

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saïda



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : Chimie théorique et computationnelle

Thème

Etude des propriétés structurales et électronique de la molécule trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione

Présente par : *Taïbi Fatima Zohra*

Soutenu le 09/06/2024 devant le jury composé de :

Examinateur Dr. HADJI Djebar MCA Université de Saïda

Encadrante Dr. YAHIA CHERIF Fatima MCA Université de Saïda

Président Pr. GUENDOUZI Abdelkrim Professeur Université de Saïda

Année Universitaire : 2023/2024

DEDICACE

*Avant tous, je remercie dieu le tout puissant de m'avoir donné le
Courage et la patience pour réaliser Ce travail.*

Je dédie ce travail :

*A mes très chers parents, que dieu les gardes et les Protèges pour
leurs Soutien moral et financier, pour Leurs encouragements et les
sacrifices qu'ils ont endurés.*

A mes chers frères : Ahmedet Tahar et ma petite fille Alaa

Elrahmen

*À mon encadrant qu'elle était avec moi et m'a soutenu dans ma
carrière universitaire*

A toute ma famille et chers amis.

A tous ce que j'aime et qui m'aiment

A tous mes enseignants, mes collègues d'études

Et A – Mon Marie

REMERCIEMENT

En préambule à ce travail, je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'a apporté leur aide et leur soutien et qui ont contribué à l'élaboration de ce projet de fin d'étude.

Mes premiers remerciements à ALLAH le tous puissant de m'avoir donné la force et le courage.

*Je tiens à exprimer mes profondes gratitude et mes reconnaissances à mon encadrante, **Mme YAHYA CHERIF Fatima**, Maitre de conférences A à l'université de Saida Dr Moulay Tahar, qui s'est montré à l'écoute et disponible, ainsi pour l'inspiration, l'aide et les conseils fructueux qu'elle m'a prodigués tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Mes vifs et sincères remerciements vont également à monsieur **GUENDOZI Abdelkrim** Professeur à l'université de Saida Dr Moulay Tahar, pour l'honneur qu'il nous a fait d'accepter de présider le jury de ce mémoire.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à monsieur **HADJI Djebbar**, Maitre de conférences A à l'université de Saida Dr Moulay Tahar, qui m'a fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.*

Je remercie également toute l'équipe pédagogique de formation du master Chimie Théorique et Computationnelle pour leurs aides, leurs conseils

TABLE DES MATIERE

DEDICACE

REMERCIEMENT

TABLE DES MATIERE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Résumé

Introduction générale _____ 1

Chapitre I : Étude bibliographique

Introduction : _____ 3

I-Synthèse de la trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione _____ 3

II-I- Synthèse du cycle perhydropyran : _____ 4

II-2- Intégration des groupes phényle : _____ 4

II-3- Introduction des groupes cétones : _____ 4

II-4- Stéréosélectivité : _____ 4

III- Propriétés de la trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione _____ 4

III-1- Stabilité chimique : _____ 4

III-2- Solubilité : _____ 5

III-3- Réactivité : _____ 5

III-4- Point de fusion : _____ 5

III-5- Activités biologiques : _____ 5

IV- Le perhydropyran-2,4-dione : _____ 5

IV-1- Propriétés Physico-chimiques _____ 6

IV-1-1- Propriétés Physiques _____ 6

IV-1-2- Propriétés Chimiques _____ 7

IV-1-3- Propriétés Spectroscopiques _____ 7

IV-2- Utilisations du perhydropyran-2,4-dione : _____ 7

IV-2-1- Synthèse Organique _____ 7

IV-2-2- Industrie Pharmaceutique _____ 8

VI-2-3- Chimie des Matériaux _____ 8

IV-2-4- Agrochimie _____ 8

IV-2-5- Recherche Académique _____ 8

Chapitre II : Méthodes chimiques quantique

2-1- Introduction : _____ 11

2-2- Les méthodes de chimie quantique :	_____	12
2.2.1. L'équation de Schrödinger	_____	12
2.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer :	_____	13
2.2.3 L'approximation orbitale :	_____	14
2.2.4 La méthode de Hartree-Fock :	_____	16
2.2.5 L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan :	_____	18
2.2.6 Les fonctions de base :	_____	21
2.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :	_____	22
2.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :	_____	23
2.3.2 Les équations de Kohn-Sham	_____	24
2.3.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation :	_____	25
2.3.3.1 L'approximation locale de la densité :	_____	26
2.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :	_____	26
2.3.4 Fonctionnelles hybrides :	_____	26
Chapitre III : Etude structurale, électronique de la trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione		
3-1- Introduction	_____	29
3-1 Détail de calcul :	_____	30
3-2 Etude des paramètres géométriques :	_____	30
3.3- Etude des propriétés électroniques :	_____	35
3-3-1- Analyse des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO :	_____	35
3.3.3 Potentiel électrostatique :	_____	37
Conclusion générale	_____	41

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 3.1 : Energies de trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4- dione obtenues parles fonctionnelles B3LYP, BVP86, B3PW91, WB97XD avec les bases 6-31G (d, p) et 6-31+G (d, p) : _____ 30
- Tableau 3.2: Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveauxBPV86 et B3LYP avec la base 6-31+G (d, p) et la base 6-31G (d, p) et expérimentales (DRX) de la molécule la trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione _____ 31
- Tableau 3.3 : Angles de valences (°) calculés aux niveauxBPV86 et B3LYP avec la base (6-31G (d, p) ,6-31+G (d, p) et expérimentales (DRX) de la molécule latrans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione _____ 32
- Tableau 3.4 : Angles de torsion (°) calculés aux niveauxBPV86 et B3LYP avec la base (6-31G (d, p),6-31+G (d, p) et expérimentales (DRX) de la molécule la trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione _____ 33
- Tableau 3.5 : Liaisons hydrogène théoriques obtenues par les fonctionnelles BPV86 et B3LYP avec la base 6-31+G(d,p) et expérimentales (Å, °) de la molécule trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4- dione _____ 34
- Tableau 3.6 : Energies des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione obtenues par les fonctionnelles B3LYP, BVP86, avec les bases 6-31G(d, p) et 6-31+G(d, p) _____ 35
- Tableau 3.7 :Moments dipolaires (Debye) obtenues par les fonctionnellesB3LYP et BVP86,avec les bases6-31+G (d, p) et 6-31G (d, p) de la molécule trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione ____ 37

LISTE DES FIGURES :

Figure 1.1 :Structure de la trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione _____	3
Figure 1.2 :Dérivés de trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione _____	6
Figure 3.1 : Structure de la molécule tans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4- dione _____	29
Figure 3.2 : Liaisons hydrogènes de la géométrie optimisées du complexetrans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4- dione _____	34
Figure 3.3 :Représentation des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione _____	36
Figure 3.5 :Potentiel électrostatique moléculaire tridimensionnel (MESP) de la molécule trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione obtenu avec le niveau B3LYP/6-31G(d,p)_____	38
Figure 3. 6 :Potentiel électrostatique moléculaire tridimensionnel (MESP) de la molécule trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione obtenu avec le niveau BPV86/6-31G(d,p) _____	39

Résumé :

Le trans-5,6-diphényltétradéhydropyrane-2,4-dione a démontré une activité antioxydant. L'étude expérimentale de la structure cristalline de ce composé a permis de déterminer les paramètres structuraux. Dans cette étude, la structure moléculaire et les propriétés électroniques de latrans-5,6-diphényltétradéhydropyrane-2,4-dione ont été étudiées théoriquement à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les fonctionnelles B3LYP et BPV86, B3PW91 et WB97XD avec les bases 31G (d, p) et 6-31+G (d, p). Les résultats de l'étude structurale montrent que les paramètres géométriques prédits fortement corrélés avec les paramètres expérimentaux correspondants. Les résultats montrent également que la molécule possède des petites valeurs du gap énergétique et des petites valeurs du moment.

Mot clés : trans-5,6-diphényltétradéhydropyrane-2,4-dione, pyrane, tétradéhydropyrane-2,4-dione, HOMO, LUMO.

Abstract

Trans-5,6-diphenyltetrahydropyran-2,4-dione has demonstrated antioxidant activity. The experimental study of the crystalline structure of this compound allowed for the determination of structural parameters. In this study, the molecular structure and electronic properties of trans-5,6-diphenyltetrahydropyran-2,4-dione were theoretically investigated using density functional theory (DFT) with the functionals B3LYP, BPV86, B3PW91, and WB97XD, using the 31G (d, p) and 6-31+G (d, p) basis sets. The results of the structural study show that the predicted geometric parameters are strongly correlated with the corresponding experimental parameters. The results also show that the molecule has small values for the energy gap and small values for the dipole moment.

Mot clés : trans-5,6-diphényltétradéhydropyrane-2,4-dione, pyrane, tétradéhydropyrane-2,4-dione, HOMO, LUMO.

المخلص

أظهر المركب Trans-5,6-diphenyltetrahydropyran-2,4-dione نشاطاً مضاداً للأكسدة. سمحت الدراسة التجريبية للبنية البلورية لهذا المركب بتحديد الخواص البنوية. في هذه الدراسة، تم التحقيق نظرياً في البنية الجزيئية والخصائص الإلكترونية للمركب باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام الدوال B3LYP و BPV86 و B3PW91 و WB97XD مع الأسس 31G (d, p) و 6-31+G (d, p). تظهر نتائج الدراسة البنوية أن الخواص البنوية المتوقعة تتوافق بشكل كبير مع المعلمات التجريبية المقابلة. كما تظهر النتائج أن الجزيء يمتلك قيمة صغيرة لفجوة الطاقة وقيمة صغيرة للعزم الثنائي القطب.

