

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DE CHIMIE



Domaine
Science de la matière

Mémoire de Master

Option
Chimie Physique

Thème

**Transposition Sigmatropique:
(1,3) Vs (1,5)**

Présenté par :

HALLI Karim

Soutenu publiquement, le 22 / 09 / 2015, *devant le Jury composé de :*

M^{elle} Leïla DERMECHE
M^{me} Nabila GUECHTOULI
M^{me} Malika BENKHEMOU
Mr Amar SAAL

Maître de conférences
Maître de conférences
Chargée de Cours
Maître de conférences

UMMTO
UMMTO
UMMTO
UMMTO

Présidente
Examinatrice
Examinatrice
Promoteur

*A ma mère,
A mon père,
A toute ma famille,
A toi Khalida et
A tous ceux qui me sont chers*

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique de la faculté des Sciences de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

Je tiens à remercier Monsieur Amar SAAL, Enseignant au département de chimie, Maitre de Conférences à l'UMMTO, qui a dirigé ce travail, pour son savoir, son expérience et sa disponibilité permanente durant mon stage ainsi que pour son aide précieuse, ses conseils éclairés et les discussions fructueuses que j'ai eu avec lui.

J'exprime mes sincères remerciements à Mademoiselle Leïla DERMECHE, Maitre de Conférences à l'UMMTO, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette soutenance. Je la prie de croire en ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie très vivement Madame Nabila GUECHTOULI, Maitre de Conférences à l'UMMTO, d'avoir bien voulu participer à ce jury et d'examiner ce travail.

Je remercie très vivement Madame Malika BENKHEMOU, Chargée de Cours à l'UMMTO, d'avoir accepté de participer à ce jury et d'examiner ce travail.

Je ne saurais remercier assez Mademoiselle Lynda MERZOUD, Doctorante à l'UMMTO, pour son aide précieuse et sa disponibilité permanente durant mon stage au sein du laboratoire. Je la remercie vivement pour son amitié sans faille et pour toutes les discussions fructueuses que j'ai eues avec elle.

Je remercie tous les enseignants du département de chimie de l'UMMTO qui ont contribué à ma formation tout au long de ces cinq dernières années (Licence et Master).

Je suis très heureux de pouvoir exprimer ici ma profonde et déférente gratitude aux techniciens et ingénieurs du laboratoire pédagogique en particulier à Hacène LASKRI et à tout le personnel de la faculté des sciences.

J'associe dans la même pensée, tous mes ami(e)s, qui par leurs soutiens morales et leurs actes ont contribué à la réalisation de ce travail. Je remercie vivement mes camarades : Lynda LOUELH, Kahina ILLOUL, Naima AMGHAR, Aghilès FILALI et Aghilès LARBI.

Enfin, mes derniers remerciements et non les moindres iront à mes parents et à tous les membres de ma famille avec toute mon affectueuse gratitude pour leur soutien, leurs encouragements et leur affection.

Sommaire

Liste des figures.....	1
Liste des tableaux.....	2
Liste des abréviations.....	3
INTRODUCTION GENERAL	4

Chapitre1. **Aperçu sur les Réactions de Transposition Sigmatropique** 6

1. Introduction.....	6
2. Les réactions péricycliques.....	7
2.1. Quelques définitions.....	7
2.2. Les effets qui gouvernent la réactivité en chimie organique.....	7
2.3. Les différents types de réactions péricycliques.....	8
2.4. Réactions de transposition sigmatropique.....	9
3. Références.....	

Chapitre2. Méthodes de Modélisation Moléculaire 12

1. Introduction.....	12
2. Méthodes de la mécanique quantique (QM).....	13
2.1. Equation de Schrödinger.....	13
2.2. Approximation de Born-Oppenheimer (B-O).....	14
2.3. La méthode Hartree-Fock.....	14
2.3.1 Approche Hartree-Fock.....	14
2.3.2 Les équations de Hartree-Fock-Roothaan.....	15
2.4. Les bases de calcul quantique.....	15
2.5. Les méthodes semi-empiriques.....	17
2.6. Les méthodes post-HF	17
2.6.1 La corrélation électronique.....	17
2.6.2 Interaction de Configuration (CI).....	18
2.6.3 Møller-plesset (MPx).....	18
2.7. Méthodes de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	18
2.7.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	18
2.7.2 Equations de Khon-Sham.....	19
2.7.3 Fonctionnelles d'échange et de corrélation.....	19
3. Les méthodes de la mécanique moléculaire.....	20
4. Méthodes hybrides (QM/MM).....	21
5. Références.....	22

Chapitre3. **Résultats et Discussion** 23

1. Introduction.....	23
2. Méthodologie de calcul.....	24
3. Résultats et discussions.....	25
3.1. Transposition sigmatropique de l'hydrogène.....	25
3.1.1. Thermochimie et Chemins Réactionnels.....	26
3.1.2. Diagrammes Energétiques.....	28
3.1.3. Le point du vue structural.....	30
3.2. Transposition sigmatropique du méthyle.....	32

3.2.1. <i>Thermochimie et Chemins Réactionnels</i>	33
3.2.2. <i>Diagrammes Energétiques</i>	35
3.2.3. <i>Le point de vue Structurel</i>	37
<i>CONCLUSION GENERAL</i>	39

Liste des figures

Figure 3.1	<i>Migration (1,3) et (1,5) le long d'une chaîne linéaire.</i>	23
Figure 3.2	<i>Schéma des migrations (1,3) et (1,5) de l'hydrogène optimisées.</i>	26
Figure 3.3	<i>IRC global de la réaction de transposition (1s,3a) obtenu au niveau M06/6-31G(d,p). L'état de transition est représenté avec deux vues.</i>	27
Figure 3.4	<i>IRC global de la réaction de transposition (1s,5s) obtenu au niveau M06/6-31G(d,p). L'état de transition est représenté avec deux vues.</i>	27
Figure 3.5	<i>Diagrammes énergétiques des transpositions sigmatropiques (1s,3a) et (1s,5s) de l'hydrogène. Les énergies, données en kcal/mol, ont été corrigées par les corrections ZPE.</i>	30
Figure 3.6	<i>Les structures géométriques des réactifs, produits et états de transition obtenues au niveau M06/6-31G(d,p). Entre parenthèses sont mentionnées les énergies relatives en kcal/mol.</i>	32
Figure 3.7	<i>Schéma des modes de migration (1,3) et (1,5) du méthyle.</i>	33
Figure 3.8	<i>IRC global de la réaction de transposition (1s,3a) obtenu au niveau M06/6-31G(d,p). L'état de transition est représenté avec deux vues.</i>	33
Figure 3.9	<i>IRC global de la réaction de transposition (1a,3s) obtenu au niveau M06/6-31G(d,p). L'état de transition est représenté avec deux vues.</i>	34
Figure 3.10	<i>IRC global de la réaction de transposition (1s,5s) obtenu au niveau M06/6-31G(d,p). L'état de transition est représenté avec deux vues.</i>	34
Figure 3.11	<i>Diagrammes énergétiques des transpositions sigmatropiques (1s,3a), (1a,3s) et (1s,5s) de méthyle.</i>	36
Figure 3.12	<i>Les structures géométriques des réactifs, produits et l'état de transition obtenu au niveau M06-631G(d,p). Entre parenthèses sont mentionnées les énergies relatives en kcal/mol.</i>	38

Liste des tableaux

Tableau 3.1	<i>Enthalpie de réaction des transpositions sigmatropiques considérées. Les valeurs, données en kcal/mol, sont obtenues au niveau M06/6-31G (d, p).</i>	28
Tableau 3.2	<i>Les énergies totales ($E^{\text{électronique}} + \text{ZPE}$) du réactif, du produit et de l'état de transition (en ua) et l'énergie d'activation (en kcal/mol) des deux transpositions (1s,3a) et (1s,5s) de l'hydrogène. Les valeurs ont été obtenues au niveau M06/6-31G (d, p).</i>	29
Tableau 3.3	<i>Angles de valence et distances interatomiques des structures : produits, réactifs et états de transition le long des transpositions (1s,3a) et (1s,5s). Les valeurs, obtenues au niveau M06/6-31G(d, p), sont données en (Å) et en (°).</i>	31
Tableau 3.4	<i>Enthalpie de réaction des transpositions sigmatropiques (1,3) et (1,5) du méthyle. Les valeurs, données en kcal/mol, sont obtenues au niveau M06/6-31G (d,p).</i>	35
Tableau 3.5	<i>Les énergies totales ($E^{\text{électronique}} + \text{ZPE}$) du réactif, du produit et de l'état de transition (en ua) et l'énergie d'activation (en kcal/mol) des transpositions (1,3) et (1,5) du méthyle. Les valeurs ont été obtenues au niveau M06/6-31G (d, p).</i>	35
Tableau 3.6	<i>Angles de valence et distances interatomiques des structures : produits, réactifs et états de transition le long des transpositions (1s,3a) ,(1a,3s) et (1s,5s). Les valeurs sont obtenues au niveau M06/6-31G(d, p). Elles sont données en (Å) et en (°).</i>	37

Liste des abréviations

AM1	<i>Austin Method 1</i>
CLAO	<i>Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques</i>
CNDO	<i>Complete NDO</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
GC	<i>Gaussienne Contractée</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GP	<i>Gaussian Primitive</i>
GTO	<i>Gaussian Type Orbital</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HO	<i>Haute Occupée</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
INDO	<i>Intermediate NDO</i>
IRC	<i>Intrinsic Reaction Coordinate</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MNDO	<i>Modified NDO</i>
M06	<i>Minnesota 2006 (une fonctionnelle hybride meta GGA- DFT)</i>
NDO	<i>Neglect of Differential Overlap</i>
OM	<i>Orbitale Moléculaire</i>
PM3	<i>Parametric Method 3</i>
QST3	<i>Quadratic Synchronous Transit 3</i>
ZPE	<i>Zero Point Energy</i>

Introduction Générale

Pour leurs excellents travaux dans le domaine de la chimie théorique, Hoffmann et Fukui reçurent le prix Nobel de Chimie en 1981. Deux théories complémentaires ont été développées et ont permis d'expliquer un grand nombre de réactions chimiques. Woodward et Hoffmann¹ publièrent la théorie de la conservation de la symétrie des orbitales moléculaire dans les réactions péricycliques et Fukui exposa la fameuse théorie des orbitales frontières.²

En plus de prévoir la conformation la plus stable et la plus réactive d'une espèce chimique, l'approximation des orbitales frontières permet de répondre à plusieurs questions relatives à la réactivité absolue, la réactivité relative, la régiosélectivité et la stéréochimie.³ Les règles de Woodward et Hoffmann, développées en 1965, ont joué un rôle important dans la compréhension de la réactivité chimique d'une manière générale et, en particulier, des mécanismes des réactions péricycliques qui portaient jusque là le nom de *réaction sans mécanismes*. Le nom de *réactions péricycliques* a depuis été donné à cet ensemble de réactions. Ce dernier regroupe les réactions électrocycliques, de transposition sigmatropique, de cycloadditions, ... etc.

Les réactions de transposition sigmatropique constituent un ensemble de réarrangements péricycliques où on assiste à un déplacement d'une liaison allylique σ le long d'un ou de deux systèmes conjugués.

