

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 DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



*Domaine :* **Science de la matière**

*Filière :* **Chimie**

*Spécialité :* **Chimie Physique**

## Mémoire de Master

*Thème*

### Étude Théorique des Réactions de Diels-Alder Péricycliques et Pseudopéricycliques

*Présenté par*

**Mlle BOUZIANE Amina**

*Soutenu publiquement, le 30 / 09 / 2023, devant le Jury composé de :*

M. MECHOUET	Mourad	Professeur	UMMTO	Président
Mme GUECHTOULI	Nabila	MCA	UMBB	Examinatrice
Mme BOUAKOUK	Zohra	MCB	UMMTO	Examinatrice
Mlle LAHOUM	Saloua	Doctorante	USTHB	Co-promotrice
M. SAAL	Amar	Professeur	UMMTO	Promoteur

**Session 2022 / 2023**

## Étude Théorique des Réactions de Diels-Alder Péricycliques et Pseudopéricycliques\*

Amina BOUZIANE, Saloua LAHOUM, Amar SAAL

### Résumé

Les réactions de cycloaddition de Diels-Alder (RDA) sont des transformations fondamentales en chimie organique et dans de nombreux autres domaines de chimie. Cependant, certains processus ressemblant aux cycloadditions péricycliques ne suivent pas les règles de Woodward-Hoffman et sont appelés pseudopéricycliques. L'objectif de ce mémoire est d'étudier le caractère péricyclique ou pseudopéricyclique de douze réactions d'oxo-Diels-Alder, afin de proposer des critères permettant de les distinguer. Pour ce faire, on a effectué les calculs théoriques avec la DFT en utilisant la fonctionnelle M062X/6-311G(d,p)//6-31(d,p).

Les résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux remarques suivantes : (i) La présence de l'oxygène ne contribue pas forcément au caractère pseudopéricyclique, par contre c'est la position et le nombre d'oxygènes présents ainsi que leur orientation qui peuvent vraiment influencer sur la nature pseudopéricyclique ou non de la réaction. (ii) La barrière énergétique de la réaction n'est pas un critère indicatif de la nature pseudo ou non de la réaction. (iii) Parmi tous les critères étudiés, il paraît que les interactions obtenues avec la théorie des perturbations de second ordre, la matrice de Fock, serait très indicatif du caractère pseudopéricyclique des réactions étudiées.

---

\* *Mémoire de Master de Mlle Bouziane, session 2022/2023*

## Theoretical Study of the Pericyclic and Pseudo-Pericyclic Diels-Alder Reactions\*

Amina BOUZIANE, Saloua LAHOUM, Amar SAAL

### Abstract

The Diels-Alder cycloaddition reactions (DAR) are fundamental transformations in organic chemistry and in many other fields of chemistry. However, some processes that look like to be pericyclic cycloadditions do not follow the Woodward-Hoffmann rules. These are known as pseudo-pericyclic reactions. The main purpose of this study is to investigate the pericyclic or pseudo-pericyclic character of a set of twelve oxo-Diels-Alder reactions and propose criterion that permit to distinguish between them. To do this, density functional theory (DFT) quantum calculations have been made with the M062X/6-311G(d,p)//6-31(d,p) model.

The obtained results allowed us to arrive to the following conclusions: (i) the presence of the oxygen atom does not necessary contribute to the pseudo-pericyclic character of the reaction, but it is the position and the number of oxygen atoms that can really influence the pseudo-pericyclic nature of the reaction. (ii) The reaction energy barrier is not an indicative criterion pseudo or not nature of the reaction. (iii) Among all the studied criteria, it seems that the interactions obtained with the second order perturbation theory, the Fock matrix, would be very indicative of the pseudo-pericyclic character of the studied reaction.

---

\* *Miss Bouziane Master thesis, 2022/2023 session.*

*À mes parents.*  
*À mes grands-parents.*  
*À toute ma famille*  
*À mes amis*

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Pédagogie du département de chimie de la faculté des sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).*

*Tout d'abord, je tiens à exprimer ma sincère gratitude à mon promoteur Monsieur Amar SAAL, enseignant au département de chimie, Professeur à l'UMMTO, et à ma Co-promotrice Mlle Saloua LAHOUM, Doctorante à l'USTHB, qui ont dirigé ce travail tout au long de mon stage. Je les remercie pour leur savoir, leurs critiques judicieuses, leurs conseils éclairés et leur attention infatigable ainsi que pour leur soutien moral.*

*Je tiens à remercier Monsieur Mourad MECHOUET, Professeur à l'université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Je le prie de croire en ma respectueuse reconnaissance.*

*Ma gratitude s'adresse à l'ensemble des membres du jury, Madame Nabila GUECHTOULI, maître de conférences à l'UMBB, et Madame Zohra BOUAKOUK, maître de conférences à l'UMMTO qui m'ont fait l'honneur de participer au jury en acceptant d'examiner ce travail malgré leurs occupations.*

*Je tenais à prendre un moment pour te dire à quel point je suis reconnaissante pour tout ce que tu as fait pour moi pendant que je travaillais sur mon mémoire. Ton soutien constant, ta patience et ton enthousiasme m'ont inspiré et encouragé à persévérer. Chaque mot d'encouragement que tu m'as offert et chaque moment que nous avons partagé ont rendu ce voyage académique encore plus spécial. Ton amitié est une source de chaleur et de réconfort, et je suis tellement chanceuse de t'avoir à mes côtés. Merci du fond du cœur pour tout ma chère Saloua LAHOUM.*

*Je remercie tous les enseignants du département de chimie de l'UMMTO qui ont contribué à ma formation tout le long de ma formation.*

*J'associe dans la même pensée, tous mes ami(e)s, qui par leur soutien moral et leurs actes ont contribué à la réalisation de ce travail.*

*Mes derniers remerciements mais non les moindres iront à ma famille qui ont toujours été à mes côtés dans les moments les plus difficiles : MERCI.*

## *Liste des abréviations*

<b>Antara</b>	Antarafaciale
<b>AO</b>	Atomic Orbitals (OA: orbitales atomiques)
<b>B3LYP</b>	Becke three parameters Lee, Yang et Parr
<b>BD</b>	Bonding (paire d'électrons liants)
<b>BLYP</b>	Becke Lee, Yang and Parr
<b>CGTO</b>	Contracted Gaussian Type Orbital
<b>CLOA</b>	Combinaisons Linéaires des Orbitales Atomiques
<b>CNDO</b>	Complete Neglect of Differential Overlap
<b>DFT</b>	Density Functional Theory (théorie de la fonctionnelle de densité)
<b>DA</b>	Diels-Alder
<b>DZ</b>	Double Zeta
<b>GC</b>	Gaussiennes Contractées
<b>GGA</b>	Generalized Gradient Approximation
<b>GP</b>	Gaussiennes Primitives
<b>GTO</b>	Gaussian type orbitals
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>HFR</b>	Hartree-Fock-Roothaan
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>IRC</b>	Intrinsic Reaction Coordinates
<b>LDA</b>	Local Density Approximation
<b>LSDA</b>	Local Spin Density Approximation
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>LYP</b>	Lee, Yang et Parr
<b>NAO</b>	Natural Atomic Orbitals
<b>NBO</b>	Natural Bond Orbital
<b>OM</b>	Orbitales Moléculaires (MO: Moleculare Orbital)
<b>PGTO</b>	Primitive Gaussian Type Orbitals
<b>RDA</b>	Réaction de Diels-Alder
<b>SCF</b>	Self Consistent Field (méthode du champ auto-cohérent)
<b>SEP</b>	Surface d'Énergie Potentielle (PES: Potential Energy Surface)
<b>STO</b>	Slater type orbital
<b>supra</b>	suprafaciale
<b>WH</b>	Woodward et Hoffmann
<b>ZPE</b>	Zero Point Energy (énergie du point zéro)

## Liste des tableaux :

<b>Tableau 1.1.</b>	Mode de cycloaddition en fonction du nombre d'électrons mis en jeu.	8
---------------------	---	---

## Liste des figures

<b>Figure 1.1.</b>	Réaction de Diels-Alder mécanisme.	5
<b>Figure 1.2.</b>	Diagramme énergétique de la formation des isomères endo et exo dans la RDA <sup>1</sup>	7
<b>Figure 1.3.</b>	État de transition (4) de la réaction du formylcétène+H <sub>2</sub> O.	11
<b>Figure 3.1.</b>	(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction A1 (b) Charges NBO au TS de A1 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.	32
<b>Figure 3.2.</b>	Résultats des calculs de la réaction A1.	33
<b>Figure 3.3.</b>	(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction A2 (b) Charges NBO au TS de A2 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.	34
<b>Figure 3.4.</b>	Résultats des calculs de la réaction A2.	35
<b>Figure 3.5.</b>	(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction A3 (b) Charges NBO au TS de A3 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.	36
<b>Figure 3.6.</b>	Résultats des calculs de la réaction A3.	37
<b>Figure 3.7.</b>	(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction B1 (b) Charges NBO au TS de B1 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.	38
<b>Figure 3.8.</b>	Résultats des calculs de la réaction B1.	39
<b>Figure 3.9.</b>	(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction B2 (b) Charges NBO au TS de B2 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.	40
<b>Figure 3.10.</b>	Résultats des calculs de la réaction B2.	41
<b>Figure 3.11.</b>	(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction B3 (b) Charges NBO au TS de B3 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.	42
<b>Figure 3.12.</b>	Résultats des calculs de la réaction B3.	43
<b>Figure 3.13.</b>	(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction C1 (b) Charges NBO au TS de C1 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.	44
<b>Figure 3.14.</b>	Résultats des calculs de la réaction B3.	45
<b>Figure 3.15.</b>	(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction C2 (b) Charges NBO au TS de C2 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.	46
<b>Figure 3.16.</b>	Résultats des calculs de la réaction C2.	47
<b>Figure 3.17.</b>	(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction C3 (b) Charges NBO au TS de C3 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction	48
<b>Figure 3.18.</b>	Résultats des calculs de la réaction C3.	49
<b>Figure 3.19.</b>	(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction D1 (b) Charges NBO au TS de D1 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.	50
<b>Figure 3.20.</b>	Résultats des calculs de la réaction D1.	51

<sup>1</sup><https://www.chemistrysteps.com/endo-and-exo-products-of-diels-alder-reaction/>

<b>Figure 3.21.</b>	(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction D2 (b) Charges NBO au TS de D2 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.	52
<b>Figure 3.22.</b>	Résultats des calculs de la réaction D2.	53
<b>Figure 3.23.</b>	(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction D3 (b) Charges NBO au TS de D3 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.	54
<b>Figure 3.24.</b>	Résultats des calculs de la réaction D2.	55

### Liste des schémas

<b>Schéma 1.1.</b>	Approximation des OMF.	6
<b>Schéma 1.2.</b>	Exemple de régiosélectivité dans les réactions de Diels Alder.	8
<b>Schéma 1.3.</b>	Les différents modes de cycloadditions	9
<b>Schéma 1.4.</b>	Représentation topologique d'un réseau cyclique d'orbitales $\pi$ (à gauche) suivant les règles de WH et illustration d'une déconnexion orbitale (à droite) selon Lemal. <sup>26</sup>	9
<b>Schéma 1.5.</b>	Exemple type d'une cycloaddition DA péricyclique et une DA pseudopéricyclique.	10
<b>Schéma 1.6.</b>	Réaction du formylcétène avec l'alcool et l'eau.	11
<b>Schéma 1.7.</b>	Cycloadditions traitées par Berney <sup>30, 31</sup> (réactions de 1 à 4)	12
<b>Schéma 3.1.</b>	Schéma des douze réactions de Diels-Alder étudiées.	30
<b>Schéma 3.2.</b>	Réaction A1 : Réaction entre Penta-1,2,4-triène + éthylène.	32
<b>Schéma 3.3.</b>	Réaction A2 : Réaction entre Penta-1, 2,4-triène + formaldéhyde.	34
<b>Schéma 3.4.</b>	Réaction A3 : Réaction entre Penta-1,2,4-triène + formaldéhyde (O vers le bas).	36
<b>Schéma 3.5.</b>	Réaction B1 : Réaction entre buta-2,3-diéнал + éthylène.	38
<b>Schéma 3.6.</b>	Réaction B2 : Réaction entre buta-2,3-diéнал + formaldéhyde (l'oxygène orienté vers le haut).	40
<b>Schéma 3.7.</b>	Réaction B3 : Réaction entre buta-2,3-diéнал + formaldéhyde (l'oxygène orienté vers le bas).	42
<b>Schéma 3.8.</b>	Réaction C1 : Réaction entre buta-1,3-diène-1-one + éthylène	44
<b>Schéma 3.9.</b>	Réaction C2 : Réaction entre buta-1,3-diène-1-one + formaldéhyde (l'oxygène orienté vers le haut).	46
<b>Schéma 3.10.</b>	Réaction C3 : Réaction entre buta-1,3-diène-1-one + formaldéhyde (l'oxygène orienté vers le bas).	48
<b>Schéma 3.11.</b>	Réaction D1 : Réaction entre 3-oxoacryaldéhyde+ éthylène.	50
<b>Schéma 3.12.</b>	Réaction D2 : Réaction entre 3-oxoacryaldéhyde+ formaldéhyde (oxygène vers le haut).	52
<b>Schéma 3.13.</b>	Réaction D3 : Réaction entre 3-oxoacryaldéhyde+ formaldéhyde (oxygène vers le haut).	54

# Table des matières

Liste des Tableaux	
Liste des figures	
Liste des Schémas	
Liste des abréviations	

<i>Introduction Générale</i> .....	<i>1</i>
------------------------------------	----------

## Chapitre 1 Généralités sur les Cycloadditions Diels-Alder Péricycliques et Pseudopéricycliques

<i>1.1. Introduction</i> .....	<i>3</i>
<i>1.2. Définitions</i> .....	<i>3</i>
1.2.1. Réactions péricycliques.....	3
1.2.2. Réaction d'électrocyclisation.....	4
1.2.3. Transposition sigmatropique .....	4
1.2.4. Cycloaddition.....	4
<i>1.3. Réaction de Diels-Alder</i> .....	<i>4</i>
1.3.1. Mécanisme de la réaction de Diels-Alder .....	5
1.3.2. Stéréosélectivité de la RDA (exo/endo).....	6
1.3.3. Régiosélectivité de la RDA.....	7
1.3.4. Règles de sélection.....	8
<i>1.4. Réactions pseudopéricycliques</i> .....	<i>9</i>
1.4.1. Définition.....	9
1.4.2. Caractéristiques des réactions pseudopéricycliques .....	10
<i>1.5. Emploi de la réaction de Diels-Alder en synthèse</i> .....	<i>13</i>

## Chapitre 2 Aperçu sur les Méthodes de la DFT

<i>2.1. Introduction</i> .....	<i>15</i>
<i>2.2. Avènement de la mécanique quantique</i> .....	<i>15</i>
2.2.1. Équation de Schrödinger .....	16
2.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer .....	17
<i>2.3. Méthode de Hartree-Fock</i> .....	<i>18</i>
<i>2.4. Formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)</i> .....	<i>20</i>
2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn .....	20
2.4.1.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn .....	21
2.4.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn .....	21
2.4.2. Equations de Kohn-Sham.....	21
2.4.2.1. Première approximation de KS.....	21
2.4.2.2. Deuxième approximation de KS.....	22
2.4.3. Fonctionnelles d'échange - corrélation.....	23
2.4.3.1. Approximation de la densité locale (LDA ou LSDA) .....	23
2.4.3.2. Approximation généralisée du gradient de la densité (GGA).....	24
2.4.3.3. Approximation méta-GGA .....	25
2.4.3.4. Les fonctionnelles hybrides .....	25
<i>2.5. Bases de calcul quantique</i> .....	<i>26</i>
2.5.1. Orbitales de type Slater .....	26

2.5.2.	Orbitales de type gaussiennes (GTO).....	26
--------	--	----

*Chapitre 3*  
**Résultats et Discussions**

<i>3.1. Introduction .....</i>	<i>29</i>
<i>3.2. Méthodologie de calcul.....</i>	<i>29</i>
<i>3.3. Résultats et Discussions.....</i>	<i>31</i>
<b>3.3.1. Etude de la réaction A1.....</b>	<b>32</b>
<b>3.3.2. Etude de la réaction A2.....</b>	<b>34</b>
<b>3.3.3. Etude de la réaction A3.....</b>	<b>36</b>
<b>3.3.4. Etude de la réaction B1.....</b>	<b>38</b>
<b>3.3.5. Etude de la réaction B2.....</b>	<b>40</b>
<b>3.3.6. Etude de la réaction C1.....</b>	<b>44</b>
<b>3.3.7. Etude de la réaction C2.....</b>	<b>46</b>
<b>3.3.8. Etude de la réaction C3.....</b>	<b>48</b>
<b>3.3.9. Etude de la réaction D1.....</b>	<b>50</b>
<b>3.3.10. Etude de la réaction D2.....</b>	<b>52</b>
<b>3.3.11. Etude de la réaction D3.....</b>	<b>54</b>
<i>Conclusion Générale .....</i>	<i>56</i>

## Introduction Générale

Les réactions péricycliques ont leurs équivalents pseudopéricycliques. Ces réactions sont celles qui d'un point de vue mécanistique ressemblent aux réactions péricycliques. Avec ces dernières, elles partagent certaines similitudes notamment l'implication d'orbitales moléculaires et la conservation de la symétrie orbitale, mais elles peuvent présenter des exceptions aux règles de sélections. Il est important de noter que les réactions pseudopéricycliques sont souvent plus complexes et moins prévisibles que les réactions péricycliques. Elles sont souvent étudiées que ce soit expérimentalement ou théoriquement à l'aide des méthodes de la chimie quantique avancées pour comprendre leur mécanisme réactionnel. Les réactions pseudopéricycliques sont un domaine de recherche actif en chimie, et leur compréhension continue d'évoluer de plus en plus. Les contributions des chercheurs comme Rodriguez-Otero<sup>2</sup> ont sans aucun doute apporté des éclaircissements importants sur les réactions pseudopéricycliques et ont contribué à avancer notre compréhension de ces réactions chimiques. La recherche dans ce domaine permettra probablement de découvrir de nouvelles réactions pseudopéricycliques et de mieux comprendre leur mécanisme réactionnel. Cela pourrait avoir des implications dans divers domaines de la chimie et dans d'autres domaines scientifiques et techniques tel que le domaine de l'énergie renouvelable et le domaine de l'électronique et nanotechnologie.

La réaction de Diels-Alder<sup>3</sup> est une réaction chimique fondamentale et polyvalente qui trouve une large application en chimie organique, en synthèse de produits naturels, en industrie pharmaceutique, en chimie des polymères, en chimie des matériaux et dans de nombreux autres domaines de chimie. Sa prévisibilité, sa sélectivité et sa capacité à former des cycles en font un outil essentiel pour les chimistes.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés à effectuer une étude de douze réactions de cycloaddition, dans le but de savoir de quel sous-ensemble de réactions de cycloaddition s'agit-il : pseudopéricyclique ou péricycliques ? De plus, les réactions considérées comme étant pseudopéricycliques peuvent-elles suivre un chemin péricyclique ?

Le présent mémoire est scindé sur trois chapitres. Le premier présente un aperçu sur les cycloadditions de Diels-Alder péricycliques et pseudopéricycliques. Le deuxième décrit succinctement la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les résultats et leur discussion sont présentés dans le troisième chapitre. Une conclusion générale est donnée à la fin du mémoire.

---

<sup>2</sup> Rodriguez-Otero, J.; Cabaleiro-Lago, E.M. *Angew. Chem, Int. Ed.* **41**, **2002**, 1147-1150.

<sup>3</sup> Diels, O.; Alder, K. *Justus Liebig's Annalen der Chemie* **460**, **1928**, 98; *Ann.* **470**, **1929**, 62 ; *Chemische Berichte* **1929**, **62**, 2081.

# Chapitre 1

---

## *Généralités sur les Cycloadditions*

### *Diels-Alder Péricycliques et Pseudopéricycliques*

---

#### Contenu de ce chapitre

<i>Chapitre 1</i> .....	2
<i>1.1. Introduction</i> .....	3
<i>1.2. Définitions</i> .....	3
1.2.1. Réactions péricycliques .....	3
1.2.2. Réaction d'électrocyclisation .....	4
1.2.3. Transposition sigmatropique .....	4
1.2.4. Cycloaddition .....	4
<i>1.3. Réaction de Diels-Alder</i> .....	4
1.3.1. Mécanisme de la réaction de Diels-Alder .....	5
1.3.2. Stéréosélectivité de la RDA (exo/endo) .....	6
1.3.3. Régiosélectivité de la RDA .....	7
1.3.4. Règles de sélection .....	8
<i>1.4. Réactions pseudopéricycliques</i> .....	9
1.4.1. Définition .....	9
1.4.2. Caractéristiques des réactions pseudopéricycliques .....	10
<i>1.5. Emploi de la réaction de Diels-Alder en synthèse</i> .....	13

## 1.1. Introduction

La controverse actuelle sur le caractère péricyclique ou pseudopéricyclique des réactions fait de nos jours l'objet de plusieurs études, puisqu'elles constituent un puzzle incomplet. Tout au début de leur apparition, les réactions péricycliques ont été nommées par Woodward « réactions sans mécanisme »<sup>4</sup>. Ce dernier les a découverts avec son doctorant Subramania Ranganathan suite à une synthèse ratée de la vitamine B<sub>12</sub><sup>5-6</sup>. Son collaborateur Eschenmoser<sup>7</sup> a mis la définition des électrocyclisations. Puis, suite au développement de la théorie de Hückel étendue par Hoffmann,<sup>8</sup> il a collaboré avec ce dernier pour donner naissance aux règles de sélection publiées en 1965 en cinq communications. D'autres connaissances ont été acquises par les travaux, entre autres, de Zimmermann<sup>9,10</sup>, de Dewar<sup>11</sup>, et de Fukui<sup>12</sup>. Ce qui a fourni des preuves théoriques sur l'affirmation visionnaire d'Evans<sup>13</sup> qui soulignait en 1939 que « plus les électrons  $\pi$  sont mobiles dans l'état de transition, plus l'abaissement d'énergie sera grand » et cela avant la génération des méthodes ab-initio en chimie computationnelle. En 1976, Lemal et ses collaborateurs<sup>14</sup> ont découvert que certains processus d'automatisation de systèmes conjugués se produisant à basse température semblaient désobéir aux règles de Woodward et Hoffmann (WH) c'est le cas des réactions « pseudopéricycliques ». Ces dernières ont intrigué les chercheurs. Pour cela, plusieurs études ont été lancées au profit de leur énigme en agissant sur plusieurs paramètres notamment la géométrie des molécules, la nature des substituants (donneurs/accepteurs) et leurs positions ainsi que sur l'aromaticité et les structures des états de transitions (TS).

## 1.2. Définitions

### 1.2.1. Réactions péricycliques

Les réactions péricycliques sont caractérisées par des sélectivités exceptionnelles obtenues grâce à des états de transition très organisés, et des événements de formation et de rupture de liaisons concertés. Tout au début de leur apparition, elles portaient le nom de « réactions sans mécanisme ».<sup>1</sup> Elles avaient une faible dépendance à l'égard des effets du solvant, elles étaient souvent stéréospécifiques, et par conséquent, leurs produits présentaient une préférence diastéréoisomérique impressionnante. Il existe plusieurs

<sup>4</sup> W. v. E. Doering, W. Roth, *Tetrahedron* 18, **1962**, 67-74

<sup>5</sup> R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* 33, **1973**, 145-177, <https://doi.org/10.1351/pac197333010145>.

<sup>6</sup> R. B. Woodward in *Synthetic Vitamin B<sub>12</sub>*, in *Vitamin B<sub>12</sub>, Proceedings of the 3rd European Symposium*, (Eds.: R. Zagalak, W. Friedrich), Walter de Gruyter, Berlin, Germany, **1979**, pp. 37-87.

<sup>7</sup> A. Eschenmoser, C. E. Wintner, *Science* 196, **1977**, 1410-1420.

<sup>8</sup> J. I. Seeman, *The chemical record* 23, **2023**, 1-35.

<sup>9</sup> H. F. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* 88, **1966**, 1564-1565.

<sup>10</sup> H. F. Zimmerman, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 8, **1969**, 1-11.