Introduction générale

Introduction générale

La 2-pyrone (α -pyrone ou pyran-2-one) est un composé organique insaturé de formule brute $C_5H_4O_2$. C'est une lactone et un isomère de la 4-pyrone. Le 2-pyrone est utilisée en synthèse organique comme brique pour des structures chimiques plus complexes parce qu'elle peut participer à différentes réactions de cycloaddition pour former des lactones bicycliques. Elle subit facilement des réactions de Diels-Alder avec des alcynes, produisant par perte de dioxyde de carbone des benzènes substitués. La synthèse de Gogte (1938) est une méthode d'alkylation de certaines pyrones avec des chlorures d'acyle. Les produits naturels contenant un centre 2-pyrone sont par exemple les bufanolides et les kavalactones ou kavapyrones.

Le trans-5,6-Diphénylperhydropyran-2,4-dione est un des dérivés de la 2-pyrone. Le trans-5,6-diphényltétrahydropyran-2,4-dione a montré une activité antioxydante comparable à celle du BHT (2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol), un antioxydant synthétique utilisé comme conservateur alimentaire. Les dihydropyran-2,4-diones possèdent des caractéristiques structurales similaires à celles de nombreux produits naturels biologiquement actifs, qui ont des activités pharmacologiques significatives. Ce composé a été synthétisé et cristallisé.

L'objectif principal de notre travail consiste à l'étude théorique des propriétés structurale et électronique de la molécule trans-5,6-Diphénylperhydropyran-2,4-dione. Il s'agit de déterminer les paramètres géométriques et les comparer avec ceux issues de l'expérimental ainsi que du calcul du moment dipolaire, le gap énergétique (entre l'orbitale HOMO et la LUMO) et le potentiel électrostatique. La méthode de calcul utilisées dans cette étude est de type DFT avec les fonctionnelles B3LYP, BPV86B3PW91 et WB97XD avec les bases 6-31+G(d,p) et 6-31G(d,p).

Pour donner plus de lisibilité et facilité la lecture de ce manuscrit nous avons choisi de répartir ce mémoire en trois chapitres.

Dans le premier chapitre nous présentons quelques définitions sur le perhydropyran-2,4-dione, trans-5,6-Diphénylperhydropyran-2,4-dione et ces propriétés.

Nous présentons ensuite, dans le deuxième chapitre, les méthodes de calcul utilisées en donnant le principe et les appuis des méthodes Hartree-Fock et la DFT.

Les résultats obtenus par notre étude sont discutés dans le troisième chapitre.

Finalement, nous terminons ce mémoire par une conclusion dans laquelle nous soulignons les résultats les plus importants de la molécule étudiée et quelques perspectives.

Chapitre I :

Étude bibliographique

Introduction :

Le trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione est un composé organique de formule chimique $C_{16}H_{14}O_2$ et d'une masse moléculaire d'environ 266,28 g/mol. Sa structure contient un cycle perhydropyran, également appelé hexahydropyran, à six chaînons (constitué de cinq atomes de carbone et d'un atome d'oxygène), avec deux groupes phényle (C_6H_5) attachés aux positions 5 et 6 du cycle, et deux groupes cétone ($C=O$) aux positions 2 et 4 du cycle[1]. La notation "trans" indique que les groupes phényle aux positions 5 et 6 sont du côté opposé l'un de l'autre du cycle perhydropyran

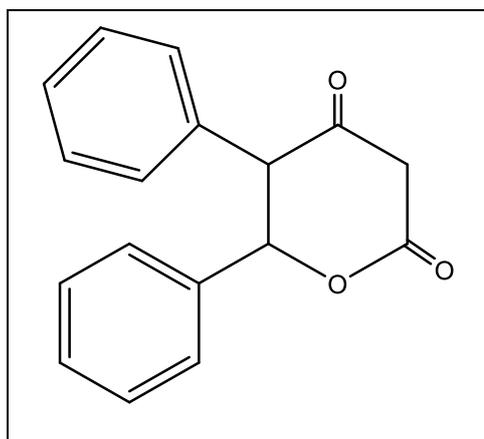


Figure 1.1 : Structure de la trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione

Ce composé peut être synthétisé par différentes méthodes de chimie organique, impliquant généralement des réactions de cyclisation et de fonctionnalisation. Ses propriétés physico-chimiques, telles que sa stabilité, sa solubilité et ses réactivités, peuvent varier en fonction des conditions expérimentales et de la pureté du composé. Les activités biologiques spécifiques de ce composé n'ont pas été largement étudiées, mais elles pourraient être explorées dans le cadre de recherches pharmacologiques ou chimiques.

I-Synthèse de la trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione

La synthèse de trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione peut être réalisée par différentes méthodes, mais une approche courante implique l'utilisation de réactions de cyclisation et de fonctionnalisation. Voici une approche générale :

II-I- Synthèse du cycle perhydropyran :

La première étape implique généralement la synthèse du cycle perhydropyran. Cela peut être réalisé par une réaction de cyclisation impliquant un composé réactif contenant une fonction alcool et une fonction cétone, telles que la réaction de cyclisation de Dieckmann.[2].

II-2- Intégration des groupes phényle :

Une fois que le cycle perhydropyran est formé, les groupes phényle peuvent être introduits par différentes méthodes, comme une réaction de substitution aromatique. Par exemple, l'utilisation de bromobenzène avec une base forte peut permettre la substitution des atomes d'hydrogène sur le cycle par des groupes phényle.

II-3- Introduction des groupes cétones :

Enfin, les groupes cétones peuvent être introduits dans les positions souhaitées du cycle perhydropyran. Cela peut être réalisé par des réactions de fonctionnalisation spécifiques, telles que l'oxydation sélective des positions appropriées du cycle.

II-4- Stéréosélectivité :

La stéréosélectivité, c'est-à-dire la formation du trans-5,6-Diphénylperhydropyran-2,4-dione, peut être influencée par les conditions réactionnelles, comme le choix du solvant, des catalyseurs ou des températures de réaction.

Ces étapes sont générales et peuvent nécessiter des ajustements spécifiques en fonction des réactifs et des conditions de réaction utilisés dans le laboratoire. De plus, différentes méthodes peuvent être explorées pour synthétiser cette molécule en fonction des préférences du chimiste synthéticien et des ressources disponibles.

III- Propriétés de la trans-5,6-Diphénylperhydropyran-2,4-dione

Les propriétés du trans-5,6-Diphénylperhydropyran-2,4-dione peuvent varier en fonction de divers facteurs, notamment sa structure moléculaire, sa stabilité chimique et sa réactivité. Voici quelques propriétés générales qui pourraient être associées à cette molécule :

III-1- Stabilité chimique :

Le trans-5,6-Diphénylperhydropyran-2,4-dione est susceptible d'être stable dans des conditions ambiantes, en particulier s'il est stocké dans des conditions appropriées, à l'abri de

la lumière et de l'humidité. Cependant, sa stabilité peut varier en fonction de la présence de groupes fonctionnels sensibles et des conditions environnementales.

III-2- Solubilité :

La solubilité du trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione dépendra de sa structure moléculaire, en particulier de la présence de groupes fonctionnels polaires ou non polaires. Il peut avoir une solubilité limitée dans l'eau mais être soluble dans des solvants organiques courants.

III-3- Réactivité :

Comme pour de nombreux composés organiques, le trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione peut être réactif sous certaines conditions. Il peut réagir avec des réactifs appropriés pour former de nouveaux composés, par exemple par réaction de réduction ou d'oxydation des groupes fonctionnels présents sur le cycle.

III-4- Point de fusion :

Le point de fusion du trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione peut être déterminé expérimentalement et peut varier en fonction de la pureté de l'échantillon et des conditions de mesure.

III-5- Activités biologiques :

Bien que les activités biologiques spécifiques n'aient pas été largement étudiées, il est possible que le trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione puisse avoir des interactions avec des cibles biologiques spécifiques, conduisant à des effets pharmacologiques ou biologiques. Cependant, ces activités devraient être étudiées plus en détail pour en évaluer l'importance et la spécificité.

Ces propriétés peuvent être explorées davantage par des études expérimentales spécifiques et peuvent varier en fonction des conditions et des méthodes utilisées pour caractériser le composé

IV- Le perhydropyran-2,4-dione :

Le perhydropyran-2,4-dione, également connu sous le nom de 2,4-dioxohexahydro-2H-pyrane, est un composé chimique appartenant à la famille des diones cycliques avec une

structure saturée dérivée du pyrane et deux groupes céto spécifiques, ce qui lui confère des propriétés chimiques particulières et des applications potentielles dans divers domaines industriels et scientifiques[3].

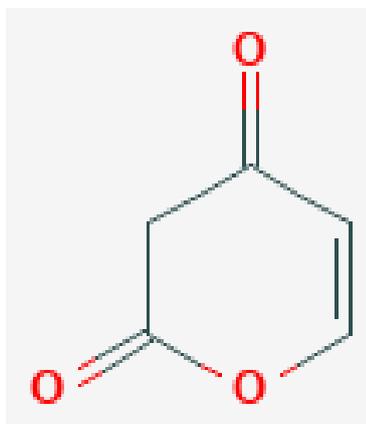


Figure 1.2 : Dérivés de trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione

Le préfixe "perhydro" indique que la structure de base a été complètement hydrogénée. Cela signifie que toutes les doubles liaisons potentielles dans la structure de base ont été saturées par des atomes d'hydrogène. Dans ce contexte, la structure de base est le pyrane, qui est un cycle hétérocyclique à six membres avec un atome d'oxygène et cinq atomes de carbone. La forme saturée du pyrane (après perhydrogénation) est un cycle hexahydro contenant un atome d'oxygène. Le suffixe "dione" indique la présence de deux groupes carbonyle (C=O). Les positions "2,4" spécifient que les groupes carbonyle sont attachés aux deuxième et quatrième positions du cycle pyrane.

