

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY

De SAÏDA

Faculté des Sciences

Département de CHIMIE

Mémoire

Pour l'obtention d'un diplôme de

LICENCE EN CHIMIE

(Option :CHIMIE PHYSIQUE)

Thème

Etude HF de l'effet anomérique sur quelques dérivés monosubstitués
de cyclohexane et tétrahydropyrane

Présenté par :

-Chikhi Nouredine

-Herouze Ouissam Amina

Évalué le : 08/06 /2015

Encadreur : Mlle MOSTEFAI Asmâa Maître de Conférences –A Univ. Saïda

Année universitaire :2014 /2015

Abstract:

This study summarizes the results of quantum study "HF method" of the anomeric effect on some molecules of cyclohexane and tetrahydropyran with program "Gaussian 09" and visualized by the graphical interface "gaussview".

Résumé :

Cette recherche résume les résultats d'étude quantique par « méthode HF » de l'effet anomérique sur quelque molécules de cyclohexane et tétrahydropyrane, a l'aide de programme « gaussian 09 » et visualisés par l'interface graphique « gaussview ».

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions le Dieu, notre créateur de nos avoir donné les forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.

*Nos plus vifs remerciements vont à Monsieur le Professeur « **Rahmouni** », notre directeur de recherches, pour sa patience, et surtout pour sa confiance, ses remarques et ses conseils, sa disponibilité et sa bienveillance.*

*Nous adressons le grand remerciement à notre encadreur « **M^{elle} MOSTEFAI Asmaa** » qui a proposé le thème de ce mémoire, pour ses conseils et guidage du ce travail, on la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

Nous tenons également à remercier messieurs les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de siéger à notre soutenance.

*Nous souhaitons exprimer notre gratitude à « **M^{me} Alali et M^{me} Yahia Chrif** » pour aller l'examiner et ils peuvent évaluer cette mémoire. Nous vous remercions pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail et pour vos précieux conseils et remarques.*

Enfin, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont toujours soutenues et à tout ce qui participe de réaliser ce mémoire. Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

Tous mes proches de mon famille, et plus particulièrement, mes sœurs et mon petit frère et sans oublier la famille Herrouz et Hedrroug tout à son nom ;

À tous Mes chers amis et mes collègues ;

Et à tous ce qui ont enseigné moi au long de ma vie scolaire ;

Ouissam Amina

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

Tous mes proches de mon famille, et plus particulièrement, mes frères et mes sœurs;

À tous Mes chers amis et mes collègues ;

Et à tous ce qui ont enseigné moi au long de ma vie scolaire ;

Noreddinne.

Table de Matières

III. Résumé

IV. Liste des figures

V. Liste des tableaux

VI. Liste des diagrammes

VII. Introduction générale

Chapitre I : Partie bibliographique

1. Introduction.....	01
2. Le cyclohexane.....	02
2.1. Définition.....	02
2.2. Propriétés physico-chimique de cyclohexane.....	02
2.3. Utilisation et synthèse de cyclohexane.....	02
3. Le tétrahydropyranne	03
3.1. Généralité	03
3.2. Définition.....	03
3.3. Propriétés physico-chimique de tétrahydropyranne	04
3.4. Utilisations.....	04
4. Etude stéréochimique de conformation de cyclohexane et tétrahydropyranne.....	05
4.1. Généralité.....	05
4.2. La conformation	05
4.2.1 Définition	05
4.2.2. Conformation de cyclohexane et tétrahydropyranne	06
5. L'analyse énergétique de cyclohexane et tétrahydropyranne	08

6. L'effet anomérique	09
6.1.Généralité	09
6.2. Explication du phénomène d'effet anomérique pour les molécules cycliques	10
6.3.Influences sur l'effet anomérique	10
6.3.1. Effet de substituant	10
6.3.2. Effet de solvant	11
6.4. Applications synthétiques	11
7. Effet anomérique sur les dérivés monosubstitués de cyclohexane et tétrahydropyranne	12
Références bibliographiques	14
	-
	15

Chapitre II : Méthodologie

1. Introduction.....	16
2. L'équation de Schrödinger	17
3. Les méthodes de chimie quantique	18
3.1. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	19
3.2.L'approximation orbitale	21
3.3. Méthode de Hartree Fock.....	23
3.4.L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan	24
.....	
4. Les fonctions de base.....	28
Références bibliographiques.....	30

Chapitre III : Résultats et discussions

1. Introduction.....	30
2. Détail de calcul.....	31
3. Résultat et discussion	31
3.1. Les dérivés monosubstitués de cyclohexane	31
3.1.1. système optimisé.....	31
3.1.2. Etude géométrique	34
A. Les parametre géometriques.....	34
B. Distance 1,3-diaxiales	
3.1.3. Etude énergétique	36
3.2. Les dérivés monsubstitués de tétrahydropyranne	38
3.2.1. système optimisé	38
3.2.2. Etude géométrique	42
3.2.3. Etude énergétique	44
4. Conclusion	46
Références bibliographiques.....	47
Conclusion générale.....	

Liste de figures :

Figures01 : Différentes représentations d'une molécule de cyclohexane	02
Figures02 : Quelques Hétérocycles.....	03
Figures 03 :L'hydrogénation de cycle pyrane.....	03
Figures04 : Quelques structure des sucres de forme pyranose.....	04
Figures05 : Conformatin de cyclohexane.....	07
Figures06 : Conformation de tétrahydropyranne.....	07

Liste des diagrammes :

Diagramme énergétique des déférentes conformations de cyclohexane.....	08
--	----

Liste des tableaux

Tableau 01 : tableau des géométries optimisées des conformères axiales et équatoriales de quelques dérivés du cyclohexane.....	31
Tableau 02 : les parametre géometrique de conformères de cyclohexane.....	35
Tableau 03 : la distance 1,3 diaxial dans les dérivés monosbstitués du cyclohexane.....	36
Tableau 04 : les différences d'énergie, exprimées en Kcal/mol, entre le conformère équatorial et axial des différents cyclohexanes monosubstitués.....	36
Tableau 05 : tableau des géométries optimisées des conformères axiales et équatoriales de quelques dérivés du tétrahydropyranne.....	38
Tableau 06 : les paramètre géométriques des differente conformères de tétrahydropyranne.....	43
Tableau 07 : les différences d'énergie, exprimées en Kcal/mol, entre le conformère équatorial et axial des différents tétrahydropyrannes monosubstitués.....	44

Introduction générale :

Les propriétés physico-chimiques des molécules dépendent de leur forme. Si les interconversions sont rapides, elles sont représentatives d'une structure moyenne, mais si certaines formes prédominent, on pourra mettre en évidence les propriétés qui leur sont attachées et calculer leur abondance relative.

Leur réactivité chimique dépend de la stabilité relative des conformations des molécules réactives et des intermédiaires réactionnels qui sont des états instables et non isolables par lesquels passe la molécule lors du processus de transformation chimique. Une conformation privilégiée, de bas niveau d'énergie, peut intervenir comme un facteur orientant ou contrôlant la réaction et conduire à un produit de réaction particulier.

L'étude de l'effet anomérique est l'un des phénomènes qui basé sur l'étude conformationnelle des substituants et qui influe beaucoup plus par la position et ce qui influe proportionnellement sur l'énergie et la stabilité. ; وهذا ما يدفعنا الى استعمال ; و modélisation moléculaire est une discipline qui permet de prévoir la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes de molécules aux moyens de programmes informatiques. qui permis de mettre au point des techniques de calculs de plus en plus poussées, rendant ainsi possible l'étude des systèmes par le calcul, de résultats appropriés aux problèmes rencontrés en chimie tels les propriétés thermodynamiques, les grandeurs géométriques, les fréquences de vibration, les constantes de couplage, les chemins réactionnels et d'autres grandeurs qui ne sont pas accessibles par l'expérience comme par exemple les propriétés de l'état de transition

Ce mémoire vient d'étudier l'effet anomérique sur quelque molécule de cyclohexanes et tétrahydropyranes et extraire les causes et les conséquences

On a choisi de répartir ce mémoire en trois chapitres.

Dans le premier chapitre nous présentons un aperçu général sur le cyclohexane et le tétrahydropyrane, définition, propriétés, utilisation..., ensuite nous parlons de la conformation de ces deux molécules avec beaucoup plus de détails et d'explications, et finalement nous donnons des généralités sur les effets anomériques, leurs propriétés, leur

effet...etc. aussi l'application de l'effet sur les dérivés de cyclohexane et tétrahydropyranne.

Nous présentons ensuite, dans le deuxième chapitre, la méthodologie quantique qui représente les différentes méthodes de calcul et l'approximation utilisée dans la chimie quantique qui nous aide dans notre calcul aussi les fonctions de base.

Les résultats obtenus sont discutés dans le troisième chapitre qui est divisés en deux parties :

Dans la première, nous présentons les résultats de l'étude de cyclohexanes, et la deuxième partie est consacrée à l'étude de tétrahydropyranne.

On termine avec une conclusion générale où on a évoqué les résultats les plus importants concernant la stabilité des molécules étudiées.

1. Introduction :

En chimie organique, l'effet anomérique ou pour effet Edward-Lemieux est un effet stéréoelectronique qui décrit la tendance des substituants hétéroatomiques adjacent à un hétéroatome dans un cycle de cyclohexane à préférer l'orientation axiale au lieu de l'orientation équatoriale qui serait attendu à partir de considérations stériques [1]. Cet effet a été observé dans les pyranose anneaux de JT Edward en 1955 lorsque l'on étudie la chimie des glucides.

Le terme «effet anomérique» a été introduit en 1958 [2], Le nom vient du terme utilisé pour désigner le carbone anomère d'un pyranose.

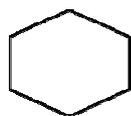
Dans ce chapitre, il nous a paru utile de donner un aperçu sur le cyclohexane et tétrahydropyranne, leurs propriétés et utilisations que nous avons cru nécessaire pour notre étude. L'analyse conformationnelle de ces composés et l'effet anomérique sur leurs dérivés monosubstitués seront aussi abordés.

2. Le cyclohexane :

2.1. Définition :

Le cyclohexane est un hydrocarbure cyclique non éthylénique de la famille des (mono)cycloalcanes de formule brute C_6H_{12} . Le cyclohexane est tiré du pétrole. On peut également le préparer par hydrogénation du benzène en présence de catalyseurs de nickel ou de platine. La pureté de cyclohexane obtenu par ce procédé atteint 99.99% et plus [3].

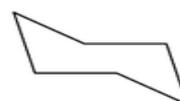
Les différentes représentations d'une molécule de cyclohexane sont regroupées ainsi :



Structure plane



Structure bateau



Structure chaise

1. Différentes représentations d'une molécule de cyclohexane

2.2. Propriétés physico-chimique de cyclohexane :

Le cyclohexane est un liquide incolore, d'odeur relativement agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants saturés cycliques ; le cyclohexane est chimiquement assez inerte, à l'image des paraffines. Il se dissocie en butadiène au-dessus de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sa température de fusion est de $6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ et d'ébullition égale à 80.7°C , leur densité relative est de 0.779 [4].

2.3. Utilisation et synthèse de cyclohexane :

Le cyclohexane est utilisé comme solvant apolaire dans l'industrie chimique, mais aussi comme réactif pour la production industrielle de l'acide adipique et du caprolactame, intermédiaires utilisés dans la production du nylon. Les principaux dérivés du cyclohexane sont le cyclohexanol et cyclohexanone [5].

