

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE AL-HADJ LAKHDER DE BATNA  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

*Mémoire*

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

*MAGISTER en Chimie*

*Option: physique chimie théorique et chimie informatique*

**Thème :**

*ETUDE THEORIQUE DE MOLECULES  
POLYMERISABLES PAR OUVERTURE DE CYCLE*

*Présenté par :*

*MéCHACHTI FATIMA*

Soutenu à Batna, le : 03 / 11 / 2010

Devant le jury composé de :

Mr A. Dibi	Professeur	Université de Batna	Président
Mr M. Nait Achour	Professeur	Université de USTHB	Examineur
Mr M. Belloum	Professeur	Université de Batna	Examineur
Mme N. Ounissi	M.C	Université de Batna	Rapporteur

## Remerciements

*Adresser ses remerciements est un exercice périlleux, lorsqu'il s'agit d'exprimer la Reconnaissance que l'on porte aux personnes qui ont su vous aider, vous guider de façon désintéressée et vous conseiller à juste titre, au cours d'un long cursus scolaire.*

*A ce titre, j'aimerais tout d'abord adresser mes remerciements à madame N. Ounissi ma directrice de thèse et maître de conférences à l'université de Batna, pour avoir proposé le sujet et pour avoir dirigé ce travail. Qu'elle veuille trouver ici l'expression de ma sincère gratitude pour ces conseils, sa gentillesse et sa patience durant ces années de thèse.*

*Je souhaite tout d'abord remercier toutes les personnes qui ont accepté de faire partie du jury de soutenance de ma thèse. A ce titre je remercie Mr M. NAIT ACHOUR, Professeur à l'U.S.T.H.B, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur A. DIBI, Professeur à l'université de Batna, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de cette Thèse.*

*Je remercie vivement Mr M. BELLOUM, professeur à l'université de Batna Pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements sont adressés également à tous les enseignants de l'école doctorale de Physique Chimie Théorique et Chimie Informatique à l'U.S.T.H.B qui ont contribué à ma formation.*

*Je tiens à remercier particulièrement ma famille et mes collègues.*

*Spécialement je dresse mes remerciements chaleureusement à mes copines Meriem, Siham, Sana, Houria et Mounira et tous les amis qui ont m'aidé.*

*Je remercie la Direction de la Faculté de Chimie, ainsi que les Enseignants, le personnel administratif et technique pour leur bienveillance.*

## *DEDICACE*

*A mes parents, je les remercie avec affection pour leurs sacrifices, leurs encouragements et pour le soutien moral qu'ils m'ont toujours apporté ; sans eux je ne serai jamais arrivée jusque là.*

*A mes frères et mes sœurs*

*A toute ma famille*

*A mon Fiancé*

*Je dédie ce modeste travail.*

## SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	10
REFERENCES.....	14

### CHAPITRE I

1.Introduction.....	16
2.Les méthodes de modélisation en chimie quantique.....	16
3.la théorie de la fonctionnelle de densité.....	17
4.Optimisation des monomères en utilisant 3-21G, 6-31G* et 6-311G .....	19
5.interprétation comparative.....	26
6.conclusion.....	27
7.références.....	28

### CHAPITRE II

1.Introduction.....	30
2. La théorie des orbitales frontières.....	33
2.1.Approximation des orbitales frontieres.....	35
2.1.a. limites de validité de l'approximation .....	36
3. Application qualitative de la théorie des orbitales frontières .....	37
3.1 Les facteurs favorisant la fragmentation .....	37

4. Réactivité des monomères.....	41
4.1. Utilisation de l'affinité électronique.....	41
5. Approches théoriques de la réactivité chimique.....	42
5.1. Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT.....	43
5.1. a. Concepts chimique globaux dérivant de la DFT .....	43
á. Potentiel chimique électronique... ..	44
A. Potentiel d'ionisation PI.....	45
B. Affinité électronique AE.....	45
â. Dureté globale.....	46
ã. Indice d'électrophilicité globale.....	47
ä. La mollesse globale.....	47
5.1. b. les indices locaux de reactivité dérivant de la DFT.....	48
á. la fonction de Fukui.....	48
5.2. Théorie de l'état de transition TST.....	50
6. Détails computationnels.....	53
6.1. Géométrie des réactifs et produits.....	53
6.2. Comparaison entre les alcènes et la fonction thiocarbonyle.....	57
á. Composition des orbitales frontières.....	57
â. Niveau des orbitales frontières .....	59
ã. Les charges atomiques.....	60

6.3. Prédiction du caractère nucléophile et électrophile des réactifs.....	61
6.3.1. indices globaux de réactivité.....	63
6.3.2. les indices locaux .....	66
6.4. profil énergétique de réaction.....	67
á. Utilisation de la théorie de l'état de transition et calcul des barrières d'activation .....	67
â. Interprétation de la densité de spin des espèces intermédiaires.....	74
ã. Détermination du chemin réactionnel (IRC) .....	75
ä. Calcul de l'énergie d'activation de l'état de transition.....	77
ä. Etude thermodynamique.....	80
7. Conclusion.....	82
8. Références.....	83

### **CHAPITRE III**

1. Introduction.....	86
2. Les méthodes et les logiciels utilisés lors de nos calculs.....	86
3. La théorie des orbitales frontières (OF) .....	87
3.1. Application qualitative de la théorie des OMF .....	87
3.2. Prédiction du caractère nucléophile et électrophile des réactifs.....	89
4. les indices locaux de réactivité dérivant de la DFT.....	91
4.1. Les indices globales.....	91

4.2. Les indices locaux .....	93
4.2.1. Les indices de FUKUI .....	93
5. Comparaison entre R1 et R7 .....	94
6. Théorie de l'état de transition TST .....	95
6.1. Profil énergétique de réaction .....	95
á. Utilisation de la théorie de l'état de transition et calcul des barrières d'activation.....	95
â. Détermination du chemin réactionnel (IRC).....	100
ã. Calcul l'énergie d'activation de l'état de transition.....	101
ä. Etude thermodynamique.....	102
6 Conclusion.....	103
7. Références.....	104
Conclusion générale.....	105

## Liste des abréviations, sigles et symboles

Afin d'alléger le texte, diverses abréviations ont été utilisées pour désigner certains groupes ou composés. Les composés d'addition fragmentation et les monomères sont respectivement désignés par les lettres CAF et MAF. Les abréviations et sigles mentionnés ci-dessous ont également été utilisés.

M	monomère
Me	méthyle
R	radical adduit
R <sub>frag</sub>	radical fragmenté
AE	affinité électronique
HF	Hartree-Fock
SCF	Self Consistant Field
ZPE	Zéro Point Energy
OM	Orbitale Moléculaire
OMF	Orbitales Moléculaires Frontières
DFT	Density Functional Theory
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
B3LYP	Becke 3-parameter Lee-Yong-Parr
STO	Slater Type Orbital

GTO	Gaussian Type Orbital
CLOA	Combinaison Linéaire des Orbitales Atomique
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
SOMO	Single occupied molecular orbital
ÄE	Ecart énergétique entre l'orbitale la plus haute occupée et la plus basse vacante
$\mu$	potentiel chimique
$\zeta$	dureté chimique
$\tilde{\mu}$	électrophilicité
s	mollesse
G	variation d'enthalpie libre
P	produits
TS	Transition State
NBO	Natural Bond Orbital
NPA	Natural Population Atomic
MPA	Mullicken Population Atomic
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
Réf	références

# **INTRODUCTION**

## **GENERALE**

La chimie assistée par ordinateur (en anglais : Computational Chemistry) appelée aussi chimie théorique ou 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. Le développement des outils informatiques a permis de mettre au point des techniques de calculs de plus en plus poussées, rendant ainsi possible l'étude des systèmes de plus en plus complexes [1, 2]. Actuellement la chimie computationnelle couvre toutes les branches de la chimie. Son but est l'obtention, 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 [2].

Le monde actuel a connu un grand développement dans tous les domaines surtout dans celui de l'industrie chimique qui se base essentiellement sur la chimie des polymères. Les polymères sont des produits organiques possédant des bonnes propriétés physiques et chimiques.

Ces produits sont d'origine synthétique comme le polyéthylène, ou naturelle comme la cellulose et par fois artificielle. La synthèse de ces produits se fait en général par réaction de polymérisation par chaînes ou par stades.

La polymérisation en chaîne réalisée par répétition des monomères renfermant une ou plusieurs liaisons doubles. Ces polymérisations peuvent se produire par des mécanismes anioniques, cationiques ou radicalaires.

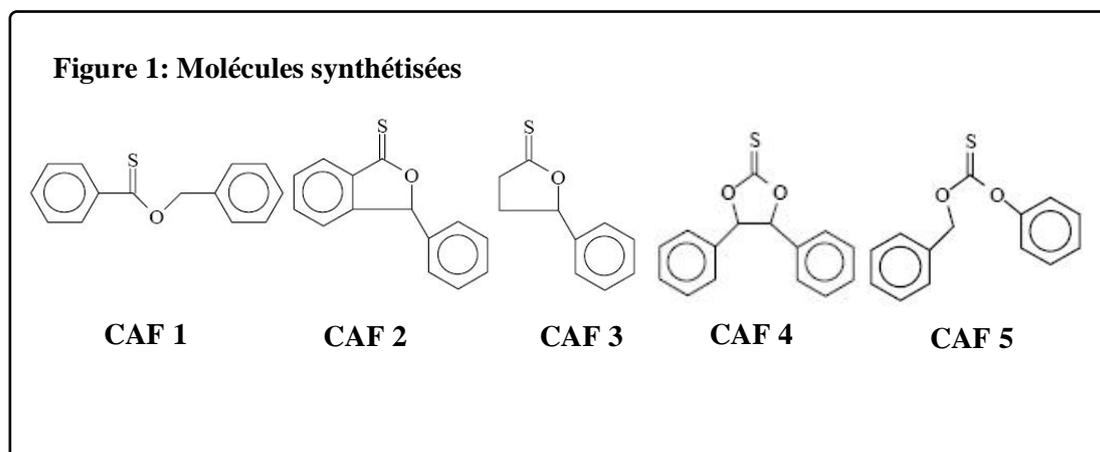
En fait, la polymérisation radicalaire est le procédé commercial le plus exploité en production de polymères de haute masse molaire. En effet, la polymérisation radicalaire tolère les impuretés portiques et la présence des groupes fonctionnels sur le monomère, elle peut être menée en masse (sans solvant), en émulsion, en suspension ou en dispersion.

Dans ce sujet, nous avons étudié le processus d'addition fragmentation qui se produit en polymérisation radicalaire.

Un processus d'addition fragmentation se produit en polymérisation radicalaire lorsque les chaînes de polymère en croissance réagissent avec un composé portant à la fois un site insaturé et une liaison fragile judicieusement située sur la molécule.

L'utilisation de familles de thiocarbonyles ayant fait leur preuve en chimie organique radicalaire peut être un très bon moyen d'incorporer un atome de soufre au sein du squelette ainsi que des fonctions plus complexes (thioesters, thiocarbonates...). Donc nous sommes intéressés à l'étude de monomères d'addition fragmentation dont le site d'addition est de type thiocarbonyle.

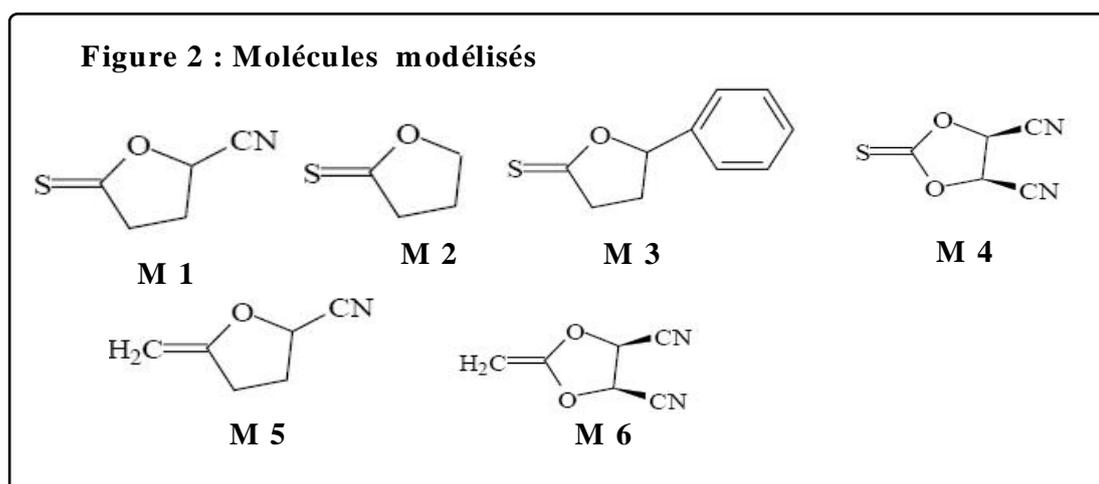
Plusieurs composés d'addition fragmentation (CAF) de type thioesters ((C=S)-O) et thionocarbonate (O-(C=S)-O) sont synthétisés en 2000 par le docteur Michel AROTARENA au laboratoire d'étude des matériaux plastique et biomatériaux de l'université Claude Bernard de Lyon. Parmi les molécules synthétisées: benzyl thionobenzoate, 3-phényl-1,3-dihydrobenzofuran-1-thione,  $\beta$ -phénylbutyrothiolactone, 1,2-diphényléthanedithionocarbonate et O-benzyl O-phényl thiocarbonate, désignés comme suit : (CAF1, CAF2, CAF3, CAF4, CAF5) [3].



Pour réduire le temps de calcul en conservant une structure similaire à celle des molécules de synthèse, le groupement phényle est remplacé par un groupement nitrile dans les composés CAF2 et CAF4. Donc nous allons travailler avec des thionocarbonates et des thioesters.

Les thionocarbonates sont des molécules synthétisées à partir de diols. La synthèse des thionoesters s'effectue grâce à l'utilisation du réactif de Lawesson.

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à l'optimisation des structures d'une petite série de molécules (monomères) sont : 5-thioxo tetrahydrofuran-2-carbonitrile, tetrahydrofuran-2-thione, 5-phényl tetrahydrofuran-2-thione et 5-thioxo-1,4-dioxolane-4,5-dicarbonitrile désignés comme suit: M1, M2, M3, M4. Quelques alcènes ont aussi été modélisés comme M5 (5-méthylène tetrahydrofuran-2-carbonitrile) et M6 (acétal de cétène) (5-méthylène-1,4-dioxolane-2,3-dicarbonitrile). Les acétals de cétènes ont beaucoup été étudiés par Bailly et al [4]. En utilisant trois bases différentes 3-21G, 6-31G\* et 6-311G pour minimisation de l'énergie et choix de la meilleure base.



Dans le second chapitre, nous avons présenté l'étude qualitative des orbitales frontières des molécules qui réagissent et le mécanisme réactionnel des réactions d'addition-fragmentation addition du radical méthyle sur les monomères. Pour étudier la réactivité des molécules, nous avons calculé les indices de réactivité et nous avons déterminé l'état de transition pour confirmer le mécanisme réactionnel.

Le troisième chapitre concerne l'étude de la réactivité chimique des réactions d'addition – fragmentation. Addition du radical cyanométhyle sur les monomères.

## Références

- [1]- J. L. Rivail, "Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes", CNRS Edition, Paris, **1999**.
- [2]- D. A. Mc Quarrie, J. D. Simon, "Chimie Physique Approche Moléculaire", Dunod, Paris, **2000**.
- [3]- Michel. A., thèse d'état, université Claude Bernard de Lyon, **2000**.
- [4]- Bailey W. J., Ni Z., Wu S. R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 20, 3021, **1982**.
- [5]- W. Kohn, L. J. Shan, *Phys. Rev., A* 140, 1133, **1965**.
- [6]- D. Kao, F. Ren. J. Wang, W. Wang, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 805, 53-60, **2007**.

**CHAPITRE I**

**OPTIMISATION DES**

**MONOMERES**

**EN UTILISANT DIFFERENTES**

**BASES**

## 1. INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, l'importante évolution dans le domaine informatique et les progrès réalisés dans les méthodes de calcul de chimie quantique permettent de donner une bonne prédiction et une bonne description des propriétés électroniques d'une entité donnée. Ces circonstances favorisent une utilisation plus courante de ces outils dans différents domaines de la chimie pour la comparaison de résultats expérimentaux et calculés, ainsi qu'une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels.

## 2. LES METHODES DE MODELISATION EN CHIMIE QUANTIQUE

Les propriétés physiques et chimiques des atomes et molécules tirent leurs origines des interactions de nature coulombienne entre électrons et noyaux. Dans les calculs de la structure électronique ou encore dans la description de la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'une molécule, il est essentiel de tenir compte correctement de ces interactions.

L'équation proposée par Schrödinger en 1926, est à la base de la chimie quantique. Cette équation est cependant trop compliquée à résoudre pour des systèmes comportant plus de deux électrons, d'où l'utilisation de méthodes approchées. Dans le domaine de chimie - physique quantique, deux grandes familles de méthodes se dégagent:

les méthodes semi-empiriques et les méthodes ab initio.

**Les méthodes semi-empiriques** : plus rapide que les méthodes ab initio, elles permettent de modéliser les " gros " systèmes moléculaires grâce à deux Approximations. La première consiste à ne prendre en compte que la couche de valence. La seconde consiste à négliger la plupart des intégrales de répulsion électronique à plusieurs centres. Elles utilisent des paramètres ajustés aux résultats expérimentaux ou obtenus par des calculs ab initio. Elles ont tendance à conduire à d'importantes erreurs dans le calcul des énergies totales des molécules. Toutefois, on peut supposer que ces erreurs sont du même ordre de grandeur lors de la comparaison de molécules de structures voisines.

**Les méthodes ab initio** : Elles ne font appel à aucun paramètre ajusté à l'expérience. Les calculs sont généralement plus complexes mais cette complexité ne signifie pas que les résultats soient exacts et non critiquables. En effet, ces méthodes utilisent toutes des approximations. Les calculs ab initio proviennent soit des méthodes d'Hartree Fock (et post

Hartree Fock) soit de celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces deux approches diffèrent dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Contrairement à la méthode d'Hartree Fock, la description du système quantique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité est basée non pas sur la fonction d'onde mais sur la densité électronique  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ . Le principal avantage de la DFT est l'économie du temps de calcul. Une méthode de perturbation Møller et Plesset MP2 (post Hartree Fock) nécessite  $n^5$  ou  $n^6$  intégrales à résoudre ( $n$  étant le nombre d'électron). Alors que les méthodes DFT utilisant une fonctionnelle B-LYP ou B3-LYP permettent une résolution respectivement de  $n^3$  et  $n^4$  intégrales. “

### 3. La théorie de la fonctionnelle de densité

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

On peut diviser la fonctionnelle de l'énergie en ses différents constituants : cinétique, potentielle, de répulsion électrostatique de Coulomb et d'échange - corrélation ( $E_{xc}$ ). Le potentiel d'échange - corrélation décrit le fait que deux électrons essaient d'optimiser l'attraction vis à vis des noyaux tout en minimisant la répulsion pour l'autre électron surtout s'ils sont de même spin. Son expression exacte n'est pas connue et des expressions empiriques sont proposées. La diversité de ces expressions permet de définir trois générations de fonctionnelles [1]:

Les fonctionnelles locales sont des fonctions de la seule densité. On trouve ainsi la fonctionnelle d'échange S (Slater) et de corrélation VWN (Vosko-Wilk-Nusair).

Les fonctionnelles corrigées par le gradient sont des fonctionnelles de la densité d'électron et de son gradient. C'est le cas des fonctionnelles B (Becke) pour l'échange, P86 (Perdew), PW91 (Perdew et Wang), LYP (Lee-Yang-Parr) pour la corrélation.

Les fonctionnelles hybrides contiennent une fonctionnelle d'énergie d'échange DFT ainsi que de l'échange type d'Hartree Fock calculée à partir des orbitales Kohn Sham. Ces

fonctionnelles hybrides sont BHH (Becke half and half) et B3 xxx (mélange avec la fonctionnelle d'échange de Becke) où xxx représente la fonction de corrélation.

La DFT est capable de déterminer avec précision les propriétés moléculaires géométriques, les énergies de liaisons et différents types de spectre pour des molécules aussi complexes que des composés de coordination [2]. De plus, les surfaces d'énergie potentielle des réactions chimiques prédites par les fonctionnelles corrigées par le gradient et/ou les fonctionnelles hybrides sont aussi précises que celles prédites par les niveaux de théories ab initio les plus sophistiqués [1].

Le choix de la base d'orbitales est aussi un critère très important pour une bonne estimation des données, bien qu'il soit moins important pour la DFT que pour les autres méthodes ab initio, en particulier post Hartree Fock, la base représente la description des orbitales atomiques. Les fonctions d'onde peuvent avoir une forme mathématique du type des orbitales de Slater  $P(r) e^{(-kr)}$  (STO – Slater type orbital) ou gaussienne  $P(r) e^{(-kr^2)}$  (GTO-Gaussian type orbital). Les premières conduisent à des intégrales biélectroniques difficiles à calculer et sont souvent remplacées par une combinaison linéaire de plusieurs fonctions gaussiennes. Une autre amélioration consiste en l'utilisation de bases à valence découplée décrivant différemment les orbitales de cœur et les orbitales de valence.

Par exemple,

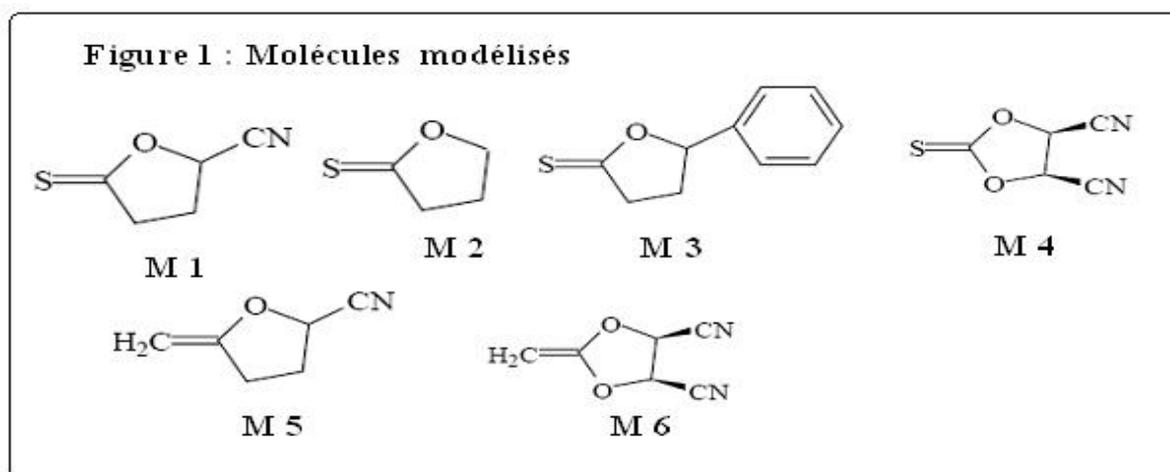
**La base 6-31 G\***: décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe). L'astérisque signifie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

**La base 3-21G** : base telles que chaque orbitale atomique interne est représentée par une gaussienne contractée qui est elle-même une combinaison linéaire de 3 gaussiennes primitives. Alors que chaque orbitale de valence est représentée par deux fonctions gaussiennes contractées l'une est combinaison linéaire de 2 primitives et l'autre 1 gaussienne simple.

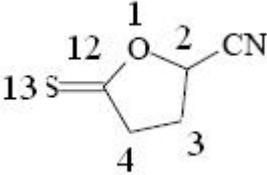
**La base 6-311G** : représente une base du type triple zêta. Dans cette base l'orbitale interne est représentée par une seule STO combinaison linéaire de 6 GTO et les orbitales de valences sont représentées par 3 STO.