Les transpositions sigmatropiques les plus rencontrées dans la chimie de synthèse sont : le réarrangement de Claisen, le réarrangement de Cope et la transposition (1,5) de l'hydrogène. La réaction de transposition sigmatropique (1,5), qui nous intéresse dans ce travail, a été largement étudiée expérimentalement et théoriquement^{1,4} et intervient dans plusieurs processus de synthèses.⁵ De même, le mode

¹ Woodward, R.B.; Hoffmann, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 781.

² Fukui, K.; Yonezawa, T.; Shingu, H. *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 722; Fukui, K.; Yonezawa, T.; Nagata, C.; Shingu, H. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1433.

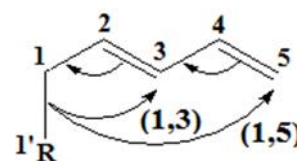
³ Nguyễn, T.A. '*Orbitales frontières : Manuel pratique*' InterEditions et CNRS Editions : Paris, **1995**.

⁴ (a) Roth, W. R.; König, J. *Liebigs Ann.* **1966**, 699, 24; (b) Houk, K. N.; Li, Y.; Evanseck, J. D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 682; (c) Saettel, N. J.; Wiest, O. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2331; (d) Bachrach, S. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5414; (e) Roth, W. R. *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 1009; (f) Paquette, L. A.; Crouse, G. D.; Sharman, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3972; (g) Davies, I. W.; Marcoux, J.-F.; Corley, E. G.; Journet, M.; Cai, D.-W.; Palucki, M.; Wu, J.; Larsen, R. D.; Rossen, K.; Pye, P. J.; Di Michele, L.; Dormer, P.; Reider, P. J. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 8415.

(suprafaciale ou antarafaciale) des transpositions sigmatropiques thermiques de type (1,*j*) a été explicitée dans un article de revue détaillé par Spangler en 1976.⁶

La chimie informatique appelée aussi chimie computationnelle ou modélisation moléculaire est une branche à l'interface de la chimie, les mathématiques et l'informatique qui permet l'obtention, par le calcul, de résultats sur des problèmes de la chimie, la physique et la biologie. En plus de la détermination des paramètres géométriques, des grandeurs spectroscopiques et thermodynamiques, la chimie informatique permet d'explorer les chemins réactionnels et de déterminer les structures et les propriétés des états de transition. Des propriétés que l'on ne peut pas déterminer expérimentalement vu la durée de vie très courte des états de transition. Aussi, la modélisation moléculaire est un outil incontournable si l'on veut examiner convenablement, entre autres propriétés, le déroulement d'une réaction chimique.

Dans ce manuscrit, nous nous sommes proposé d'étudier, à l'aide des outils de la chimie quantique, le mécanisme des transpositions sigmatropiques (1,3) et (1,5) de l'hydrogène et du méthyle.



Après cette introduction générale, nous donnons dans le chapitre 1 un aperçu sur les réactions de transposition sigmatropique. Le chapitre 2 a été réservé pour étaler une esquisse des méthodes de calculs en chimie informatique. Les résultats et leur discussion sont donnés au chapitre 3. Dans la conclusion générale, qu'est présentée à la fin de ce mémoire, nous avons rassemblé les points essentiels auxquels nous avons abouti et quelques perspectives que nous laisse envisager ce travail.

⁵ (a) Dehnhardt, C.; McDonald, M.; Lee, S.; Floss, H. G.; Mulzer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10848; (b) Hansson, T.; Sterner, O.; Wickberg, B.; Bergman, R. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3822; (c) Scott, A. I. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1223; (d) Blanche, F.; Cameron, B.; Crouzet, J.; Debussche, L.; Thibaut, D.; Vuilhorgne, M.; Leeper, F. J.; Battersby, A. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 383; (e) Korth, H.-G.; Sustmann, R.; Lommes, P.; Paul, T.; Ernst, A.; de Groot, H.; Hughes, L.; Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2767; (f) Feldman, K. S. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4983; (g) Lenihan, B. D.; Shechter, H. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2086; (h) Diedrich, M. K.; Klärner, F.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6212; (i) Quinn, J. F.; Bos, M. E.; Wulff, W. D. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 161; (j) Davies, I. W.; Guner, V. A.; Houk, K. N. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 743.

⁶ Spangler, C. W. *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 187.

Chapitre 1

Aperçu sur les Réactions de Transposition Sigmatropique

1. Introduction

La plus part des réactions en chimie organique sont de nature ionique, i.e. des processus dans lesquels un doublet électronique appartenant à l'un des réactifs est partagé entre les deux partenaires en fin de réaction. Des réactions pour lesquelles le simple modèle des flèches s'applique sans aucune difficulté.

La réaction que nous nous sommes proposé d'étudier dans ce mémoire fait partie d'un ensemble de transformations autrefois connues sous le nom de '*réactions sans mécanismes*'. Ces réactions font intervenir des réarrangements thermiques ou photochimiques sur des molécules chargées et/ou neutres. Elles sont peu sensibles aux effets de solvant et elles ne répondent pas aux critères des réactions radicalaires ; elles ne sont ni accélérées ni ralenties par la présence d'inhibiteurs de radicaux. En 1965, Woodward et Hoffmann ont posé les règles de sélection qui gouvernent ces réactions et ont depuis été désignées par la dénomination : *réactions péricycliques*.

Dans la suite de ce chapitre, nous donnons un aperçu sommaire des réactions péricycliques tout en se focalisant sur les transpositions sigmatropiques.

2. Les réactions péricycliques

2.1. Quelques définitions

Les *réactions péricycliques* regroupent une catégorie importante des réactions chimiques où on assiste à une réorganisation des liaisons. Elles peuvent être thermiques ou photochimiques. Ces réactions sont caractérisées par des états de transition cycliques pour entretenir la circulation concertée des électrons π . La plupart des réactions péricycliques sont des réactions concertées.

Réaction thermique est une réaction se produisant à l'état fondamental.

Réaction photochimique est une réaction ayant lieu à l'état électronique excité. L'excitation électronique a lieu sous irradiation électromagnétique.

Réaction concertée est un processus qui a lieu en une seule étape.

Réaction synchrone, selon Dewar, signifie que les processus de formation et de rupture de liaisons ont lieu en même temps. La synchronicité est l'une des caractéristiques importantes des mécanismes concertés.

2.2. Les effets qui gouvernent la réactivité en chimie organique

Les réactions péricycliques ont pendant longtemps été considérées comme des réactions sans mécanisme. Les deux effets : électrostatique et stérique, qui ont permis jusque là d'expliquer la réactivité chimique, ne permettent pas d'expliquer la formation des produits de ces réactions. En 1965, Woodward et Hoffmann ont introduit un troisième effet de nature quantique pour comprendre le déroulement de ce type de réaction.

Les effets stériques et électrostatiques sont respectivement liés à la structure géométrique et électronique de la molécule. Ce sont des effets d'origine classique qui traduisent une gêne volumique ou électrostatique due à la présence d'un ou plusieurs substituants. L'effet stérique traduit le fait que deux solides ne peuvent pas occuper le même espace au même moment. L'effet électrostatique décrit l'interaction entre groupements chargés.

L'effet orbitalaire a été introduit par Woodward et Hoffmann pour expliquer la stéréosélectivité observées dans les réactions péricycliques et poser les règles de sélection. Ainsi, dans une réaction péricyclique concertée, la symétrie des orbitales moléculaires est conservée. Selon ce principe, une réaction péricyclique est dite *permise*

si son énergie d'activation est basse sinon on dit qu'elle est *interdite* par symétrie. Aussi, une réaction interdite reste toujours possible mais possède une très haute barrière énergétique.

2.3. Les différents types de réactions péricycliques

Une *réaction électrocyclique* est une réaction péricyclique durant laquelle il y a une inter conversion entre une simple et une double liaison. Les réactions électrocycliques sont caractérisées par le nombre d'électrons mis en jeu et le type de réaction (photochimique ou thermique). L'exemple type est celui de l'ouverture électrocyclique thermique du cyclobutène :



Une *transposition sigmatropique* est une réaction péricyclique où une liaison sigma migre le long d'un ou de deux systèmes conjugués. Les réactions sigmatropiques sont caractérisées par le nombre d'électrons mis en jeu, la longueur du ou des deux systèmes conjugués et le type de réaction (photochimique ou thermique). Les deux exemples types des transpositions sigmatropiques sont les réarrangements (3,3) de Cope et de Claisen :



Une *réaction de cycloaddition* est une réaction péricyclique au cours de laquelle deux ou plusieurs molécules ou parties de la même molécule se combinent pour former un adduit cyclique. Le bilan final de la réaction est la disparition de deux doubles liaisons et formation de deux liaisons simples. Une cycloaddition est définie en précisant le nombre d'électrons mis en jeu par les deux systèmes conjugués et le type de

réaction (thermique ou photochimique). La réaction type de cycloaddition est la réaction [4+2] de Diels-Alder :



2.4. Réactions de transposition sigmatropique

Les réactions de transposition sont définies par la longueur des systèmes conjugués le long desquels s'est déplacée la liaison sigma. Ainsi, dans une transposition sigma de type (i, j) , une des extrémités de la liaison migrante sigma se déplace de i atomes le long du premier système conjugué et l'autre extrémité se déplace de j atomes le long du deuxième système.

Le nombre d'électrons mis en jeu dans une transposition sigmatropique et le type de réaction, thermique ou photochimique, déterminent selon Woodward et Hoffmann le *mode* de la transposition sigmatropique.