IV-1- Propriétés Physico-chimiques

Le perhydropyran-2,4-dione de formule brute $C_5H_6O_3$ et de masse molaire égale à 114.10 g/mol, présente plusieurs propriétés chimiques et physiques intéressantes en raison de sa structure unique.

IV-1-1- Propriétés Physiques

État physique : À température ambiante, il est probablement sous forme solide cristalline en raison de sa petite taille moléculaire et de la présence de groupes fonctionnels polaires.

Solubilité : En raison des groupes carbonyle polaires, le perhydropyran-2,4-dione pourrait être soluble dans des solvants polaires comme l'eau, les alcools (méthanol, éthanol) et d'autres solvants organiques polaires.

IV-1-2- Propriétés Chimiques

1. Réactivité :

- **Réactivité des groupes céto** : Les groupes céto peuvent réagir avec des nucléophiles, tels que des amines, des alcools, et des thiols, pour former divers dérivés.
- **Hydrogénation** : En présence de catalyseurs appropriés, les groupes céto peuvent être réduits à des groupes hydroxyles (alcools).

2. Propriétés acido-basiques

Les groupes céto peuvent former des énols sous certaines conditions (enolisation), ce qui peut influencer les réactions acido-basiques et les mécanismes réactionnels en chimie organique.

IV-1-3- Propriétés Spectroscopiques

1. Spectroscopie infrarouge (IR)

Présence de bandes caractéristiques des groupes carbonyle (C=O) autour de 1700 cm^{-1} .

2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) :

- **^1H RMN** : Les signaux correspondant aux protons des méthylènes (CH_2) et aux protons en α des groupes carbonyle seront observés.
- **^{13}C RMN** : Les signaux des atomes de carbone des groupes carbonyle (autour de 200 ppm) et des carbones du cycle seront présents.

IV-2- Utilisations du perhydropyran-2,4-dione :

Le perhydropyran-2,4-dione est un composé polyvalent avec des applications potentielles dans de nombreux domaines, y compris la synthèse organique, l'industrie pharmaceutique, la chimie des matériaux, l'agrochimie, et la recherche académique. Ses propriétés uniques, notamment la présence de groupes céto réactifs, en font un intermédiaire précieux pour la synthèse de divers produits chimiques et matériaux avancés.

IV-2-1- Synthèse Organique

- **Intermédiaire Réactif** : Le perhydropyran-2,4-dione peut servir d'intermédiaire dans la synthèse de molécules plus complexes. Les groupes céto en positions 2 et 4 permettent diverses transformations chimiques, comme la réduction en alcool ou la formation d'imines avec des amines.

- **Précurseur de Lactones** : Les composés contenant des groupes céto peuvent être cyclisés pour former des lactones, qui sont des motifs structurels présents dans de nombreux produits naturels et médicaments.

IV-2-2- Industrie Pharmaceutique

- **Développement de Médicaments** : Grâce à sa structure unique, le perhydropyran-2,4-dione peut être utilisé comme un élément de base pour la conception de nouvelles molécules pharmaceutiques. Les groupes céto peuvent participer à la liaison avec des récepteurs biologiques ou être modifiés pour améliorer les propriétés pharmacologiques.
- **Synton pour la Chimie Médicinale** : En tant que synthon, il peut être utilisé dans la création de bibliothèques de composés pour le criblage biologique et le développement de nouveaux médicaments.

VI-2-3- Chimie des Matériaux

- **Précurseur de Polymères** : Les groupes fonctionnels réactifs peuvent permettre la polymérisation ou la copolymérisation pour produire des matériaux polymériques avec des propriétés spécifiques, comme une meilleure résistance ou des fonctionnalités particulières.
- **Modification de Surfaces** : Les groupes céto peuvent être utilisés pour greffer des molécules sur des surfaces, permettant ainsi la création de matériaux avec des propriétés de surface contrôlées, comme des surfaces hydrophiles ou hydrophobes.

IV-2-4- Agrochimie

- **Synthèse de Pesticides et Herbicides** : Le perhydropyran-2,4-dione peut être utilisé comme intermédiaire dans la synthèse de produits agrochimiques, tels que des pesticides et des herbicides, en raison de sa réactivité chimique.
- **Régulateurs de Croissance des Plantes** : Les composés cycliques avec des groupes céto peuvent avoir des activités biologiques intéressantes et peuvent être utilisés pour développer de nouveaux régulateurs de croissance des plantes.

IV-2-5- Recherche Académique

- **Études Mécanistiques** : En raison de ses propriétés chimiques distinctes, le perhydropyran-2,4-dione est un sujet d'intérêt pour les études mécanistiques en chimie organique. Il peut être utilisé pour étudier les réactions céto-énoliques, les additions nucléophiles, et d'autres transformations chimiques.
- **Modélisation et Synthèse** : Il peut être utilisé dans des études de modélisation et de synthèse pour explorer de nouvelles réactions et voies synthétiques.

Références:

[1] de Souza, L. C., Imbroisi, D. D. O., De Simone, C. A., Pereira, M. A., & Malta, V. R. (2009). trans-5, 6-Diphenylperhydropyran-2, 4-dione. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 65(2), o250-o250.

[2] <https://chem.libretexts.org/@go/page/473906>

[3] Borisov, D. D., Novikov, R. A., & Tomilov, Y. V. (2024). Three-Component Synthesis of Substituted Perhydropyrans from β -Styrylmalonates, Aldehydes, and AlkoxyaluminumDichlorides. *OrganicLetters*, 26(5), 1022-1027.

Chapitre II : Méthodes chimiques quantique

2-1- Introduction :

L'utilisation d'un modèle implique une représentation simplifiée d'un système ou d'un processus pour une meilleure compréhension. Les chimistes conçoivent, transforment et étudient des objets bien réels qu'ils ne voient pas. Ils doivent donc continuellement chercher à améliorer les représentations mentales qu'ils se font des atomes ou des molécules. Les modèles qui en découlent sont l'œuvre d'une patiente accumulation de faits expérimentaux et d'une rigoureuse confrontation de ces observations qui permettent de donner de la réalité invisible une image de plus en plus riche [1].

La chimie assistée par ordinateur (« Computational Chemistry » en anglais) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique [1]. L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire. Les méthodes de chimie quantique permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques et magnétiques, de même qu'elles conduisent à l'obtention d'indices de réactivité et d'autres caractéristiques encore. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

2-2- Les méthodes de chimie quantique :

La chimie quantique est la détermination des différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique. Les méthodes de chimie quantiques tiennent compte de la structure électronique des systèmes étudiés et reposent sur l'équation de Schrödinger qui est l'équation centrale dans la mécanique quantique.

2.2.1. L'équation de Schrödinger

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde ψ du système. La fonction d'onde d'un système composé de N atomes et n électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante (1):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

où E est l'énergie du système et H est l'opérateur correspondant (l'hamiltonien du système). ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale. Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées.

Pour un système traité comme étant composé de charges ponctuelles (n électrons et N noyaux), sans traitement relativiste, l'hamiltonien pour un système à couches fermées est donné par :

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

énergie cinétique des électrons	énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux	énergie de répulsion électrostatique entre les électrons	énergie cinétique des noyaux	énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux
---------------------------------------	--	--	------------------------------------	---

\hbar est la constante de Planck h divisée par 2π : $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34}$ Js

m_e est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron, M_A est la masse du noyau A, r_{kA} est la distance entre l'électron k et le noyau A, R_{AB} est la distance entre les noyaux de l'atome A et de l'atome B dont les charges nucléaires sont respectivement Z_A et Z_B . ∇_k^2 est le laplacien du k^{ième} électron défini de la manière suivante :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (3)$$

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

Grâce à l'utilisation des unités atomiques, l'hamiltonien se simplifie sous la forme :

$$H = - \sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (4)$$

L'équation de Schrödinger, basée sur ce hamiltonien, est difficilement applicable à des molécules polyatomiques ; on doit donc introduire des approximations telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale pour la résoudre.

2.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux [2].

En d'autres termes, pour une conformation R donnée des noyaux, seule la contribution électronique $\epsilon(R)$ à l'énergie totale E est nécessaire pour connaître les propriétés du système. Cela revient donc à résoudre deux équations du type Schrödinger, l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\psi(r,R) = \psi_R(r) \cdot \Phi(R) \quad (5)$$

Où $\Phi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, $\psi_R(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R des noyaux figés, r et R étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(r, R) \quad (6)$$

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

$$H_e(r, R) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(r, R) \quad (7)$$

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

$$H_e(r, R)\Psi_e(r, R) = \varepsilon(R)\Psi_e(r, R) \quad (8)$$

La fonction d'onde $\psi_e(r)$ est une fonction propre de l'opérateur électronique H_e avec la valeur propre $\varepsilon(R)$, pour des positions R des noyaux figées. En résolvant l'équation (8) pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de R :

$$U(R) = \varepsilon(R) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (9)$$

qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions R des noyaux immobiles.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation (8) :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + U(R) \right] \Phi(R) = E_N \Phi(R) \quad (10)$$

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

$$H_e = -\sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} \quad (11)$$

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

que les deux premiers sont monoélectroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction ψ_e .