#### 4. Optimisation des monomères en utilisant les bases 3-21G, 6-31G\* et 6-311G

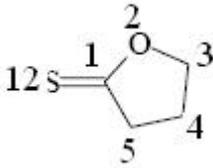
A l'aide du logiciel Gaussian (03) et afin d'étudier les différents monomères : 5-thioxotetrahydrofuran-2-carbonitrile, tetrahydrofuran-2-thione, 5-phenyl tetrahydrofuran-2-thione et 5-thioxo-1,4-dioxolane-4,5-dicarbonitrile désignés comme suit: M1, M2, M3, M4. Quelques alcènes ont été aussi modélisés comme M5 (5-méthylènetetrahydrofuran-2-carbonitrile) et M6 (acétal de cétène) (5-méthylène-1,4-dioxolane-2,3-dicarbonitrile) (figure 1), nous nous sommes basés sur la méthode DFT pour une minimisation de l'énergie en utilisant les trois bases suivantes : 3-21G, 6-31G\* et 6-311G



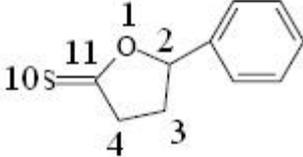
**Tableau 1:** paramètres géométriques relatifs au monomère M 1

MONOMERE 1						
	<b>O1-C2</b>	<b>C2- C3</b>	<b>C3-C4</b>	<b>C4-C12</b>	<b>C12-S13</b>	<b>O1-C12</b>
<b>Distances (Å)</b>						
<b>3-21 G</b>	1.503	1.551	1.547	1.518	1.668	1.382
<b>6-31 G (d)</b>	1.449	1.543	1.534	1.517	1.628	1.360
<b>6-311 G</b>	1.495	1.546	1.541	1.511	1.662	1.384
<b>Valeurs expérimentales</b>	1.423	1.536	1.536	1.536	1.611	1.423
<b>Angles Plans (°)</b>	<b>O1-C2-C3</b>	<b>C2-C3-C4</b>	<b>C3-C4-C12</b>	<b>C4-C12-S13</b>	<b>S13-C12-O1</b>	<b>C12-O1-C2</b>
<b>3-21 G</b>	104.12	101.76	103.69	128.19	122.02	109.73
<b>6-31 G (d)</b>	104.92	101.52	103.60	128.95	121.98	111.36
<b>6-311 G</b>	103.72	102.64	104.40	129.42	121.61	110.92
<b>Valeurs expérimentales</b>	111.8	108.00	108.00	106.10	120.00	111.50
<b>Angles dièdres (°)</b>	<b>O1-C2-C3-C4</b>	<b>C2-C3-C4-C12</b>	<b>C3-C4-C12-S13</b>	<b>C4-C12-S13-O1</b>	<b>S13-C12-O1-C2</b>	<b>C12-O1-C2-C3</b>
<b>3-21 G</b>	-31.35	30.78	160.56	19.73	179.66	20.74
<b>6-31 G (d)</b>	-29.40	28.51	161.61	-18.55	179.82	19.56
<b>6-311 G</b>	-29.05	28.74	162.33	-18.10	179.51	19.38

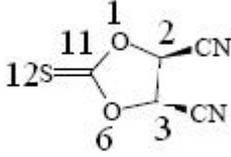
**Tableau 2:** paramètres géométriques relatifs au monomère M 2

MONOMERE 2					
	<b>C1-O2</b>	<b>O2- C3</b>	<b>C3-C4</b>	<b>C4-C5</b>	<b>C1-S12</b>
<b>Distances (Å)</b>					
<b>3-21 G</b>	1.367	1.503	1.543	1.550	1.676
<b>6-31 G (d)</b>	1.433	1.452	1.531	1.535	1.636
<b>6-311 G</b>	1.368	1.494	1.533	1.543	1.670
<b>Valeurs expérimentales</b>	1.423	1.423	1.536	1.536	1.611
<b>Angles Plans (°)</b>	<b>C1-O2-C3</b>	<b>O2-C3-C4</b>	<b>C4-C5-C1</b>	<b>C5-C1-S12</b>	<b>S12-C1-O2</b>
<b>3-21 G</b>	110.26	104.39	103.63	127.21	122.82
<b>6-31 G (d)</b>	111.41	105.02	103.44	128.14	122.66
<b>6-311 G</b>	111.14	104.08	104.24	128.53	122.38
<b>Valeurs expérimentales</b>	111.50	111.80	106.10	106.10	120.00
<b>Angles Dihèdres (°)</b>	<b>C1-O2-C3-C4</b>	<b>O2-C3-C4-C5</b>	<b>C3-C4-C5-C1</b>	<b>C4-C5-C1-S12</b>	<b>S12-C1-O2-C3</b>
<b>3-21 G</b>	19.43	-29.48	28.96	162.30	178.70
<b>6-31 G (d)</b>	20.15	-29.41	28.06	162.98	177.93
<b>6-311 G</b>	19.02	-28.17	27.68	163.79	177.98

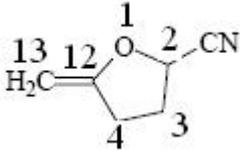
**Tableau 3:** paramètres géométriques relatifs au monomère M3

MONOMERE 3						
	<b>O1-C2</b>	<b>C2- C3</b>	<b>C3-C4</b>	<b>C4-C10</b>	<b>C10-O1</b>	<b>C10-S11</b>
<b>Distances (Å)</b>						
<b>3-21 G</b>	1.506	1.551	1.547	1.517	1.374	1.674
<b>6-31 G (d)</b>	1.464	1.539	1.532	1.518	1.344	1.636
<b>6-311 G</b>	1.459	1.525	1.505	1.529	1.461	1.619
<b>Valeurs expérimentales</b>	1.423	1.523	1.536	1.536	1.423	1.611
<b>Angles Plans(°)</b>	<b>O1-C2-C3</b>	<b>C2-C3-C4</b>	<b>C3-C4-C10</b>	<b>C4-C10-S11</b>	<b>S11-C10-O1</b>	<b>C10-O1-C2</b>
<b>3-21 G</b>	103.39	102.30	103.53	127.78	122.44	110.43
<b>6-31 G (d)</b>	103.59	102.06	103.11	128.17	122.61	111.78
<b>6-311 G</b>	102.74	103.25	103.94	128.51	122.34	111.47
<b>Valeurs expérimentales</b>	111.80	108.00	106.10	106.10	120.00	111.50
<b>Angles dièdres (°)</b>	<b>O1-C2-C3-C4</b>	<b>C2-C3-C4-C10</b>	<b>C3-C4-C10-S11</b>	<b>C4-C10-S11-O1</b>	<b>S11-C10-O1-C2</b>	<b>C10-O1-C2-C3</b>
<b>3-21 G</b>	-30.80	30.45	161.57	178.87	178.41	20.36
<b>6-31 G (d)</b>	30.45	-29.42	-162.18	-179.33	-177.85	-20.88
<b>6-311 G</b>	29.40	-29.03	-162.78	-179.33	-178.01	-19.92

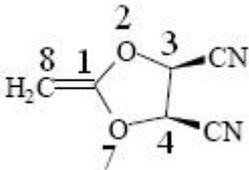
**Tableau 4:** paramètres géométriques relatif au monomère M 4

MONOMERE 4						
<b>Distances (Å)</b>	<b>O1-C2</b>	<b>C2- C3</b>	<b>C3-O6</b>	<b>O6-C11</b>	<b>C11-S12</b>	<b>C11-C1</b>
3-21 G	1.487	1.580	1.487	1.383	1.660	1.383
6-31 G (d)	1.436	1.556	1.434	1.363	1.618	1.375
6-311 G	1.485	1.558	1.482	1.394	1.644	1.390
<b>Valeurs expérimentales</b>	1.423	1.523	1.423	1.423	1.611	1.361
<b>Angles Plans (°)</b>	<b>O1-C2-C3</b>	<b>C2-C3-O6</b>	<b>C3-O6-C11</b>	<b>O6-C11-S12</b>	<b>S12-C11-O1</b>	<b>C11-O1-C2</b>
3-21 G	103.54	103.54	111.05	124.64	124.64	111.05
6-31 G (d)	102.17	101.20	110.15	124.92	125.23	107.75
6-311 G	102.07	101.05	110.08	125.30	125.78	109.47
<b>Valeurs expérimentales</b>	111.80	109.20	111.50	120.00	120.00	111.50
<b>Angles Dihèdres (°)</b>	<b>O1-C2-C3-O6</b>	<b>C2-C3-O6-C11</b>	<b>C3-O6-C11-O1</b>	<b>C3-O6-C11-S12</b>	<b>S12-C11-O1-C2</b>	<b>C11-O1-C2-C3</b>
3-21 G	00.00	-2.00	3.40	-178.00	178.00	2.00
6-31 G (d)	25.68	-22.04	9.58	-171.18	-170.20	-26.12
6-311 G	27.88	-24.13	10.12	-170.86	-169.25	-24.08

**Tableau 5 :** paramètres géométriques relatifs au monomère M 5

MONOMERE 5						
	O1-C2	C2- C3	C3-C4	C4-C12	C12-C13	C12-O1
<b>Distances (Å)</b>						
<b>3-21 G</b>	1.477	1.551	1.550	1.520	1.330	1.420
<b>6-31 G (d)</b>	1.430	1.543	1.536	1.512	1.330	1.390
<b>6-311 G</b>	1.472	1.550	1.543	1.512	1.328	1.420
<b>Valeurs expérimentales</b>	1.423	1.536	1.536	1.536	1.536	1.428
<b>Angles Plans (°)</b>	<b>O1-C2-C3</b>	<b>C2-C3-C4</b>	<b>C4-C12-C13</b>	<b>C4-C12-C1</b>	<b>O1-C2-C10</b>	<b>C12-O1-C2</b>
<b>3-21 G</b>	104.75	101.40	129.04	109.55	109.27	108.53
<b>6-31 G (d)</b>	105.28	101.26	129.67	109.32	110.30	110.07
<b>6-311 G</b>	104.36	102.41	130.79	108.90	109.84	109.63
<b>Valeurs expérimentales</b>	111.80	108.00	111.10	106.10	111.80	111.50
<b>Angles Dihèdres (°)</b>	<b>O1-C2-C3-C4</b>	<b>C2-C3-C4-C12</b>	<b>C3-C4-C12-C13</b>	<b>C3-C4-C12-O1</b>	<b>O1-C2-C10-N11</b>	<b>C12-O1-C2-C3</b>
<b>3-21 G</b>	34.78	-33.10	-158.78	20.82	-26.33	-23.13
<b>6-31 G (d)</b>	32.67	-31.16	-159.00	20.29	-140.33	-21.48
<b>6-311 G</b>	32.35	-31.20	-160.24	19.48	-70.19	-21.45

**Tableau 6 :** paramètres géométriques relatifs au monomère M 6

MONOMERE 6					
	<b>C1-O2</b>	<b>O2- C3</b>	<b>C3-C4</b>	<b>C4-O7</b>	<b>C1-C8</b>
<b>Distances (Å)</b>					
<b>3-21 G</b>	1.414	1.470	1.564	1.475	1.321
<b>6-31 G (d)</b>	1.375	1.424	1.560	1.422	1.325
<b>6-311 G</b>	1.408	1.470	1.560	1.470	1.320
<b>Valeurs expérimentales</b>	1.423	1.423	1.523	1.423	1.523
<b>Angles Plans (°)</b>	<b>C1-O2-C3</b>	<b>O2-C3-C4</b>	<b>C3-C4-O7</b>	<b>C4-O7-C1</b>	<b>O7-C1-C8</b>
<b>3-21 G</b>	107.25	101.22	102.08	107.60	125.21
<b>6-31 G (d)</b>	107.75	102.06	100.83	108.27	124.73
<b>6-311 G</b>	107.75	102.10	100.87	108.22	125.16
<b>Valeurs expérimentales</b>	111.50	111.80	109.2	111.50	111.80
<b>Angles Dihèdres (°)</b>	<b>C1-O2-C3-C4</b>	<b>O2-C3-C4-O7</b>	<b>C3-C4-O7-C1</b>	<b>C4-O7-C1-C8</b>	<b>C1-O2-C3-C11</b>
<b>3-21 G</b>	30.27	-33.32	25.33	171.32	-89.54
<b>6-31 G (d)</b>	-26.12	32.28	-27.57	-167.90	-150.27
<b>6-311 G</b>	-27.33	33.52	-28.95	-167.65	-151.77

## 5-Interprétation comparative

La comparaison des valeurs des distances et des angles calculés avec les trois bases et pour toute la série des monomères, avec les valeurs expérimentales disponibles, ne nous permet pas de faire une corrélation. Par contre si on se limite à la région concernée par l'addition radicalaire dans chaque monomère. On peut dire que pour les monomères M1, M2, M3 et M4, la liaison carbone-soufre à caractère double se trouve surestimée avec les trois bases utilisées par rapport à la valeur expérimentale tirée du HANDBOOK [3]. Seulement la déviation par rapport à la valeur expérimentale trouvée avec la base 6-31G(d) qui est de 1.10% se trouve inférieure à celles obtenues respectivement avec 3-21G et 6-311G (3.54% et 3.17%). Une situation analogue est observée pour la distance carbone-oxygène, une surestimation assez prononcée trouvée respectivement avec 3-21G et 6-311G (5.69% et 5.06%). La base 6-31G(d) donne le meilleur résultat avec la plus faible déviation de 1.83%.

Pour les deux monomères M5 et M6, la région qui nécessite pour nous une attention particulière, se trouve la liaison carbone-carbone double. Aussi bien pour cette liaison que pour les autres liaisons, nos résultats obtenus en utilisant les trois bases, montrent une surestimation des valeurs calculées par rapport aux valeurs expérimentales disponibles. La comparaison de ces valeurs entre elles, ne nous permet pas de tirer une conclusion, à cause de la similitude des résultats obtenus avec les trois bases utilisées. Par contre si on regarde la liaison carbone-oxygène, où se fait la fragmentation. Celle-ci montre un effet considérable de la base utilisée sur les valeurs. A savoir une déviation de 0.07% obtenue avec 6-31G(d), encore plus faible que 3.3% valeur trouvée avec 3-21G et 6-311G.

Pour les valeurs des angles, particulièrement du cycle des monomères. La situation diffère, les valeurs calculées se trouvent sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales disponibles et restent inférieures à 5%.

## 6 - Conclusion

La comparaison entre grandeurs calculées et valeurs expérimentales nous permet de conclure que la base 6-31G\* donne pour ce type de molécules, le meilleur accord avec les données expérimentales.

Ceci nous amène à utiliser dans le reste du travail de ce mémoire, au moyen du logiciel GAUSSIAN03, la méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G\*

## **7. Références :**

[1]- Hu C., Chong D. P., "Encyclopedia of computational chemistry", (Von Ragué Schleyer P. Ed.), John Wiley and sons, 664, **1998**

[2]- Chermette H., Coord. Chem. Rev., 178-180, 699, **1998**

[3]- DAVID R. LIDE., "Handbook of chemistry and physics", January, **2001**.

**CHAPITRE II**

**ETUDE DES ETAPES**

**D'ADDITION ET DE**

**FRAGMENTATION PAR**

**MODELISATION**

## 1. introduction

Les processus d'addition-fragmentation ont d'abord été étudiés en chimie organique avant d'être mis en œuvre en polymérisation radicalaire. Une réaction d'addition-fragmentation peut intervenir chaque fois qu'un radical (micro- ou macromoléculaire) réagit avec une molécule comportant à la fois un site d'addition (i.e. une double liaison C=C dans la plupart des cas) et une liaison dont la disposition par rapport à un centre radicalaire rendra la coupure homolytique facile. Suite à l'étape d'addition du radical, le radical adduit subit une fragmentation de cette liaison fragile (e.g. par  $\beta$ -scission ou par substitution homolytique intramoléculaire) créant ainsi un nouveau radical qui entre à son tour dans le cycle de polymérisation. Un tel processus peut entraîner la formation d'un groupe fonctionnel à l'extrémité d'une chaîne polymère ou dans le squelette du polymère

Cette partie a consisté en l'étude des étapes d'addition et de fragmentation par modélisation. La modélisation c'est l'utilisation des méthodes théoriques pour l'obtention des modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires et permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire permet par exemple de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée.

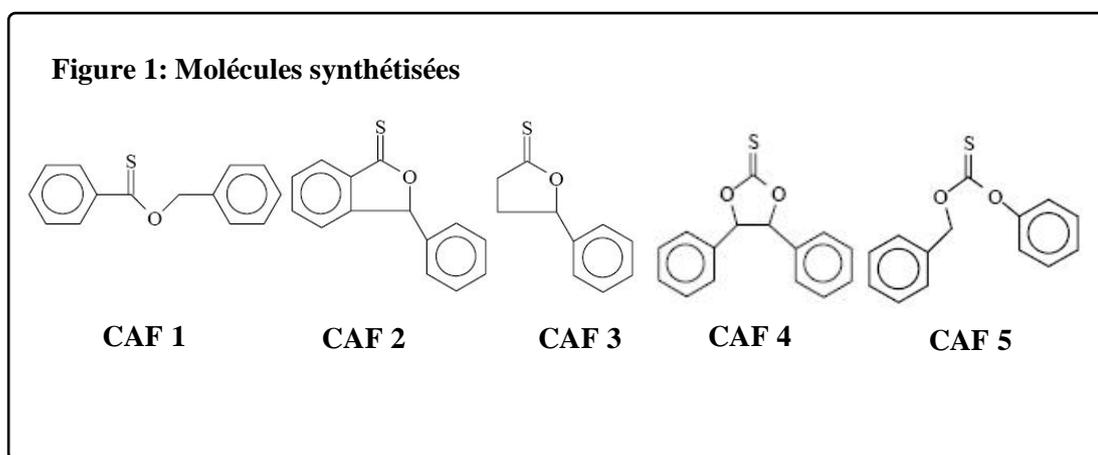
L'addition et la fragmentation sont les deux étapes qui conduisent à l'incorporation et l'ouverture du cycle pour les monomères. La modélisation est utilisée pour mieux comprendre ces deux étapes

La modélisation peut nous fournir des informations importantes sur le mécanisme réactionnel pour essayer de comprendre les différences de comportement entre les composés thiocarbonyles

Donc Nous Somme intéressées à l'étude de monomère d'addition fragmentation dont le site d'addition de type thiocarbonyle.

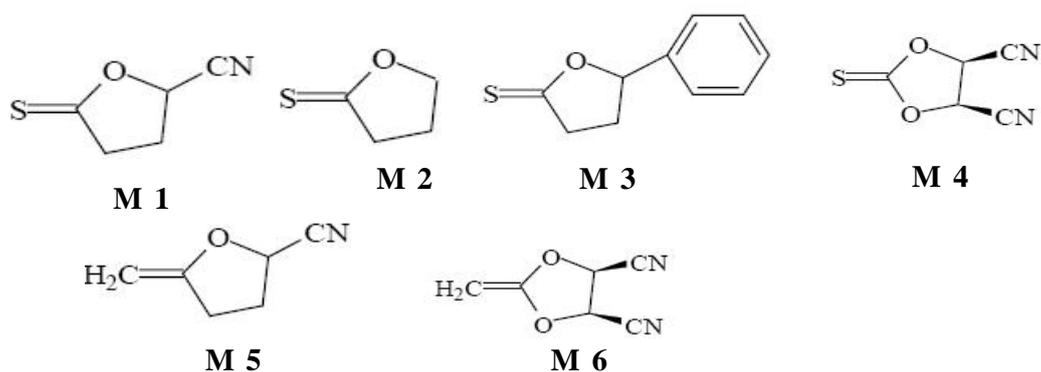
La fonction thiocarbonyle est fortement polarisable et présente une plus faible polarité par rapport à son homologue oxygéné. Une addition radicalaire peut alors se produire sur cette fonction et cette propriété est couramment utilisée en chimie organique radicalaire.

Plusieurs molécules et radicaux thionoesters et thionocarbonate proches de ceux synthétisés par le docteur Michel AROTARENA au laboratoire d'étude des matériaux plastique et biomatériaux de l'université Claude Bernard de Lyon ont été modélisés. Parmi les molécules synthétisées : benzyl thionobenzoate, 3-phényl-1,3-dihydrobenzofuran-1-thione,  $\alpha$ -phényl butyrothiolactone, 1,2-diphényl-1,2-éthanepyrothionocarbonate et O-benzyl O-phényl thiocarbonate, désignés comme suit : (CAF1, CAF2, CAF3, CAF4, CAF5) [1].



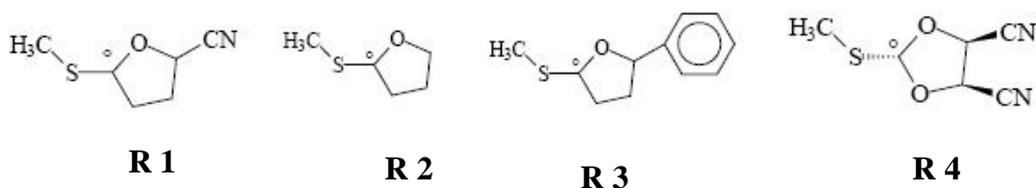
Pour réduire le temps de calcul en conservant une structure similaire à celle des molécules de synthèse, le groupement phényle est remplacé par un groupement nitrile.

**Figure 2 : Molécules modélisés**



Les monomères thionoesters M 1, M 2 et M 3 sont de la même famille que le composé d'addition fragmentation CAF 3 (â- phenyl butyrothiolactone), tandis que M4 est un thionocarbonate de la famille de CAF 4 (1,2-diphényl-1,2-éthanepyrothionocarbonate). Quelques alcènes ont été aussi modélisés comme M5 (éther d'énol) et M6 (acétal de cétène)

**Figure 3 : Radicaux adduits modélisés**

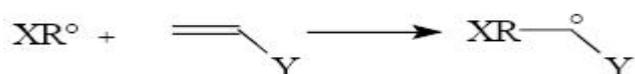


Nous avons utilisé la théorie des orbitales frontières pour avoir une estimation qualitative de la réactivité de ces composés thiocarbonyle.

## 2-La théorie des orbitales frontières (OF)

La théorie des orbitales moléculaires (OM) permet d'analyser la réactivité des espèces radicalaires et non radicalaires en termes d'interactions des orbitales moléculaires des réactifs. Le concept d'orbitales frontières simplifie le problème en ne considérant que les interactions les plus importantes [2]. Cette méthode est adaptée à l'interprétation et à la prédiction des vitesses relatives d'addition d'un radical [3].

Considérons le cas de l'étape d'addition d'un radical X-R° sur un alcène

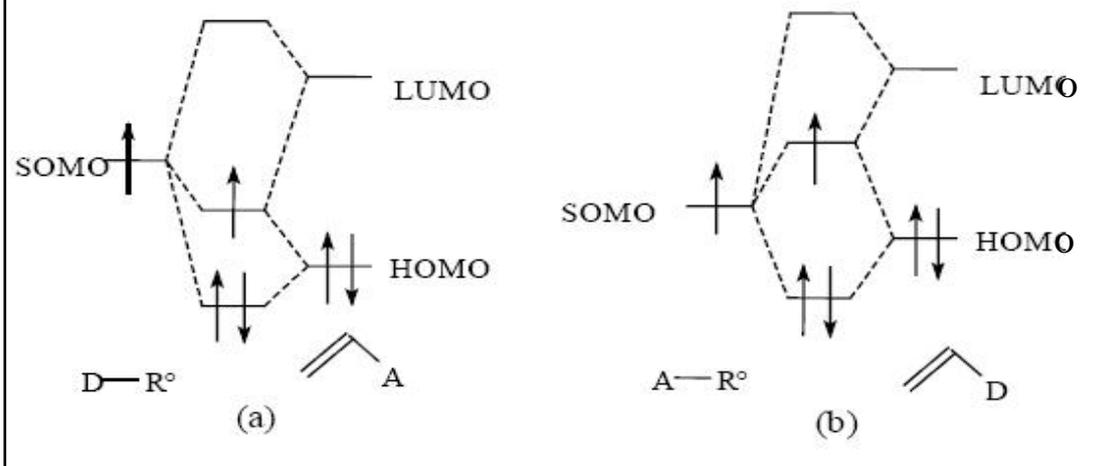


Dans le réactif radicalaire X-R°, la HOMO (orbitale moléculaire de plus haute énergie) est occupée par un seul électron non apparié et de ce fait reçoit le nom anglais de SOMO (single occupied molecular orbital). L'énergie de la SOMO dépend évidemment de la structure générale du radical, et plus particulièrement de la présence de groupement donneur (D) ou accepteur (A). D'une manière générale, l'énergie de la SOMO est d'autant plus haute que le groupement X présente un caractère donneur.

Le même schéma se retrouve au niveau de l'espèce non radicalaire. Les deux orbitales moléculaires à prendre en compte sont d'une part la HOMO (puisque cette fois ci elle est occupée par 2 électrons appariés) et d'autre part l'orbitale inoccupée de plus basse énergie, la LUMO. Ces deux orbitales sont d'autant plus hautes que le groupement Y est donneur.

Lors de la modélisation, les monomères sont représentés sous une forme restreinte. Chaque orbitale, soit porte deux électrons, soit elle est vide. Les radicaux sont calculés sous une forme non restreinte, utilisant des spin orbitales. Ces fonctions sont les produits des fonctions spatiales et de spin. Chaque spin orbitale porte au maximum un électron. Ainsi, chaque orbitale de la représentation restreinte est équivalente à deux spin orbitales ( $\hat{a}$  et  $\hat{a}$ ,  $\hat{a}$  étant la plus basse en énergie). Un radical possède une  $\hat{a}$ SOMO occupée et une  $\hat{a}$ SOMO vide.

**Figure 4 : interaction entre les orbitales frontières**



Plusieurs types d'interaction peuvent se produire entre les orbitales des deux réactifs. Ainsi lors de l'addition radicalaire deux possibilités sont offertes :

- (a) Une interaction entre la SOMO (qui porte un électron) et la LUMO. Elle est stabilisante (cas (a) de la Figure 4) car toutes les interactions entre orbitales vides et pleines sont stabilisantes. Les orbitales ainsi formées (situées entre les deux réactifs dans la figure 4) présentent des énergies supérieures pour la LUMO et inférieures pour la HOMO aux deux orbitales qui l'ont générées. Le radical a un caractère nucléophile

(b) Une interaction entre la SOMO et la HOMO. Elle fait intervenir trois électrons. Le radical a un caractère électrophile (cas (b) de la Figure 4) [4]. Il faut alors décomposer la HOMO en deux spin orbitales de même niveau. Les interactions entre deux spin orbitales pleines sont déstabilisantes tandis que celles entre une spinorbitale pleine et une vide sont stabilisantes. Le bilan global est en général légèrement stabilisant. L'effet stabilisant augmente quand la SOMO et la HOMO sont proches

D'une manière générale, plus les orbitales des réactifs sont proches, plus forte sera l'interaction entre ces orbitales. L'interaction dominante et la vitesse de réaction dépendent des énergies relatives de ces orbitales [5]. Les effets stériques (et de solvants) ne sont pas considérés par cette méthode [6].

## 2.1. Approximation des orbitales frontières

Le but de cette approximation est de sélectionner, parmi toutes les interactions possibles, celles qui devraient être les plus importantes.

L'amplitude des interactions à deux électrons est proportionnelle au terme  $S^2/\Delta E$  où  $S$  est le recouvrement entre les orbitales et  $\Delta E$  leur différence d'énergie. Il est difficile de donner une règle générale qui permet de savoir à priori quelles sont les orbitales qui se recouvrent le plus. Le terme de recouvrement devra donc être étudié cas par cas. Le terme  $\Delta E$  est quant à lui plus facile à analyser : plus les orbitales qui interagissent sont proches en énergie ( $\Delta E$  petit), plus la stabilisation est grande [7,8]. Il en résulte que les interactions à considérer en priorité sont celles qui se développent entre la plus Haute orbitale Occupée (HO ou HOMO) de A et la plus basse vacante (BV ou LUMO) de B, et réciproquement (HOMO (B) / LUMO (A)).

K. Fukui (prix Nobel 1981) a introduit, en 1952, une approximation hardie :

Etant donnée que les orbitales sont proches, plus leur interaction est forte, on ne considèrera que les interactions correspondant aux deux paires d'OM occupées-vacantes les plus proches, et on négligera tout le reste.

Plus le couple HOMO-LUMO sera proche en énergie, plus l'interaction sera favorable.

## 2.1. a. Limites de validité de l'approximation des OF

### Peut-on toujours négliger les autres orbitales ?

On vient de voir que la théorie proposée par Fukui ne prend en compte que les interactions dites attractives par exemple entre une LUMO et une HOMO. Il est évident que la réactivité chimique ne se réduit pas simplement à ce type d'interaction. On doit également considérer des termes répulsifs qui vont intervenir entre les OM occupées.