<sup>11</sup> M. Dewar, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 10, **1971**, 761-776.

<sup>12</sup> K. Fukui, T. Yonozawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* 20, **1952**, 722-725.

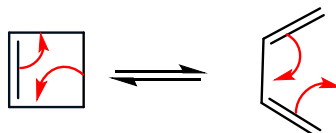
<sup>13</sup> M. Evans, *Trans. Faraday Soc.* 35, **1939**, 824-834.

<sup>14</sup> J. A. Ross, R. P. Seiders, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* 98, **1976**, 4325.

types de réactions péricycliques parmi lesquelles on trouve : les réactions d'électrocyclisation, de transpositions péricycliques et de cycloaddition.

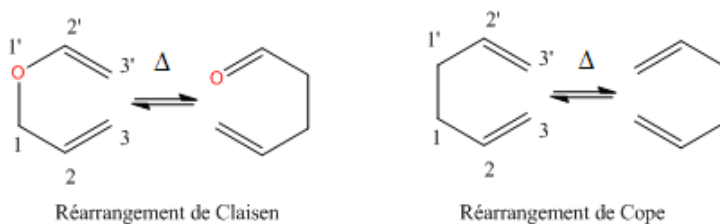
### 1.2.2. Réaction d'électrocyclisation

C'est une réaction péricyclique où on assiste à la formation d'un composé cyclique suite à la disparition d'une liaison  $\pi$  et l'apparition d'une liaison  $\sigma$ .



### 1.2.3. Transposition sigmatropique

C'est une réaction caractérisée par la migration d'une liaison allylique le long d'un ou de deux systèmes conjugués. Les deux exemples types de ces réactions sont les réarrangements (3,3) de Cope et de Claisen.



### 1.2.4. Cycloaddition

C'est une réaction péricyclique qui se déroule entre deux systèmes  $\pi$ . Lors de cette réaction deux liaisons  $\sigma$  sont formées et deux liaisons  $\pi$  sont rompues. La réaction type des cycloadditions est la réaction de Diels-Alder.

## 1.3. Réaction de Diels-Alder

Cette réaction a été mise en évidence pour la première fois en 1928 par Otto Diels et Kurt Alder dont les travaux furent récompensés par le prix Nobel de chimie en 1950. Dès lors, l'intérêt de la réaction en synthèse organique n'a pas cessé de croître.

La réaction de Diels-Alder (RDA) est un processus de cycloaddition au cours duquel un diène conjugué et un diénophile réagissent pour former un cycle à six chaînons comportant une insaturation, aussi appelé adduit de Diels-Alder. La formation de deux nouvelles liaisons comprises au sein d'un cycle en une seule étape réactionnelle est la raison de l'immense succès synthétique de la RDA. De plus, le processus inverse dit rétro-Diels-Alder est possible lors d'une élévation de la température. La réaction de Diels-

Alder est une cycloaddition thermique de type [4+2], elle suit alors les règles de Woodward et Hoffmann<sup>15,16</sup>.

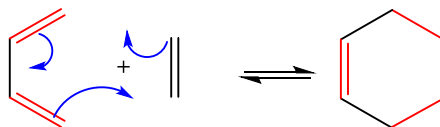


Figure1.1. Réaction de Diels-Alder : mécanisme

### 1.3.1. Mécanisme de la réaction de Diels-Alder

Les chimistes de synthèse utilisent principalement deux facteurs pour expliquer les mécanismes réactionnels en chimie organique : le facteur stérique et le facteur électrostatique<sup>12</sup>. Ces deux facteurs permettent d'expliquer un bon nombre de réactions étant donné que la majorité des transformations en chimie organique, en particulier, sont de nature ionique. Puis en 1965, Woodward et Hoffmann (WH) ont découvert un facteur d'origine quantique « le principe de conservation de la symétrie des orbitales moléculaires ».<sup>17</sup> Ce principe a été découvert grâce aux réactions d'électrocyclisation. Il stipule que « si la symétrie des orbitales est conservée lors d'une réaction alors celle-ci aura une énergie d'activation basse et elle sera qualifiée de permise, cependant si la symétrie des OM ne sera pas conservée l'énergie d'activation sera élevée et la réaction sera interdite par symétrie ».

À ce principe s'ajoute la théorie des orbitales moléculaires de Fukui<sup>9</sup> (OMF). Selon cette dernière, l'interaction la plus importante lors de l'approche de deux réactifs est celle ayant lieu entre leurs orbitales frontières (entre la HOMO et la LUMO), schéma 1.1. Une interaction est d'autant plus forte que les orbitales frontières des deux réactifs sont proches en énergie.

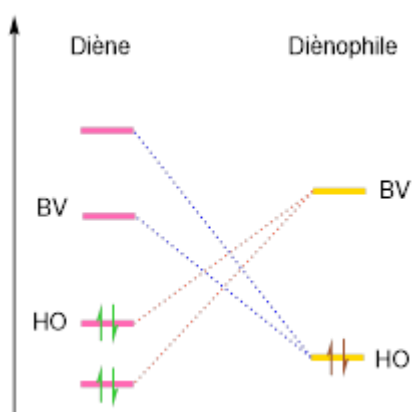
La RDA montre des stéréo- et régiosélectivités impressionnantes. En raison de la vaste polyvalence et de la diversité de la réaction de DA, il y a eu des efforts considérables pour contrôler sa vitesse, sa régiosélectivité et sa stéréosélectivité.

<sup>15</sup>a) O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.*, **460**, **1928**, 98; b) O. Diels et K. Alder, *ibid* **470**, **1929**, 62; c) O. Diels et K. Alder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **62**, **1929**, 2081; d) O. Diels et K. Alder, *ibid Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **62**, **1929**, 2087.

<sup>16</sup> R. B. Woodward, *Acc. Chem. Res.* **1**, **1968**, 17.

<sup>17</sup> a) R.B. Woodward, R. Hoffmann, *'The conservation of Orbital Symmetry'*; Academic Press: New York, **1970**; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, **1969**, 781; b) R.B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, **1965**, 395; c) R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Angew. Chem.* **81**, **1969**, 797.

Schéma 1.1. Approximation des OMF.



### 1.3.2. Stéréosélectivité de la RDA (exo/endo)

Dans une réaction de DA, deux approches relatives (endo/exo) du diène et du diénophile sont possibles. De ce fait, plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont étudié la stéréosélectivité de ces réactions. Il a été constaté que l'adduit *endo* est cinétiquement favorable et que l'adduit *exo* qui est généralement plus favorable thermodynamiquement.<sup>18</sup> De nombreuses études ont montré que, dans la plupart des cas, la réaction de Diels-Alder conduit majoritairement à l'adduit *endo*.<sup>19</sup>

Les travaux d'Alder et de Stein ont conduit à l'établissement de la règle d'Alder proposée en 1937.<sup>20</sup> Cette dernière a servi d'outil incontournable pour expliquer la formation du produit *endo* dans certaines réactions de Diels-Alder. Par la suite, les interactions des orbitales secondaires ont été proposées par Woodward et Hoffmann,<sup>13</sup> Houk,<sup>21</sup> Salem,<sup>22</sup> Alston,<sup>23</sup> et Singleton<sup>24</sup> dans le but de rationaliser la stéréosélectivité *endo* de ces réactions, (figure 1.2). Puis d'autres facteurs tel que les effets du solvant, les interactions stériques, les liaisons hydrogène et les forces électrostatiques ont été invoqués par les chercheurs comme étant facteurs susceptibles d'influencer la stéréosélectivité de ces réactions.<sup>25</sup>

<sup>18</sup> 1) M. A. Fox, R. Cardona, N. J. Kiwiet; *J. Org. Chem.* 52, **1987**, 1469. 2) J. M. Mellor, C. F. Webb; *J. Chem. Soc. Perkin Trans II.* 17, **1974**, 26. 3) a) T. S. Powers, W. Jiang, J. Su, W. D. Wulff; *J. Am. Chem. Soc.* 119, **1997**, 6438; b) D. Craig; *Chem. Soc. Rev.* 16, **1987**, 187.

<sup>19</sup> M. F. Ruiz-Lopez, X. Assfeld, J. I. Garcia, J. Mayoral, L. I. Salvatella; *J. Am. Chem. Soc.* 115, **1993**, 8780.

<sup>20</sup> (a) K. Alder; *Annalen.* 571, **1951**, 87; (b) P. Quadrelli, S. Romano, L. Toma, P. Caramella; *Tetrahedron. Lett.*; 43, **2002**, 8785.

<sup>21</sup> (a) K. N. Houk; *Tetrahedron. Lett.* **1970**, 2621; (b) K. N. Houk; *Acc. Chem. Res.* 8, **1975**, 361.

<sup>22</sup> L. J. Salem; *J. Am. Chem. Soc.* 90, **1968**, 553.

<sup>23</sup> P. V. Alston, R. M. Otternbrite, T. Cohen; *J. Org. Chem.* 43, **1978**, 1864.

<sup>24</sup> D. A. Singleton; *J. Am. Chem. Soc.* 114, **1992**, 6563.

<sup>25</sup> J. I. García, J. A. Mayoral, L. Salvatella; *Acc. Chem. Res.* 33, **2000**, 658;

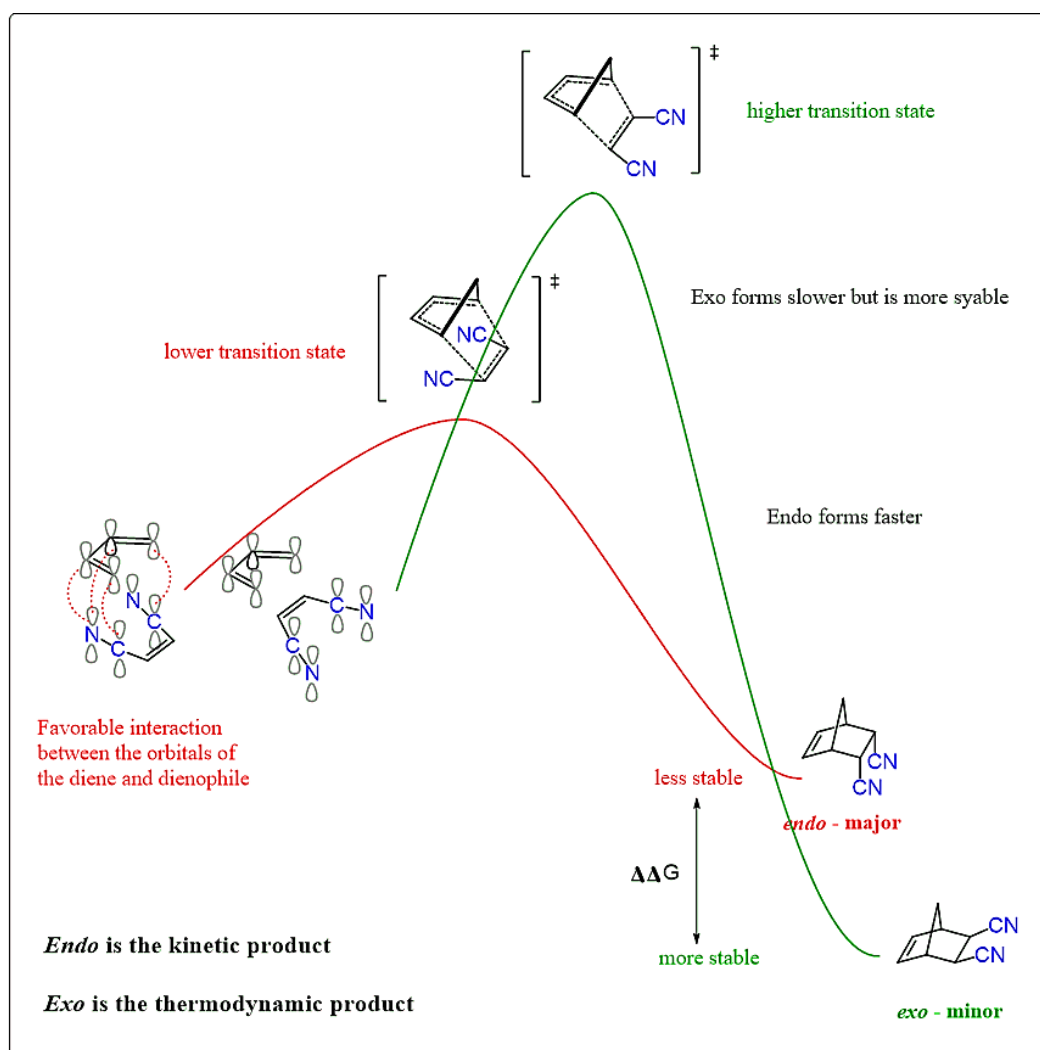


Figure 1.2. Diagramme énergétique de la formation des isomères endo et exo dans la RDA<sup>26</sup>.

### 1.3.3. Régiosélectivité de la RDA

En 1973, Houk a estimé qu'une réaction est d'autant plus facile que les orbitales frontières sont proches en énergies et se recouvrent fortement.<sup>27</sup> Les liaisons se formeront entre les atomes ayant les plus grands coefficients dans les orbitales frontières. Les généralités données par Houk révèlent l'origine de la régiosélectivité et la réactivité dans les cycloadditions.

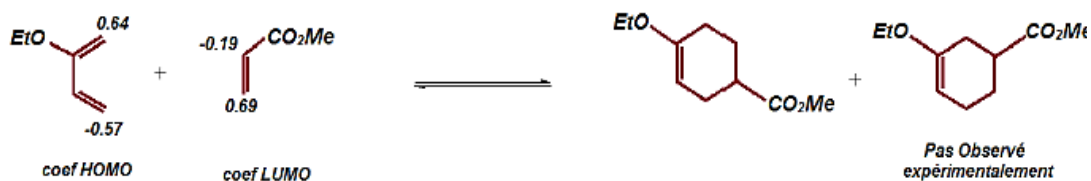
Les cycloadditions sont des réactions fortement régiosélectives. En effet, à priori, la cycloaddition de deux réactifs dissymétriques peut donner deux adduits différents résultant de l'orientation tête-à-tête pour l'un et de l'orientation tête-à-queue pour l'autre. Dans la

<sup>26</sup> <https://www.chemistrysteps.com/endo-and-exo-products-of-diels-alder-reaction/>

<sup>27</sup> K. N. Houk; *J. Am. Chem. Soc.* 95, 1973, 4092.

plupart des cas, une de ces orientations est privilégiée par rapport à l'autre. En effet, le produit majoritaire s'obtient en liant les plus gros lobes des orbitales frontières en interaction. Aussi, expérimentalement, la réaction représentée dans le schéma 1.2 conduit exclusivement à un seul produit majoritaire indiqué. Un résultat qu'on ne peut expliquer que sur la base des coefficients des orbitales frontières.<sup>28</sup>

**Schéma 1.2.** Exemple de régiosélectivité dans les réactions de Diels Alder



#### 1.3.4. Règles de sélection

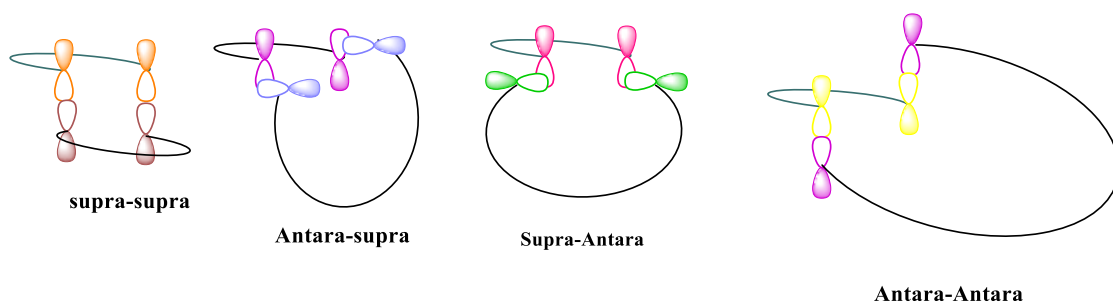
Une réaction de cycloaddition est définie par son type. Lorsque l'un des réactifs met en jeu  $n$  électrons l'autre  $m$  électrons, on dit que la réaction est de type  $[n+m]$ . Une réaction entre deux éthylènes est donc désignée par  $[2+2]$ . Selon les règles de WH, il y a une relation directe entre le nombre d'électrons mis en jeu dans une cycloaddition et le mode d'interaction. La réaction de Diels Alder entre un diène et un diénophile est une réaction thermique de type  $[4+2]$ , elle suit le mode supra-supra, voir tableau 1.1 et schéma 1.3.

**Tableau 1.1.** Mode de cycloaddition en fonction du nombre d'électrons mis en jeu

Nombre d'électrons	Thermique	Photochimique
4k	s-a ou a-s	s-s
4k+2	s-s	s-a ou a-s

<sup>28</sup> Merzoud, L. Etude théorique de l'évolution statique et dynamique des réactions péricycliques : Cas de la réaction de Diels-Alder. Thèse de doctorat, UMMTO, Tizi-Ouzou, chap I

Schéma 1.3. Les différents modes de cycloadditions

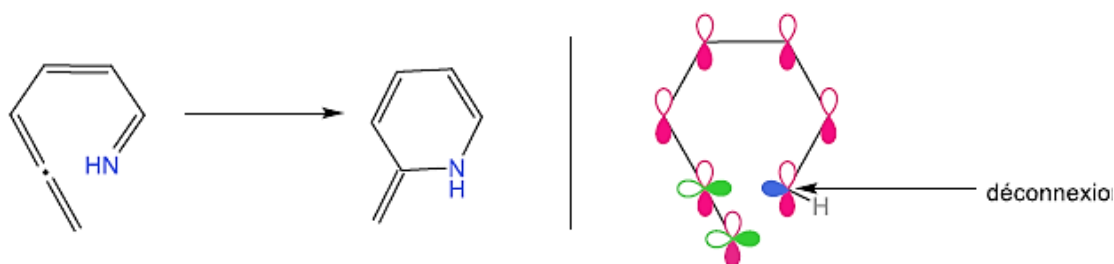


## 1.4. Réactions pseudopéricycliques

### 1.4.1. Définition

Une réaction pseudopéricyclique est une transformation concertée avec un état de transition qui est cyclique et au cours de laquelle une ou plusieurs orbitales atomiques liante(s) et non-liante(s) échangent leurs rôles. Cet échange (liante/non-liante) implique des déconnexions dans le réseau cyclique d'orbitales, schéma 1.4.<sup>29</sup> Bien qu'elles ne suivent pas les règles de WH, ces réactions sont souvent permises par la symétrie des orbitales quel que soit le nombre d'électrons impliqués dans la réaction.<sup>30</sup>

Schéma 1.4. Représentation topologique d'un réseau cyclique d'orbitales  $\pi$  (à gauche) suivant les règles de WH et illustration d'une déconnexion orbitalaire (à droite) selon Lemal.<sup>26</sup>



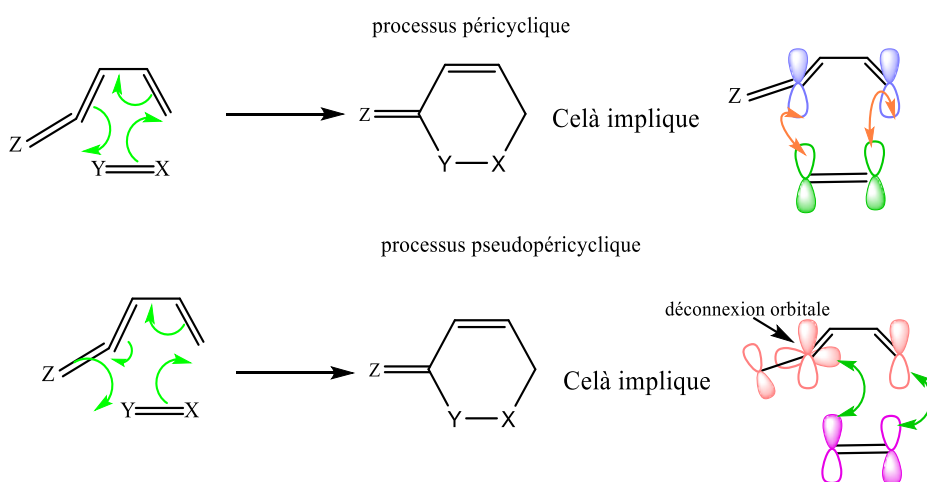
<sup>29</sup> Carlos. S. L. ; Ollala. N. F. ; Marek. F. ; Elfi. K. ; Dieter. C. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 404-414.

<sup>30</sup> Angeles P-G, Jesus R-O, Enrique. M. Cabaleiro. L. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7013-7017.

### 1.4.2. Caractéristiques des réactions pseudopéricycliques

Ces réactions sont souvent décrites en fonction des paramètres justifiant leur nature pseudopéricyclique, tel que l'alternance des longueurs des liaisons ainsi que les propriétés magnétiques du TS. De plus, ces réactions présentent des TS plans ou quasi plans bien qu'ils ne soient pas aromatiques. La caractéristique la plus importante qu'elles présentent est l'existence d'une ou de deux déconnexions dans le réseau cyclique d'orbitales d'une structure le long du chemin réactionnel. Cela serait dû à l'échange de rôle entre une orbitale liante et une non-liante ou  $\pi$  perpendiculaire. Selon les atomes impliqués dans la réaction, elles sont localisées au niveau du carbone du cummulène et des atomes à paires libres d'électrons, tels que ceux de l'azote, de l'oxygène, du soufre, du phosphore... Ces déconnexions sont parfois considérées par certains chercheurs comme étant des interactions d'orbitales secondaires,<sup>26</sup>(schéma 1.5. Certains chercheurs estiment que pour mieux identifier le caractère pseudopéricyclique, il faut repérer au moins deux déconnexions au niveau du TS. Alors que selon Birney et al.,<sup>32</sup> on pourrait mais pas toujours produire un caractère pseudopéricyclique ce qui est en conflit avec la définition originale de Lemal<sup>31</sup>. En plus de ce qui a été cité précédemment, ces réactions seraient caractérisées par des barrières énergétiques faibles ou nulles.<sup>32</sup>

*Schéma 1.5. Exemple type d'une cycloaddition DA péricyclique et une DA pseudopéricyclique.*



Tous les types connus des réactions (électrocyclisation, transposition sigmatropique, les cycloadditions ...) peuvent être pseudopéricycliques. Birney<sup>33</sup> a

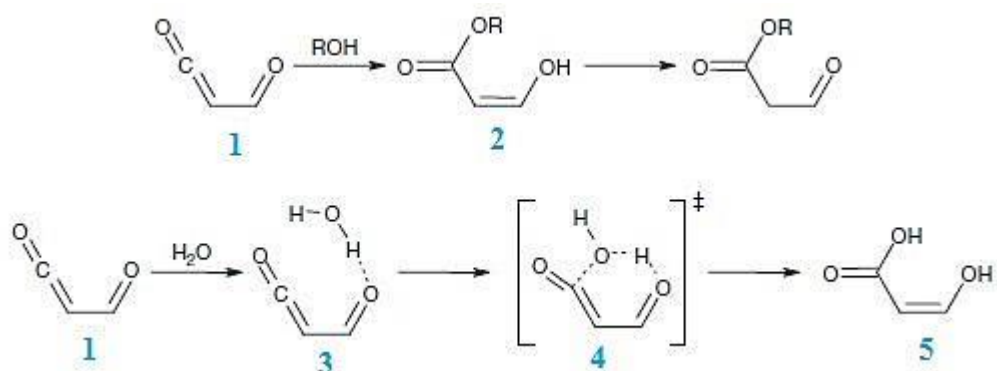
<sup>31</sup> Jesus. R-O, Enrique M. Cabaleiro-Lago. Jose. H-R. Angeles. P. G. *J. Org. Chem.* 68, **2003**, 8823-8830.

<sup>32</sup> Alvaro. P-B. Angeles P-G. Marcos. M. *J. Phys. Chem. A* 125, **2021**, 8337-8344.