2.2.3 L'approximation orbitale :

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

[3], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\psi(1,2,\dots,2n)$ en un produit de $2n$ fonctions mono électroniques, de sorte que :

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \prod_{i=1}^{2n} \Phi_i(i) \quad (12)$$

où l'indice i désigne l'orbitale i

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

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

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

$$\Phi(r, s) = \chi(r)\eta(s) \quad (13)$$

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

Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde polyélectronique Ψ la plus simple s'écrira donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées

$$\Psi = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \cdot \dots \cdot \Phi_{2n}(2n) \quad (14)$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli [4]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin $1/2$), une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin.

En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\Psi(1,2,\dots,k,\dots,2n) = -\Psi(1,k,\dots,2,\dots,2n) \quad (15)$$

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

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales [5] ; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{2n}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \dots & \Phi_{2n}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(x_{2n}) & \Phi_2(x_{2n}) & \dots & \Phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (16)$$

Les variables x_i représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ est le facteur de normalisation ; $2n$ étant le nombre d'électrons.

Il est clair que la forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales Φ_i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant (16) s'annule.

Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel ; ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.

2.2.4 La méthode de Hartree-Fock :

A partir de l'Hamiltonien électronique, équation (11) et de la norme de la fonction d'onde équation (16), on peut trouver l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développés de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree-Fock. Si on se limite à des systèmes à couches fermées ("closed shells"), c'est à dire sans électrons célibataires, le système d'équations de Hartree-Fock va se simplifier sous la forme qui suit, qui ne prend en compte que les orbitales spatiales Φ . La seule fois où nous faisons référence au spin est lors du remplissage des orbitales ou nous plaçons deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité "aufbau").

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i \Phi_i(1) \quad (17)$$

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

$$F_i = h(1) + \sum [j_j(1) - K_j(1)] \quad (18)$$

Dans l'équation (18) le terme $h(1)$ est l'opérateur pour un électron

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (19)$$

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

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1) \Phi_j(2) d\tau_{12} \quad (20)$$

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

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

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

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (22) \quad I_j = \int \Phi_j(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \Phi_j(1) \right] d\tau_{12} \quad (23)$$

Les équations de Hartree-Fock sont donc un jeu d'équations intégral-différentielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitales Φ_i et Φ_j . Ce qui veut dire que pour déterminer $F_i(1)$ dans l'équation (18) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales Φ_j . Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock et l'équation (17) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ auto cohérent (SCF = Self Consistent Field) car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. Ces équations peuvent s'interpréter comme étant des équations de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, et dont les valeurs propres sont les énergies monos électroniques E_i associées aux fonctions propres, les spin-orbitales.

L'équation (17) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques des atomes en utilisant la symétrie sphérique.

2.2.5 L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan :

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

L'approximation LCAO proposée par Mulliken en 1941 [6] consiste à construire un jeu limité d'orbitales (OA) χ_μ qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires φ_i (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [7]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les équations de Hartree-Fock-Roothaan.

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

$$\varphi_i(r) = \sum_{u=1}^m C_{ui} \chi_u \quad (24)$$

Les $C_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base. En toute rigueur le développement devrait être infini. Dans la pratique, il est clairement impossible de construire une base infinie d'orbitales. Par convention les OA sont centrées sur les atomes (d'où leur nom) et le symbole μ correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale χ . Il faut encore remarquer que malgré le terme « d'orbitales atomiques », celles-ci ne sont pas toujours les orbitales auto-cohérentes de l'atome isolé. Par cette méthode, les orbitales φ_i sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule et pour cette raison elles s'appelleront « orbitales moléculaires ». La terminologie généralement admise pour désigner

des orbitales moléculaires (OM) obtenues par l'optimisation des coefficients des fonctions de base atomiques qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) est LCAO-MO. Les orbitales moléculaires doivent, en outre, respecter les conditions de normation et d'orthogonalité mutuelle que l'on écrit :

$$N_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_{u=1}^m \sum_{v=1}^m C_{ui} C_{vj} S_{uv} = \delta_{ij} \quad (25)$$

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

$$S_{uv} = \int \chi_u(1) \cdot \chi_v(1) \cdot dv_1 \quad (26)$$

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

$$\sum_v [F_{uv} - \varepsilon_i \cdot S_{uv}] \cdot C_{vi} = 0 \quad (27)$$

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

$$F_{uv} = H_{uv} + G_{uv} \quad (28)$$

$$H = \int \chi_u(1) \cdot H(1) \cdot \chi_v(1) \cdot dv_1 \quad (29)$$

$$G_{uv} = \sum_{\lambda p} P_{\lambda p} \cdot \left[\iint \chi_u(1) \chi_v(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(2) \chi_p(2) \cdot dv_1 dv_2 - \frac{1}{2} \cdot \iint \chi_u(1) \chi_\lambda(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_v(2) \chi_p(2) \cdot dv_1 dv_2 \right] \quad (30)$$

Et

$$P_{\lambda p} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{occ} C_{\lambda i} \cdot C_{pi} \quad (31)$$

est la matrice de population pour ce système à couches fermées.

Le choix de la base constituée par les orbitales atomiques χ_μ est fondamental, car il joue un rôle important, tant sur la précision des résultats, que sur les temps de calculs nécessaires pour les obtenir, comme il sera vu plus loin dans ce chapitre.

La résolution de ce système d'équations passe par l'annulation d'un déterminant construit sur les m équations à $m+1$ inconnues (les coefficients $C_{\mu i}$ et ε_i relatifs), ce qui conduit à l'équation séculaire du système étudié :

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

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

$$\begin{vmatrix}
 F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m} \\
 F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m} \\
 \dots & \dots & \dots & \dots \\
 F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm}
 \end{vmatrix} = 0 \quad (33)$$

Le système n'est linéaire qu'en apparence car les éléments de matrice $F_{\mu\nu}$ sont quadratiques dans les $C_{\mu i}$. Toutefois, pour pouvoir le résoudre on suppose qu'il est linéaire et on travaille de façon auto-cohérente. On remarque aussi que contrairement aux équations intégral-différentielles de Hartree-Fock, le système d'équations (27) est un système d'équations algébriques. Elles peuvent donc se ramener à l'équation séculaire, écrite dans sa forme générale déterminantale :

$$[F_{uv} - \varepsilon_i \cdot S_{uv}] = 0 \quad (34)$$

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

$$FC = SCE \quad (35)$$

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

$$F^t C^t = C^t E^t \quad (36)$$

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

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mm} \end{bmatrix} \quad (37)$$

- Les lignes représentent les coefficients des orbitales atomiques.
- Les colonnes représentent les coefficients de l'orbitale moléculaires.

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

- Soit en calculant rigoureusement l'ensemble $H_{\mu\nu}$, $S_{\mu\nu}$ et $G_{\mu\nu}$ par des méthodes numériques appropriées on a dans ce cas une méthode dite ab initio.
- Soit en négligeant un certain nombre d'intégrales, et en paramétrant les intégrales restantes en faisant appel à des données expérimentales. De telles méthodes sont dites semi-empiriques.

2.2.6 Les fonctions de base :

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs. Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant. Le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater qui sont des puissances de x, y, z multiplié par $\exp(-\zeta r)$ où ζ est une constante déterminant la taille de l'orbitale.

Le second type de bases est formé de gaussiennes. Ces fonctions sont des puissances de x, y, z multiplié par $\exp(-\alpha r^2)$, α étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction. Bien que les bases de Slater soient moins facilement commodes d'utilisation pour des calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques.

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

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

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

Les orbitales diffuses + et ++ sont d'autres orbitales d'extension des bases, ces orbitales sont caractérisées par des faibles exposants permettent une bonne délocalisation des électrons, on les utilise surtout pour réduire les répulsions électroniques dans les anions.

Contrairement à ces bases, les bases de corrélation de Dunning cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ et cc-pV5Z (double, triple, quadruple, et quintuple-zeta respectivement) incluent des orbitales de polarisation par définition. On peut donc ajouter tant d'orbitales au même atome, par exemple les bases cc-pVDZ et cc-pVTZ ajoutent à l'hydrogène les orbitales 2s, 1p et 3s, 2p, 1d respectivement. Les bases de Dunning permettent aussi d'employer des orbitales diffuses par l'ajout du préfixe AUG- à la base utilisée.

2.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais Density Functional Theory a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF.

Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.

Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.

L'aspect mono déterminante permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

2.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964)[8]. Cette méthode est applicable à tout système avec des particules en interaction qui interagissent dans un potentiel électrique externe. Il est basé sur deux théorèmes :

Théorème 1 :

Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques de tout système. En d'autres termes, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ et donc entre $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_{fond} .

$$E = E[\rho_{\text{fond}}] = F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (38)$$

Avec :

$$F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (39)$$

Où $F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}]$: La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn ; $T[\rho]$: L'énergie cinétique et $V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les caractéristiques de l'état, mais comment connaître la densité électronique de l'état fondamental? C'est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Cohen.

