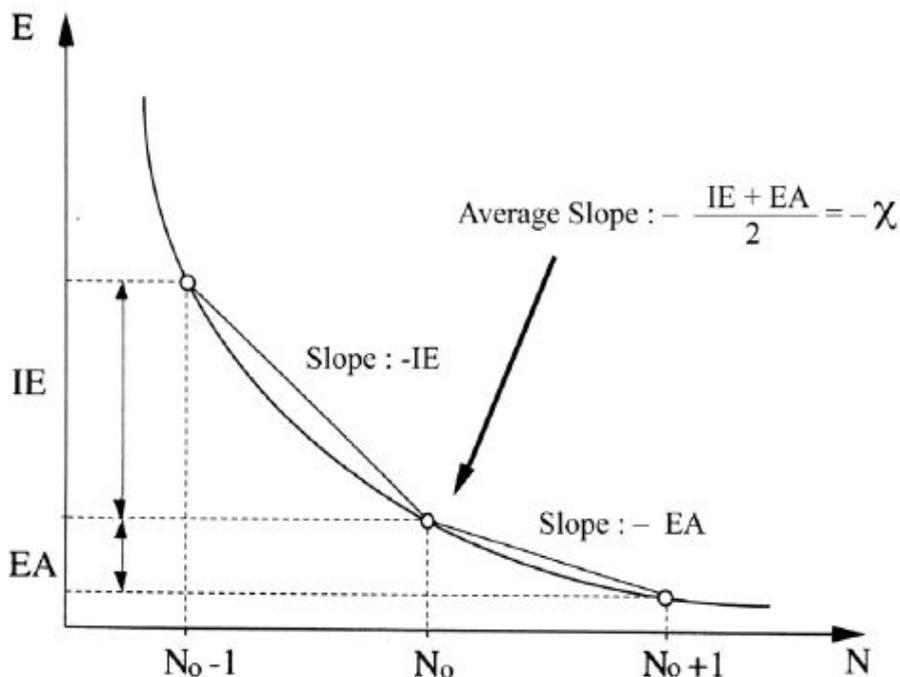


Figure 2 : Variation de l'énergie(E) du système en fonction du nombre total d'électrons (N)

b- La dureté chimique(η) et la mollesse globale(S):

La dureté η est définie comme la dérivée seconde de l'énergie E d'une molécule par rapport au nombre d'électrons, à un potentiel externe fixe ce qui est interprété comme la résistance du potentiel chimique μ aux changements de nombre d'électrons N .

En 1983, Parr et Pearson [33] identifient la dureté seconde de l'énergie par rapport au nombre d'électrons :

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} \tag{43}$$

L'application de l'approximation des différences finies à l'équation (43) conduit à une expression approximative de la dureté :

$$\eta = I - A \quad (44)$$

Le potentiel chimique électronique μ et la dureté globale η peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales frontières ε_{HOMO} et ε_{LUMO} .

Le potentiel d'ionisation (I) d'une molécule diamagnétique correspond à l'énergie de l'orbitale HOMO avec changement de signe, et l'affinité électronique (A) est l'énergie de l'orbitale LUMO avec changement de signe [34,35]:

$$\mu = (\varepsilon_{HOMO} + \varepsilon_{LUMO})/2 \quad (45)$$

$$\eta = (\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}) \quad (46)$$

La mollesse globale S d'une molécule est exprimée comme l'inverse de la dureté et traduit une mesure de la polarisabilité de la molécule :

$$S = 1/\eta \quad (47)$$

η et S peuvent être écrits comme suit [35]:

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (48)$$

$$S = \frac{1}{I - A} \quad (49)$$

c- Indice d'électrophilie globale (ω) :

Parr et al [36]. Ont défini un indice pour la puissance globale d'électrophilie d'un système en termes de sa potentiel chimique μ et la dureté chimique η :

$$\omega = \mu^2/2\eta \quad (50)$$

Cet indice est une mesure de la capacité d'espèce d'accepter un nombre arbitraire d'électrons.

1-3-2- Descripteur locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle :

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

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

Pour déterminer les sites réactifs d'une molécule lors de l'approche d'un agent électrophile, nucléophile ou radicalaire, les chimistes utilisent les charges nettes pour favoriser une interaction par rapport à une autre. Cependant, il est bien connu que les charges nettes calculées sur les différents sites d'une molécule ne constituent pas un bon descripteur pour décrire les interactions entre molécules, particulièrement, pour les réactions contrôlées par les orbitales frontières c'est-à-dire les interactions Soft-Soft.

En effet, la prédiction de la réactivité à l'aide des charges nettes peut conduire à des prédictions contradictoires avec l'expérience [37,38].

Comme alternative au calcul des charges, les études récentes [39,40] ont bien montré l'utilité d'appliquer le principe HSAB dans un sens local dans l'étude des interactions entre molécules.

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

a)- Indices de Fukui :

La théorie de la densité d'électrons dans la réactivité chimique introduite par Fukui [41] a expliqué l'importance de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) dans les réactions chimiques. Parr et Yang ont démontré que la majeure partie de la théorie de la réactivité chimique d'électrons frontières peut être rationalisée par la DFT [42].

L'atome avec la plus grande fonction de Fukui est fortement réactif comparé aux autres atomes dans la molécule. Pour cette raison, les fonctions de Fukui $f(r)$ [42] et la mollesse globale $S(r)$ [43] sont des quantités locales de grand intérêt dans les réactions chimiques. La $f(r)$ peut être défini comme.

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right) V_r \quad (51)$$

La densité $\rho(r)$ est fonction de N , la dérivée de $\rho(r)$ varie si l'on ajoute ou l'on soustrait un électron. Ainsi suivant la direction de transfert d'électrons, on peut avoir trois types de fonctions de Fukui. Dans l'approximation de différence finie elles sont données par [44]:

$$f^+(r) = \rho_{n+1}(r) - \rho_n(r) \quad \text{attaque nucléophile} \quad (52a)$$

$$f^-(r) = \rho_n(r) - \rho_{n-1}(r) \quad \text{attaque électrophile} \quad (52b)$$

$$f^0(r) = \frac{1}{2}(\rho_{n+1}(r) - \rho_{n-1}(r)) \quad \text{attaque des radicaux} \quad (52c)$$

L'évaluation de ces valeurs de $f(r)$ est complètement compliquée. Yang et Mortier [45] ont donné un simple procédé pour calculer f_k (fonction condensée de Fukui), basée sur l'analyse de la population de Mulliken (MPA) et l'approximation de différence finie de l'équation (17) dans une approximation de différence finie, pour un système de N électrons, les valeurs de f_k sont données par:[46]:

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad \text{attaque nucléophile} \quad (53a)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad \text{attaque électrophile} \quad (53b)$$

$$f_k^0 = q_k(N+1) - q_k(N-1) \quad \text{attaque radicalaire} \quad (53c)$$

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

Où $q_k(N)$, $q_k(N+1)$ et $q_k(N-1)$ représentent la population électronique dans l'atome k pour N , $N-1$ et $N+1$ systèmes électroniques respectivement. f_k^+ et f_k^- représentent l'habilité de l'atome k à réagir avec un nucléophile et électrophile, respectivement. Une valeur élevée de f_k^+ indique que l'atome k présente un caractère électrophile indiquant de ce fait une haute probabilité pour une attaque nucléophile

sur ce site, d'autre part, une valeur élevée de f_k^- signifie que le site k est plus nucléophile et disponible pour des attaques électrophiles une valeur élevée de f_k^0 sur le site k indique que ce dernier présente une forte probabilité pour une attaque radicalaire

b- Molleses locales :

La mollesse locale S_k est définie par [47] :

$$S_k = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right] \left[\frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = S f_k \quad (54)$$

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

$$S_k^- = S [q_k(N) - q_k(N-1)] = S f_k^- \quad (55)$$

$$S_k^+ = S [q_k(N+1) - q_k(N)] = S f_k^+ \quad (56)$$

Où S est la mollesse globale, f_k est l'indice de Fukui.

c- Electrophile locale:

Le pouvoir électrophile local d'un site particulier [48] est définie par :

$$\omega(r) = \bar{\omega} f(r) \quad (57)$$

Ou ω est indice d'électrophilicité globale.

L'indice d'électrophilicité local peut toujours être écrit [49] en termes de contributions des quantités électrophiles locales f_k .