3. Le Tétrahydropyranne :

3.1. Généralité :

Les hétérocycles sont des composés monocycliques ou polycycliques dont au moins un cycle comporte un ou plusieurs hétéroatomes. Les hétérocycles sont le plus souvent l'oxygène, l'azote et le soufre [6].



Furane



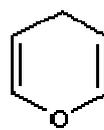
Pyrrole



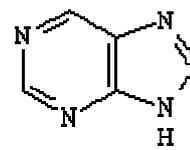
Thiophène



Pyridine



Pyrane



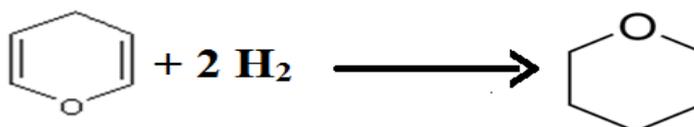
Purine

2. Quelques Hétérocycles

Il ya deux types principale d'hétérocycles, l'un de cinq chaînons et l'autre de six chaînons (hétérocycles saturé) [7]. Ce dernier contient plusieurs dérivés comme Les oxanes ou oxacyclohexanes ou tétrahydropyranes qui on peut considère aussi comme des éthers cycliques à six atomes. L'élément le plus simple de cette famille est le tétrahydropyranne.

3.2. Définition :

En chimie, un tétrahydropyranne est un anneau hétérocycle à six éléments de famille oxanes, constitué de cinq atomes de carbone et un d'oxygène préparé à l'aide d'hydrogénation de cycle pyrane. La formule moléculaire est C_5H_6O .



3. L'hydrogénation de cycle pyrane

Bien que les pyranes par eux-mêmes aient peu de signification en chimie, de nombreuses molécules dérivées sont importantes en biologie [8].

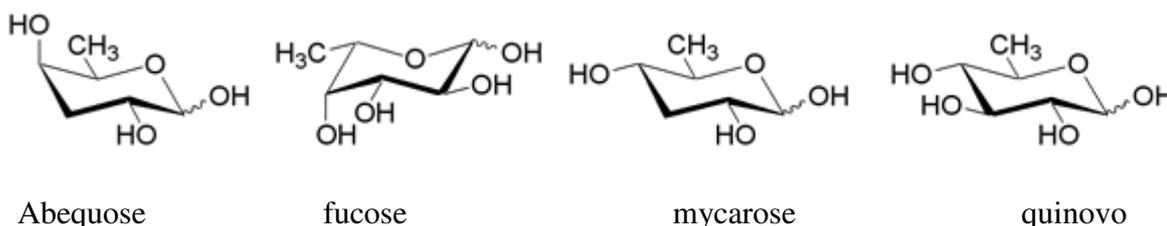
3.3. Propriétés physico-chimique de tétrahydropyranne :

- Nom IUBAC : Oxane
- Formule brute : $C_5H_{10}O$
- Masse Moléculaire : 86.1323g/mol
- Point de Fusion : $-48^{\circ}C$ ($225^{\circ}K$)
- Point d'ébullition : $88^{\circ}C$ ($361^{\circ}K$)
- Densité : 0,88
- Solubilité : 80 g/l (H_2O , $20^{\circ}C$) $+4^{\circ}C$
- Synonymes : Oxane – Oxacyclohexane [9].

3.4. Utilisations :

En générale, les hétérocycles oxygénés étant des éthers cycliques relativement inertes : les éthers sont les moins réactifs de tous les groupements fonctionnels courants, et c'est qu'ils solvatent les organométalliques en donnant un doublet libre pour stabiliser un cation métallique pauvre en électrons. Aussi sont des meilleurs donneurs (plus nucléophile) que les acycliques [10].

Bien que les pyranes par eux-mêmes aient peu de signification en chimie, de nombreuses molécules dérivées sont importantes en biologie (structure des sucres)



4. Quelques structure des sucres de forme pyranose

4. Etude stéréochimique de conformation de cyclohexane et tétrahydropyranne :

4.1. Généralité :

Les stéréoisomères peuvent être classés selon leur mode d'interconversion :

- la configuration d'une molécule est la disposition de ses atomes dans l'espace indépendamment des rotations autour des liaisons simples.
- les conformations d'une molécule sont les arrangements des atomes qui ne se différencient que par des rotations autour de liaisons simples. Ce terme a été introduit dans les années 30 par N. Haworth lors de son étude des sucres. L'étude systématique de la conformation des cycles de la famille du cyclohexane a été entreprise par le chimiste norvégien Odd Hassel. La prise en compte de l'analyse conformationnelle dans la prévision de la réactivité des stéroïdes a été reconnue dès les années 50 par le chimiste britannique Sir Derek H. R. Barton [11,12] .

En 1969, le prix Nobel de chimie a été décerné à O. Hassel et D. Barton pour l'ensemble de leurs travaux sur ce sujet [13].

4.2. La conformation :

4.2.1. Définition :

Le mot conformation apparaît pour la première fois dans la littérature en 1929, introduit dans un ouvrage de W.N.Haworth.

La conformation d'une molécule est la forme qu'elle prend dans l'espace, compte tenu des paramètres géométriques suivants : les longueurs des liaisons, les angles de flexion et les angles dièdres de rotation autour des liaisons simples.

Ainsi, le passage d'un isomère de conformation à un autre consiste en un raccourcissement ou à un allongement de certaines liaisons (sans toutefois trop s'écarter de leur distance d'équilibre), à la compression ou dilatation de certains angles de flexion (sans toutefois trop s'écarter de leur valeur d'équilibre, soit 109° pour un atome tétraédrique) et/ou à une ou plusieurs rotations autour de liaisons simples.

Les conformations d'une molécule désigneront l'ensemble des géométries de cette molécule dans l'espace qui se différencient par des rotations autour des liaisons simples (que l'on appelle liaisons).

Chapitre 01 : La Recherche Bibliographique

Les molécules identiques dans des conformations différentes sont appelées stéréoisomères de conformation [14].

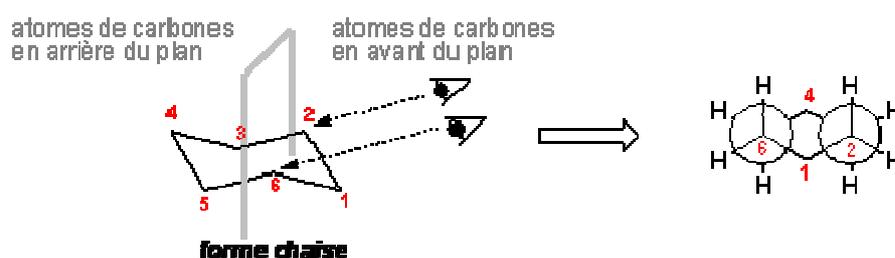
4.2.2. Conformation de cyclohexane et tétrahydropyranne :

Les cycles sont des chaînes carbonées, fermées sur elles mêmes, ce qui limite leurs degré de liberté, et donc leur possibilités de déformation [15].

Avec le cyclohexane notamment, les déformations sont possible et on désigne deux conformation limites: la forme chaise et la forme bateau.

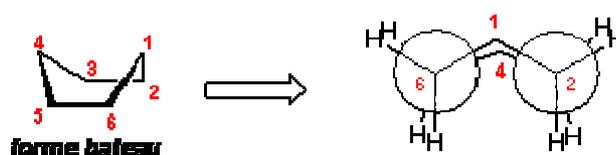
Le tétrahydropyranne possède une géométrie très voisine de celle du cyclohexane, la conformation la plus stable étant du type « chaise ». Cette dernière est apparentée à la structure de pyranne, d'où le nom de « pyranose » [16].

Le passage d'une conformation a l'autre ce fait par basculement d'une des branches du cycle. La représentation du Newman permet de visualiser clairement la position des substituants les uns par rapport aux l'autres.

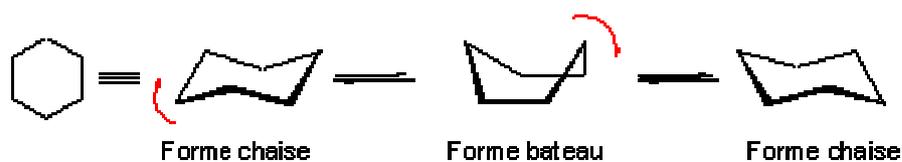


La vue le long des liaisons C-C montre clairement qu'il n'y a pas de liaison C-H éclipsée dans la conformation chaise du cyclohexane. En effet, toutes les liaisons sont complètement décalées, ce qui donne l'énergie la plus faible possible.

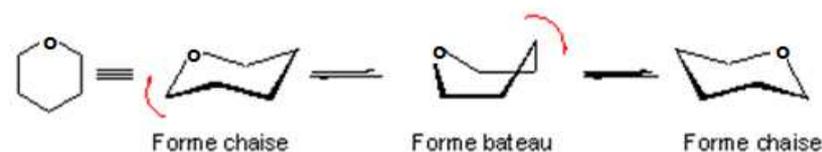
Dans la forme bateau, ci-dessous, les liaisons C-H sont éclipsées, donc il y a une interaction particulièrement forte entre les liaisons C-H.



Cela explique pourquoi la conformation bateau est beaucoup moins importante que la conformation chaise. Bien que toutes les deux soient sans tension angulaire.



5. Conformation de cyclohexane



6. Conformation de tétrahydropyranne

Les liaisons extracycliques des carbones du cyclohexane et du tétrahydropyranne peuvent être de deux types : Liaison axiale : perpendiculaires au cycle, ou les protons pointent verticalement vers le haut et vers le bas. Et équatoriales : à directions périphérique par rapport au cycle, ou les protons pointent de côté et sont appelés atomes d'hydrogène équatoriaux [17].

Un substituant porté par un carbone du cyclohexane et tétrahydropyranne peut donc occuper soit la position axiale, soit la position équatoriale. En fait, il peut être mis en évidence que le cycle possède une déformabilité conformationnelle telle que, outre l'équilibre avec la forme bateau, il y a également équilibre entre deux formes chaise telles que les liaisons équatoriales de l'une sont les liaisons axiales de l'autre et vice-versa. Pour le cyclohexane lui-même.

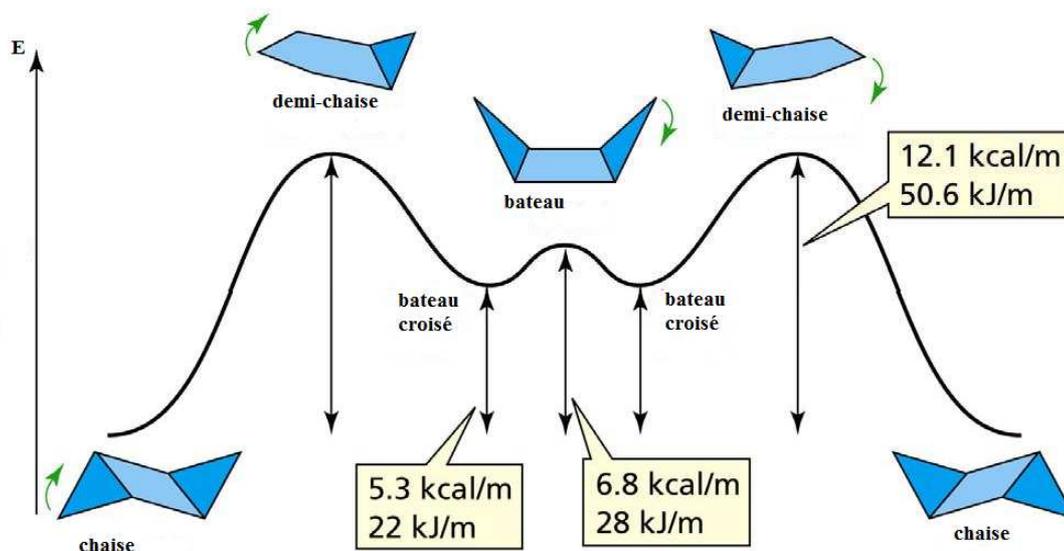
Un substituant n'occupe donc pas une position fixée définitivement, et la liaison qui l'unit au cycle se trouve être alternativement axial et équatoriale [18].