Pour modéliser la réaction de transposition sigmatropique (i, j) , on va considérer qu'à l'état de transition la structure peut être représentée par deux fragments radicalaires. Ces derniers sont deux systèmes conjugués à i et j atomes. Dans le cas le plus simple i et j sont des nombres impairs. Ces deux polyényles admettent tous les deux une orbitale moléculaire (OM) non occupée dont la forme est (selon la formule de Coulson : $C_k = (2/(n+1))^{1/2} \sin(k\pi/2)$; où k est le numéro de l'atome et n est le nombre d'atomes de carbone du fragment) :



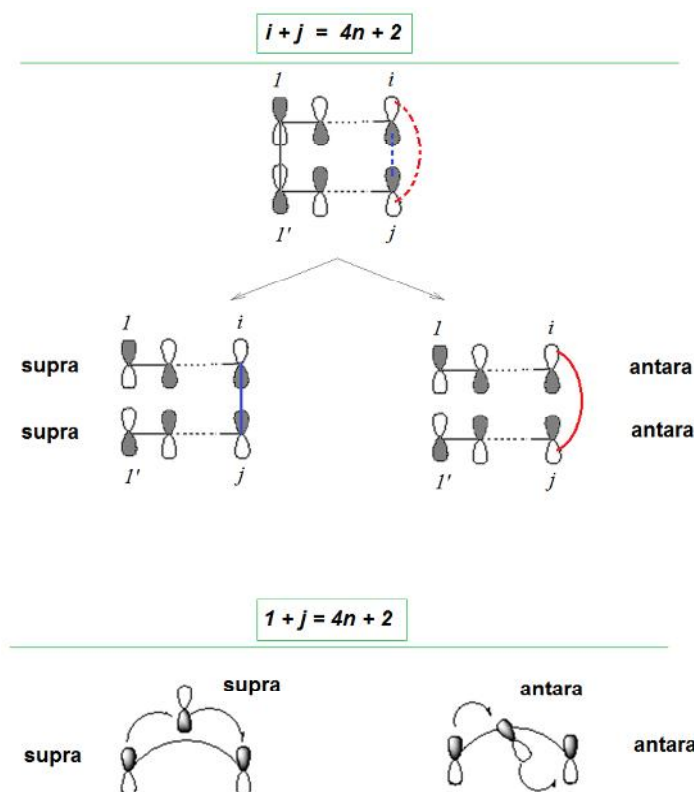
La théorie de la densité électronique dans la réactivité chimique introduite par Fukui explique l'importance des orbitales frontières, c'est-à-dire l'importance de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) dans les réactions chimiques. En effet, d'après la théorie des

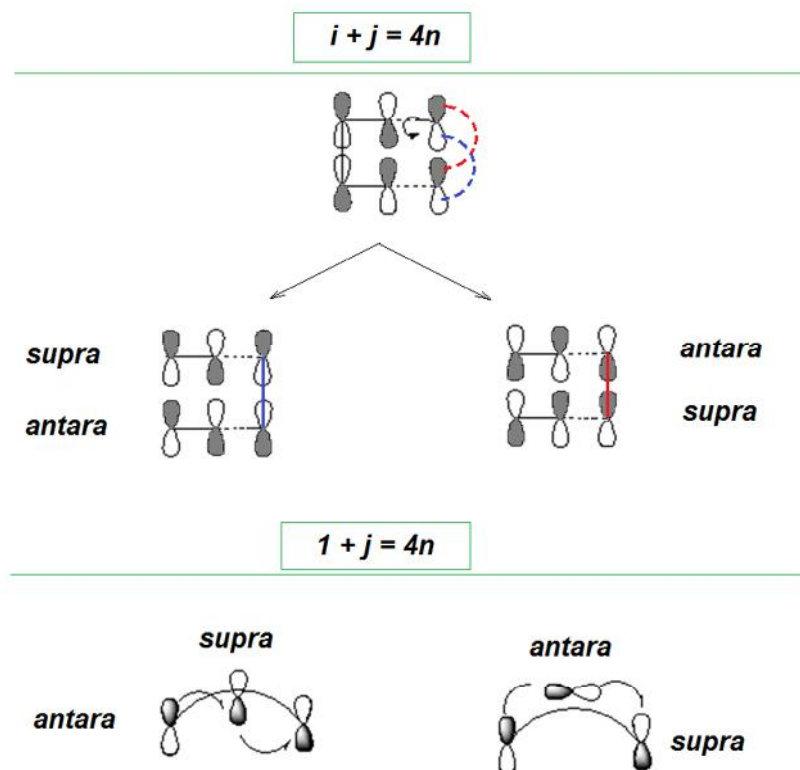
orbitales frontières, les interactions les plus importantes entre deux systèmes moléculaires sont celles ayant lieu entre les OMs frontières de ces systèmes.

L'analyse des différentes interactions entre les OMs frontières des deux fragments en tenant compte du type de réaction (thermique ou photochimique) conduit aux règles de sélections suivantes :

$i+j$	Thermique	Photochimique
4k électrons	<i>sa</i> ou <i>as</i>	<i>ss</i> ou <i>aa</i>
(4k+2) électrons	<i>ss</i> ou <i>aa</i>	<i>sa</i> ou <i>as</i>

Si la liaison rompue et celle formée ont lieu du même demi espace du polyène, on dit alors que le polyène a réagi de façon *suprafaciale* (*s*) sinon elle est *antarafaciale*.





3. Références

- [1]. Nguyễn, T.A. '*Orbitales frontières : Manuel pratique*' InterEditions et CNRS Editions : Paris, **1995**.
- [2]. Nguyễn, T.A. '*Introduction à la chimie moléculaire*' Edition Ellipses Marketing, **1998**.
- [3]. Le Floch, P. '*Introduction à la chimie moléculaire par la théorie des orbitales frontières*' Edition Ecole Polytechnique, **2003**.

Chapitre 2

Méthodes de Modélisation Moléculaire

1. Introduction

La modélisation moléculaire est un ensemble de techniques qui nous permet d'explorer en utilisant les méthodes de calcul numériques la surface d'énergie potentielle des systèmes moléculaires et d'évaluer leurs propriétés physiques et chimiques.

De nos jours, le chimiste avéré théoricien ou expérimentateur voit les techniques de modélisation moléculaire comme étant un outil incontournable pour réaliser ses travaux de recherche. Ainsi, les méthodes de modélisation moléculaire sont très utilisées pour prévoir la structure et la réactivité de molécules aussi bien complexes que variées.

Les méthodes de la modélisation moléculaires sont *principalement* basées sur trois types de méthodes : les méthodes basées sur les lois de la mécanique quantique (QM), celles basées sur les lois de la mécanique moléculaire (MM) et les méthodes hybrides (QM/MM)

2. Méthodes de la mécanique quantique (QM)

La mécanique quantique a été développée au début du siècle dernier. A l'inverse de la mécanique classique, elle est principalement conçue pour décrire des systèmes microscopiques bien qu'elle reste valable même à l'échelle macroscopique. Elle est baptisée quantique car les observables physiques (énergie, moment cinétique, moment de spin,...) au niveau microscopique sont quantifiées.

2.1. Equation de Schrödinger

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système microscopique est contenue dans la fonction d'onde du système. La fonction d'onde Ψ d'un système conservatif est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante :

$$H\Psi = E\Psi$$

E est l'énergie du système et H est son opérateur hamiltonien. Les valeurs propres de H sont les valeurs de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les vecteurs propres associées. Pour un système à N noyaux et $2n$ électrons, on :

$$H = - \sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2m_e} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Avec : $\nabla^2 = \Delta$.

Dans cette expression, les opérateurs sont respectivement : les énergies cinétiques des électrons, les énergies d'interaction électrons-noyaux, les énergies d'interaction électron-électron, les énergies cinétiques des noyaux et les énergies d'interaction noyau-noyau.

Cette équation ne peut pas être résolue de manière rigoureuse sauf pour des systèmes aussi petits que la molécule d'hydrogène. Aussi, pour la résoudre on fait appel à de nombreuses approximations.

2.2. Approximation de Born-Oppenheimer (B-O)

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, Born et Oppenheimer ont proposé en 1927 de séparer lors de l'étude les deux types de mouvements : celui des électrons (particules légères et rapides) et celui des noyaux (particules lourdes et lentes). Cette différence de particules font que les électrons réagissent quasi instantanément à toute modification des positions des noyaux.

Dans l'approximation de Born et Oppenheimer, la fonction d'onde totale du système est le produit de deux parties : peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions: $\Psi(r, R) = \Psi_R(r) \cdot \Phi(R)$ (où $\Phi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, $\Psi_R(r)$; la fonction d'onde électronique pour les positions R des noyaux). Cela revient donc à résoudre deux équations de Schrödinger, l'une nucléaire et l'autre électronique.

2.3. La méthode Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock (HF) est l'application du principe variationnel pour la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système microscopique donné.

2.3.1 Approche Hartree-Fock

Dans le cadre de l'approximation de B-O, l'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$H_{el}(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi_{el}(R_1, R_2, \dots, R_N) = E_{el} \Psi_{el}(R_1, R_2, \dots, R_N)$$

Où R_i sont les coordonnées de l'électron i , $R_i \equiv (r_i, \sigma_i)$, $r_i = x_i, y_i$ et z_i avec $i = \overline{1, N}$

La résolution du problème électronique de l'équation de Schrödinger est la principale problématique de la chimie quantique à cause du terme d'interaction électronique (électron-électron). Pour cela on a besoin de considérer des fonctions d'onde approchées.

Une des premières approximations fut développée par Douglas Hartree en 1928, qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit d'orbitales moléculaires orthonormées monoélectroniques. Cette approche consiste à considérer que chaque électron se déplace dans le champ moyen des autres électrons.

Avec cette approximation, l'équation de Schrödinger peut être résolue. Son inconvénient majeur est que la fonction d'onde, produit simple de plusieurs fonctions,

n'est pas antisymétrique à l'échange de deux électrons ; le principe de Pauli n'est pas respecté.

En 1930, John Slater et Vladimir Fock introduisirent le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde dans la méthode de Hartree. Ce n'est qu'avec la représentation de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater que ce problème fût résolu. L'équation monoélectronique de Hartree-Fock (HF), pour chaque niveau moléculaire k , est donnée par :

$$F(i)\psi_k(i) = e_k\psi_k(i)$$

Où F est l'opérateur monoélectronique de Fock et ψ_k est une spin-orbitale.

L'énergie électronique totale est donnée par l'expression suivante :

$$E = \sum_{i=1}^N 2h_{ii}^c + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (2J_{ij} - K_{ij})$$

Où $h_{ii} = \langle i | h_i | i \rangle$ est l'intégrale monoélectronique de cœur,
 $J_{ij} = \langle ii || jj \rangle$ est l'intégrale moléculaire biélectronique coulombienne
 $K_{ij} = \langle ij || ij \rangle$ est l'intégrale moléculaire biélectronique d'échange.

2.3.2 Les équations de Hartree-Fock-Roothaan

La résolution de l'équation de Hartree-Fock se fait en réécrivant la partie spatiale des Orbitales Moléculaires sous la forme d'une combinaison linéaire d'Orbitales Atomiques (OM=CLOA) donnant lieu aux équations de Hartree-Fock-Roothaan (HFR):

$$F C_k = e_k S C_k$$

Où F est la matrice de Fock, C_k est un vecteur colonne et S est la matrice de recouvrement.

La résolution des équations de HFR s'effectue d'une manière itérative dite *méthode du champ auto-cohérent* (SCF : Self Consistent Field).

2.4. Les bases de calcul quantique

La méthode Hartree-Fock fait appel à l'utilisation d'orbitales moléculaires (OM), développées sur une base d'orbitales atomiques selon l'approximation OM=LCAO.

Le choix de la base d'orbitales est capital pour les calculs de chimie quantique. Les chimistes, travaillant souvent sur des systèmes moléculaires utilisent principalement deux types de fonctions de base: les Orbitales de Type Slater (STO) et les orbitales de Type Gaussiennes (GTO).

Les orbitales de type Slater (STO) sont des fonctions de la forme :

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\xi r}$$

Où N est une constante de normalisation et les fonctions $Y_{l,m}$ sont de type harmoniques sphériques.

L'inconvénient majeur des orbitales STO est que lorsqu'on en utilise plusieurs le calcul des intégrales à trois ou quatre centres n'est pas chose facile analytiquement. Ainsi, ces orbitales ne sont généralement utilisées que pour les systèmes atomiques et di-atomiques où une grande précision de calcul est exigée.

Les orbitales de type gaussiennes (GTO) sont une alternative des orbitales de type Slater. Dans le système de coordonnées cartésiennes, une GTO s'écrit sous la forme :

$$\chi_{\xi,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha r^2}$$

Où la somme $\Sigma = l_x + l_y + l_z$ détermine le type de l'orbitale (ainsi, à l'orbitale s correspond $\Sigma = 0$, à p correspond $\Sigma = 1$, ...). Le centre de la fonction coïncide généralement avec le centre du noyau.