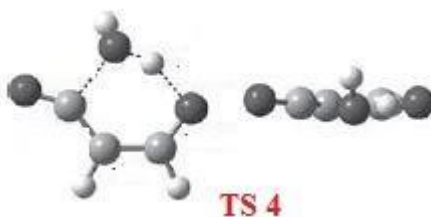
<sup>33</sup> Birney, D. M.; Wagenseller, P. E. "An ab initio study of the reactivity of formylketene. Pseudopericyclic reactions revisited," *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6262-6270.

examiné le caractère pseudopéricyclique de quelques exemples de réactions de cycloaddition entre des formylcétènes et des alcools qui produisent des  $\beta$ -cétoesters. Il a également étudié la réaction entre le formylcétène et l'eau. Les réactifs se rassemblent d'abord pour former un complexe lié avec des liaisons d'hydrogène **3** avant de passer par l'état de transition **4** pour donner l'énol **5**, illustré par le schéma 1.6.

*Schéma 1.6. Réaction du formylcétène avec l'alcool et l'eau.*



La barrière énergétique définie comme étant l'écart énergétique du passage de 3→4, est de 6.4 kcal/mol lorsqu'elle est calculée avec MP4(SDQ)/6-31G\* + ZPE, une valeur beaucoup plus petite comparée à celle d'une réaction de Diels-Alder typique. Il a cité que la géométrie du TS est inhabituelle car les atomes impliqués dans la formation et la rupture des liaisons sont coplanaires tel qu'on peut l'observer dans la figure 1.3.



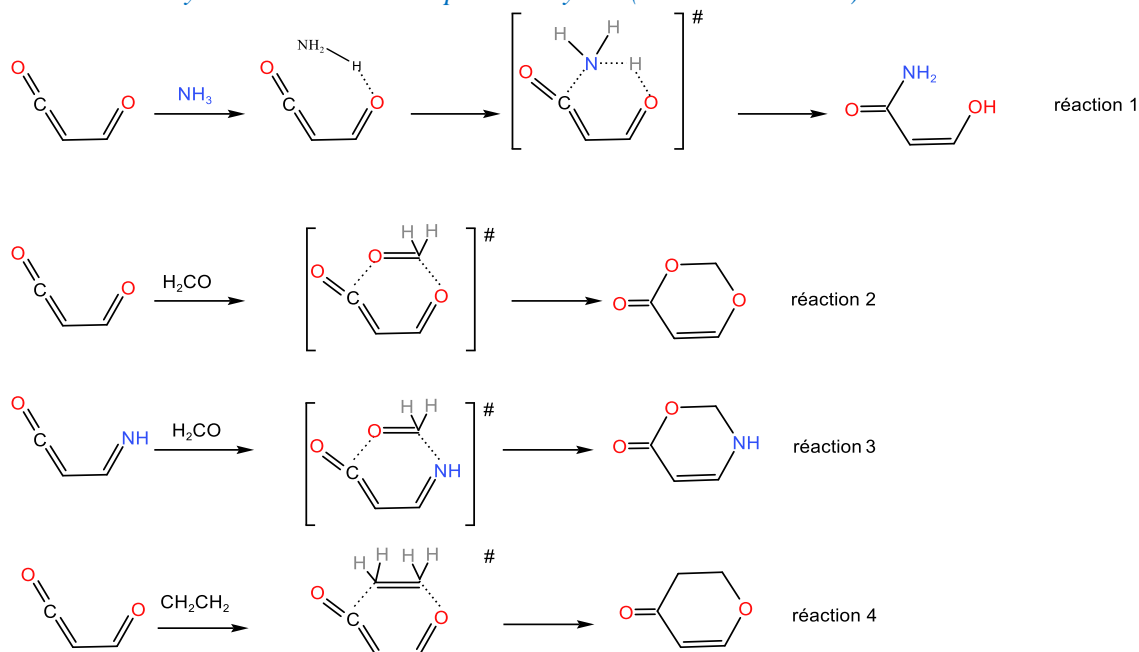
*Figure 1.3. État de transition (4) de la réaction du formylcétène+H<sub>2</sub>O.*

Les structures des états de transition des réactions péricycliques ne sont pas planaires afin de maximiser le recouvrement entre les orbitales  $\pi$ . Les TS planaires sont caractéristiques des réactions pseudopéricycliques. De plus, Birney a également étudié la réaction qui se déroule entre l'ammoniac et le formylcétène (réaction 1) et il a déduit

qu'elle suit un chemin analogue à celle du formylcétène avec l'eau où l'état de transition se situe seulement à 1.1 kcal/mol au-dessus du complexe activé de cette dernière et les atomes d'azote non hydrogénés sont coplanaires.<sup>34</sup> Cependant si l'on fait réagir du formylcétène avec du formaldéhyde (réaction 2), la réaction procèdera sans complexe, et la barrière énergétique serait de 10.9 kcal/mol et les atomes seront presque coplanaires.<sup>35</sup>

De même la réaction du formaldéhyde et de l'imidoylecétène (réaction 3) développe des caractéristiques similaires à celles des réactions précédentes (avec une barrière énergétique de 10.6 kcal/mol). Quant à la réaction du formylcétène avec l'acétylène (réaction 4)<sup>36</sup>, elle passe par un TS décidément non planaire vu que la partie diènophile de l'étylène attaque en dessus du plan. Cet arrangement est analogue à celui des réactions péricycliques, bien que l'attaque se fait d'un angle un peu plus faible que ce que l'on observe habituellement. Le TS de cette réaction se situe à 28.4 kcal/mol. Cette barrière est typique à celle des réactions de Diels-Alder péricycliques. Ces réactions sont illustrées dans le schéma 1.7.

Schéma 1.7. Cycloadditions traitées par Birney<sup>30, 31</sup> (réactions de 1 à 4)



<sup>34</sup>Birney, D. M.; Xu, X.; Ham, S.; Huang, X. "Chemoselectivity in the reactions of acetylketene and acetimidoylketene: confirmation of theoretical predictions," *J. Org. Chem.* 62, **1997**, 7114–7120

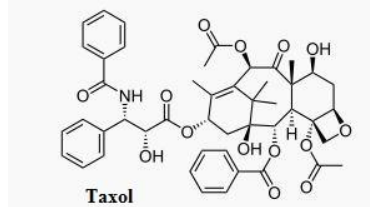
<sup>35</sup>Birney, D. M.; Wagenseller, P. E. "An ab initio study of the reactivity of formylketene. Pseudopericyclic reactions revisited," *J. Am. Chem. Soc.* 116, **1994**, 6262–6270.

<sup>36</sup>Wagenseller, P. E.; Birney, D. M.; Roy, D. "On the development of aromaticity in cycloadditions: ab initio transition structures for the trimerization of acetylene and for the addition of ethylene and acetylene to formylketene," *J. Org. Chem.* 60, **1995**, 2853–2859.

Selon Berney : Une conséquence importante du mécanisme pseudopéricyclique est que les états de transition planaires ou presque empêchent le recouvrement des orbitales  $\sigma$  et  $\pi$ . Pour cela, Berney les a qualifiés de permises. Par conséquent, le nombre d'électrons  $\pi$  qui dicte si une réaction péricyclique sera permise ou interdite, conrotatoire ou disrotatoire est sans importance quand il s'agit des réactions pseudopéricycliques. Berney<sup>37</sup> a démontré cette « autorisation » pour toutes les réactions pseudopéricycliques grâce à l'étude des électrocyclisations.

### 1.5. Emploi de la réaction de Diels-Alder en synthèse

La stéréo et la régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder font d'elle une réaction particulièrement importante pour la synthèse de systèmes moléculaires à six chaînons.<sup>38</sup> Elle intervient dans la synthèse des prostaglandines F2 $\alpha$  et E2<sup>39</sup>, de précurseurs biosynthétiques du phénylalanine<sup>40</sup>, de la réserpine, dans les mécanismes proposés par Wender *et al.*<sup>41</sup> et par Martin *et al.*<sup>42</sup>, du taxol<sup>43</sup>, de la tabersonine<sup>44</sup> et dans la synthèse des stéroïdes cortisones et cholestérol proposé par Woodward *et al.* en 1952.<sup>45</sup> La RDA a fait aussi l'objet de plusieurs études théoriques.<sup>46</sup>



Les réactions de Diels-Alder peuvent être intermoléculaires ou intramoléculaires. La version intramoléculaire de la réaction est un outil intéressant pour former des systèmes polycycliques.

<sup>37</sup>Birney, D. M. "Electrocyclic ring openings of 2-furylcarbene and related carbenes: a comparison between pseudopericyclic and coarctate reactions," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, **2000**, 10917–10925.

<sup>38</sup>**a)** M. C. Kloetzel; *Org. React.* **4**, **1948**, 1; **b)** H. L. Holmes; *Org. React.* **4**, **1948**, 60.

<sup>39</sup>E. J. Corey, N. M. Weinshenker, T. K. Schaaf, W. Huber; *J. Am. Chem. Soc.* **91**, **1969**, 5675.

<sup>40</sup>S. Danishefsky, M. Hiram, N. Fritsch, J. Clardy; *J. Am. Chem. Soc.* **101**, **1979**, 7013.

<sup>41</sup>P. A. Wender, J. M. Schaus, A. W. White; *J. Am. Chem. Soc.* **102**, **1980**, 6157.

<sup>42</sup>S. F. Martin, H. Rueger, S. A. Williamson, S. Grzejszczak; *J. Am. Chem. Soc.* **109**, **1987**, 6124.

<sup>43</sup>K. C. Nicolaou, Z. Yang, J. J. Liu, H. Ueno, P. G. Nantermet, R. K. Guy, C. F. Claiborne, J. Renaud, E. A. Couladouros, K. Paulvannan, E. J. Sorensen; *Nature* **367**, **1994**, 630.

<sup>44</sup>S. A. Kozmin, V. H. Rawal; *J. Am. Chem. Soc.* **120**, **1998**, 13523.

<sup>45</sup>R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heusler, W. M. McLamore; *J. Am. Chem. Soc.* **74**, **1952**, 4223.

<sup>46</sup>**a)** O. Yasuharu; *J. Phys. Chem. C*, **118**, **2014**, 16; **b)** C. Corminboeuf, T. Heine, J. Weber; *Org. Lett.*, **5**, **2003**, 1127; **c)** B.R. Pool, J. M. White; *Org. Lett.*, **2**, **2000**, 3505; **d)** R.S. Paton, J. L. Mackey, W.H. Kim, J.H. Lee, S.J. Danishefsky, K.N. Houk; *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, **2010**, 9335; **e)** B. A. Horn, J. L. Herek, A. H. Zewail; *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, **1996**, 8755; **f)** S. Tiwari, A. Kumar; *J. Phys. Chem. A*, **116**, **2012**, 1191; **g)** T. C. Dinadayalane, G. Gayatri, G.N. Sastry, J. Leszczynski; *J. Phys. Chem. A*, **109**, **2005**, 9310; **h)** G. Mehta, R. Uma; *Acc. Chem. Res.*, **33**, **2000**, 278.

## Chapitre 2.

---

# Aperçu sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

---

### Contenu de ce chapitre

2.1. Introduction .....	15
2.2. Avènement de la mécanique quantique.....	15
2.2.1. Équation de Schrödinger .....	16
2.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	17
2.3. Méthode de Hartree-Fock.....	18
2.4. Formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT).....	20
2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn .....	20
2.4.1.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn .....	21
2.4.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn .....	21
2.4.2. Equations de Kohn-Sham.....	21
2.4.2.1. Première approximation de KS .....	21
2.4.2.2. Deuxième approximation de KS .....	22
2.4.3. Fonctionnelles d'échange - corrélation .....	23
2.4.3.1. Approximation de la densité locale (LDA ou LSDA) .....	23
2.4.3.2. Approximation généralisée du gradient de la densité (GGA).....	24
2.4.3.3. Approximation méta-GGA .....	25
2.4.3.4. Les fonctionnelles hybrides .....	25
2.5. Bases de calcul quantique .....	26
2.5.1. Orbitales de type Slater .....	26
2.5.2. Orbitales de type gaussiennes (GTO).....	26

## 2.1. Introduction

Avec l'émergence de méthodes théoriques de calcul de plus en plus sophistiquées et une accessibilité accrue aux ressources de calcul, la chimie informatique est maintenant devenue un outil de plus en plus utile à la fois pour l'industrie et le milieu académique<sup>47</sup>.

La modélisation moléculaire est un terme général qui englobe différentes techniques de graphisme moléculaire et de chimie computationnelle permettant de dessiner, afficher, simuler, analyser, calculer et stocker les propriétés physico-chimiques des molécules.<sup>48</sup> Elle permet aussi de prévoir la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes moléculaires assez complexes.

La modélisation par ordinateur implique l'utilisation des méthodes de calcul théoriques<sup>49,50</sup> telles que la mécanique quantique (MQ) (ab-initio ou semi empirique), la dynamique moléculaire (DM), la mécanique moléculaire (MM) et depuis quelques années l'association (MQ/MM) appelé méthodes hybride paraît très porteuse.

## 2.2. Avènement de la mécanique quantique

Tout commence en 1887 avec les expériences d'Albert Michelson et Édouard Morley qui tentaient de mesurer la vitesse de la lumière sous différents référentiels. Le résultat surprenant de leurs expériences a révélé que la vitesse de la lumière était constante indépendamment du référentiel, remettant en question la compréhension traditionnelle de la composition des vitesses et suggérant qu'il y avait quelque chose de fondamentalement différent dans la nature du rayonnement électromagnétique. Peu de temps après, l'attention s'est tournée vers le rayonnement thermique émis par un objet chauffé, également connu sous le nom du corps noir. Les physiciens de l'époque étaient confrontés à une énigme majeure que les lois de la mécanique newtonienne ne parvenaient pas à expliquer correctement et ça a conduit l'avènement de la mécanique quantique.

L'émergence de la mécanique quantique a apporté une réponse cruciale à cette énigme du corps noir. L'une des avancées décisives a été réalisée par Max Planck en 1900 pour expliquer le rayonnement émis par un corps noir. Planck a introduit une idée révolutionnaire : l'énergie n'est pas émise ou absorbée de manière continue, mais plutôt par des quantités discrètes appelées « quanta ». Cette théorie a été employée pour décrire l'émission et l'absorption d'énergie par les atomes qui composent un corps noir. En 1905, Albert Einstein a consolidé la mécanique quantique en expliquant l'effet photoélectrique avec l'hypothèse que la lumière est composée de particules discrètes appelées photons.<sup>51</sup>

---

<sup>47</sup> S. Belaidi, *Thèse de doctorat, Université de Batna, 2002*

<sup>48</sup> L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23, **1927**, 452; (b) E.Z. Fermi, Rend. Accad. 6, **1927**, 602 ; (c) E. Z. Fermi, Phys. 48, **1928**, 73. (d) Fermi, ERend. Accad. 7, **1928**, 342.

<sup>49</sup> T. Clark, 'Handbook of Computational Chemistry', *Edition, Wiley*, London, **1985**.

<sup>50</sup> P. Bonnet, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Universitat Autònoma de Barcelona 23 mai **2001**.

<sup>51</sup> Merzoud, L. Etude théorique de l'évolution statique et dynamique des réactions de Diels-Alder. Thèse de doctorat, UMMTO, Tizi-Ouzou, **2018**, chap 2.

Cette interprétation a marqué une avancée significative dans la compréhension de la nature ondulatoire et corpusculaire de la lumière.

La mécanique quantique constitue donc une nouvelle branche de la physique qui apporte la solution à tous les problèmes soulevés que l'on n'a pas pu résoudre sur la base des lois de la mécanique classique. Cette dernière se révèle en réalité comme un sous-ensemble de la mécanique quantique. Cette nouvelle discipline scientifique vise à résoudre l'équation de Schrödinger, permettant de décrire des systèmes moléculaires et d'obtenir des solutions physiquement cohérentes. Néanmoins, il convient de noter que sa résolution se présente comme un processus complexe, voire ardu, pour cela, plusieurs approximations ont été faites.

### 2.2.1. Équation de Schrödinger

D'un point de vue non-relativiste, les particules quantiques comme les électrons ou les noyaux atomiques sont décrites par l'équation de Schrödinger. Cette équation est utilisée pour décrire le comportement de ces particules dans des situations stables,<sup>52</sup> c'est-à-dire lorsqu'elles ne subissent pas de changements significatifs au fil du temps. Cette équation est de la forme suivante :

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}) = E\Psi(\vec{R}) \quad \text{Eq (2.1)}$$

Avec  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien,  $\Psi(\vec{R})$  est la fonction d'onde,  $E$  est l'énergie du système décrit par  $\Psi(\vec{R})$  et  $\vec{R}$  prend en compte les coordonnées nucléaires et électroniques :  $\vec{R} = \{\vec{R}_i, \vec{r}_i\}$ . L'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$  est la somme de l'opérateur énergie cinétique  $\hat{T}$  et de l'opérateur énergie potentielle  $\hat{V}$ :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad \text{Eq (2.2)}$$

Sachant que les électrons et les noyaux interagissent entre eux, l'hamiltonien se développe de la façon suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} \quad \text{Eq (2.3)}$$

Avec :

- $\hat{T}_n$  : est l'énergie cinétique des noyaux de masse  $M$ .
- $\hat{T}_e$  : est l'énergie cinétique des électrons de masse  $m$ .
- $\hat{V}_{n-e}$  : est le potentiel d'interaction noyau-électron.

<sup>52</sup> C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë 1995 Mécanique quantique *Collection enseignement des sciences*

$\hat{V}_{n-n}$  : est le potentiel d'interaction noyau-noyaux.  
 $\hat{V}_{e-e}$  : est le potentiel d'interaction électron-électron.  
 $Z$  : est le numéro atomique de l'atome.

ou alors :

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{R}_i}^2}{2M} - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}_i}^2}{2m} + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e^2}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad \text{Eq (2.4)}$$

La résolution précise de l'équation de Schrödinger demeure réalisable uniquement pour des systèmes chimiques extrêmement simples tels que  $H$ ,  $H_2^+$ . Pour cela la description des systèmes plus complexes nécessite la mise en œuvre d'un certain nombre d'approximations présentées ci-après.

## 2.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Conçue deux années seulement après la parution de l'équation de Schrödinger en 1925, l'approximation de Born-Oppenheimer est la première étape dans la simplification de cette dernière.<sup>53</sup> Cette théorie trouve son origine dans les travaux de Max Born et Robert Oppenheimer qui ont prouvé qu'en raison de la différence importante entre la masse du noyau et celle de l'électron ( $m_n = 1836 \times m_e$ ). Cela fait que les électrons s'adaptent quasi instantanément aux changements de position des noyaux. Cela permet de découpler les deux mouvements (celui des noyaux et celui des électrons). Par conséquent, si le mouvement des noyaux est négligeable par rapport à celui des électrons, les distances internucléaires sont constantes. Dans cette approximation, les électrons se déplacent en réponse au champ électrique généré par les noyaux et l'énergie cinétique des noyaux devient nulle sachant qu'elle est indépendante de celle des électrons<sup>54</sup> :

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = \hat{V}_{ext} = \text{Cte} \quad \text{Eq (2.5)}$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M} = 0 \quad \text{Eq (2.6)}$$

Ainsi l'Hamiltonien devient :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} + (\hat{V}_{n-n} = \hat{V}_{ext} = \text{Cste}) \quad \text{Eq (2.7)}$$

L'équation de Schrödinger reste encore complexe :

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}) = (\hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext})\Psi(\vec{R}) \quad \text{Eq (2.8)}$$

<sup>53</sup> M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* 389, 1927, 457–484.

<sup>54</sup> [http://paulceria.com/page/DFTB/DFTB\\_DFT.php#biblio](http://paulceria.com/page/DFTB/DFTB_DFT.php#biblio).

La corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée, nous pouvons ainsi découpler les mouvements de sorte que l'on peut séparer les variables électroniques et nucléaires

$$\Psi(\vec{R}) = (\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e}) \Psi(\vec{r}_i) + \hat{V}_{ext}(\vec{R}_i) \quad \text{Eq (2.9)}$$

$$\hat{H} \Psi(\vec{R}) = \hat{E}_{el} \Psi(\vec{r}_i) + \hat{E}_n \Psi(\vec{R}_i) = E \Psi(\vec{R}) \quad \text{Eq (2.10)}$$

L'énergie totale, communément appelée l'énergie de Born-Oppenheimer du système, elle est égale à la somme de l'énergie électronique et de l'énergie potentielle externe. Malgré ces simplification cette équation ne peut pas être résolue de façon exacte pour des systèmes complexes, en raison de la répulsion biélectronique ( $\hat{V}_{e-e}$ ) qui couple le mouvement des électrons.

### 2.3. Méthode de Hartree-Fock

Dans la poursuite des efforts visant à résoudre l'équation de Schrödinger, Douglas Hartree a avancé en 1928<sup>55</sup> sa propre méthode. Hartree suggère que si l'hamiltonien total du système peut s'écrire sous forme d'une somme d'hamiltonien monoélectroniques, la fonction d'onde totale du système peut être exprimée comme le produit des  $N$  fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad \text{Eq (2.11)}$$

Celle-ci implique la formulation d'une équation polyélectronique à  $N$  électrons sous forme d'un système de  $N$  équations monoélectroniques.

Cependant, en 1930, Slater et Vladimir Fock ont prouvé que la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique simultanément. Ce n'est qu'en 1935 que la méthode Hartree-Fock a vu le jour. Dans cette méthode, la fonction d'onde totale est écrite sous forme d'un déterminant de Slater<sup>56</sup>. Ce déterminant prend en compte l'antisymétrie de la fonction d'onde, répondant ainsi au principe d'exclusion de Pauli :

<sup>55</sup> Hartree, "Hartree, dr, 1928, proc. camb. philos. soc. 24, 89.," vol. 24, p. 89, 1928.

<sup>56</sup> Slater, J. C. The Theory of Complex Spectra. *Phys. Rev.* 34, 1293–1322 (1929).

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad \text{Eq (2.12)}$$

Où la fonction d'onde  $\psi_i(r_i)$  est une spin-orbitale.

L'équation monoélectronique de Hartree-Fock (HF), pour chaque niveau moléculaire  $k$ , est donnée par :

$$F(i)\psi_K(i) = e_K\psi_K \quad \text{Eq (2.13)}$$

où  $F$  est l'opérateur monoélectronique de Fock et  $\psi_K$  une spin-orbitale. L'énergie électronique totale est donnée par l'expression suivante :

$$E = \sum_{i=1}^N 2h_{ii}^c + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{Eq (2.14)}$$

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

La résolution de l'équation de Hartree-Fock implique une reformulation de la composante spatiale des orbitales moléculaires sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OM = CLOA). Cette démarche conduit à la formulation des équations de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) :

$$FC_K = e_KSC_K \quad \text{Eq (2.15)}$$

où  $F$  est la matrice de Fock,  $C_K$  un vecteur colonne et  $S$  la matrice de recouvrement.

Pour résoudre les équations de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) on utilise la méthode du champ auto-cohérent (SCF). Elle fonctionne de manière itérative en partant d'estimations initiales des orbitales moléculaires. À chaque itération, la matrice de Fock est calculée à partir de ces orbitales, puis diagonalisée pour obtenir de nouvelles orbitales améliorées. Ce processus continue jusqu'à ce que les orbitales et la matrice de Fock convergent vers des valeurs constantes, assurant ainsi une solution cohérente. Cette méthode est essentielle pour obtenir des descriptions précises des propriétés électroniques des molécules.

## 2.4. Formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur l'idée de Thomas et Fermi, qui disent que les propriétés des électrons peuvent être décrites en utilisant des fonctionnelles de la densité électronique. Cela consiste à appliquer des relations appropriées localement à un groupe d'électrons similaires.<sup>57</sup> Bien que Thomas et Fermi aient utilisé cette idée pour parler des atomes, ce modèle était trop simple pour décrire avec précision les molécules.

En 1964, Hohenberg et Kohn<sup>58</sup> ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont démontré que l'énergie est une fonction mathématique universelle de la densité électronique ( $E[\rho(\mathbf{r})]$ ). Cela a jeté les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Par la suite, les travaux de Kohn et Sham<sup>59</sup> en 1965 ont permis des applications concrètes. Ils ont proposé un ensemble d'équations monoélectroniques similaires aux équations de Hartree-Fock. Ces équations offrent en théorie la possibilité d'obtenir la densité électronique et donc l'énergie totale d'un système.

