

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université LARBI BEN M'HIDI. OUM EL
BOUAGHI



FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET
SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



THÈSE

En vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat en Sciences

Option : Chimie physique

Thème :

**ETUDE MÉCANISTIQUE DE LA POLYMÉRISATION PAR VOIE
RADICALE**

Présentée par :

Mme. Benderdoukh- née Zekri Salima

Soutenue le 30 /10 / 2017

Devant le jury composé de:

Président :	Zouchoune Bachir	Professeur	Université d'Oum El Bouaghi
Rapporteur :	Ouddai Nadia	Professeur	Université de Batna
Examinatrice :	Benbellat Noura	MCA	Université de Batna
Examinatrice :	Lekehel Salima	MCA	Université d'Oum El Bouaghi
Examinatrice :	Latelli Nadjia	Professeur	Université de M'sila

Année Universitaire: 2017/2018



*“Contrary to what is sometimes supposed,
the theoretical chemist is not a mathematician,
thinking mathematically, but a chemist,
thinking chemically.”*

C. A. Coulson,

Préface à la 1ère édition de Valence, 1951

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie des matériaux et des vivants: Activité et Réactivité (LCMVAR), à la faculté des sciences de la matière, à l'université de Batna1, dirigé par le professeur Belloum Mohamed. Je le remercie de m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier vivement Madame N. Ouddai-Ounissi pour la possibilité qu'elle m'ait donnée de faire cette thèse. Elle m'a poussé et aidé à valoriser mon travail. Son savoir, sa gentillesse, sa disponibilité et son flegme normand, ont été pour moi source de sérénité et de bonne humeur. Je lui en suis très reconnaissante pour la confiance qu'elle m'a accordée.

Madame N. Benbellat ; maitre de conférence à l'université de Batna1 ; et Mademoiselle S. Lakehel ; maitre de conférence à l'université de Oum El-Bouaghi ainsi que Mademoiselle N. Laatelli ; maitre de conférence à l'université de M'sila ; m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse, je les en remercie pour l'intérêt qu'elles ont porté à mon travail et pour avoir accepté de le juger.

Monsieur B. Zouchoune; professeur à l'université de Oum El-Bouaghi ; a bien voulu présider le jury de ce travail. Qu'il me soit permis de lui adresser de très sincères remerciements.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Mademoiselle Marouani Hafida; enseignante à l'université de M'sila; pour le temps qu'elle m'a consacré dans les débuts de ce travail.

Je remercie chaleureusement Ali, mon mari, pour son soutien, sa compréhension et sa patience durant toutes ces années.

Enfin, merci à tous ceux qui m'ont encouragé à achever ce travail. Leur soutien et leur confiance en moi m'ont permis d'atteindre mon but.

Sommaire

Remerciements	
Sommaire.....	1
Liste des Tableaux.....	4
Liste des Figures.....	6
Liste des abréviations.....	8
Introduction générale	10
 <i>Chapitre 1 : Etude bibliographique</i> 	
Partie A : La Polymérisation Radicalaire Contrôlée	
A.1.Principe.....	14
A.2. La Polymérisation Radicalaire Contrôlée par RAFT.....	16
A.2.1 Généralités	16
A.2.2. Les agents RAFT.....	18
A.2.3. Les réactions d'addition- fragmentation.....	19
A.2.4. Addition et fragmentation des composés thiocarbonyles.....	20
A.2.5. Addition d'un radical alkyl sur une fonction thiocarbonyle.....	21
A.3. Molécules étudiées.....	21
 Partie B : Bases de la Chimie Quantique	
B.1. Introduction.....	23
B.2. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	23
B.2.1. Origines de la DFT.	24
B.2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	25
a. Premier théorème de Hohenber-Kohn.....	25
b. Second théorème de Hohenberg-Kohn.....	25
c. Méthode de Kohn et Sham (1965).....	26
B.2.3 Les approximations	27
1) Approximation de la densité locale (Local Density Approximation - LDA).....	27
2) Approximation de la densité locale de spin LSDA	27
3) Approximation des Gradients Généralisée (GGA)	28
Terme d'échange	28

4) Terme de corrélation.....	29
B.2.4. Au-delà de la GGA : les Fonctionnelles hybrides.....	29
❖ <i>La fonctionnelle hybride B3LYP</i>	29
B.3. Approches théoriques de la réactivité chimique.....	30
B.3.I. La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO).....	31
B.3.I.1. <i>Principe de la théorie FMO</i>	31
B.3.I.2. <i>Approximations de la théorie FMO</i>	32
B.3.II. La théorie de l'état de transition (TST).....	32
B.3.II.1. <i>Principe de la théorie</i>	32
B.3.II.2. <i>Postulat de Hammond</i>	35
B.3.III. Les concepts chimiques et les indices de réactivité dérivant de la DFT.....	38
B.3.III.1. <i>Le potentiel chimique et l'électronégativité</i>	38
B.3.III.2. <i>La dureté chimique et la mollesse globale</i>	38
B.3.III.3. <i>Nucléophilie / Electrophilie</i>	39
Références	41

Chapitre II :

Structure et Réactivité

I- Généralités.....	48
II- Molécules modélisées.....	49
III. Détails des calculs.....	50
III.1. Analyse vibrationnelle.....	51
III.2. Calculs des paramètres géométriques.....	52
IV- Etude de l'addition des composés thiocarbonyles.....	56
IV.1. Utilisation des orbitales frontières	56
IV-2- Réactivité des monomères.....	64
IV-2-1- Affinité électronique (A) et potentiel d'ionisation (I)	64
IV-2-2- Les descripteurs de la réactivité.....	65
IV-3- Addition du radical méthyle.....	67
IV-4- Radicaux adduits et densité de spin.....	69
V- Conclusion.....	71
Références	72