L'avantage majeur des GTO est que le produit de deux GTO est une GTO. Ainsi, contrairement au STO, les intégrales bi-électroniques deviennent plus simples à calculer avec les GTO. Par contre, elles présentent l'inconvénient de ne pas décrire correctement l'orbitale aussi bien à longue distance que près du noyau. Pour surpasser ce désavantage, les quanto-chimistes utilisent des fonctions gaussiennes *contractées* (GC).

Une GC est une combinaison linéaire de plusieurs fonctions gaussiennes primitives (GP). Le nombre d'intégrales à calculer augmente rapidement mais l'étude reste faisable.

$$GC = \sum_i^k a_i GP_i$$

2.5. Les méthodes semi-empiriques

Ce sont les équations de HF écrites dans l'approximation du recouvrement différentiel nul (RDN). De plus, dans les méthodes semi-empiriques, on ne prend en compte que les électrons de valence. Elles sont semi-empiriques parce que les intégrales biélectroniques sont remplacées par des paramètres déterminés expérimentalement ou théoriquement (ab-initio).

On distingue plusieurs méthodes qui diffèrent évidemment dans les grandeurs utilisées pour leur mise au point et les paramètres de sa base de données. Aussi, les méthodes CNDO et INDO sont principalement basée sur l'approximation RDN et les méthodes MNDO, AM1 et PM3 sont basée sur l'approximation NDDO (Neglect of Differential Diatomic Overlap).

Les méthodes semi-empiriques sont très utiles pour étudier des molécules larges que l'on ne peut se permettre d'étudier avec les méthodes ab-initio. Bien qu'elles souffrent dans certaines situations d'un manque de paramètres de certains atomes ou utilisent des paramètres peu fiables, elles sont très souvent salutaires pour l'étude de la structure, des propriétés et des réactivités des molécules organiques.

2.6. Les méthodes post-HF

2.6.1 La corrélation électronique

Il est important de noter que la théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. Grâce au principe d'antisymétrie de la fonction d'onde, les électrons de même spin ont une probabilité nulle d'occuper la même position case quantique. Dans ce cas, le déterminant de Slater devient égal à zéro. Par contre rien n'interdit à deux électrons de spins différent d'occuper la même position au même moment ! Ce qui résulte en une surestimation de l'énergie avec le traitement HF. Cette surestimation est désignée par énergie de corrélation :

$$E_{corr} = E_{HF} - E_{NR} > 0$$

Plusieurs calculs montrent que la corrélation électronique est très faible devant l'énergie de HF. Quoiqu'elle ne représente que 1% de l'énergie exacte non relativiste, elle reste tout de même du même ordre de grandeur que l'énergie de la liaison chimique. Tenir compte de l'énergie de la corrélation électronique est plus qu'indispensable lors de l'étude de la réactivité en chimie d'une manière générale et des réactions radicalaires

en particulier. Pour tenir compte de l'énergie de la corrélation électronique on fait appel aux méthodes Post-HF.

2.6.2 Interaction de Configuration (CI)

C'est une méthode mono-référence basée sur l'approche variationnelle. La fonction d'onde totale est une combinaison linéaire de plusieurs déterminants représentant chacun une configuration possible de la distribution électronique. Son principe : en premier lieu, on établit selon l'approche HF le déterminant de Slater de la fonction d'onde fondamentale. Ensuite, dans ce déterminant plusieurs orbitales réelles sont remplacées par autant d'orbitales virtuelles. Enfin, La fonction d'onde totale, qui est la combinaison linéaire de tous ces déterminants, est obtenue par la minimisation de l'énergie totale du système.

2.6.3 Møller-plesset (MPx)

Ce sont des méthodes basées sur le principe de perturbation. L'hamiltonien du système est la somme de deux contributions : H_0 qui est la somme des opérateurs de Fock mono-électroniques et H' qui est une petite perturbation appliquée sur H_0 . Dans les méthodes MPx (MP2, MP3,...), les électrons sont excités (perturbés) aux niveaux énergétiques virtuels. La fonction d'onde obtenue suite à cette excitation est calculée. La fonction d'onde totale serait la combinaison linéaire de toutes les configurations considérées.

2.7. Méthodes de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

2.7.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la DFT est une conséquence directe des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) :

Le premier théorème *L'énergie totale d'un système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique.*

$$E = E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

Où $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et V_{ext} est le potentiel externe.

Deuxième théorème « Principe variationnel » *L'énergie totale d'un système d'électrons soumis à un potentiel externe V_{ext} évaluée pour une densité électronique donnée $\rho(\vec{r})$ ne*

peut être que supérieure à sa valeur déterminée avec la densité exacte de l'état fondamentale $\rho_0(\vec{r})$:

$$\forall \rho \neq \rho_0 \quad E[\rho_0] > E[\rho]$$

Ainsi, la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à M électrons dans le formalisme de la DFT consiste, selon ces deux théorèmes, à rechercher la densité électronique ρ_0 pour laquelle l'énergie du système soit la plus basse :

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0 \text{ avec } \int \rho(r) \cdot dr = M$$

2.7.2 Equations de Khon–Sham

La difficulté des calculs DFT vient du fait que l'énergie d'échange-corrélation est inconnue. L'obtention d'une bonne fonctionnelle approchée d'échange-corrélation fait l'objet de nombreuses recherches.

On résout le système d'équations de Khon-Sham à l'aide de la procédure itérative du champ autocohérent ou SCF. Les orbitales issues de cette résolution permettent de calculer la densité totale :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \left| \phi_i^{ks}(r) \right|^2$$

Notons que les orbitales dites de Khon-Sham $\phi_i^{ks}(r)$ ne sont pas de réelles orbitales. C'est-à-dire qu'aux orbitales Khon-Sham et leurs énergies associées ne correspondent pas des observables physiques. Aussi, la fonction d'onde Khon-Sham est une fonction mono-déterminant et ne peut pas permettre une bonne représentation des certaines situations (telles que la dissociation de molécules diatomiques). Dans de tels cas, la fonction d'onde totale doit s'écrire sous forme de combinaison de plusieurs déterminants. Toutefois, elles sont toujours très proches des orbitales Hartree-Fock et elles sont utilisées souvent au même titre. Il nous reste alors à approximer de façon raisonnable la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$.

2.7.3 Fonctionnelles d'échange et de corrélation

Le terme d'échange-corrélation est souvent exprimé comme une somme de deux contributions d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})]$$

La fonctionnelle d'échange, due au principe de Pauli, décrit les interactions entre des électrons de même spin et la fonctionnelle de corrélation $E_c[\rho(\vec{r})]$ manage instantanément le mouvement des électrons. Selon comment le gaz d'électrons dans le système fictif est considéré, plusieurs catégories de fonctionnelles d'échange-corrélation sont proposées.

L'*approximation de la densité locale* (LDA ou LSDA) suppose que le gaz d'électrons est uniforme à travers le système. La fonctionnelle d'échange-corrélation dépend uniquement de la densité électronique. Cette approximation donne des résultats acceptables dans le cas des métaux mais est souvent inadaptée pour le traitement d'autres types de systèmes : tels que les molécules organiques, les complexes, ...

L'approximation "*de gradient généralisé*" (GGA) est venue corriger les résultats obtenus avec la LDA. La fonctionnelle d'échange-corrélation dépend dans ce cas de la densité électronique et de son gradient, donc du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Cette catégorie de fonctionnelles a considérablement amélioré la précision des calculs de plusieurs propriétés, telles que : l'énergie totale, les barrières énergétiques, les longueurs de liaisons, ... par rapport à ceux obtenus avec LDA.

L'approximation *méta-GGA* suppose que le gaz d'électrons est non-uniforme et tient compte, en partie, de son caractère non-local par l'introduction dans la fonctionnelle d'échange-corrélation de la densité d'énergie cinétique orbitalaire ou du Laplacien de la densité de spin orbitalaire. Les fonctionnelles méta-GGA apportent aussi à leur tour des améliorations par rapport aux résultats obtenus avec la GGA.

Les *fonctionnelles hybrides* sont actuellement les plus utilisées par les chimistes. Dans cette catégorie, la fonctionnelle d'échange est une combinaison de la fonctionnelle d'échange de HF qui est non-local et une fonctionnelle d'échange DFT et on a :

$$E_{xc}(\text{hybride}) = c_1 E(\text{HF}) + c_2 E_x(\text{DFT}) + E_c(\text{DFT})$$

Où c_1 et c_2 sont des coefficients.

3. Les méthodes de la mécanique moléculaire

La mécanique moléculaire (MM) permet de déterminer la structure moléculaire et son énergie potentielle en utilisant les lois de la mécanique classique. Pour cela, les atomes sont remplacés par de sphères de différentes masses reliées par des ressorts qui sont les liaisons. Les raideurs des ressorts sont fonction de la nature des atomes et du

type des liaisons. D'autres types de ressorts sont utilisés pour représenter les déformations des angles de valence et dièdres.

La MM est une méthode empirique. Elle tire les valeurs des raideurs des ressorts et des barrières de potentiel à partir des données expérimentales et des résultats de calculs de mécanique quantique. L'ensemble de tous ces paramètres empiriques est appelé « champ de force ». L'énergie stérique, fonction de ces paramètres, est la somme de toutes les interactions qui sont présentes dans le système réel :

$$E_{SE} = \sum_{\text{liaisons}} E_{str}(l) + \sum_{\text{angles}} E_{bend}(\theta) + \sum_{\text{dièdres}} E_{tor}(\omega) + \sum E_{vdW} + \sum E_{elec} + \sum E_{term_croisés}$$

Plusieurs méthodes de la MM ont été proposées. Elles diffèrent par les champs de forces qu'elles utilisent, des formules retenues pour le calcul des différents types d'énergie ainsi que de l'ensemble des molécules utilisées pour déterminer ses paramètres. Aussi, les champs de force MM2 et MM3 sont mieux adaptés pour l'étude de petites molécules organiques, AMBER, ECEPP et CHARMM pour les protéines et OPLS/AA pour l'étude des phases condensées.

Dans cette équation: Le terme $E_{str}(l)$ est l'énergie d'élongation (*stretching*), le terme $E_{bend}(\theta)$ représente l'énergie de flexion (*bending*), l'énergie de torsion (*torsion*), E_{vdW} est l'énergie de van der Waals et E_{elec} correspond à l'énergie d'interaction électrostatique de Coulomb entre atomes non liés. Dans le terme $E_{term_croisés}$ sont rassemblées toutes les énergies d'interaction entre deux types de déformations : élongation-flexion, élongation-torsion et flexion-flexion.

Étant donné que les méthodes de la mécanique moléculaire négligent complètement les électrons, elles sont inutilisables pour le traitement des systèmes chimiques où il faut prendre compte de la structure électronique tels rupture ou formation de liaison. Toutes fois, le plus grand avantage de ces méthodes est la rapidité des calculs. Selon la puissance du matériel informatique utilisé, on peut traiter des systèmes de plusieurs milliers d'atomes !