La DFT (Density Functional Theory) est considérée comme une méthode "ab initio" car elle utilise des théorèmes rigoureux de Hohenberg et Kohn et ne repose pas sur des paramètres empiriques ajustés à des données expérimentales. En d'autres termes, elle ne nécessite pas de données préexistantes ou de valeurs expérimentales pour démarrer les calculs, de plus, la théorie DFT a été essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste et dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

Hohenberg, Kohn et Sham ont élaboré la théorie de la fonctionnelle de la densité en 1964, bien après les avancées de la méthode de Hartree-Fock. Contrairement aux approches postérieures qui considèrent la fonction d'onde comme le paramètre clé, la DFT met en évidence que le niveau fondamental d'un système peut être déterminé avec précision en utilisant la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Inspirés par les travaux de Thomas et Fermi, qui ont montré que l'énergie fondamentale d'un gaz d'électrons peut être directement obtenue à partir de sa densité électronique, Hohenberg et Kohn ont généralisé ces concepts pour s'appliquer à tous les systèmes électroniques.

### 2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Mise au point en 1964, les travaux de Hohenberg et Kohn<sup>60</sup> marquent une avancée significative. Ils ont utilisé la densité électronique comme fonction afin de rendre plus intéressant la résolution de l'équation de Schrödinger et décrire ainsi un système moléculaire dans son état fondamental. Elle va permettre de réduire le nombre de degrés de liberté de  $3 \times N$  à 3, puisque la nouvelle fonction dépendra des trois coordonnées d'espace de la densité électronique notée  $\rho(\vec{r})$ .

---

<sup>57</sup> Thomas, L.H. Proc. Cambridge Phil. Soc. 1927, 23, 452. (b) Fermi, E. Rend. Accad. 1927, 6, 602. (c) Fermi, E. Z. Phys. 1928, 48, 73. (d) Fermi, E. Rend. Accad. 1928, 7, 342.

<sup>58</sup> Hohenberg, P; Kohn, W. *Phys. Rev. A* 1964, 136, 864.

<sup>59</sup> Kohn, W.; Sham, L. *Phys. Rev. A* 1965, 140, 1133

<sup>60</sup> P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.

### 2.4.1.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn l'énergie totale d'un système à l'état fondamental qui est une fonctionnelle unique de la densité électronique.

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e-e}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad \text{Eq (2.16)}$$

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{F}_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \cdot \vec{d}\vec{r} \quad \text{Eq (2.17)}$$

Où  $\hat{F}_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn et  $\hat{V}_{ext}[\rho(\vec{r})]$  représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

### 2.4.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Ce second théorème énonce que l'énergie totale d'un système d'électrons calculée pour une densité électronique donnée  $\rho(\vec{r})$  est toujours supérieure à l'énergie de l'état fondamental, qui est associée à une densité électronique particulière  $\rho_0(\vec{r})$ .<sup>61</sup>

$$E[\rho_0] < E[\rho], \forall \rho \neq \rho_0 \quad \text{Eq (2.18)}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons, selon le formalisme de la DFT, consiste à trouver la densité électronique dont l'énergie est la plus basse, eq 2.19.

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0 \quad \text{avec :} \quad \int \rho(\vec{r}) \cdot \vec{d}\vec{r} = N \quad \text{Eq (2.19)}$$

## 2.4.2. Equations de Kohn-Sham

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn sont fondamentaux, mais leur application directe est limitée car la fonctionnelle  $\hat{F}_{HK}[\rho(\vec{r})]$  n'est pas connue. Pour résoudre ce problème, Kohn et Sham (KS) ont introduit deux approximations en 1965 :

### 2.4.2.1. Première approximation de KS

La première approximation fait en sorte que nous étudions un système où les électrons sont fictifs sans interaction et de même densité que le système réel. Ce système fictif est soumis au même potentiel extérieur  $\vec{V}_{ext}$ . Pour ce système, la dernière équation du premier théorème de HK devient :

<sup>61</sup> 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.

$$E^0[\rho(\vec{r})] = \hat{F}_{HK}^0[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{ext}(\vec{r}).\vec{d}\vec{r} \quad \text{Eq (2.20)}$$

$$\hat{F}_{HK}^0[\rho(\vec{r})] = \hat{T}^0[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e-e}^0[\rho(\vec{r})] \quad \text{Eq (2.21)}$$

$$\hat{V}_{e-e}^0[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} . d\vec{r} . d\vec{r}' \quad \text{Eq (2.22)}$$

Ainsi, la différence entre ce système de référence et le système réel, définissant l'énergie d'échange-corrélation, est donnée par :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \hat{F}_{HK}[\rho(\vec{r})] - \hat{F}_{HK}^0[\rho(\vec{r})] \quad \text{Eq (2.23)}$$

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \left( \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] - \hat{T}^0[\rho(\vec{r})] \right) + \left( \hat{V}_{e-e}[\rho(\vec{r})] - \hat{V}_{e-e}^0[\rho(\vec{r})] \right) \quad \text{Eq (2.24)}$$

La différence entre les énergies cinétiques des deux systèmes est très faible devant celle qui existe entre les énergies de répulsion électron-électron, d'où :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \hat{V}_{e-e}[\rho(\vec{r})] - \hat{V}_{e-e}^0[\rho(\vec{r})] \quad \text{Eq (2.25)}$$

$E_{xc}$  est la fonctionnelle d'échange corrélation qui contient les interactions inter-électroniques qui ne sont pas présentes dans le système fictif.

#### 2.4.2.2. Deuxième approximation de KS

La deuxième approximation introduite par Kohn et Sham implique l'expression de la densité électronique en termes d'un déterminant de Slater composé d'orbitales moléculaires (monoélectroniques) du système fictif. Elle permet d'exprimer l'énergie cinétique des électrons en utilisant ces orbitales, qui est donnée par l'équation suivante<sup>16</sup>:

$$T^0[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^m \left\langle \varphi_i \left| \frac{\hbar^2}{2.m_e} . \Delta_i \right| \varphi_i \right\rangle \quad \text{Eq (2.26)}$$

On peut alors exprimer l'énergie totale par la relation suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T^0[\rho(\vec{r})] + E_{e-e}^0[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}).\vec{d}\vec{r} \quad \text{Eq (2.27)}$$

Le terme d'échange corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  représente la principale difficulté de la méthode, pour cela de nombreuses solutions ont été proposées afin de le définir. La situation est semblable à celle du SCF où la résolution de ces équations se fait de façon itérative et ce à partir d'une densité électronique de départ. Bien que la forme exacte de la fonctionnelle de la densité est inconnue, la résolution des équations de KS reste la base des calculs DFT. Les équations à résoudre sont donc :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2me} \Delta_i + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad \text{Eq (2.28)}$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \text{Eq (2.29)}$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i|^2 \quad \text{Eq (2.30)}$$

### 2.4.3. Fonctionnelles d'échange - corrélation

La méthode Kohn-Sham est formellement exacte. Elle permet d'introduire toute la corrélation électronique dans l'énergie d'échange-corrélation<sup>62</sup>.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cong E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] \quad \text{Eq (2.31)}$$

Le problème central de la DFT vient du fait qu'aucune expression analytique exacte de  $E_{xc}$  n'est connue. Il est donc nécessaire d'utiliser des expressions approchées. Différents types d'approximations sont utilisées, conduisant à différentes classes de fonctionnelles d'échange-corrélation.

#### 2.4.3.1. Approximation de la densité locale (LDA ou LSDA)

L'approche de la densité locale (*Local Density Approximation*, LDA) est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et constitue l'approche la plus simple pour exprimer  $[\rho(r)]$ . Dans cette approximation, la contribution  $E_x[(r)]$  est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac, eq (2.32).<sup>63</sup>

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} \cdot d\vec{r} \quad \text{Eq (2.32)}$$

Slater proposa une formulation plus générale, prenant en compte le spin, conduisant à l'approximation de la densité de spin locale (*Local Spin Density Approximation*, LSDA)<sup>64</sup>. Dans cette approche,  $E_x$  s'exprime comme suit,  $\alpha$  et  $\beta$  expriment les spins up et down :

<sup>62</sup> Saar, S. Etude des effets relativistes sur les liaisons halogène impliquant l'astate. Thèse de doctorat, L'université de Nantes, France, 2021, chap 2.

<sup>63</sup> P. a. M. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* 26, **1930**, 376–385.

<sup>64</sup> O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Phys. Rev. B* 13, **1976**, 4274–4298.

$$E_x^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = -\frac{3 \cdot \sqrt[2]{2}}{4} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \int [\rho_\alpha(r)^{\frac{4}{3}} + \rho_\beta(r)^{\frac{4}{3}}] \cdot d\vec{r} \quad \text{Eq (2.33)}$$

La partie corrélation,  $E_c[\rho]$ , ne peut être exprimée de façon exacte. Une expression approchée a été proposée par Vosko, Wilk et Nusair par ajustement d'une fonction paramétrée sur des résultats de calculs Monte-Carlo. Les approximations (LDA et LSDA) peuvent avoir une précision remarquable selon les systèmes étudiés. Le plus souvent, cela tient à la compensation d'erreurs entre sous-estimation des énergies d'échanges ( $E_x^{LDA}$  et  $E_x^{LSDA}$ ) et surestimation des énergies de corrélation. Cependant, la sous-estimation des énergies d'échange est souvent la principale source d'erreurs.

#### 2.4.3.2. Approximation généralisée du gradient de la densité (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une répartition de la densité électronique uniforme sur tout le système. Or, les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène comme dans le cas des métaux. Les systèmes moléculaires sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA, parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (sa première dérivée). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA par :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{Eq (2.34)}$$

Dans l'équation, Eq (2.34),  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Plusieurs fonctionnelles d'échange et de corrélation ont été proposées dans le cadre de cette approximation. Parmi les plus connues nous pouvons citer :

- Les fonctionnelles d'échange de Becke (B86, B88)<sup>65,66</sup> basées sur des paramètres empiriques.

<sup>65</sup> Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R. & Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* 72, **1980**, 650–654.

<sup>66</sup> Purvis, G. D. & Bartlett, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. *J. Chem. Phys.* 76, **1982**, 1910–1918.

- Les fonctionnelles de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP)<sup>67</sup> et de Perdew (P86, PW91)<sup>68,69</sup> basées sur les principes de la mécanique quantique.

#### 2.4.3.3. Approximation méta-GGA

Les méthodes GGA permettent d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à LDA. Cependant l'approche GGA n'est pas toujours suffisante pour une description correcte des diverses propriétés chimiques des composés. C'est pourquoi, à partir du milieu des années 1990, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développées de manière à aller au-delà des résultats fournis par des méthodes GGA. Les fonctionnelles dites *méta*-GGA (ou *m*-GGA) font ainsi intervenir dans les équations le laplacien (la dérivée seconde) de la densité. Celles-ci permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires mais posent certains problèmes au niveau de la stabilité numérique. On peut citer comme exemple de fonctionnelle *m*-GGA, la fonctionnelle de corrélation B95 développée par Becke, M06, M062X développées par le groupe de Truhlar.

#### 2.4.3.4. Les fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides sont des fonctionnelles qui combinent deux approches différentes pour calculer l'énergie d'échange-corrélation des électrons dans un système chimique. Elles intègrent à la fois une composante d'échange basée sur la méthode de Hartree-Fock (HF), qui dépend des orbitales électroniques, et une composante de corrélation basée sur une autre méthode (soit théorique, soit empirique). Cette combinaison permet d'obtenir une meilleure précision dans le calcul des propriétés chimiques et physiques des systèmes, car elle capture à la fois les effets d'échange et de corrélation.

La fonctionnelle hybride la plus couramment utilisée aujourd'hui est la fonctionnelle B3LYP. Elle s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{B3LYP} = 0.2E_x^{exact} + 0.8E_x^{LDA} + 0.72E_x^{Becke} + 0.19E_c^{VWN} + 0.81E_c^{LYP} \quad \text{Eq (2.35)}$$

Où Becke  $E_x^{Becke}$  est la fonctionnelle d'échange de Becke<sup>70</sup>,  $E_c^{VWN}$  la fonctionnelle de corrélation de Vosko *et al*<sup>71</sup>,  $E_c^{LYP}$  la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr<sup>72</sup>, et  $E_x^{exact}$  c'est le terme d'échange "exact" introduit par Becke, et calculé au moyennes orbitales de KS. Ce terme d'échange est comparable à l'échange de HF.

<sup>67</sup> Scuseria, G. E., Janssen, C. L. & Schaefer, H. F. An efficient reformulation of the closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations. *J. Chem. Phys.* 89, **1988**, 7382–7387.

<sup>68</sup> Roos, B. O., Taylor, P. R. & Sigbahn, P. E. M. A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach. *Chem. Phys.* 48, **1980**, 157–173.

<sup>69</sup> Siegbahn, P. E. M., Almlöf, J., Heiberg, A. & Roos, B. O. The complete active space SCF (CASSCF) method in a Newton–Raphson formulation with application to the HNO molecule. *J. Chem. Phys.* 74, **1981**, 2384–2396.

<sup>70</sup> A. D. Becke, *Phys. Rev.*, A38, 3098, 1988.

<sup>71</sup> S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200, 1980

<sup>72</sup> C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev.* B37, 785, 1988

## 2.5. Bases de calcul quantique

La plupart des méthodes en chimie quantique emploient la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA) pour résoudre l'équation de Schrödinger de manière approximative. Cependant, cette approche se limite à un ensemble fini de fonctions. Pour ce faire, elle exige l'introduction de bases de fonctions mathématiques qui peuvent représenter les orbitales atomiques (OA) de divers atomes au sein d'un système. Les plus connues de ces fonctions mathématiques sont :

- Les fonctions de Slater, dites Slater Type Orbital (STO)<sup>73</sup>.
- Les fonctions gaussiennes, dites Gaussian Type Orbital (GTO).

### 2.5.1. Orbitales de type Slater

Les orbitales de Slater sont utilisées en chimie quantique pour décrire les électrons dans un système atomique. Une orbitale de type Slater s'écrit sous la forme :

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad \text{Eq (2.36)}$$

Où :

- $N$  est un coefficient de normalisation,
- $\zeta$  est un nombre positif appelé exposant de Slater. Il dépend du numéro atomique et peut être déterminé à l'aide des règles de Slater.
- $n$ ,  $l$ , et  $m_l$  représentent respectivement les nombres quantiques principal, secondaire (ou azimutale) et magnétique.
- $r$ ,  $\theta$  et  $\phi$  sont les coordonnées sphériques repérant un électron par rapport au noyau.
- $N r^{n-1} e^{-\zeta r}$  constitue la partie radiale,  $\mathfrak{R}(n, l(r))$ , de la STO.
- $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$  est une harmonique sphérique et constitue la partie angulaire.

Le problème principal avec les orbitales STO est qu'elles rendent les calculs des intégrales compliqués lorsque on utilise plusieurs ensembles. Cela devient particulièrement difficile pour les intégrales qui impliquent trois ou quatre centres (c'est-à-dire trois ou quatre orbitales en interaction simultanée). En raison de cette complexité, on préfère généralement utiliser les orbitales STO pour des systèmes atomiques simples ou des molécules diatomiques, où une grande précision dans les calculs est nécessaire.

### 2.5.2. Orbitales de type gaussiennes (GTO)

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

$$\chi_{\xi,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = N \cdot x^{l_x} \cdot y^{l_y} \cdot z^{l_z} \cdot e^{-a r^2} \quad \text{Eq (2.37)}$$

<sup>73</sup> (a) Slater, J. C. Atomic Shielding Constants. *Phys. Rev.* 36, 1930, 57–64. b) Slater, J. C. Analytic Atomic Wave Functions. *Phys. Rev.* 42, 1932, 33–43.

Où :

La somme  $l_x + l_y + l_z$  détermine le type de l'orbitale (ainsi, à l'orbitale  $s$  correspond  $\Sigma = 0$ , à  $p$  correspond  $\Sigma = 1, \dots$ ). 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 biélectroniques 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, Eq(2.38), est une combinaison linéaire de plusieurs fonctions gaussiennes primitives (GP). Le nombre d'intégrales à calculer augmente rapidement, mais l'étude reste faisable.

$$GC = \sum_i^K a_i \cdot GP_i \quad \text{Eq (2.38)}$$

## Chapitre 3.

---

# Résultats et Discussion

---

### Contenu de ce chapitre

<b>3.1. Introduction .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2. Méthodologie de calcul.....</b>	<b>29</b>
<b>3.3. Résultats et Discussions.....</b>	<b>31</b>
<b>3.3.1. Etude de la réaction A1.....</b>	<b>32</b>
<b>3.3.2. Etude de la réaction A2.....</b>	<b>34</b>
<b>3.3.3. Etude de la réaction A3.....</b>	<b>36</b>
<b>3.3.4. Etude de la réaction B1.....</b>	<b>38</b>
<b>3.3.5. Etude de la réaction B2.....</b>	<b>40</b>
<b>3.3.6. Etude de la réaction B3.....</b>	<b>42</b>
<b>3.3.7. Etude de la réaction C1.....</b>	<b>44</b>
<b>3.3.8. Etude de la réaction C2.....</b>	<b>46</b>
<b>3.3.9. Etude de la réaction C3.....</b>	<b>48</b>
<b>3.3.10. Etude de la réaction D1.....</b>	<b>50</b>
<b>3.3.11. Etude de la réaction D2.....</b>	<b>52</b>
<b>3.3.12. Etude de la réaction D3.....</b>	<b>54</b>

### 3.1. Introduction

Depuis sa découverte en 1928 par Otto Diels et Kurt Alder, la réaction dite de Diels-Alder qui est une cycloaddition entre un diène conjugué et un diénophile est devenue une des pierres angulaires de la chimie organique. Cela grâce à son intérêt qui ne cesse de croître et à son omniprésence dans divers procédés de synthèse naturelles ou industriels notamment l'industrie automobile et l'industrie pharmaceutique. Cependant, ces réactions classées dans la littérature comme étant des réactions "péricycliques", autrefois dites "réactions sans mécanisme", ont un équivalent pseudopéricyclique qui n'est pas connu. Ces dernières sont permises par la symétrie des orbitales et ne respectent pas les règles de Woodward et Hoffmann. Pour ce faire plusieurs critères ont fait la controverse puisqu'il est difficile de distinguer entre ces deux types. Pendant ce stage, on s'est principalement intéressé à savoir quand est-ce qu'une réaction suit un chemin pseudopéricyclique à la place celui péricyclique indiqué par les règles de WF ?

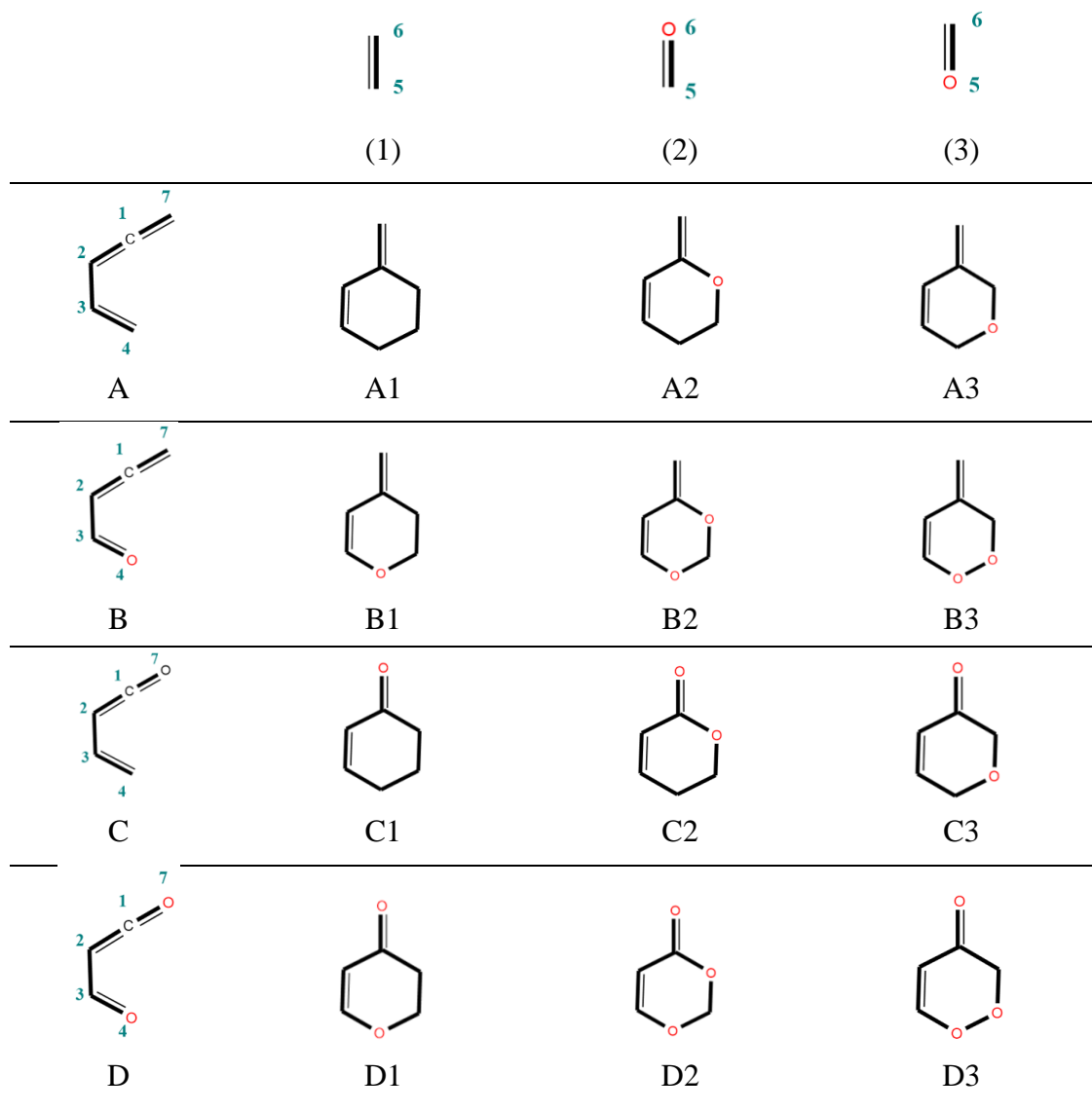
L'étude a été faite, on se basant sur des critères géométriques, énergétiques ainsi que sur les interactions de transfert de charge. Dans ce but, un ensemble de douze réactions a été étudié, schéma 3.1.

### 3.2. Méthodologie de calcul

Pour tout travail de modélisation moléculaire, le choix du modèle (fonctionnelle et base de calcul) est d'une grande importance. Bien sûr en plus du but recherché de l'étude théorique (qualitative ou quantitative), ce choix dépend de la taille des systèmes à étudier et du type des atomes, des propriétés physico-chimiques à déterminer et des moyens mis à notre disposition.

Il s'agit des réactions de Diels-Alder entre : le penta-1,2,4-triène et l'éthylène (**A1**), du penta-1,2,4-triène et le formaldéhyde suivant deux orientations du formaldéhyde (l'oxygène orienté vers le haut et vers le bas) (**A2**) et (**A3**), buta-2,3-diéнал + éthylène (**B1**), et du buta-2,3-diéнал+formaldéhyde orienté suivant deux orientations comme on l'a cité précédemment donc on a des réactions (**B2**) et (**B3**), en plus de la réaction entre buta-1,3-diène-1-one+ éthylène (**C1**) et avec le formaldéhyde suivant deux orientations pour (**C2**) et (**C3**), et des réactions entre le 3-oxacryaldéhyde+ éthylène (**D1**) et le 3-oxacryaldéhyde + le formaldéhyde suivant deux orientations donc on a les réactions (**D2**) et (**D3**), voir schéma 3.1. L'étude a été réalisée en utilisant les deux modèles B3LYP/6-31G(d,p) M06-2X/6-31G(d,p) pour optimiser les produits, les réactifs et les états de transition ainsi que pour calculer les trajectoires IRC (Intrinsic Reaction Coordinate).

*Schéma 3.1. Schéma des douze réactions de Diels-Alder étudiées : entre les diènes A, B, C, D et les diénophiles : 1, 2, 3.*



Dans ce travail, en se basant sur les critères géométriques, les interactions orbitales et les interactions de transfert de charge entre les réactifs, on va étudier le caractère pseudopéryclic des cycloadditions de Diels-Alder.

Devant l'étendue de combinaisons possibles entre les fonctionnelles et les bases d'orbitales existantes, il est essentiel de choisir un modèle en adéquation avec le système.