Les différentes études ont montré l'efficacité des descripteurs locaux de réactivité dans la prédiction des sites moléculaires les plus réactifs vis-à-vis d'une attaque électrophile [50] et nucléophile [51-52]. En revanche, certains cas ont mis en évidence les limites de ces indices de sélectivité. Par exemple, la faible discrimination entre deux sites moléculaires qui empêche de classer un site moléculaire comme électrophile ou comme nucléophile. A cet effet, les descripteurs duals de réactivité ont été alors proposés.

d)- Nucléophile locale :

Le site le plus nucléophile peut être facilement identifié par l'indice de la nucléophilie locale, $N_{\mathbf{k}}$ [53]; défini comme le produit de l'indice de nucléophilie globale N et l'indice de Fukui nucléophilique $f_{\mathbf{k}}^{-}$

$$N_{\mathbf{k}} = N f_{\mathbf{k}}^{-} \quad (\text{A-3-22})$$

Avec

$$N = \sum N_{\mathbf{k}}$$

1-3-3- Descripteurs duals :

Le descripteur dual $\Delta f(r)$ est défini comme la différence entre les fonctions de Fukui nucléophile $f^{+}(r)$ et électrophile $f^{-}(r)$. [54,55]

$$\Delta f(r) = (f^{+}(r) - f^{-}(r)) \quad (58)$$

Le signe de $\Delta f(r)$ décrit les zones électrophile et nucléophile dans une molécule. Il peut donc prendre des valeurs positives et des valeurs négatives. Un site avec une valeur positive du descripteur dual correspond à un site où $f^{+}(r) > f^{-}(r)$, un site plus apte à recevoir de la densité électronique qu'à en céder, ou encore plus électrophile que nucléophile. A l'inverse, un site avec une valeur négative du descripteur dual doit correspondre à un site plus apte à céder de la densité électronique qu'à en recevoir, plus nucléophile qu'électrophile. Si la valeur du descripteur dual en un point est nulle, alors en ce point la valeur de la fonction de Fukui électrophile est égale à la valeur de la fonction de Fukui nucléophile. Ce point réagira d'une manière équivalente à une attaque électrophile et à une attaque nucléophile.

D'autres descripteurs duals de réactivité ont également été proposés [56] :

- Le descripteur de mollesses locales dual Δs_k , défini comme la différence entre les mollesses locales condensées s_k^+ et s_k^-

$$\Delta s_k = S (f_k^+ \quad -f_k^-) = (s_k^+ - s_k^-) \quad (59)$$

- Le descripteur de philicité duals $\Delta \omega_k$ proposé par J. Padmanabhan et al, défini comme la différence entre les pouvoirs électrophiles locaux ω_k^+ et ω_k^- .

$$\Delta \omega_k = \omega (f_k^+ \quad -f_k^-) = (\omega_k^+ - \omega_k^-) \quad (60)$$

Conclusion :

Les méthodes quantique, qui ont été exposées donnent accès aux chimistes théoricien à l'ensemble des propriétés électroniques des systèmes ainsi qu'à leur évolution lors d'un processus chimique. Ces méthodes permettent donc de déterminer très précisément les structures électroniques des molécules et les produits de ces processus chimiques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité dans son cadre conceptuel permet, quant à elle, d'étudier la réactivité et cerner le problème de la sélectivité d'une réaction chimique. L'ensemble des descripteurs locaux et globaux ont trouvé une définition mathématique précise et souvent une signification physique.

Référence:

- [1] : Jensen, F. in : Introduction to Computational Chemistry, Wiley-VCH, New York , 2001.
- [2] : Histoire de la Chimie, B .Vidal, Collection, " Que sais-je " , presses Universitaire de France.
- [3] : Born, D ; Oppenheimer, J.R. Ann .Phys. Rev .1927, 84 ,457.
- [4] : Pauli W. Phys. Rev.58, 719, (1940).
- [5] : (a) Slater J.C. Phys. Rev.48, 35, (193) (b) Slater J.C. Adv. Quantum Chem.6, 1, (1972).
- [6] : a) Hartree, D. R. Proc. Cambridge Philos. 1928, 24, 89.
b) Hartree, D. R. Proc. Cambridge Philos. 1928, 24, 426.
- 7] : (a) Mulliken, R. S. Phys. Rev.1928, 32, 186.
(b) Mulliken, R.S. Phys. Rev.1928, 32, 761. (c) Mulliken, R. S. Phys. Rev.1929, 33, 730.
- [8] : Roothaan, C.C.J.Rev.Mod.Phys.1951, 23 ,69.
- [9] : S.F.Boys, Proc. Roy. Soc. (London)A201,125(1950), Electronic wave functions .IA general method of calculation for the stationary states of any molecular system.
- [10] : J. A. Pople, J. S.Binkley and R.Seeger, Int.J.Quant.Chem.Symp.10, 1(1976), Theoretical models incorporating electron correlation.
- [11] : C.Moller and M.S. Plesset, Physical Review 46,618(1934), Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems.
- [12] : Acta cryst (2009).E65, 02190.
- [13] : Hohenberg, P.;Kohn, W.; Phys. Rev ; 1964 ; 136 ; 864.
- [14] : W. Kohn et L.J.Chem, Phys. Rev. 1965, A 140, 1133.
- [15] : S.J. Vosko, L.Wilk and M.Nusair,Can. J.Phys .1980, 58, 1200.
- [16] : Becke, A .D. Phys. Rev. A 1988, 38, 3098.
- [17] : Perdew, J.P.Electronic Structure of Solids '91, P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [18] : Lee, C. ; Yang, W. ; R .G. Phys. Rev. B 1988, 37, 785.

- [19] : A. D. Becke, J. Chem. Phys., 1993, 98 ,5648.
- [20] :R.S.Mulliken. J. Chem. Phys. 1955, 23, 1833.
- [21] : A. E. Read, L. A. Curtiss and F. Weinhold, Chem. Rev. 1988, 88, 899.
- [22] : A. E. Read,P. v. R. Schleyer. J. Am .Chem. Soc. 1990, 112, 1434.
- [23] : U. C. Singh, P. A. Kollman, J. Comp. C hem. 1987, 8 ,894.
- [24] :E.HUKEL, « Quantentheoretische Beiratage zum Benzolproblem.I.Die Elektronen Konfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen », Zeits. F.Physik 1931,70 ,204-286.
- [25] : K.Furkui,T.Yonsezawa et shigu, « AMolecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons », J.Chem Phys.1952,20,722-725.
- [26] :R.G.Pearson, « Chemical Hardness », Wiley-VCH, Weinhein 1997.
- [27] :M.J.S Dewar, « Acritique of Frontier Orbital Theory », J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 1989, 59,301-323.
- [28] : K. Fukui, T. Yonezawa et C. Nagata « MO-Theory local Approach to the Mechanism of Charge Transfer in the process of Aromatic Substitutions, J, Chem .Phys . 1957, 27,1247-1259.
- [29] :K. Fukui, in « Théory of Orientation and Steréoselection », Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1975.
- [30] :R.G.Parr et W .Yang, « Density-functional theory of the électronique structure of molécules », Annu. Rev. Phys .Chem. 1995,46, 701-728.
- [31] : Geerlings, P. ;proft, F. ; Langenaeker, W. Chem. Rev.2003, 103,1793.
- [32] :R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palk. J. Chem. Phys. 1978, 68,3801.
- [33] : parr, R.G ; Pearson, R. J. Am. Chem. Soc.1983, 105,7512.
- [34] : R.G .Parr, W. Wang, Density Theory for atoms and Molecules, Oxford University press : Oxford, (1989).
- [35] :T.M. Lowry, Chem. Ind.1923, 42, 43.
- [36] : Parr, R.G. ; Szentpaly, L. Liu, S, J. Am .Chem. Soc.1999, 121,1922
- [37].R.G. Pearson, J. Songstad, J. Am. Chem. Soc.1967, 89,1827.

- [38].R.G.Pearson, « Hard and Soft Acids and Bases », Dowden. Hutchinson et Ross : Stroudenburg.PA ,1973
- [39].P.Geerlings, F .De Proft, W . Langenker, Chem. Rev.2003, 103,1793.
- [40].A.K. Chandra, M. T. Nguyen, Int. J. Mol. Sci. 2002, 3,310.
- [41]K.Fukui, Science. 218, 747, 1982.
- [42] R.G. Parr, W. Yang, J. Am. Chem. Soc. 106, 4049, 1984.
- [43] W. Yang, R.G. Parr, Proc. Natl. Acad.S Sci. U.S.A 82, 6723,1985.
- [44] : C .Lee, W Yang, RG Parr, J Mol Stuct (Theochem), 1988, 163, 305.
- [45] : W. Yang, W. Mortier, J. Am. Chem. Soc. 108, 5708,1986.
- [46] :W.T.Yang.W.J.Mortier, J.Am.Chem.Soc.1986, 108, 5708.
- [47] :W Yang R G Parr Proc Natl Acad Sci USA, 82(1985)6723
- [48] :P. K. Chattaraj, B.Maiti et U. Sarkar, “ Philicity : A unified treatment of chemical reactivity and selectivity “, J. Phys. Chem. A 2003, 107, 4973-4975.
- [49] See for instance :Fuentealba, P .Contreras,R .In ReViews in Modern Quantum Chemistry : A Celebration of the Contributions of Robert G . Parr, Sen, K. D. Ed. Word Scientific : River Edge , NJ, 2002 ; P 1013.Domingo, L. R, Aurell, M. J. Perez , P.Contreras, R. J. Phys. Chem. A 2002. 106. 6871.
- [50] : R. G. Parr, W. Yang, J. Am .Chem. Soc. 1984, 106, 4049.
- [51] : W. Yang, R.G. Parr, R, Pucci, J.Chem. Phys., 1984, 81, 2862.
- [52] :J.P. Perdew, R.G.Parr, M.levy, J.L. Balduz, J.Phys .Rev. Lett., 1982, 49,1691.
- [53] : L .R .Domingo, J.A. Saez, Org. Biomol. Chem .2009, 7,3576.
- [54] : Morell, C. Grand, A. Toro-Labbé, A. J. Phys. Chem. A. 2005, 109, 205.
- [55] : Morell, C. Grand, A. Toro-Labbé, A. Chem. Phys. Lett. 2006 in Press.
- [56] : J. Parmanabhan, R. Parthasarathi, M. Elango, V. Subramanian,B. S. Krishnamoorthy, S. Gutierrez-Oliva, A. Toro-Labbe, D. R Roy et P. K. Chattaraj, “ Multiphilic Descriptor for Chemical Reactivity and Selectivity “, J. Phys. Chem. A 2007, 111,9130-9138.