4.3. L'analyse énergétique de cyclohexane et tétrahydropyranne :

Le passage d'une conformation à une autre s'accompagne d'un changement de l'énergie de la molécule qui correspond au passage de la conformation chaise à la conformation bateau (et vice versa) et du changement de nature des liaisons (passage de l'axiale à l'équatoriale et vice versa). De plus le passage de la chaise au bateau se faisant par redressement d'une des branches du cycle, il existe une position intermédiaire où la branche

Chapitre 01 : La Recherche Bibliographique

qui se redresse est dans le plan moyen du cycle; cette position est très instable et correspond au maximum énergétique: c'est la conformation "1/2 chaise"; enfin l'instabilité due à la position éclipsée des substituants dans la conformation bateau peut être légèrement atténuée par une torsion du cycle: c'est la conformation "bateau tordu". L'évolution de l'énergie du cyclohexane peut donc être schématisée :



7. Diagramme énergétique des différentes conformations de cyclohexane

Si le cycle portait des substituants alkyle ou fonctionnels, il faudrait tenir compte de la différence d'énergie introduite lors du changement de nature de la liaison, énergie qui tiendrait compte des effets électroniques et stériques et qui s'ajouterait ou se retrancherait à celle correspondant au changement de conformation du cycle. Les valeurs des barrières de potentiel seraient différentes mais l'allure générale de la courbe serait conservée.

Les structures correspondant aux différentes conformations ne peuvent être mises en évidence qu'à très basse température car il suffit le plus généralement d'un faible apport énergétique (celui provoqué par l'agitation thermique des molécules) pour franchir les barrières énergétiques.

Par exemple, pour le chlorocyclohexane, les énergies mises en jeu correspondent au changement de conformation du cycle (11 kcal/mole) et au changement de la nature de la position du chlore (0,4 kcal/mole). L'interconversion a lieu 100000 fois /seconde à 25°C, 10fois/s à -75°C et à -150°C, elle ne se produit plus; on peut alors identifier 2 signaux en RMN correspondant aux 2 conformères.

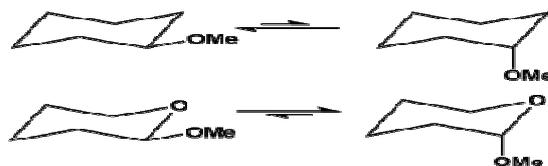
Chapitre 01 : La Recherche Bibliographique

En gros, deux conformères sont séparables à température ambiante si la barrière énergétique est ≥ 23 kcal/mole [19].

5. L'effet anomérique :

5.1. Généralité :

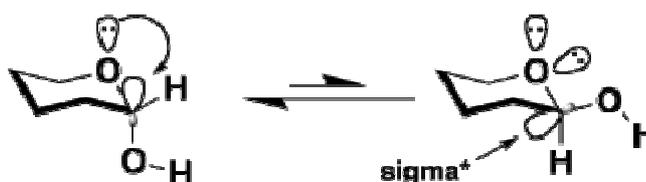
L'effet anomérique, à l'origine défini comme étant la préférence d'un substituant électro-négatif en position anomérique d'un glucide à être orienté axialement plutôt qu'équatorialement, est maintenant compris comme étant le résultat d'interactions stériques et stéréoélectroniques. L'effet anomérique peut également être généralisé à tout système de cyclohexyle ou linéaire ayant la formule générale CYCX, où Y est un hétéroatome possède un ou plusieurs doublets libres, et X est un atome ou un groupe électro-négatif [20]. L'ampleur de l'effet anomérique est estimé à environ 1-2 kcal/mole dans le cas des sucres, mais il est différent pour chaque molécule.



Dans le cas ci-dessus par exemple, le groupe méthoxy sur le cycle cyclohexane (en haut) préfère la position équatoriale. Toutefois, dans le cycle tétrahydropyrane (en bas), le groupe méthoxy préfère la position axiale. En effet, dans le cycle cyclohexane, Y = carbone, l'effet anomérique n'a pas été observé et l'effet stérique domine la position du substituant observé. Dans le cycle tétrahydropyrane, Y = oxygène, qui est un hétéro-atome, l'effet anomérique contribue et stabilise la position du substituant observé. Dans les deux cas, X = OMe. L'effet anomérique est le plus souvent observé lorsque Y = oxygène, mais peut également être vu avec d'autres paires portant des hétéroatomes seuls dans le cycle, tels que l'azote, le soufre et le phosphore [21]. Le procédé exact par lequel l'effet anomérique provoque la stabilisation est un point de controverse, et plusieurs hypothèses ont été proposées pour l'expliquer.

5.2. Explication du phénomène d'effet anomérique pour les molécules cycliques :

Une explication est largement acceptée qu'il existe une interaction entre la paire d'électrons non partagée sur l'hétéroatome et l'orbitale σ^* de la liaison C-X axiale. Cela provoque la molécule à aligner la paire libre donneur d'électrons à l'orbitale antipériplanaire σ^* en abaissant l'énergie globale du système et provoquant ainsi une plus grande stabilité.



5.3. Influences sur l'effet anomérique :

L'effet anomérique est influencé par plusieurs facteurs, entre autre la nature de substituants et l'effet de solvant.

5.3.1. Effet de substituant :

Il existe une différence dans l'effet anomérique observé pour différents substituants sur un cycle de cyclohexane ou de tétrahydropyran (Y = de l'oxygène). En effet, lorsque X = OH, CN, la position équatoriale est préférée sur le cycle cyclohexane, mais la position axiale est préférée sur l'anneau tétrahydropyranne. Cela est conforme à la stabilisation de l'effet anomérique. Quand X = F, l'effet anomérique est en effet observé pour les deux anneaux. Toutefois, lorsque X = NH₂, les deux systèmes préfèrent la position équatoriale. Cela est attribué à un effet appelé l'effet anomérique inverse [20].

5.3.2. Effet de solvant :

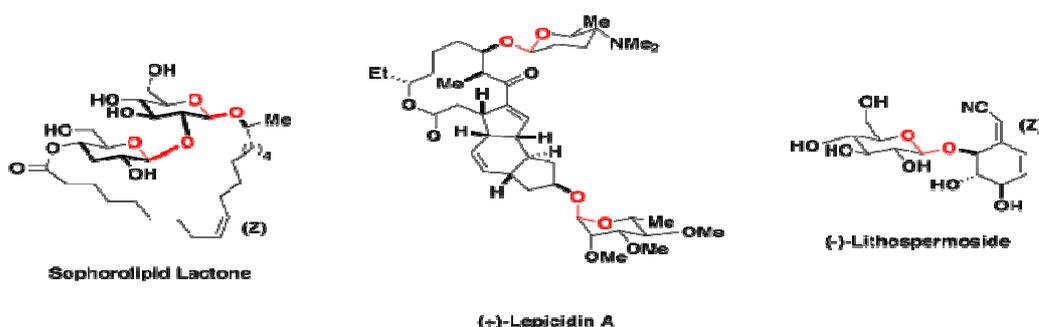
Une critique commune de la théorie de l'hyperconjugaison est qu'elle ne parvient pas à expliquer pourquoi l'effet anomérique n'est pas observé lorsque des molécules de tétrahydropyranne substitués sont placées dans des solvants polaires, et la position équatoriale est une fois de plus préférée. Cependant, Il a été montré que l'hyperconjugaison ne dépend pas de l'effet du solvant dans le système. Quand X = F, l'effet anomérique a été observé en présence et en absence du solvant, et la position axiale est toujours préférée. Cela est attribué

Chapitre 01 : La Recherche Bibliographique

à l'hyperconjugaison. Lorsque $X = \text{OH}$ ou CN , l'effet anomérique a été observé dans la phase gazeuse, lorsque la position axiale est préférée. Toutefois, dans les solutions aqueuses, les deux substituants préférés en position équatoriale. Ceci est attribué au fait qu'il existe des répulsions électrostatiques avec le substituant en position axial et le solvant polaire, ce qui provoque la position équatoriale d'être plus préférée. Quand $X = \text{NH}_2$, encore une fois, aucun effet anomérique n'a été observée et la position équatoriale a toujours été préférée [22].

5.4. Applications synthétiques :

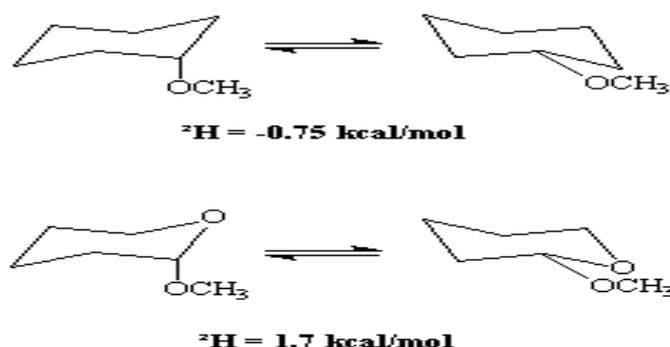
L'effet anomérique est pris en considération de manière synthétique. En raison de sa découverte dans les sucres, les sucres et hydrates de carbone est une chimie de synthèse des utilisations les plus courantes de l'effet anomérique. Par exemple, le Koenigs-Knorr Glycosidation installe une α - β -OR ou OR groupe dans diastéréosélectivité élevée qui est effectuée par l'effet anomérique. Sophorolipide lactone, (+) - Lepicidin A, et (-) - Lithospermoside sont quelques-uns des produits synthétisés par le Koenigs-Knorr glycosidation surmonter l'effet anomérique [23].



6. Effet anomérique sur les dérivés monosubstitués de cyclohexane et tétrahydropyranne :

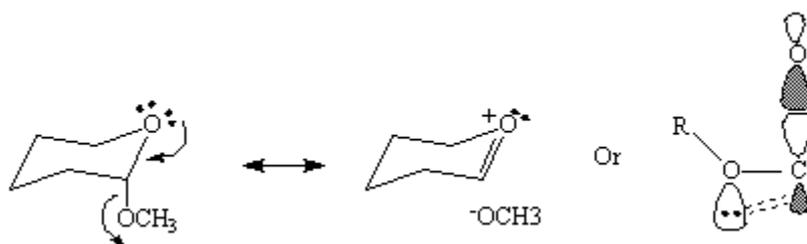
Lorsqu'on parle d'une molécule de cyclohexane ou bien de tétrahydropyranne monosubstituée, on est amené à se poser la question de la position du substituant puisqu'il existe deux conformères de forme chaise différents: l'un dans lequel le substituant est en position axiale, l'autre dans lequel le substituant est en position équatoriale.