Les modèles B3LYP/6-311G(d,p)//6-31G(d,p) et M06-2X/6-311G(d,p)/6-31G(d,p) ont été utilisés. La base 6-31G(d,p) est une base double zêta avec les orbitales de polarisation sur les atomes lourds et l'hydrogène. Elle est utilisée pour les optimisations géométriques. 6-311G(d,p) est une base triple zêta avec les orbitales de

polarisation sur les atomes lourds et l'hydrogène. Elle est utilisée pour le calcul des énergies, des charges électroniques (NBO) et des énergies d'interaction.

B3LYP/6-31G(d,p) est un bon compromis entre la rapidité et la fiabilité des résultats concernant les structures géométriques. La fonctionnelle B3LYP qui s'appuie sur le principe de la fonctionnelle hybride de Stephens *et col.*<sup>74</sup> qui inclut 20% d'échange Hartree-Fock (HF) et 80% d'échange de DFT. C'est la fonctionnelle hybride la plus connue et amplement la plus utilisée des fonctionnelles citées dans la littérature, si bien qu'aujourd'hui, le terme DFT est presque synonyme de B3LYP. Néanmoins, cette méthode présente quelques limitations telles que la sous-estimation des barrières énergétiques et des interactions à long terme telles que les interactions de Van Der Waals. D'où l'intérêt d'utiliser la fonctionnelle *méta*-GGA M06-2X développée en 2006 par le groupe de Truhlar, elle contient 54% d'échange HF. 2X signifie le double échange HF. Contrairement à B3LYP, cette fonctionnelle peut décrire une partie des interactions à courte et moyenne distance<sup>75</sup>. L'interaction de dispersion joue un rôle très important dans les systèmes chimiques et biologiques et de façon plus générale dans tout système pouvant donner lieu à des interactions non-covalentes.

On s'est servi du calcul NBO (Natural Bond Orbital) pour étudier le transfert de charges et les interactions orbitales. L'idée originale de la méthode NBO est de proposer un découpage de la densité électronique d'un système moléculaire pour décrire la structure électronique de la molécule dans un schéma de type Lewis.<sup>76</sup> Les orbitales NBO est un jeu d'orbitales localisées construites sur la base d'orbitales atomiques hybrides naturelle NHO (Natural Hybride Orbitals). Le passage d'un réactif à un produit peut se faire suivant plusieurs chemins réactionnels sur la surface d'énergie potentielle. La vérification de l'état de transitions'impose, donc un calcul avec le mot clef IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) a été effectué pour confirmer qu'il s'agit du TS recherché.

### 3.3. Résultats et Discussions

Toutes les structures (des réactifs et des produits) ont été optimisées. À partir de l'état de transition obtenu, un calcul IRC est effectué. Il est important de signaler que la trajectoire IRC correspond au chemin le moins coûteux en énergie. Il faut noter que lors des optimisations, certains calculs en B3LYP n'ont pas convergé ! Aussi, les résultats présentés ci-dessous sont ceux obtenus avec M06-2X/6-311G(d,p)//6-31G(d,p).

---

<sup>74</sup> Stephens, P. J., Frank, J., Cary, F., Frisch, M. J., *J. Phys. Chem.* **98**, **1994**, 11623.

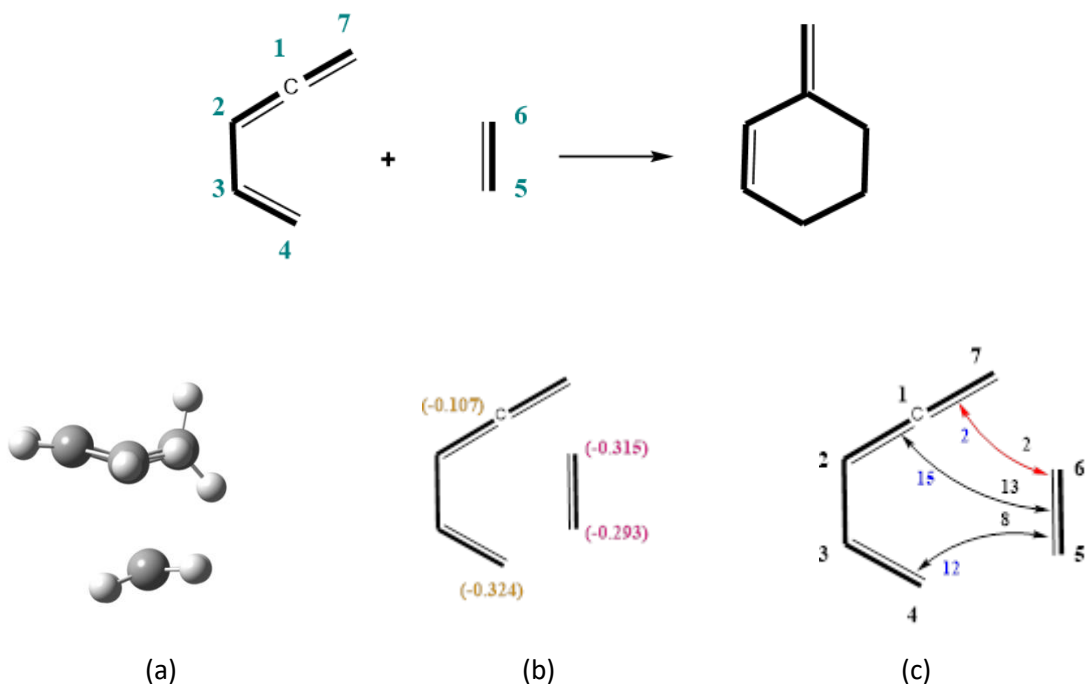
<sup>75</sup> (a) Zhao, Y., Truhlar, D. G., *J. Chem. Theory Comput.* **3**, **2006**, 289; (b) Bouzitoun, A., Khatmi, D., Attoui-Yahia, O., *J. Comput. Theory. Chem.* **1100**, **2016**, 18.

<sup>76</sup> G.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, **1916**, 762.

### 3.3.1. Etude de la réaction A1

Les résultats des calculs de la réaction A1 sont donnés ci-dessous : schéma 3.2, figures 3.1 et 3.2.

*Schéma 3.2. Réaction A1 : Réaction entre Penta-1,2,4-triène + éthylène.*



*Figure 3.1.*

*(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction A1 (b) Charges NBO au TS de A1 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.*

D'après le chemin réactionnel IRC, l'approche des deux réactifs se fait selon des plans moléculaires parallèles. Ceci se traduit par les fortes interactions 28 kcal/mol, entre les fragments C1C2 et C5C6, et 20 kcal/mol, entre C3C4 et C5C6, qui favorisent la formation synchrone des liaisons  $\sigma_{C1C6}$ ,  $\sigma_{C4C5}$  et  $\pi_{C2C3}$ , figure 3.3.

Le transfert de charge entre les deux fragments est de  $\Delta q = 0.09e$ . On peut alors estimer que cette réaction est régie par les interactions orbitales et elle se déroule selon un mode suprafacial-suprafaciale. D'un point de vue énergétique, cette réaction possède une barrière énergétique de 18.76 kcal/mol, de l'ordre de celle d'une RDA typique (butadiène + éthylène). De tout ce qui précède, on peut qualifier la réaction A1 comme étant une RDA péricyclique [4s+2s].

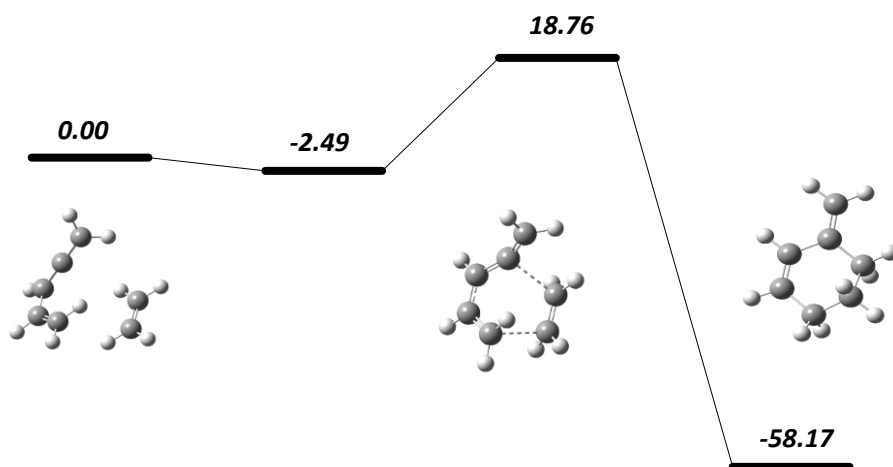
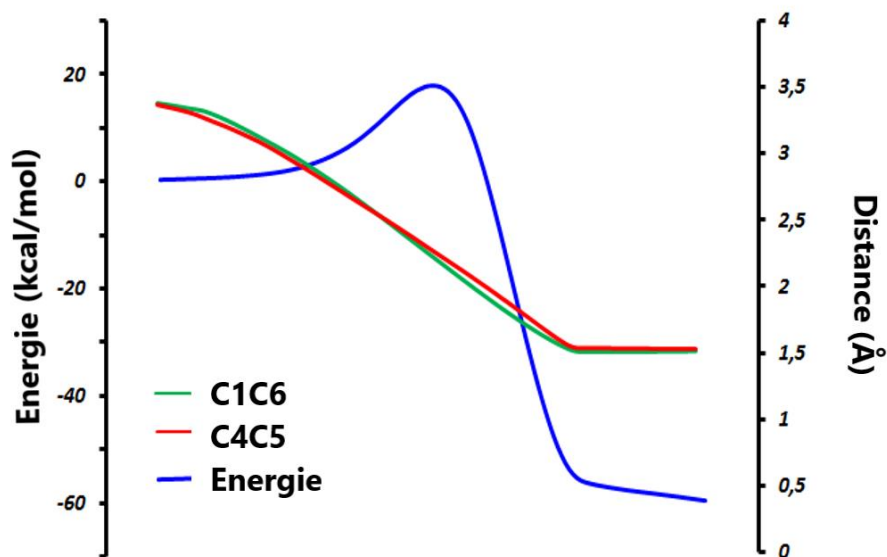
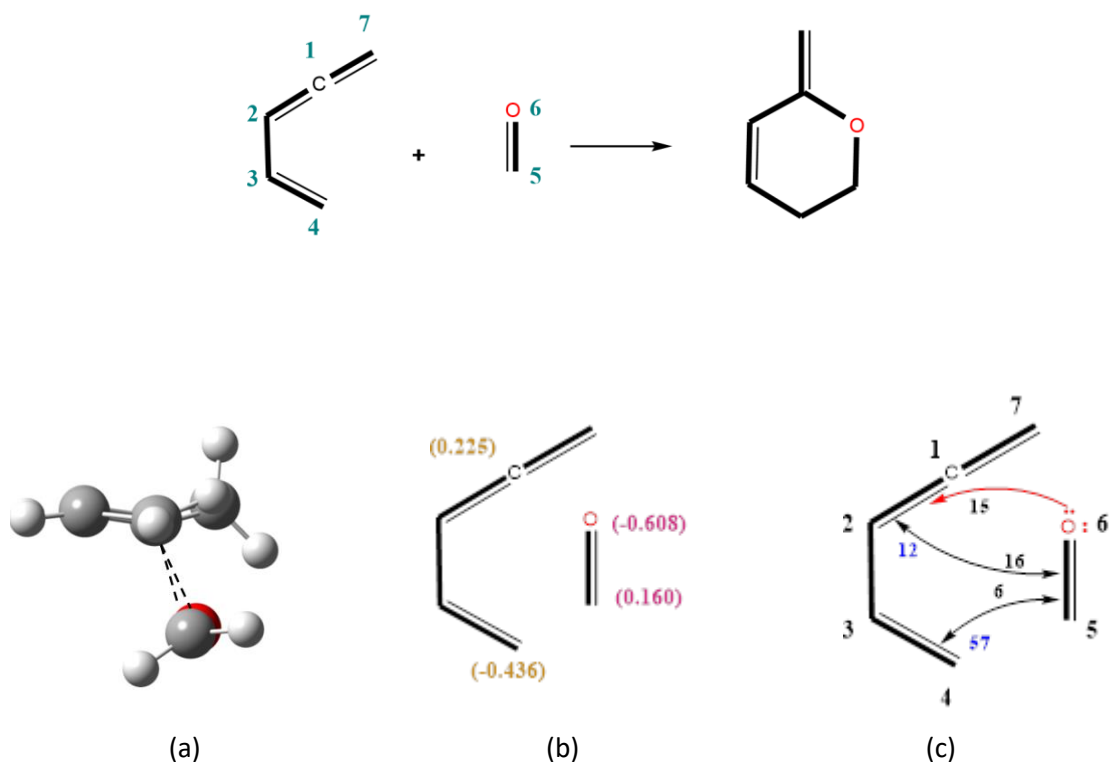


Figure 3.2. Résultats des calculs de la réaction A1.

### 3.3.2. Etude de la réaction A2

Les résultats des calculs de la réaction A2 entre le penta-1,2,4-triène et le formaldéhyde selon l'orientation donnée dans le schéma 3.3 sont donnés ci-dessous : figures 3.3 et 3.4.

**Schéma 3.3.** Réaction A2 : Réaction entre Penta-1, 2,4-triène + formaldéhyde.



**Figure 3.3.**

(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction A2 (b) Charges NBO au TS de A2 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.

D'après le chemin réactionnelle, figures 3.4 (a) et 3.5, l'approche entre les deux réactifs a lieu selon des plans moléculaires non parallèles (le plan moléculaire du formaldéhyde est légèrement incliné par rapport à celui du diène). Cela est causé par l'interaction de transfert de charge considérable qui est de 15 kcal/mol du doublet  $sp$  de l'oxygène O6 vers l'OM  $\pi^*_{C1C2}$ . L'intervention de l'orbitale non-liante de l'oxygène dans le réarrangement de DA de la réaction A2 n'est pas pris en compte par les règles de WH. Elle reflète une déconnexion orbitales grâce au changement du rôle de cette orbitale :  $sp$  (non-liante) à  $\sigma_{O6C1}$ . De plus, l'interaction entre C5O6 et C3C4 qui est de 63 kcal/mol, figure 3.4 (c), est très forte qu'elle favorise l'inclinaison du plan moléculaire du formaldéhyde par rapport à celui du diène. Ces interactions conduisent à la formation

synchrone des liaisons  $\sigma_{C1C6}$ ,  $\sigma_{C4C5}$  et  $\pi_{C2C3}$ , figure 3.5. D'après la valeur de transfert de charge  $\Delta q = 0.179e$ , on dira que cette réaction régie à la fois par un transfert de charge ainsi par les interactions orbitales. Elle se déroule selon un mode *supra-supra* malgré la légère déformation des plans moléculaires au niveau de l'état de transition. Cette réaction à une barrière énergétique de 18.01 kcal/mol légèrement inférieure à celle de A1. Enfin, la réaction A2 aurait un caractère pseudopéricyclique faible.

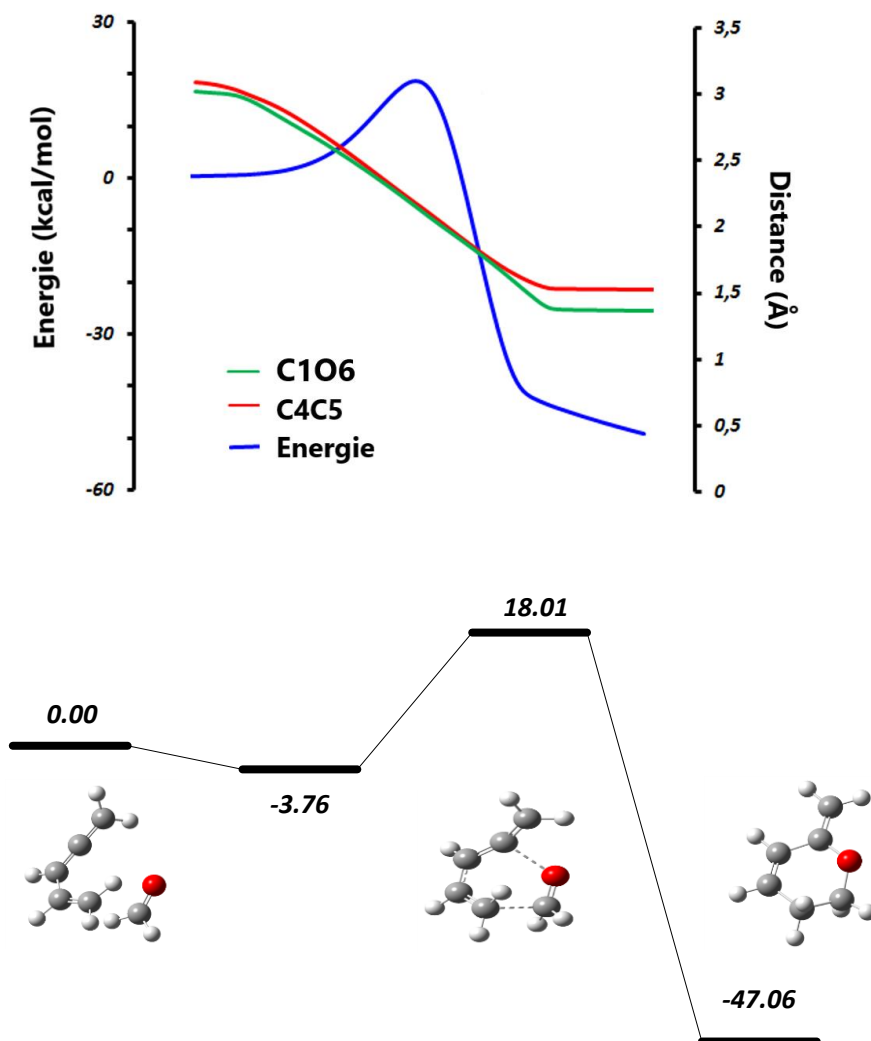
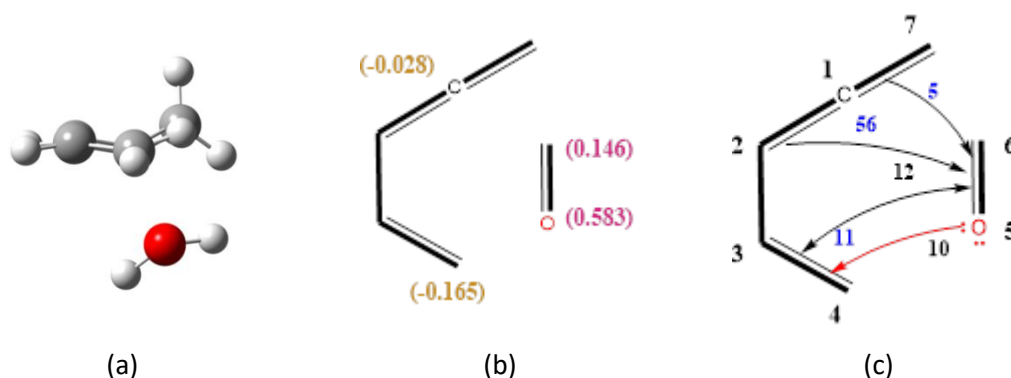
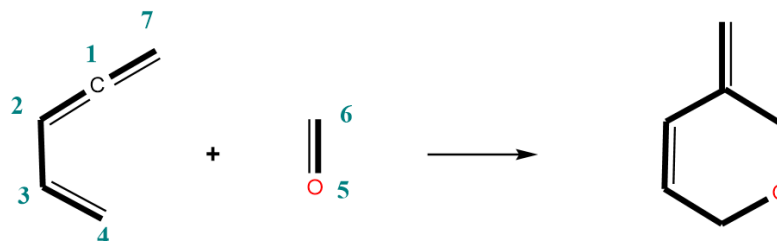


Figure 3.4. Résultats des calculs de la réaction A2.

### 3.3.3. Etude de la réaction A3

Les résultats des calculs de la réaction A3 entre le penta-1,2,4-triène et le formaldéhyde selon l'orientation donnée dans le schéma 3.4 sont donnés ci-dessous : figures 3.5 et 3.6.

*Schéma 3.4. Réaction A3 : Réaction entre Penta-1,2,4-triène + formaldéhyde (O vers le bas).*



*Figure 3.5.*

*(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction A3 (b) Charges NBO au TS de A3 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.*

A partir de la figure 3.6(a) et du chemin réactionnel représenté dans la figure 3.7, l'approche des deux réactifs l'un de l'autre se fait selon des plans presque parallèles grâce à l'interaction forte entre, d'un côté les segments C1C2 et C6O5 qui est de 56kcal/mol, et de l'autre côté entre C3C4 et C6O5 qui est de 23kcal/mol. Ces interactions favorisent la formation synchrone des liaisons  $\sigma_{C1C6}$ ,  $\sigma_{C4O5}$  et  $\pi_{C2C3}$ , figure 3.7. L'interaction de transfert de charge du doublet de l'oxygène O5 vers  $\pi_{C3C4}$  est 10kcal/mol. Elle dénote que ce doublet pourrait participer au réarrangement électronique ayant lieu durant cette RDA.

En termes de transfert de charges entre les deux fragments, il est de  $\Delta q=0.168e$ . Cette valeur est légèrement inférieure à celle d'A2 qui est dû au changement de position de l'oxygène. Cette réaction a une barrière énergétique de 21.83 kcal/mol. Une valeur qui

n'est pas très différente de celles des réactions A1 et A2. En conclusion, la réaction A3 aurait un caractère pseudopéricyclique faible.