4. Méthodes hybrides (QM/MM)

Introduites en 1976 par Warshel et Levitt, les méthodes QM/MM (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics) bénéficient à la fois la rapidité des méthodes de la mécanique moléculaire et de la vigueur des méthodes de la mécanique quantique. Ce sont des méthodes conçues pour étudier des systèmes chimiques complexe ou

simplement grand (les solutions chimiques, les protéines, les réactions enzymatiques,...).

5. Références

- Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 79, 361.
- Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 79, 489.
- Born, D.; Oppenheimer, J.R. *Ann. Phys. Rev.* **1927**, 84, 457.
- Plumb, W.; Harris, G.M. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 542.
- Laurenczy, G.; Rapaport, I.; Zbinden, D.; Merbach, A.E. *Magn. Res. Chem.* **1991**, 29, S45.
- Moussaoui, Y. *Application des méthodes de la chimie quantique à l'étude des réactions photochimiques et thermiques*. Thèse de doctorat d'Etat: Physico-Chimie Quantique. Alger, **2007**, pp. 19-20.
- Saal, A. *Modélisation des sphérophanes: des containers moléculaires pour le stockage de l'hydrogène*. Thèse de doctorat : Chimie Physique et Théorique. Alger, **2010**, pp. 9-13.
- Khaffache, D. *Etude théorique des composés d'intérêt biologique : application de la spectroscopie optique et de la diffusion inélastique des neutrons*. Thèse de doctorat : chimie théorique. Alger, **2010**, pp. 15-16.
- Merzoud, L. *Stockage de l'hydrogène moléculaire dans les fullerènes*. Mémoire de Master, UMMTO, Tizi-ouzou, **2013**, ChapII.
- Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, 36, 57.
- Chabbal, S. *Formalisme et implémentation des gradients analytiques pour les méthodes mixtes sr-DFT/Ir-WFT et leur application à quelques cas critiques de la DFT*. Thèse de doctorat : physico-chimie théorique. Toulouse, **2010**, pp. 30-32.
- Warshel, A; Levitt, M. *J. Mol. Bio.* **1976**, 103, 227.

Chapitre 3

Résultats et Discussion

1. Introduction

Les transpositions sigmatropiques les plus rencontrées dans les schémas de synthèse organiques sont : le réarrangement de Claisen, le réarrangement de Cope et la transposition (1,5) de l'hydrogène.

D'après les règles de sélection dues à Woodward et Hoffmann,⁷ la transposition thermique (1,5) de l'hydrogène serait supra-supra.

Dans ce mémoire, nous nous sommes fixé l'objectif d'étudier, aussi bien du point de vue structural qu'énergétique, les mécanismes des transpositions sigmatropiques (1,3) et (1,5) des deux groupements : R=H et CH₃, cf. figure 3.1.

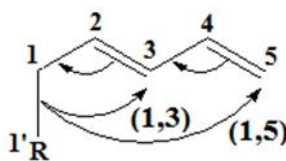


Figure 3.1 : Migration (1,3) et (1,5) le long d'une chaîne linéaire.

⁷ cf chapitre 1 pour une simple explication de ces règles. Pour plus de détails, le lecteur peut éventuellement consulter les livres : 'Introduction à la chimie moléculaire' Nguyễn, T.A. ; Edition Ellipses Marketing, 1998 ; 'Introduction à la chimie moléculaire par la théorie des orbitales frontières' Le Floch, P. ; Edition Ecole Polytechnique, 2003.

Pour réaliser cet objectif nous utiliserons les méthodes de la modélisation moléculaire. Ces dernières nous permettront d'obtenir les structures de différents systèmes moléculaires à tous les états (réactifs, produits et états de transition). Mentionnons, tout de même, au passage, que la détermination de la structure de l'état de transition, s'elle est impossible, de nos jours, au niveau expérimental, elle n'est pas chose aisée théoriquement. En effet, lors de l'optimisation, la structure finale obtenue dépend fortement de la structure initiale introduite. Cela rend le choix de cette dernière une étape déterminante pour obtenir la structure géométrique de l'état de transition. C'est là justement, parmi tant d'autres questions, qu'intervient l'esprit du chimiste théoriciens.

2. Méthodologie de calcul

L'étude a été faite en utilisant le logiciel Gaussian⁸.

Il est admis que les méthodes semi empiriques sont très rapides et généralement conduisent à des résultats qualitatifs plausibles. Aussi, au début, la méthode semi-empirique (PM3) a été utilisée pour survoler la question. Cette pratique est très utile étant donné qu'elle nous permettra de bien cerner la sujet (le nombre de composés, de chemins réactionnels à envisager, la complexité du travail,...) et prendre les mesures nécessaires (le type de logiciels, la méthode de calcul, la base, le temps, ...) pour entamer l'étude envisagée.

Après cette étape préliminaire déterminante, nous avons opté pour la méthode M06, qui est une méthode de choix de nos jours. C'est une méthode hybride meta-GGA, développée par le groupe de Truhlar en 2006. Elle a prouvée sa vigueur et sa robustesse pour l'évaluation aussi bien des propriétés thermodynamiques, les grandeurs spectroscopiques, les chemins réactionnels ainsi que des interactions à longue distance et de Van der Waals.⁹ La base 6-31G(d,p) a été adapté tout le long de notre travail. Très

⁸ **Gaussian 09**, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.

⁹ Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, 2, 364.

utilisée dans la littérature, cette base est à juste milieu entre la rapidité des calculs et la fiabilité des résultats obtenus.¹⁰

Toutes les structures des molécules intervenant dans les chemins réactionnels considérées ont été optimisées au niveau M06/6-31G(d,p). Après chaque optimisation, un calcul de fréquences est inéluctablement réalisé pour vérifier si la structure obtenue est belle et bien celle recherchée. En effet, une structure d'un minimum sur la surface d'énergie potentielle ne possède que des fréquences réelles. Une seule fréquence négative (imaginaire) significative est obtenue dans le cas d'un maximum.

Le mot clef 'QST3' (*Quadratic Synchronous Transit 3*) a été utilisé pour déterminer les structures des états de transition. QST signifie que la recherche de la structure de l'état de transition va se faire de façon quadratique et non pas linéaire comme avec le mot clef 'LST' (*Linear Synchronous Transit*). Le numéro '3' indique à l'utilisateur de Gaussian qu'il doit préciser la structure du produit de départ, celle du produit final et la structure initiale de l'état de transition.

A partir d'un composé donné, il est bien évident qu'on peut emprunter plusieurs chemins pour atteindre un autre composé préalablement défini. Aussi, nous réalisons après chaque détermination d'un état de transition une vérification que c'est bien celui ambitionné. Cette vérification est effectuée avec le mot clef 'IRC' (*Intrinsic Reaction Coordinate*). Un calcul qui opère des déplacements infinitésimaux le long de la coordonnée de la réaction, détermine la structure et évalue l'énergie correspondante. La coordonnée de la réaction est le mode de vibration selon la fréquence imaginaire.

3. Résultats et discussions

3.1. Transposition sigmatropique de l'hydrogène

La transposition (1,3) est obtenue par la migration de l'atome d'hydrogène du carbone 1(C1) au carbone 3 (C3). Selon les règles de sélection, le mode permis de cette transposition thermique à quatre électrons serait *supra-antara*. La molécule penta-1,3-diène (réactif) se transforme ainsi en penta-1,4-diène (produit). De même, la transposition (1,5) correspond à la migration de l'atome d'hydrogène du carbone 1(C1) au carbone 5 (C5). Avec six électrons, la transposition thermique permise serait *supra-supra*. Lors de cette transposition le produit et le réactif auraient des structures équivalentes.

¹⁰ Foresman, J.B.; Frisch, J. "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", 2nd Edition Gaussian, In. Pittsburgh, PA. 1996.

Le passage du réactif au produit se fait via un état de transition cyclique. Le nombre de liaison reste le même, mais il y'aura une alternation entre simple et double liaison. Evidemment, dans cette étude nous allons considérer tous les cas de transpositions : *supra-supra*, *supra-antara* et *antara-supra*. En effet, un mode interdit signifie simplement qu'il nécessiterait une énergie d'activation plus élevé. Nous n'avons pu modéliser que la transition (1s,3a) et (1s,5s). Pour les autres cas, soit (1s,3s) et (1s,5a), les optimisations des états de transition conduisaient toujours vers ceux des transformations (1s,3a) et (1s,5s). Les modes obtenus sont représentées dans la figure 3.2.

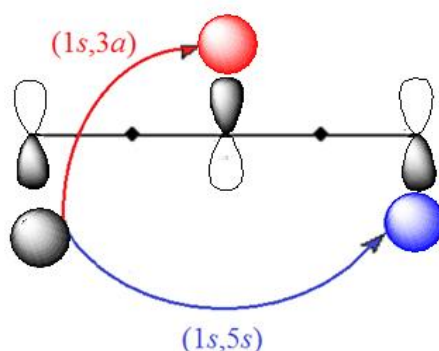


Figure 3.2 : Schéma des migrations (1,3) et (1,5) de l'hydrogène.

3.1.1. Thermochimie et Chemins Réactionnels

Les structures géométriques des différentes molécules (réactifs, produits et états de transition) ont été optimisées au niveau M06/6-31G(d,p). La localisation des états de transition a été réalisée avec QST3 suivie par un calcul IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*) afin de déterminer le chemin de la réaction.

Les IRC globaux correspondant aux transpositions (1s,3a) et (1s,5s) sont représentés dans les figures 3.3 et 3.4.

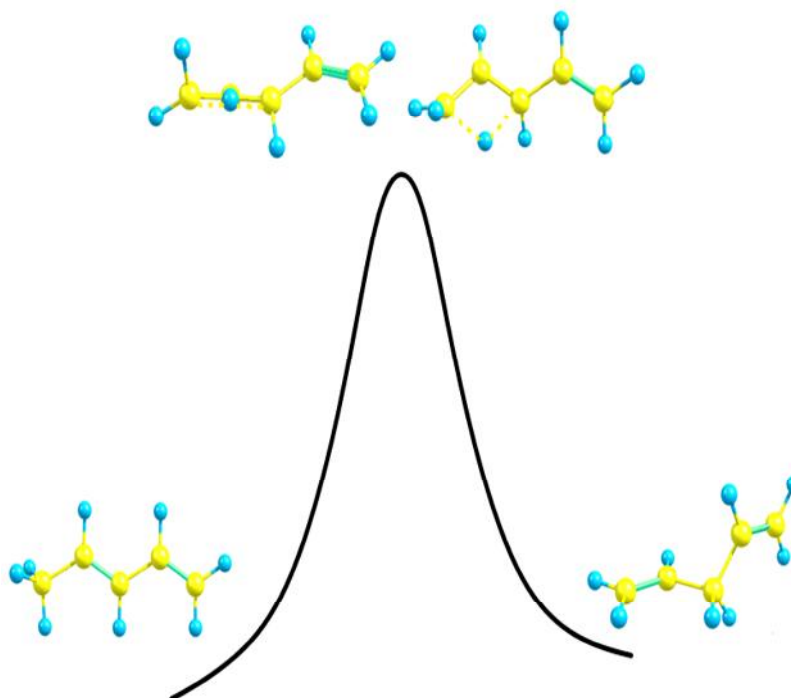


Figure 3.3. IRC global de la réaction de transposition (1s,3a) obtenu au niveau M06/6-31G(d,p). L'état de transition est représenté avec deux vues.