Il est à rappeler que les cyclohexanes monosubstitués préfèrent la conformation équatoriale que la conformation axiale. Cette dernière mène à des interactions 1,3-diaxiales défavorables. Dans le tétrahydropyranne monosubstitué, quand un groupe électronégatif est fixé à l'atome de carbone anomère, c'est bien la conformation axiale qui prédomine.



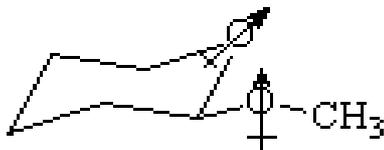
Il est de cette préférence axiale sur équatoriale qui est appelé l'effet anomérique, qui a été vu la première fois dans l'équilibre anomérique dans les sucres. Deux théories ont été proposées pour fournir une explication de cet effet: préférence pour la conformation axiale est le résultat de:

(a) : La stabilisation du chevauchement entre les doublets libres de l'oxygène anomérique et l'orbitale inoccupée (excitée) du méthoxy, qui se produit lorsque les paires libres sont antipériplanaires à la liaison CO.



Chapitre 01 : La Recherche Bibliographique

(b) : Déstabilisation de la conformation équatoriale à la suite de la répulsion dipolaire ou électrostatique, répulsions entre les deux liaisons polaires de CO [24,25].



Chapitre 01 : La Recherche Bibliographique

Références bibliographiques:

- [1] : IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997).
- [2] : Juaristi, E.; Cuevas, G. (1992). "Recent studies of the anomeric effect". Tetrahedron 48 (24): 5019–5087.
- [3] : V.Potapov, S.Tatarintchik, chimie organique, 1^{er} édition 1964, p77
- [4] : V.Potapov, T.tatarintchik, chimie organique, 1^{er} édition 1964, p 73
- [5] : V.Potapov, S.Tatarintchik, chimie organique, 1^{er} édition 1964, p77
- [6] : C.Ouahes, chimie organique, science biomédicales 4^{eme} édition 1986, p371
- [7] : C.Ouahes, chimie organique, science biomédicales 4^{eme} édition 1986, p372
- [8] : Anonyme : www.wikipedia.org
- [9] : Anonyme : www.lycéejeanbart.fr
- [10]: Andnré Pouse, chimie organique, 2^{eme} édition 2013, p 794
- [11] : D.H.R. Barton, Cambridge, Mass ,The conformation of the steroid nucleus, publié par www.faidherbe.org
- [12] : Derek Harold Richard Barton Biographie sur le site de l'ICSN. publié par www.faidherbe.org
- [13] : The Nobel Prize in Chemistry 1969. D. Barton and O. Hassel (la conférence que Barton donna à l'occasion de la remise de son prix Nobel s'intitule : The principles of conformational analysis.)
- [14] : Anonyme : fichie PDF : coures de stéréochimie ,chapitre 5 - 2.
- [15] : C.J Gressier, les conformation, 18/10/2001 -04
- [16] : G.Ourisson, cours de chimie organique, 14^{eme} édition 1985, p376
- [17] : V.Potapov, S.Tatarintchik, chimie organique, 1^{er} édition 1964, p70

Chapitre 01 : La Recherche Bibliographique

[18] : G.Ourisson, cours de chimie organique, 14^{ème} édition 1985, p376

[19] : C.J Gressier, les conformation, 18/10/2001, p-06

[20] Bauerfeldt, Glauco F.; Cardozo, Thiago M.; Pereira, Márcio S.; da Silva, Clarissa O. (1 January 2013). "The anomeric effect: the dominance of exchange effects in closed-shell systems". *Organic & Biomolecular Chemistry* **11** (2): 299. doi:10.1039/c2ob26818c

[21] : Kirby, Anthony J. (1983). *The anomeric effect and related stereoelectronic effects at oxygen ; with 24 tables*. Berlin [u.a.]: Springer. ISBN 0-387-11684-2.

[22] : Freitas, Matheus P. (1 January 2013). "The anomeric effect on the basis of natural bond orbital analysis". *Organic & Biomolecular Chemistry* **11** (17): 2885. doi:10.1039/c3ob40187a

[23] : Kürti, László; Czakó, Barbara (2007). *Strategic applications of named reactions in organic synthesis : background and detailed mechanisms ; 250 named reactions* Amsterdam [u.a.]: Elsevier Academic Press. ISBN 978-0-12-429785-2.

[24] : Francis A. Carey, et Richard J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms", Third Edition, Plenum Press, New York, 1990.

[25] : Ernest L. Eliel, et Samuel H. Wilen, "Stereochemistry of Organic Compounds", John Wiley & Sons, New York, 1994.

1. Introduction :

L'utilisation d'un modèle implique une représentation simplifiée d'un système ou d'un processus pour une meilleure compréhension. Les chimistes conçoivent, transforment et étudient des objets bien réels qu'ils ne voient pas. Ils doivent donc continuellement chercher à améliorer les représentations mentales qu'ils se font des atomes ou des molécules. Les modèles qui en découlent sont l'œuvre d'une patiente accumulation de faits expérimentaux et d'une rigoureuse confrontation de ces observations qui permettent de donner de la réalité invisible une image de plus en plus riche. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire.

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 encore. 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.

Ce chapitre présente le principe de base de ces différentes méthodes, ainsi que les bases de fonctions atomiques utilisées.

2. L'équation de Schrödinger :

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde du système.

En 1926, le physicien autrichien Schrödinger 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 ($F = \bar{m}a$) 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'équation (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'équation (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:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k \nabla_k^2 - \sum_k \sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k \neq l} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (4)$$

[1]

[2]

[3]

[4]

[5]

Chapitre II : Méthodologie

Où ∇_k^2 est le Laplacien du k ième 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

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js où } h \text{ est la constante de Planck;}$$

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_A est la masse du noyau n ,

r_{kA} est la distance séparant le k ième électron du n ième noyau;

r_{kl} est la distance séparant le k ième électron du l ième;

R_{AB} est la distance séparant les noyaux A et B 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. Les méthodes de chimie quantique :

La chimie quantique est la détermination des différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique. Les méthodes de la chimie quantique permettent, par le calcul, de déterminer un très grand nombre de grandeurs caractéristiques des systèmes atomiques ou moléculaires et de simuler une grande variété de processus réactionnels, parmi ces méthodes, on cite :

3.1. L'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 à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux [1].

En d'autres termes, pour une conformation R donnée des noyaux, seule la contribution électronique $\varepsilon(R)$ à l'énergie totale E est nécessaire pour connaître les propriétés du système. Cela revient donc à résoudre deux équations du type Schrödinger, l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. 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 :

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

où $\Phi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, $\psi_R(r)$ 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 :

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

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 :

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

la fonction d'onde $\psi_e(r)$ est une fonction propre de l'opérateur électronique H_e avec la valeur propre $\varepsilon(R)$, pour des positions R des noyaux figées. En résolvant l'équation (9) pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de R :

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

Chapitre II : Méthodologie

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 linaires) 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 monoélectroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction ψ_e .

Chapitre II : Méthodologie

3.2. L'approximation orbitale :

La fonction d'onde électronique ψ_e que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre (ψ) 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 [2], 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 [2]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin $1/2$), une 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 :

Chapitre II : Méthodologie

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

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 [3] ; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de «

déterminant de Slater » :

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

Les variables x_i représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ 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.

3.3. Méthode de 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 ("closed shells"), c'est à dire sans électrons

Chapitre II : Méthodologie

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_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, et s'écrit dans l'hypothèse de couches fermées.

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

$$I_j = \int \Phi_j(1) \left[-\frac{1}{2}\nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (24)$$

Les équations de Hartree-Fock sont donc un jeu d'équations intégral-différentielles 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

Chapitre II : Méthodologie

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 E_i associées aux fonctions propres, les spin-orbitales.

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

3.4. L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-

Roothaan :

Nous avons vu que les orbitales moléculaires optimales s'obtiennent en résolvant un ensemble d'équations différentielles non linéaires (ne pouvant être résolues rigoureusement que pour des atomes dans l'hypothèse d'une distribution électronique globale sphérique). Cette technique conduite à une tabulation des orbitales, ce qui les rend inadéquates pour un bon nombre d'applications. Si l'on désire obtenir des spin-orbitales moléculaires sous une forme analytique, on doit se résigner à résoudre de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

L'approximation LCAO proposée par Mulliken en 1941 [3] consiste à construire un jeu limité d'orbitales (OA) χ_μ qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires φ_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 intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [4]. 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 $\varphi_i(\mathbf{r})$ d'un système à couches fermées

Chapitre II : Méthodologie

comportant $2n$ électrons, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

$$\varphi_i(r) = \sum_{u=1}^m C_{ui} \chi_u \quad (25)$$

Les $C_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base. En toute rigueur le développement devrait être infini. Dans la pratique, il est clairement impossible de construire une base infinie d'orbitales. 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 .

Il faut encore remarquer que malgré le terme « d'orbitales atomiques », celles-ci ne sont pas toujours les orbitales auto-cohérentes de l'atome isolé. Par cette méthode, les orbitales φ_i sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule et pour cette raison elles s'appelleront « orbitales moléculaires ». La terminologie généralement admise pour désigner des orbitales moléculaires (OM) obtenues par l'optimisation des coefficients des fonctions de base atomiques qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) est LCAO-MO. Les orbitales moléculaires doivent, en outre, respecter les conditions de normation et d'orthogonalité mutuelle que l'on écrit :

$$N_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_{u=1}^m \sum_{v=1}^m C_{ui} C_{vj} S_{uv} = \delta_{ij} \quad (26)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker et $S_{\mu\nu}$ est communément appelée intégrale de recouvrement des orbitales χ_μ et χ_ν et s'écrit :

$$S_{uv} = \int \chi_u(1) \cdot \chi_v(1) \cdot dv_1 \quad (27)$$

Ce développement, appliqué aux équations de Hartree-Fock, conduit aux équations de Hartree-Fock-Roothan auxquelles on applique une fois encore le principe variationnel : on minimise l'énergie totale ε par rapport aux coefficients du développement et l'on obtient alors les équations :

$$\sum_v [F_{uv} - \varepsilon_i \cdot S_{uv}] \cdot C_{vi} = 0 \quad (28)$$

$i = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales moléculaires, et $\mu = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales atomiques. On aura les termes suivants :

Chapitre II : Méthodologie

$$F_{uv} = H_{uv} + G_{uv} \quad (29)$$

$$H = \int \chi_u(1) \cdot H(1) \cdot \chi_v(1) \cdot dv_1 \quad (30)$$

$$G_{uv} = \sum_{\lambda p} P_{\lambda p} \cdot \left[\iint \chi_u(1) \chi_v(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(2) \chi_p(2) \cdot dv_1 dv_2 - \frac{1}{2} \cdot \iint \chi_u(1) \chi_\lambda(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_v(2) \chi_p(2) \cdot dv_1 dv_2 \right] \quad (31)$$