I- Introduction

Dans ce travail, nous proposerons de prédire la réactivité de quelques composés carbonylés conjugués, vis-à-vis d'attaques électrophile et nucléophile. En effet, il a été démontré que pour des composés carbonylés α,β insaturé, l'attaque nucléophile est régiosélective ; elle se fait préférentiellement sur la carbone du groupement carbonyle et le carbone en β par rapport à la fonction carbonyle. D'autre part, des travaux théoriques entrepris sur des composés carbonylés conjugués polyfonctionnels, mettent en évidence l'aspect régiosélectif de ce type d'attaque, en favorisant ainsi le carbone en α .

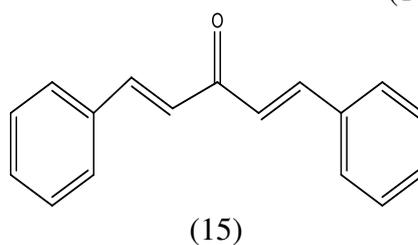
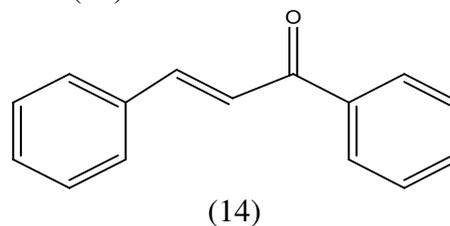
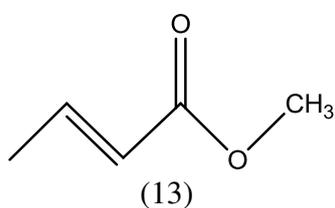
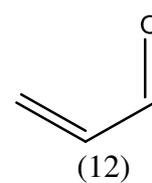
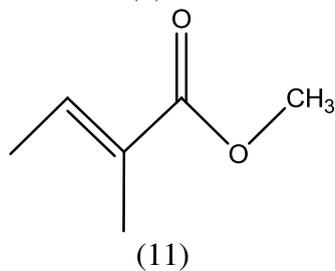
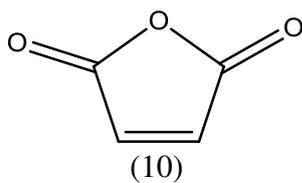
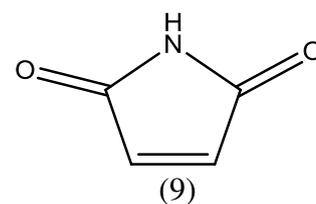
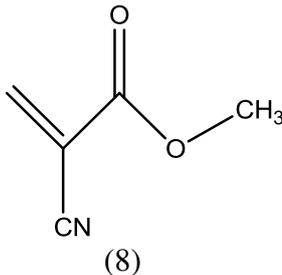
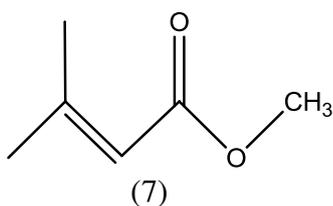
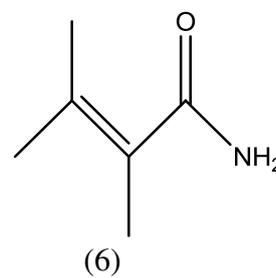
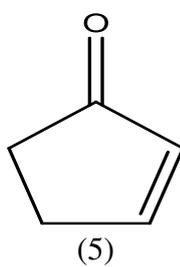
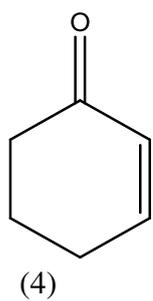
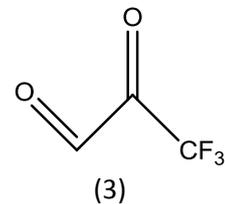
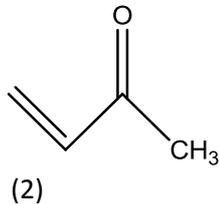
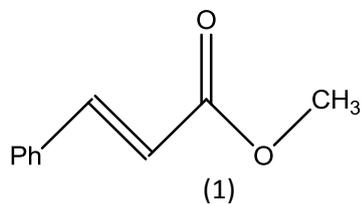
Deux théories seront alors utilisées. Il s'agit de la théorie des orbitales frontières, à travers l'examen des coefficients des orbitales haute occupée (**HOMO**) et basse vacante (**LUMO**). Et la théorie de la **DFT** conceptuelle. Dans ce cas les différents descripteurs et indices seront utilisés. Etant donné que ces indices dépendent fortement de l'analyse de la population utilisée, nous envisagerons d'utiliser différentes analyse de population (**MPA**, **MK** et **NPA**).

II- Détail de calcul :

Toutes les molécules étudiées ont été optimisées au niveau B3LYP/6-31G(d). Nous avons calculé, dans un premier temps, les indices globaux de réactivité, tels que le potentiel chimique (μ), la dureté (η), l'indice global d'électrophilie (ω), l'indice global de nucléophilie (N), et la mollesse globale (S). Les indices locaux de réactivité ont été calculés, dans un deuxième temps, en utilisant les populations électroniques calculées avec les analyses de population de Mulliken (**MPA**) l'analyse de population naturelle (**NPA**), l'analyse de population qui utilise des charges dérivant du potentiel électrostatique et calculées avec l'algorithme de Merz-Singh-Kolman (**MK**).

III- Réactivité globale :

Notre étude s'est portée sur les quinze composés carbonyles conjugués suivants :



Dans le tableau ci-après, nous avons donné les valeurs des énergies des orbitales frontières, de la dureté, du potentiel chimique, du pouvoir électrophile, du pouvoir nucléophile et de la mollesse globale de quelques composés carbonylés conjugués.

Tableau 1 : Les indices globaux de la réactivité de quelques composés carbonylés conjugués

| Molécule | E_{HOMO} | E_{LUMO} | μ | S | η | ω | N |
|----------|------------|------------|----------|---------|----------|----------|--------|
| 1 | -0,23769 | -0,06536 | -0,1515 | 5,8028 | 0,17233 | 1,8127 | 2,6533 |
| 2 | -0,24725 | -0,0577 | -0,15248 | 5,2757 | 0,18955 | 0,05996 | 2,3931 |
| 3 | -0,28268 | -0,08798 | -0,18533 | 5,1361 | 0,1947 | 2,4001 | 1,4291 |
| 4 | -0,23634 | -0,04824 | -0,14229 | 5,3163 | 0,1881 | 1,4644 | 2,6901 |
| 5 | -0,23758 | -0,04429 | -0,14094 | 5,1736 | 0,19329 | 0,05223 | 2,6563 |
| 6 | -0,23438 | -0,00568 | -0,12003 | 4,3725 | 0,2287 | 0,8571 | 2,7434 |
| 7 | -0,25404 | -0,03939 | -0,14672 | 4,6587 | 0,21465 | 1,3644 | 2,2084 |
| 8 | -0,29104 | -0,08273 | -0,18688 | 4,8005 | 0,20831 | 2,28112 | 1,2016 |
| 9 | -0,27397 | -0,10003 | -0,1870 | 5,7491 | 0,17394 | 2,73523 | 1,6661 |
| 10 | -0,29929 | -0,11714 | -0,20823 | 5,48999 | 0,18215 | 3,2383 | 0,9771 |
| 11 | -0,25424 | -0,02568 | -0,13996 | 4,37522 | 0,22856 | 1,1661 | 2,2111 |
| 12 | -0,25714 | -0,06503 | -0,16109 | 5,20535 | 0,19211 | 1,8377 | 2,1241 |
| 13 | -0,25819 | -0,03555 | -0,14687 | 4,49156 | 0,11132 | 1,31817 | 2,0955 |
| 14 | -0,23196 | -0,07694 | -0,15445 | 6,45078 | -0,07694 | -4,2183 | 2,8092 |
| 15 | -0,23026 | -0,07443 | -0,15235 | 6,41725 | 0,15583 | 2,0264 | 2,8555 |

L'indice global d'électrophilie ω est une grandeur qui renseigne sur le pouvoir électrophile. Plus la valeur de ω est élevée, plus le système est électrophile. Nous remarquons que la molécule 10 est la plus électrophile dans tous les composés étudiés. Cependant, la molécule 14 est la moins électrophile.