### Peut-on décrire ainsi le profil énergétique d'une réaction ?

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

### 3. Application qualitative de la théorie des OMF

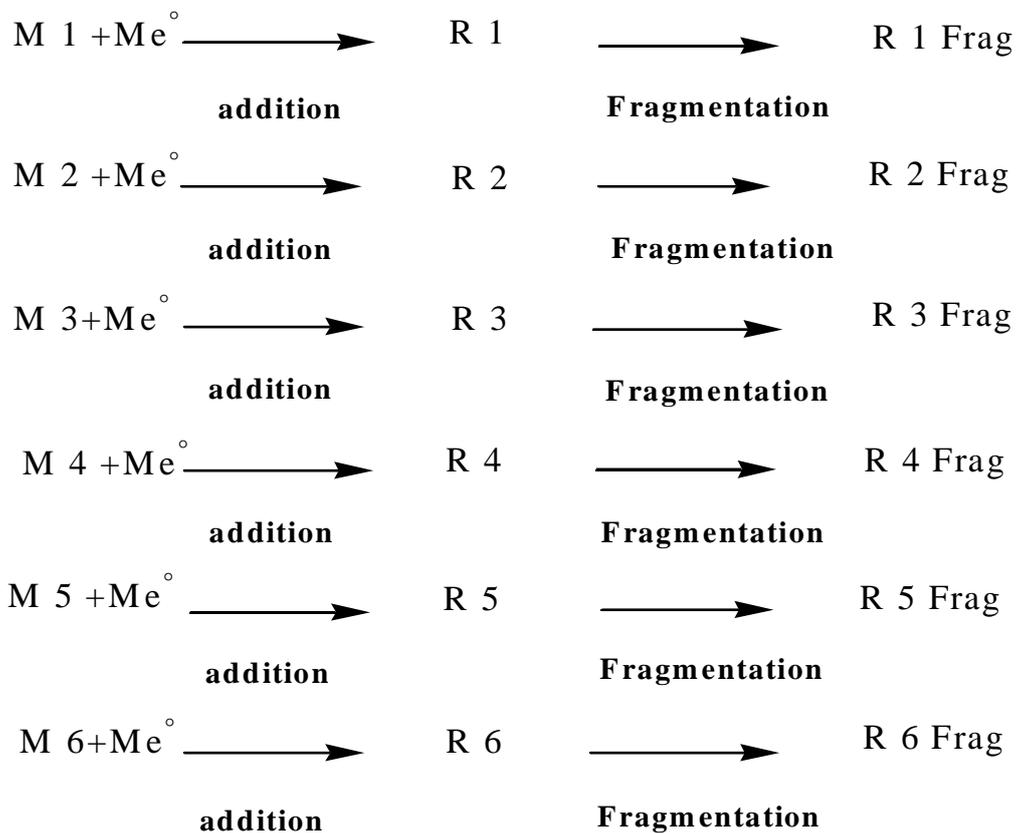
Le radical méthyle est très souvent modélisé dans la littérature. Il présente un potentiel d'ionisation (PI) élevé et une affinité électronique (AE) faible. Souvent décrit comme nucléophile, il possède un comportement non polaire et souvent de référence. L'addition d'un radical méthyle  $\text{CH}_3^\bullet$  entraîne une augmentation de la vitesse de la réaction (puisque  $\text{CH}_3^\bullet$  a un effet donneur), c'est le radical adduit du méthyle que nous utilisons ensuite pour l'étude de la fragmentation.

Nous supposons que l'attaque du radical méthyle s'effectue sur le site insaturé C=S et que la fragmentation se produit au niveau de la liaison C-O.

#### 3.1 Les facteurs favorisant la fragmentation

- ∅ Tension de cycle: On a choisi de petites molécules cycliques puisqu'il y a une contrainte de torsion et une tension angulaire. Ces molécules ne peuvent se libérer de ces contraintes que par rupture de liaison. Donc en conséquence les petits cycles sont très réactifs et les liaisons carbone-carbone sont facilement rompues.
- ∅ La flexibilité de cycle: explique sa grande facilité d'ouverture (par exemple cyclopentane)
- ∅ L'utilisation du monomère d'addition fragmentation permet d'insertion des hétéroatomes au sein du squelette pouvant les rendre plus facilement dégradables qu'un squelette carboné.
- ∅ La fragmentation est toujours favorisée par la présence des substituants (Ph, CN, Cl) qui peuvent stabiliser le radical formé.

Après ces observations, nous nous proposons d'étudier la réactivité chimique des réactions d'addition – fragmentation. Il s'agit d'addition du radical méthyle sur les monomères M 1, M 2, M 3, M 4, M 5 et M 6, puis une fragmentation des radicaux adduits.



Il s'agit de repérer présente le couple HOMO-LUMO ( $\text{HOMO}_{\text{M}^-}$  à  $\text{SOMO}_{\text{Me}}$  ou à  $\text{SOMO}_{\text{Me}} - \text{LUMO}_{\text{M}}$ ) de plus petite différence d'énergie, afin de déterminer quel sera le donneur d'électrons, nucléophile intervenant par sa HOMO, et l'accepteur d'électrons, électrophile intervenant par sa LUMO, au cours de la réaction. Plus généralement un réactif nucléophile est caractérisé par une HOMO haute en énergie et un réactif électrophile est caractérisé par une LUMO basse en énergie [9].

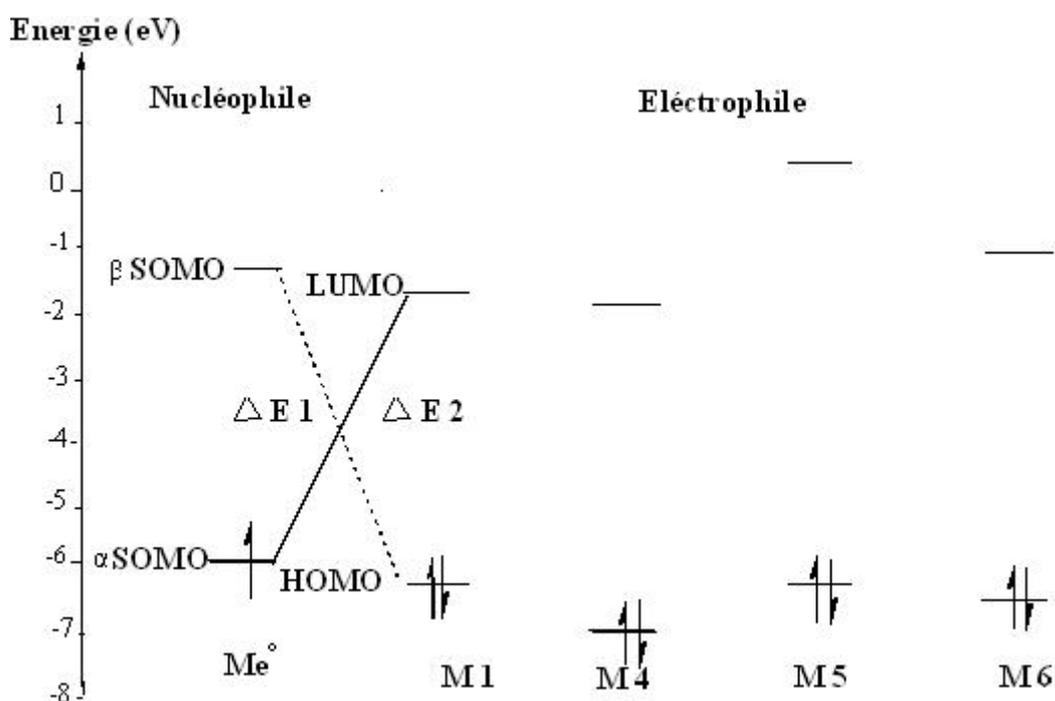
Nous avons effectué une étude qualitative des orbitales frontières de la géométrie du monomère et du méthyle par la méthode DFT au niveau B3LYP/ 6-31G\*. Nous avons regroupé dans le tableau T1 les énergies et les interactions :  $\Delta E_1$  et  $\Delta E_2$  qui correspondent respectivement à celles de à  $\text{SOMO}(\text{Me}) - \text{HOMO}(\text{M})$  et  $\text{LUMO}(\text{M}) - \text{à} \text{SOMO}(\text{Me})$ . Le diagramme de corrélation des réactions d'addition radicalaire est illustré dans la figure 5. Il est à noter que, plus la différence entre les énergies des OM des réactifs est faible, plus la réaction sera facile.

**Tableau 1** : Energies des orbitales moléculaires frontières en (eV) des monomères et du méthyle et écarts énergétiques  $\Delta E_1$  ( $\text{HOMO}_{\text{M}^-}$  à  $\text{SOMO}_{\text{Me}}$ ) et  $\Delta E_2$  (à  $\text{SOMO}_{\text{Me}} - \text{LUMO}_{\text{M}}$ ) au niveau B3LYP/ 6-31G\*.

	$E_{\text{HOMO}} / E_{\text{à SOMO}}$	$E_{\text{LUMO}} / E_{\text{à SOMO}}$	$\Delta E_1$	$\Delta E_2$
<b>Méthyle</b>	-6.095	-1.278		
<b>M1</b>	-6.367	-1.768	5.089	4.327
<b>M2</b>	-5.850	-1.197	4.572	4.898
<b>M3</b>	-5.850	-1.224	4.572	4.871
<b>M4</b>	-7.075	-1.986	5.797	4.109
<b>M5</b>	-6.313	-0.217	5.035	5.878
<b>M6</b>	-6.775	-0.915	5.497	5.180

Les valeurs calculées dans le tableau 1, nous permettent de conclure que dans le cas des trois monomères M1, M2, M3 l'interaction la plus importante se produira entre l'orbitale moléculaire la plus basse vacante LUMO du monomère et l'orbitale moléculaire occupée par un seul électron à SOMO du méthyle ceci est dû à l'écart énergétique  $\Delta E_2$  plus faible que  $\Delta E_1$ . Donc les monomères jouent le rôle de l'électrophile (accepteur d'électron) alors que le méthyle joue le rôle de nucléophile (donneur d'électron).

Dans le reste des monomères M2, M3, M5 la situation inverse est observée.



**Figure 5** : Interactions des orbitales moléculaires frontières dans la réaction d'addition du radical méthyle sur les monomères

## 4. Réactivité des monomères

### 4.1. Utilisation de l'affinité électronique

De nombreuses publications montrent une relation entre l'affinité électronique de l'alcène et l'énergie d'activation ou la constante de vitesse. Ainsi lorsque l'affinité électronique augmente, la vitesse d'addition fait de même. Le théorème de Koopmans permet d'avoir une estimation de l'affinité électronique  $AE = -E_{LUMO}$

MONOMERES	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6
AE (eV)	1.768	1.197	1.224	1.986	-0.217	0.915

Selon les affinités électroniques des monomères montrés dans le tableau

Ci-dessus nous avons conclu que le monomère M4 est le plus réactif vis-à-vis du radical méthyle et dans une moindre mesure dans les composés M1, M3 et M2. Mais pour les alcènes nous avons trouvé que le composé M6 possède une grande valeur d'affinité électronique par rapport à M5 donc la réactivité du radical méthyle sera plus importante sur ce composé.

Les composés vis-à-vis du radical méthyle sont classés par réactivité décroissante :

$M 4 > M 1 > M 3 > M 2$ , et pour les alcènes nous avons  $M 6 > M 5$

## 5. Approches théoriques de la réactivité chimique

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

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

Nous avons présenté les théories les plus utilisées pour l'étude de la réactivité chimique, à savoir:

- ∅ La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO), que nous avons déjà abordé.
- ∅ Les concepts chimiques et les indices de réactivité dérivant de la DFT
- ∅ La théorie de l'état de transition (TST)

Dans notre travail :

- ∅ Les optimisations des géométries d'équilibre ont été effectuées avec le programme GAUSSIAN 03.
- ∅ Les géométries d'équilibres optimisés ont été visualisées à l'aide du programme GAUSS VIEW.
- ∅ L'analyse des charges naturelle NPA (Natural Population Atomic) a été effectuée par la méthode NBO ( Natural Bond Orbital)
- ∅ La localisation d'état de transition a été confirmée par l'existence d'une et une seule fréquence imaginaire. La visualisation de géométrie d'état de transition et l'animation de vibration correspondant à fréquence imaginaire a été faite avec le programme GaussView.
- ∅ L'option IRC ( Intrinsic Réaction Coordinat) a été utilisée dans le but de vérifier l'unicité de l'état de transition déterminé et de tracer le chemin réactionnel.

## 5.1. Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT :

### 5.1. a. Concepts chimique globaux dérivant de la DFT:

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est beaucoup développée ces dernières années. Dans cette approche l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle d'une densité électronique tridimensionnelle. L'application du principe variationnel donne les équations appelées équations de Kohn-Sham qui sont similaires aux équations de Hartree-Fock.

En principe, il suffit de remplacer la contribution d'échange de l'opérateur de Fock par un potentiel d'échange et de corrélation qui correspond à la dérivation de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité.

Le point crucial en DFT est que l'énergie d'échange et de corrélation n'est pas connue de façon exacte. Néanmoins les formules approchées pour cette énergie donnent des résultats qui sont comparables ou meilleurs que ceux donnés par MP2 à un moindre coût de ressource informatique. Les premières approximations de la DFT sont similaires à celles appliquées aux méthodes HF. L'équation de Schrödinger non dépendante du temps et non relativiste. A partir de l'approximation de Born-Oppenheimer le formalisme et les approximations divergent.

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques comme le potentiel chimique électronique, l'électronégativité, la dureté, la mollesse, l'électrophilicité ...etc.

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

$$E = E[\tilde{n}] \quad (1)$$

Pour obtenir la densité optimale, on minimise l'énergie E en tenant compte de la contrainte suivante :

$$\int \tilde{n}(r) d\tau = N \quad (2)$$

En se basant sur la méthode de variation, cette contrainte est introduite via la méthode du multiplicateur de Lagrange conduisant à la condition variationnelle suivante.

$$\delta [ E - \mu \tilde{n} ] = 0 \quad (3)$$

Où  $\mu$  est le multiplicateur de Lagrange :

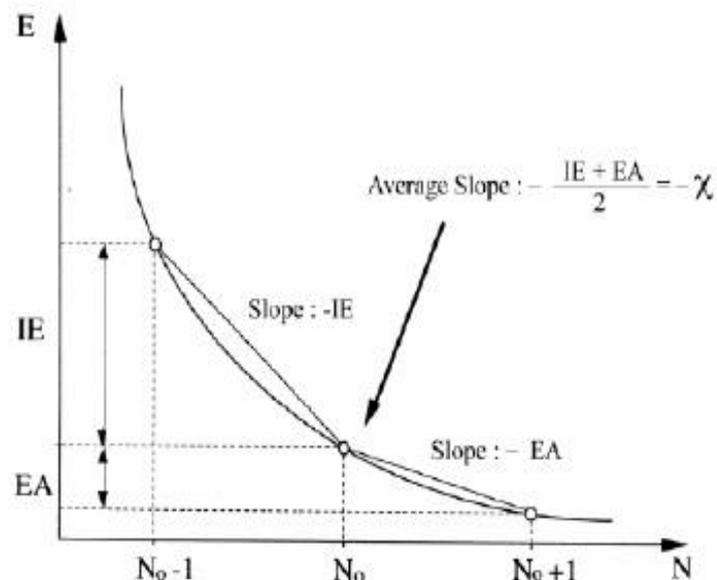
$$v(r) + \frac{\partial F_{HK}}{\partial \tilde{n}} = \mu \quad (4)$$

$v(r)$  est le potentiel externe (i.e. du au noyau) et  $F_{HK}$  est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contenant les opérateurs de l'énergie cinétique des électrons et des répulsions interélectroniques [10].

### á. Potentiel chimique électronique

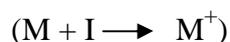
La figure F6 montre la variation de l'énergie totale d'une espèce chimique en fonction du nombre d'électrons. Le système peut être un atome, un ion ou un radical. Les énergies sont toutes négatives. Expérimentalement, on ne peut connaître les points sur la courbe correspondants à des valeurs entières de  $N$  (nombre d'électrons). Cependant, il est plus commode de considérer une courbe de lissage liant les points.

**Figure 6:** Variation de l'énergie ( $E$ ) du système en fonction du nombre total d'électrons ( $N$ )



## A. Potentiel d'ionisation PI

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



$$PI = E(N-1) - E(N)$$

## B. Affinité électronique AE

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



$$AE = E(N) - E(N+1)$$

Parr [11] a montré que la pente de la courbe (figure F6) est égale au potentiel chimique électronique  $\mu$ .

$$\text{pente} = \mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right) \quad (5)$$

Cette propriété mesure la tendance des électrons à s'échapper d'une molécule. C'est une constante caractéristique de la molécule.

En analysant la Figure F6, on peut déduire que :

La pente P1 du segment liant les points (N-1) et N n'est autre que -PI

La pente P2 du segment liant les points N et (N+1) n'est autre que -AE

Par conséquent, la pente moyenne au point N peut être approchée comme la valeur moyenne des deux pentes P1 et P2 :

$$\text{pente} = \frac{P1 + P2}{2} = -\frac{I + A}{2} \quad (6)$$

Cependant, la quantité  $-(I+A)/2$  n'est autre que l'électronégativité de Mulliken au signe près ( $\chi_{\text{Mulliken}} = (I+A)/2$ ).

A partir des équations (5) et (6), il vient :

$$\mu = -\chi \quad (7)$$

Selon Parr, le multiplicateur de Lagrange qui dérive de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), peut être défini comme le potentiel chimique électronique  $\mu$  [11]

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_V = -\chi \quad (8)$$

Cette définition est exactement la même déduite par Pearson à partir de la figure F6.

### â. Dureté globale

La deuxième propriété qu'on peut tirer à partir de la figure F6 est celle qui exprime la vitesse de changement de courbure de la pente. Cette propriété est définie comme la dureté (Hardness) chimique :

$$\zeta = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right) \quad (9)$$

En utilisant la méthode des différences finies, on obtient :

$$\zeta \cong I - A \quad (10)$$

La dureté (Hardness) absolue exprime la résistance d'un système au changement de son nombre d'électrons.

L'expression fondamentale de la DFT correspondant à la variation de l'énergie d'un état stationnaire à un autre est donnée par :

$$dE = \mu dN + \int \tilde{n}(\mathbf{r}) \tilde{a}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (11)$$

$\mu$ ,  $\tilde{a}(\mathbf{r})$  et  $v(\mathbf{r})$  étant le potentiel chimique, la densité électronique et le potentiel externe du système respectivement. Les quantités  $\mu$ ,  $\tilde{a}(\mathbf{r})$  peuvent être considérées comme la fonction de réponse aux perturbations  $dN$  et  $\tilde{a}(\mathbf{r})$  respectivement. La première dérivée partielle de  $\mu$  par rapport à  $N$  (le nombre total d'électrons) est définie comme la dureté (hardness) globale  $\zeta$  du système [12].

$$\zeta = \left[ \frac{\partial \mu}{\partial N} \right]_{V(r)} = \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_{V(r)} \quad (12)$$

### Remarque

Le potentiel chimique électronique  $\mu$  et la dureté globale  $\zeta$  peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales frontières  $E_{LUMO}$  et  $E_{HOMO}$ .

Le potentiel d'ionisation ( $I$ ) d'une molécule diamagnétique correspond à l'énergie de l'orbitale HOMO avec changement de signe, et l'affinité électronique ( $A$ ) est l'énergie de l'orbitale LUMO avec changement de signe [11,12]:

$$\mu = (E_{HOMO} + E_{LUMO}) / 2 \quad (13)$$

$$\zeta = (E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (14)$$

### ã. Indice d'électrophilicité globale

L'indice d'électrophilicité  $\tilde{\mu}$  est lié au potentiel chimique  $\mu$  par la relation suivante [13]:

$$\tilde{\mu} = \frac{\mu^2}{2\zeta} \quad (15)$$

Cet indice exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire. On note que cet indice d'électrophilicités a été utilisé pour classer une série de réactifs intervenant dans les réactions de substitution électrophilique [14].

### ä. la mollesse globale :

Un autre paramètre de réactivité qui peut également être défini à partir de la dureté chimique  $\eta$  est la mollesse globale [15]

$$S = (1 / \zeta) \quad (16)$$

## 5.1. b. Indices locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle

Le principe HSAB appliqué dans un sens global nous permet de calculer le potentiel chimique électronique  $\mu$ , l'électronégativité  $\chi$ , la dureté globale  $\zeta$  et la mollesse globale  $S$  d'une molécule. Toutes ces propriétés caractérisent le système moléculaire à l'état isolé. Cependant, les chimistes s'intéressent surtout aux interactions entre molécules, c'est-à-dire à la réactivité chimique.

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

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

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

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

### á. La fonction de FUKUI $f(r)$

La théorie de la densité d'électrons dans la réactivité chimique introduite par Fukui [16] a expliqué l'importance de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) dans les réactions chimiques. Parr et Yang ont démontré que la majeure partie de la théorie de la réactivité chimique d'électrons frontières peut être rationalisée par la DFT [17].

L'atome avec la plus grande fonction de Fukui est fortement réactif comparé aux autres atomes dans la molécule. Pour cette raison, les fonctions de Fukui  $f(r)$  [17] et la mollesse globale  $S(r)$  [18] sont des quantités locales de grand intérêt dans les réactions chimiques. La  $f(r)$  peut être définie comme:

$$f(r) = \left( \frac{\delta \rho(r)}{\delta N} \right) v(r) \quad 17$$

Où  $\tilde{n}(r)$  est la densité électronique, elle mesure la sensibilité du potentiel chimique pour une perturbation externe en un point particulier,  $f(r)$  donne indirectement la réactivité d'un site particulier et par conséquent agit comme indice de réactivité. La mollesse locale est définie comme:

$$s(r) = f(r)S = (\delta \mu / \delta v(r))_N S \quad 18$$

Où  $f(r)$  est la fonction de Fukui présentée par Parr et Yang [17],  $S$  est la mollesse globale,  $\mu$  est le potentiel chimique. Considérons que  $\tilde{n}(r)$  est une fonction discontinue de  $N$ , trois différents types de  $f(r)$  peuvent être définis pour n'importe quel atome ou molécule correspondant à une attaque nucleophile, électrophilique et radicalaire comme suit:

$$f^+(r) = \left( \frac{\partial}{\partial N} \right)_{v(r)}^+ \quad \text{Pour une attaque nucleophile}$$

$$f^-(r) = \left( \frac{\partial}{\partial N} \right)_{v(r)}^- \quad \text{Pour une attaque électrophilique}$$

$$f^\circ(r) = \left( \frac{\partial}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad \text{Pour une attaque radicalaire}$$

L'évaluation de ces valeurs de  $f(r)$  est complètement compliquée. Yang et Mortier [19] ont donné un simple procédé pour calculer  $f_k$  (fonction condensée de Fukui), basée sur l'analyse de la population de Mulliken (MPA) et l'approximation de différence finie de l'équation (17) dans une approximation de différence finie, pour un système de  $N$  électrons, les valeurs de  $f_k$  sont données par:

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad (19)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad (20)$$

$$f_k^\circ = (q_k(N+1) - q_k(N-1)) / 2 \quad (21)$$

Où  $q_k(N)$ ,  $q_k(N+1)$  et  $q_k(N-1)$  représentent la population électronique dans l'atome  $k$  pour  $N$ ,  $N-1$  et  $N+1$  systèmes électroniques respectivement.  $f_k^+$  et  $f_k^-$  représentent l'habilité de l'atome  $k$  à réagir avec un nucléophile et électrophile, respectivement. Une valeur élevée de  $f_k^+$  indique que l'atome  $k$  présente un caractère électrophile indiquant de ce fait une haute probabilité pour une attaque nucleophile sur ce site, d'autre part, une valeur élevée de  $f_k^-$  signifie que le site  $k$  est plus nucléophile et disponible pour des attaques électrophiliques.

Une valeur élevée de  $f_k^\circ$  sur le site k indique que ce dernier présente une forte probabilité pour une attaque radicalaire

## 5.2. Théorie de l'état de transition TST

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

La théorie de l'état de transition a été développée par Eyring [20] dans le but d'expliquer les vitesses réactionnelles observées en fonction des paramètres thermodynamiques. Elle prétend que les réactifs doivent franchir un état de transition en forme de complexe activé et que la vitesse de cette réaction est proportionnelle à la concentration de ce complexe activé. L'avantage primordial de cette théorie est de relier la cinétique à la thermodynamique.

Soit la réaction chimique suivante :



Au niveau microscopique, la constante de vitesse k dépend des états quantiques des molécules A, B, C et D, c'est-à-dire des états de translation, de rotation et de vibration. A l'échelle macroscopique, la constante de vitesse est prise comme une moyenne des constantes de vitesse microscopiques pondérées par les probabilités de trouver chaque molécule dans un certain état quantique.

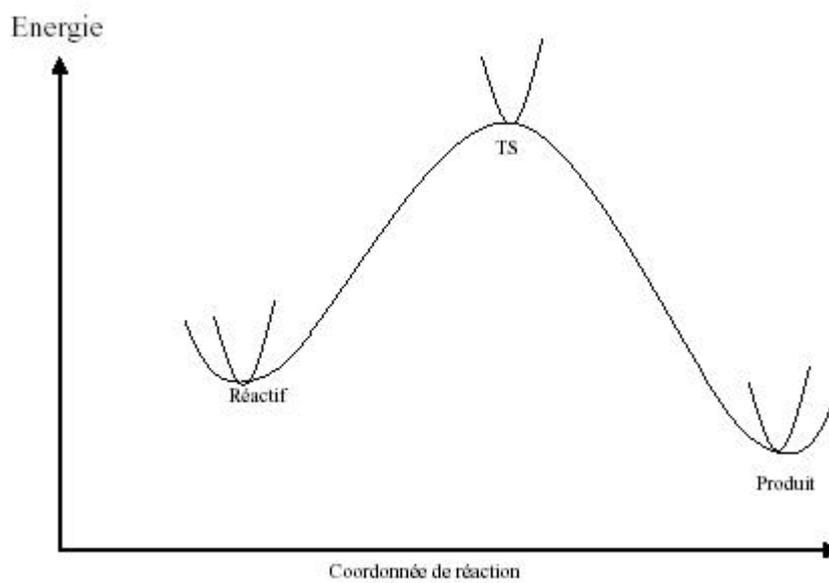
Selon la théorie de l'état de transition, le passage des réactifs (état initial) aux produits (état final) nécessite le passage par un état de transition ; c'est-à-dire l'affranchissement d'une barrière d'activation calculée

$$E_a = E(TS) - E(\text{réactifs}) \quad (22)$$

Le chemin d'une réaction chimique est déterminé par la fonction d'énergie potentielle des mouvements des noyaux  $U(q_a)$  tel que  $q_a$  sont les coordonnées des N noyaux des réactifs. Pour obtenir la surface d'énergie potentielle (PES)  $U(q_a)$ , il faut résoudre

l'équation de Schrödinger d'un très grand nombre de configurations nucléaires pour les  $(3N-6)$  variables de vibration. Chose qui est pratiquement impossible pour les molécules à plusieurs atomes.