Et

$$P_{\lambda p} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{occ} C_{\lambda i} \cdot C_{pi} \quad (32)$$

est la matrice de population pour ce système à couches fermées. Le choix de la base constituée par les orbitales atomiques χ_μ est fondamental, car il joue un rôle important, tant sur la précision des résultats, que sur les temps de calculs nécessaires pour les obtenir, comme il sera vu plus loin dans ce chapitre. La résolution de ce système d'équations passe par l'annulation d'un déterminant construit sur les m équations à $m+1$ inconnues (les coefficients $C_{\mu i}$ et ε_i relatifs), ce qui conduit à l'équation séculaire du système étudié :

$$\begin{aligned} (F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11}) \cdot C_{1i} + (F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\ (F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{21}) \cdot C_{1i} + (F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\ (F_{31} - \varepsilon_i \cdot S_{31}) \cdot C_{1i} + (F_{32} - \varepsilon_i \cdot S_{32}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{3m} - \varepsilon_i \cdot S_{3m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\ \dots + \dots + \dots + \dots &= \dots \\ (F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1}) \cdot C_{1i} + (F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm}) \cdot C_{mi} &= 0 \end{aligned} \quad (33)$$

Sa résolution consiste alors à développer ce déterminant et à en trouver les racines (les ε_i) qui l'annulent. Chaque racine sera ensuite injectée à tour de rôle dans les équations de Hartree-Fock-Roothaan afin d'en obtenir les coefficients $C_{\mu i}$:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m} \\ F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (34)$$

Le système n'est linéaire qu'en apparence car les éléments de matrice $F_{\mu\nu}$ sont quadratiques dans les $C_{\mu i}$. Toutefois, pour pouvoir le résoudre on suppose qu'il est linéaire et on travaille de façon auto-cohérente. On remarque aussi que contrairement aux équations intégrales différentielles de Hartree-Fock, le système d'équations (28) est un système d'équations algébriques. Elles peuvent donc se ramener à l'équation séculaire, écrite dans sa forme générale déterminantale :

Chapitre II : Méthodologie

$$[F_{uv} - \varepsilon_i \cdot S_{uv}] = 0 \quad (35)$$

qui peut aussi s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$FC = SCE \quad (36)$$

Les programmes de calculs travaillent généralement sous forme matricielle, ce qui évite de devoir résoudre des équations du nième degré (où n est le nombre de fonctions de base); ces équations, après transformation orthogonale, deviennent alors :

$$F' C' = C' E' \quad (37)$$

Ce qui n'est rien d'autre qu'une équation aux valeurs propres et vecteurs propres, facilement résoluble par les ordinateurs. C est une matrice carrée des coefficients du développement et E est le vecteur des énergies.

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{m1} & C_{m2} & \dots & C_{mm} \end{bmatrix} \quad (38)$$

- Les lignes représentent les coefficients des orbitales atomiques.

- les colonnes représentent les coefficients de l'orbitale moléculaires.

La résolution itérative des équations de Roothaan peut se faire à plusieurs niveaux :

- Soit en calculant rigoureusement l'ensemble $H_{\mu\nu}$, $S_{\mu\nu}$ et $G_{\mu\nu}$ par des méthodes numériques appropriées on a dans ce cas une méthode dite ab initio.

- Soit en négligeant un certain nombre d'intégrales, et en paramétrant les intégrales restantes en faisant appel à des données expérimentales. De telles méthodes sont dites semi-empiriques.

4. Les fonctions 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. Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant. Le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater qui sont des puissances de x,y,z multiplié par $\exp(-\zeta r)$ où ζ est une constante déterminant la taille de l'orbitale.

Le second type de bases est formé de gaussiennes. Ces fonctions sont des puissances de x, y, z multiplié par $\exp(-\alpha r^2)$, α étant une constante déterminant l'extension radiale de la

Chapitre II : Méthodologie

fonction. Bien que les bases de Slater soient moins facilement commodes d'utilisation pour des calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques. Les bases gaussiennes par contre ont une représentation des orbitales atomiques assez pauvre car elles n'ont pas le comportement exact à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r). Par contre leur intérêt est que toutes les intégrales impliquées dans les calculs peuvent être calculées explicitement sans recours à une intégration numérique. Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes on utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases. Ces fonctions sont appelées fonctions gaussiennes contractées.

Il y a bon nombre de différentes bases de gaussiennes possibles pour effectuer un calcul SCF. Les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et al. La plus simple est la base STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G ou le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s. Les orbitales de valences sont représentées par deux fonctions qui sont composés des nombres de gaussiennes donnée dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G aura six gaussiennes pour l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour une des fonctions représentant l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour l'autre fonction, et l'orbitale 2p aura aussi trois gaussiennes pour une des fonctions et une gaussienne pour l'autre. Pour une plus grande flexibilité on peut rajouter les fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne pour l'ajout de ces fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple 6-31G*; dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné 6-31G(d). La base 6-31G* ou 6-31G(d) signifie qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G(d;p) signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutés aux autres atomes.

Références bibliographiques:

- [1] Born D., Oppenheimer J.R. Ann. Phys. Rev. 1927, 84, 457.
- [2] Pauli W. Phys. Rev. 1940, 58, 719.
- [3] (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.
- [4] Roothaan C.C.J. Rev. Mod. Phys. 1951, 23, 69.

1. Introduction :

Dans ce chapitre, on se propose d'étudier l'effet anomérique dans le cyclohexane et le tétrahydropyrane monosubstitués. Pour ce faire, nous avons choisi pour les dérivés de cyclohexane, quelques composés, à savoir : le phénylcyclohexane, le tert-butylcyclohexane, isopropylcyclohexane, ethylcyclohexane, chlorocyclohexane, hydroxycyclohexane, thiocyclohexane, Acétate de cyclohexyle, méthylcyclohexane, méthylamino cyclohexane, méthoxy cyclohexane, ethoxy cyclohexane, méthylthiocyclohexane. Notre étude s'est portée alors sur les deux conformères probables, dans lesquels les substituants sont placés soit en position axiale, soit en position équatoriale. Les deux conformères d'axiale et équatorial ont été retenus dans le tétrahydropyrane. Pour ce dernier composé, nous avons proposé de faire l'étude sur les composés suivants : le phényltétrahydropyrane, le tert-butyltétrahydropyrane, isopropyltétrahydropyrane, ethyltétrahydropyrane, chlorotétrahydropyrane, hydroxytétrahydropyrane, thiotétrahydropyrane, Acétate de tétrahydropyryl, méthyltétrahydropyrane, méthylamino tétrahydropyrane, méthoxy tétrahydropyrane, ethoxy tétrahydropyrane, méthylthiotétrahydropyrane, phénoxytétrahydropyrane, méthoxytétrahydropyrane, ethoxytétrahydropyrane, sulfuroxytétrahydropyrane et oxydeaminetétrahydropyrane.

On s'intéressera, dans un premier temps, à la détermination de géométries les plus stables, pour tous les composés cités auparavant. Dans un second temps, on proposera de déterminer le conformère le plus stable, pour chaque composé étudié. L'étude de l'effet de la nature de substituants sera aussi envisagée.

2. Détail de calcul :

Nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie pour tous les composés étudiés, en l'occurrence, les dérivés de cyclohexane et de tétrahydropyrane monosubstitués. La conformation chaise a été bien évidemment adoptée pour nos systèmes cycliques. Les substituants sont orientés en positions axiales et en positions équatoriales. Nos calculs sont au niveau HF avec la base 6-31G, à l'aide de programme gaussian 09. Les modèles moléculaires ont été construits et visualisés en utilisant l'interface graphique gaussview.

3. Résultats et discussions :

3.1. Les dérivés monosubstitués de cyclohexane :

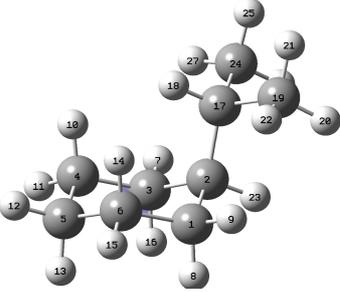
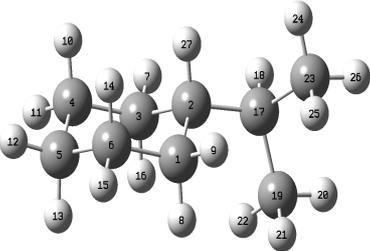
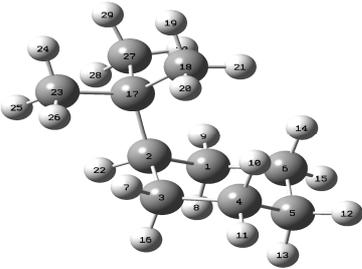
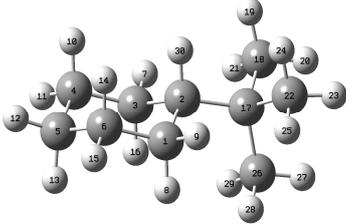
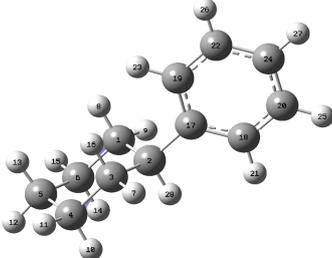
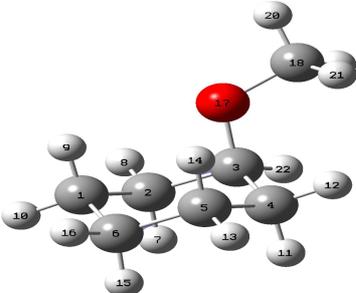
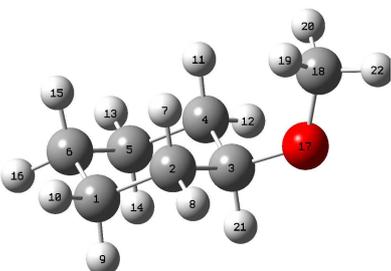
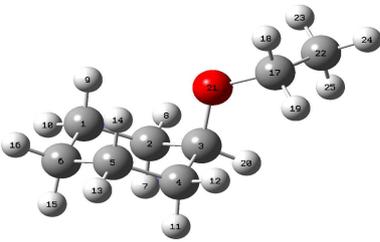
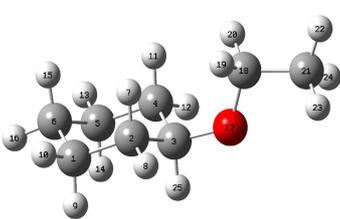
3.1.1. Système optimisé :

Le tableau suivant récapitule les géométries optimisées au niveau HF/6-31G, des conformères axiaux et équatoriaux de quelques dérivés du cyclohexane.