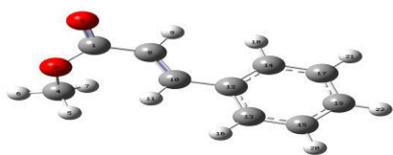
D'autre part, les électrophiles ont été classés selon la valeur du pouvoir électrophile. En effet, un électrophile est considéré comme étant fort quand $W > 1.5$ eV alors qu'il est modéré lorsque $W < 1.5$ eV. Nous pouvons alors dire que les composés : 10, 15, 12, 9, 8, 1 et 3 sont qualifiés d'être électrophiles forts, tandis que les autres composés sont modérément électrophiles. On peut être justifié la différence observée concernant le pouvoir électrophile de différents composés carbonyles à la nature de substituant attachés au groupement carbonyles. Les substituant attracteurs d'électrons augmentent le pouvoir électrophiles de nos composés, alors que les substituant donneurs d'électrons diminuent l'électrophile de ces derniers.

Un bon électrophile est donc associé à un potentiel chimique très bas (électronégativité élevée) et à une faible dureté chimique. La dureté chimique peut être vue comme la résistance d'un système moléculaire au transfert d'électron, qu'il s'agisse d'un gain ou d'une perte. Il s'agit donc également d'une mesure de la stabilité d'une molécule au sens où plus la résistance à un transfert de charge n'est élevée, moins ce dernier a de chance de se produire. Compte-tenu du lien qui existe entre dureté chimique et mollesse globale, plus la mollesse globale d'un système moléculaire est élevée, moins il résiste à un transfert d'électrons, et donc moins il est stable.

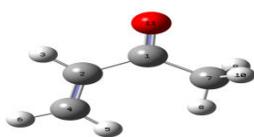
IV- Réactivité locale :

Si l'étude de la réactivité des molécules se base sur des indices globaux déduits des propriétés électroniques, l'étude de la sélectivité doit s'appuyer sur des indices locaux.

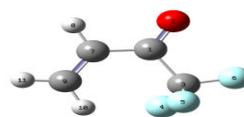
Les différentes molécules étudiées ont été optimisées au niveau B3LYP/6-31G (d). Les différents atomes sont caractérisés suivant la numérotation donnée dans la figure suivante :



(1)



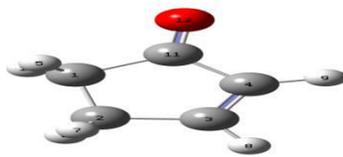
(2)



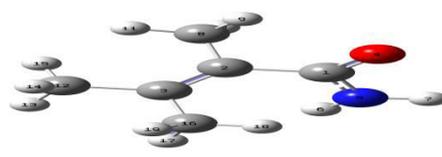
(3)



(4)



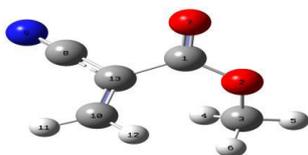
(5)



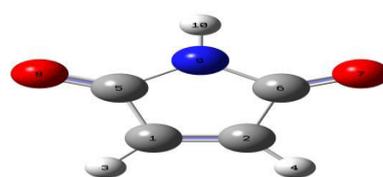
(6)



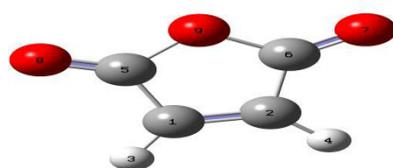
(7)



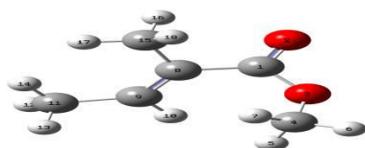
(8)



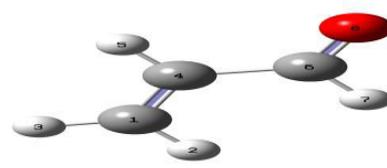
(9)



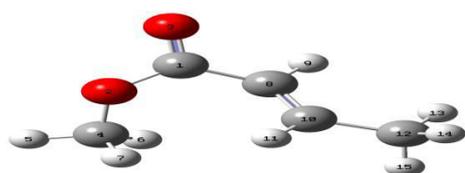
(10)



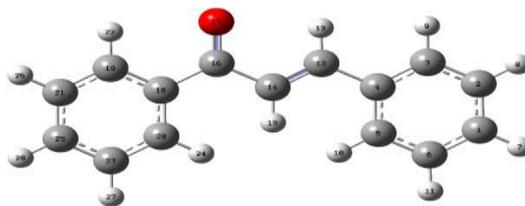
(11)



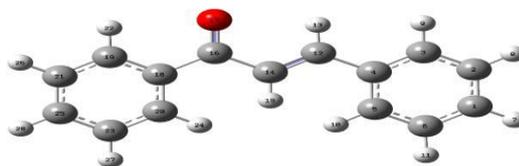
(12)



(13)



(14)



(15)

V- Coefficients des orbitales frontières :

La régiosélectivité peut être interprétée par une méthode qualitative qui est l'examen des coefficients des orbitales frontières HOMO /LUMO. Dans ce cas, les valeurs et les signes des coefficients des O.F constituent un indice important pour favoriser le mode d'attaque et même pour donner le poids relatif de la contribution des orbitales atomiques à l'orbitale moléculaire. Ainsi, l'attaque du réactif électrophile se produira préférentiellement sur le site ayant le plus gros coefficient dans la HOMO et l'attaque du réactif nucléophile se produira préférentiellement sur le site ayant le plus gros coefficient dans la LUMO.

Tableau 2 : Les Coefficient des orbitales frontières

| Molécules | HOMO | | LUMO | |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| | Orbitale | Coefficient | | Orbitale |
| 1 | 2PX(O3) | 0,21223 | 2Pz(C1) | 0,17798 |
| | 2pz(C8) | 0,27502 | 3PY(C10) | 0,34641 |
| 2 | 3PY(O11) | 0,31904 | 2pz(C1) | -0,35077 |
| | 3S(C2) | 0,27905 | 3pz(C4) | 0,43146 |
| 3 | 2PX(O2) | 0,54245 | 2PZ(C1) | 0,39289 |
| | 3S(C3) | -0,17803 | 3PZ (C9) | -0,36245 |
| | 3S(C7) | 0,23346 | | |
| 4 | 2PY(C1) | -0.11801 | 3PZ(C1) | -0.30688 |
| | 3S(C1) | 0,24958 | 3PZ(C2) | 0.30691 |
| | 2PY(C2) | 0.11811 | 2PZ(C5) | -0.26722 |
| | 3S(C2) | -0.24964 | 2PZ(C6) | 0.26715 |
| | 2PY(O7) | 0,41080 | 2PZ(O7) | -0.28613 |
| 5 | 2PY(O12) | 0,57858 | 2PZ(O1) | 0,29801 |
| | 3S(C2) | -0,21002 | 3PZ(C4) | 0,43937 |
| | 3S(C4) | 0,12406 | 2PZ(C6) | -0,27473 |
| 6 | 2PX(C1) | -0,17257 | 3PZ(C3) | 0,45012 |
| | 3S(C1) | 0,25694 | 3PZ(C4) | -0,26647 |
| | 2PX(C4) | 0,15799 | 2PZ(C11) | -0,35091 |
| | 2PY(O12) | 0,57477 | | |
| 7 | 3PY(C1) | 0,10505 | 2PZ(C1) | 0,38878 |
| | 3S(C2) | -0,13102 | 3PZ(C2) | 0,19261 |
| | 2PY(O4) | 0,37223 | 2PZ(C3) | -0,36237 |
| 8 | 2PZ(C1) | 0,25666 | 3PZ(C1) | 0,40237 |
| | 2PZ(C2) | 0,30974 | 3PZ(C2) | -0,21591 |
| | 2PY(O14) | -0,27296 | 2PZ(O13) | 0,38265 |
| 9 | 2PX(O7) | 0,51711 | 2PZ(O7) | 0,24568 |
| | 3S(C10) | -0,11528 | 3PZ(C10) | 0,49874 |

| | | | | |
|----|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| | 3PS(O13) | 0,23059 | 3PZ(O13) | -0,34791 |
| 10 | 3S(C1) | 0,27927 | 3PZ(C2) | <u>0,30666</u> |
| | 2PY(O7) | <u>0,40429</u> | 2PZ(O8) | 0,28624 |
| 11 | 2PZ(O3) | 0,13255 | 2PZ(O2) | 0,29339 |
| | 2PZ(C8) | <u>0,34036</u> | 3PZ(C4) | -0,12320 |
| | 2PZ(C9) | 0,31769 | 3PZ(C8) | -0,30676 |
| | 2PZ(O13) | 0,12677 | 3PZ(C9) | <u>0,44843</u> |
| 12 | 2PX(O3) | <u>0,43744</u> | 2PZ(O3) | 0,28007 |
| | 2PX(C8) | 0,18369 | 3PZ(C8) | -0,33281 |
| | 3S(C8) | -0,25814 | 3PZ(C10) | <u>0,46195</u> |
| 13 | 3S(C1) | 0,12741 | 3PZ(C1) | <u>0,41040</u> |
| | 2PY(C4) | 0,21071 | 3PZ(C4) | -0,24388 |
| | 2PY(C6) | -0,11772 | 2PZ(O8) | 0,36024 |
| | 2PY(O8) | <u>0,54151</u> | | |
| 14 | 2PZ(C1) | 0,24672 | 2PZ(C1) | 0,17930 |
| | 2PZ(C5) | -0,17270 | 3PZ(C12) | <u>0,30255</u> |
| | 2PZ(C14) | <u>0,30734</u> | 2PZ(C16) | -0,26355 |
| | 2PZ(O17) | -0,18873 | 2PZ(O17) | 0,27204 |
| 15 | 2PX(O17) | <u>0,35250</u> | 3PZ(C14) | -0,14485 |
| | 2PY(C18) | 0,11890 | 2PZ(C16) | -0,24277 |
| | 2PZ(C18) | -0,16017 | 2PZ(O17) | <u>0,27316</u> |
| | 2PZ(C29) | -0,12184 | 2PZ(C20) | 0,18331 |

Le tableau ci-dessus regroupe les plus coefficients des OMF des différents composés étudiés.