La courbe dans la figure F7 représente la variation de la surface d'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction :



**Figure 7** : la variation de la surface d'énergie potentielle en fonction de Coordonnée de réaction

Le point qui correspond à l'énergie maximale représente l'état de transition qui est un point de selle d'ordre 1 ( First-order saddle point) sur la surface d'énergie potentielle (PES), c'est-à-dire un maximum dans la direction de la coordonnée de la réaction et un minimum par rapport aux autres coordonnées.

L'état de transition est considéré comme un point stationnaire c'est à dire que

$(\partial U / \partial q_\alpha) = 0$ ). Le point stationnaire peut être : un minimum local, un maximum local ou un état de transition.

- Pour un minimum local, toutes les fréquences vibrationnelles sont des nombres réels.
- Pour un point de selle d'ordre 1, il existe une et une seule fréquence imaginaire de vibration

Un état de transition est un point de selle d'ordre 1 et donc il possède une et une seule fréquence imaginaire de vibration. Un point de selle d'ordre  $n$  ( $n \geq 2$ ) possède 2 ou plusieurs fréquences imaginaires n'est pas un état de transition.

### Remarque

Pour des systèmes en équilibre, la probabilité de trouver une molécule dans un état dépend de son énergie au moyen de la distribution de Boltzmann [21]. La constante de vitesse macroscopique devient alors une fonction de la température.

A l'échelle macroscopique la constante de vitesse est écrite selon l'équation d'Arrhenius [22] selon :

$$K = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (23)$$

Tel que :

A : facteur préexponentiel ou facteur de fréquence propre à la réaction considérée .

T : température absolue 298.15 K.

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

E a : énergie d'activation en (Kcal/mol) ou en ( KJ/mol).

## 6. Détails computationnels

Les calculs théoriques, utilisant le programme Gaussian 03, ont été effectués avec la méthode (DFT) au niveau **B3LYP/6-31G\*** [23]. Les structures géométriques d'équilibre des réactifs, l'état de transition et les produits sont obtenus par une optimisation globale caractérisée par un calcul des fréquences de vibration. Les populations électroniques atomiques ont été calculées en utilisant l'analyse de population naturelle (NPA). L'option **IRC** [24,25] a été utilisée dans le but de vérifier l'unicité de l'état de transition déterminé et de tracer le chemin réactionnel ayant l'énergie minimale

### 6.1. Géométrie des réactifs et produits

**Tableau 2:** orbitales frontières et énergie totale des monomères en eV (B3LYP/ 6 – 31G\*).

monomères	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	Etot
<b>M1</b>	-6.367	-1.768	-19637.822
<b>M2</b>	-5.850	-1.197	-17128.113
<b>M3</b>	-5.850	-1.224	-23415.465
<b>M4</b>	-7.075	-1.986	-23124.164
<b>M5</b>	-6.313	0.217	-9871.7562
<b>M6</b>	-6.775	-0.925	-13358.043

Les valeurs trouvées dans le tableau 2, nous permettent de conclure que le monomère M3, portant un substituant phényle présente des orbitales frontière plus haute en énergie que celles de M1 et M4 qui portent un nitrile.

Les orbitales frontières du monomère M4 sont plus basses en énergie, donc la molécule présente une meilleure stabilité, ceci peut être attribué à sa haute symétrie.

**Tableau 3:** orbitales frontières et énergies totale (B3LYP/ 6 – 31G\*)

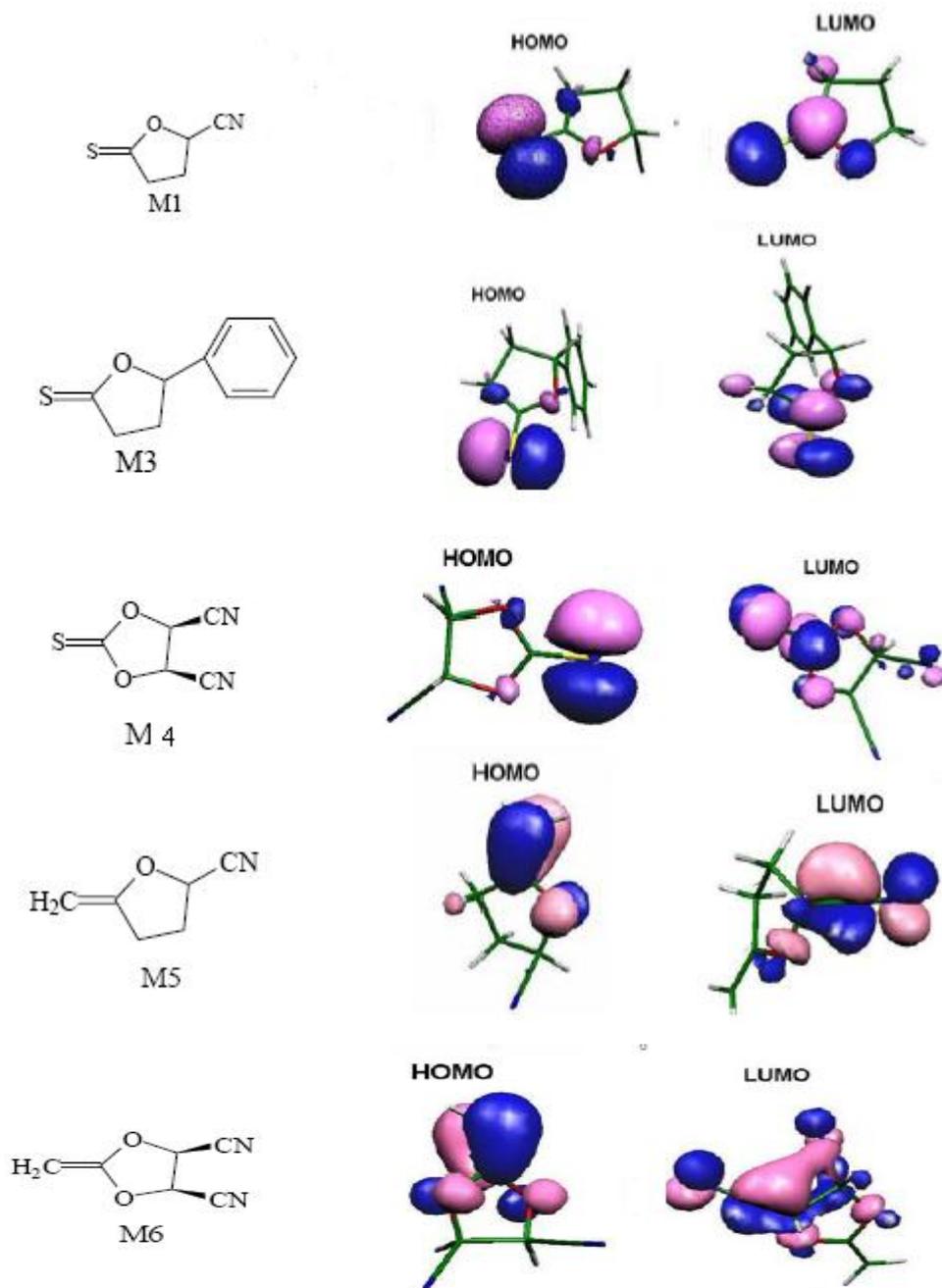
des radicaux modélisés (eV).

<b>Radicaux</b>	<b>á SOMO</b>	<b>âSOMO</b>	<b>Etot</b>
<b>R1</b>	-4.598	-1.306	-20722.635
<b>R2</b>	-4.054	-0.73	-18219.168
<b>R3</b>	-4.190	-0.952	-24500.1545
<b>R4</b>	-5.687	-2.122	-24208.803
<b>R5</b>	-4.462	-0.734	-10957.126
<b>R6</b>	-5.270	-1.415	-14443.509
<b>Me</b>	-6.095	-1.278	-1084.061

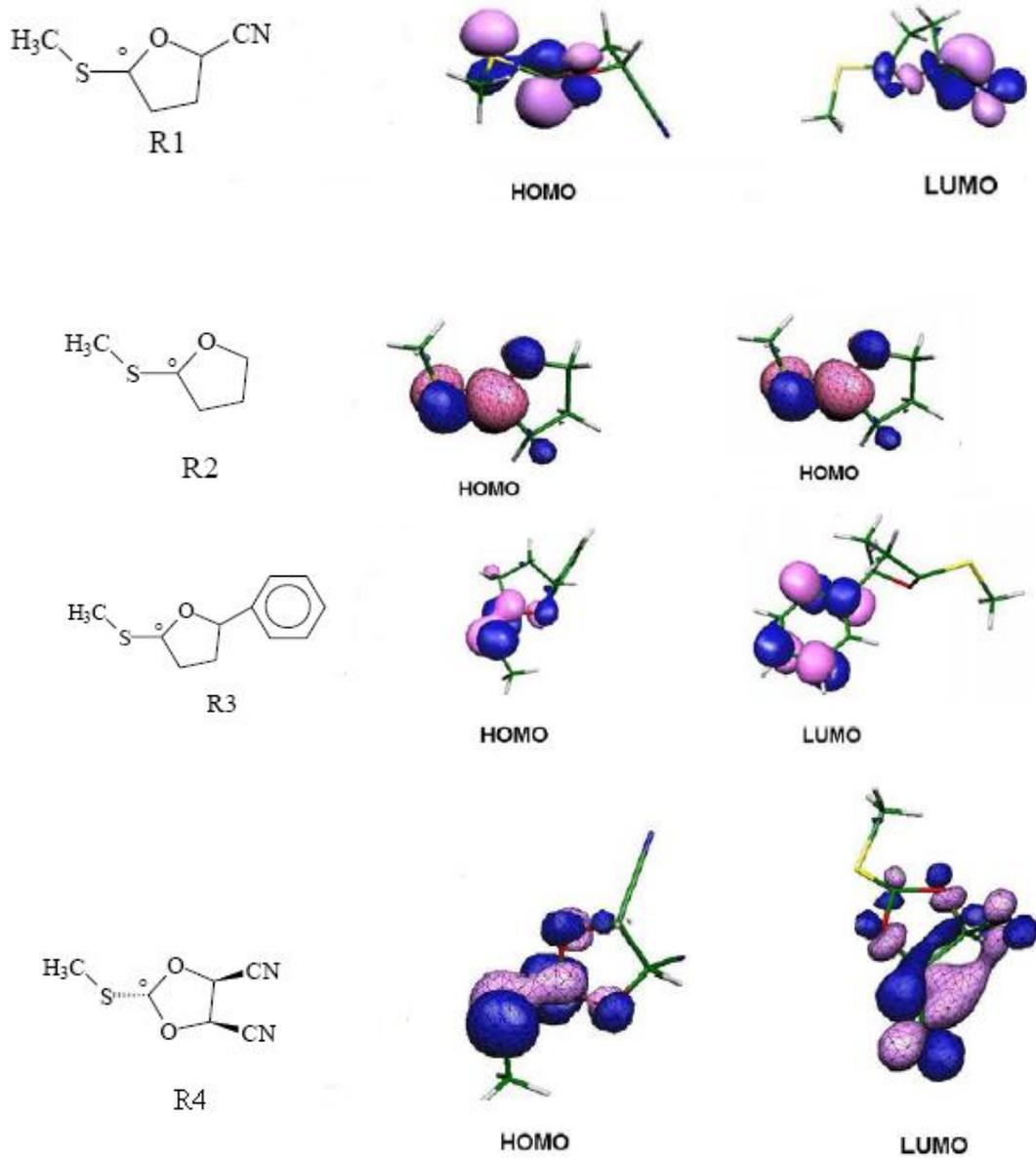
D'après les résultats de tableau 3, les grandes différences entre les niveaux énergétiques de áSOMO pour les radicaux R1, R2, R3, montrent l'influence du substituant porté par le carbone en á de l'oxygène.

Les radicaux R1, R4, portant un groupement nitrile CN présentent des orbitales frontières plus basses en énergie que le radical R2 qui porte un hydrogène. le substituant nitrile exerce un effet électroattracteur important sur ces radicaux. Par contre le radical R3 possède des orbitales frontières plus élevées. le groupement phényle plus riche en électron que le groupement nitrile, par conséquent son introduction dans la structure déplace les niveaux d'énergies.

**Figure 6** : représentation des orbitales moléculaires frontières pour les monomères optimisés



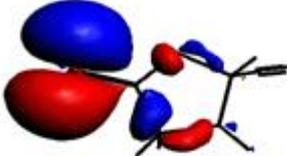
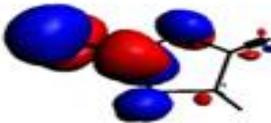
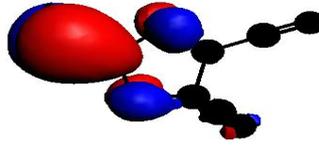
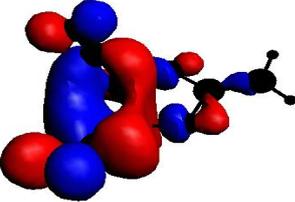
**Figure 7** : représentation des orbitales moléculaires frontières pour les radicaux optimisés



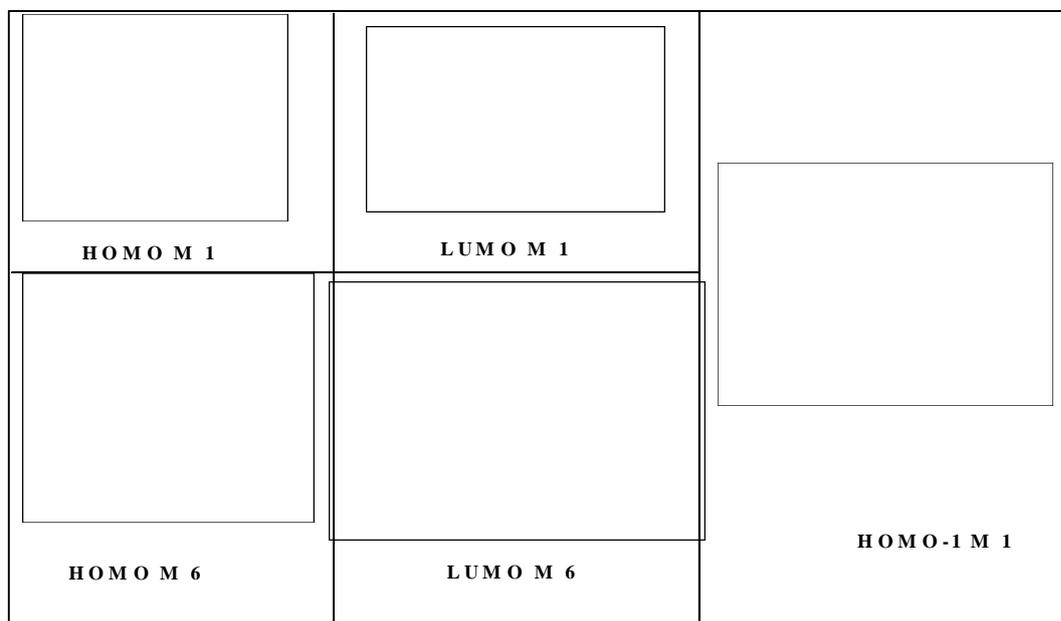
## 6.2. Comparaison entre l'alcène et la fonction thiocarbonyle

### á. Composition des orbitales frontières

**Tableau 4:** le pourcentage des orbitales frontières (ADF – BLYP)

Monomère 1	Pourcentage	
 HOMO	90 P	13 S
 LUMO	50 P 34 P 10P 5 P	6C 13S 1O 11H
Monomère 6	Pourcentage	
 HOMO	50 P 21P 11 P 7 P	8C 7 C 2 O 1 O
 LUMO	26 P 10 P 19 P 6 P 10 P 12 P 5 P	14 N 13 N 5 C 6 C 4 C 3C 2 O

**Figure 8:** HOMO, HOMO-1 et LUMO du thiocarbonyle M1 et de l'alcène M6



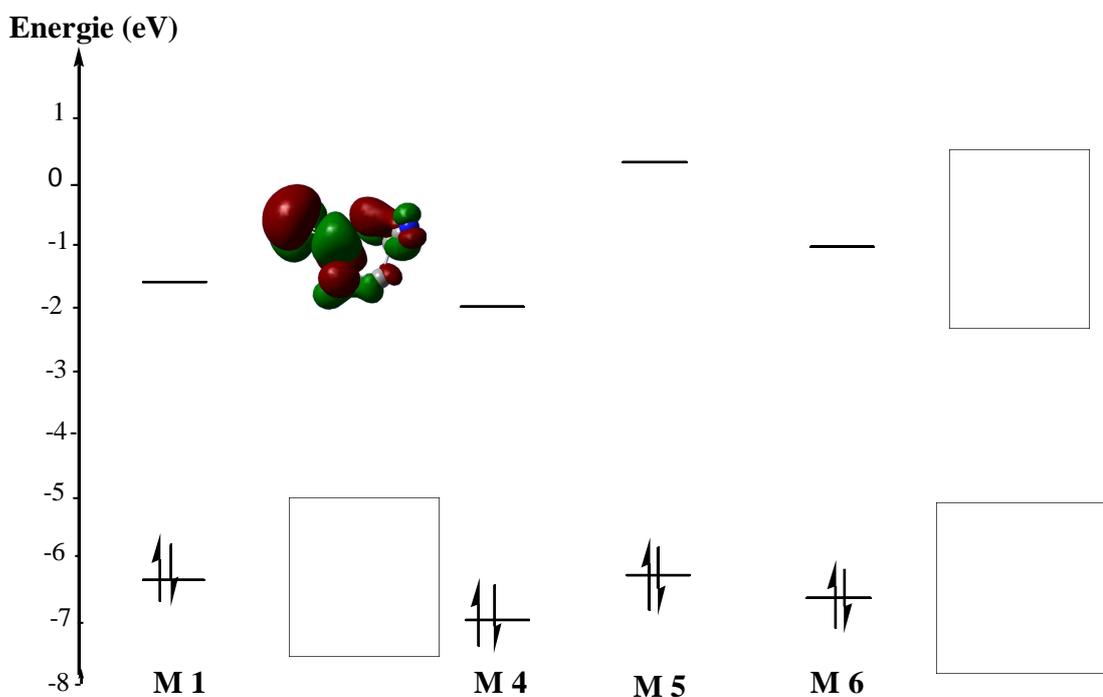
L'orbitale moléculaire haute occupée (HOMO) du composé thiocarbonyle M1 localisée sur le soufre (voir tableau 4 et la figure 8). Par contre celle de M6, elle est délocalisée sur les deux hétéroatomes et la fonction alcènes à caractère  $\delta$ , liante entre les deux carbones.

L'orbitale HOMO-1(précédente la HOMO) du monomère M1 est localisée sur le soufre et le carbone à caractère  $\delta$ .

L'orbitale moléculaire basse vacante (LUMO) du composé thiocarbonyle M1 est localisée majoritairement sur le Carbone et le soufre. Dans le cas des alcènes la LUMO est délocalisée sur les hétéroatomes et la fonction nitrile.

### â. Niveau des orbitales frontières

Les LUMO des monomères thiocarbonyle M1 (-1.768eV) et M4 (-1.986 eV) sont plus basses que celle des alcènes M5 (-0.217eV) et M6 (-0.925eV). Les HOMO sont plus hautes sauf entre M1 (-6.36 eV) et M6 (-6.31eV). L'écart énergétique entre la LUMO et la HOMO est donc plus faible pour les thiocarbonyle que pour les alcènes, nous pouvons faire un parallèle avec le comportement de l'alcène et de l'alcyne. Ce dernier présente une LUMO plus haute et une HOMO plus basse que son analogue alcène. Il en découle un gap plus important et une interaction plus faible avec les radicaux qui attaquent l'alcyne. Les radicaux nucléophiles et électrophiles réagissent plus rapidement avec les alcènes qu'avec les alcynes correspondants [26]



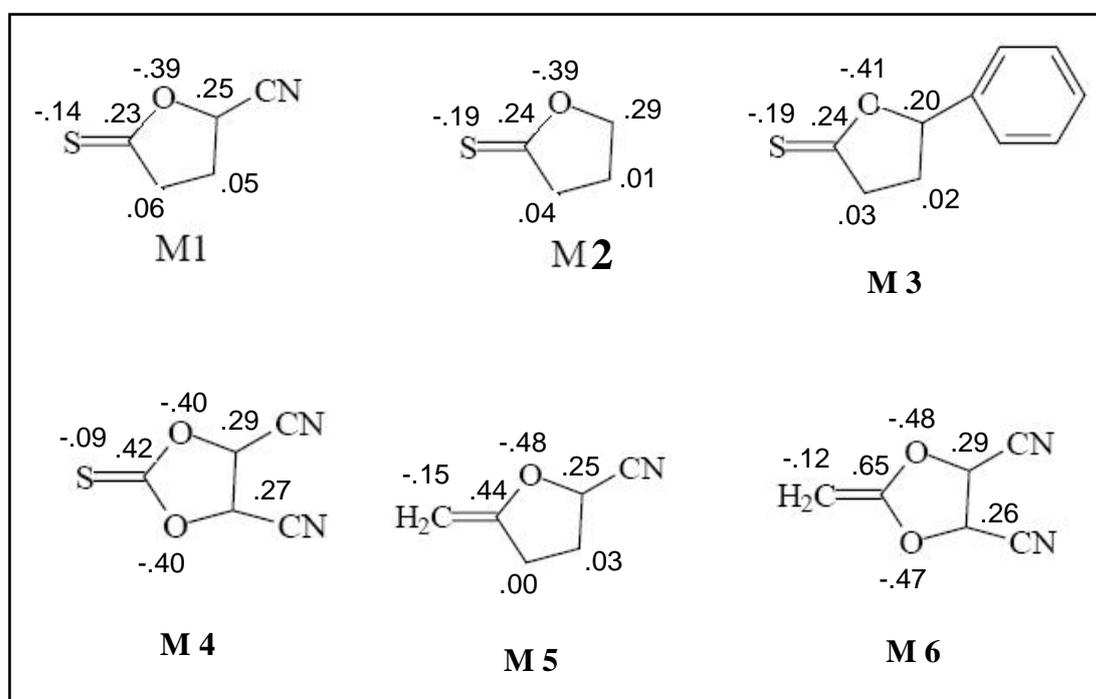
**Figure 9:** Niveau des orbitales frontières des monomères

### ã. Les charges atomiques

Dans l'ensemble des molécules, l'oxygène porte une charge négative importante. La densité électronique sur cet atome est plus importante pour les alcènes M5 et M6 que pour les thiocarbonyles M1 et M4. De plus, les monomères M5 et M6 montrent une charge atomique très importante sur le carbone  $\hat{a}$ .

Dans le cas de M3, l'absence de groupement nitrile montre une diminution de la charge positive du carbone situé entre l'oxygène et le phényle. L'électroattraction de l'oxygène est compensée par la richesse électronique du phényle.

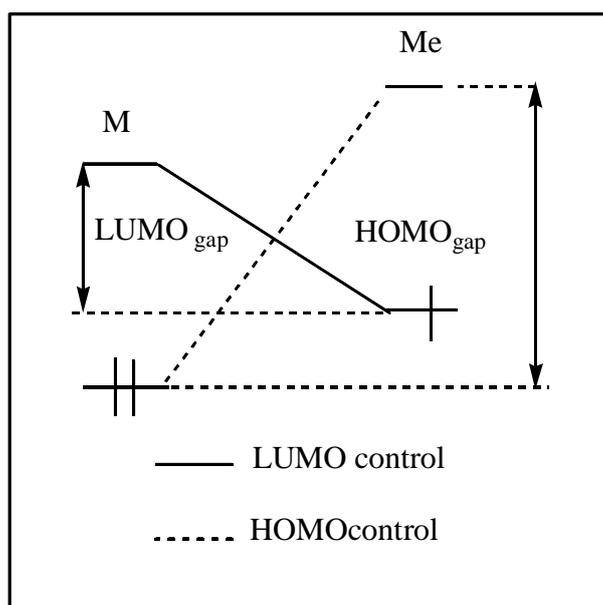
**Figure 10:** charges atomiques des différents composés



### 6.3. Prédiction du caractère nucléophile et électrophile des réactifs

Afin de mettre en évidence le caractère nucléophile (donneur d'électron) ou électrophile (accepteur d'électron), nous avons calculé :

- ∨ Les gaps HOMO/LUMO pour les deux combinaisons possibles (tableau 5).



**Schéma 1**

**Tableau 5:** L'énergie des orbitales frontières HOMO-LUMO et l'énergie de gap (en eV) (B3LYP/6-31G\*).

	HOMO Contrôle				LUMO Contrôle		
	$\epsilon_{\text{HOMO M}}$	$\epsilon_{\text{LUMO Me}}$	HOMOgap p		$\epsilon_{\text{HOMO Me}}$	$\epsilon_{\text{LUMO M}}$	LUMOGap
<b>M1 + Me</b>	-6.367	-1.278	<b>5.089</b>		-6.095	-1.768	<b>4.33</b>
<b>M2 + Me</b>	-5.850	-1.278	<b>4.302</b>		-6.095	-1.197	<b>4.89</b>
<b>M3 + Me</b>	-5.850	- 1.278	<b>4.302</b>		-6.095	-1.224	<b>4.87</b>
<b>M4 + Me</b>	-7.075	-1.278	<b>5.797</b>		-6.095	-1.986	<b>4.10</b>
<b>M5 + Me</b>	-6.313	-1.278	<b>5.035</b>		-6.095	-0.217	<b>5.87</b>
<b>M6 +Me</b>	-6.775	-1.278	<b>5.50</b>		-6.095	-0.925	<b>5.17</b>

L'examen de tableau 5, nous permet de constater que la réaction est gouvernée par **LUMO Contrôle** dans le cas des trois monomères M1, M4 et M6, puisque LUMO gap est plus petit que HOMO gap. Donc l'interaction à considérer en priorité est celle qui se développe entre HOMO du méthyle (nucléophile) et LUMO de monomère (électrophile).

Dans le reste des monomères M2, M3 et M5 la réaction serait plutôt gouvernée par **HOMO contrôle**. Donc l'interaction la plus importante se produira entre HOMO du monomère et la LUMO du méthyle.

### 6.3.1 Indices globales de réactivité:

Les potentiels chimiques électroniques  $\mu$ , la dureté  $\zeta$ , la mollesse globale (S) et les indices d'électrophilicités  $\bar{\mu}$  des réactifs sont calculés par deux méthodes :

- à partir des énergies de la HOMO et la LUMO.
- à partir des energies de potentiel d'ionisation IP et L'affinité électronique AE.