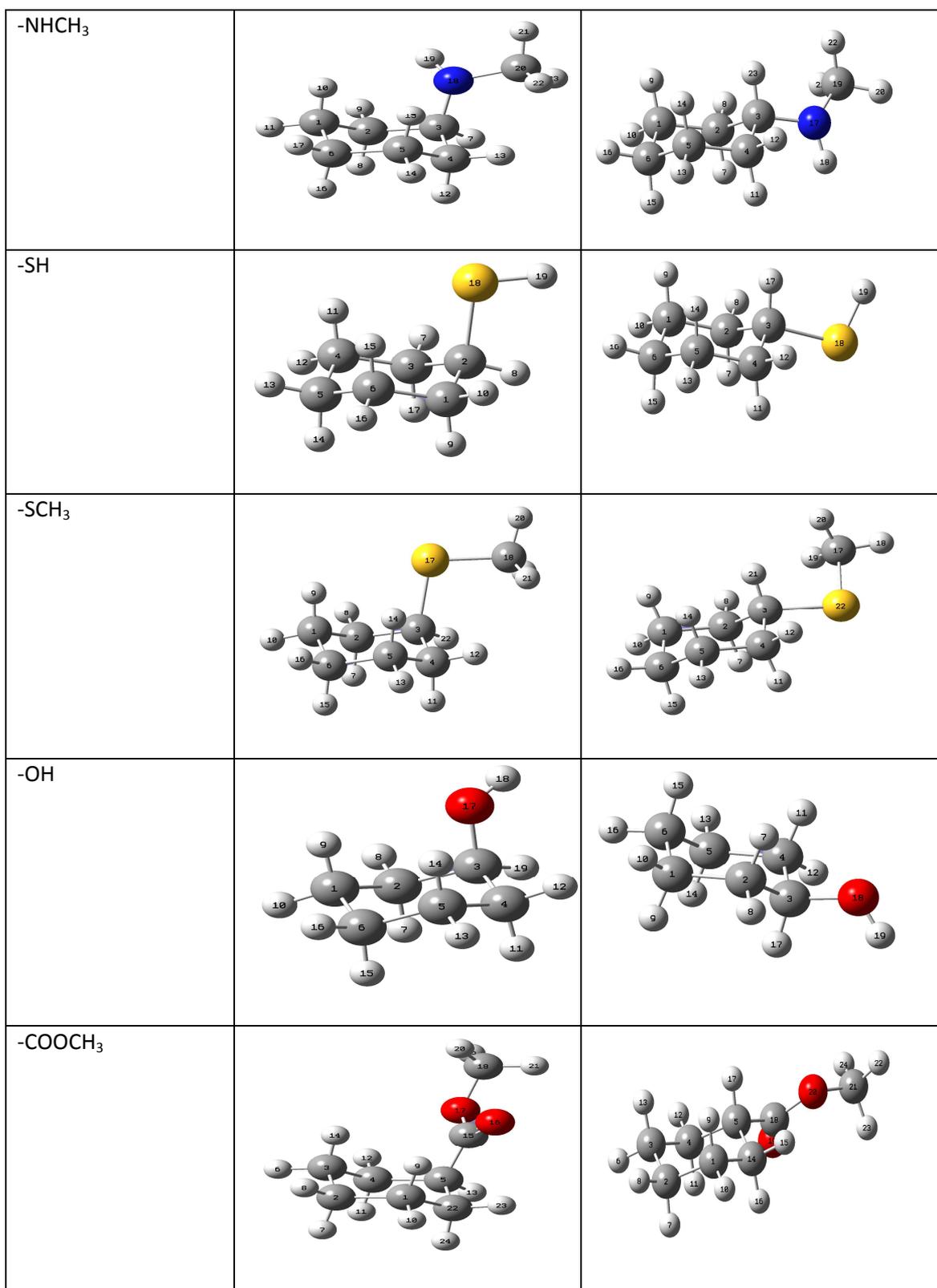
Tableau 01 : Tableau des géométries optimisées des conformères axiaux et équatoriaux de quelques dérivés du cyclohexane.

Substituant	Géométrie optimisées au niveau HF/6-31G	
	Conformère Axial	Conformère Equatorial
-CH ₃		
-CH ₂ CH ₃		

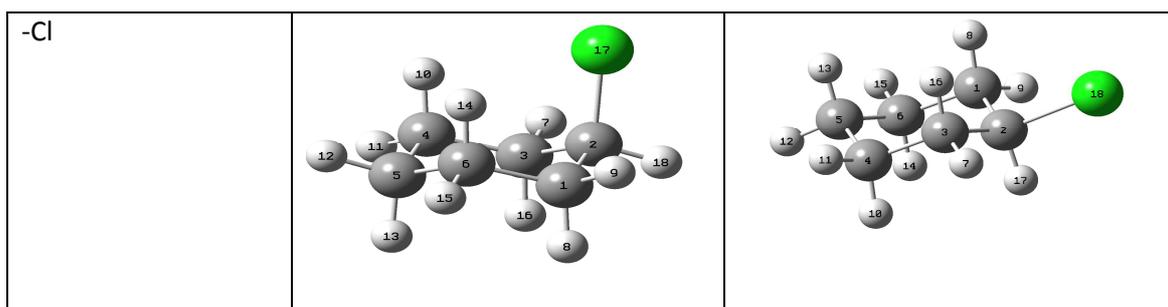
Chapitre 03 : Résultats et Discussions

-CH(2CH ₃)		
-C(3CH ₃)		
-phényl		
-OCH ₃		
-OCH ₂ CH ₃		

Chapitre 03 : Résultats et Discussions



Chapitre 03 : Résultats et Discussions



Les substituants occupent une position soit axiale, soit équatoriale. Il est clair que ces formes ne sont pas équivalentes. Dans le conformère équatorial, le substituant s'étend dans l'espace loin du reste de la molécule, tandis que dans le conformère axial, le substituant est proche des deux autres hydrogènes axiaux situés du même côté de la molécule.

Aussi, le conformère équatorial du cyclohexane de la liaison C-R est anti-périplanaire par rapport à deux liaisons C-C, alors que dans le conformère axial la liaison C-R est syncline (gauche) par rapport à deux liaisons C-C [1].

D'après la littérature [2], pour le cyclohexane non substitué, les principaux paramètres géométriques sont ainsi :

- Longueurs de liaison: C-H 1.11 Å ; C-C 1.54 Å
- Angles de valence: 111°

3.1.2. Etude Géométrique :

A. Les paramètres géométriques :

Les principaux paramètres géométriques des conformères axiaux et équatoriaux de cyclohexane non et monosubstitués sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau02 : Les paramètres géométriques de différents conformères de cyclohexane.

substituants	L'angle dièdre		L'angle(C2,C3,C17)		L'angle(C2,C17,H)	
	Axiale 	équatoriale 	axiale 	équatoriale 	Axiale 	Equatoriale 
Cyclohexane non substitué	65.783	176.493	109.425	107.491	109.415	109.572
-CH ₃	73.162	179.040	112.355	111.481	112.355	111.481
-CH ₂ CH ₃	72.129	176.127	111.844	113.188	113.791	113.188
-CH(CH ₃) ₂	70.833	176.250	113.823	114.533	113.825	112.408
-C(3CH ₃)	85.153	174.978	117.383	114.185	115.539	114.184
-phényl	77.290	178.443	109.390	112.412	109.396	112.419
-OCH ₃	64.099	175.179	106.211	112.734	111.335	112.728

Chapitre 03 : Résultats et Discussions

-OCH ₂ CH ₃	64.601	174.992	106.830	112.548	110.175	113.007
-NHCH ₃	66.350	179.160	109.443	109.415	111.287	114.128
-SH	70.529	178.048	110.495	109.962	110.492	109.969
-SCH ₃	71.077	179.841	112.791	107.944	108.963	112.455
-OH	64.852	174.624	108.326	108.614	108.325	108.617
-COOCH ₃	74.020	179.135	111.751	110.127	111.929	111.670
-Cl	72.424	178.725	109.052	109.043	109.052	109.043

Nous avons comparé les 3 principaux paramètres géométriques de nos composés avec ceux du cyclohexane non substitué.

- L'angle dièdre R-C-C-C s'échelonne entre 64° et 85° dans le cas des conformères axiaux. Cependant, cet angle varie entre 174° et 179°, dans les conformères équatoriaux. Il est à noter qu'il est de l'ordre de 60° et 180° dans le cas de cyclohexane mono substitué axial et équatorial respectivement [3]. Dans le conformère axial, l'écart est plus important avec les groupements volumineux. Il est beaucoup plus marqué avec le tert-butyl. En effet, il est clair que la conformation axiale est défavorable dans le tert-butyl, ce dernier s'écarte de cette position vers la position équatoriale en augmentant ainsi l'angle dièdre R-C-C-C.

A propos les angles, l'augmentation de la taille de substituants affecte la valeur des angles, en les s'écartant de la valeur de 109°.

B. Distances 1.3- Diaxiales :

Les distances 1.3- diaxiales que peuvent présentés nos composés sont dressés dans le tableau suivant :

Tableau03 : La distance 1,3 diaxial dans les dérivés monosubstitués de cyclohexane.

Dérivé	Distance1,3-diaxial Axial (Å)
Cyclohexane	2.62
-CH ₃	2.39
-CH ₂ CH ₃	2.35
-CH(CH ₃) ₂	2.34
-C(3CH ₃)	2.18
-benzen	2.18
-OCH ₃	2.65
-OCH ₂ CH ₃	2.65
-NHCH ₃	2.65
-SH	2.97
-SCH ₃	2.98
-OH	2.65
-COOCH ₃	2.63
-Cl	2.98

Chapitre 03 : Résultats et Discussions

Nous pouvons remarquer que la distance 1,3-diaxiales dépend de la nature ainsi que la taille des substituants. En effet, cette distance diminue avec l'augmentation de la taille de substituants. Elle est plus courte en présence de tet-butyl, puisqu'elle est de l'ordre de 2.18 Å. Ceci va obliger ce substituant volumineux de prendre la position équatoriale à cause de la force de répulsion due à cette interaction.

3.1.3. Etude énergétique :

Les énergies exprimées en Hartree des différents conformères de cyclohexane monosubstitué, ainsi que les différences d'énergie, exprimées en Kcal/mol, entre le conformère équatorial et axial sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 04 : Les différences d'énergie, exprimées en Kcal/mol, entre le conformère équatorial et axial des différents cyclohexanes monosubstitués

substituant	ENERGIE (ua)		ΔE (KCAL/MOL)			
	Axial	Equatorial	Théo	préférence conformationnelle	Exp (ΔG)	préférence conformationnelle
-CH ₃	-273,127239	-273,130705	2,175	équatorial	1,802	équatorial
-CH ₂ CH ₃	-312,143743	-312,145495	1,099	équatorial	1,8	équatorial
-CH(CH ₃) ₂	-351,158742	-351,16242	2,308	équatorial	2,1	équatorial
-C(3CH ₃)	-390,166816	-390,176827	6,281	équatorial	>4 ,50	équatorial
-phényl	-463,56993	-463,576766	4,289	équatorial	2,9	équatorial
-OH	-308,93103	-308,931449	0,262	équatorial	0,870/0,520	équatorial
-OCH ₃	-347,936964	-347,933113	-2,417	axial	-0,8	Axial
-OCH ₂ CH ₃	-386,959617	-386,957629	-1,247	axial	-0,8	Axial
-NHCH ₃	-328,115663	-328,116674	0,634	équatorial	1,3	équatorial
-SH	-631,580644	-631,58245	1,133	équatorial	--	équatorial
-SCH ₃	-670,601193	-670,603426	1,401	équatorial	1	équatorial
-COOCH ₃	-460,639766	-460,64131	0,969	équatorial	0,71	équatorial
-Cl	-692,998411	-692,999586	0,737		0,53	

Chapitre 03 : Résultats et Discussions

			équatorial		Equatorial
--	--	--	------------	--	------------

Les deux formes chaises sont en équilibre, nos résultats montrent que le conformère équatoriale est généralement plus stable. Excepté les conformères dont les dérivés sont : OCH₃ et OC₂H₅, qui favorisent le conformère axiale d'être le plus stable.

Dans bon nombre de cas, mais pas toujours et en particulier avec des substituants alkyles. La différence d'énergie entre les deux formes augmente avec la taille de substituants. Ceci constitue une conséquence directe avec l'augmentation des interactions 1,3-diaxiales, qui sont défavorables. Plus le groupement X devient gros (plus volumineux), plus que cette interaction devient importante et moins il y a du conformère ou le groupement est axial la position équatorial est plus stable que la position axial [2].