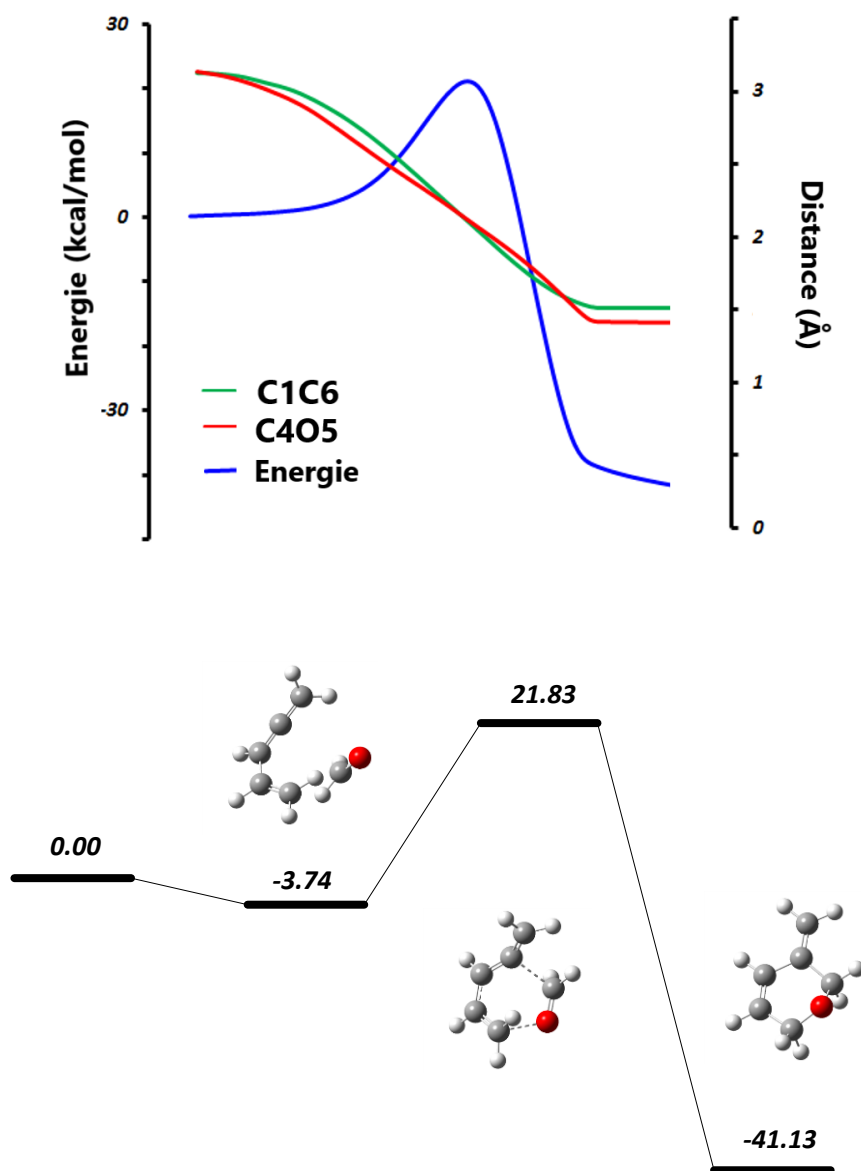
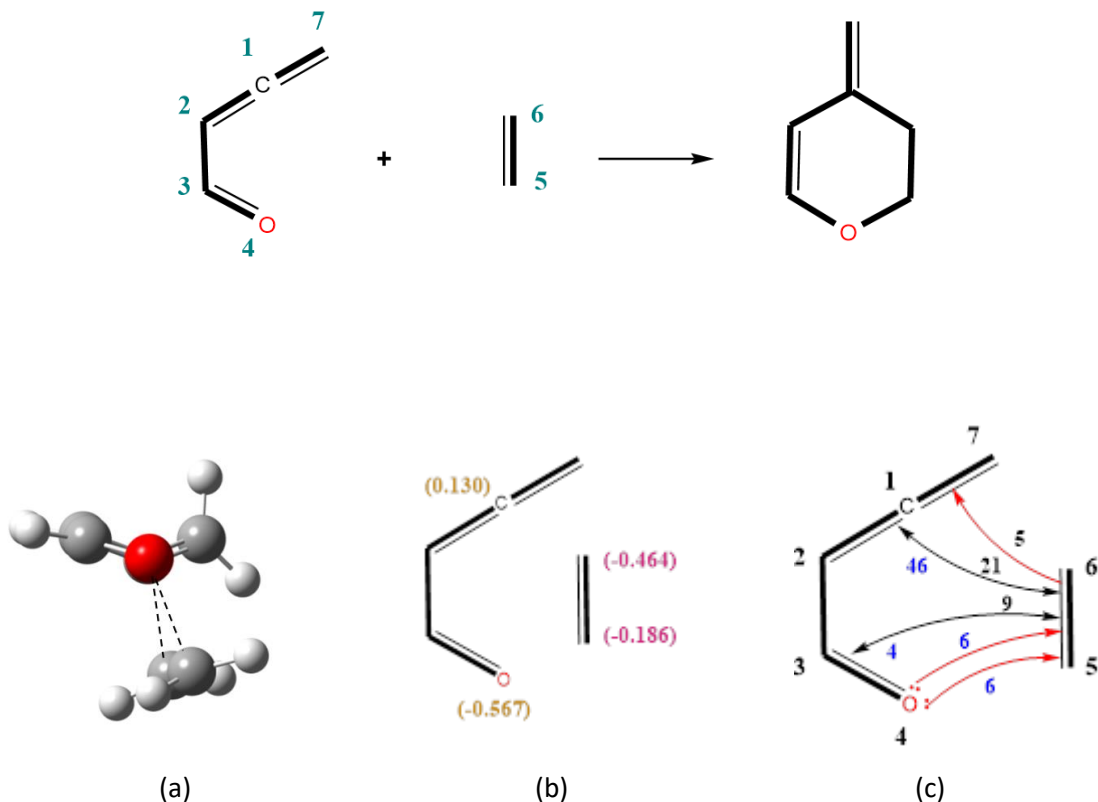


Figure 3.6. Résultats des calculs de la réaction A3.

### 3.3.4. Etude de la réaction B1

Les résultats des calculs de la réaction B1 entre le buta-2,3-diéanal et éthylène, représentée dans le schéma 3.5, sont donnés ci-dessous, figures 3.7 et 3.8.

*Schéma 3.5. Réaction B1 : Réaction entre buta-2,3-diéanal + éthylène.*



**Figure 3.7.**

(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction B1 (b) Charges NBO au TS de B1 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.

D'après les figures 3.8 et 3.9, l'approche des deux réactifs ne se fait pas selon des plans moléculaires parallèles. Pour ce qui est des interactions orbitales il existe une très forte interaction entre C1C2 et C5C6 égale à 67 kcal/mol et une autre qui est de 13 kcal/mol, relativement faible, entre C3C4 et C5C6 ce qui a conduit à l'inclinaison du plan de l'éthylène. En même temps, les deux paires libres de l'oxygène O4 sont engagées dans des interactions de charge vers  $\pi^*_{C5C6}$ . Donc, on aura une déconnexion orbitales au niveau de l'atome de l'oxygène. Cette réaction est régie en plus des interactions orbitales par des interactions coulombiennes associées à la dipolarisation du système au niveau de l'état de transition avec  $\Delta q = 0.172e$ . La réaction B1 affiche une barrière énergétique élevée qui est de 24.23 kcal/mol. Cette augmentation par rapport à celles des

réactions A1, A2 et A3 est dû au fait que pour former la liaison  $\sigma_{C4O5}$  l'angle  $C3C4C5$  doit se tordre ce qui nécessite de l'énergie. Suite à toutes ces considérations la réaction B1 peut être classée comme une réaction pseudopéricyclique.

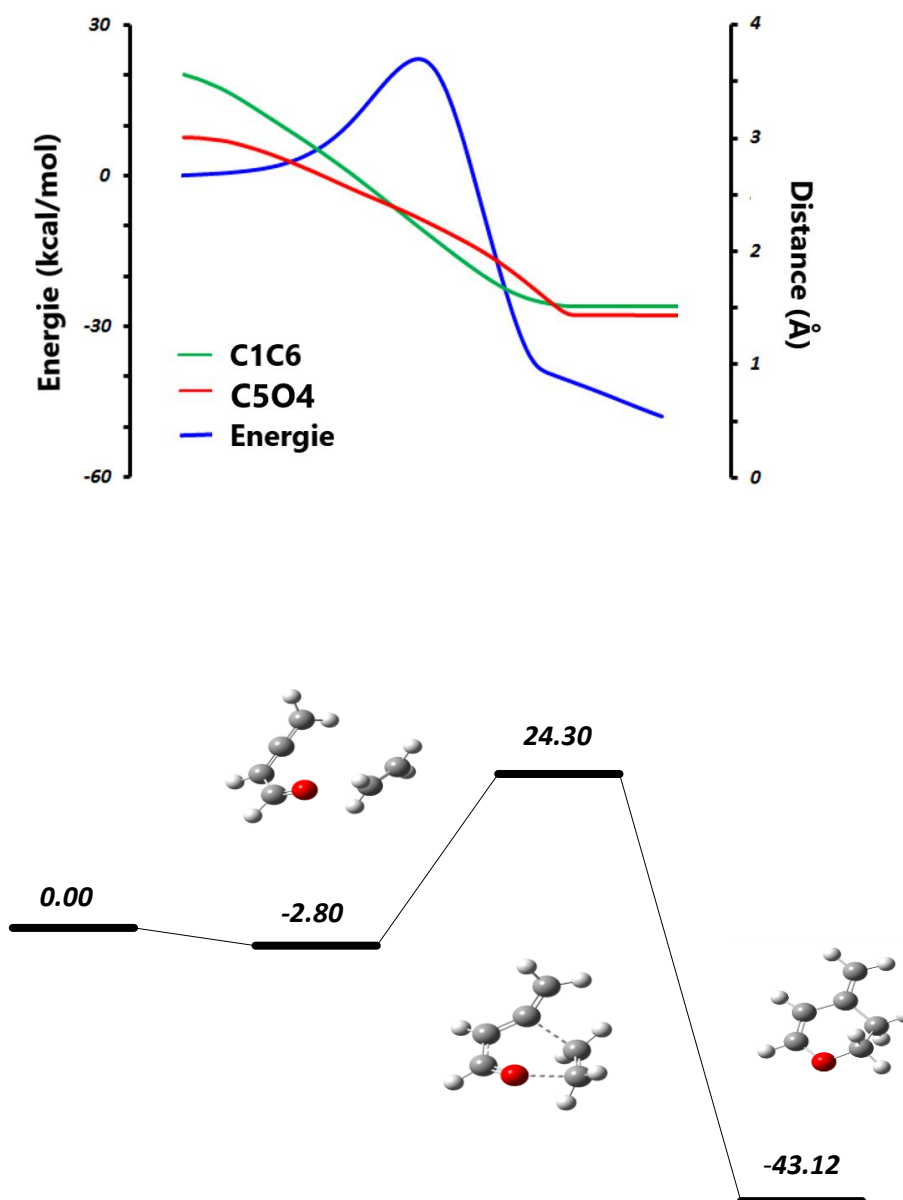
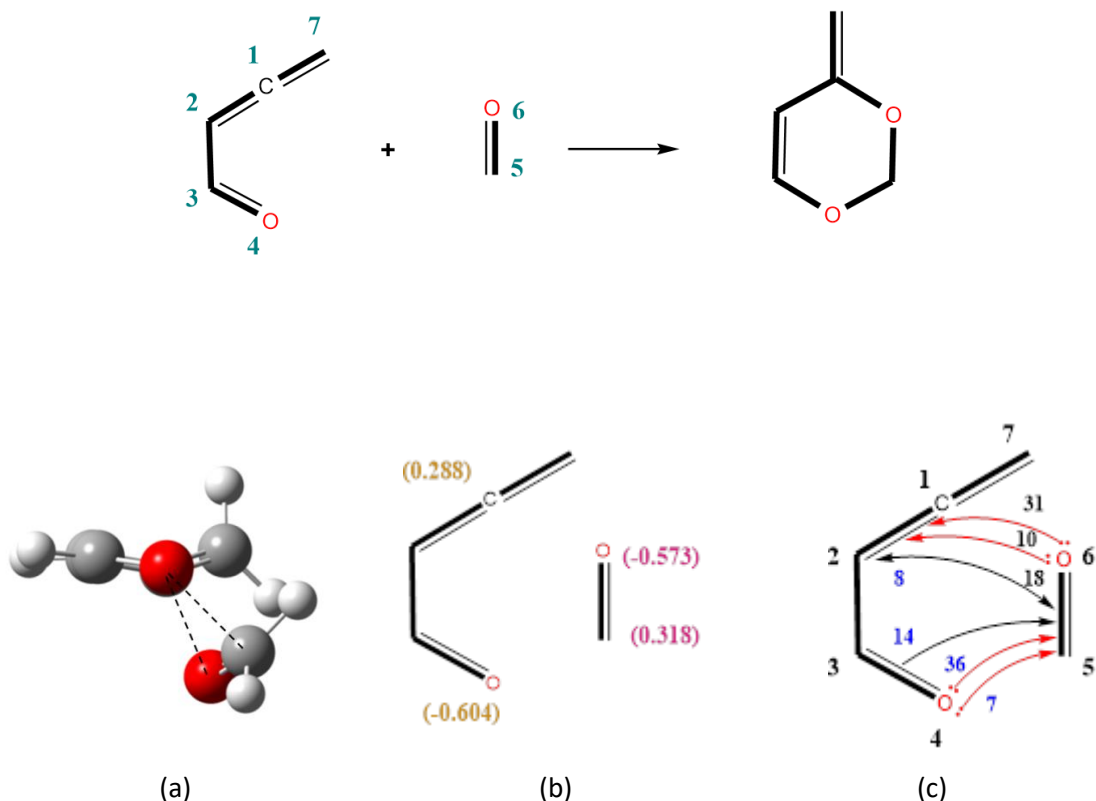


Figure 3.8. Résultats des calculs de la réaction B1.

### 3.3.5. Etude de la réaction B2

Les résultats des calculs de la Réaction B2 : Réaction entre buta-2,3-diéanal + formaldéhyde (l'oxygène orienté vers le haut), représentée dans le schéma 3.6, sont donnés ci-dessous, figures 3.9 et 3.10.

*Schéma 3.6. Réaction B2 : Réaction entre buta-2,3-diéanal + formaldéhyde (l'oxygène orienté vers le haut).*



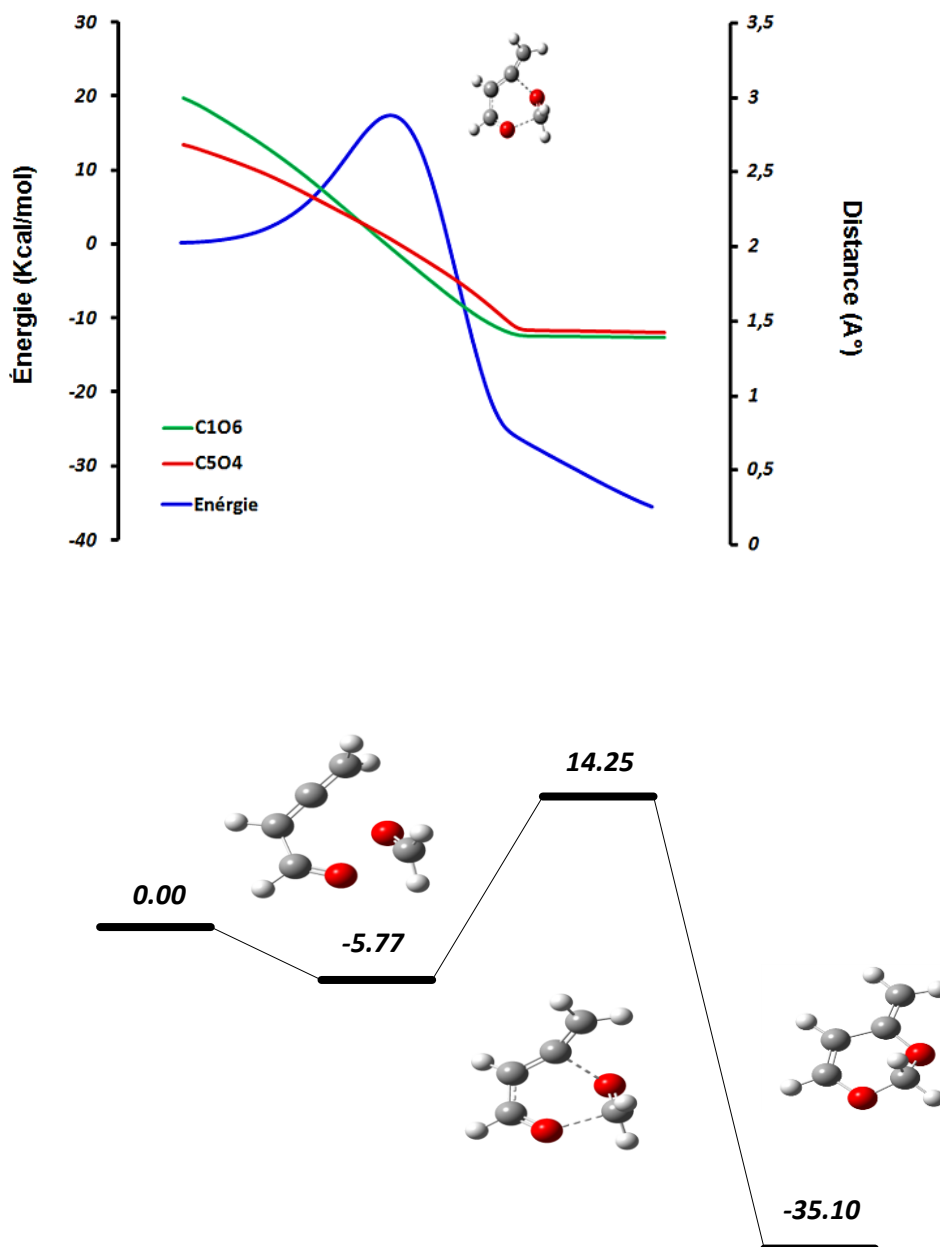
**Figure 3.9.**

(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction B2 (b) Charges NBO au TS de B2 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.

Selon la figure 3.10(a) et le chemin réactionnel de la figure 3.11, on peut remarquer que l'approche des deux fragments des réactifs se fait suivant des plans non parallèles, car le plan moléculaire portant le formaldéhyde est légèrement incliné par rapport à celui du cummulène dans le but garantir un recouvrement meilleur entre les orbitales.

L'oxygène O6 va engager sa paire libre portée par l'hybride  $sp$  qui a une forte interaction avec le fragment C1C2 de valeur égale 31 kcal/mol, pour former la liaison  $\sigma_{C1O6}$ , de même pour la paire libre de O4, qui rentrera aussi dans une forte interaction avec C1O6 de valeur de 36 kcal/mol, afin de former  $\sigma_{O4C5}$ . Ces deux liaisons sigma se

forment de manière légèrement asynchrone, figure 3.11. Leur formation nécessite une torsion de l'angle  $C7C1C2$  pour faciliter l'approche. Le transfert de charge  $\Delta q = 0.036\text{e}$  n'est pas considérable ce qui mène à déclarer que cette réaction est principalement régie par les interactions orbitales. En termes d'énergie, cette réaction a une barrière de 14.25 kcal/mol qui faible par rapport à celle de B1. Cette réaction B2 peut être qualifiée d'une cycloaddition pseudopéricyclique.

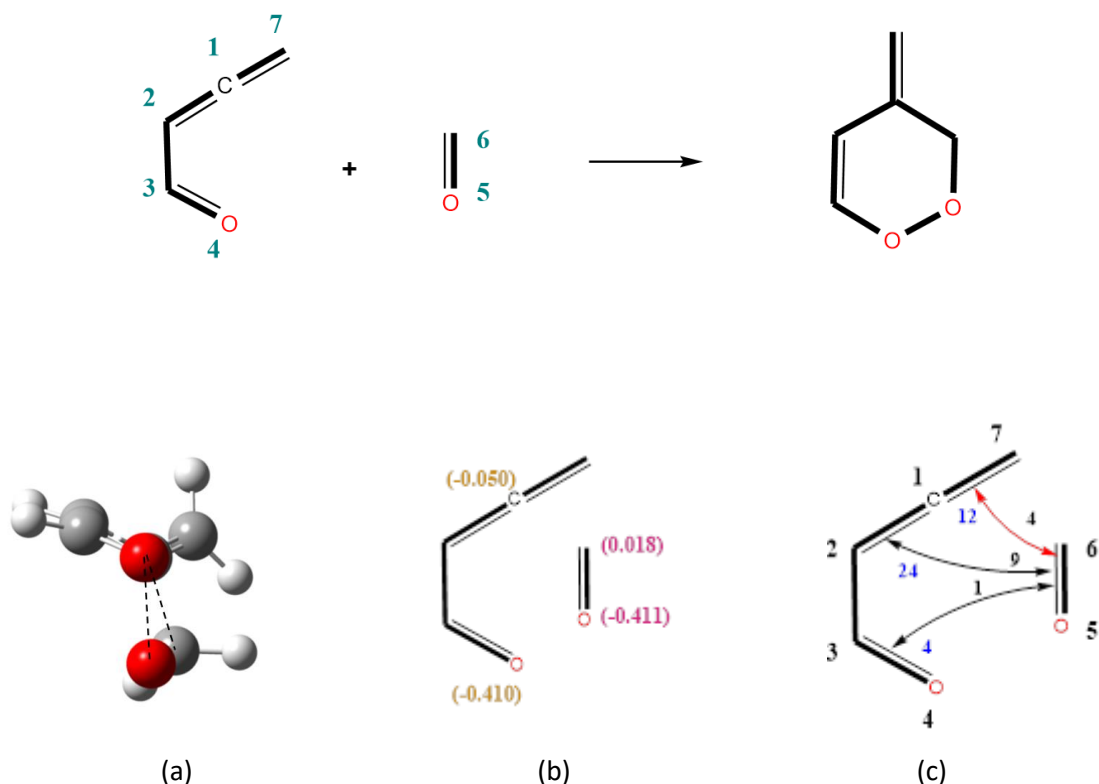


*Figure 3.10. Résultats des calculs de la réaction B2.*

### Etude de la réaction B3

Les résultats des calculs de la Réaction B3 : Réaction entre buta-2,3-diéanal + formaldéhyde (l'oxygène orienté vers le bas), représentée dans le schéma 3.7, sont donnés ci-dessous, figures 3.11 et 3.12.

**Schéma 3.7.** Réaction B3 : Réaction entre buta-2,3-diéanal + formaldéhyde (l'oxygène orienté vers le bas).



**Figure 3.11.**

(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction B3 (b) Charges NBO au TS de B3 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.

D'après la structure de la figure 3.12 (a) et la trajectoire IRC de la figure 3.13, l'approche se fait suivant des plans non parallèles. Pour ce qui est des interactions, on remarque que l'interaction entre C6O5 et C1C2 est forte 33kcal/mol ce qui conduit à la formation de  $\sigma_{C1C6}$ . Quant à l'interaction entre C6O5 et C3C4, elle est faible et n'est que de 5 kcal/mol. Une autre interaction est observée entre les segments O5C6 et C1C7, elle est de 16kcal/mol. La barrière énergétique de cette réaction est de 50.48 kcal/mol. Une valeur qui est très élevée par rapport à celles de B1 et B2. Comme le montre la figure du diagramme énergétique et du chemin IRC, cette réaction est très endothermique et n'est pas spontanée. D'après les résultats précédents, la réaction de rétro-Diels-Alder

serait faiblement pseudopéricyclique. Ce caractère serait dû non pas à l'intervention des paires libres des deux atomes d'oxygènes mais à présence de la fonction cummulène.

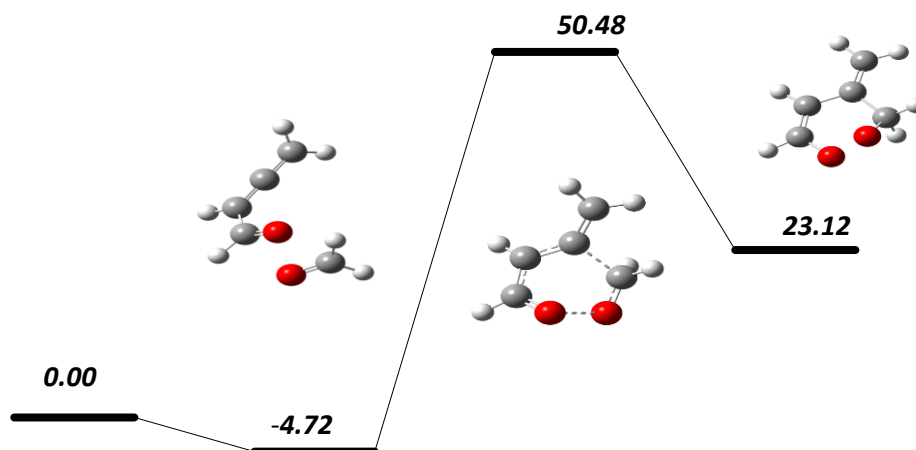
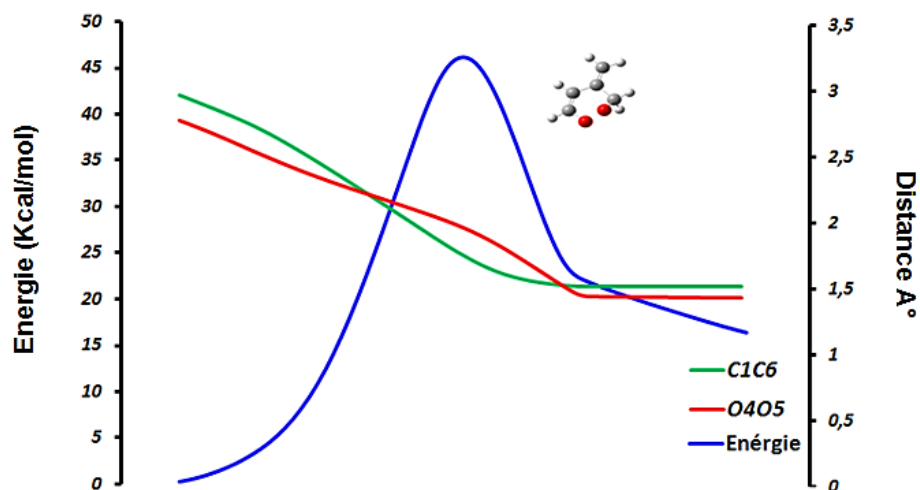
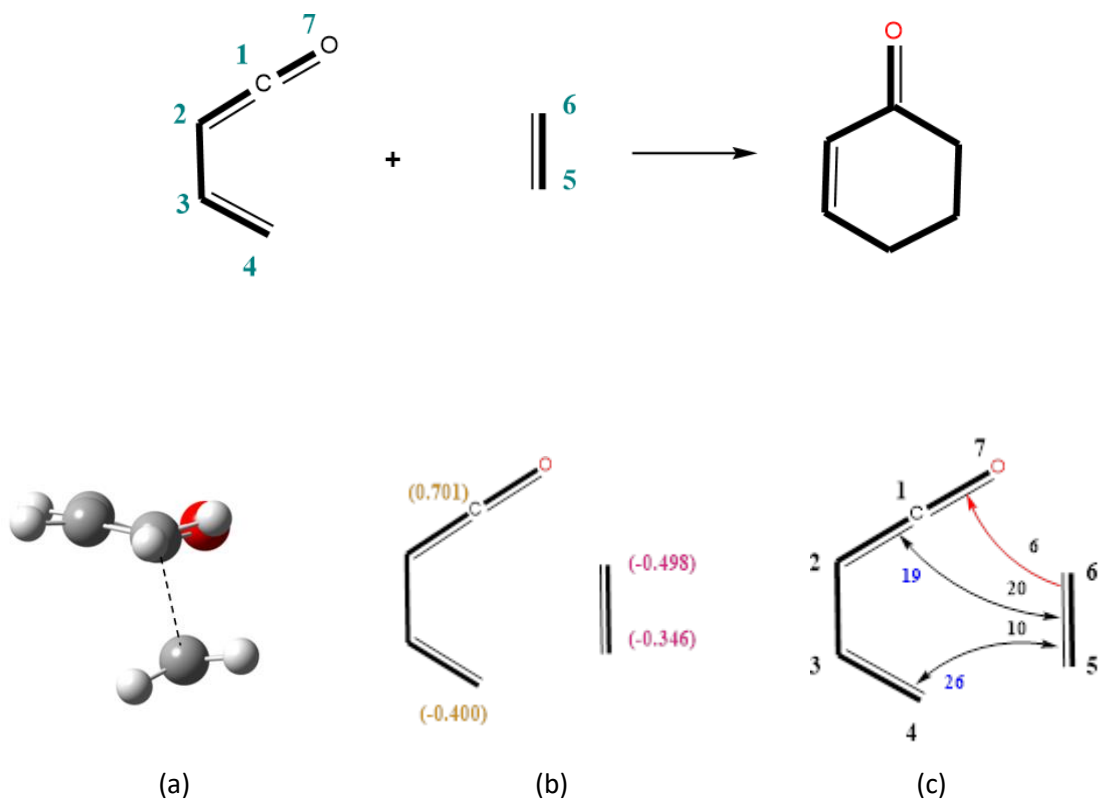


Figure 3.12. Résultats des calculs de la réaction B3.