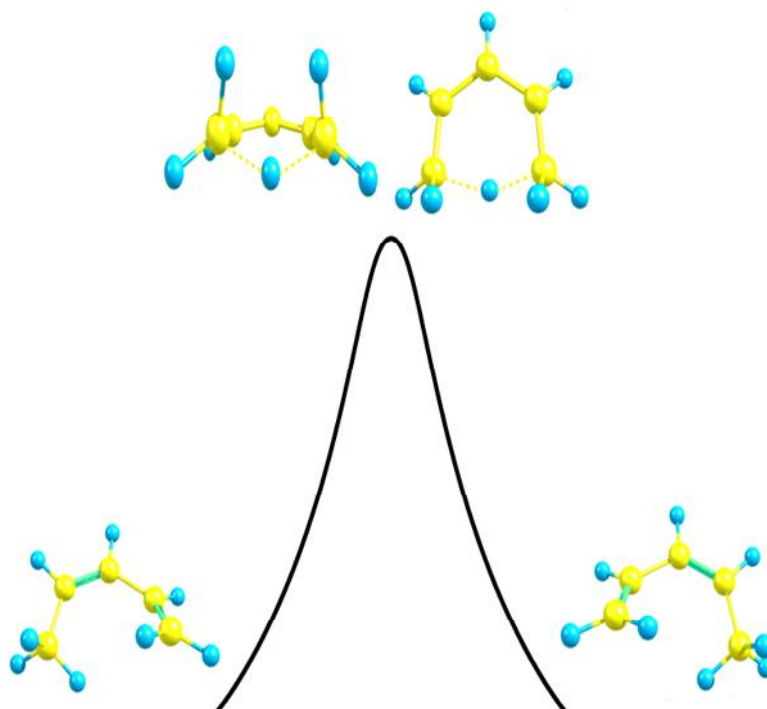


Figure 3.4. IRC global de la réaction de transposition (1s,5s) obtenu au niveau M06/6-31G(d,p). L'état de transition est représenté avec deux vues.

Au cours d'une réaction chimique, les molécules se transforment et leurs enthalpies changent. L'enthalpie de la réaction est la différence entre l'enthalpie des produits et celle des réactifs :

$$\Delta H_{\text{réaction}} = H_{\text{produit}} - H_{\text{réactif}}$$

Si $\Delta H \geq 0$ la réaction est endothermique sinon elle est exothermique.

Tableau 3.1. Enthalpie de réaction des transpositions sigmatropiques considérées. Les valeurs, données en kcal/mol, sont obtenues au niveau M06/6-31G (d, p)

	Transposition (1s,3a)	Transposition (1s,5s)
ΔH	9.19	0.00

Selon les résultats reportés dans le tableau 3.1, la transposition (1s,3a) est endothermique. La transposition (1s,5s) de l'hydrogène n'est ni endothermique ni exothermique, il y a un équilibre thermodynamique entre le réactif et le produit de la réaction. En effet, dans cette réaction, le produit et le réactif sont équivalents (même structure moléculaire). Lors du réarrangement (1,3) la molécule du produit est un peu plus tordue que la molécule du réactif, une variation de structure qui serait éventuellement une source d'une augmentation de l'entropie du système étudié.

3.1.2. Diagrammes Energétiques

La valeur de l'énergie totale du réactif dans la transposition (1s,3a) est inférieure à celle du produit. Cette stabilité relative du réactif par rapport au penta-1,4-diène est due à la délocalisation des électrons π le long du système conjugué.

Tableau 3.2. Les énergies totales ($E_{\text{électronique}} + \text{ZPE}$) du réactif, du produit et de l'état de transition (en ua) et l'énergie d'activation (en kcal/mol) des deux transpositions (1s,3a) et (1s,5s) de l'hydrogène. Les valeurs ont été obtenues au niveau M06/6-31G (d, p).

	Réactif	Etat de transition	Produit	E_a
Transposition (1,3)	-195.038419	-194.910340	-195.023837	80.37
Transposition (1,5)	-195.031326	-194.981182	-195.031326	31.47
				36.3 ± 0.5^{11}
				$(36.6)^{12}$

L'énergie d'activation de la transposition (1s,5s) (dans le cas du Z-penta-1,3-diène) obtenue expérimentalement est de 36.3 ± 0.5 kcal/mol et au niveau B3LYP/6-31G(d) est de l'ordre de 36.6 kcal/mol. On remarque que l'énergie d'activation correspondant à la transposition (1s,5s) est inférieure à l'énergie d'activation de la transposition (1s,3a). Aussi, le réarrangement (1s,5s) est cinétiquement plus favorisé que le réarrangement (1s,3a). La valeur d'énergie d'activation élevée dans la transposition (1s,3a) serait due à la torsion que doit subir le pentadiényle pour réagir de façon antara.

Un diagramme énergétique traduit la variation de l'énergie du système au cours de la réaction. Il permet de distinguer les états d'activation et de visualiser quelle sont les étapes lentes (énergie d'activation élevée) et les étapes rapides (énergie d'activation faible). Les diagrammes énergétiques des deux transpositions (1s,3a) et (1s,5s) sont tracés dans la figure 3.5. Cette dernière montre que la transposition (1s,5s) est plus rapide que la transposition (1s,3a).

En conclusion, le réarrangement (1s,5s) est plus favorisé, cinétiquement et thermodynamiquement, que le réarrangement (1s,3a).

¹¹ Roth, W. R.; König, J. *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 699, 24.

¹² (a) Jursic, B. S. *THEOCHEM*, **1998**, *423*, 189 ; (b) Saettel, N. J.; Wiest, O. *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 2331.

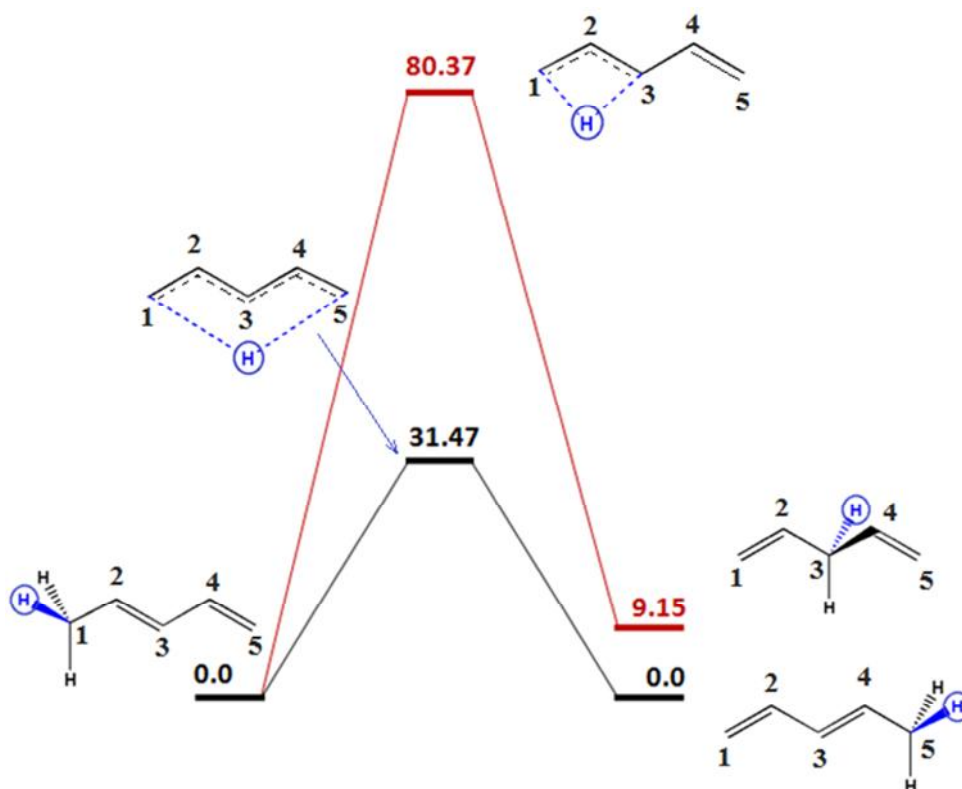


Figure 3.5. Diagrammes énergétiques des transpositions sigmatropiques (1s,3a) et (1s,5s) de l'hydrogène. Les énergies, données en kcal/mol, ont été corrigées par les corrections ZPE.

3.1.3. Le point du vue structural

Dans le tableau 3.3, nous avons reporté les distances interatomiques C1H et CjH et l'angle de valence C1HCj. Aux états de transition, l'angle de valence C1HCj n'est que de 99.97° dans le cas de la transposition (1,3) alors qu'il est de 133.50° dans la transposition (1,5). De même, les distances C1H et CjH sont plus longues le long de la transposition (1,3) que le long de (1,5). Cela serait, fort probablement, à l'origine de forte énergie d'activation obtenue dans le cas de la réaction (1,3).

Tableau 3.3. Angles de valence et distances interatomiques des structures : produits, réactifs et états de transition le long des transpositions (1s,3a) et (1s,5s). Les valeurs, obtenues au niveau M06/6-31G(d, p), sont données en (Å) et en (°).

Type de transposition (1, j)		C1HCj	C1H	Cj H
(1,3)	Réactif	70.37	1.095	2.653
	ET	99.97	1.486	1.473
	Produit	72.20	2.614	1.100
(1,5)	Réactif	112.06	1.095	2.655
	ET	133.50	1.417	1.417
	Produit	112.06	2.655	1.095

A l'état de transition, l'atome d'hydrogène est dans le plan moléculaire pour la transposition (1s,3a). Il est hors du plan dans le cas de la transposition (1s,5s).

Dans la figure 3.6, nous avons représenté les structures géométriques des différents états obtenues au niveau M06/6-31G(d,p). Certaines distances interatomiques et angles de valence ont été reportés. La structure de l'état de transition est représentée par deux vues pour visualiser la position relative de l'hydrogène migrant par rapport au plan moléculaire.