L'analyse de ces résultats montre clairement que l'attaque électrophile se fait préférentiellement sur l'oxygène du groupement carbonyle et le carbone C_α, tandis que l'attaque nucléophile se fait sur le carbone du groupement carbonyle et le carbone C_β.

VII- Indice de réactivité

Selon le modèle polaire de Domingo, les indices statiques d'électrophilie locale w_k et de nucléophilie locale N_k sont des descripteurs fiables pour la prédiction de l'interaction électrophile-nucléophile la plus favorisée pour la formation chimique d'une liaison chimique entre deux atomes. Elle a lieu entre le site le plus électrophile (caractérisé par la plus grande valeur de w_k) de la molécule électrophile et le site le plus nucléophile (caractérisé par la plus grande valeur de N_k). Nous nous sommes intéressés dans cette première partie à l'élucidation théorique de la régiosélectivité d'attaque nucléophile et électrophile sur les

composés carbonyles conjugués cités précédemment. Selon Michael, Deux voies d'addition nucléophiles seront alors possibles ; il s'agit de l'addition 1,2 ou de l'addition 1,4. Donc le carbone du groupement carbonyle et le C_{β} sont probablement sièges à des attaques nucléophiles. En outre, l'attaque électrophile se fait généralement sur le carbone C_{α} . Pour pouvoir prédire les sites d'attaques préférentiels de nos composés, nous avons calculés les indices de réactivité caractérisant les attaques électrophiles et nucléophiles sur les 3 sites le carbone du groupement carbonyle, C_{α} et C_{β} . Différentes analyses de population ont été utilisés. Le tableau suivant récapitule les indices de réactivité d'électrophile et de nucléophilie en utilisant l'analyse de population de Mulliken.

L'analyse des résultats présentés dans ce tableau montre que pour les composés carbonyles 2, 3, 4, 5,6, 8,11 et 12 l'attaque nucléophile se produira de préférence sur le site C_{β} , ce qui confirme la régiosélectivité d'addition 1,4 pour ces derniers. Dans les composés symétriques 9 et 10 l'addition nucléophile aura lieu sur le carbone du groupement carbonyle. Concernant l'attaque électrophile, elle se produira généralement sur le carbone du groupement carbonyle

Table 3 : indices locaux de réactivité de quelques composés carbonyles conjugués, calculés au niveau B3LYP/6-31G*), en utilisant l'analyse de population de Mulliken

| Molécule | site | f+ | f- | S+ | S- | W_K | N_K |
|----------|------------------------|---------|---------|--------|---------|---------------|---------------|
| 1 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,0741 | 0,0467 | 0,4300 | 0,2711 | 0,1343 | 0,1239 |
| | C_{α} | 0,0525 | 0,0561 | 0,3046 | 0,3257 | 0,0952 | 0,1489 |
| | C_{β} | 0,0597 | 0,0321 | 0,3464 | 0,1863 | 0,1082 | 0,0051 |
| 2 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,0884 | 0,0245 | 0,4665 | 0,1294 | 0,0053 | 0,0587 |
| | C_{α} | 0,0209 | -0,0011 | 0,1103 | -0,0059 | 0,0013 | -0,0027 |
| | C_{β} | 0,1147 | 0,0721 | 0,6052 | 0,3803 | 0,0069 | 0,1725 |
| 3 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1366 | 0,0482 | 0,7017 | 0,2477 | 0,3279 | 0,0768 |
| | C_{α} | 0,01171 | 0,0119 | 0,0605 | 0,0610 | 0,0283 | 0,0251 |
| | C_{β} | 0,1163 | 0,0744 | 0,5976 | 0,3822 | 0,2792 | 0,1063 |
| 4 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1024 | 0,0286 | 0,5446 | 0,1517 | 0,1500 | 0,0768 |

| | | | | | | | |
|----|------------------------|--------|--------|---------|---------|---------------|----------------|
| | C_{α} | 0,0251 | 0,0093 | 0,1337 | 0,0496 | 0,0368 | 0,0251 |
| | C_{β} | 0,0972 | 0,0559 | 0,5166 | 0,29717 | 0,1423 | 0,1504 |
| 5 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,0959 | 0,0188 | 0,4966 | 0,0971 | 0,0050 | 0,0498 |
| | C_{α} | 0,0431 | 0,0324 | 0,2232 | 0,1675 | 0,0023 | 0,0859 |
| | C_{β} | 0,1012 | 0,0613 | 0,5234 | 0,3172 | 0,0053 | 0,16284 |
| 6 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1088 | 0,0528 | 0,4755 | 0,2306 | 0,0932 | 0,1447 |
| | C_{α} | 0,0302 | 0,0508 | 0,1319 | 0,2220 | 0,0259 | 0,1393 |
| | C_{β} | 0,0464 | 0,0549 | 0,2028 | 0,2399 | 0,0397 | 0,1505 |
| 7 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1236 | 0,0764 | 0,5757 | 0,3559 | 0,1686 | 0,1687 |
| | C_{α} | 0,0423 | 0,0768 | 0,1972 | 0,3579 | 0,0577 | 0,1697 |
| | C_{β} | 0,0568 | 0,0280 | 0,2646 | 0,1305 | 0,0775 | 0,0619 |
| 8 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,0961 | 0,0938 | 0,46148 | 0,4504 | 0,2193 | 0,1127 |
| | C_{α} | 0,0621 | 0,0175 | 0,2983 | 0,0841 | 0,1417 | 0,0211 |
| | C_{β} | 0,1329 | 0,1052 | 0,6378 | 0,5052 | 0,3031 | 0,1265 |
| 9 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,0935 | 0,0803 | -0,0094 | -0,0080 | 0,2556 | 0,1339 |
| | C_{α} | 0,0767 | 0,0428 | 0,4410 | 0,2459 | 0,2098 | 0,0713 |
| | C_{β} | 0,0767 | 0,0428 | 0,4410 | 0,2459 | 0,2098 | 0,0713 |
| 10 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,0990 | 0,0889 | 0,5437 | 0,4878 | 0,3207 | 0,0868 |
| | C_{α} | 0,0835 | 0,0442 | 0,4584 | 0,2424 | 0,2704 | 0,0431 |
| | C_{β} | 0,0835 | 0,0442 | 0,4584 | 0,2424 | 0,2704 | 0,0431 |
| 11 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1401 | 0,0763 | 0,6128 | 0,3339 | 0,1633 | 0,1682 |
| | C_{α} | 0,0206 | 0,0284 | 0,0903 | 0,1242 | 0,0241 | 0,0625 |
| | C_{β} | 0,0888 | 0,0908 | 0,3884 | 0,3975 | 0,1035 | 0,2001 |
| 12 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1129 | 0,0218 | 0,5878 | 0,1135 | 0,2075 | 0,0463 |
| | C_{α} | 0,0144 | 0,0021 | 0,0748 | 0,0109 | 0,0264 | 0,0045 |
| | C_{β} | 0,1141 | 0,0797 | 0,5939 | 0,4150 | 0,2097 | 0,1694 |
| 13 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1302 | 0,0860 | 0,5849 | 0,3863 | 0,1714 | 0,1802 |
| | C_{α} | 0,0456 | 0,0363 | 0,2046 | 0,1632 | 0,0600 | 0,0761 |

| | | | | | | | |
|----|------------------------|---------|--------|---------|--------|---------------|---------------|
| | C_{β} | 0,0878 | 0,0686 | 0,3944 | 0,3084 | 0,1157 | 0,1439 |
| 14 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,0780 | 0,0073 | 0,5034 | 0,0471 | 0,1634 | 0,0205 |
| | C_{α} | 0,0169 | 0,0696 | 0,1096 | 0,4492 | 0,0356 | 0,1956 |
| | C_{β} | 0,0523 | 0,0489 | 0,3376 | 0,3165 | 0,0040 | 0,1376 |
| 15 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,0658 | 0,0116 | 0,4225 | 0,0745 | 0,1334 | 0,0332 |
| | C_{α} | 0,0410 | 0,0224 | 0,2632 | 0,1435 | 0,0831 | 0,0639 |
| | C_{β} | -0,0324 | 0,0186 | -0,2077 | 0,1194 | -0,0656 | 0,0531 |