Théorème 2 : Ce théorème montre que lorsqu'une densité électronique quelconque $\rho[\mathbf{r}]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$ donc la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum:

$$E(\rho_{\text{fond}}) = \text{Min}E(\rho) \quad (40)$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai Ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{\text{test}} | H | \Psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E_{\text{fond}} = \langle \Psi_{\text{fond}} | H | \Psi_{\text{fond}} \rangle \quad (41)$$

En résumé : toutes les propriétés du système définies par le potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées par la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\mathbf{r})$ atteint le minimum si et seulement si la densité électronique est l'énergie de l'état fondamental. Cependant, il reste un problème de taille à résoudre. Pour un système à N électrons en interaction, comment réécrire la formule analytique précise de la fonction $F_{H,K}[\rho]$?

2.3.2 Les équations de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kahn et Lu Sham [9] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham (**K.S**) $V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})]$:

$$V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})] = V_{e-n}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] \quad (42)$$

Avec $V_{\text{Hartree}}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree qui définit par :

$$V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (43)$$

et $V_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation

$$V_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (44)$$

Dans cette expression E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{xc}[\rho] = E_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - T_{fond}[\rho] \quad (45)$$

$T_0[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$E \begin{cases} H\Psi_j = E_j\Psi_j \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots d^3r_n |\Psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 \end{cases} \quad (46)$$

Par un problème plus simple :

$$E' \begin{cases} H_{KS}\phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\phi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}\right)\phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\phi_j(\vec{r}) \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (47)$$

Le problème E' est plus simple que le problème E car :

- La résoudre de l'équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) se fait en utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à N_e états ϕ_j .
- L'expression de la densité électronique est donnée en fonction des N_e fonctions d'onde ϕ_j . C'est la troisième équation de Schrödinger.

2.3.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation :

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées.

2.3.3.1 L'approximation locale de la densité :

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est la Local Density Approximation, ou **LDA**. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80[10]. La **LDA** est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [11,12]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 %), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont en jeu.

La plus grande source d'erreur LDA provient de l'énergie d'échange. Bien que calculée en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus importante, mais l'énergie d'échange est souvent sous-estimée et l'énergie associée est souvent surestimée et faible.

2.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

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

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) d\vec{r} \quad (48)$$

Il existe plusieurs types de fonctionnelles non locales : la fonctionnelle proposée par Becke en 1988 (B88) [13], la fonctionnelle d'échange- corrélation de Perdew et Wang [14] et la fonctionnelle de corrélation LYP [15] de Lee, Yang et Parr.

3.3.4 Fonctionnelles hybrides :

Il existe une troisième génération de fonctionnelles qui expriment l'énergie d'échange comme une fraction de l'énergie d'échange exacte (qui peut être obtenue par la méthode Hartree-Fock à condition de remplacer les spin-orbitales HF par les spinorbitales Kohn-Sham), et une fraction d'énergie d'échange DFT, d'où le nom qui leur a été donné de fonctionnelles hybrides. La plus utilisée actuellement est incontestablement la fonctionnelle B3LYP [16], employée dans nos calculs, et définie de la façon suivante :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{exact} + b\Delta E_X^{B88} + E_C^{LSDA} + cE_C^{GGA} \quad (49)$$

Les 3 se rapportent aux trois paramètres empiriques a, b et c et qui sont à ajuster par rapport à des données expérimentales.

References:

- [1] Theoretical Study of the adsorption of methanol on a (110) surface of γ -alumina, *International IUPAC Congress* **1997**.
- [2] Born D., Oppenheimer J.R. *Ann. Phys. Rev.* **1927**, 84, 457.
- [3] Hartree, D. R.; *Proc. Cambridge Philos.*; **1928** ; 24 ; 89 ;
Hartree, D. R.; *Proc. Cambridge Philos.*; **1928** ; 24; 426.
- [4] Pauli W. *Phys. Rev.* **1940**, 58, 719.
- [5] (a) Slater J.C. *Phys. Rev.* **1930**, 48, 35.
(b) Slater J.C. *Adv. Quantum Chem.* **1972**, 6, 1.
- [6] (a) Mulliken R.S. *Phys. Rev.* **1928**, 32, 186.
(b) Mulliken R.S. *Phys. Rev.* **1928**, 32, 761.
(c) Mulliken, R.S. *Phys. Rev.* **1929**, 33, 730.
- [7] Roothaan C.C.J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* (1964), 136, B864.
- [9] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev, A*(1965),1133, 140.
- [10] D. M. Ceperley and B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* (1980). 45, 566.
- [11] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Reviews of Modern Physics*, (1989).61, 689.
- [12] J. Kübler and V. Eyert, *Electronic structure calculations dans: Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics* (K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim, (1992).
- [13]A. D. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour », *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098-3100.
- [14]C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, « Development of the Colle-Savetti correlationenergy formula into a functional of the electron density », *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785-789.
- [15]J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865-3868.
- [16]A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648.

***Chapitre III : Etude structurale, électronique de
la trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione***

3-1- Introduction

Dans le composé trans-5,6-Diphénylperhydropyran-2,4- dione, de formule brute $C_{17}H_{14}O$ (Figure 1.1), le cycle pyrane adopte une conformation bateau et l'angle dièdre entre les plans du cycle aromatique est de 59,1. Dans la structure cristalline, les liaisons hydrogène intermoléculaire C—H.....O et les interactions C—H..... π lient les molécules.

Le trans-5,6-diphényltétradéhydropyran-2,4-dione a démontré une activité antioxydante comparable à celle du contrôle positif, l'antioxydant synthétique BHT (2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol) utilisé comme conservateur alimentaire. La dihydropyran-2,4-diones présente des caractéristiques structurales retrouvées dans de nombreux produits naturels biologiquement actifs possédant des activités pharmacologiques importantes.

La molécule a été synthétisé et le système cristallin ainsi que les paramètres de réseau ont été identifiés par analyse XRD monocristalline [1]. Les données révèlent que le cristal synthétisé appartient au système cristallin Monoclinique avec le groupe d'espace P21/c. Les paramètres de mailles obtenus sont $a = 8.9940 \text{ \AA}$, $b = 8.2310 \text{ \AA}$, $c = 18.9040 \text{ \AA}$ et $\beta = 101.412^\circ$ [1]. Le volume cellulaire est de $V = 1371.79 \text{ \AA}^3$ et la multiplicité est $Z=4$.

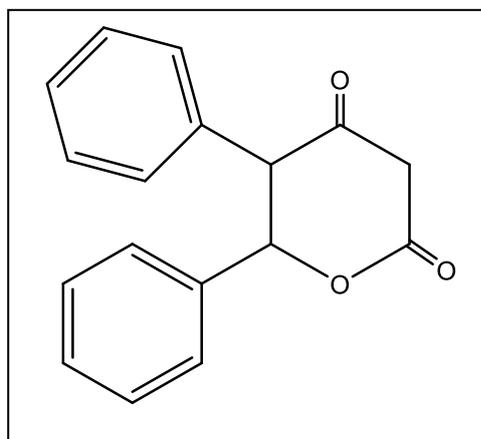


Figure 3.1 : Structure de la molécule trans-5,6-Diphénylperhydropyran-2,4- dione

Afin d'étudier théoriquement la structure, les interactions intramoléculaires et de faire une étude comparative par rapport à celles de l'expérimentale, nous avons effectué une étude structurale et électronique de la molécule trans-5,6-Diphénylperhydropyran-2,4- dione.

3-1 Détail de calcul :

Dans un premier temps nous avons effectué des calculs d'optimisations de géométrie ainsi que des calculs de fréquences de la molécule trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione en phase gazeuse pour s'assurer que les structures optimales obtenues sont des minimums globaux. Ces calculs d'optimisations ont été effectués en utilisant les fonctionnelles B3LYP, BPV86, B3PW91, WB97XD avec les bases 6-31G (d, p) et 6-31+G (d, p). Le choix de ces méthodes réside dans le fait qu'ils prennent en compte la corrélation électronique. Une comparaison entre les paramètres géométriques de la structure optimisée de la molécule trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione déterminée théoriquement et ceux obtenus par diffraction des rayons X a été également effectué. Le calcul du moment dipolaire, les énergies des orbitales frontières HOMO, LUMO et le gap énergétique ainsi que le potentiel électrostatique des géométries optimisées ont été également effectué.

Tous les calculs quantiques ont été effectués à l'aide du programme Gaussian09 [2]. Les modèles moléculaires ont été construits et visualisés en utilisant l'interface graphique Gaussview 5.0.

3-2 Etude des paramètres géométriques :

Les énergies des conformations les plus stables, obtenues par des optimisations libres de géométrie à différents niveaux de calcul de la trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione sont illustrés dans le **Tableau 3.1**.

Tableau 3.1 : Energies de trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione obtenues par les fonctionnelles B3LYP, BVP86, B3PW91, WB97XD avec les bases 6-31G (d, p) et 6-31+G (d, p) :

Méthode		Energie (u.a)
B3LYP	6-31G (d, p)	-881.93
	6-31+G (d, p)	-881.96
BPV86	6-31G (d, p)	-881.97
	6-31+G (d, p)	-882.008
WB97XD	6-31G (d, p)	-881.65
	6-31+G (d, p)	-881.68
B3PW91	6-31G (d, p)	-881.59
	6-31+G (d, p)	-881.62

Les résultats présentés dans ce tableau montrent que l'énergie la plus basse et donc la géométrie la plus stable est obtenu par la fonctionnelle **BPV86** avec la base **6-31+G (d, p)**. La fonctionnelle B3LYP nous a donné des énergies proches par rapport à celles obtenues par la fonctionnelle BPV86. Les énergies de la molécule étudiée obtenues par les niveaux de calcul WB97XD et B3PW91 sont supérieur par rapport à celles obtenues par les niveaux **BPV86** et **B3LYP** et donc les géométries optimisées sont moins stables. On note également que l'ajout des orbitales de diffuseaux différentes fonctionnelles abaisse l'énergie de la molécule.