**Tableau 6:** Energie des orbitales frontières HOMO et LUMO ( $\epsilon_{\text{HOMO}}$  et  $\epsilon_{\text{LUMO}}$ ), potentiel chimique ( $\mu$ ), la dureté (chemical hardness  $\zeta$ ) et l'électrophilicité ( $\bar{\mu}$ ) calculés à partir des énergies de la HOMO et la LUMO.

Composés	$\epsilon_{\text{HOMO}}$ (eV)	$\epsilon_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\mu$ (eV)	$\zeta$ (eV)	$\bar{\mu}$ (eV)
M1	-6.367	-1.768	-4.067	4.599	1.798
M2	-5.850	-1.197	-3.523	4.653	1.330
M3	-5.850	-1.224	-3.537	4.626	1.350
M4	-7.075	1.986	-4.530	5.089	2.0160
M5	-6.313	-0.217	-3.048	6.530	0.711
M6	-6.775	-0.925	-3.850	5.850	1.266
Me	-6.095	-1.278	-3.686	4.817	1.410

**Tableau 7:** Le potentiel chimique ( $\mu$ ), la dureté (chemical hardness  $\zeta$ ), l'électrophilicité ( $\bar{\mu}$ ) et la mollesse (S) calculés à partir des énergies de potentiel d'ionisation IP et L'affinité électronique AE.

Composés	IP	AE	$\mu$ (a.u.)	$\zeta$ (a.u.)	S(a.u.)	$\bar{\mu}$ (ev)
M1	0.327	-0.014	-0.153	0.341	2.93	0.90
M2	0.320	-0.04	-0.14	0.36	2.77	0.74
M3	0.290	-0.02	-0.135	0.31	3.22	0.80
M4	0.353	-0.01	-0.17	0.36	2.75	1.09
M5	0.310	-0.09	-0.11	0.40	2.50	0.41
M6	0.340	-0.05	-0.145	0.39	2.56	0.73
Me	0.350	- 0.06	-0.145	0.41	2.43	0.70

∅ Les tableaux ci dessus montrent que le potentiel chimique des monomères M1, M4 et M6 est inférieur à celui du radical méthyle, ce qui implique que le transfert de charge aura lieu du méthyle vers les monomères. Dans le reste des monomères M 2, M3 et M5 la situation inverse est observée.

∅ Les valeurs de l'électrophilicité du tableau 6 confirment ces résultats attendus pour les monomères M 1 et M 4, qui possèdent une grande valeur d'électrophilicité ( $\chi = 1.798, 2.016$  ev) par rapport à celle du méthyle. Par conséquent, le méthyle est moins électrophile que les monomères M1 et M4 en d'autres termes, le méthyle est plus nucléophile que les monomères M1 et M4.

∅ Pour caractériser notre réaction, on peut dire qu'il s'agit d' une réaction de type dur – mou. Le radical méthyle est plus dur ( $\mu=0.41$ ) et les monomères sont les composés mous.

∅ Pour les deux tableaux 6,7, l'effet de la méthode de calcul utilisée est remarquable, cependant celle utilisée dans le tableau 7 donne apparemment de meilleurs résultats.

∅ Selon les valeurs d'électrophilicités des composés montrés dans les tableaux 6 et 7 nous avons trouvé que le composé M4 est le plus nucléophile. Pour le reste des composés le classement peut s'effectuer de cette manière :

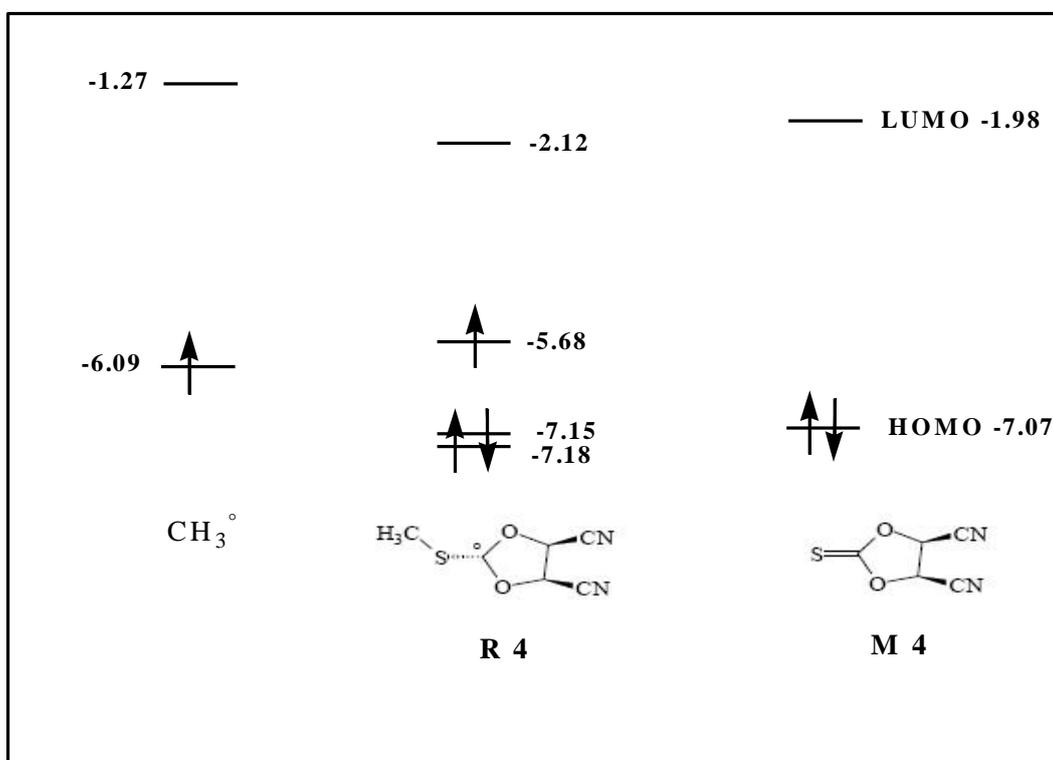
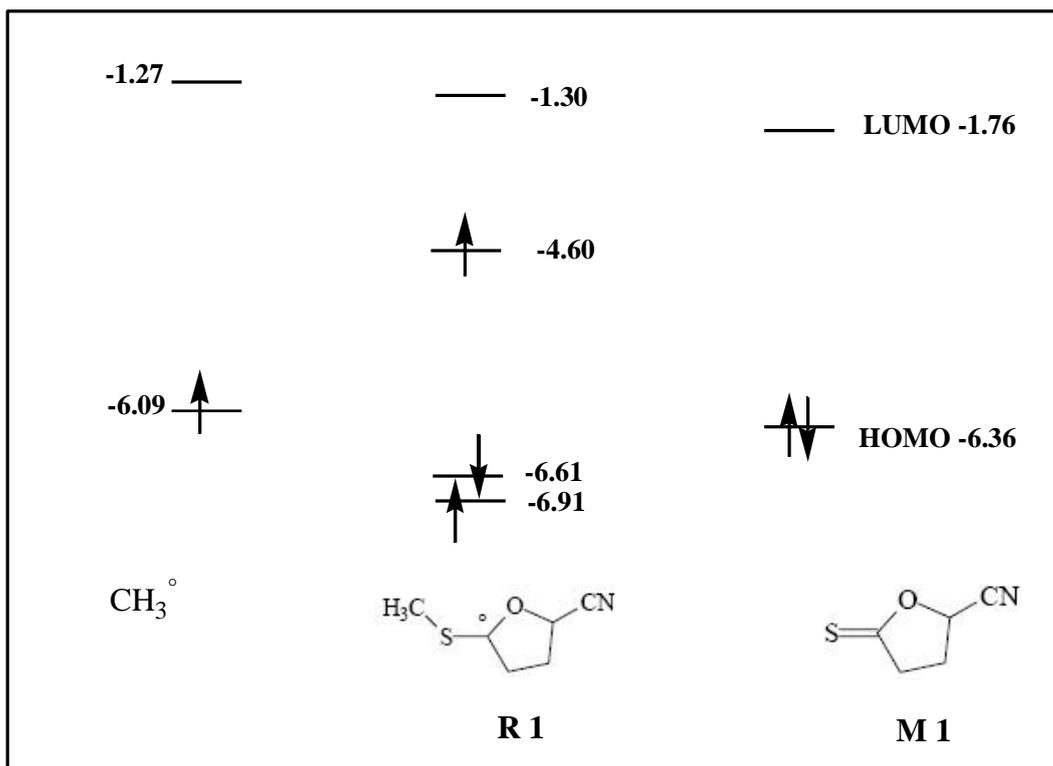
M 4 > M 1 > M 3 > M 2 et pour les alcènes M 6 > M 5

Ces résultats sont les mêmes que ceux obtenus avec l'affinité électronique.

**Remarque :** Les valeurs calculées dans les tableaux 6 et 7 montrent que l'interaction la plus importante se produira entre la LUMO du monomère et á SOMO du méthyle. Ce résultat très clair pour M4 c'est beaucoup moins pour M1.

L'analyse des radicaux adduits R1 et R4 montre que l'énergie de á SOMO formée est supérieure a á SOMO initial. Le mécanisme n'implique pas uniquement une interaction nucléophile. Il est la conséquence d'une combinaison d'interaction avec les autres orbitales moléculaires bien que cette orbitale soit majoritaire. Ce raisonnement est étayé par la représentation de la HOMO du radical adduit. En effet, cette HOMO est délocalisé sur plusieurs atomes dont notamment le soufre et l'oxygène.

**Figure 11:** Addition du methyle sur M1 et M4



### 6.3.2. Les indices de FUKUI les indices locaux :

**Tableau 8** : les indices de Fukui des monomères (B3LYP/6-31G\*)

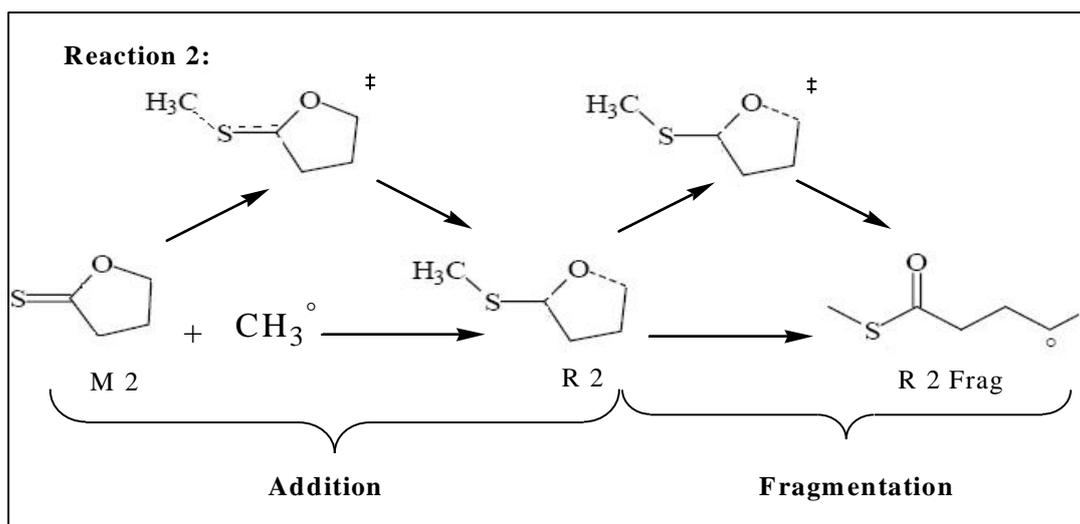
Composés	q (N)	q (N-1)	q (N+1)	$F_K^\circ$
<b>M1</b>	1O: -0.402	-0.359	-0.451	0.046
	12C: 0.245	0.255	0.141	0.057
	13S: -0.142	0.484	-0.603	<b>0.543</b>
	10C: 0.368	0.377	0.345	0.016
	11N : -0.444	-0.378	-0.523	0.072
<b>M2</b>	2O: 0.244	0.254	0.146	0.054
	1C: -0.401	-0.356	-0.467	0.055
	12S: -0.192	0.450	-0.667	<b>0.558</b>
<b>M3</b>	1O:-0.417	-0.392	-0.465	0.036
	10C:0.242	0.245	0.172	0.036
	11S:-0.194	0.267	-0.549	<b>0.408</b>
<b>M4</b>	1O :-0.408	-0.376	-0.448	0.036
	11C: 0.424	0.488	0.342	0.073
	12S:-0.092	0.529	-0.467	<b>0.498</b>
	7C: 0.373	0.394	0.326	0.034
	8N:-0.419	-0.355	-0.519	0.082
<b>Me</b>	C :-0.4875	-0.058	-0.863	<b>0.402</b>
	H: 0.162	0.352	-0.045	0.198

La fonction de Fukui  $f_K^\circ$  décrit la réactivité par rapport à un réactif radicalaire représenté dans notre cas par le méthyle

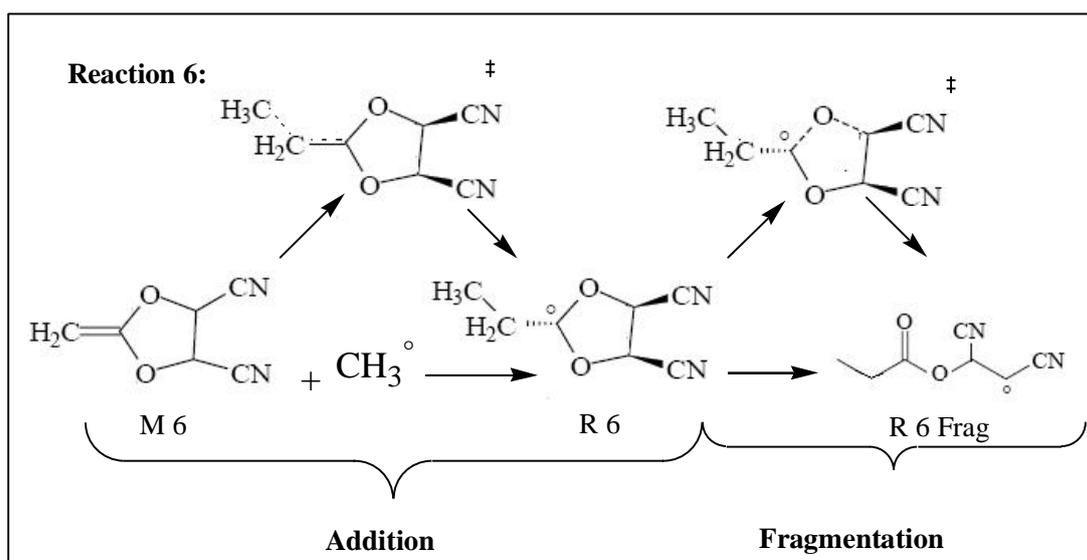
Nous observons dans le tableau 8 que l'atome de soufre possède une grande valeur de  $F_K^\circ$  pour tous les monomères. La valeur élevée de  $F_K^\circ$  sur ce site indique que l'atome de soufre présente une haute disponibilité pour une attaque radicalaire.

Les résultats obtenus sont en accord avec l'hypothèse.



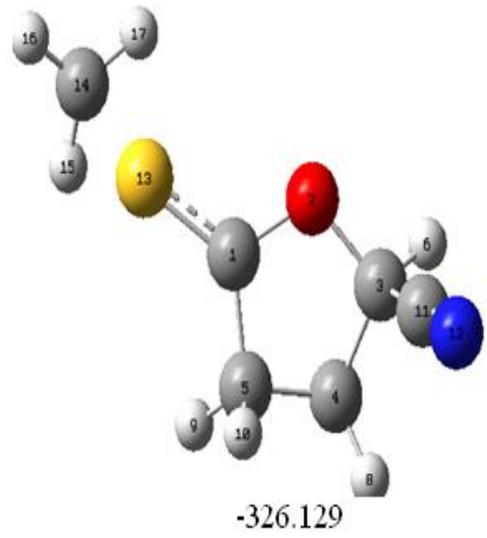
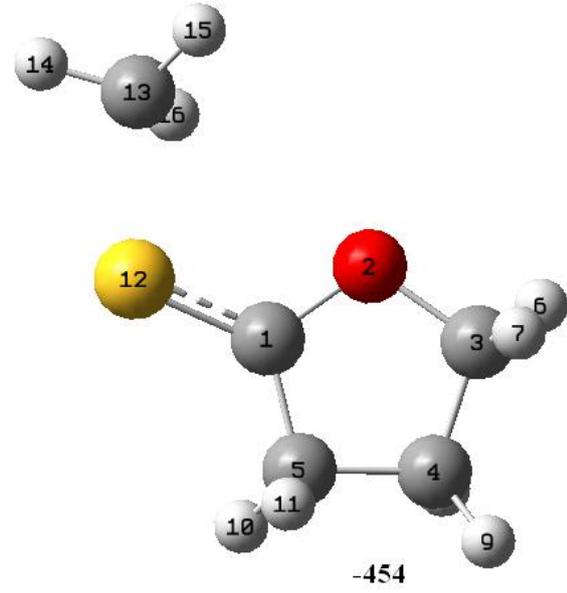


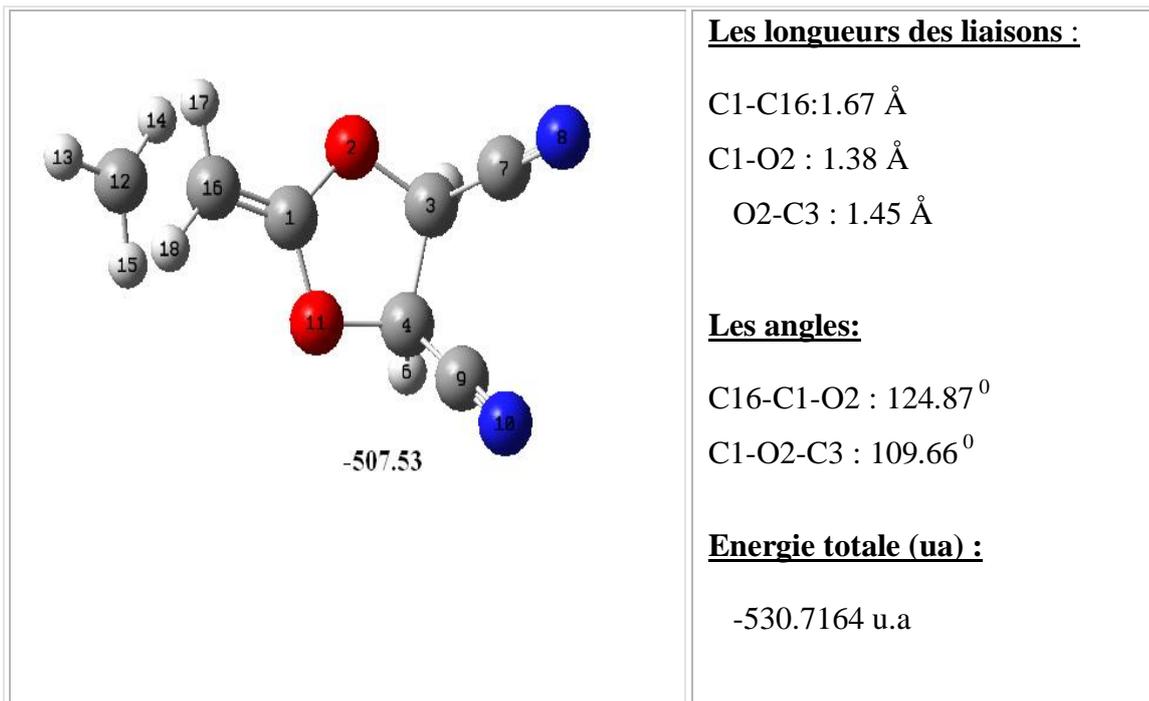
**Schéma 3**



**Schéma 4**

**Tableau 9:** Les longueurs des liaisons, les angles de l'état de transition d'addition (B3LYP/631G\*).

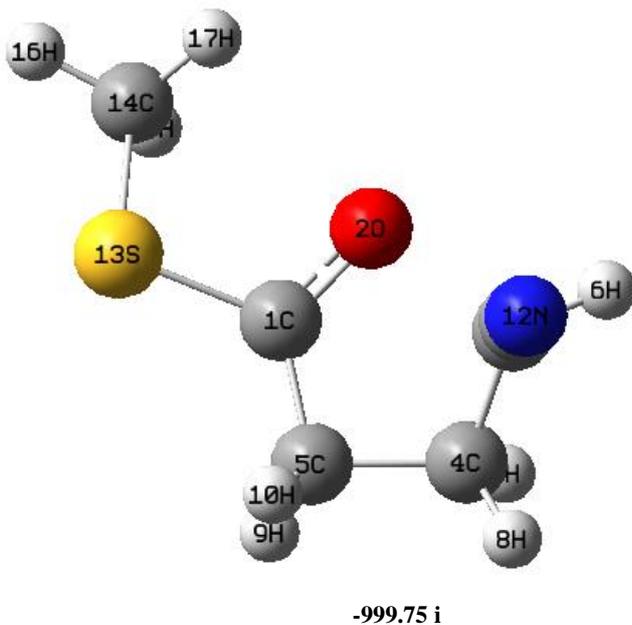
<b>ETAT DE TRANSITION D'ADDITION</b>	
 <p style="text-align: center;">-326.129</p>	<p><b><u>Les longueurs des liaisons :</u></b></p> <p>C1-S13:1.64 Å            C1-O2 : 1.37 Å            O2-C3 : 1.44 Å</p> <p><b><u>Les angles:</u></b></p> <p>S13-C1-O2 : 121.50°            C1-O2-C3 : 111°</p> <p><b><u>Energie totale (ua) :</u></b></p> <p style="text-align: center;">-761.500 u.a</p>
 <p style="text-align: center;">-454</p>	<p><b><u>Les longueurs des liaisons :</u></b></p> <p>C1-S12:1.67 Å            C1-O2 : 1.38 Å            O2-C3 : 1.45 Å</p> <p><b><u>Les angles:</u></b></p> <p>S12-C1-O2 : 120.46°            C1-O2-C3 : 108.85°</p> <p><b><u>Energie totale (ua) :</u></b></p> <p style="text-align: center;">-669.2641 u.a</p>



∅ Pour l'étape d'addition, nous observons une élongation au niveau des liaisons C1-O2, C1-S13, C1-C12 et C1-C16 par rapport à l'état fondamental. Par contre la liaison O2-C3 a atteint la valeur initiale.

**Tableau 10:** Les longueurs des liaisons, les angles de l'état de transition de fragmentation (B3LYP/631G\*).

### ETAT DE TRANSITION DE FRAGMENTATION



**Les longueurs des liaisons :**

C1-S13: 1.75 Å

C1-O2 : 1.31 Å

O2-C3 : 1.85 Å

S13- C14: 1.83 Å

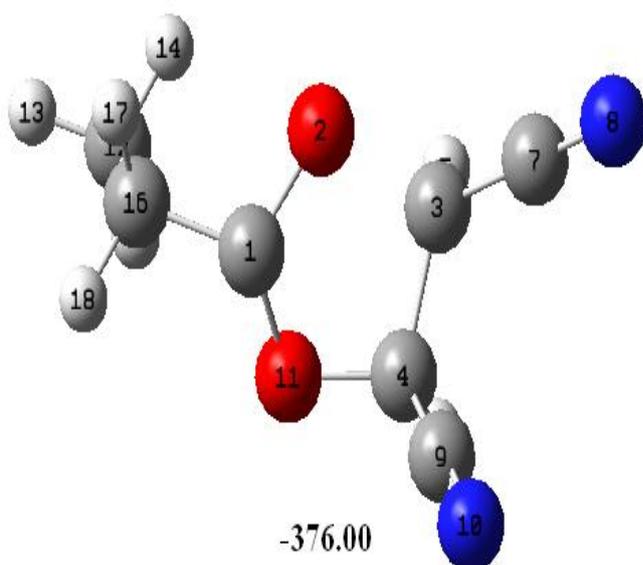
**Les angles:**

S13-C1-O2 110.28<sup>0</sup>

C1-S13-C14 : 100.79<sup>0</sup>

**Energie totale (ua) :**

-761.497 u.a



**Les longueurs des liaisons :**

C1-C16:1.49 Å

C1-O2 : 1.36 Å

O2-C3 : 1.72 Å

C16- C12: 1.54 Å

**Les angles:**

C16-C1-O2: 111.25<sup>0</sup>

C1-C13-C12 : 113.96<sup>0</sup>

**Energie totale (ua) :**

-530.7571 u.a

∅ Pour l'étape de fragmentation, nous observons un raccourcissement de la liaison C1-O2 et une élévation au niveau de la liaison O2-C3 par rapport à l'état initial. Par contre les liaisons C1-S13, S13-C14, C1-C16 et C16-C12 retrouvent la valeur initial.

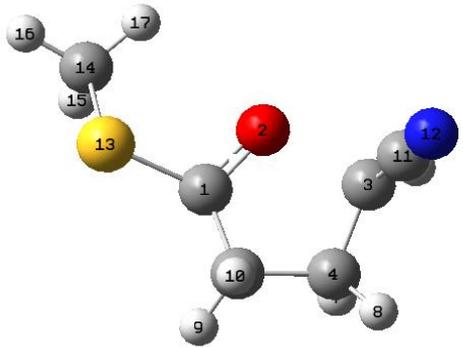
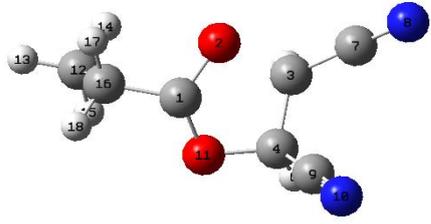
**Remarque :**

L'étude de l'état de transition de la fragmentation de radical R2 n'a pas été effectuée car la molécule fragmentée (R2 frag) est instable possède une énergie élevée par rapport à celle trouvée pour R2.

Ceci montre bien la nécessité de placer sur le carbone en  $\alpha$  de l'oxygène un groupement favorisant la fragmentation (phényle, nitrile.....).

La structure électronique de l'état de transition est analysée par la méthode NBO [27] (Natural Bond Orbital) pour déterminer les charges atomiques, les charges naturelles et les charges de Mulliken.