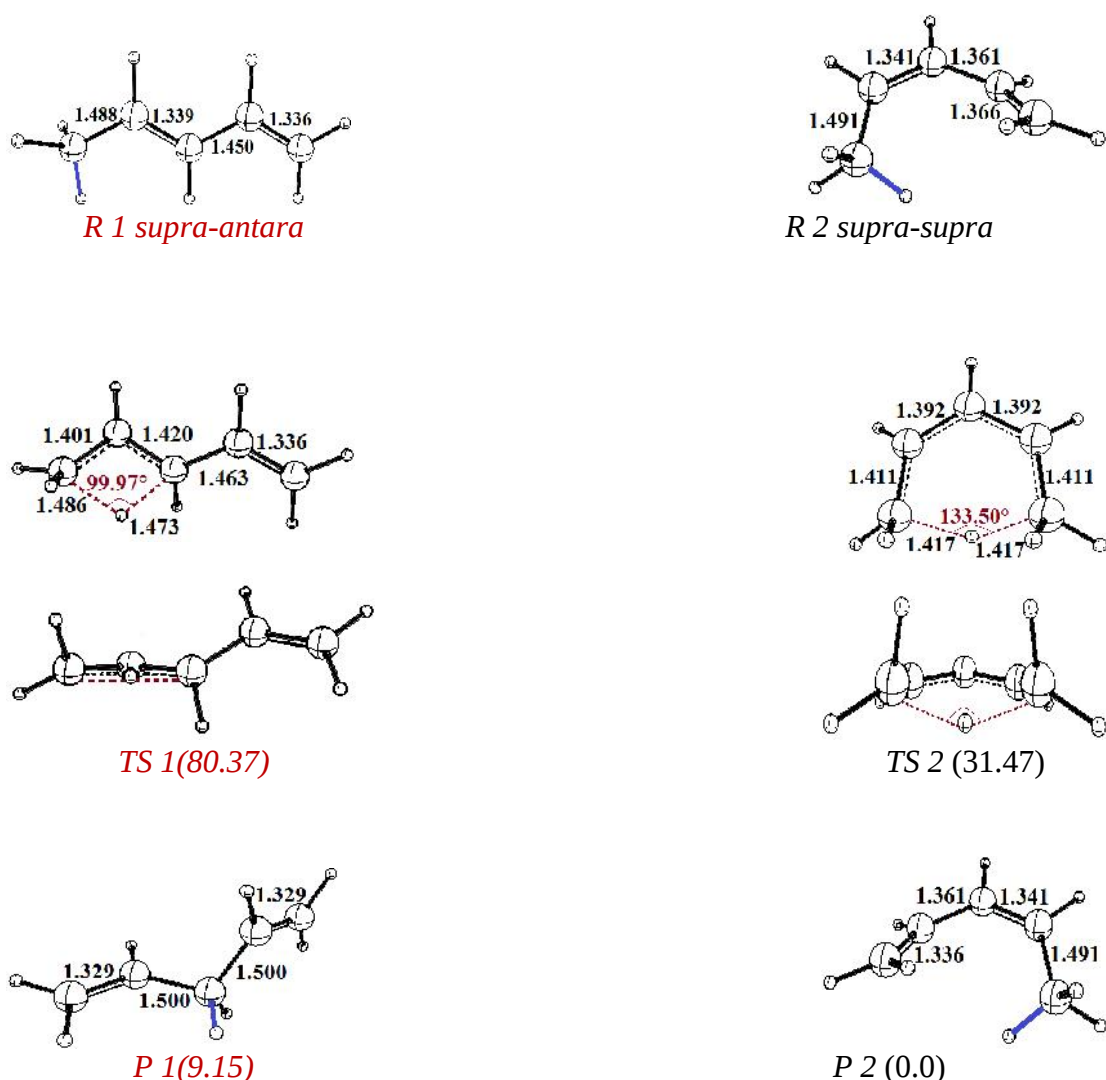


Figure 3.6. Les structures géométriques des réactifs, produits et états de transition obtenues au niveau M06/6-31G(d,p). Entre parenthèses sont mentionnées les énergies relatives en kcal/mol.

3.2. Transposition sigmatropique du méthyle

La transposition (1,3) est obtenue par la migration de groupement méthyle (CH_3) de carbone 1 (C1) pour se lier au carbone 3 (C3). Avec quatre électrons, le réarrangement thermique (1,3) peut se faire selon deux modes différents :

- 1- (1s,3a), où le substituant CH_3 réagit de façon *supra* et le polyène de façon *antara*, on aura donc un changement de configuration au niveau du polyène.
- 2- (1a,3s), où le substituant CH_3 réagit de façon *antara* et le polyène de façon *supra* avec une modification de configuration du substituant.

La transposition thermique (1,5), quand à elle, correspond à la migration du groupement méthyle (CH_3) de C1 à C5 et met en jeu six électrons (4 électrons π et 2 électrons σ). Elle se fait selon le mode *supra-supra*.

Les modes de ces transpositions sont représentés dans la figure 3.7.

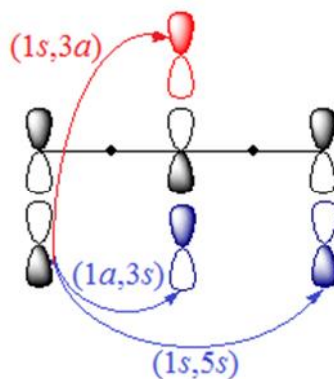


Figure 3.7. schéma des modes de migration (1,3) et (1,5) du méthyle.

3.2.1. Thermochimie et Chemins Réactionnels

Les chemins réactionnels des transpositions sigmatropiques considérées sont représentés dans les figures 3.8, 3.9 et 3.10.

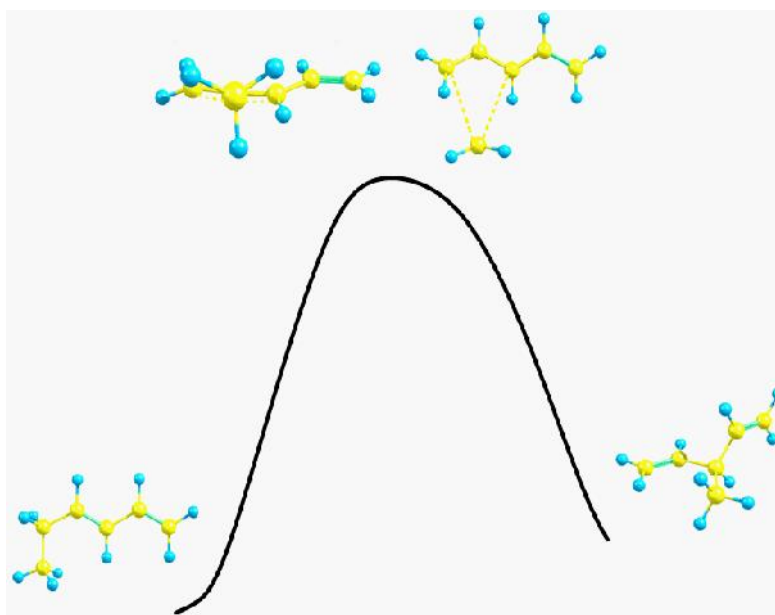


Figure 3.8. IRC global de la réaction de transposition (1s,3a) obtenu au niveau M06/6-31G(d,p). L'état de transition est représenté avec deux vues.

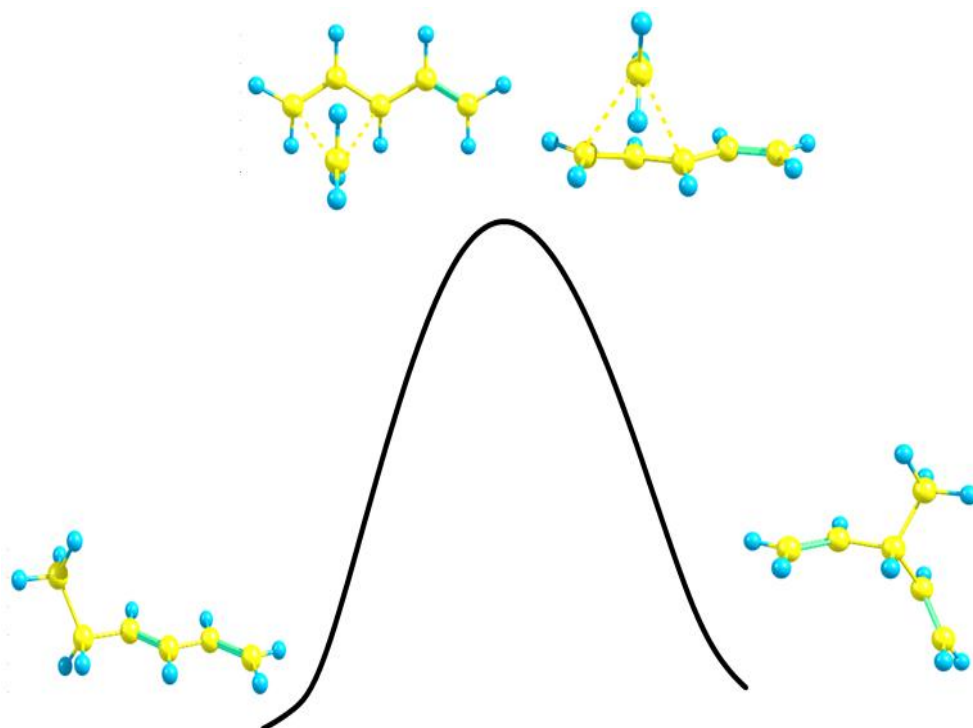


Figure 3.9. IRC global de la réaction de transposition (1a,3s) obtenu au niveau M06/6-31G(d,p). L'état de transition est représenté avec deux vues.

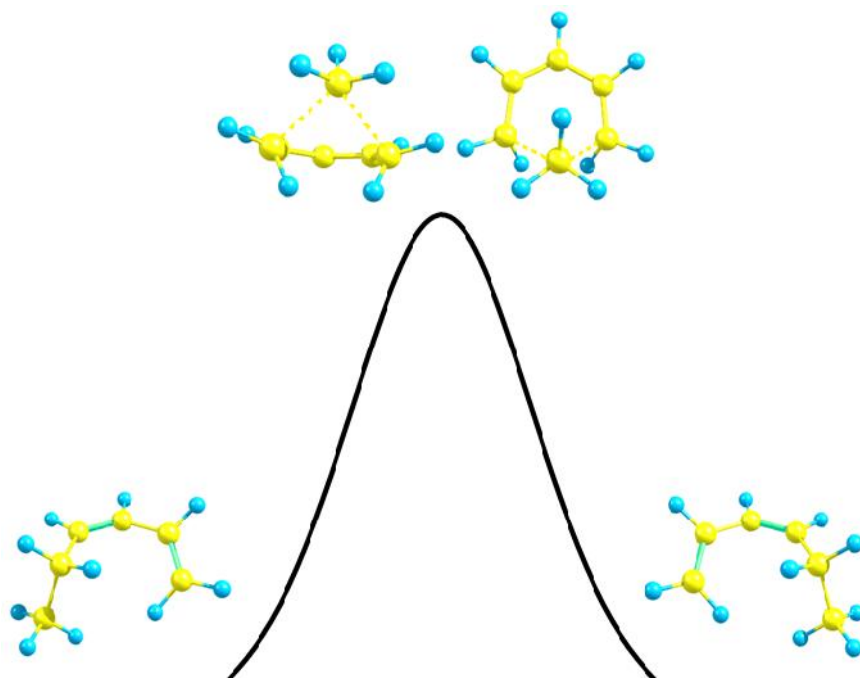


Figure 3.10. IRC global de la réaction de transposition (1s,5s) obtenu au niveau M06/6-31G(d,p). L'état de transition est représenté avec deux vues.

Tableau 3.4. Enthalpie de réaction des transpositions sigmatropiques (1,3) et (1,5) du méthyle. Les valeurs, données en kcal/mol, sont obtenues au niveau M06/6-31G (d,p).