### 3.3.6. Etude de la réaction C1

Les résultats des calculs de la Réaction C1 : Réaction entre buta-1,3-diène-1-one + éthylène, représentée dans le schéma 3.8, sont donnés ci-dessous, figures 3.13 et 3.14.

**Schéma 3.8.** Réaction C1 : Réaction entre buta-1,3-diène-1-one + éthylène



**Figure 3.13.**

(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction C1 (b) Charges NBO au TS de C1 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.

D'après la structure de la figure 3.14 (a) et la trajectoire IRC de la figure 3.15, l'approche se fait suivant des plans parallèles. Comme il a été déjà observé dans la réaction A1. Cela se traduit par la présence des interactions intermoléculaires de 39 kcal/mol entre les segments C1C2 et C5C6 et de 36 kcal/mol entre C3C4 et C5C6. Cela conduit à la formation synchrone des liaisons  $\sigma_{C1C6}$ ,  $\sigma_{C4C5}$  et  $\pi_{C2C3}$ .

Pour ce qui est du phénomène de transfert d'électrons, la variation de charge est de  $\Delta q = 0.024e$ . Cela signifie que cette réaction est régie par des interactions orbitales selon un mode [supra-supra]. Le diagramme énergétique montre que  $\Delta E^a = 21.08 \text{ kcal/mol}$ ; une valeur typique d'une RDA supra-supra. Pour cela on qualifie cette réaction de RDA péricyclique [4s+2s].

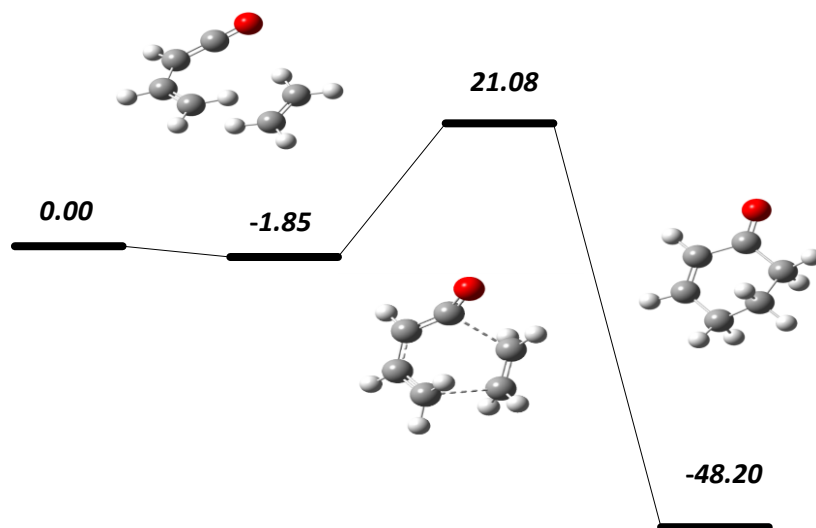
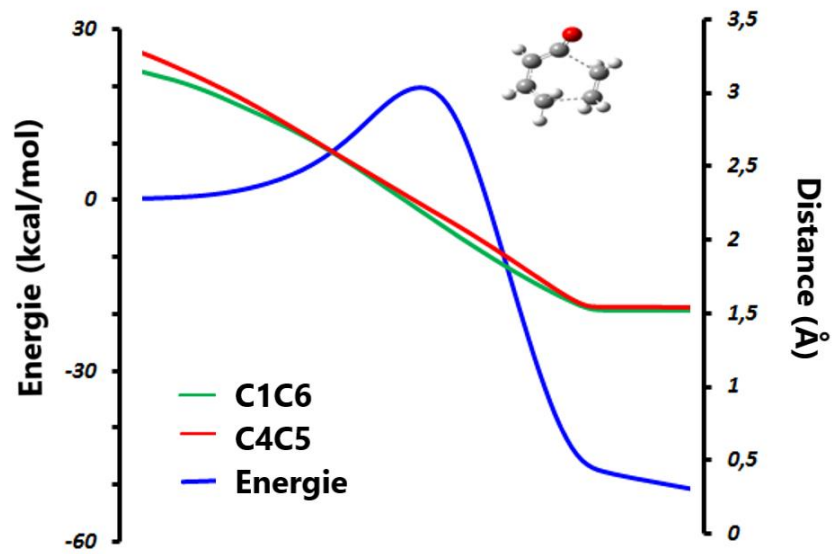
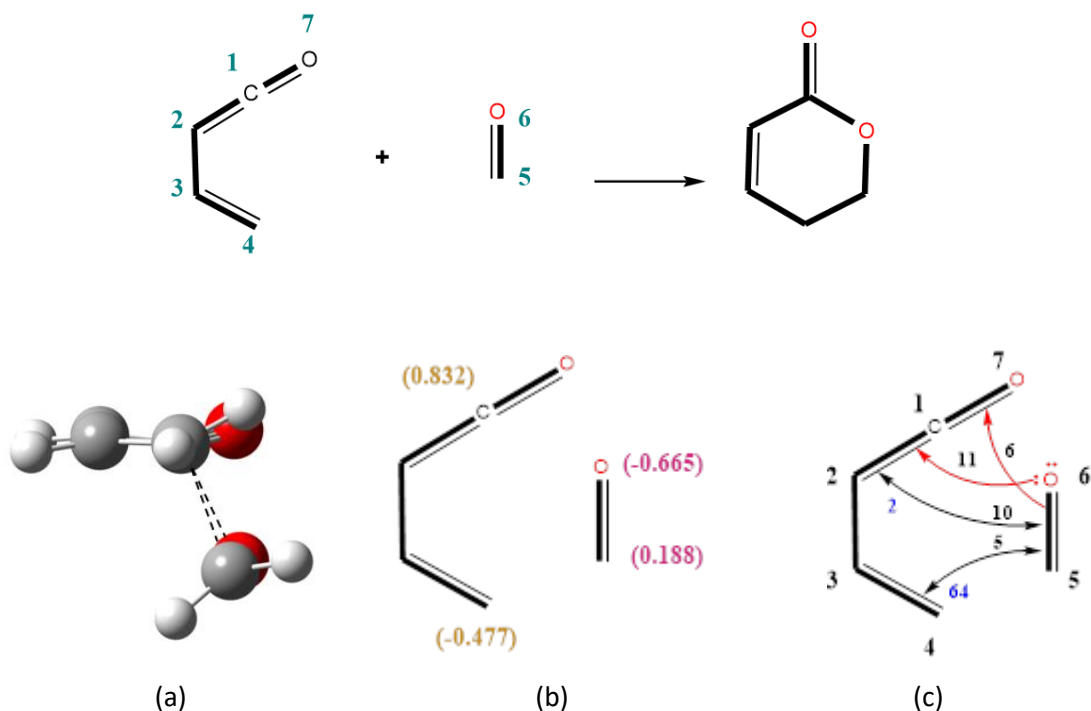


Figure 3.14. Résultats des calculs de la réaction B3.

### 3.3.7. Étude de la réaction C2

Les résultats des calculs de la Réaction C2 : Réaction entre buta-1,3-diène-1-one + formaldéhyde (l'oxygène en haut), représentée dans le schéma 3.9, sont donnés ci-dessous, figures 3.15 et 3.16.

**Schéma 3.9.** Réaction C2 : Réaction entre buta-1,3-diène-1-one + formaldéhyde (l'oxygène orienté vers le haut).



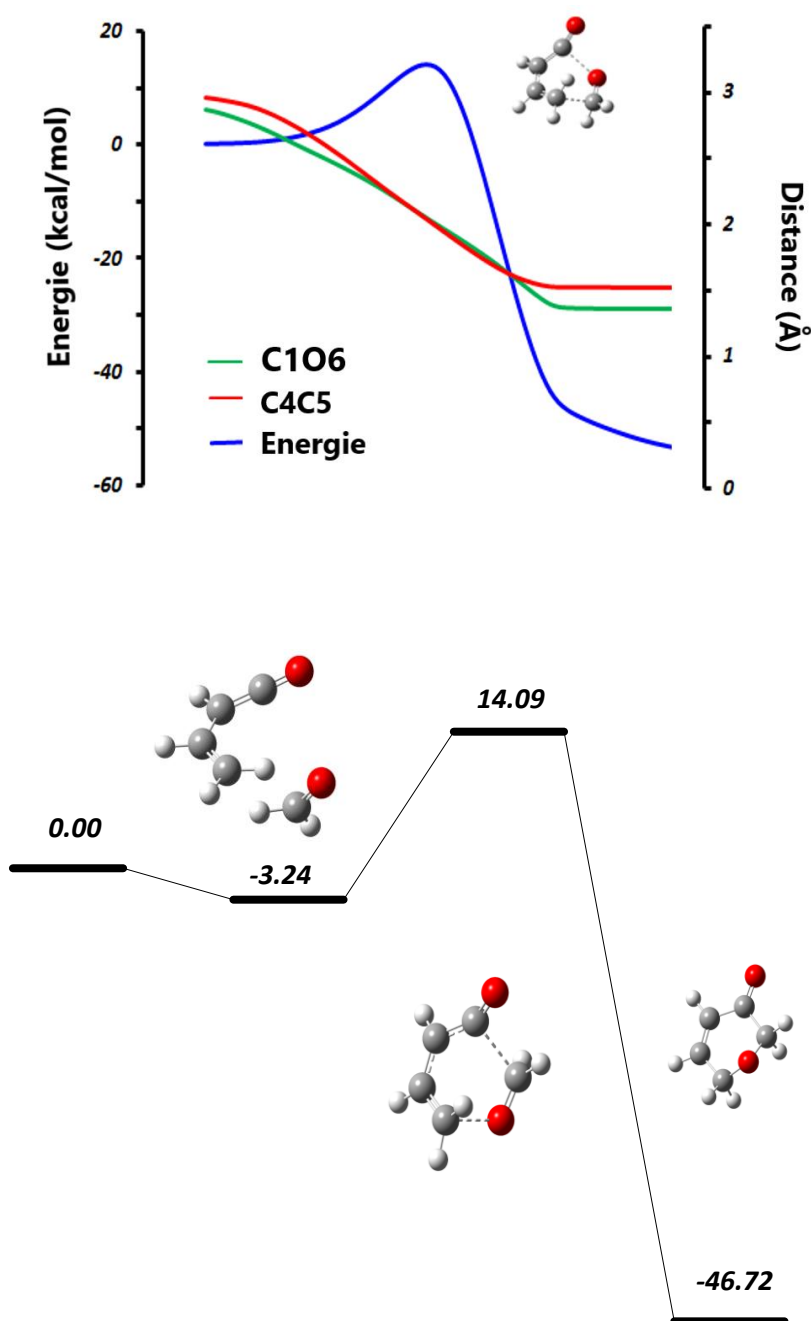
**Figure 3.15.**

(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction C2 (b) Charges NBO au TS de C2 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.

D'après la structure de la figure 3.16 (a) et la trajectoire IRC de la figure 3.17, l'approche se fait suivant des plans non parallèles, le plan du formaldéhyde est légèrement incliné vers le haut du côté de O6 par rapport au plan du diène. Cette structure est due à la présence d'une énergie d'interaction  $E_{\text{int}} = 11$  kcal/mol, entre le doublet de l'oxygène O6 appartenant à une hybride  $sp$  et l'OM  $\pi^*$  C1C2 se qui conduit à une déconnexion orbitales lors de la cycloaddition.

Cette valeur est du même ordre de grandeur que l'interaction entre les segments C1C2, C5C6, soit  $E_{\text{int}} = 12$  kcal/mol. Cela peut signifier que les électrons vont se réorganiser entre les orbitales pour former la liaison  $\sigma$ C1C6. De l'autre côté des segments C3C4 et C5C6, on remarque une très forte interaction  $E_{\text{int}} = 69$  kcal/mol entre eux ce qui conduit à la formation de la liaison  $\sigma$ C1C6. Le transfert de charge entre les deux

réactifs est considérable :  $\Delta q = 0.209e$ . De point de vue énergétique, la réaction C2 possède  $\Delta E^a = 14.09$  kcal/mol, une valeur relativement basse. Cette réaction peut être qualifiée comme étant une RDA à caractère pseudopéricyclique.

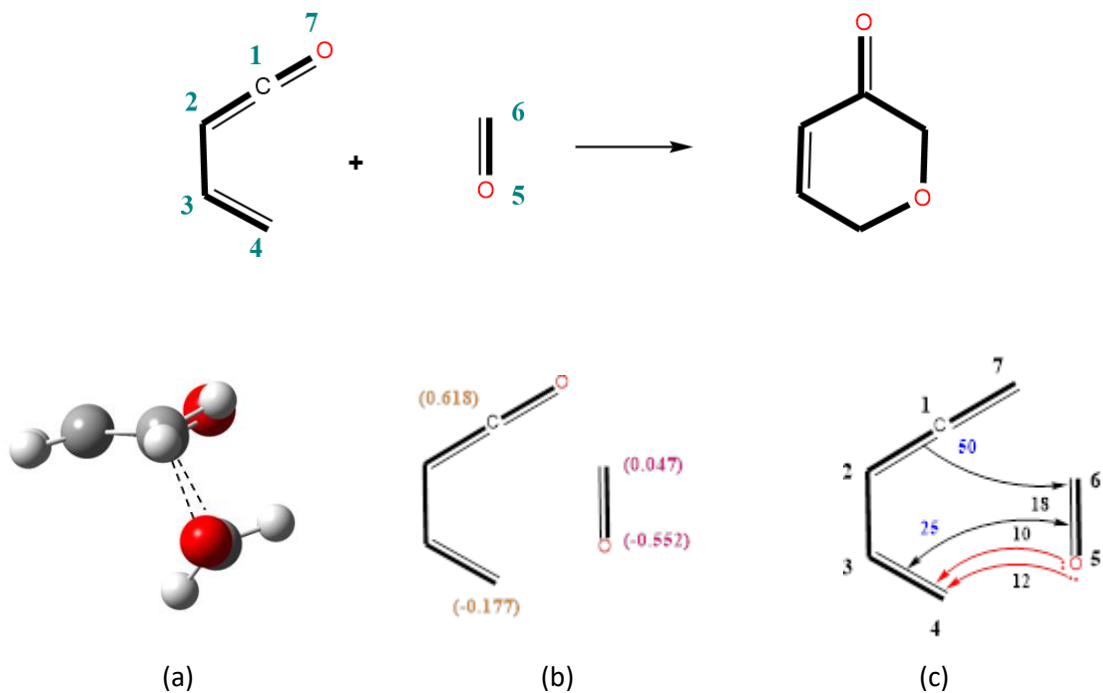


*Figure 3.16. Résultats des calculs de la réaction C2.*

### 3.3.8. Étude de la réaction C3

Les résultats des calculs de la Réaction C3 : Réaction entre buta-1,3-diène-1-one + formaldéhyde (l'oxygène en bas), représentée dans le schéma 3.10, sont donnés ci-dessous, figures 3.17 et 3.18.

**Schéma 3.10.** Réaction C3 : Réaction entre buta-1,3-diène-1-one + formaldéhyde (l'oxygène orienté vers le bas).

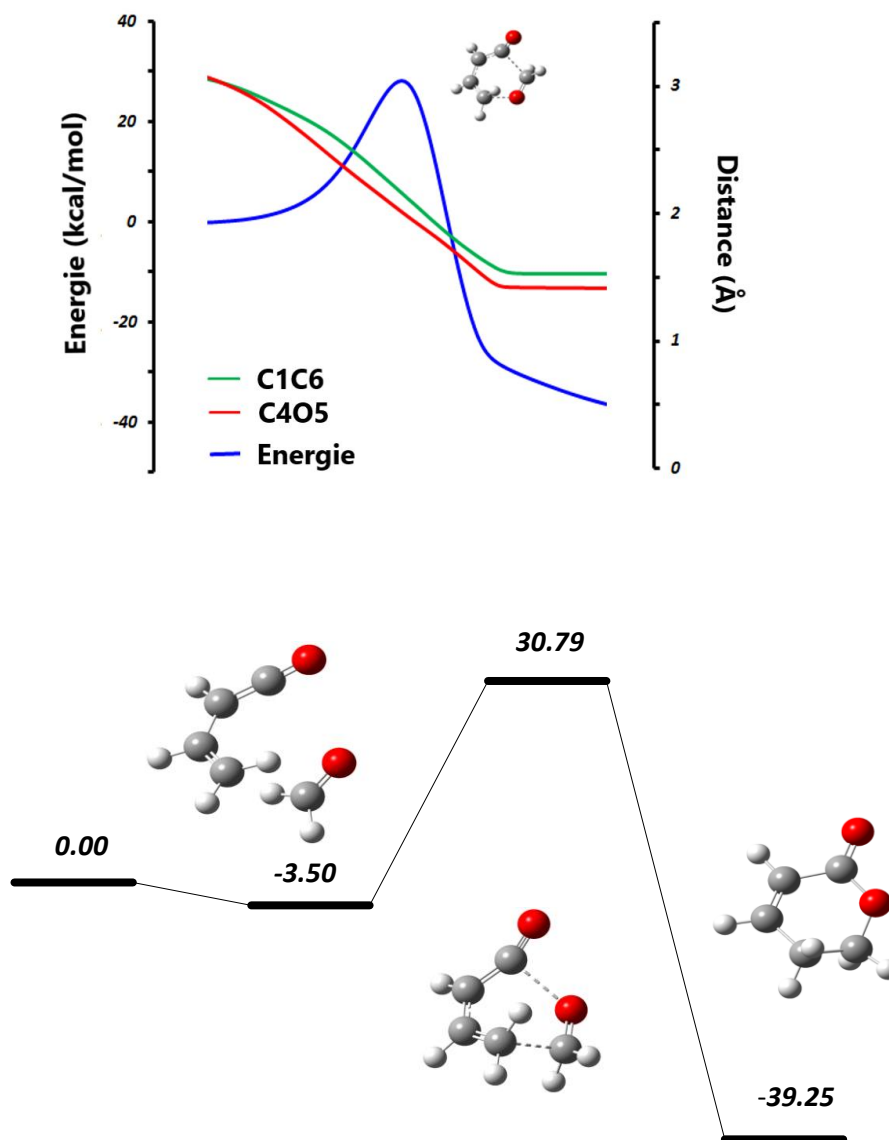


**Figure 3.17.**

(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction C3 (b) Charges NBO au TS de C3 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.

D'après la structure de la figure 3.18 (a) et la trajectoire IRC de la figure 3.21, l'approche se fait suivant des plans presque parallèles, le plan du formaldéhyde est incliné du côté de l'oxygène O5. Cela se traduit par la présence des interactions attractives entre les deux doublés de l'oxygène O5 et le fragment C3C4 de l'ordre de 22 kcal/mol. Il existe une autre interaction importante de valeur 43 kcal/mol entre les segments C3C4 et O5C6. Ces interactions vont contribuer à la formation de la liaison  $\sigma_{C4O5}$ . Du côté des segments C1C3 et O5C6, on observe une très forte interaction de 59 kcal/mol qui mène à la fois à la formation de la liaison  $\sigma_{C1C6}$ . Cette réaction est accompagnée d'un transfert de charge égale à  $\Delta q = 0.206$ .

Du point de vue énergétique, le changement de positions de l'oxygène dans le formaldéhyde a conduit à une augmentation significative de la barrière énergétique (30.79 kcal/mol) comparativement à la réaction précédente. La réaction de Diels-Alder C3 est pseudopéricyclique.

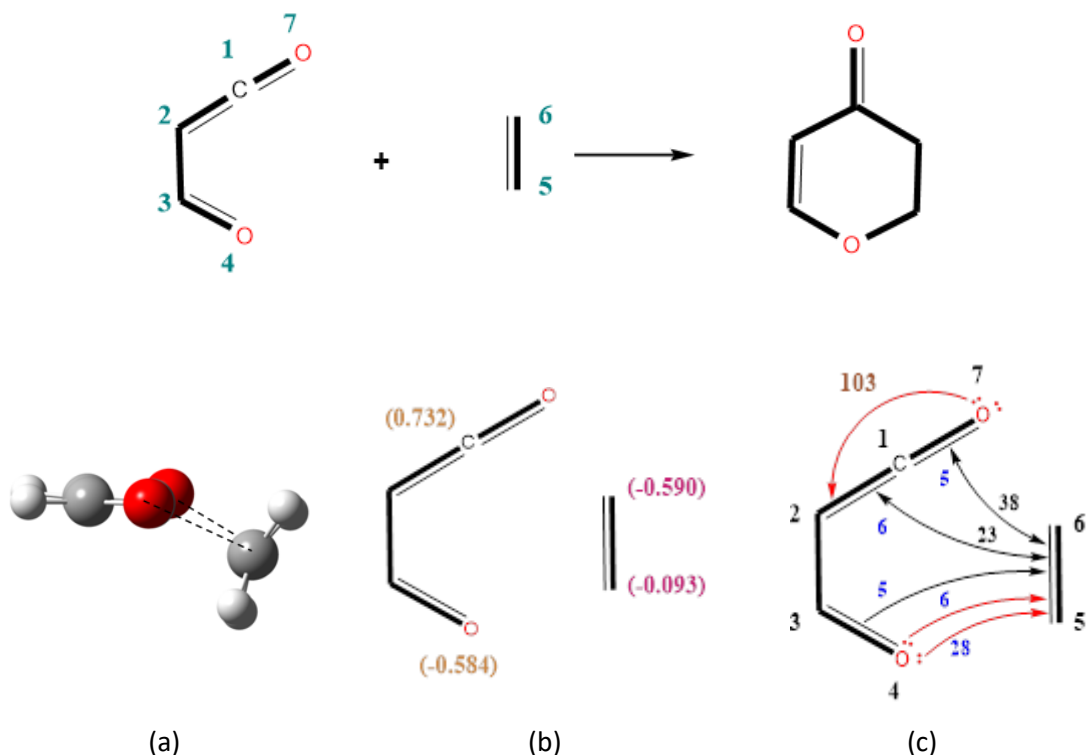


*Figure 3.18. Résultats des calculs de la réaction C3.*

### 3.3.9. Étude de la réaction D1

Les résultats des calculs de la Réaction D1 : Réaction entre 3-oxoacryaldéhyde+ éthylène, représentée dans le schéma 3.11, sont donnés ci-dessous, figures 3.19 et 3.20.