Table 4 : indices locaux de réactivité de quelques composés carbonyles conjugués, calculés au niveau B3LYP/6-31G*), en utilisant l'analyse de population MK

| Molécule | site | f+ | f- | S+ | S- | W_K | N_K |
|----------|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------------|---------------|
| 1 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,0278 | -0,0412 | 0,1612 | -0,2390 | 0,0504 | -0,0040 |
| | C_{α} | 0,1899 | 0,1825 | 1,1017 | 1,0588 | 0,3441 | 0,0178 |
| | C_{β} | 0,0437 | 0,0422 | 0,2534 | 0,2449 | 0,0791 | 0,0041 |
| 2 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1957 | -0,0634 | 1,0324 | -0,3343 | 0,3266 | -0,1516 |
| | C_{α} | 0,0907 | -0,0547 | 0,4783 | -0,2887 | 0,1513 | 0,2169 |
| | C_{β} | 0,3423 | 0,2202 | 1,8058 | 1,1616 | 0,5712 | 0,5269 |
| 3 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,2544 | 0,0110 | 1,3068 | 0,0566 | 0,6107 | 0,0158 |
| | C_{α} | -0,0210 | -0,0532 | -0,1079 | -0,2733 | -0,0505 | -0,0761 |
| | C_{β} | 0,3513 | 0,2239 | 1,8045 | 1,1499 | 0,8433 | 0,3199 |
| 4 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,2142 | -0,0288 | 1,1412 | -0,1533 | 0,3144 | -0,0775 |
| | C_{α} | 0,0882 | 0,0011 | 0,4689 | 0,0056 | 0,1292 | 0,0028 |
| | C_{β} | 0,2578 | 0,1291 | 1,3706 | 0,6864 | 0,3775 | 0,3473 |
| 5 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,0964 | -0,0893 | 0,4988 | -0,4621 | 0,1348 | -0,2372 |
| | C_{α} | 0,2153 | 0,0642 | 1,1141 | 0,3319 | 0,3011 | 0,1704 |
| | C_{β} | 0,1584 | 0,0647 | 0,8195 | 0,3347 | 0,2215 | 0,1718 |
| 6 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,0461 | -0,0811 | 0,2017 | -0,3546 | 0,0395 | -0,2225 |
| | C_{α} | 0,1653 | 0,2221 | 0,7226 | 0,9712 | 0,1416 | 0,6093 |

| | | | | | | | |
|----|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------------|---------------|
| | C_{β} | 0,1693 | 0,1403 | 0,7405 | 0,6134 | 0,1451 | 0,3849 |
| 7 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,0595 | -0,1103 | 0,2773 | -0,5136 | 0,0812 | -0,2435 |
| | C_{α} | 0,2906 | 0,2744 | 1,353 | 1,2785 | 0,3964 | 0,6061 |
| | C_{β} | 0,1089 | 0,0697 | 0,5073 | 0,3245 | 0,1486 | 0,1538 |
| 8 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,0466 | -0,0664 | 0,2235 | -0,3189 | 0,1062 | -0,0798 |
| | C_{α} | 0,0300 | 0,0667 | 0,1442 | 0,3204 | 0,0685 | 0,0802 |
| | C_{β} | 0,3774 | 0,2734 | 1,8115 | 1,3124 | 0,8607 | 0,3285 |
| 9 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1449 | 0,0318 | 0,8334 | 0,1829 | 0,3965 | 0,0530 |
| | C_{α} | 0,1464 | 0,0424 | 0,8416 | 0,2439 | 0,4004 | 0,0707 |
| | C_{β} | 0,1669 | 0,0358 | 0,9598 | 0,2056 | 0,4566 | 0,0598 |
| 10 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,0921 | -0,0111 | 0,5057 | -0,0609 | 0,2983 | -0,0108 |
| | C_{α} | 0,1668 | 0,0489 | 0,9159 | 0,2673 | 0,5402 | 0,0476 |
| | C_{β} | 0,1778 | 0,0491 | 0,9763 | 0,2693 | 0,5759 | 0,0479 |
| 11 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1217 | -0,0504 | 0,5325 | -0,2204 | 0,1419 | -0,1109 |
| | C_{α} | 0,1292 | 0,1224 | 0,5652 | 0,5355 | 0,1506 | 0,2696 |
| | C_{β} | 0,1939 | 0,2842 | 0,8483 | 1,2436 | 0,2261 | 0,6262 |
| 12 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,2642 | -0,0711 | 1,3752 | -0,3700 | 0,4855 | -0,1510 |
| | C_{α} | 0,0257 | -0,0706 | 0,1337 | -0,3673 | 0,0472 | -0,1499 |
| | C_{β} | 0,3433 | 0,2477 | 1,7868 | 1,2892 | 0,6308 | 0,5260 |
| 13 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1009 | -0,0579 | 0,4536 | -0,2599 | 0,1331 | -0,1212 |
| | C_{α} | 0,2199 | 0,1223 | 0,9876 | 0,5491 | 0,2898 | 0,2562 |
| | C_{β} | 0,1363 | 0,2017 | 0,6120 | 0,9061 | 0,1796 | 0,4227 |
| 14 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1081 | -0,0594 | 0,6775 | -0,3722 | 0,2196 | -0,1633 |
| | C_{α} | 0,0503 | 0,2389 | 0,3154 | 1,4980 | 0,1023 | 0,6572 |
| | C_{β} | 0,1538 | -0,0042 | 0,9640 | -0,0265 | 0,3125 | -0,0116 |
| 15 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1475 | -0,0694 | 0,9747 | -0,4586 | 0,3286 | -0,1928 |
| | C_{α} | -0,0368 | 0,1437 | -0,2429 | 0,9498 | -0,0819 | 0,3994 |
| | C_{β} | 0,1892 | 0,0112 | 1,2507 | 0,0739 | 0,4217 | 0,0311 |

En utilisant l'analyse de population *MK*, il est clair que généralement c'est l'addition 1,4 qui est la plus favorisée puisque l'ensemble d'indice de réactivité prévoit des valeurs plus importantes en C_β qu'en C_α . D'autres part, pour les molécules (1,5, 6 et 13) c'est bien le site C_α qui est le plus favorisé pour une attaque électrophile.

Table 5 : Table 1 : indices locaux de réactivité de quelques composés carbonyles conjugués, calculés au niveau B3LYP/6-31G*), en utilisant l'analyse de population *NPA*.

| Molécule | site | f+ | f- | S+ | S- | W_K | N_K |
|----------|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------------|---------------|
| 1 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 1,3575 | -0,0135 | 7,8772 | -0,0782 | 2,4607 | -0,0358 |
| | C_α | 0,1263 | 0,1487 | 0,7327 | 0,8631 | 0,2289 | 0,3947 |
| | C_β | 0,1159 | 0,0450 | 0,6729 | 0,2614 | 0,2102 | 0,1195 |
| 2 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1880 | 0,0190 | 0,9918 | 0,1002 | 0,3137 | 0,0455 |
| | C_α | 0,0660 | -0,024 | 0,3483 | -0,1266 | 0,1101 | -0,0574 |
| | C_β | 0,2610 | 0,1680 | 1,3769 | 0,8863 | 0,4355 | 0,4020 |
| 3 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,2200 | 0,0170 | 1,1299 | 0,0873 | 0,52803 | 0,0243 |
| | C_α | 0,0299 | -0,0099 | 0,1536 | -0,0508 | 0,0718 | -0,0141 |
| | C_β | 0,2620 | 0,1680 | 1,3457 | 0,8629 | 0,6288 | 0,2401 |
| 4 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1860 | -0,8840 | 0,9888 | -4,6996 | 0,2724 | -2,3780 |
| | C_α | 0,0650 | -0,0110 | 0,3456 | -0,0585 | 0,0952 | -0,0296 |
| | C_β | -0,5260 | 0,1390 | -2,7964 | 0,7389 | -0,7703 | 0,3739 |
| 5 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1630 | -0,0040 | 0,8433 | -0,0207 | 0,2279 | -0,0106 |
| | C_α | 0,0910 | 0,0180 | 0,4708 | 0,0931 | 0,1272 | 0,0478 |
| | C_β | 0,2430 | 0,1290 | 1,257 | 0,6674 | 0,3397 | 0,3427 |
| 6 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1160 | -0,025 | 0,5072 | -0,1093 | 0,0994 | -0,0686 |
| | C_α | 0,1140 | 0,1720 | 0,4985 | 0,7521 | 0,0977 | 0,4719 |
| | C_β | -0,1710 | 0,1960 | -0,7477 | 0,8570 | -0,1466 | 0,5377 |
| 7 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1350 | -0,0200 | 0,6289 | -0,0932 | 0,1842 | -0,0442 |
| | C_α | 0,0960 | 0,1660 | 0,4472 | 0,7734 | 0,1309 | 0,3666 |
| | C_β | 0,223 | 0,1430 | 1,0389 | 0,6662 | 0,3043 | 0,3158 |