<i>Chapitre III :</i>	<i>Mécanismes Réactionnels</i>
I-Introduction.....	74
a) Polymérisation par ouverture de cycle (ROP).....	75
b) Polymérisation par fragmentation.....	76
II-Etude thermodynamique des étapes d'addition et de fragmentation par Modélisation.....	77
II-1- La réaction d'addition.....	77
➤ Localisation de l'état de transition.....	78
II-2- la réaction de fragmentation.....	81
III- Cinétique des deux réactions	86
IV- Conclusion.....	89
Références	90
<i>Chapitre IV :</i>	<i>Analyse TDDFT</i>
I- Introduction.....	92
II. Différents types de transitions électroniques.....	93
III- Effets des auxochromes.....	95
IV- Calculs TDDFT	96
IV-I- Description globale.....	96
IV-2- Comparaison des spectres des thionocarbonates.....	100
IV-3- Comparaison des spectres des thionoesters à cycle fermé.....	106
IV-4- Comparaison des spectres des thionoesters à cycle ouvert.....	109
V- Conclusion.....	114
Références	115
Conclusion et Perspectives	117
Publications scientifiques	119
Résumé	127

Liste des Tableaux

Titres	Page
Chapitre II : Structure et réactivité	
Tableau II-1 : Longueurs de liaisons ($d(\text{Å})$) et charges atomiques de Mulliken (C.A.M) de M4 et CAF3, calculés au niveau DFT/B3LYP/ 6-31G(d).....	53
Tableau II-2: Longueurs de liaisons ($d(\text{Å})$) et charges atomiques de Mulliken (C.A.M) de M7, M8 et CAF4, calculés au niveau DFT/B3LYP/ 6-31G(d).....	54
Tableau II-3: Longueurs de liaisons ($d(\text{Å})$) et charges atomiques de Mulliken (C.A.M) de M1, M2 et CAF1, calculés au niveau DFT/B3LYP/ 6-31G(d).....	55
Tableau II-4: Longueurs de liaisons ($d(\text{Å})$) et charges atomiques de Mulliken (C.A.M) de M5 et M6, calculés au niveau DFT/B3LYP/ 6-31G(d).....	56
Tableau II-5 : Energies des orbitales moléculaires frontières en (eV) des agents RAFT et du radical méthyle, écarts énergétiques par rapport aux orbitales du radical méthyle:($\Delta E1= \text{HOMO}_{\text{Mx}} - \beta \text{SOMO}_{\text{Me}}$) et ($\Delta E2= \alpha \text{SOMO}_{\text{Me}} - \text{LUMO}_{\text{Mx}}$) et l'énergie totale(E_{tot}) au niveau DFT/ B3LYP/ 6-31G*.....	59
Tableau II-6 : Energies des orbitales moléculaires frontières en (eV) des agents RAFT et du radical cyanométhyle, écarts énergétiques par rapport aux orbitales du radical cyanométhyle: ($\Delta E1= \text{HOMO}_{\text{Mx}} - \beta \text{SOMO}_{\text{CNMe}}$) et ($\Delta E2= \alpha \text{SOMO}_{\text{CNMe}} - \text{LUMO}_{\text{Mx}}$) et l'énergie totale (E_{tot}) au niveau B3LYP/ 6-31G*.....	60
Tableau II-7 : Energies des orbitales moléculaires frontières en (eV) des agents RAFT et du radical styryle, écarts énergétiques par rapport aux orbitales du radical styryle : ($\Delta E1= \text{HOMO}_{\text{Mx}} - \beta \text{SOMO}_{\text{St}}$) et ($\Delta E2= \alpha \text{SOMO}_{\text{St}} - \text{LUMO}_{\text{Mx}}$) et l'énergie totale (E_{tot}) au niveau B3LYP/ 6-31G*.....	61
Tableau II-8 : Energies des orbitales frontières et énergie totale (B3LYP) des radicaux adduits ..modélisés (eV).....	62
Tableau II-9: Potentiel d'ionisation (IP), affinité électronique (AE), potentiel électronique chimique (μ), dureté chimique (η) et l'électrophilicité globale (ω) (en eV).....	65
Tableau II-10: Fraction d'électron transféré (ΔN°) et différence d'électrophilicité ($\Delta\omega$).....	67
Tableau II-11 : longueurs de liaisons (Å) durant l'addition du radical méthyle.....	68
Tableau II-12 : Densité de spin et longueurs de liaison(Å) durant la fragmentation.....	70
Chapitre III : Mécanismes Réactionnels	
Tableau III-1 : Paramètres thermodynamiques de la réaction d'addition.....	78
Tableau III-2. Barrières (ΔE^{\ddagger} , kJ mol ⁻¹), enthalpies d'activation (ΔH^{\ddagger} , kJ mol ⁻¹) et énergies de Gibbs (ΔG^{\ddagger} , kJ mol ⁻¹) à 298.15K du calcul de l'état intermédiaire de la réaction d'addition	80
Tableau III-3. Paramètres thermodynamiques (barrières (ΔE^{\ddagger} , kJ mol ⁻¹), enthalpies d'activation (ΔH^{\ddagger} , kJ mol ⁻¹) et énergies de Gibbs (ΔG^{\ddagger} , kJ mol ⁻¹) à 298.15K de la réaction de fragmentation (\ddagger non convergence).....	82
Tableau III-4. Coefficients de vitesse des réactions d'addition (k_{add}), et de fragmentation (k_{frag}) à 298.15K.....	87