*Schéma 3.11. Réaction D1 : Réaction entre 3-oxoacryaldéhyde+ éthylène.*



*Figure 3.19.*

*(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction D1 (b) Charges NBO au TS de D1 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.*

D'après la structure de la figure 3.20 (a) et la trajectoire IRC de la figure 3.21, l'approche se fait suivant des plans presque de façon perpendiculaire. Plusieurs interactions de transfert de charges se manifestent, figures 3.20 (c). Les doublets de l'oxygène O4 interviennent de même que ceux de O7 et de la liaison C1O7 dans cette transformation. La charge transférée entre les deux fragments est de  $\Delta q = 0.167e$ . Elle est considérable donc cette réaction serait régie par le transfert de charge et par les interactions orbitales.

Avec tout ce qu'on vient de citer cette réaction est qualifiée comme étant une réaction pseudopérocyclique bien que sa barrière énergétique soit de  $\Delta E^\ddagger = 24.94 \text{ kcal/mol}$ .

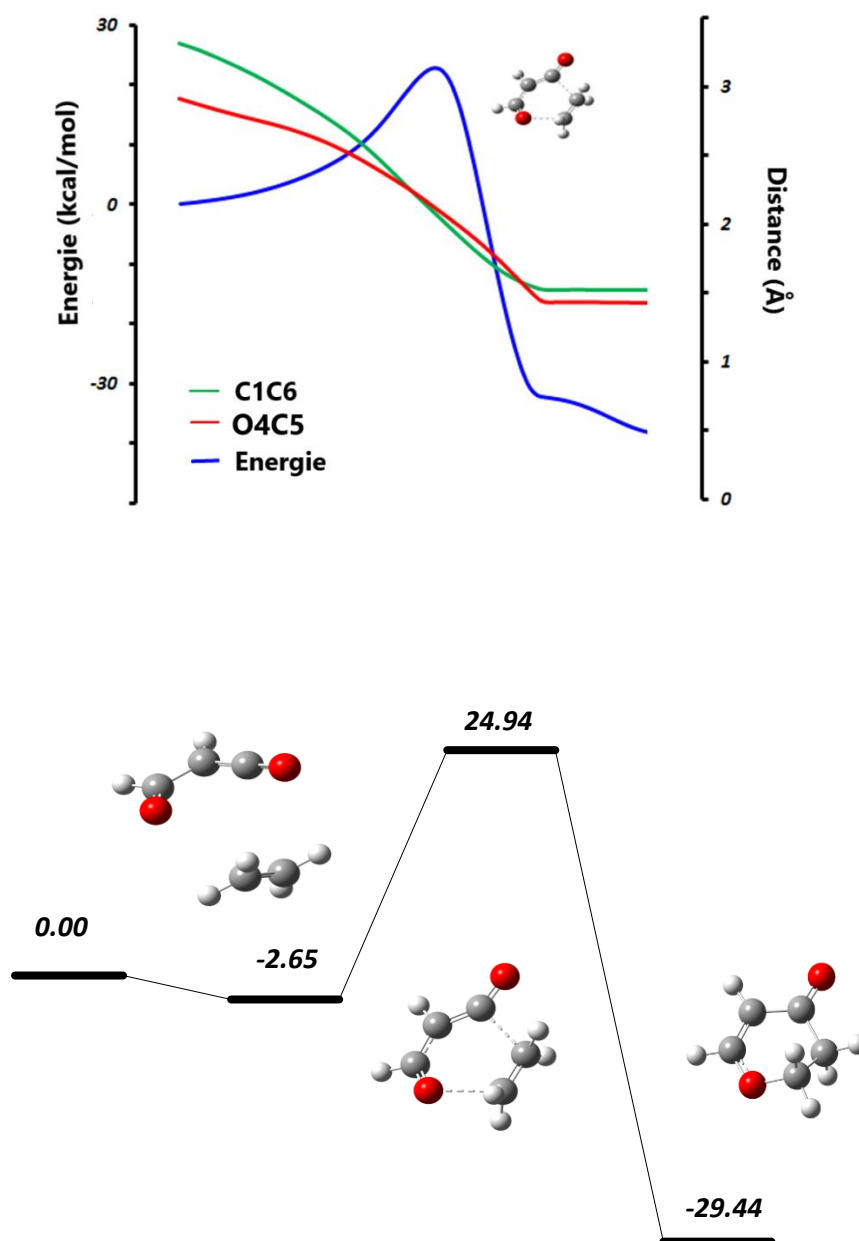
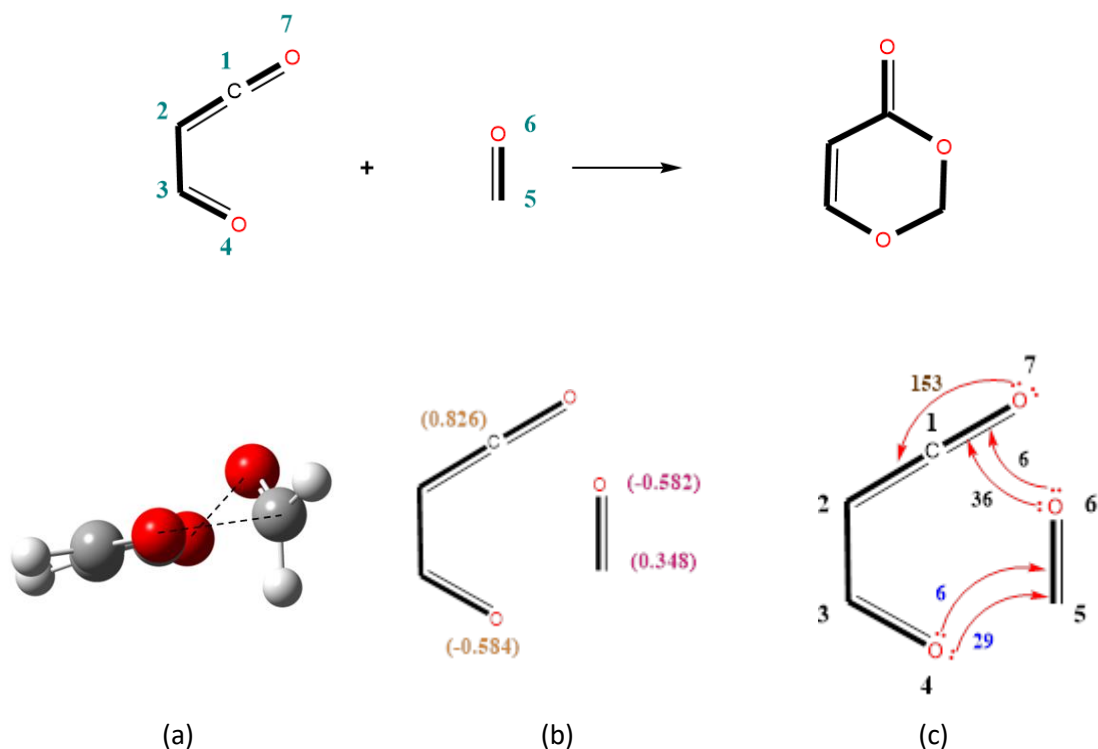


Figure 3.20. Résultats des calculs de la réaction D1.

### 3.3.10. Etude de la réaction D2

Les résultats des calculs de la Réaction D2 : Réaction entre 3-oxoacryaldéhyde+ formaldéhyde (oxygène vers le haut), représentée dans le schéma 3.12, sont donnés ci-dessous, figures 3.21 et 3.22.

**Schéma 3.12.** Réaction D2 : Réaction entre 3-oxoacryaldéhyde+ formaldéhyde (oxygène vers le haut).



**Figure 3.21.**

(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction D2 (b) Charges NBO au TS de D2 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.

D'après la structure de la figure 3.22 (a) et la trajectoire IRC de la figure 3.23, les deux réactifs s'approchent l'un de l'autre suivant des plans moléculaires perpendiculaires. Cette réaction possède un état de transition planaire et se déroule suivant un mode. Il existe de fortes interactions entre les paires libres de O6 et le fragment C1C7 et entre celles de O4 et le fragment C5O6ce qui conduit à une deuxième déconnexion orbitales. Ajouter à ces interactions, on assiste à une forte interaction depuis un des doublets de l'oxygène O7 vers le segment C1C2. Les interactions orbitales entre les OM  $\pi$  et  $\pi^*$  sont négligeables entre les deux fragments. Le transfert de charge au niveau de l'état de transition est de  $\Delta q = 0.034$  est faible donc cette réaction régie uniquement par des interactions orbitales. Sa barrière énergétique n'est que de 4.30 kcal/mol. Tout cela

mène à qualifier la réaction D2 comme étant une cycloaddition purement pseudopéricyclique.

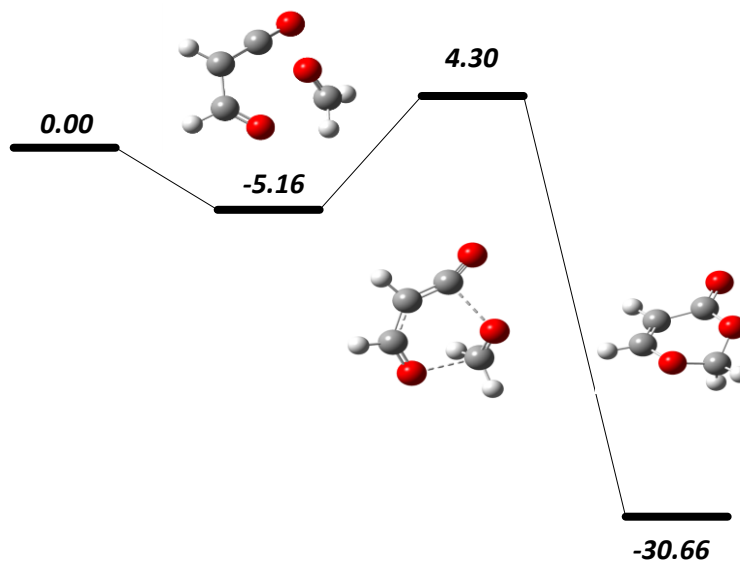
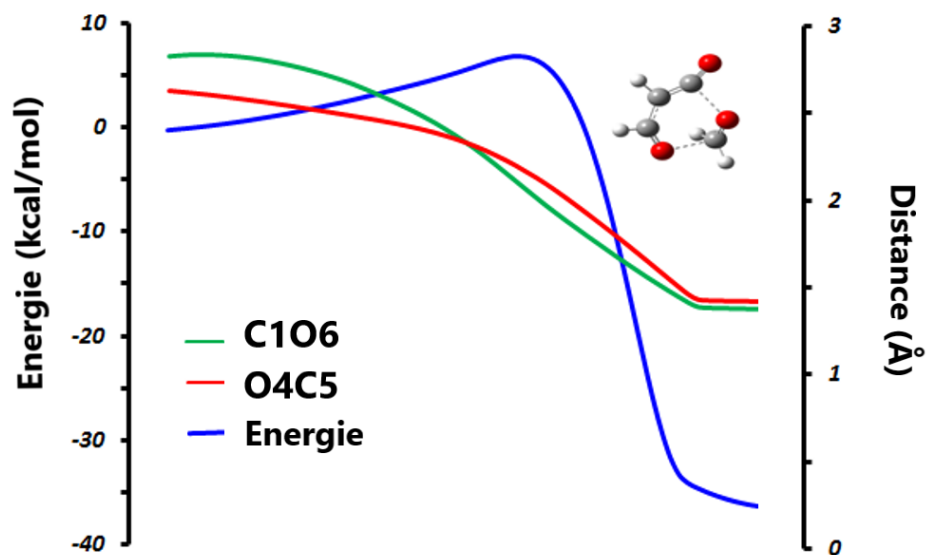
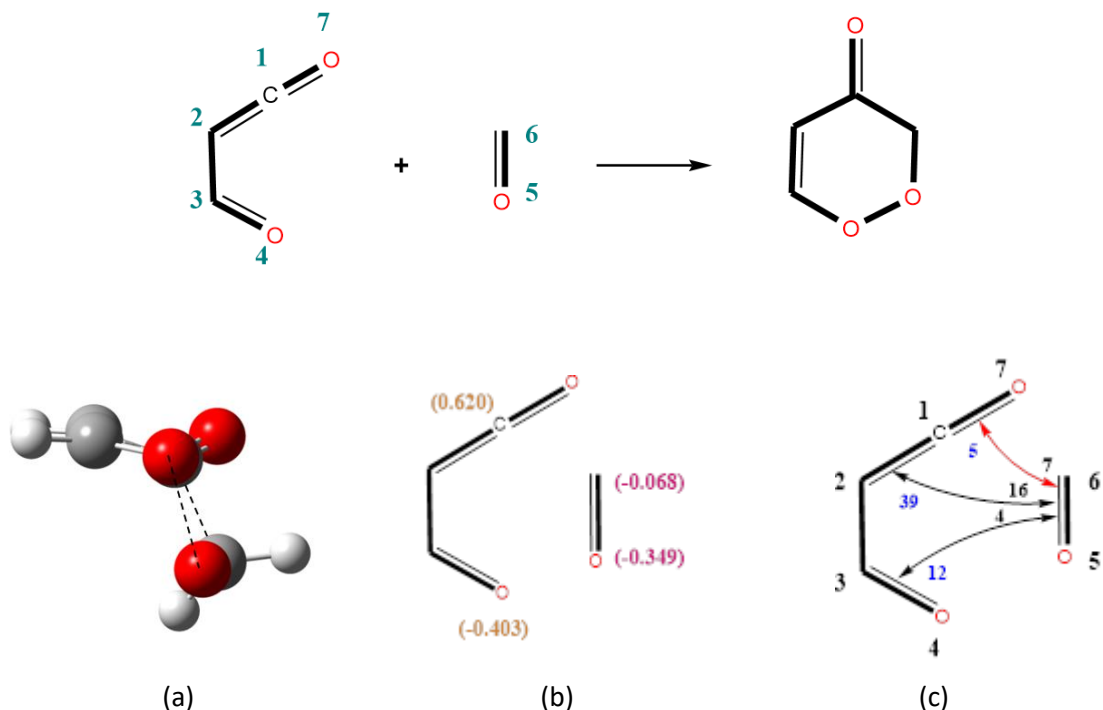


Figure 3.22. Résultats des calculs de la réaction D2.

### 3.3.11. Étude de la réaction D3

Les résultats des calculs de la Réaction D3 : Réaction entre 3-oxoacryaldéhyde+ formaldéhyde (oxygène vers le bas), représentée dans le schéma 3.13, sont donnés ci-dessous, figures 3.23 et 3.24.

**Schéma 3.13.** Réaction D3 : Réaction entre 3-oxoacryaldéhyde+ formaldéhyde (oxygène vers le haut).



**Figure 3.23.**

(a) Géométrie de l'état de transition le long de la réaction D3 (b) Charges NBO au TS de D3 (c) Interactions orbitales obtenues de l'étude MP2 de cette réaction.

D'après la structure de la figure 3.24 (a) et la trajectoire IRC de la figure 3.25, les deux réactifs s'approchent l'un de l'autre suivent des plans presque parallèles. Pour ce qui est des interactions on remarque une interaction très forte de valeur égale à 57 kcal/mol entre C1C2 et C6O5 ce qui conduit à la formation de la liaison  $\sigma$ C1C6. Une autre interaction moyenne entre C6O5 et C1O7 qui est égale à 13 kcal/mol qui sert à compenser la charge du C1 après l'attaque de C6O5. Quant à l'interaction entre C6O5 et C3O4, elle est de 16 kcal/mol. Les doublets non liants des atomes d'oxygène ne contribuent pas à la transformation.

D'un point de vue énergétique, cette réaction à une barrière énergétique de 66.50 kcal/mol. Une valeur qui est très élevée par rapport à celles de D1 et D2. Comme le montre la figure du diagramme énergétique et du chemin IRC, cette réaction est très

endothermique et n'est pas spontanée. D'après les résultats précédents, la réaction de rétro-Diels-Alder serait faiblement pseudopéricyclique. Ce caractère serait dû non pas à l'intervention des paires libres des deux atomes d'oxygènes mais à présence de la fonction cummulène.

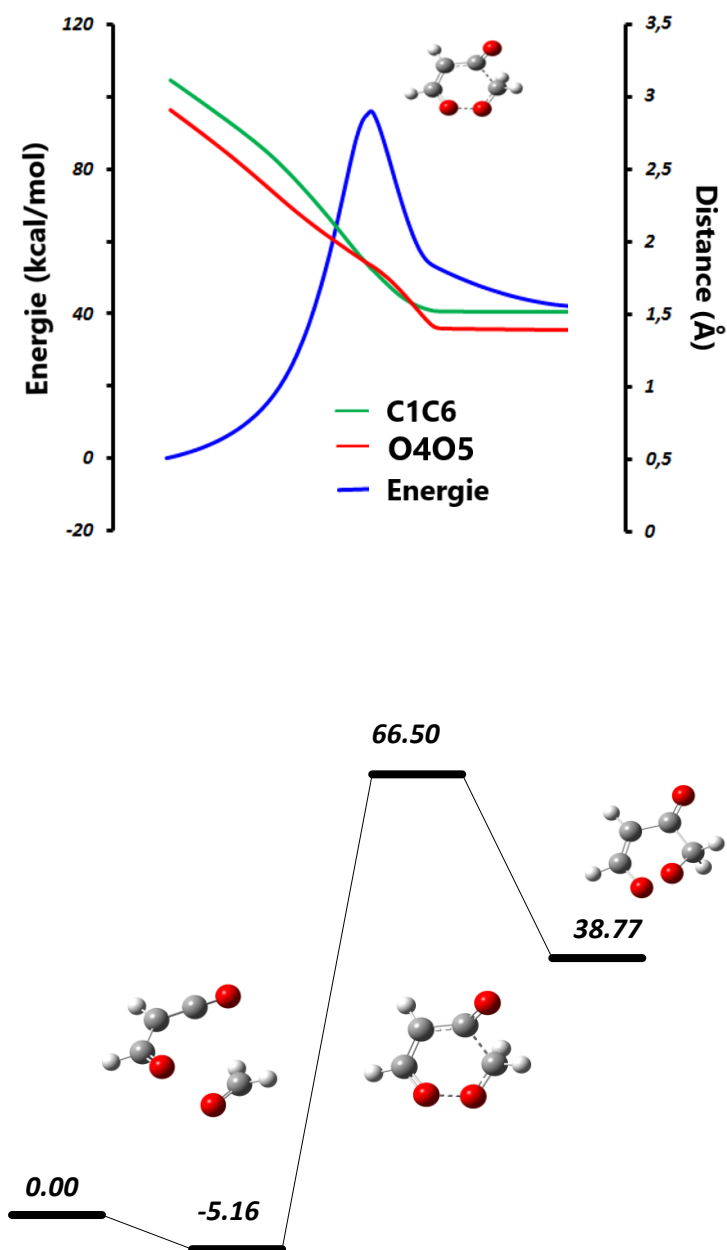


Figure 3.24. Résultats des calculs de la réaction D3.

## Conclusion Générale

Le fil conducteur de notre travail a consisté à mener une étude sur douze réactions de cycloaddition de type [4+2] de Diels-Alder dans la tentative de savoir à la fois s'il existe des critères qui nous permettant de distinguer entre des réactions de cycloaddition pseudopéricycliques et une réaction de cycloaddition péricyclique.

Pour cela, nous avons utilisé les méthodes de la modélisation moléculaire. Les calculs ont été réalisés avec le modèle M062X/6-31G(d,p)//6-311(d,p). La discussion a été faite sur la base des structures géométriques des états de transition, les charges NBO, les énergies des interactions orbitales et les énergies d'activation. Les résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux remarques suivantes :

- La présence de l'oxygène ne contribue pas forcément au caractère pseudopéricyclique, par contre c'est la position et le nombre d'oxygènes présents ainsi que leur orientation qui peuvent vraiment influencer sur la nature pseudopéricyclique ou non de la réaction.
- La barrière énergétique de la réaction n'est pas un critère indicatif de la nature pseudo ou non de la réaction.
- Parmi tous les critères étudiés, il paraît que les interactions obtenues avec la théorie des perturbations de second ordre, la matrice de Fock, serait très indicatif du caractère pseudopéricyclique des réactions étudiées.

Il s'en suit les conclusions suivantes :

- Les réactions A1 et C1 seraient des réactions péricycliques,
- Les réactions A2, A3, B3 et D3 auraient un caractère pseudopéricyclique très faible,
- Les réactions B1, B2, C2, C3, D1 et D2 seraient des réactions pseudopéricycliques.

Cette étude nous a aidé à comprendre davantage le comportement des réactions de Diels-Alder. Le caractère pseudopéricyclique n'est pas chose facile à déduire depuis la simple analyse des structures des réactifs ; même si cela nous donne une idée.

Comme suite à ce travail, nous comptons aboutir à classer quantitativement les réactions de cycloaddition, d'électrocyclisation, de transposition sigmatropique ... sur une échelle de purement péricyclique à purement pseudopéricyclique.

## Étude Théorique des Réactions de Diels-Alder Péricycliques et Pseudopéricycliques\*

Amina BOUZIANE, Saloua LAHOUM, Amar SAAL

### Résumé

Les réactions de cycloaddition de Diels-Alder (RDA) sont des transformations fondamentales en chimie organique et dans de nombreux autres domaines de chimie. Cependant, certains processus ressemblant aux cycloadditions péricycliques ne suivent pas les règles de Woodward-Hoffman et sont appelés pseudopéricycliques. L'objectif de ce mémoire est d'étudier le caractère péricyclique ou pseudopéricyclique de douze réactions d'oxo-Diels-Alder, afin de proposer des critères permettant de les distinguer. Pour ce faire, on a effectué les calculs théoriques avec la DFT en utilisant la fonctionnelle M062X/6-311G(d,p)//6-31(d,p).

Les résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux remarques suivantes : (i) La présence de l'oxygène ne contribue pas forcément au caractère pseudopéricyclique, par contre c'est la position et le nombre d'oxygènes présents ainsi que leur orientation qui peuvent vraiment influencer sur la nature pseudopéricyclique ou non de la réaction. (ii) La barrière énergétique de la réaction n'est pas un critère indicatif de la nature pseudo ou non de la réaction. (iii) Parmi tous les critères étudiés, il paraît que les interactions obtenues avec la théorie des perturbations de second ordre, la matrice de Fock, serait très indicatif du caractère pseudopéricyclique des réactions étudiées.

---

\* *Mémoire de Master de Mlle Bouziane, session 2022/2023*

## Theoretical Study of the Pericyclic and Pseudo-Pericyclic Diels-Alder Reactions\*

Amina BOUZIANE, Saloua LAHOUM, Amar SAAL

### Abstract

The Diels-Alder cycloaddition reactions (DAR) are fundamental transformations in organic chemistry and in many other fields of chemistry. However, some processes that look like to be pericyclic cycloadditions do not follow the Woodward-Hoffmann rules. These are known as pseudo-pericyclic reactions. The main purpose of this study is to investigate the pericyclic or pseudo-pericyclic character of a set of twelve oxo-Diels-Alder reactions and propose criterion that permit to distinguish between them. To do this, density functional theory (DFT) quantum calculations have been made with the M062X/6-311G(d,p)//6-31(d,p) model.

The obtained results allowed us to arrive to the following conclusions: (i) the presence of the oxygen atom does not necessary contribute to the pseudo-pericyclic character of the reaction, but it is the position and the number of oxygen atoms that can really influence the pseudo-pericyclic nature of the reaction. (ii) The reaction energy barrier is not an indicative criterion pseudo or not nature of the reaction. (iii) Among all the studied criteria, it seems that the interactions obtained with the second order perturbation theory, the Fock matrix, would be very indicative of the pseudo-pericyclic character of the studied reaction.

---

\* *Miss Bouziane Master thesis, 2022/2023 session.*