| | | | | | | | |
|----|------------------------|--------|---------|---------|---------|---------------|---------------|
| 8 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,0240 | 0,1118 | 0,0060 | 0,0240 | 0,1118 | 0,0060 |
| | C_{α} | 0,148 | 0,063 | 0,7105 | 0,3024 | 0,3376 | 0,0757 |
| | C_{β} | -0,902 | 0,205 | -4,3301 | 0,9841 | -2,0576 | 0,2463 |
| 9 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,085 | 0,022 | 0,4887 | 0,1265 | 0,2325 | 0,0367 |
| | C_{α} | 0,1530 | 0,0520 | 0,8796 | 0,2989 | 0,4185 | 0,0866 |
| | C_{β} | 0,1530 | 0,0520 | 0,8796 | 0,2989 | 0,4185 | 0,0866 |
| 10 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,078 | 0,024 | 0,4282 | 0,1318 | 0,2526 | 0,0235 |
| | C_{α} | 0,1640 | 0,0550 | 0,9004 | 0,3019 | 0,5311 | 0,0537 |
| | C_{β} | 0,1640 | 0,0550 | 0,9004 | 0,3019 | 0,5311 | 0,0537 |
| 11 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1440 | -0,0140 | 0,6300 | -0,0613 | 0,1679 | -0,0308 |
| | C_{α} | 0,111 | 0,1550 | 0,4856 | 0,6781 | 0,1294 | 0,3414 |
| | C_{β} | 0,221 | 0,2140 | 0,9669 | 0,9363 | 0,2577 | 0,4714 |
| 12 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1860 | -0,0030 | 0,9682 | -0,0156 | 0,3418 | -0,0064 |
| | C_{α} | 0,0780 | -0,0220 | 0,4060 | -0,1145 | 0,1433 | -0,0467 |
| | C_{β} | 0,2700 | 0,1850 | 1,4054 | 0,9629 | 0,4962 | 0,3929 |
| 13 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1370 | -0,0040 | 0,6153 | -0,0179 | 0,1806 | -0,0084 |
| | C_{α} | 0,1160 | 0,0940 | 0,5210 | 0,4222 | 0,1529 | 0,1969 |
| | C_{β} | 0,2400 | 0,1300 | 1,0779 | 0,5839 | 0,3164 | 0,2724 |
| 14 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1160 | -0,0160 | 0,7272 | -0,1003 | 0,2357 | -0,0440 |
| | C_{α} | 0,0270 | 0,1550 | 0,1693 | 1,0610 | 0,0549 | 0,4263 |
| | C_{β} | 0,1330 | 0,0290 | 0,8338 | 5,2266 | 0,2703 | 0,0798 |
| 15 | $C_{\text{carbonyle}}$ | 0,1030 | -0,0110 | 0,6807 | -0,0727 | 0,2295 | -0,0306 |
| | C_{α} | 0,0020 | 0,0450 | 0,0132 | 0,2974 | 0,0045 | 0,1250 |
| | C_{β} | 0,0930 | 0,0420 | 0,6146 | 0,2776 | 0,2072 | 0,1167 |

En utilisant l'analyse de population *NPA*, il est clair que l'addition 1,2 est plus favorisée dans le cas des molécules (1, 7, 14 et 15), puisque l'indice de nucléophilie N_k prévoit des valeurs plus importantes en C_{α} qu'en C_{β} . D'autres part, pour les molécules (2, 3, 4, 5,6, 8, 11, 12 et 13) c'est bien le site C_{β} qui est le plus favorisé pour une attaque nucléophile. En effet, les valeurs obtenues sont plus

importantes sur ce dernier. Dans ce cas c'est l'addition 1,4 qui prédomine. Pour les molécules (9, 10) nous avons remarqué que l'addition se fait probablement sur les deux sites C_α et C_β , ce qui est raisonnable. Quant à l'attaque électrophile, les résultats sont un peu surprenants, puisque dans la plupart des molécules étudiées, c'est le C_β qui est le site préféré pour ce type d'attaques.

Conclusion

Dans ce chapitre, on s'est attaché à élucider théoriquement la réactivité de quelques composés carbonyles conjugués en identifiant leurs sites réactionnels vis-à-vis des attaques électrophile et nucléophiles. Nous avons alors mené une étude théorique de la régiosélectivité en se basant sur différentes approches théoriques, à savoir :

- La théorie des orbitales frontières à travers l'examen des coefficients et de la forme des orbitales frontières haute occupée (HOMO) et basse vacante (LUMO).
- Les indices locaux de la réactivité, en utilisant différentes analyse de population.

A l'issue des différents calculs que nous avons effectués, nous pouvons tirer les conclusions principales suivantes :

- La théorie des orbitales frontière, si elle permet de caractériser les sites d'attaques électrophiles et nucléophile, est en revanche incapable de prédire le site le plus électrophile ainsi que le site le plus nucléophile.

Concernant l'attaque nucléophile, elle est régiospécifique dont les deux centres compétitifs sont le carbone du groupement carbonyle et le carbone en position β par rapport à la fonction carbonyle. Rappelons que le carbone β est actif en raison de l'effet mésomère qu'exerce le groupe carbonyle adjacent. En terme de régiosélectivité, c'est le carbone C_{β} qui est le plus actifs vis-à-vis des attaques nucléophiles et ceux pour la plupart des composés étudiés

L'analyse de population utilisée pour obtenir les charges partielles est un des paramètres importants qui influent de manière significative les valeurs de Fonction Fukui calculées.

Conclusion Générale

Notre travail qui consiste en une approche théorique a pour objet l'étude de la réactivité de quelques composés carbonyles conjugués.

Nous nous sommes intéressés, plus particulièrement, à identifier les sites réactionnels vis-à-vis des attaques électrophile et nucléophile. Il est fort intéressant de rappeler que l'attaque électrophile ainsi que l'attaque nucléophile sont des réactions régiospécifiques. Nous avons alors mené une étude théorique de la régiosélectivité d'attaque en s'appuyant sur les approches théoriques suivantes:

- La théorie des orbitales frontières à travers l'examen des coefficients et de la forme des orbitales frontières HOMO et LUMO.
- Les indices locaux de la réactivité, en utilisant différentes analyse de population.

Il nous paraît utile en conclusion de rappeler les principaux résultats que nous avons obtenus lors de cette étude théorique et qui peuvent se résumer ainsi :

- Les indices locaux se révèlent bien adaptés à l'étude de la réactivité de nos composés.
- Concernant l'attaque nucléophile, elle est aussi régiospécifique dont les deux centres compétitifs sont le carbone du groupement carbonyle et le carbone en position β par rapport à la fonction carbonyle. Rappelons que le carbone β est actif en raison de l'effet mésomère exercé par le groupe carbonyle adjacent. D'après nos résultats, le carbone C_β est évidemment le site le plus actif vis-à-vis des attaques nucléophiles. Ceci est en accord avec d'autres travaux théoriques effectués sur d'autres composés carbonyles conjugués.

Il est intéressant de rappeler aussi que les valeurs des indices locaux de réactivité dépendent du choix des bases atomiques. A cet effet, il est souhaitable d'utiliser des bases étendues comme 6-311+G* et 6-311+G** dans nos calculs.

Ces indices dépendent aussi et intensivement de l'analyse de population utilisée pour obtenir les charges partielles.

Compte tenu de ces résultats, et en perspective, nous pensons à étendre cette étude à d'autres dérivés carbonyles conjugués.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes frères et sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

Introduction Générale

Les théories quantiques de la réactivité chimique permettent, actuellement, de justifier et prédire d'une façon rationnelle les régiosélectivités expérimentales. Elles peuvent être divisées en deux catégories :

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

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre de cette première catégorie, c'est-à-dire l'étude statique de la réactivité de quelques composés carbonyles conjugués. Il s'agit plus particulièrement de prédire leurs sites réactionnels vis-à-vis des attaques électrophiles et nucléophiles.

La prédiction de la réactivité et de la sélectivité d'un processus chimique est cruciale. Elle repose essentiellement sur deux modèles qualitatifs, le premier est sans aucun doute la théorie des orbitales frontières tandis que le second est celui de la *DFT* conceptuelle.

Au cours de ce travail notre intérêt s'est porté particulièrement sur l'étude théorique de la réactivité des composés carbonyles conjuguée, il s'agit de mettre en évidence le comportement électrophile et nucléophile des différents sites réactionnels. La théorie des orbitales frontières sera alors utilisée, et ceci en examinant les coefficients et la forme des orbitales frontières haute occupée (HOMO) et basse vacante (*LUMO*). Par ailleurs, l'approche de la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) sera utilisée dans cette étude et les différents indices globaux et locaux de réactivité qui en découle seront utilisés.