	Transposition (1s,3a)	Transposition (1a,3s)	Transposition (1s,5s)
ΔH	7.60	7.46	0.00

Les résultats reportés dans le tableau 3.4 montrent que les réactions de transposition (1,3) du méthyle (CH_3) sont endothermiques alors que la transposition (1,5) présente un ΔH qui est nul. Cela serait éventuellement dû à la variation d'entropie lors des transpositions (1,3) qui aurait pour origine la différence entre la structure du réactif et celle du produit. Dans le cas de (1,5), la structure du réactif et celle du produit sont équivalents.

3.2.2. Diagramme Energétique

Tableau 3.5. Les énergies totales ($E_{\text{électronique}} + \text{ZPE}$) du réactif, du produit et de l'état de transition (en ua) et l'énergie d'activation (en kcal/mol) des transpositions (1,3) et (1,5) du méthyle. Les valeurs ont été obtenues au niveau M06/6-31G (d, p).

	Réactif	Etat de transition	Produit	E_a
Transposition (1s,3a)	-234.2924402	-234.1384425	-234.2804634	96.64
Transposition (1a,3s)	-234.2923117	-234.1553516	-234.2804643	85.94
Transposition (1s,5s)	-234.2853064	-234.1774892	-234.2853064	67.66

Les valeurs des énergies totales des réactifs dans les transpositions (1s,3a) et (1a,3s) sont inférieures à celles des produits. Ce qui exprime la stabilité des réactifs due à la délocalisation des électrons π .

Dans la figure 3.11 sont tracés les diagrammes énergétiques des trois transpositions (1s, 3a), (1a, 3s) et (1s, 5s).

Dans la transposition (1,3), l'énergie d'activation correspondant à la transposition (1a,3s) est inférieure à celle de la transposition (1s,3a). Cela signifie que l'inversion de configuration du méthyle solliciterait moins d'énergie que celle du polyène. En conséquence, le réarrangement (1a,3s) est cinétiquement plus favorable que le réarrangement (1s,3a). Les résultats reportés dans le tableau 3.5 montre aussi que le réarrangement (1s,5s) présente l'énergie d'activation la plus basse.

En conclusion, (1s,5s) est le réarrangement le plus favorisé cinétiquement suivi de (1a,3s) puis de (1s,3a).

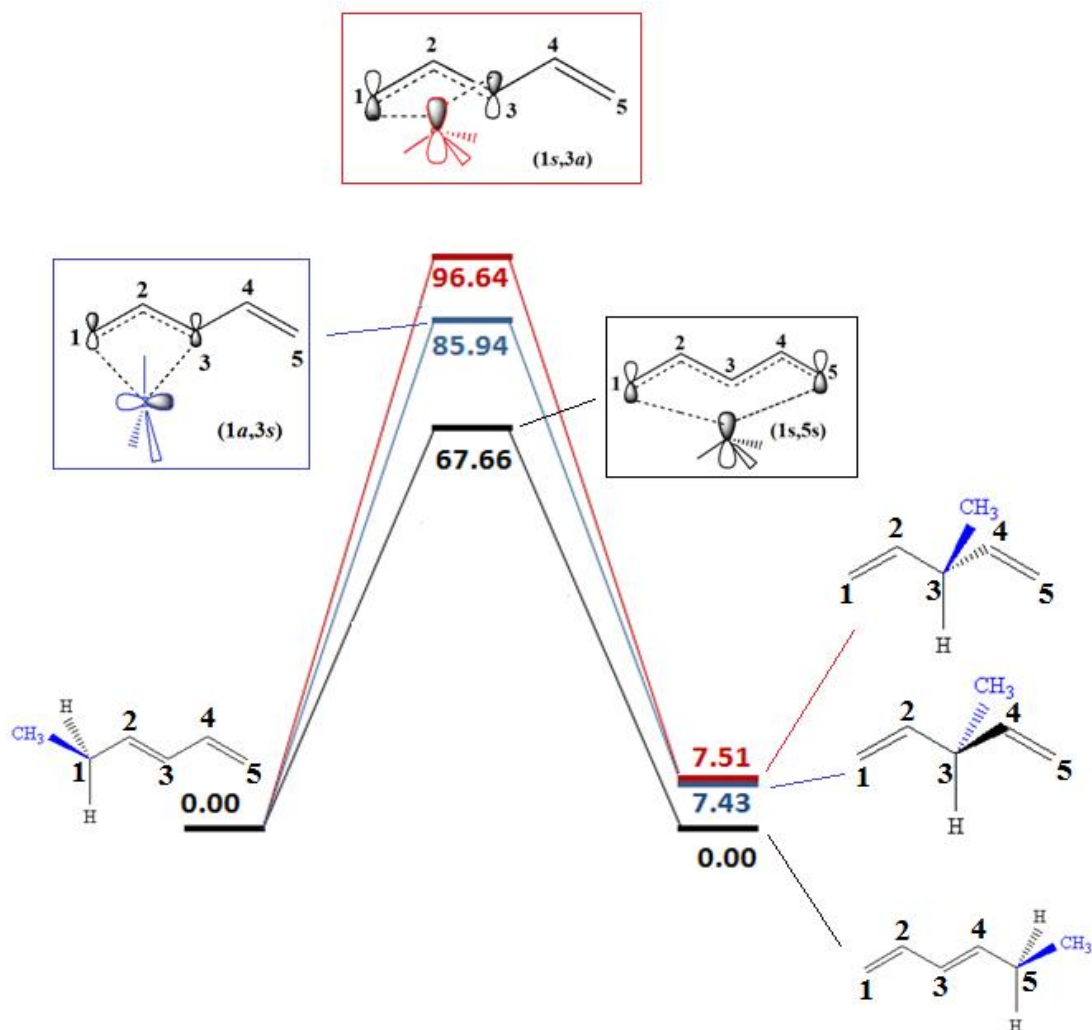


Figure 3.11. Diagrammes énergétiques des transpositions sigmatropiques (1s,3a), (1a,3s) et (1s,5s) de méthyle.

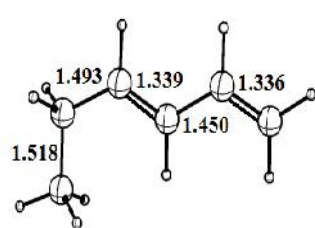
3.2.3. Le point de vue Structurel

Les distances interatomiques entre le carbone du méthyle (C1') et les deux carbone C1 et Cj, C1C1' et CjC1', ainsi que l'angle de valence C1C1'Cj sont données dans le tableau 3.6. Lorsque cet angle de valence augmente, l'interaction entre les trois atomes de carbone diminue ce qui stabiliserait la structure de l'état de transition correspondant.

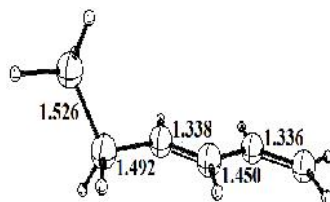
Tableau 3.6. Angles de valence et distances interatomiques des structures : produits, réactifs et états de transition le long des transpositions (1s,3a), (1a,3s) et (1s,5s). Les valeurs sont obtenues au niveau M06/6-31G(d, p). Elles sont données en (Å) et en (°).

Type de transposition (1,j)		C1C1' Cj	C1C1'	CjC1'
(1s,3a)	Réactif	58.85	1.518	2.959
	ET	64.02	2.872	2.904
	Produit	59.71	2.937	1.523
(1a,3s)	Réactif	33.49	1.527	2.504
	ET	74.56	2.739	2.764
	Produit	38.15	3.533	1.531
(1s,5s)	Réactif	57.54	1.527	3.805
	ET	80.58	2.064	2.064
	Produit	57.56	3.804	1.527

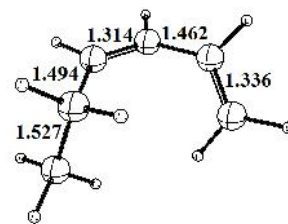
La figure 3.12 permet de visualisée la forme des structures géométriques des différents états, réactif, produit et état de transition, des trois transpositions étudiées.



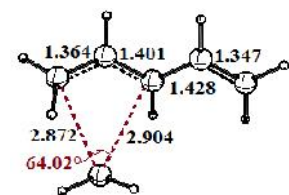
R1 supra- antara



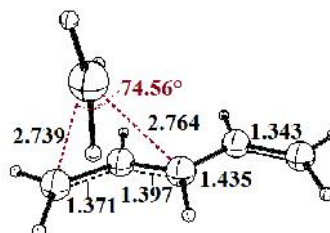
R2 antara- supra



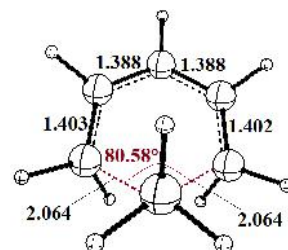
R3 supra- supra



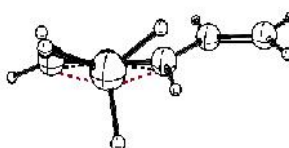
TS1 (96.64)



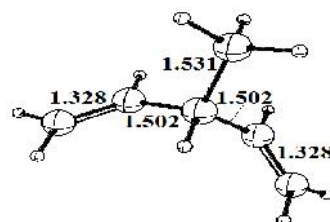
TS2 (85.94)



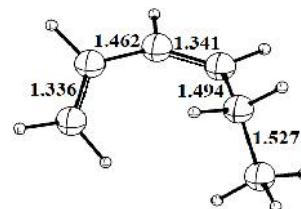
TS3 (67.66)



P1 (7.51)



P2 (7.34)



P3 (0.0)

Figure 3.12 : Les structures géométriques des réactifs, produits et l'état de transition obtenu au niveau M06-631G(d,p). Entre parenthèses sont mentionnées les énergies relatives en kcal/mol.

Conclusion Général

Dans ce travail, nous avons étudié au niveau des méthodes de la modélisation moléculaire les transpositions sigmatropiques (1,3) et (1,5) de l'hydrogène et du méthyle dans le penta-1,3-diène. Le modèle de choix M06/6-31G(d,p) implémenté dans Gaussian 09 a été utilisé tout le long de ce travail. Nous avons considéré toutes les possibilités de réarrangements à savoir : (1s,3s), (1s,3a), (1s,5s) et (1s,5a) pour l'hydrogène et (1s,3s), (1s,3a), (1a,3s), (1s,5s), (1s,5a) et (1a,5s) pour le méthyle.

Les seuls chemins que nous avons pu optimisés sont (1s,3a) et (1s,5s) pour l'hydrogène et (1s,3a), (1a,3s) et (1s,5s) pour le méthyle. Au terme de ce travail, nous avons aboutis aux résultats suivants :

- Les transpositions sigmatropiques (1,3) seraient endothermiques et cinétiquement moins favorables que les transpositions (1,5).
- Les transpositions de l'hydrogène sont moins énergétiques que celles du méthyle. Parmi toutes les transpositions étudiées la transposition (1s,5s) de H serait la plus rapide avec 31.47 kcal/mol suivie de la transposition (1s,5s) de CH₃ avec une énergie d'activation de 67.66 kcal/mol.
- Dans le cas de la migration du groupement méthyle, la réaction (1a,3s) est moins rapide que (1s,3a).

Pour la suite, nous projetons d'élargir ce travail à l'étude de l'effet de contraintes électroniques et géométriques sur la transposition (1s,5s) de l'hydrogène.