Les paramètres géométriques des structures optimisées de la molécule déterminée théoriquement à l'aide des fonctionnelles BPV86 et B3LYP avec les bases 6-31G (d, p) et 6-31+G(d,p) ainsi que ceux obtenus par diffraction des rayons X (RX) [1] sont reportés dans les tableaux ci-dessous.

Nous avons réalisé une comparaison entre les différents paramètres géométriques (longueurs de liaisons, les angles de valence et les angles dièdre) obtenus théoriquement et ceux obtenus par RX.

Tableau 3.2: Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveauxBPV86 et B3LYP avec la base 6-31+G (d, p) et la base 6-31G (d, p) et expérimentales (DRX) de la molécule la trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione

	RX	B3LYP/ 6.31G(D.P)	B3LYP/ 6.31+G(D.P)	BPV86/ 6.31G(D.P)	BPV86/ 6.31+G(D.P)
<i>C1–O34</i>	1.19	1.20	1.20	1.21	1.21
<i>C1–O32</i>	1.34	1.36	1.35	1.37	1.37
<i>C1–C2</i>	1.48	1.51	1.51	1.52	1.52
<i>C2–C5</i>	1.50	1.52	1.52	1.52	1.52
<i>C2–H3</i>	0.97	1.08	1.08	1.09	1.09
<i>C2–H4</i>	0.97	1.10	1.10	1.10	1.09
<i>C5–O33</i>	1.20	1.21	1.21	1.22	1.22
<i>C5–C6</i>	1.51	1.53	1.53	1.54	1.54
<i>C6–C8</i>	1.51	1.55	1.55	1.55	1.55
<i>C6–H7</i>	0.98	1.09	1.09	1.10	1.10
<i>C8–O32</i>	1.46	1.45	1.45	1.46	1.46
<i>C8–C21</i>	1.50	1.51	1.51	1.51	1.51
<i>C8–H9</i>	0.98	1.09	1.09	1.10	1.10
<i>C21–C30</i>	1.38	1.39	1.39	1.40	1.40
<i>C30–C28</i>	1.38	1.39	1.39	1.40	1.40
<i>C30–H31</i>	10.93	1.08	1.08	1.09	1.09
<i>C28–C26</i>	1.36	1.39	1.39	1.40	1.40
<i>C21–C22</i>	1.38	1.40	1.40	1.40	1.40

D'après les résultats du **Tableau 3.2**, on observe que les valeurs des longueurs de liaisons obtenues à différents niveaux de calcul sont très similaires. Il y a une bonne concordance entre les résultats théoriques obtenus avec les fonctionnelles BPV86 et B3LYP et les données expérimentales (RX), car les longueurs de liaisons sont très proches.

Tableau 3.3 : Angles de valences (°) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec la base (6-31G (d, p), 6-31+G (d, p)) et expérimentales (DRX) de la molécule la trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione

	RX	B3LYP/ 6.31G(D.P)	B3LYP/ 6.31+G (D.P)	BPV86/ 6.31G(D.P)	BPV86/ 6.31+G (D.P)
<i>O34-C1-O32</i>	119.27	120.07	120.15	119.88	119.94
<i>O34-C1-C2</i>	124.18	124.33	124.11	124.71	124.45
<i>O32-C1-C2</i>	116.55	115.58	115.71	115.39	115.58
<i>C1-C2-C5</i>	115.28	112.95	112.29	112.18	111.69
<i>C1-C2-H3</i>	108.5	109.91	109.93	110.09	110.09
<i>C1-C2-H4</i>	108.5	107.85	107.93	107.82	107.87
<i>C5-C2-H4</i>	108.5	107.15	107.49	107.21	107.48
<i>H3-C2-H4</i>	108.5	107.98	108.17	108.34	108.44
<i>O33-C5-C6</i>	107.5	122.75	122.57	122.81	122.70
<i>C2-C5-C6</i>	121.58	115.23	115.49	114.64	114.97
<i>C10-C6-C8</i>	123.07	113.16	112.82	112.83	112.40
<i>C5-C6-H7</i>	107.2	105.29	105.25	105.54	105.50
<i>O32-C8-C21</i>	106.88	106.87	106.86	106.86	107.97
<i>O32-C8-C6</i>	109.24	109.91	110.04	110.18	110.28
<i>O32-C8-H9</i>	109.1	108.40	107.97	108.39	107.97
<i>C21-C8-H9</i>	109.1	108.92	108.83	109.05	109.00
<i>C6-C8-H9</i>	109.1	109.05	109.41	108.97	109.34
<i>C11-C10-C19</i>	120.25	118.66	118.66	118.71	118.71
<i>C10-C6-C5</i>	113.59	113.59	112.16	113.59	112.05
<i>C10-C6-C8</i>	112.70	112.70	112.82	112.70	112.40
<i>C5-C6-C8</i>	108.47	108.45	110.63	108.45	110.80
<i>C10-C6-H7</i>	107.2	107.28	108.48	107.28	108.47
<i>C8-C6-H7</i>	107.2	107.26	107.04	107.26	107.21
<i>C21-C8-C6</i>	113.39	113.37	113.53	113.37	113.22

<i>C11-C10-C19</i>	118.76	118.76	118.66	118.76	118.71
<i>C11-C10-C6</i>	120.68	120.67	120.50	120.67	120.57
<i>C19-C10-C6</i>	120.54	120.54	120.82	120.54	120.70
<i>C10-C11-H12</i>	119.8	119.81	119.56	119.81	119.46

Concernant les angles de valence, on remarque également que les résultats présentés dans le **Tableau 3.3** montrent qu'il y'a un bon accord entre les résultats obtenus théoriquement avec les fonctionnelles (BPV86 et B3LYP) et les données expérimentales (RX), puisque les valeurs des longueurs de liaisons sont très proches.

Tableau 3.4 : Angles de torsion (°) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec la base (6-31G (d, p), 6-311+G (d, p) et expérimentales (DRX) de la molécule la trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4- dione

	RX	B3LYp/ 6.31G(d.p)	B3LyP/ 6.31+G (d.p)	BPV86/ 6.31G(d.p)	BPV86/ 6.31+G (d.p)
<i>O34-c1-c2-c5</i>	141.49	137.48	137.33	134.77	134.91
<i>O32-c1-c2-c5</i>	-38.59	-41.93	-41.62	-44.16	-43.70
<i>C1-c2-c5-o33</i>	-153.39	-142.84	-139.25	-137.72	-135.52
<i>c1-c2-c5-c6</i>	26.34	36.52	39.50	41.04	42.77
<i>O33-c5-c6-c10</i>	-32.99	-44.04	-49.07	-49.12	-52.64
<i>C2-c5-c6-c10</i>	147.26	136.58	132.17	132.10	129.07
<i>O33-c5-c6-c8</i>	-159.13	-171.41	-176.01	-176.03	-179.07
<i>C2-c5-c6-c8</i>	21.12	9.22	5.23	5.20	2.64
<i>C10-c6-c8-c13</i>	54.54	-178.84	30.86	-176.96	19.64
<i>C5-c6-c8-o32</i>	-59.719	-51.97	-49.60	-50.53	-48.82
<i>C5-c6-c10-c11</i>	126.24	126.85	124.13	124.28	124.46
<i>C8-c6-c10-c11</i>	-109.88	-107.22	-110.11	-109.94	-109.97
<i>C5-c6-c10-c19</i>	-55.57	-54.26	-56.49	-56.47	-56.23
<i>C8-c6-c10-c19</i>	68.28	71.65	69.24	69.29	69.32
<i>C19-c10-c11-c13</i>	0.52	-0.0018	-0.19	0.04	-0.18
<i>C6-c10-c11-c13</i>	178.73	178.90	179.18	179.30	179.13
<i>C10-c11-c13-c15</i>	0.39	-0.14	-0.03	-0.17	-0.03
<i>C11-c13-c15-c17</i>	-0.80	0.16	0.20	0.16	0.19

Pour la majorité des angles de torsion Les valeurs obtenus par les fonctionnelles B3LYP et BPV86 présentées dans le **Tableau 3.5** sont très proches par rapport à celles des rayons X ce qui confirme qu'il y'a un bon accord entre la théorie et l'expérimentale.

Tableau 3.5 : Liaison hydrogène théoriques obtenues par les fonctionnelles BPV86 et B3LYP avec la base 6-31+G(d,p) et expérimentales (Å, °) de la molécule trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4- dione

		C—H(Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
C8—H9....O33	RX	0.98	2.44	3.38	161
	B3LYP	1.0975	3.97	3.68	67.06
	BPV86	1.10681	4.01	3.71	66.04
C24—H25....O34	B3LYP	1.08610	6.60	6.14	60.56
	BPV86	1.09423	6.64	6.18	60.62

L'interaction de liaison hydrogène C-H...O améliore la stabilité moléculaire du composé .Ces résultats montrent qu'il y'a pas un bon accord entre l'étude réalisée par la fonctionnelle B3LYP et BPV86 celle expérimentale. Car les valeurs de la liaison hydrogène et les angles de liaison calculés sont différents par rapport a celles de l'expérience .cette différence est justifiée par le fait que la molécule étudiée théoriquement se trouve a l'état gazeux isolé. Contrairement a l'expériences elle se trouve a l'état cristallin (figure 3.2).