Les chapitres de ce manuscrit seront donc organisés de la manière suivante :

Après cette introduction générale, une brève étude bibliographique sur les composés carbonyles, et leurs propriétés fera l'objet du premier chapitre. Le deuxième chapitre sera dédié aux méthodes de chimie quantique ainsi qu'aux modèles et indices de réactivité chimique. Tous les modèles qui ont été utilisés dans ce travail y seront présentés. Le troisième chapitre comportera les résultats de calculs obtenus quant à la réactivité chimique décrites à l'aide de la théorie des

orbitales frontières et à l'aide des indices et descripteurs de réactivité découlant de la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*). Finalement, une conclusion, dans laquelle nous soulignerons les principaux résultats obtenus, et quelques perspectives seront proposées à la fin de ce manuscrit.

| | |
|-----------|---|
| 01 | Les Indices globaux de la réactivité de quelques composés carbonyles conjugués |
| 02 | Les Coefficients des orbitales frontières |
| 03 | Indices locaux de réactivité de quelques composés carbonyles conjugués, calculés au niveau B3LYB /6-31g*), en utilisant l'analyse de population de Mulliken |
| 04 | Indices locaux de réactivité de quelques composés carbonyles conjugués, calculés au niveau B3LYB /6-31g*), en utilisant l'analyse de population de MK |
| 05 | Indices locaux de réactivité de quelques composés carbonyles conjugués, calculés au niveau B3LYB /6-31g*), en utilisant l'analyse de population de Mulliken NPA |



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR De SAÏDA

Faculté des Sciences

Département Chimie

MEMOIRE

Présenté par

BOUREGA NADJAH

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

En Chimie (chimie computationnelle)

Thème

***Prédiction théorique de la Réactivité Chimique des Composés Carbonylés
Conjugués vis-à-vis d'attaques électrophile et nucléophile***

Soutenu le **30/06/2016**, devant le jury composé de :

| | | | |
|-----------|--------------------|------|------------------------------|
| Président | <i>A. RAHMOUNI</i> | Pr | <i>Université de Saida</i> |
| Encadreur | <i>A. MOSTEFAI</i> | MCA. | <i>Université de Saida</i> |
| Examineur | <i>A. Ghomri</i> | MCA. | <i>Université de Tlemcen</i> |
| Examineur | <i>M. Brahim</i> | MCA. | <i>Université de Saida</i> |

Année universitaire 2015/2016

ملخص:

ويخصص هذا العمل إلى دراسة تفاعل سلسلة من مركبات الكربونيل جنباً إلى جنب وجهاً لوجه مع هجوم للإلكترونات ومحب النواة. وقد استخدمت مختلف النهج النظري. واستخدمت نظرية المدارات الحدود واقترب كثافة نظرية الوظيفية (تجهيز الدوائر) في هذه الدراسة، واستخدمت علامات عالمية ومحلية مختلفة من التفاعلات الناتجة عن تجهيز الدوائر. وكانت النتائج مرضية

كلمات البحث: مركبات الكربونيل، هجوم للإلكترونات، الهجوم محب النواة، التفاعلية، المداري حدود، تجهيز الدوائر، ومؤشر فيكوي.

Résumé :

Ce travail est consacré à l'étude théorique de la réactivité d'une série de composés carbonylés conjugués vis-à-vis des attaques électrophiles et nucléophiles. Différentes approches théoriques ont été utilisées. La théorie des orbitales frontières et l'approche de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ont été utilisées dans cette étude et les différents indices globaux et locaux de réactivité découlant de la DFT ont été utilisés. Les résultats obtenus sont satisfaisants.

Mots clés: Composés carbonylés, Attaque électrophile, Attaque nucléophile, Réactivité, Orbitales Frontières, DFT, Indices de Fukui.

Abstract

This work is devoted to the theoretical study of the chemical reactivity of a series of some carbonyl compounds. Various approaches of chemical reactivity were used to identify the reactional sites toward electrophilic and nucleophilic attacks. It is the case of Frontier orbital theory and conceptual DFT. We obtained satisfactory results

Keywords: carbonyl compounds, electrophilic attack, nucleophilic attack, Reactivity, Frontier orbital, DFT, Fukui indices.

Remerciement

Ce travail a été effectué au laboratoire de modélisation et méthode de calcul sous la direction du professeur Ali RAHMOUNI. Je tiens à lui adresser toute ma reconnaissance et mes sincères remerciements.

Je tiens à remercier sincèrement M^{lle} Asmaa Mostafai maître de conférence à l'université de Saida mon encadreur pour l'aide et le temps qu'elle a bien voulu me consacrer à ce travail avec elle. Ce fut un réel plaisir.

Je remercie très vivement madame A. Ghomri maître de conférence à l'université de Tlemcen. Et monsieur H. Brahim maître de conférences à l'université de Saida pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches, mon père, mon mère, mes sœurs mes frères et des amis, qui m'ont toujours encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci

| <i>Sommaire</i> | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 01 |
| Chapitre I : Etude bibliographique | |
| I-Introduction | 03 |
| II-Généralité | 03 |
| II-1- Cétone | 03 |
| II-2-propriétés physiques | 04 |
| II-3- propriétés chimiques | 04 |
| II-4- propriétés spectroscopiques | 05 |
| II-5-les géométries et énergies des carbonyles | 06 |
| II-6-polarité | 07 |
| II-7- les dérivés carbonyles | 07 |
| II-8- la réactivité des aldéhydes et des cétones est gouvernées par la polarité de la liaison carbone oxygène | 08 |
| III-nucléophiles | 09 |
| a) Cas des liaisons π | 09 |
| b) cas des liaisons δ | 09 |
| IV- Electrophile | 09 |
| a) Les composes organiques, par des liaisons π^* | 10 |
| b) Cas de certaine liaisons δ | 10 |
| V-Les réactifs nucléophiles | 11 |
| V-1- Le site nucléophile | 11 |
| VI- Les réactifs électrophile | 11 |
| VI-1- Le site électrophile | 12 |
| VII-Addition nucléophile sur le groupe carbonyle | 12 |
| VII-1- Addition nucléophile sur le carbonyle en milieu basique | 13 |
| VII-2- Addition nucléophile sur le carbonyle en milieu acide | 13 |
| VIII-les Réactions des carbonyles insaturés | 13 |
| VIII-1-Différentes type de reactivite carbonyles insaturés | 13 |
| 1-Insaturés | 13 |
| 2-Alpha –beta insaturés | 14 |
| IX-Réaction des α –enone | 14 |
| X-Addition d'organométalliques | 15 |
| X-1-Action des organométalliques sur les cétones α , β -insaturés | 15 |
| XI-Addition de Michael | 16 |
| XII-Addition nucléophile sur C=O conjugué | 17 |
| • Réaction possibles .régiosélectivité | 17 |
| • Orbitales frontières du carbonyle | 18 |
| Référence | 19 |
| Chapitre II : Méthode de chimie quantique, Modele et indice des réactivités chimiques | |
| I-Méthode de chimie quantique | 20 |
| 1-Introduction | 20 |
| 2- Equation de Schrödinger | 21 |
| 3-Approximation de Born-Oppenheimer | 22 |

| | |
|---|----|
| 4-L'approximation Orbitale | 25 |
| 5-La Méthode Hartree Fock | 27 |
| 6-L'approximation LCAO | 29 |
| 7-Les Méthodes des Post Hartree-Fock | 29 |
| 8-Fonction de Base | 30 |
| 9-Méthodes bases sur la théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) | 31 |
| 9-1-Approximation de la densité locale LDA | 32 |
| 9-2-Les fonctionnelles à correction de gradient(GGA) | 32 |
| 9-3-Fonctionnelle hybride B3LYP | 33 |
| 10-Analyse de population | 33 |
| 10-1- Analyse de Mulliken (MPA) | 33 |
| 10-2- Analyse de NPA (Naturel Population Analysis) | 34 |
| 10-3- Analyse de population de charges dérivantes du potentiel électrostatique (MK) | 34 |
| II- Modèles et indices de réactivité chimique | 35 |
| 1-Modèles de la réactivité chimique | 35 |
| 1-1-Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) | 35 |
| 1-2 Modèle théorique basé sur la théorie des orbitales moléculaires frontières | 35 |
| 1-2-1 Theories des orbitales frontières | 35 |
| 1-2-2 Les coefficients des orbitales atomique dans les orbitales frontières | 36 |
| 1-3 Modèle théorique basé sur la Théorie de la fonctionnelle de la densité | 37 |
| 1-3-1 Descripteurs globaux | 37 |
| a)- Le potentiel chimique (μ) et l'électronégativité(χ) | 37 |
| b)-La dureté chimique(η) et la mollesse globale(S) | 38 |
| c)-Indice d'électrophile globale (ω) | 39 |
| 1-3-2 Descripteur locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle | 40 |
| a) - Indices de Fukui | 40 |
| b)- Mollesses locales | 42 |
| c)- Electrophile locale | 42 |
| d)- Nucléophile locale | 43 |
| 1-3-3 Descripteurs duals | 43 |
| Conclusion | 45 |
| Référence | 46 |
| <i>Chapitre III : Calcule et Discussion</i> | |
| I-Introduction | 49 |
| II-Détail de calcule | 49 |
| III-Réactivité globale | 50 |
| V-Réactivité locale | 52 |
| VI-Coefficient des orbitales frontières | 54 |
| VII-Indice de réactivité | 55 |

| | |
|----------------------------|-----------|
| Conclusion | 63 |
| Conclusion Générale | 64 |