Chapitre IV : Analyse TDDFT

Tableau IV-1 – Effets des chromophores sur l'absorption.....	94
Tableau IV-2: niveaux d'énergies et représentation de la HOMO et la LUMO de M4 et CAF3.....	98
Tableau IV-3: niveaux d'énergies et représentation de la HOMO et la LUMO de M1, M2 , CAF1 et CAF2	98
Tableau IV-4: niveaux d'énergies et représentation de la HOMO et la LUMO de M7, M8 et CAF4.....	99

Liste des figures et des schémas

Titres	Page
Chapitre I : Etude bibliographique	
- Schéma.1 : Mécanisme de la polymérisation RAFT	17
-Figure-1 : Profils d'énergie potentielle.....	37
Chapitre II : Structure et réactivité	
- schéma-1 : mécanisme de la polymérisation radicalaire par addition-fragmentation(RAFT).....	48
- Figure-1. Représentation Schématique des monomères et des CAF.....	49
- Figure-2. Spectres infrarouges des différents composés étudiés.....	51
- Schéma-2: Interactions des orbitales moléculaires frontières dans la réaction d'addition des radicaux (R1, R2 et R3) sur les agents RAFT.....	57
-Figure-2: les radicaux adduits des molécules étudiées.....	63
Chapitre III : Mécanismes réactionnels	
- Figure-1 : Mécanisme de la réaction d'addition-Ring Opening Polymerization.....	75
- Figure-2 : Mécanisme de la réaction d'addition – Fragmentation.....	76
- Figure-3 : Géométries optimisées de l'état intermédiaire de la réaction d'addition.....	79
- Figure-4 : Chemin réactionnel par voie photochimique ou voie thermique.....	81
- Figure-5: Structures Optimisées (A°) des états de transition de la réaction de fragmentation.....	83
- Figure-6: Structures Optimisées des produits finaux du mécanisme réactionnel.....	84
Chapitre IV : Analyse TDDFT	
- Figure-1. Représentation Schématique des CAFs	97
- Figure-2 : Spectres d'absorption calculés de M4 et CAF3.....	101
- Figure-3: Orbitales frontières responsables des transitions importantes dans CAF3.....	102
- Figure-4: Orbitales frontières responsables des transitions importantes dans M4.....	103
- Figure-5 : Spectres d'absorption calculés des radicaux adduits R1M4 et R1CAF3.....	104
- Figure-6. Orbitales frontières responsables des transitions dans R1CAF3 et R1M4.....	105
- Figure-7: Orbitales frontières responsables des transitions dans CAF1, CAF2, M1 et M2.....	107
- Figure-8 : Spectres d'absorption calculés de CAF1, CAF2, M1 et M2.....	108
- Figure-9 : Spectre de la molécule M7 et les transitions responsables des pics d'absorption.....	110

- Figure-10 : Spectre de la molécule M8 et les transitions responsables des pics d'absorption.....	111
- Figure-11 : Spectre de la molécule CAF4 et les transitions responsables des pics d'absorption.....	112
- Figure-12 : Comparaison des spectres d'absorption de CAF4, M7 et M8.....	113

Liste des abréviations

PRC	Polymérisation Radicalaire Contrôlée
SFRP	Stable Free Radical Polymerization
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
ATRP	Atom transfer radical polymerization
RAFT	Reversible Addition Fragmentation chain Transfer
MADIX	Macromolecular Design by Interchange of Xanthates
ATAF	Agent de Transfert par Addition- Fragmentation
MAF	Monomère d'Addition-Fragmentation
HSAB	Hard and Soft Acids and Basis
DFT	Density Functional Theory
HF	Hartree Fock
MP2	Moller Plesset order 2
MP3	Moller-Plesset order 3
CISD	Configuration Interaction(Single and Doubles)
CCSD	Coupled Cluster(Single and Doubles)
QCISD	Quadratic Configuration Interaction(Single and Doubles)
MP4	Moller-Plesset order 4
CCSD(T)	Coupled Cluster(Single, Doubles and Triples)
QSICD(T)	Quadratic Configuration Interaction(Single, Doubles and Triples)
MP5	Moller-Plesset order 5
CISDT	Configuration Interaction(Single, Doubles and Triples)
MP6	Moller-Plesset order 6
MP7	Moller-Plesset order 7
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
KS	Kohn- Sham
GGA	Generalized Gradient Approximation
B88	Becke 1988
LYP	Lee-Yang-Parr
BLYP	Becke- Lee-Yang-Parr
PBE	Perdew, Burke et Ernzenhorf
B3LYP	Becke 3-parameters Lee-Yang-Parr

FMO	Frontier Molecular Orbitals
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
OF	Orbitales Frontières
TST	Transition State Theory
TDDFT	Time Dependant Density Functionnal Theory
ICT	Intramolecular Charge Transfer

Introduction Générale

Introduction Générale

La polymérisation par voie radicalaire est un procédé de préparation industriel, pratique et relativement peu coûteux, de polymères dont généralement le squelette macromoléculaire contient exclusivement des atomes de carbone ^[1].