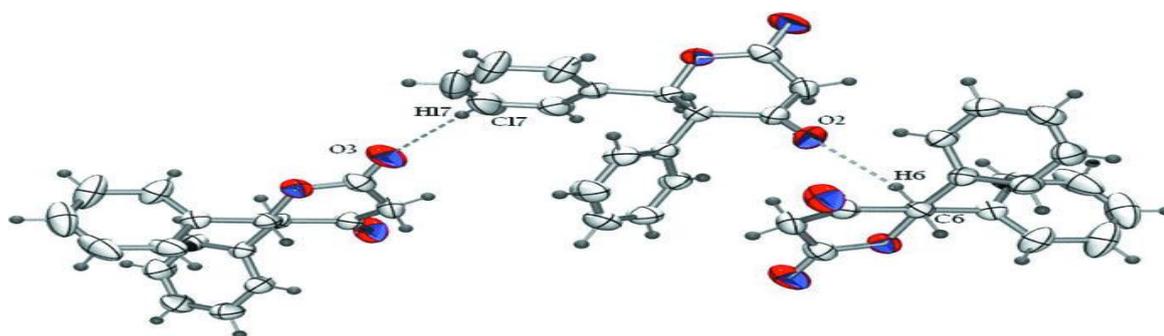


Figure 3.2 : Liaisons hydrogènes de la géométrie optimisées du complex trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4- dione

3.3- Etude des propriétés électroniques :

3-3-1- Analyse des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO :

Les Orbitales moléculaires frontières les plus importantes sont l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO). Elles jouent un rôle crucial dans la détermination de la réactivité chimique, la stabilité de la molécule, le spectre UV-Visible, les réactions chimiques ainsi que les propriétés électriques et optiques [4]. Conventionnellement, l'HOMO représente la capacité de donner un électron tandis que la LUMO représente la capacité d'accepter un électron. Le gap énergétique est défini comme étant l'écart entre ces deux orbitales. Une molécule avec un petit gap entre les orbitales frontières est plus polarisable et est généralement associée à une réactivité chimique élevée, une faible stabilité cinétique et elle est également appelée molécule molle [5].

Nous proposons de déterminer théoriquement les valeurs énergétiques des orbitales frontières (HOMO et LUMO) ainsi que le gap $\Delta E = |E_{LUMO} - E_{HOMO}|$ de la géométrie optimisée de la trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione à l'aide de différents niveaux de calculs (B3LYP, BPV86,) avec les bases 6-31G (d, p) et 6-31+G (d, p). Les énergies des orbitales frontières HOMO et la LUMO ainsi que le gap énergétique obtenu sont illustrées dans le tableau ci-après (tableau 3.6) et la figure 3.3 illustre ces orbitales.

Tableau 3.6 : Energies des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione obtenues par les fonctionnelles B3LYP, BVP86, avec les bases 6-31G(d, p) et 6-31+G(d, p)

Méthode de calcul		E (HOMO)u.a	E (LUMO)u.a	$\Delta E(\text{ev})$
B3LYP	6-31G (d, p)	-0.25	-0.04	5.71
	6-31+G (d, p)	-0.26	-0.06	5.44
BPV86	6-31G (d, p)	-0.21	-0.08	3.54
	6-31+G (d, p)	-0.23	-0.09	3.81

Selon les résultats présentés dans le Tableau 3.6, on remarque que les énergies les plus basses de l'orbitale HOMO sont obtenues par la fonctionnelle B3LYP. Cependant les énergies les plus basses des orbitales LUMO sont obtenues par la fonctionnelle BPV86. La plus grande valeur du gap énergétique de l'ordre de 5.71eV est obtenue par le niveau de calcul B3LYP/6-31G (d, p). On remarque également que les énergies de l'HOMO sont négatives, ce qui

indique que le composé étudié est stable. Contrairement à la méthode BPV86 qui donne les plus faibles valeurs du gap énergétique.

La faible valeur du gap énergétique obtenue permettra un écoulement facile des électrons. Par conséquent, ce gap facilite ainsi le transfert de charge intramoléculaire qui se produit dans la molécule à travers le trajet π -conjugué. Cette absorption électronique correspond à la transition de l'état fondamental au premier état excité et c'est une excitation électronique de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée vers l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée

Comme on peut le voir sur la **Figure 3.3**, l'orbitale HOMO est principalement localisée sur tous les atomes de la molécule étudié. Tandis que l'orbitale LUMO est fortement délocalisée sur le groupement hydroxyran-2,4-dione.

La phase positive est représentée en rouge tandis que la phase négative est représentée en verte.

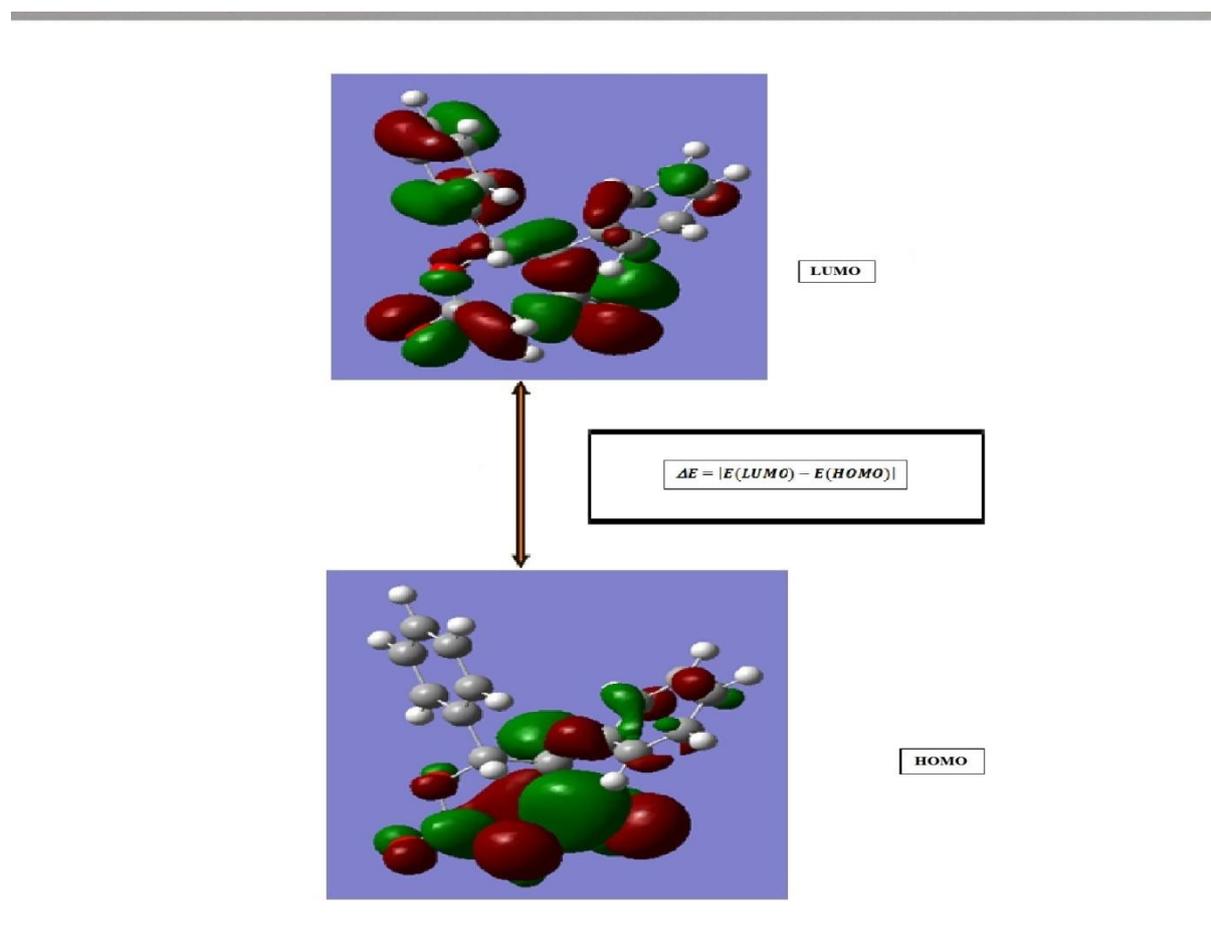


Figure 3.3 :Représentation des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule trans-5,6-Diphénylperhydropyran-2,4-dione

3.3.2 Moment dipolaire :

La notion de moment dipolaire en physique et en chimie repose sur l'existence de dipôles électrostatiques. Il s'agit d'une répartition hétéroclite de charges électriques telles que le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Le dipôle le plus simple est donc un couple de deux charges de signe opposé séparées par une distance non nulle. Un moment dipolaire est un vecteur noté généralement P ou D. Il intervient pour décrire l'origine du rayonnement de ces systèmes ainsi que les forces de Van der Waals [6].

Après avoir optimisé la molécule, trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione nous avons effectué des calculs du moment dipolaire de cette molécule dans la phase gazeuse. Le Tableau 3.7 regroupe les différents résultats obtenus en utilisant les fonctionnelles B3LYP et BVP86 avec les deux base 6-31G (d, p) et 6-31+G (d, p).