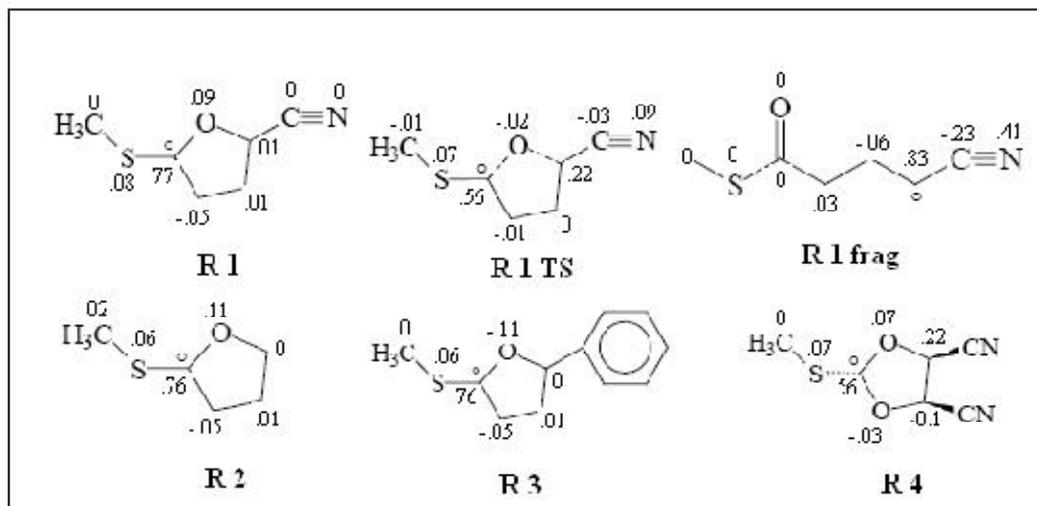
**Tableau 11** : Charge NPA et charge Mulliken de l'état de transition de fragmentation.

Atomes de monomère M1	TS	
	NPA	MPA
	<p><b>S13</b> : 0.165  <b>O2</b> : -0.190  <b>C3</b> : 0.044  <b>C1</b> : 0.340</p>	<p>0.120  - 0.406  - 0.066  0.157</p>
Atomes de monomère M6	NPA	MPA
	<p><b>C1</b> : 0.557  <b>O2</b> : -0.508  <b>C3</b> : -0.078</p>	<p>0.482  -0.443  -0.010</p>

Les valeurs des charges obtenues dépendent de la méthode utiliser, néanmoins, nous remarquons dans les deux situations que l'attraction oxygène O2 et carbone C1 se trouve beaucoup plus forte qu'oxygène O2 et carbone C3, de ce fait la fragmentation se produit au niveau d'oxygène 2 – carbone 3, de ce fait la fragmentation se produit plus facilement à ce niveau.

## Â- Interprétation de la densité de spin des espèces intermédiaires

**Figure 12** : Densité de spin des intermédiaires.



La représentation de la densité de spin permet de localiser les atomes porteurs du radical. A la suite de l'addition, le radical se localise essentiellement (0.70) sur le carbone â. Le reste de la densité se répartit sur le soufre et l'oxygène. L'interprétation de cette répartition indique que, le principal site d'addition se produit à partir du carbone â

Après fragmentation, le radical R1 frag possède un radical fortement délocalisé sur trois atomes dont le groupement nitrile, par conséquent il entraîne une forte stabilisation du radical fragmenté.

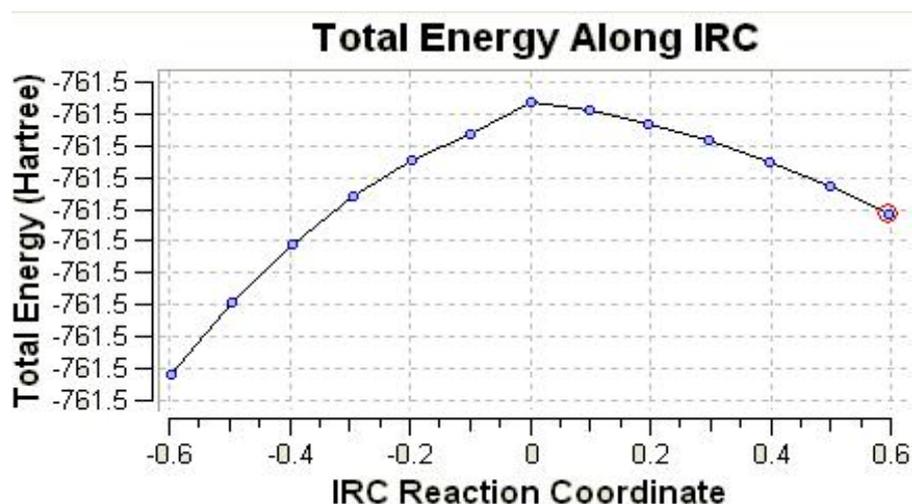
Par rapport à R1, le radical R4 présente une densité plus faible au niveau du carbone â (0.56) et sur les oxygènes (environ 0.02-0.07). La densité de spin de R1 est progressivement transférée du C<sub>â</sub> au C<sub>á</sub> (pour l'état de transition). La densité de spin de C<sub>â</sub> est diminuée par rapport à la densité de spin initiale.

### ã. Détermination du chemin réactionnel (IRC):

La localisation d'un état de transition peut être suivie par un calcul IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) afin de déterminer le chemin réactionnel de la réaction et connecter le TS aux deux minima (réactifs et produits). L'IRC est présentée dans les figures suivantes :

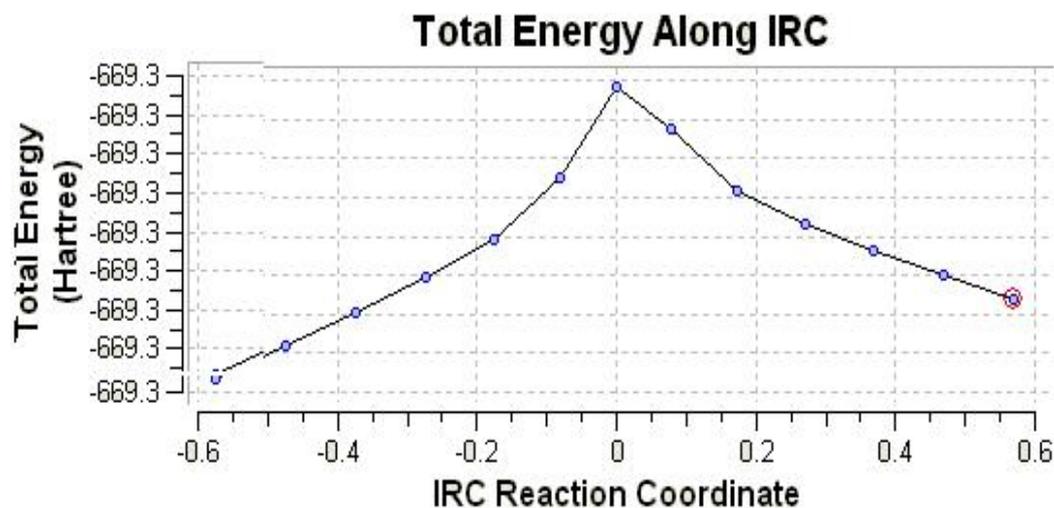
**Figure 13 :** Calcul IRC de la réaction d'addition du méthyle sur le monomère M1

Au niveau B3LYP/6-31G\*.



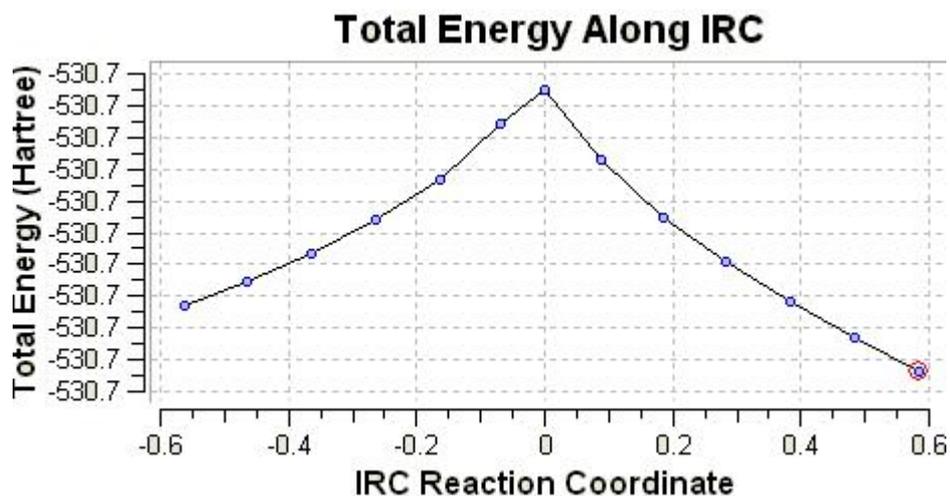
**Figure 14:** Calcul IRC de la réaction d'addition du méthyle sur le monomère M2

Au niveau B3LYP/6-31G\*.



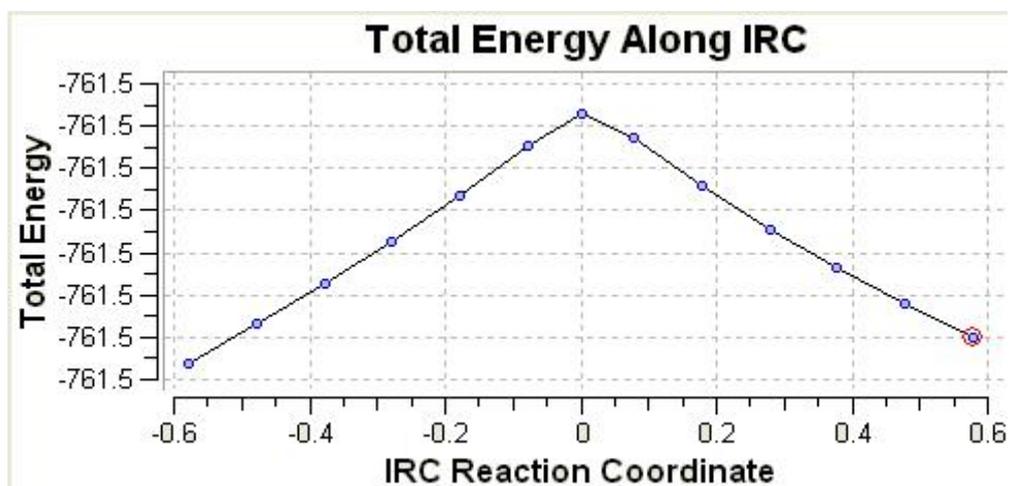
**Figure 15 :** Calcul IRC de la réaction d'addition du méthyle sur le monomère M6

Au niveau B3LYP/6-31G\*.



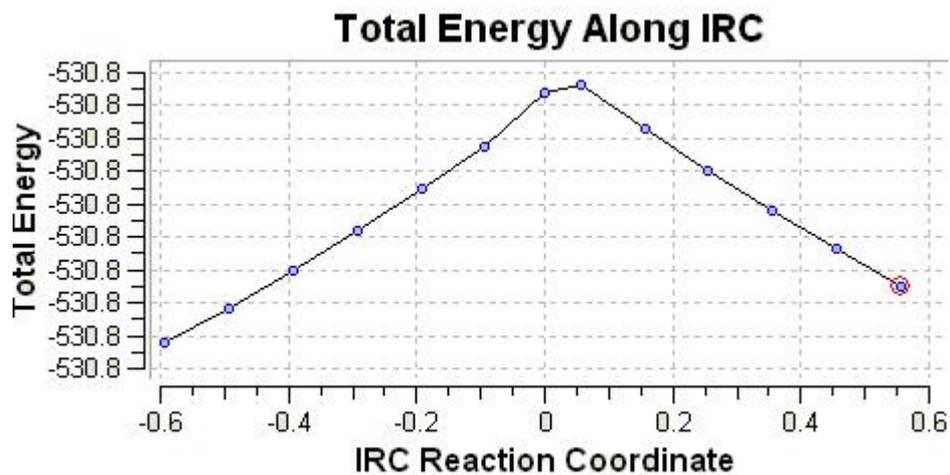
**Figure 16 :** Calcul IRC de la réaction de fragmentation de la liaison C-O de M1

Au niveau B3LYP/6-31G\*.



**Figure 17** : Calcul IRC de la réaction de fragmentation de la liaison C-O de M6

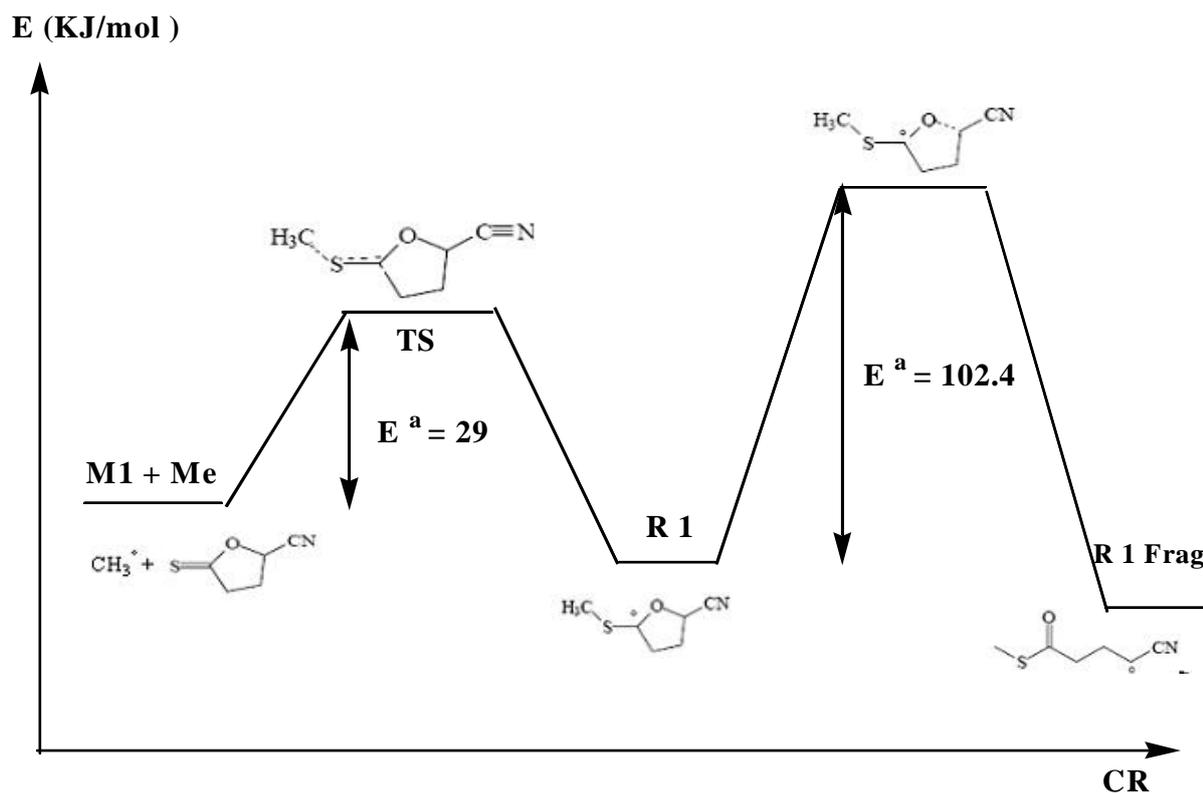
Au niveau B3LYP/6-31G\*.



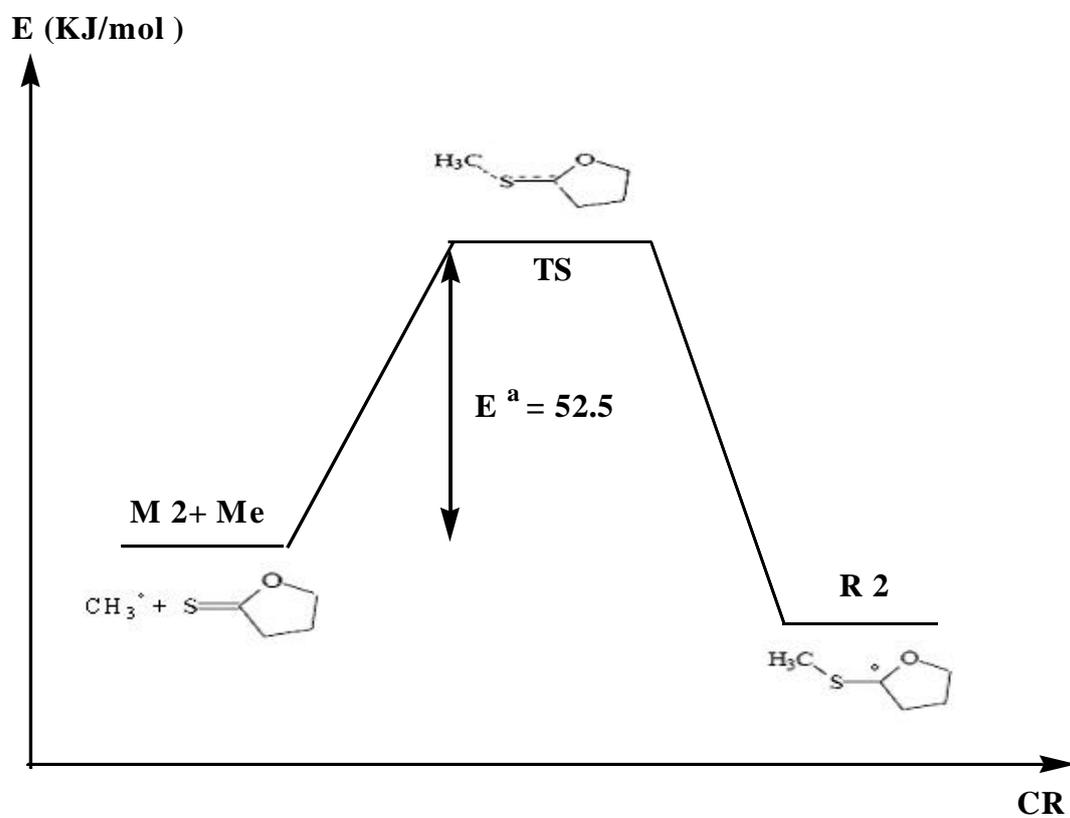
**ä. Calcul des énergies d'activation des états de transition:**

**Tableau 12:** l'énergie de transition (E) et la barrière d'activation ( $E^a$ ) au niveau B3LYP/31G\*.

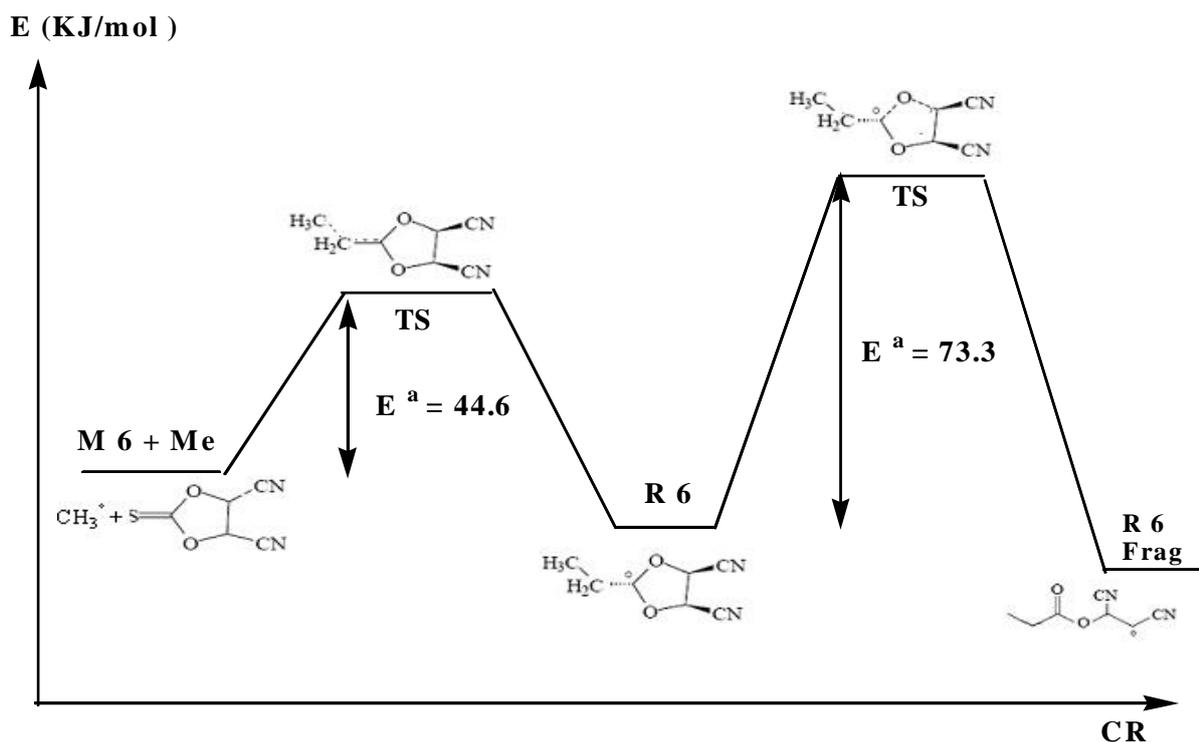
	Addition		Fragmentation	
	E(ua)	$E^a$ (Kj/mol)	E(ua)	$E^a$ (Kj/mol)
<b>Reaction 1</b>	-761.500	<b>29.00</b>	- 761.497	<b>102.39</b>
<b>Reaction 2</b>	-669.264	<b>52.51</b>		
<b>Reaction 3</b>	-530.530	<b>44.63</b>	-530.757	<b>73.25</b>



**Figure 18:** Diagramme énergétique de réaction d'addition-fragmentation (réaction 1) au niveau B3LYP/6-31G\*.



**Figure 19:** Diagramme énergétique de réaction d'addition (réaction 2) au niveau B3LYP/6-31G\*.



**Figure 20:** Diagramme énergétique de réaction d'addition-fragmentation (réaction 6) au niveau B3LYP/6-31G\*.

- ∅ Les diagrammes ci-dessus montrent que les barrières de transition sont respectivement 29KJ/mol pour M 1, 52 KJ/mol pour M 2 et 44 KJ/mol pour M 6. Elles sont faibles et montre que l'addition est un processus qui se produit relativement pour M 1et M 6 et montre que le soufre étant un site réactif que le carbone.
- ∅ Pour l'étape de fragmentation, les barrières de transition sont 102 kJ/mol pour R 1 et 73 KJ/mol pour R 6. La fragmentation de R 6 devrait se produire plus rapidement. Il est intéressant de noter l'importance du groupement nitrile pour favoriser la fragmentation. En effet, la recherche d'un état de transition pour la fragmentation de R 2 s'accompagne d'une augmentation de l'énergie de la molécule. Il n'a pas été possible de trouver d'état de transition car la molécule fragmentée est fortement instable.

## ë. Etude thermodynamique:

En thermodynamique, une réaction est dite favorable si la variation d'enthalpie libre est négative, et défavorable si elle est positive. Sa valeur est donnée par la **loi de Gibbs** :

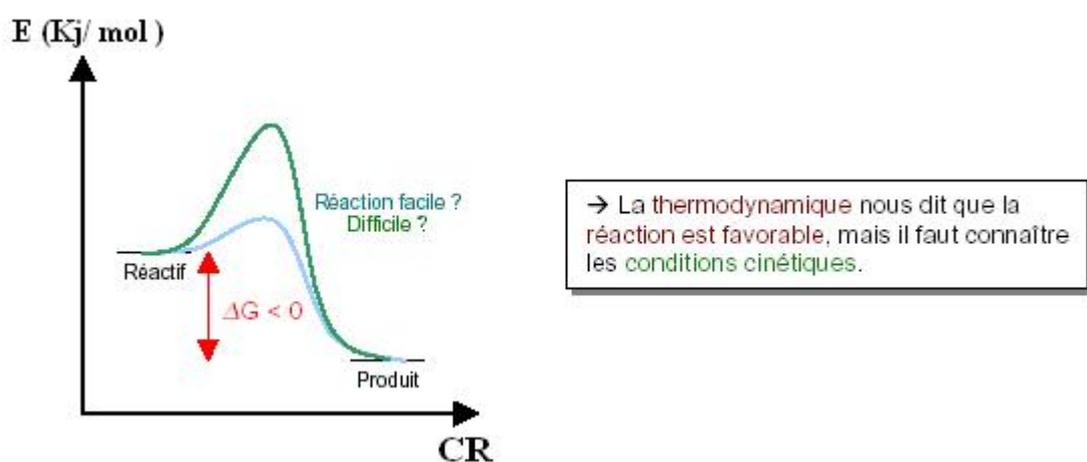
$$G = H - T S \text{ ou encore } G = - RT \times \ln k$$

De manière générale, le facteur  $H$  est déterminant, c'est-à-dire que l'on va vers des molécules plus stables ;  $S$  est déterminant lorsque l'on crée plus de désordre, lorsqu'un cycle est brisé par exemple.

Cependant la thermodynamique n'indique pas si la réaction s'effectue effectivement dans les conditions du milieu, notamment elle ne nous indique pas la vitesse de réaction.

En effet  $G$  ne compare que les réactifs et les substrats, mais ne nous dit pas par quel chemin ils se transforment. Il faut alors observer les données **cinétiques**.

La cinétique nous informe sur la vitesse d'apparition et de disparition des réactifs et des produits.



Nous supposons en général que l'influence du solvant est faible. Pour cela, le cas idéal est d'étudier des réactions en phase gazeuse. Nous négligerons l'intervention du solvant, ou nous admettrons que l'influence du solvant est la même pour les deux processus compétitifs que nous étudions.

Donc on peut calculer l'enthalpie libre de réaction par l'équation suivante :

$$\Delta G = \sum E_{\text{produits}} - \sum E_{\text{réactifs}}$$

Les valeurs de variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  sont présentées dans le tableau 13.

**Tableau 13** : Les valeurs de l'enthalpie libre  $\Delta G$  de la réaction d'addition et de fragmentation (en B3LYP/6 31G\*).

Réactifs	E(a.u)	Produits	E(a.u)	$\Delta G$ (Kj/mol)
<b>M1+ Me</b>	-761.510	<b>R1</b>	-761.536	<b>-72.41</b>
<b>R1</b>	-761.536	<b>R1Frag</b>	-761.566	<b>-78.56</b>
<b>M2+ Me</b>	-669.279	<b>R2</b>	-669.303	<b>-91.00</b>
<b>M6+ Me</b>	-530.733	<b>R6</b>	-530.785	<b>-135.47</b>
<b>R6</b>	-530.785	<b>R6Frag</b>	-530.827	<b>-112.63</b>

∅ Les valeurs  $\Delta G < 0$  indiquent que la réaction d'addition fragmentation est spontanée.