Ceci n'est pas le cas des polymères préparés par polycondensation : d'autres atomes que le carbone (« hétéroatomes ») sont introduits dans le squelette macromoléculaire en conséquence de la réaction de polycondensation elle-même, sous la forme de groupements fonctionnels dont la présence même permet de nommer le polymère formé : polyester, polyamide, etc.

Cette différence de structure entre polyvinyliques et polycondensats peut se traduire par des différences de propriétés physicochimiques ; mais une conséquence plus « pratique » est la différence de comportement vis à vis de la dégradation chimique. En effet, la liaison carbone-carbone est, de ce point de vue, d'une si grande stabilité, que les polymères polyvinyliques présentent une grande inertie à la dégradation, voire à la biodégradation. Ceci n'est pas le cas des polycondensats qui sont susceptibles de subir des réactions de coupures ioniques^[2], par exemple une hydrolyse basique.

Conférer un tel caractère de dégradabilité aux polyvinyliques se révèle d'un grand intérêt pratique si l'on pense aux problèmes d'environnement. Certes, la possibilité de couper les macromolécules en « morceaux » plus petits ne constitue pas en soi un pas suffisant pour conférer au polymère un vrai caractère biorésorbable (ou bioassimilable). Mais, il est connu que la dégradation des polymères par l'environnement est d'autant plus facile que leur masse molaire est petite.

Nos travaux de recherche s'inscrivent dans les thématiques de recherche du laboratoire LCMVAR et font partie d'un projet de recherche PNR dont l'intitulé est : « Etude mécanistique des matériaux polymères biodégradables », du laboratoire de chimie des matériaux et des vivants : Activité et réactivité ; département de chimie de la faculté des sciences de la matière à l'université de Batna 1 ; dirigé par Mme. Ouddai Ounissi Nadia professeur de chimie et dont l'équipe de recherche était composé de :

- Laatelli Nadja-maitre de conférence (professeur) A ; département de chimie ; faculté des sciences à l'université de M'sila.
- Lakehel Salima- maitre de conférence A ; département des sciences de la matière à l'université d'Oum el-bouaghi.

- Hannachi Douniazed ; département de chimie ; faculté des sciences à l'université de Sétif.

Cette thèse présente une étude consacrée principalement à l'obtention de nouveaux modèles de quelques molécules polymères en vue de faciliter les calculs théoriques et aussi pour faciliter leur dégradation environnementale ; tout cela en utilisant le logiciel GAUSSIAN09 ^[3] aux différents calculs.

Dans une première partie, nous avons donné un petit rappel sur les méthodes de calcul utilisées ainsi que les caractéristiques essentielles concernant la polymérisation radicalaire. Après un bref rappel historique sur sa découverte, nous avons détaillé les molécules auxquelles nous nous sommes intéressées ainsi que leur nomenclature, puis nous avons décrit leurs propriétés ainsi que leurs domaines d'application.

Dans une seconde partie nous avons décrit nos travaux de recherche, à savoir le logiciel utilisé, l'optimisation des structures des molécules avec différentes bases de calcul et la comparaison des structures ainsi que leur réactivité en utilisant les descripteurs de la réactivité.

Dans une troisième partie, nous avons présenté les mécanismes réactionnels par détermination de l'énergie d'activation associée à la rupture de la liaison du cycle donnant un biradical: calcul de "linear transits" forçant l'allongement de la liaison fragile, et optimisation de l'état de transition correspondant au maximum d'énergie du transite linéaire.

Une quatrième partie, a complété notre travail par une analyse des spectres optiques obtenus en méthode TDDFT, permettant d'évaluer les conditions de photopolymérisation, et d'autre part, appréhender les conditions de copolymérisation.

Enfin nous avons clôturé par une conclusion générale montrant les principaux résultats obtenus et leur apport significatif sur ce vaste domaine de recherche.

Références

- [1] M. Arotçarena, PhD thesis, Lyon, France (2000).
- [2] Carlsson D. J., Wiles D. M., Encyclopedia of Polymer Science and Engineer, John Wiley , New York, **4**, 630 (1985)
- [3] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., GAUSSIAN 09, Revision B.04, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2009.

Etude Bibliographique

PARTIE A: LA POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE

A.1. Principe

A l'instar de tout processus en chaîne ^[1], une polymérisation radicalaire conventionnelle implique les étapes d'amorçage et de propagation. La croissance des chaînes est interrompue (la durée de vie des macroradicaux est en effet de 10^{-1} à 10 secondes) au cours des réactions de terminaison qui interviennent par recombinaison et/ou par dismutation et ce, de manière irréversible, avec des constantes de vitesse très élevées ($k_t \approx 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Une chaîne peut également être stoppée dans sa croissance par une réaction de transfert, dont le produit est un nouveau radical, capable lui-même d'amorcer une nouvelle chaîne. Ce transfert peut se produire sur une espèce volontairement introduite dans le milieu réactionnel (agent de transfert) ou sur l'une des espèces déjà présentes (amorceur, solvant, monomère, polymère).

Dès le début des années quatre vingt, Otsu ^[2,3] a proposé un nouveau mécanisme de polymérisation mettant en jeu des espèces qualifiées d'iniferters, qui sont des composés capables d'amorcer la polymérisation (initiation), de donner lieu à des réactions de transfert (transfer) et de terminaison (termination). ^[4,5] Ce sont les débuts du développement de la Polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC) ^[6]. Depuis, de nouvelles techniques sont apparues et ont permis une avancée majeure dans le domaine.