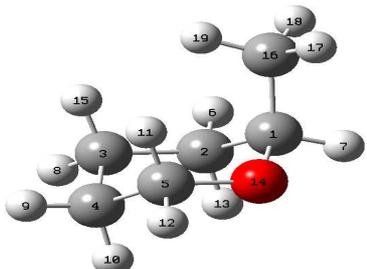
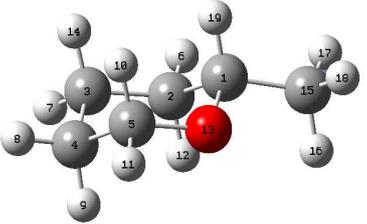
La différence est particulièrement prononcée dans le cas de tert-butylcyclohexane. En effet, ce dernier favorise la conformation équatoriale d'être la plus stable, en la plaçant à 6.28 Kcal/mol au dessous de la conformation axiale, cette valeur est de l'ordre de celle séparant les formes chaises, elle entraîne une très forte proportion de conformère équatoriale.

3.2. Les dérivés monosubstitués de Tétrahydropyrane :

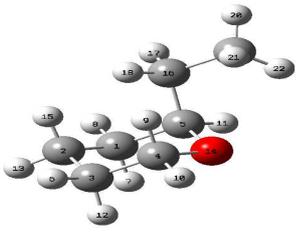
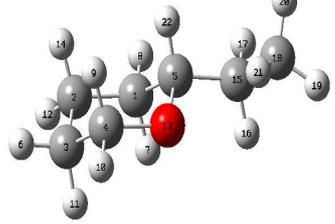
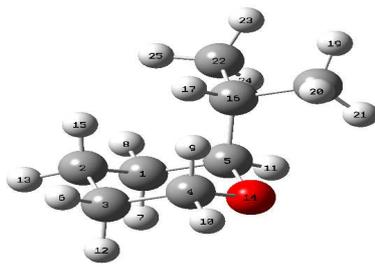
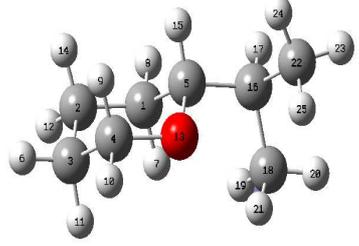
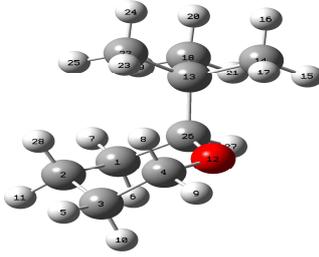
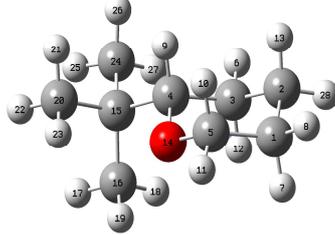
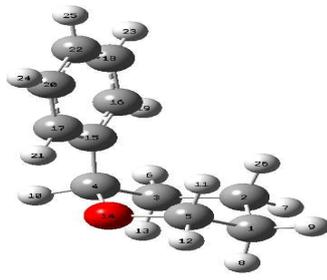
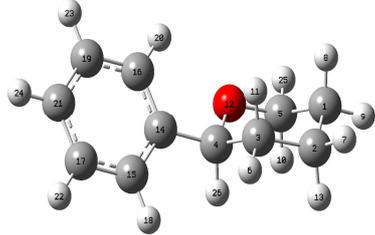
3.2.1. Système optimisé

Le tableau suivant récapitule les géométries optimisées au niveau HF/6-31G, des conformères axiales et équatoriales de quelques dérivés du tétrahydropyrane.

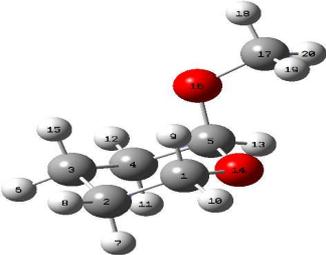
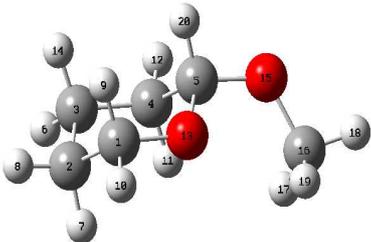
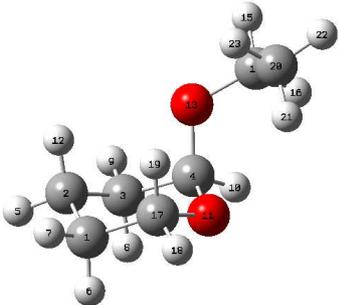
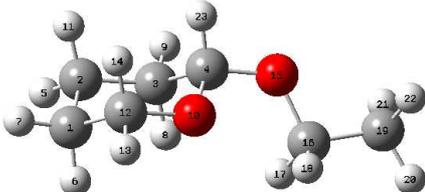
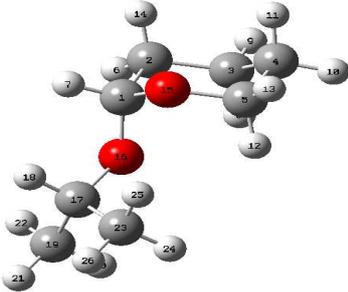
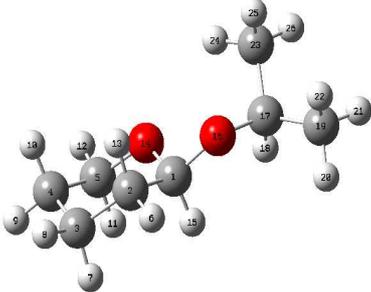
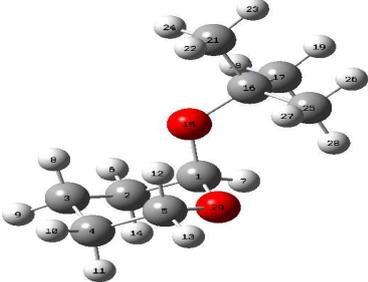
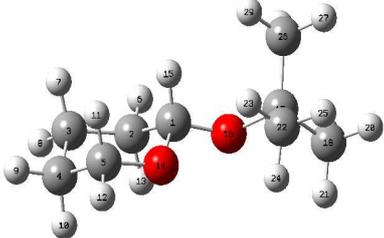
Tableau05 : Tableau des géométries optimisées des conformères axiales et équatoriales de quelques dérivés du tétrahydropyrane.

	Géométrie optimisées au niveau HF/6-31G	
Les dérivés du tétrahydropyrane	Conformère Axial	Conformère Equatorial
-CH ₃		

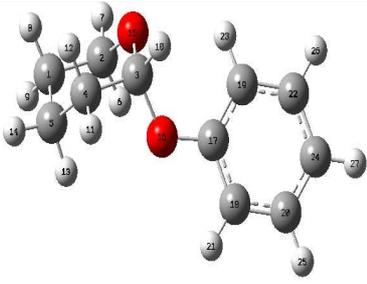
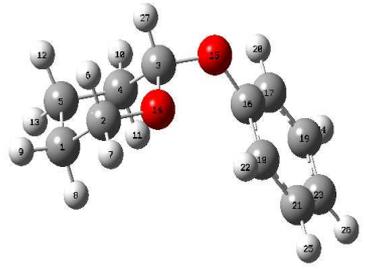
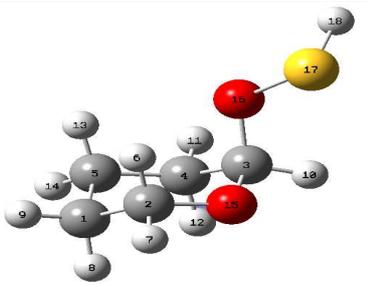
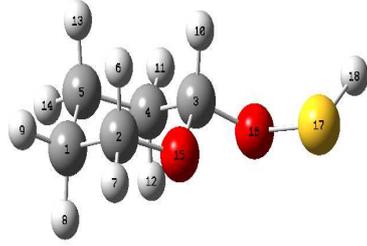
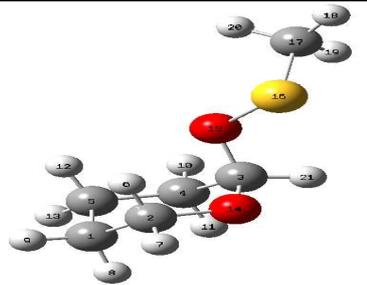
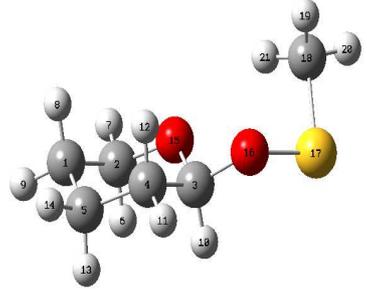
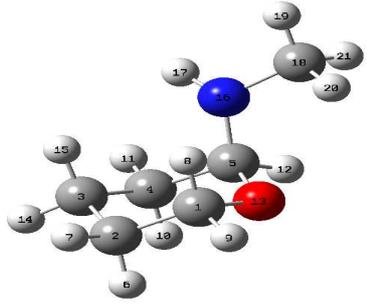
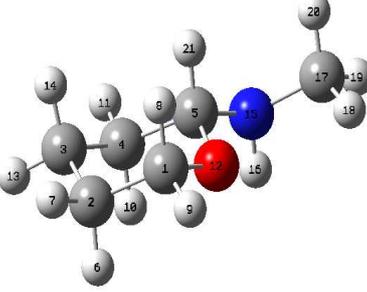
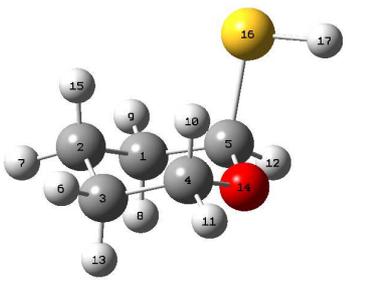
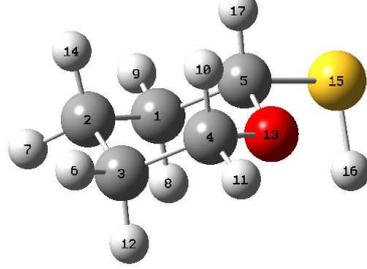
Chapitre 03 : Résultats et Discussions

$-\text{CH}_2\text{CH}_3$		
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$		
Phényl		