## 7. Conclusion:

La modélisation nous a permis d'étudier les étapes d'addition et de fragmentation des monomères d'addition fragmentation de type thiocarbonyle et quelques alcènes. La fragmentation est possible pour les radicaux R1 et R6 qui portent un groupement nitrile capable de stabiliser le radical fragmenté. Ce comportement n'est pas observé pour un radical R2 qui formerait un radical fragmenté énergétiquement trop élevé.

Le processus ne passe que par un seul état de transition. La modélisation permet donc de prédire que la fragmentation de nos monomères est favorisée, en fonction des substituants stabilisant le radical fragmenté.

Nous utilisons la théorie des orbitales frontières et les indices de réactivité dérivant à la DFT pour classer la réactivité des différents composés thiocarbonyle dans le cas de radical méthyle. Le classement puisse s'obtenir par ces méthodes car leur comportement est très peu polaire. Les structures de M 1 et M 4 présentent une réactivité plus importante que M 3. Les groupements nitriles exercent un effet électroattracteurs important.

Lors de copolymérisation de ces monomères avec un autre radical, on s'attend à ce que la réactivité du radical soit plus importante avec un composé apparenté à M1 et M 4 qu'avec M 3.

## 8. Références:

- [1] M. Arotcarena., thèse d'état, université Claude Bernard de Lyon, **2000**.
- [2] Rauk A., "Orbital interaction theory of organic chemistry", John Wiley and sons, 73, **1994**
- [3] Giese B., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22, 573, **1983**
- [4] Motherwell W. B., Crich D., "Free radical chain reactions in organic synthesis", Academic press, 4, **1991**
- [5] Moad G., Solomon D. H., "The chemistry of free radical polymerization", Elsevier Science Ltd, 19, **1995**
- [6] Fleming I., "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, " John Wiley and sons **1976**
- [7] Fukui K., Yonesawa, Shiengu H. , Chem. Phys. 20, 722, **1952**.
- [8] Fukui K., Fujimoto H. , Inagaki , J. Am . Chem. Soc. 98, **1976**.
- [9] Yves J., Volatron F. , " Structure électronique des molécules " , chap 12, **1994**.
- [10] Parr R. G., Donnelly R. A., Levy M., Palk W. E., J. Chem. Phys., 68, 3801, **1978**.
- [11] Parr R. G., Wang W., "Density Theory for atoms and Molecules", Oxford University Press: Oxford, **1989**
- [12] (a) Pearson R. G., J. Am. Chem. Soc., 105, 7512, **1983**.
- (b) Pearson R. G., "Chemical Hardness; Applications from Molecules to Solids" «Wiley VHC. Verlag GMBH; Weinheim. Germany. **1997**.
- [13] Parr R. G., Szentpaly L.V, S Liu, J. Am.Chem. Soc. **1999**.
- [14] Perez P., Domingo L. R., Aurell M. J., Contreras R. ; Tetrahedron, 59, 3117, **2003**.
- [15] M. Berkowitz, R. G. Parr, J. Phys. Chem. 88, 2554, **1988**.

- [16] K. Fukui, *Science*. 218, 747, **1982**.
- [17] R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 4049, **1984** .
- [18] W. Yang, R.G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 82, 6723, **1985** .
- [19] W. Yang, W. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 5708, **1986**.
- [20] (a) Eyring H., Polanyi M., *Z. Phys, Chem*, 12, 279, **1931**.
- (b) Eyring H., *J. Chem. Phys.*, 3, 107. **1935**.
- [21] Boltzmann L., "Leçons sur la théorie des gaz" , Gautier-Villars, Paris, **1967**.
- [22] Arrhenius S., *Z. Physic*, 4, 228, **1889**.
- [23] Becke A. D., "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange" *J. Chem. Phys.* 98, 5648, **1993**.
- [24] Gonzalez C., Schiegl H. B., "An improved algorithm for réaction path following" *J. Chem. Phys.* 90, 2154, **1989**.
- [25] Gozalez C., Schiegl H. B., "Reaction path following in massweighted internal coordinates" *J. Phys. Chem.* 94, 5523, **1990**.
- [26] Giese B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22, 573, **1983**
- [27] Reed A. E., Weinstock R. B., Weinhold F., *J. Chem. Phys*, 83, 735, **1985**.

**CHAPITRE III**

**ADDITION DU RADICAL**

**CYANOMETHYLE**

## 1. INTRODUCTION

Dans cette partie du travail, nous allons essayer d'expliquer la réactivité du radical cyano méthyle à l'aide des descripteurs chimiques.

Nous allons également établir une comparaison énergétique, en particulier entre les énergies d'activation des deux radicaux méthyle et cyanométhyle

## 2. Les méthodes et les logiciels utilisés lors de nos calculs

Notre étude théorique sera menée à l'aide de:

- ∨ La théorie des orbitales frontières FMO.
- ∨ Les indices de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle.
- ∨ La théorie de l'état de transition TST.

Dans notre travail,

- ∅ Les optimisations des géométries d'équilibres ont été effectuées avec le programme GAUSSIAN 03.
- ∅ Les géométries d'équilibres optimisées ont été visualisées à l'aide du programme Gauss View et MOLEKEL.
- ∅ L'analyse des charges naturelle NPA (Natural Population Atomic) a été effectuée par la méthode NBO ( Natural Bond Orbital)
- ∅ La localisation d'état de transition a été confirmée par l'existence d'une et une seule fréquence imaginaire. La visualisation de la géométrie de l'état de transition et l'animation de la vibration correspondante à la fréquence imaginaire a été faite avec le programme Gauss View.
- ∅ L'option IRC (Intrinsic Réaction Coordinat) a été utilisée dans le but de vérifier l'unicité de l'état de transition déterminé et de tracer le chemin réactionnel.

## 2. La théorie des orbitales frontières (OF)

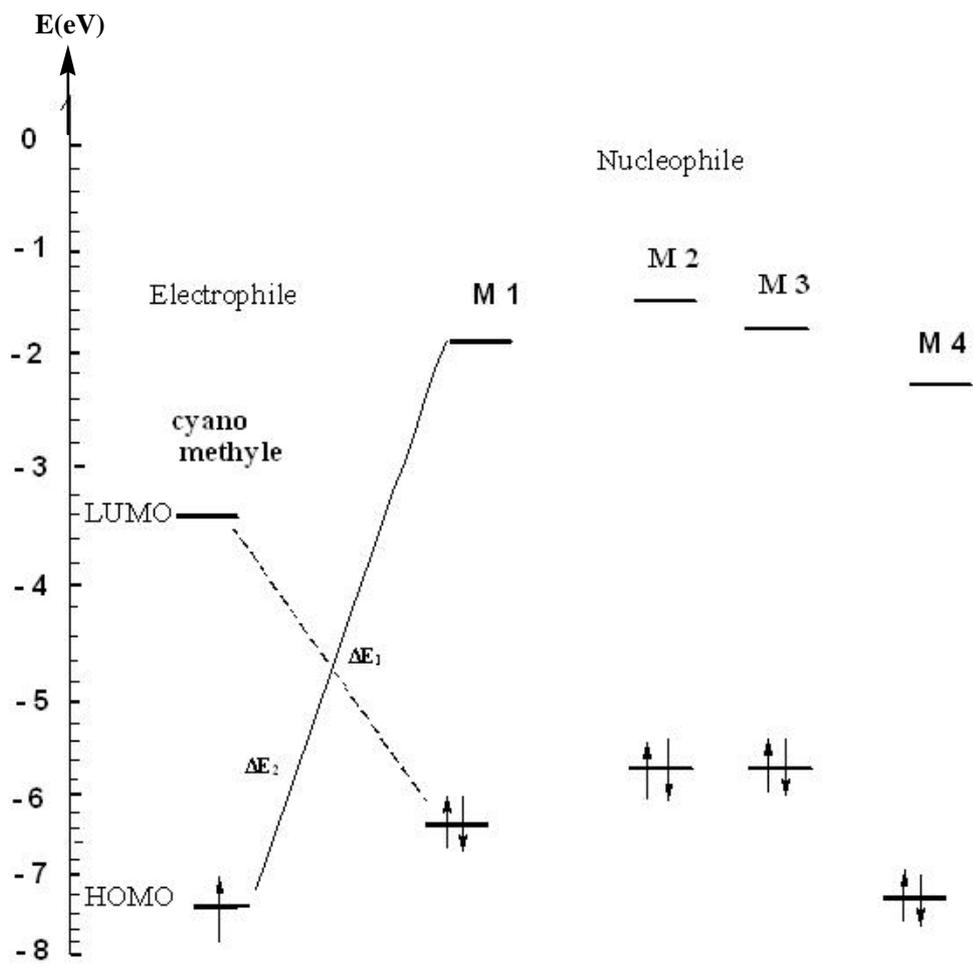
### 3.1. Application qualitative de la théorie des OMF :

Nous avons effectué une étude qualitative des orbitales frontières de la géométrie du monomère et du cyanométhyle par la méthode DFT au niveau B3LYP/ 6-31G\*. Nous avons regroupé dans le tableau T1 les énergies et les interactions :  $\Delta E_1$  et  $\Delta E_2$  qui correspondent respectivement à celles de  $\hat{L}UMO$  (cyanoMe) - HOMO(M) et LUMO(M) -  $\hat{a}SOMO$  (cyanoMe). Le diagramme de corrélation des réactions d'addition radicalaire est illustré dans la figure 1. Il est à noter que, plus la différence entre les énergies des OM des réactifs est faible, plus la réaction sera facile.

**Tableau 1** : Energies des orbitales moléculaires frontières en (ev) des monomères et du radical cyanométhyle, interactions  $\Delta E_1$  (HOMO<sub>M</sub> -  $\hat{L}UMO$ cyanoMe) et  $\Delta E_2$  ( $\hat{a}SOMO$  cyanoMe - LUMO<sub>M</sub>).

	$E_{HOMO} / E_{\hat{a}SOMO}$	$E_{LUMO} / E_{\hat{a}SOMO}$	$\Delta E_1$	$\Delta E_2$
<b>Cyano méthyle</b>	-7.120	-3.428		
<b>M1</b>	-6.367	-1.768	2.939	5.352
<b>M2</b>	-5.850	-1.197	2.422	5.923
<b>M3</b>	-5.850	-1.224	2.442	5.896
<b>M4</b>	-7.075	-1.986	3.647	5.134
<b>M5</b>	-6.313	-0.217	2.885	7.337
<b>M6</b>	-6.775	-0.915	3.347	6.205

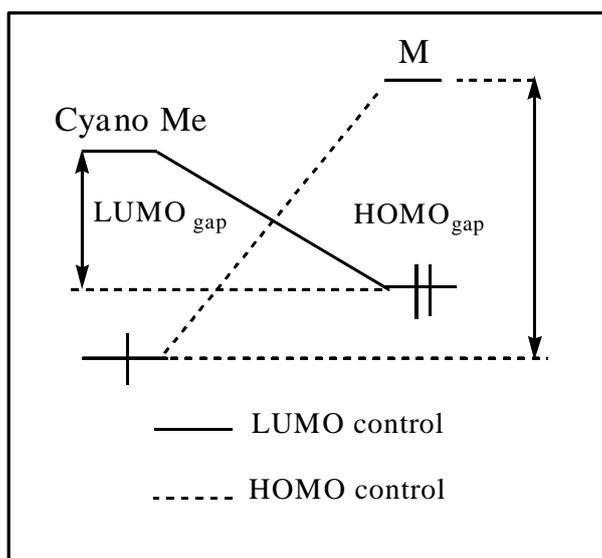
L'examen de tableau 1, nous permet de conclure que le radical cyanométhyle joue le rôle de l'électrophile (accepteur d'électron), alors que les monomères jouent le rôle de nucléophile (donneurs d'électrons), (en d'autres termes,  $\Delta E_1$  plus faible que  $\Delta E_2$  conduisant aux réactions qui se développent entre la plus Haute orbitale Occupée (HOMO) du nucléophile (monomères) et la plus base vacante (LUMO) de l'électrophile (cyanométhyle)).



**Figure 1** : Interactions des orbitales moléculaires frontières dans la réaction d'addition de radical cyanométhyle sur les monomères.

### 3.2. Prédiction du caractère nucléophile et électrophile des réactifs :

v Les gaps HOMO/LUMO pour les deux combinaisons possibles (tableau 2).



**Schéma 1**

**Tableau 2:** L'énergie des orbitales frontières HOMO-LUMO et l'énergie de gaps (en eV) (B3LYP/6-31G\*).

composés	HOMO Control			LUMO Control		
	$\epsilon_{\text{HOMO M}}$	$\epsilon_{\text{LUMO CYANO Me}}$	HOMOgap	$\epsilon_{\text{HOMO CYANO Me}}$	$\epsilon_{\text{LUMO M}}$	LUMOGap
<b>M1 + CYANO Me</b>	-6.367	-3.59	<b>2.77</b>	-8.40	-1.768	<b>6.63</b>
<b>M2 + CYANO Me</b>	-5.850	-3.59	<b>2.26</b>	-8.40	-1.197	<b>7.20</b>
<b>M3 + CYANO Me</b>	-5.850	-3.59	<b>2.26</b>	-8.40	-1.224	<b>7.17</b>
<b>M4 + CYANO Me</b>	-7.075	-3.59	<b>3.485</b>	-8.40	-1.986	<b>6.41</b>
<b>M5 + CYANO Me</b>	-6.313	-3.59	<b>2.72</b>	-8.40	-0.217	<b>8.61</b>
<b>M6 + CYANO Me</b>	-6.775	-3.59	<b>3.18</b>	-8.40	-0.925	<b>7.47</b>

L'examen de tableau 2, nous permet de constater que la réaction est gouvernée par **HOMO Contrôle**, puisque HOMO gap est plus petit que LUMO gap. Donc l'interaction à considérer en priorité est celle qui se développée entre HOMO du monomère (nucléophile) et la LUMO du cyanométhyle (électrophile).

### 3. Indices de réactivité dérivant de la DFT :

#### 4.1. Les indices globaux:

Les potentiels chimiques électroniques  $\mu$ , la dureté  $\zeta$  et les indices d'électrophilicités  $\bar{\mu}$  des réactifs calculés par deux méthodes :

-à partir des énergies de la HOMO et la LUMO.

- à partir des energies de potentiel d'ionisation IP et L'affinité électronique AE

**Tableau 3:** Energie des orbitales frontières HOMO et LUMO ( $\epsilon_{\text{HOMO}}$  et  $\epsilon_{\text{LUMO}}$ ), potentiel chimique ( $\mu$ ), la dureté (chemical hardness  $\zeta$ ) et l'électrophilicité ( $\bar{\mu}$ ) calculés à partir des énergies de la HOMO et de la LUMO

Composés	$\epsilon_{\text{HOMO}}$ ( eV )	$\epsilon_{\text{LUMO}}$ ( eV )	$\mu$ ( eV )	$\zeta$ ( eV )	$\bar{\mu}$ ( eV )
M1	-6.367	-1.768	-4.067	4.599	1.798
M2	-5.850	-1.197	-3.523	4.653	1.330
M3	-5.850	-1.224	-3.537	4.626	1.350
M4	-7.075	1.986	-4.530	5.089	2.0160
M5	-6.313	-0.217	-3.048	6.530	0.231
M6	-6.775	-0.925	-3.850	5.850	1.266
Cyano méthyle	-7.120	-3.428	-5.274	3.690	3.769

**Tableau 4:** le potentiel chimique ( $\mu$ ), la dureté chimique (chemical hardness  $\zeta$ ) et la mollesse (S) l'électrophilicité ( $\bar{\mu}$ ) calculus à partir des énergies de potentiel d'ionisation IP et de l'affinité électronique AE.

Composés	IP	EA	$\mu$ (a.u.)	$\zeta$ (a.u.)	S(a.u.)	$\bar{\mu}$ (eV)
M1	0.321	-0.014	-0.153	0.341	2.93	0.90
M2	0.309	-0.04	-0.141	0.36	2.77	0.74
M3	0.290	-0.02	-0.135	0.31	3.22	0.80
M4	0.353	-0.01	-0.171	0.36	2.75	1.09
M5	0.310	-0.09	-0.110	0.40	2.5	0.41
M6	0.340	-0.05	-0.145	0.39	2.56	0.73
Cyano méthyle	0.372	0.03	-0.201	0.342	2.92	1.63

- ∅ Les tableaux 3 et 4 montrent que le potentiel chimique du cyano méthyle ( $\mu = -5.274$  eV) est inférieur à celui des monomères, ceci montre que le transfert de charge aura lieu des monomères vers le radical cyano méthyle.
- ∅ La valeur d'indice d'électrophilicité obtenue ( $\chi = 3.769$  eV) quantifie la forte électrophilicité du radical cyano méthyle par rapport aux monomères. Par conséquent, les monomères sont moins électrophiles que le radical cyano méthyle.
- ∅ Pour caractériser notre réaction, on peut dire que c'est une réaction du type dur-mou. Le radical cyanométhyle est mou et les monomères sont les composés durs.
- ∅ Selon les valeurs d'électrophilicités des composés montrés dans les tableaux 3 et 4 nous avons trouvé que le composé M4 est plus nucléophile que M1, M3 et M2. On peut établir le classement suivant:

$M 4 > M 1 > M 3 > M 2$  et pour les alcènes  $M 6 > M 5$

## 4.2. Les indices locaux :

### 4.2.1. Les indices de FUKUI:

**Tableau 5:** les indices de Fukui des monomères (B3LYP/6-31G\*).

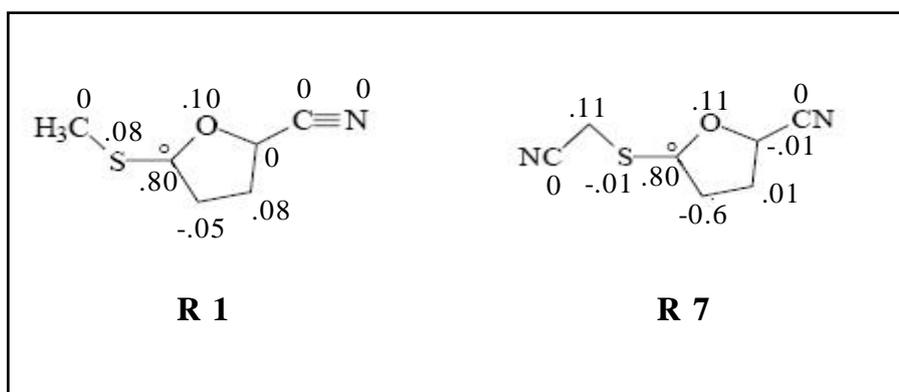
Composé	q (N)	q (N-1)	q (N+1)	F <sup>°</sup> <sub>K</sub>
<b>M1</b>	1O: -0.402	-0.359	-0.451	0.046
	12C: 0.245	0.255	0.141	0.057
	13S: -0.142	0.484	-0.603	<b>0.543</b>
	10C: 0.368	0.377	0.345	0.016
	11N : -0.444	-0.378	-0.523	0.072
<b>M2</b>	2O: 0.244	0.254	0.146	0.054
	1C: -0.401	-0.356	-0.467	0.055
	12S: -0.192	0.450	-0.667	<b>0.558</b>
<b>M3</b>	1O: -0.417	-0.392	-0.465	0.018
	10C: 0.242	0.245	0.172	0.018
	11S: -0.194	0.267	-0.549	<b>0.408</b>
<b>M5</b>	1O : -0.408	-0.376	-0.448	0.036
	11C: 0.424	0.488	0.342	0.073
	12S: -0.092	0.529	-0.467	<b>0.498</b>
	7C: 0.373	0.394	0.326	0.034
	8N: -0.419	-0.355	-0.519	0.082
<b>Cyano méthyle</b>	1C : 0.385	0.544	0.255	0.072
	2N: -0.450	-0.29	-0.677	0.117
	3C: -0.349	-0.052	-0.644	<b>0.148</b>

La fonction de Fukui  $F_K^{\circ}$  décrit la réactivité par rapport à un réactif radicalaire représenté dans notre cas par le radicale cyanométhyle.

Dans ce calcul nous remarquons que l'atome de soufre possède une grande valeur de  $F_K^{\circ}$  et pour tous les monomères, La valeur élevée de  $F_K^{\circ}$  sur ce site indique que l'atome de soufre possède une haute disponibilité pour une attaque radicalaire.

## 5. Comparaison entre R1 et R7

La densité de spin du radical R7 montre une répartition différente par rapport à celle du radical R1. En effet, bien que le carbone  $\hat{\alpha}$  porte 0.80 de la densité de spin, dans le cas de R1, le reste de la densité de spin se trouve essentiellement au niveau du soufre (0.08) et au niveau de l'oxygène (0.10), le méthyle initialement ne porte aucune densité. Dans le cas de R7, le carbone  $\hat{\alpha}$  porte 0.80 de la densité de spin, et le reste de la densité de spin se retrouve sur l'oxygène (0.11) et sur le carbone du radical initial (0.11)



## 6. Théorie de l'état de transition TST

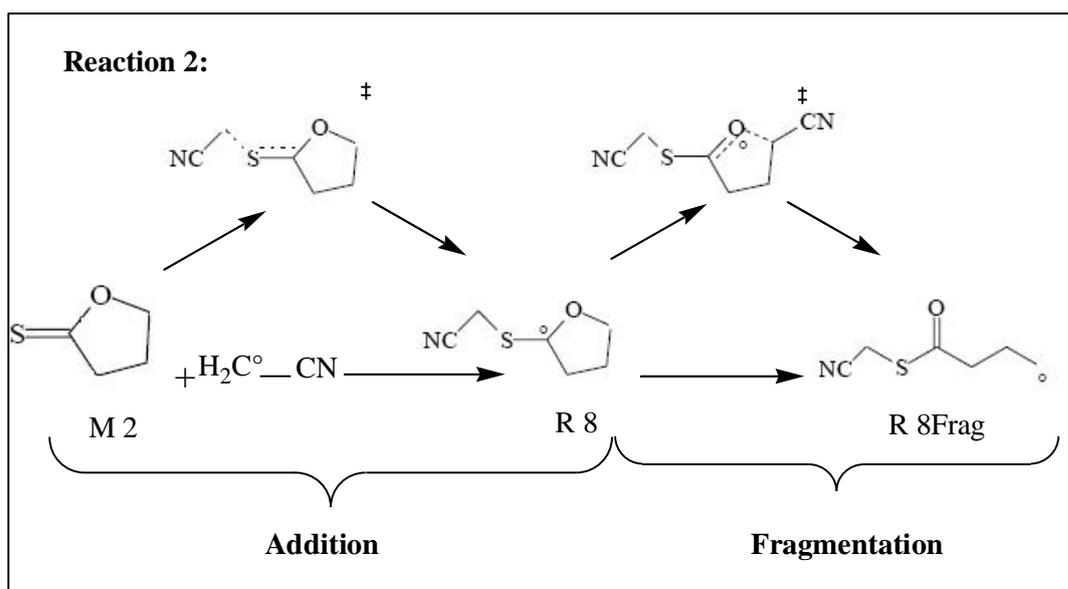
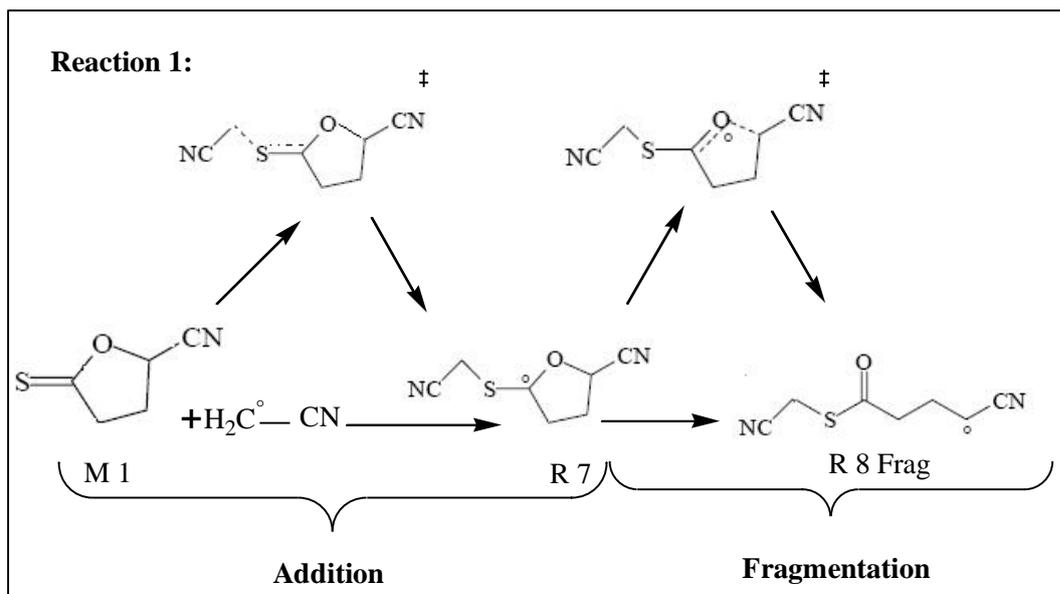
### 6.1. Profil énergétique de réaction

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

Nous avons proposé un mécanisme d'addition fragmentation initié par une attaque radicalaire entre le radicale cyanométhyle et les monomères M1 et M2 (addition radicalaire dont le site de type thiocarbonyle) le radical adduit subit une coupure de la liaison fragile C-O.

Nous avons tenté de confirmer cette hypothèse par un calcul quantique B3LYP/6-31G\*.