La polymérisation radicalaire contrôlée s'appuie sur un équilibre entre espèces dormantes et espèces actives propageantes. Cet équilibre permet souvent de réduire la concentration instantanée en radicaux propageants et ainsi, de façon cinétique, de diminuer la probabilité de l'occurrence des réactions de terminaison irréversible.

Les méthodes de polymérisation par voie radicalaire contrôlée visent à rendre négligeables les réactions de transfert et de terminaison qui affectent la croissance des chaînes dans les polymérisations radicalaires classiques. Ceci est obtenu grâce à l'instauration d'un équilibre dynamique entre quelques radicaux actifs aptes à se propager et des espèces dormantes temporairement inactives, qui ne peuvent ni se propager ni participer à des réactions de transfert ou de propagation. La suppression des mécanismes de transfert et de terminaison entraîne une croissance uniforme des chaînes, semblable à celle qui se rencontre dans les polymérisations vivantes. Alors que dans une polymérisation radicalaire classique, la

croissance d'une chaîne est initiée ; se propage et se termine en quelques secondes ; en polymérisation radicalaire contrôlée la croissance d'une chaîne peut prendre plusieurs heures. Les polymères obtenus se caractérisent par une distribution en masse étroite et une architecture bien définie. Plusieurs méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) se sont réellement imposées au cours de la dernière décennie. Toutes sont fondées sur l'équilibre dynamique entre espèces dormantes et radicaux en croissance ^[7] :

1. la méthode SFRP/NMP : “ Stable free Radical Polymerization or Nitroxide Mediated Polymérisation ” ; est fondée sur l'aptitude des radicaux stables du type nitroxy ou triazolinyne à piéger les radicaux carbonés de façon réversible. Elle permet aujourd'hui de maîtriser la polymérisation radicalaire des monomères styréniques, acryliques (acrylate d'alkyle et acide acrylique), diènes et des monomères de type acrylamide (DMA,...).
2. la méthode ATRP : “ Atom Transfer Radical Polymerization ” : fait appel à l'utilisation des complexes organométalliques pour créer et désactiver les radicaux, suivant le principe de la réaction de Kharasch ^[8]. Matyjaszewski ^[9] a proposé les termes « Atom Transfer Radical Polymerization » (ATRP) pour décrire ces systèmes. Les travaux correspondants ont abouti au contrôle de la polymérisation radicalaire de la plupart des monomères vinyliques à l'exception notable de l'acétate de vinyle, des diènes, de l'acide acrylique et de certains monomères azotés.
3. La dernière méthode est plus récente et constitue le cœur de cette étude bibliographique. Son principe repose sur l'utilisation des composés porteurs de groupement thiocarbonylthio (S=C-S) comme agent de contrôle de la polymérisation. Suivant la nature chimique de l'agent de contrôle, deux terminologies ont été proposées : RAFT pour « Reversible Addition Fragmentation chain Transfer » et MADIX pour « Macromolecular Design by Interchange of Xanthates », respectivement, par les chercheurs du CSIRO en Australie et ceux de Rhodia en France.

A.2. La Polymérisation Radicalaire Contrôlée par RAFT

A.2.1 Généralités

La polymérisation radicalaire utilisant le processus RAFT est basée sur un équilibre entre les espèces actives et dormantes générées par le processus réversible d'addition-fragmentation^[10], dans lequel l'agent de transfert est un composé thiocarbonyle avec la structure générique de $S = C(Z)S-R$, souvent : des dithioesters^[11-14], des xanthates^[15], des dithiocarbamates ou trithiocarbonates^[16]. La double liaison réactive $C=S$ et la liaison simple et faible $S-R$ sont toutes les deux les clés de la structure des agents de transfert RAFT basés sur les composés thiocarbonyles. Ainsi, l'efficacité de l'agent RAFT, à conférer des propriétés vivantes, est attribuée à sa constante de transfert, qui assure le taux d'échange entre l'espèce dormante et les chaînes vivantes.

La sélection des groupes Z et R dans l'agent de transfert est décisive pour la performance de la polymérisation ; alors, dans l'ordre d'obtenir une constante de transfert élevée, le groupe Z doit activer (ou à la rigueur ne pas désactiver) la double liaison $C=S$ pour l'addition du radical initial^[17-19].

Actuellement, il est possible de contrôler la polydispersité et le poids moléculaire sous certaines conditions de la réaction, qui dépendra de la nature des groupes Z et R et du monomère utilisé dans le système. R est un groupe homolytique vivant qui a la capacité de ré-initier efficacement la polymérisation et de générer le transfert entre les chaînes. Z est un groupe qui modifie la réactivité des composés thiocarbonyles et leurs radicaux adduits^[17].

Dans la polymérisation contrôlée (PRC) ; l'efficacité de l'équilibre entre les espèces actives et celles dormantes gère le processus réversible de l'addition-fragmentation. L'étape de l'addition est principalement reliée au groupe Z qui ; en même temps ; est régi par la réactivité de la double liaison $C = S$ obligatoire. D'autre part, le groupe R est fortement affecté par le processus de la fragmentation.

La méthode RAFT^[20, 21, 22] a vécu ses premiers jours sous les traits de la polymérisation d'oligoesters méthacryliques insaturés synthétisés par transfert de chaîne catalytique (CCT)^[23]. La réaction de transfert passe par un radical intermédiaire produit par l'addition

d'une chaîne insaturée sur un radical en croissance. La probabilité de fragmentation de chaque côté du radical intermédiaire est en théorie la même mais l'effet pénultième peut jouer un rôle. Ici aussi, le rapport des constantes de vitesse d'addition et de propagation n'est pas favorable au transfert, c'est pourquoi on peut avoir recours à un procédé semi-continu pour diminuer la concentration instantanée en monomère, favoriser le transfert et ainsi obtenir des indices de polymolécularité plus faibles.