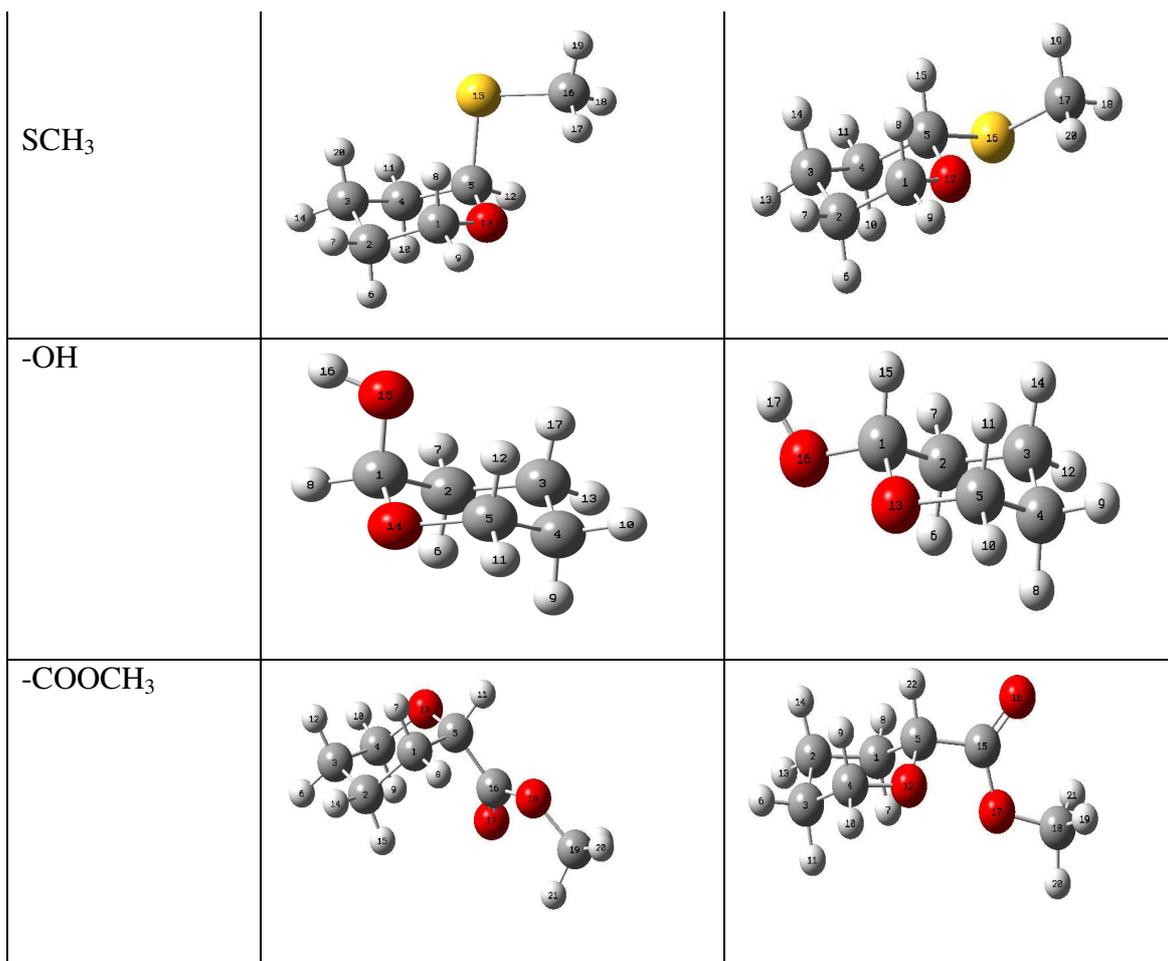
Chapitre 03 : Résultats et Discussions

<p>-OCH₃</p>		
<p>-OCH₂CH₃</p>		
<p>-OCH(CH₃)₂</p>		
<p>-OC(CH₃)₃</p>		

Chapitre 03 : Résultats et Discussions

-OC ₆ H ₅		
-OSH		
-OSHCH ₃		
-NHCH ₃		
-SH		

Chapitre 03 : Résultats et Discussions

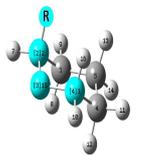
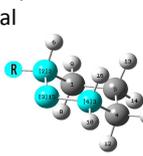
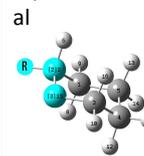
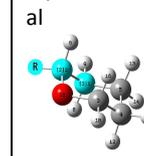
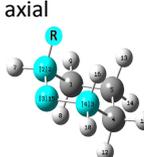
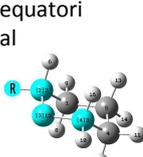
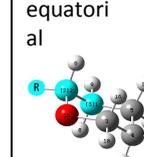


3.2.2. Etude Géométrique :

Les paramètres géométriques des différents conformères de tétrahydropyran monosubstitué, entre le conformère équatorial et axial sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Chapitre 03 : Résultats et Discussions

Tableau06 : Les paramètres géométriques de différents conformères de tétrahydropyrane

Derivé	L'angle d'headre		L'angle (C16,C1,O14)		L'angle(C2, C1,C16)	
	axial 	equatori al 	Axial 	equatori al 	Axial 	equatori al 
Térta	63.315	179.937	109.272	105.810	110.463	112.029
-CH ₃	71.814	178.194	111.527	113.022	113.022	111.527
-CH ₂ CH ₃	74.273	178.059	111.620	106.896	114.057	113.684
-CH(CH ₃) ₂	74.195	174.907	111.224	107.687	115.971	115.579
-C(CH ₃) ₃	92.919	173.606	112.533	107.177	117.393	116.975
-Phényl	72.943	175.467	110.679	108.568	116.552	112.944
-SH	72.317	175.867	111.551	107.171	109.557	113.739
-SCH ₃	72.536	179.615	111.646	108.014	110.387	110.512
-NHCH ₃	65.814	178.147	110.313	109.630	111.189	112.178
Derivé	L'angle d'headre		L'angle (O16,C1,O14)		L'angle(C2, C1,O16)	
	axial 	equatori al 	Axial 	Equatori al 	axial 	equatori al 
-OCH ₃	65.866	176.355	111.052	108.816	107.603	113.357
-OCH ₂ CH ₃	66.704	176.204	111.695 69	108.881	107.755	113.401
-OH	66.270	176.015	110.610	108.417	107.436	107.937
-COOCH ₃	74.832	178.032	111.493	106.233	111.398	113.220
-OC ₆ H ₅	64.184	175.261	111.280	109.586	106.826	109.574
-OC(CH ₃) ₃	63.488	176.406	111.421	109.025	107.525	107.975
-OCH(CH ₃) ₂	66.110	177.570	111.821	108.935	107.779	108.707

Chapitre 03 : Résultats et Discussions

-OSCH ₃	64.381	176.943	110.886	108.547	106.370	107.709
-OSH	64.879	176.410	110.763	108.063	106.009	107.496

Là encore, on remarque que la nature des substituant modifie certains paramètres géométriques. A titre d'exemple, l'angle dièdre R-C-O-C augmente avec la taille de substituants. L'augmentation est beaucoup plus marquée avec le tet-butyl.

3.2.3 Etude énergétique :

Les énergies exprimées en Hartree des différents conformères ainsi que les différences d'énergie, exprimées en Kcal/mol, entre le conformère équatorial et axial sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 07 : Les différences d'énergie, exprimées en Kcal/mol, entre le conformère équatorial et axial des différents tétrahydropyrannes monosubstitués.

substituants	ENERGIE (ua)		ΔE (KCAL/MOL)			
	Axial	Equatorial	Theo	préférence conformationnelle	Exp	préférence conformationnelle
-phényl	-499,365804	-499,370108	2,7	équatorial	--	--
-C(3CH ₃)	-425,965025	-425,977032	7,534	équatorial	--	--
-CH(2CH ₃)	-386,954857	-386,960034	3,248	équatorial	--	--
-CH ₂ CH ₃	-347,938295	-347,943275	3,124	équatorial	--	--
-SH	-667,370543	-667,373322	1,743	équatorial	--	--
-COOCH ₃	-496,426895	-496,424479	-3,115	Axial	-1,4	Axial
-OH	-344,720008	-344,718665	-0,842	axial	-0,1	Axial

Chapitre 03 : Résultats et Discussions

-CH ₃	-308,919877	-308,924585	2,954	équatorial	2,8	équatorial
-NHCH ₃	-363,915514	-363,918992	2,182	équatorial	0,9	équatorial
-SCH ₃	-706,394316	-706,392606	-1,072	axial	-0,5	Axial
-OCH ₃	-383,739324	-383,731369	-4,991	axial	-0,9	Axial
-O CH ₂ CH ₃	-422,761386	-422,755876	-3,457	axial	-0,8	Axial
-OC ₆ H ₅	-574,1940118	-574,1840092	-6,2767	axial	--	--
-OC(CH ₃) ₃	-500,8044342	-500,7995189	-3,0843	axial	--	--
-OCH(CH ₃) ₂	-461,7854076	-461,7820996	-2,0758	axial	--	--
-OSCH ₃	-781,1952572	-781,1931763	-1,3057	axial	--	--
-OSH	-742,1681637	-742,1628697	-3,322	axial	--	--

Un fait marquant dans les hétérocycles est la disparition des interactions entre substituants axiaux. L'oxygène divalent n'a pas de substituants exocycliques ce qui élimine l'interaction en 1-3, principale source de contrainte dans le cyclohexane.

On remarque bien que pour les substituants -C(CH₃)₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₃, -SH et -NHCH₃ : la position équatoriale est moins énergétique par rapport à la position axiale. L'effet anomérique n'a pas été observé et l'effet stérique domine la position du substituant observé. Cependant, les substituants -OC(3CH₃), -OCH(2CH₃), -OCH₂CH₃, -

Chapitre 03 : Résultats et Discussions

OSH, -ONHCH₃, -OH, -OCH₃ et -OCH₂CH₃ donnent plus de stabilité au conformère axial qu'équatorial. Cela est conforme à la stabilisation de l'effet anomérique. En effet, en raison des interactions dipôle-dipôle répulsives créées par les doublets libres de l'oxygène, la molécule tend à aligner la paire libre donneur d'électrons à l'orbitale antipériplanaire σ^* en abaissant l'énergie globale du système et provoquant ainsi une plus grande stabilité.

4. Conclusion :

- A l'issue des résultats présentés dans ce chapitre nous pouvons conclure que :
- Dans le cyclohexane mono substitué, l'équilibre conformationnel de la chaise axiale/équatoriale se déplace vers la position équatoriale. Cette dernière mène à des interactions 1,3-diaxiales défavorables.
- Dans le tétrahydropyranne monosubstitué, quand un groupe électronégatif est fixé à l'atome de carbone anomère, c'est bien la conformation axiale qui prédomine, c'est l'effet anomérique qui l'emporte.
- L'effet anomérique dépend de la nature de substituants.

Chapitre 03 : Résultats et Discussions

Référence bibliographique :

[1] : Moran, Scrimgeour. Ed. In *Biochemistry*. 2nd ed.; Niel Patterson: Toronto, 1994, p 98.

[2] : Gilles Olive, DEA SM2B, UV 6- M^r Blaive, Mécanique Moléculaire 1993.

[3] : Anonyme • www.tigger.uic.edu: « Conformations of Organic Molecules »

Conclusion générale

Nous avons étudié l'effet anomérique de quelques dérivés de cyclohexane et de tétrahydropyranne.

Nos résultats montrent que la conformation la plus favorisée est celle dont les substitués sont placés en position équatoriale dans le cas de cyclohexane. Ceci est justifié par le fait que dans cette conformation, il y a moins d'interaction 1-3 diaxiale.

Dans le cas de tétrahydropyranne, la position axiale est plus favorable que la position équatoriale, car elle minimise les interactions entre les deux doublets libres de l'oxigène et le substituant, cette dernière va obliger le substituant à prendre la position axiale, la position la plus stable.

Nos résultats sont rapprochés de ceux des résultats expérimentaux et pour mieux prédire la préférence conformationnelle, il est d'intérêt d'utiliser des méthodes de calcul plus précises, on cite par exemple la DFT.

Aussi, nous envisageons d'introduire l'effet de solvant dans nos calculs.

Cette initiation à la modélisation, nous a permis de nous familiariser avec les notions théoriques de l'effet anomérique et avec le logiciel Gaussian09.