Tableau 3.7 : Moments dipolaires (Debye) obtenues par les fonctionnelles B3LYP et BVP86, avec les bases 6-31+G (d, p) et 6-31G (d, p) de la molécule trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione

Méthode		Moment dipolaire (Debye)
B3LYP	6-31G (d, p)	4.55
	6-31+G (d, p)	5.05
BPV86	6-31G (d, p)	4.55
	6-31+G (d, p)	5.04

A partir des résultats regroupés dans le **Tableau 3.7** on constate que la molécule, trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione possède un faible moment dipolaire. Les valeurs du moment dipolaire obtenu par les différents niveaux de calculs sont très proches.

On remarque également que la valeur maximale du moment dipolaire qui est de l'ordre de 5.0576 Debye a été obtenue par la méthode B3LYP/6-31+G (d, p). On constate également que l'ajout des orbitales de diffuse augmente la valeur du moment dipolaire.

3.3.3 Potentiel électrostatique :

Le potentiel électrostatique, qui est une propriété intrinsèque de chaque point du volume moléculaire, est dû au champ électrique créé par les noyaux et les électrons. Il est défini par le produit d'une charge positive (énergie d'un proton) avec le champ électrique, il s'agit d'une propriété physique qui peut être déterminée expérimentalement par des méthodes de diffraction et calculée théoriquement par des méthodes numériques [8].

En outre, le potentiel électrostatique est un concept très utile dans la compréhension des sites pour l'attaque électrophile et nucléophile ainsi que les interactions de liaison hydrogène [9].

Pour visualiser la distribution de charge dans une molécule on cartographie le potentiel électrostatique sous la forme d'un tracé de contour à deux dimensions ou de la distribution du potentiel électrostatique de surface (ESP) ou du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) à trois dimensions.

Le MEP est très essentiel et plus utilisés, son importance consiste dans le fait qu'il présente simultanément la taille moléculaire, la forme et aussi les régions de potentiel électrostatique positif, négatif et neutre en termes de graduation de couleurs.

Généralement, les différentes valeurs du potentiel électrostatique sont représentées par des couleurs différentes dans un intervalle donné. Le rouge représente les régions les plus négatives correspond à une attraction du proton par la densité des électrons dans la molécule, le vert et le jaune représentent les régions les moins électrostatiques (les régions neutres) et le bleu indique les régions les plus positives (potentiel électrostatique positif correspond à la répulsion du proton par les noyaux atomiques dans les régions du potentiel zéro).

Le graphique (3D) du contour MEP de la molécule, trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione Optimisée obtenus au niveau de calcul B3LYP/6-311+G (d, p) sont illustrés dans la Figure3.4.

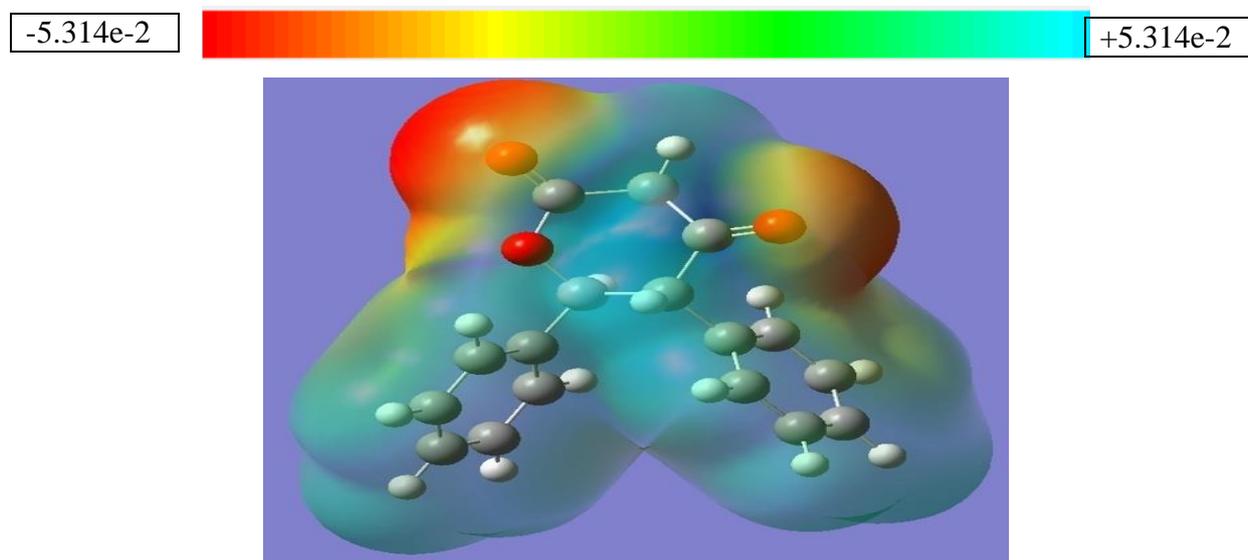


Figure 3.5 : Potentiel électrostatique moléculaire tridimensionnel (MESP) de la molécule trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione obtenu avec le niveau B3LYP/6-31G(d,p)

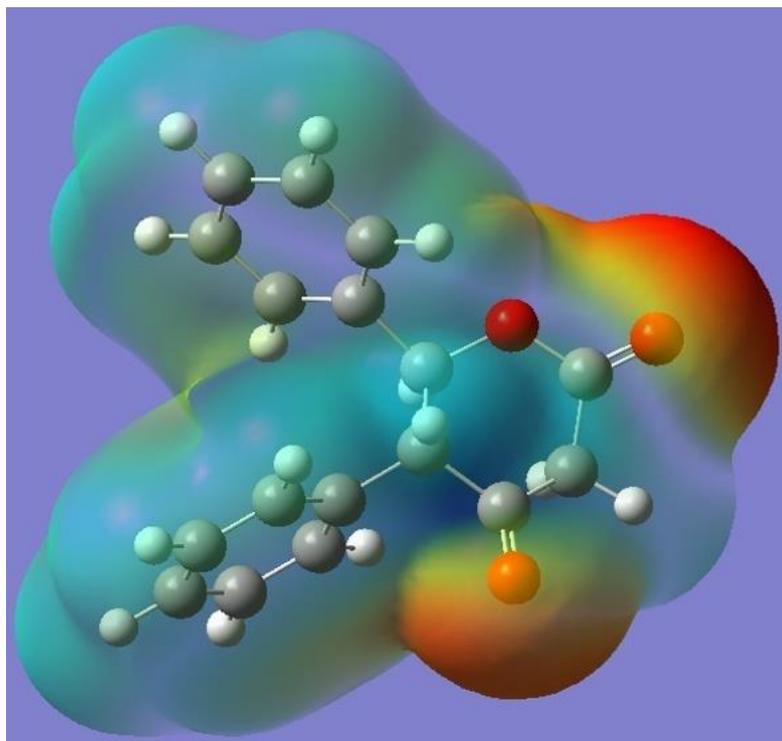


Figure 3. 6 :Potentiel électrostatique moléculaire tridimensionnel (MESP) de la molécule trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione obtenu avec le niveau BPV86/6-31G(d,p)

D'après les **Figures 3.5** et **3.6** on remarque que la molécule possède trois sites d'interaction, le rouge est apparu dans les régions les plus électronégatives (maxima de densité électronique), ces régions sont donc des sites électrophiles correspond aux atomes d'oxygènes des groupements hydroxyran-2,4-dione.

Le bleu représente les régions moléculaires polarisés positivement sont localisées sur tous atomes de carbone et d'hydrogène des groupement phenyles. Elles sont caractérisées par les valeurs les plus élevées de potentiel électrostatique ou la densité électronique est minoritaire, elles sont donc des sites nucléophiles. Les autres atomes indiquent la région neutre est schématisées en vert .

Références:

- [1] de Souza, L. C., Imbroisi, D. D. O., De Simone, C. A., Pereira, M. A., & Malta, V. R. (2009). trans-5, 6-Diphenylperhydropyran-2, 4-dione. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 65(2), o250-o250.
- [2] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010. Gaussian 09, Revision B.01.
- [3] Jamróz, M. H., (2004), Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4, program, Warsaw.
- [4] Fleming, I. (1977). *Frontier orbitals and organic chemical reactions*. Wiley.
- [5] Pearson, R. G. (2005). Chemical hardness and density functional theory. *Journal of Chemical Sciences*, 117(5), 369-377.
- [7] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-moment-dipolaire-9262/>
- [8] <https://core.ac.uk/download/pdf/20638311.pdf>
- [9] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865

Conclusion générale

Conclusion générale :

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif l'étude théorique de la molécule trans-5,6-Diphenylperhydropyran-2,4-dione et la détermination des paramètres structurales, des propriétés électroniques ainsi que l'analyse du potentiel électrostatique.

Dans un premier temps nous avons effectué des optimisations de géométries ainsi que des calculs de fréquences avec différents niveaux de calcul. Nous avons trouvé quelles paramètres structural de la géométrie optimale des molécules étudiées obtenus théoriquement par les fonctionnelle BPV86 et B3LYP et les bases 6-31G (d,p) 6-31+G (d,p) sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement.

En outre nous avons faire des calculs des énergies des orbitales frontières (HOMO et LUMO), le gap énergétique et le moment dipolaire. Nous avons trouvé que la molécule étudiée présente des petites valeurs du gap énergétique et des petites valeurs du moment dipolaire. L'analyse du potentiel électrostatique de la molécule étudié montre que les atomes d'oxygènes des groupements hydroxyran-2,4-dione. Présentent les régions les plus électrostatiques avec les plus petites valeurs du potentiel électrostatique.

En perspective, il est envisageable de déterminer le spectre infrarouge (IR) théorique et les différentes assignations des fréquences de vibrations des molécules étudiés.