La RAFT fait appel à des agents de transfert communément appelés agents RAFT et possédant un groupe thiocarbonylthio. Après une étape d'amorçage conventionnel, les radicaux en croissance réagissent rapidement avec l'agent RAFT par addition sur la double liaison C=S. Un radical intermédiaire est formé et subit ensuite une β -scission qui libère soit les réactifs initiaux soit un nouveau radical amorceur et une chaîne dormante (**Schéma.1**).

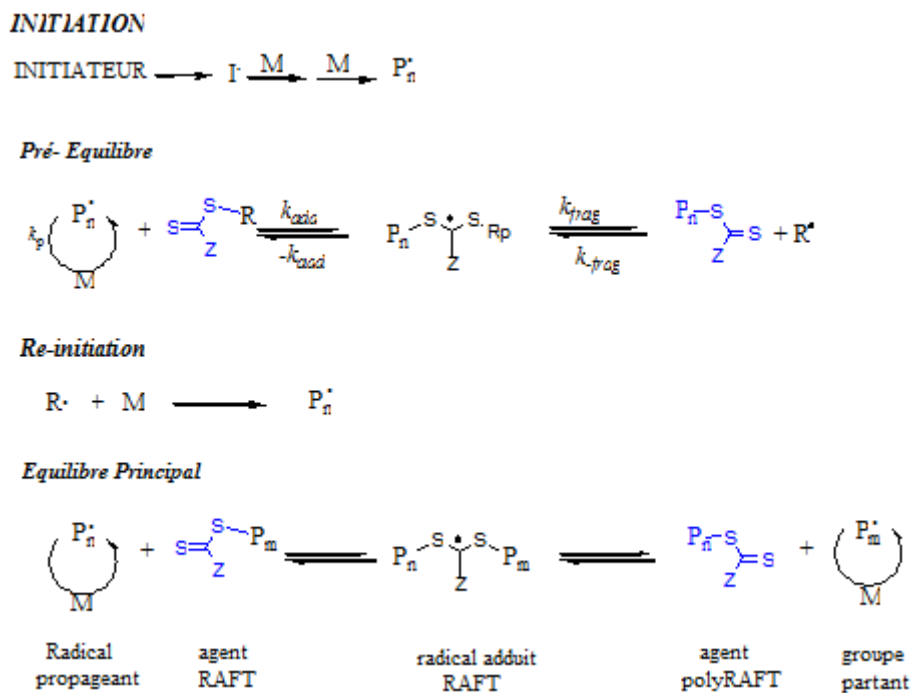


Schéma.1. Mécanisme de la polymérisation RAFT

A.2.2. Les agents RAFT

Il existe plusieurs types d'agents RAFT de structure R-S-C (=S)-Z que l'on peut regrouper sous quatre différentes familles selon la nature du groupement Z (R' étant un groupement de type alkyle):

- ✓ Z = -R' : dithioesters (-Ph : dithiobenzoates)
- ✓ Z = -SR' : trithiocarbonates
- ✓ Z = -OR' : dithiocarbonates (xanthates)
- ✓ Z = -N(R')₂ : dithiocarbamates

Tout le succès d'une polymérisation RAFT réside dans le choix judicieux d'un agent adapté au monomère considéré. Les caractéristiques des groupements Z et R sont cruciales.

Le groupement Z, par effet électronique, joue un rôle d'activation sur la réactivité de la liaison thiocarbonyle mais également sur la stabilisation du radical intermédiaire^[24].

Le groupement R doit être un bon groupe partant par coupure homolytique par rapport au radical P[•] attaquant. De plus, il doit être capable d'amorcer rapidement la polymérisation du monomère considéré^[25]. Moad et Rizzardo, les pères de la RAFT, ainsi que Favier et Charreyre ont ainsi établi une classification pour le choix des groupements Z et R adaptés au monomère à polymériser et aux conditions de réaction^[20,26]. Pour chaque type de monomère, il existe donc un agent (ou un type d'agent) RAFT optimal. Par exemple, pour des monomères encombrés stériquement comme le méthacrylate de méthyle (MMA), l'utilisation d'un agent RAFT très réactif (liaison C=S très électrophile) comme un dithiobenzoate permet une addition rapide et surtout une stabilisation minimale du radical intermédiaire.

Pour des monomères dont le radical propageant est faiblement stabilisé comme l'acétate de vinyle, on choisira des agents RAFT avec des groupements Z peu activateurs comme un dithiocarbamate ou un xanthate pour éviter une inhibition totale de la polymérisation. Contrairement à des idées reçues, le choix d'un groupement R de structure analogue à celle du monomère n'est pas garant d'un bon contrôle notamment car l'effet pénultième peut être important, surtout quand R[•] est un radical tertiaire, a priori en raison de facteurs stériques défavorables.