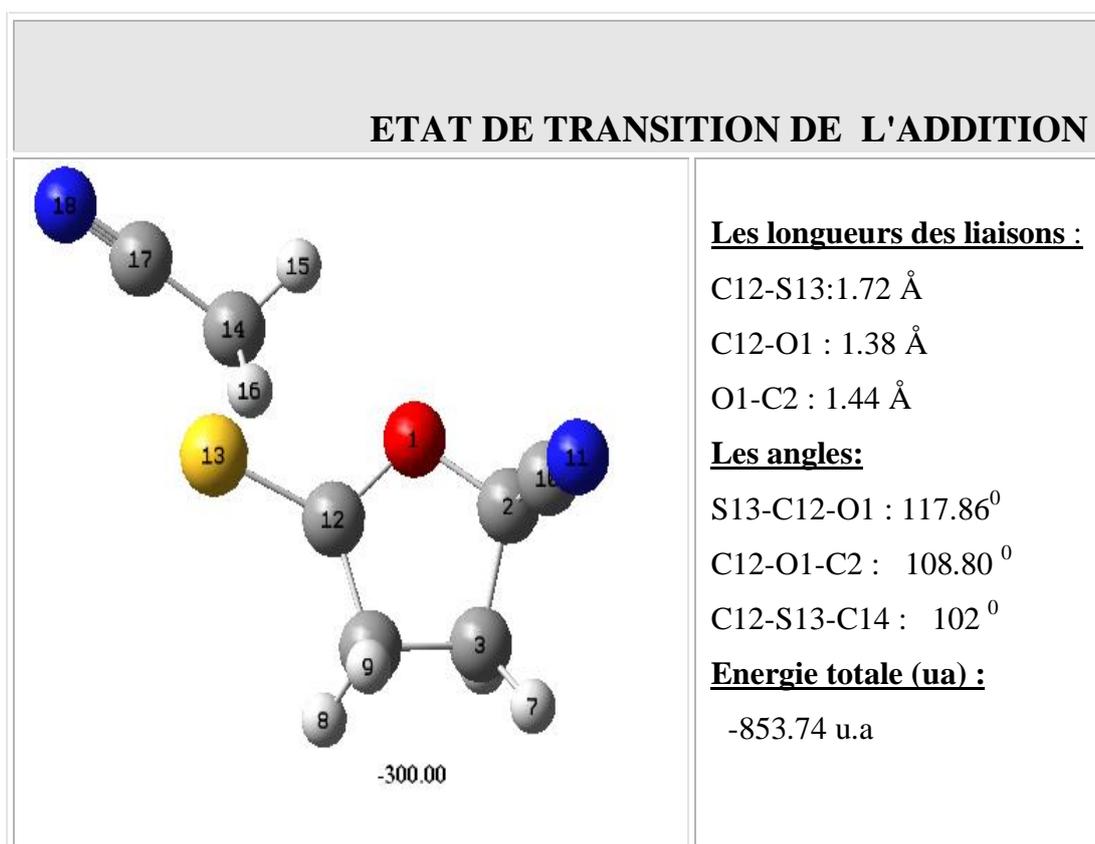


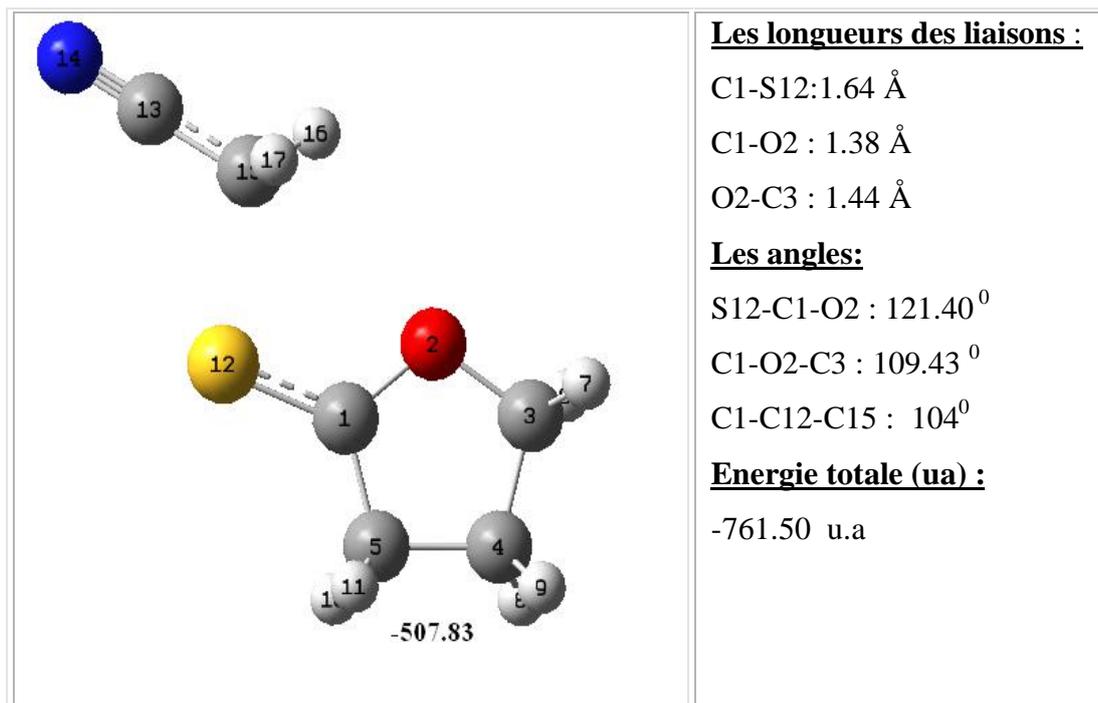


## a. Résultats et discussions:

Les calculs théoriques, utilisant le programme Gaussian 03, ont été effectués avec la méthode (DFT) au niveau **B3LYP/6-31G\***[1]. Les structures géométriques d'équilibre des réactifs, l'état de transition et les produits sont obtenus par une optimisation globale caractérisée par un calcul des fréquences de vibration. Les populations électroniques atomiques ont été calculées en utilisant l'analyse de population naturelle (NPA). L'option IRC [2,3] a été utilisée dans le but de vérifier l'unicité de l'état de transition déterminé et de tracer le chemin réactionnel ayant l'énergie minimale.

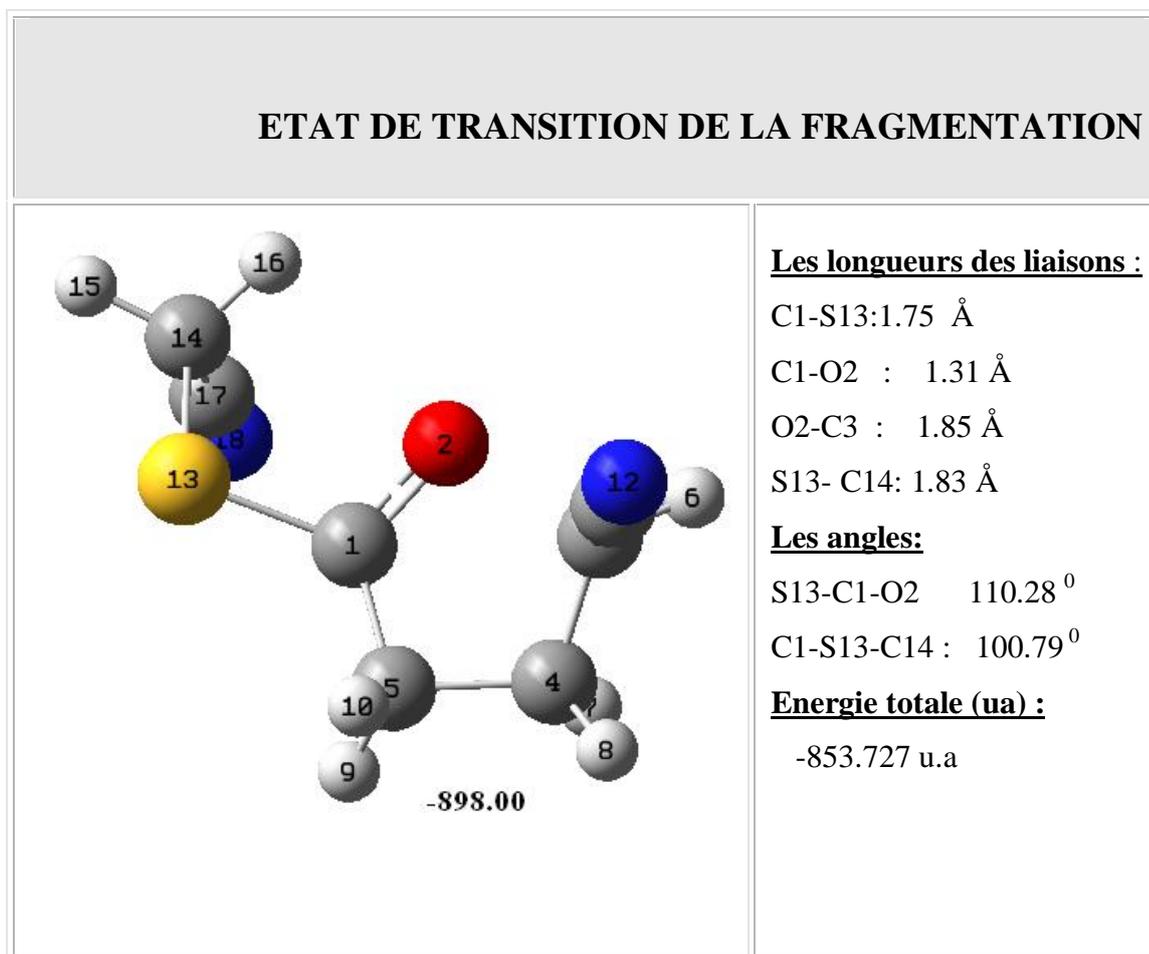
**Tableau 6:** Les longueurs de liaisons, les angles de l'état de transition de la réaction d'addition (B3LYP/631G\*).





∅ Pour l'étape d'addition, nous observons une élongation au niveau des liaisons C12-S13, C12-O1, C1-S12 et C1-O2 par rapport à l'état fondamental. Par contre la liaison O2-C3 a atteint la valeur initiale.

**Tableau 7:** Les longueurs des liaisons, les angles de l'état de transition de la fragmentation (B3LYP/631G\*)

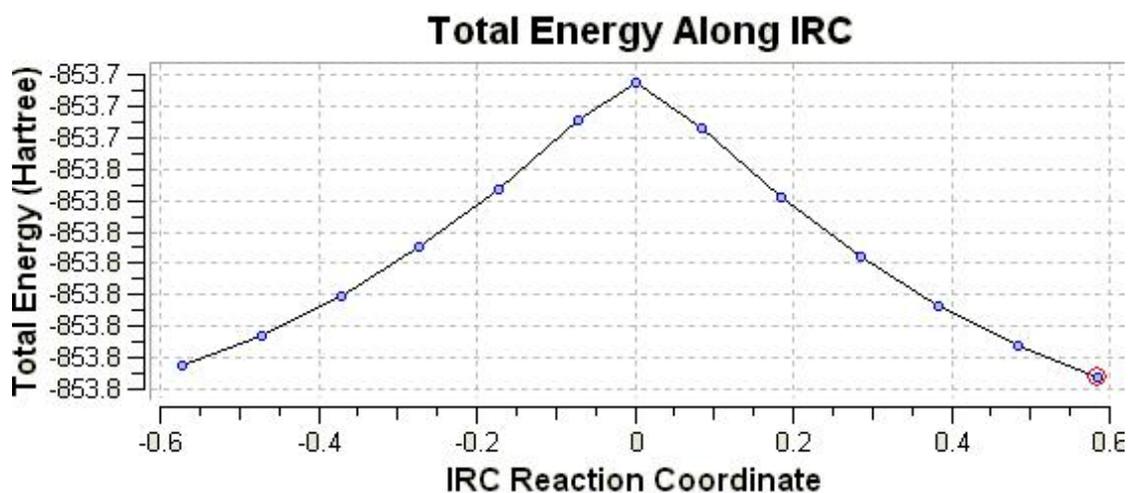


∅ Pour l'étape de fragmentation, nous observons un raccourcissement de la liaison C1-O2 et une élévation au niveau des liaisons O2-C3 et C1-S13 par rapport à l'état initial.

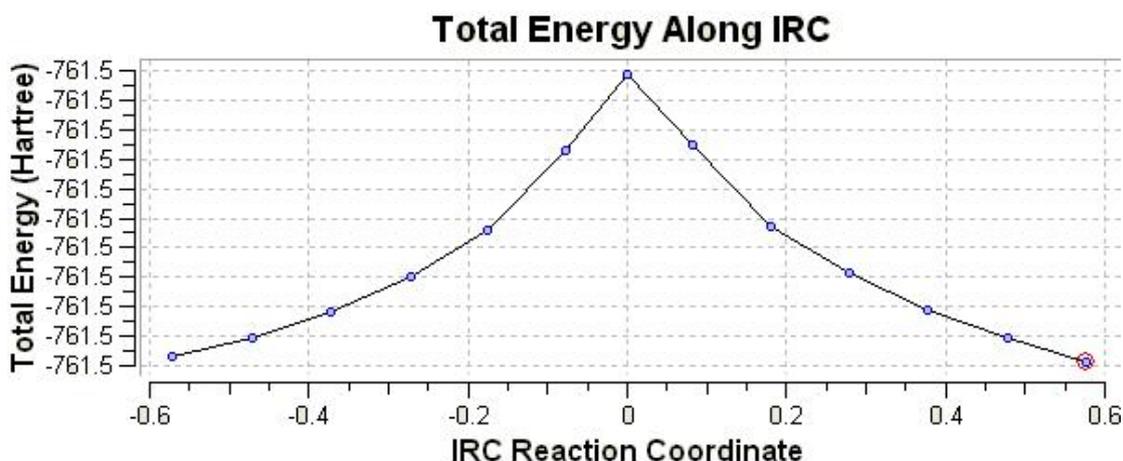
### â. Détermination du chemin réactionnel (IRC):

La localisation d'un état de transition peut être suivie par un calcul IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) afin de déterminer le chemin réactionnel de la réaction et connecter le TS aux deux minima (réactifs et produits). L'IRC est présentée dans les figures suivantes :

**Figure 2 :** Calcul IRC de la réaction d'addition du cyano méthyle sur le monomère M1 Au niveau B3LYP/6-31G\*.



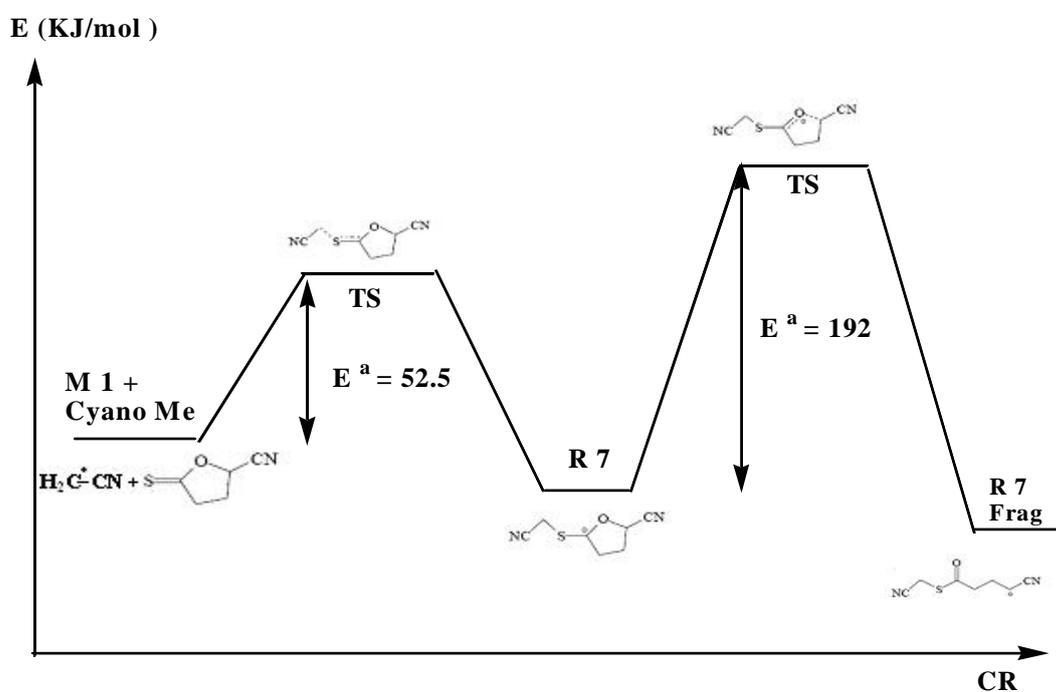
**Figure 3 :** Calcul IRC de la réaction d'addition du cyano méthyle sur le monomère M2 Au niveau B3LYP/6-31G\*.



### ã. Calcul de l'énergie d'activation de l'état de transition

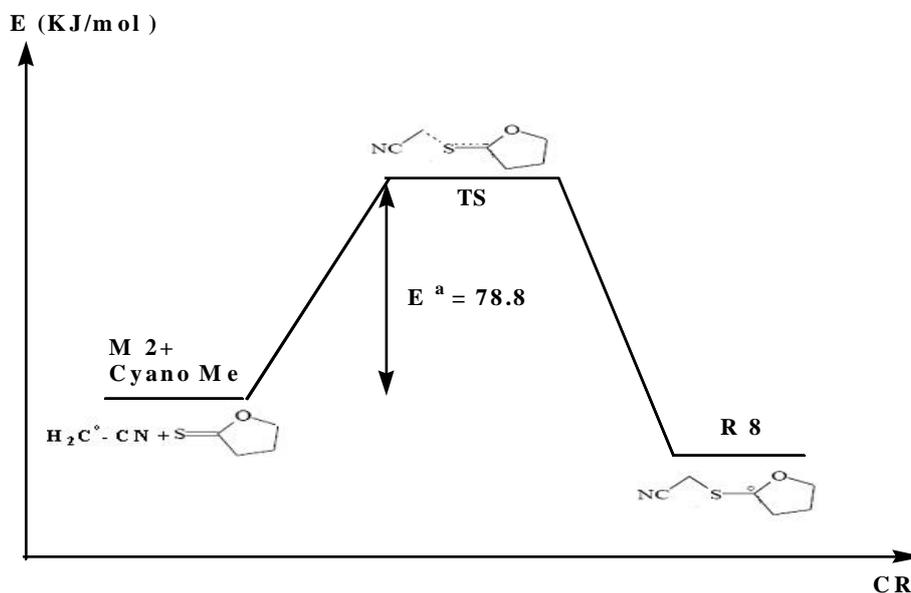
**Tableau 8:** l'énergie de transition (E) et la barrière d'activation ( $E^a$ ) au niveau B3LYP/6-31G\*.

	Addition		Fragmentation	
	E(ua)	$E^a$ (Kj/mol)	E(ua)	$E^a$ (Kj/mol)
<b>Reaction 1</b>	-853.74	<b>52.51</b>	- 853.72	<b>192.05</b>
<b>Reaction 2</b>	-761.50	<b>78.76</b>		



**Figure 4:** Diagramme énergétique de la réaction d'addition-fragmentation (réaction 1) au niveau B3LYP/6-31G\*.

**Figure 5:** Diagramme énergétique de la réaction d'addition (réaction 2) au niveau B3LYP/6-31G\*.



- ∅ Les diagrammes ci-dessus montrent que les barrières de transition sont respectivement 52.51 KJ/mol et 192.05 kJ/mol pour M1 et 78.76KJ/mol pour M 2. Elles sont plus élevées par rapport à celles trouvées pour le radical méthyle, ces résultats montrent qu'il faut plus d'énergie pour faire l'addition du radical cyanométhyle.
- ∅ la recherche d'un état de transition pour la fragmentation de R2 s'accompagne d'une augmentation de l'énergie de la molécule. Il n'a pas été possible de trouver l'état de transition car la molécule fragmentée est instable.

### ä. Etude thermodynamique:

**Tableau 9 :** Les valeurs de l'enthalpie libre  $\Delta G$  de la réaction d'addition et de fragmentation (en B3LYP/6 31G\*)

Réactifs	E(a.u)	Produits	E(a.u)	$\Delta G(Kj/mol)$
<b>M1+ cyano</b>	-853.76	<b>R7</b>	-853.77	<b>-26.25</b>
<b>R7</b>	-853.77	<b>R7Frag</b>	-853.79	<b>-192.05</b>
<b>M2+cyano</b>	-761.53	<b>R8</b>	-761.54	<b>26.25</b>

- ∅ La réaction d'addition fragmentation est spontanée.

## 7. Conclusion

La modélisation nous a permis d'étudier les étapes d'addition et de fragmentation des composés MAF thiocarbonyles et nous permet donc de prédire que la fragmentation de nos monomères est favorisée, en fonction des substituants stabilisant le radical fragmenté.

Nous utilisons la théorie des orbitales frontières et les indices de réactivité dérivant de la DFT pour classer la réactivité des différents composés thiocarbonyle dans le cas du radical cyanométhyle. Ce radical est un bon candidat pour comparer l'attaque d'une fonction thiocarbonyle avec un radical électrophile (cyano méthyle). Nous avons trouvé que le composé M4 est le plus nucléophile de la série étudiée. Nous avons remarqué que les structures M1 et M4 présentent une réactivité plus importante que M3 et M2. Les groupements nitriles exercent un effet électroattracteurs important.

Nos résultats nous permettent de conclure, que l'addition du radical cyano méthyle , nécessite plus d'énergie que l'addition du radical méthyle.

## Références :

[1]-Becke A. D., "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange" J. Chem. Phys. 98, 5648, **1993**.

[2]-Gonzalez C., Schiegel H. B., "An improved algorithm for réaction path following" J. Chem. Phys. 90, 2154, **1989**.

[3]-Gonzalez C., Schiegel H. B., "Réaction path following in massweighted internal coordinates" J. Phys. Chem. 94, 5523, **1990**.

**CONCLUSION**

**GENERALE**

Au cours de cette étude, nous avons étudié le mécanisme d'addition fragmentation. Pour cela, de nombreux monomères thiocarbonyles et quelques alcènes ont été étudiés. D'autre part, il nous a semblé intéressant d'utiliser la modélisation pour mieux comprendre les mécanismes et obtenir des données qui sont souvent difficiles à connaître expérimentalement.

Le premier chapitre de ce mémoire a été consacré à l'optimisation des structures d'une petite série de molécules (monomères) M1, M2, M3, M4, M5 et M6) avec trois bases différentes 3-21G, 6-31G\* et 6-311G pour minimisation de l'énergie et le choix de la meilleure base.

Dans le second chapitre nous avons présenté l'étude des étapes d'addition fragmentation par modélisation. La modélisation nous a permis d'étudier les étapes d'addition et de fragmentation des monomères d'addition fragmentation thiocarbonyle. La fragmentation était possible pour les radicaux R1 et R6 qui portent un groupement nitrile capable de stabiliser le radical fragmenté. Ce comportement n'est pas observé avec le radical R2 qui donne un radical fragmenté énergétiquement trop élevé.

Le processus ne passe que par un seul état de transition. Nos calculs nous ont permis donc de dire que la fragmentation de nos monomères est favorisée par les substituants stabilisant le radical fragmenté.

Nous avons utilisé la théorie des orbitales frontières et les indices de réactivité dérivant de la DFT pour comparer la réactivité des différents composés thiocarbonyle vis-à-vis du radical méthyle. Les structures M1 et M4 présentent une réactivité plus importante que M3. Les groupements nitriles exercent un effet électroattracteur important et activant.

Dans le troisième chapitre nous avons présenté l'étude quantitative effectuée à l'aide de calculs quantiques utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP/6-31G\*, nous avons déterminé les indices de réactivité, l'indice d'électrophilicité pour l'électrophile (cyano méthyle) et l'indice de nucléophilicité pour le nucléophile (monomère), l'utilisation de la théorie de l'état de transition (calcul de barrière d'activation) et le calcul IRC ont montré qu'il faut fournir plus d'énergie pour le radical cyano méthyle.

## Résumé :

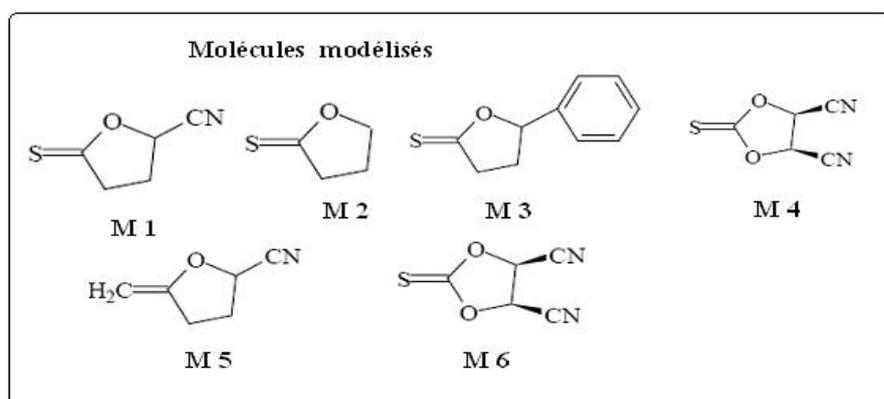
Ce manuscrit est divisé en trois chapitres. Le premier rappelle les méthodes de calculs de chimie quantique utilisées dans notre travail, ainsi que l'optimisation des structures d'une petite série de molécules (monomères) avec trois bases différentes 3-21G, 6-31G\* et 6-311G pour minimisation de l'énergie et le choix de la meilleure base.

Dans le second chapitre nous avons présenté l'étude des étapes d'addition fragmentation par modélisation. Initié par une attaque de radical méthyle sur les monomères M1, M2 et M6 puis une fragmentation au niveau de la liaison C-O. Nous avons utilisé la théorie des orbitales frontières et les indices de réactivité dérivant de la DFT pour comparer la réactivité des différents composés thiocarbonyle vis-à-vis du radical méthyle.

Dans le troisième chapitre nous avons présenté l'étude quantitative effectuée à l'aide de calculs quantiques utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP/6-31G\*, nous avons déterminé les indices de réactivité, l'indice d'électrophilicité pour l'électrophile (cyano méthyle) et l'indice de nucléophilicité pour le nucléophile (monomère).

## :ê Ø

ÀÈPÂ Å³ÂP Ì ¾ Ì ÅÓÝÜ Å¾ ÓP Ä YÁ üÈ ü Ü  
Ä¾ ÄPø ÄPøÄàD Ä YÜ Ü Å³ÂP Ü Èä ± Ä Ä ÄÄP P ä Ç  
Ä¾ Ä µÄ PÈ ê ¾ Ø ë Û é Î PÄÜ¾ Á Ä¾  
Å³ÂP Ü Ä¾È



## Résumé :

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres. Le premier rappelle les méthodes de calculs de chimie quantique utilisées dans notre travail, ainsi que l'optimisation des structures d'une petite série de molécules (monomères) avec trois bases différentes 3-21G, 6-31G\* et 6-311G pour minimisation de l'énergie et le choix de la meilleure base.

Dans le second chapitre nous avons présenté l'étude des étapes d'addition fragmentation par modélisation. Initié par une attaque de radical méthyle sur les monomères M1, M2 et M6 puis une fragmentation au niveau de la liaison C-O. Nous avons utilisé la théorie des orbitales frontières et les indices de réactivité dérivant de la DFT pour comparer la réactivité des différents composés thiocarbonyle vis-à-vis du radical méthyle.

Dans le troisième chapitre nous avons présenté l'étude quantitative effectuée à l'aide de calculs quantiques utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP/6-31G\*, nous avons déterminé les indices de réactivité, l'indice d'électrophilicité pour l'électrophile (cyano méthyle) et l'indice de nucléophilicité pour le nucléophile ( monomère).