L'avantage majeur de la RAFT réside donc dans la gamme presque illimitée de monomères "contrôlables" parmi ceux polymérisables par voie radicalaire. Par exemple, la plupart des

polymères radicalaires hydrosolubles ont pu être produits par RAFT ^[27-36] notamment grâce à des agents RAFT hydrophiles pour la polymérisation en solution aqueuse ^[37-42]. De plus, les conditions expérimentales mises en place sont très peu différentes d'un procédé conventionnel. Les inconvénients de ce procédé se situent au niveau de la difficulté d'obtention des agents RAFT, de la présence dans le produit final de groupes thiocarbonyl thio qui induisent une coloration des polymères et présentent une certaine toxicité, ainsi que leur sensibilité à l'aminolyse et l'hydrolyse en milieu aqueux basique ^[43]. C'est pourquoi, certains auteurs se sont intéressés à développer des techniques d'élimination de cette fonction.^[44] Les phénomènes de retard parfois rencontrés compliquent également un certain nombre de procédés comme la polymérisation en milieux dispersés.

A.2.3. Les réactions d'addition-fragmentation

Les processus d'addition-fragmentation ont d'abord été étudiés en chimie organique avant d'être mis en œuvre en polymérisation radicalaire. Une réaction d'addition-fragmentation peut intervenir chaque fois qu'un radical (micro- ou macromoléculaire) réagit avec une molécule comportant à la fois un site d'addition (i.e. une double liaison C=C dans la plupart des cas) et une liaison dont la disposition par rapport à un centre radicalaire rendra la coupure homolytique facile. Suite à l'étape d'addition du radical sur l'insaturation, le radical adduit subit une fragmentation de cette liaison fragile (e.g. par β -scission ou par substitution homolytique intramoléculaire) créant ainsi un nouveau radical qui entre à son tour dans le cycle de polymérisation. Un tel processus peut entraîner la formation d'un groupe fonctionnel à l'extrémité d'une chaîne polymère (le radical étant sur une autre molécule, ou dans le squelette du polymère (qui porte encore le radical. Le premier cas nécessite la présence d'un agent de transfert par addition-fragmentation (**ATAF**), tandis que le second se produit grâce à l'utilisation d'un monomère d'addition-fragmentation (**MAF**) ^[45].

Dans le cas de l'**ATAF**, le processus est globalement identique à une réaction de transfert de chaîne classique alors qu'un **MAF** fait intervenir une liaison fragile localisée dans une structure cyclique. Ainsi, le radical formé à la suite de la fragmentation demeure attaché sur la même chaîne de polymère et se retrouve à une extrémité (Les deux sortes de macroradicaux, avant et après l'ouverture de cycle, sont isomères). La propagation radicalaire entraîne une extension de la chaîne avec insertion d'un fragment hétérogène dans l'enchaînement vinylique. La réaction peut être considérée globalement comme une étape de propagation classique dans une réaction de copolymérisation.

La structure des MAF peut varier selon le type de fragmentation mise en jeu et la localisation du cycle, chose que nous n'allons pas détailler et le lecteur peut se diriger à la référence [45] pour plus de détails.

A.2.4. Addition et fragmentation des composés thiocarbonyles

La fonction thiocarbonyle (C=S) correspond au recouvrement latéral des orbitales 3p de l'atome de soufre et 2p de l'atome de carbone. Ce recouvrement est moins fort que pour une fonction carbonyle (C=O) et entraîne des différences de réactivité entre ces deux fonctions; en effet, la fonction thiocarbonyle est plus réactive et moins stable que son homologue oxygénée. L'atome de soufre présente un caractère plus " mou " et une plus faible électronégativité que l'atome d'oxygène (théorie HSAB). Par conséquent, la liaison thiocarbonyle est fortement polarisable et peut subir l'addition des radicaux alkyles, opération difficile avec la fonction carbonyle. Cette propriété est couramment utilisée en chimie organique radicalaire depuis une quinzaine d'années ainsi qu'en photochimie [46].

Dans le procédé RAFT (Reversible Addition Fragmentation Transfert Agent), Rizzardo et *al.* montrent qu'un dithioester ; se comportant comme un agent de transfert ; permet la polymérisation radicalaire " vivante " de monomères vinyliques classiques. Dans la polymérisation radicalaire, rares sont les études faisant intervenir un autre type d'insaturation qu'une double liaison carbone-carbone [47]. Pourtant, la fonction thiocarbonyle est un site d'addition envisageable comme l'illustre son utilisation dans le procédé RAFT [48] ou dans le cas des esters thiohydroxamiques [49]. D'autre part, les polythioesters que l'on pourrait obtenir avec de tels monomères présenteraient des propriétés physiques très intéressantes [50].

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

A.2.5. Addition d'un radical alkyl sur une fonction thiocarbonyle

Le radical thioalkyle ($R'-S-C^{\circ}R_1R_2$) formé par addition d'un radical alkyle sur la fonction thiocarbonyle évolue différemment en fonction des substituants R_1 et R_2 (dimérisation, recombinaison, fragmentation, etc.). Par exemple, certaines thiocétones telles que la thiobenzophénone ou la thioacétophénone^[51] sont utilisées comme pièges à radicaux^[52]. Si de nombreuses revues sont consacrées aux réactions radicalaires des fonctions thiocarbonyles^[53-57], rares sont les cas de polymérisation de ces molécules^[58]. Le thioformaldéhyde polymérise spontanément et rapidement. Les fluorothiocarbonyles présentent un comportement unique parmi les thiocarbonyles puisqu'ils homopolymérisent en entraînant la formation d'un squelette C-S et copolymérisent avec des monomères vinyliques tandis que les thioacétones homopolymérisent uniquement. La possibilité de propagation directe des composés thiocarbonyles est donc limitée uniquement à certaines molécules.

Toutefois, les applications des molécules thiocarbonyles de la chimie organique radicalaire sont intéressantes et semblent faire intervenir des mécanismes de fragmentation dépendant du type de fonction utilisée^[45].

A.3. Molécules étudiées :

Comme mentionné précédemment, nous nous sommes intéressés dans notre travail à quelques molécules thiocarbonyles telles que :

- Des thionoesters à cycle fermé ((C=S)-O)
- Des thionoesters à cycle ouvert ((C=S)-O)
- Des thionocarbonates (O-(C=S)-O): se sont des molécules synthétisées à partir de diol.
- Des alcènes

La fonction thiocarbonyle, de formule générale $R_1-(C=S)-R_2$, est fortement polarisable et présente une plus faible polarité par rapport à son homologue oxygéné $-C=O-$; du fait du caractère mou de l'atome de soufre ainsi que sa plus faible électronégativité par rapport à l'atome d'oxygène (théorie HSAB). Une addition radicalaire peut alors se produire sur cette fonction ; et cette propriété est couramment utilisée en chimie organique radicalaire ainsi qu'en photochimie depuis une quinzaine d'années^[59].

Toutefois, le comportement d'addition fragmentation de certaines familles thiocarbonyles est bien connu en chimie organique dans des réactions comme celles de Barton-McCombie^[60]. Néanmoins, la chimie organique utilise couramment les radicaux stannyle qui présentent une affinité importante avec la fonction thiocarbonyle. En polymérisation, le radical attaquant est imposé par la nature des monomères utilisés et il s'agit donc généralement d'un radical centré sur un atome de carbone, pour lequel un problème de réactivité vis à vis de la liaison C=S peut se poser. A priori, on peut cependant espérer obtenir des polymères du type des polythioesters ou des copolymères avec des monomères vinyliques conventionnels.

Une étude bibliographique montre que les MAF sont tous des monomères vinyliques. En effet, l'addition d'un radical sur un alcène est le mécanisme le plus couramment utilisé pour synthétiser des polymères par polymérisation radicalaire. Il semble donc normal qu'une partie des MAF que nous étudions soit vinylique.

PARTIE B. BASES DE LA CHIMIE QUANTIQUE

B.1. Introduction

Les calculs théoriques peuvent apporter des précisions aux résultats expérimentaux pour sonder des propriétés difficiles à mesurer et procurer de nouveaux liens nécessaires à la compréhension des dispositifs organiques ou inorganiques. Cependant l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, l'amélioration des algorithmes, et la mise au point d'approches originales dans les méthodes de résolution numérique des équations de la mécanique quantique permettent désormais le calcul de diverses propriétés électroniques des systèmes moléculaires, permettant ainsi dans une certaine mesure la prédiction de leur réactivité, l'exploitation des surfaces d'énergie potentielle avec une très grande précision, la détermination de la géométrie des réactifs, des produits, ou bien encore des états de transition, ainsi que la comparaison de leurs énergies relatives, et également le calcul de diverses grandeurs thermodynamiques et des constantes de vitesse de réaction.

L'addition et la fragmentation ; étudiées dans les chapitres qui suivent ; sont les deux étapes conduisant à l'incorporation et l'ouverture du cycle pour les molécules que nous étudions. La modélisation est utilisée pour approfondir la compréhension de ces deux étapes et aussi pour vérifier qu'elle est capable de décrire le processus de fragmentation observé.

B.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Toute utilisation de la chimie quantique repose sur l'équation fondamentale posée par E. Schrödinger ^[61]. Cette équation est cependant trop compliquée à résoudre pour des systèmes comportant plus de deux électrons, d'où l'utilisation de méthodes approchées: semi-empiriques et ab initio; utilisant toutes des approximations. Les calculs ab initio proviennent soit des méthodes de Hartree Fock (et post Hartree Fock) soit de celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces deux approches diffèrent dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Contrairement aux méthodes de type Hartree-Fock pour lesquelles l'énergie d'un système est déterminée à partir de sa fonction d'onde, la DFT, intéressante pour résoudre l'équation de Schrödinger ^[62,63], propose de s'appuyer uniquement sur la densité électronique. Elle est basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn, qui stipule que n'importe quel observable du système, y compris l'énergie totale, peut être exprimé en tant que fonctionnelle de la densité de l'état fondamental grâce à un principe de minimisation de l'énergie ^[64]. La difficulté à la base de la DFT consiste à trouver cette fonctionnelle.

Au cours de ce travail, tous les systèmes moléculaires étudiés ont été modélisés en faisant appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité. C'est en effet une méthode de chimie quantique qui jouit d'une très grande popularité. Elle est très proche de la méthode Hartree-Fock dans le sens où il s'agit également d'une méthode mono déterminante. Néanmoins, elle s'en écarte au sens où elle propose un bien meilleur traitement de la corrélation électronique.

De plus, par rapport aux méthodes post-Hartree-Fock, elle présente l'avantage d'être moins coûteuse en ressources informatiques, comme on peut le voir dans le tableau ci-dessous qui résume l'influence du nombre d'électrons du système moléculaire étudié sur le temps nécessaire pour calculer son énergie et sa structure électroniques.

Comportement de diverses méthodes de chimie quantique en fonction du nombre de fonctions de bases N utilisées.

<i>Facteur d'échelle</i>	<i>Méthode</i>
N^3	<i>DFT</i>
N^4	<i>HF</i>
N^5	<i>MP2</i>
N^6	<i>MP3, CISD, CCSD, QCISD</i>
N^7	<i>MP4, CCSD(T), QSICD(T)</i>
N^8	<i>MP5, CISDT, CCSDT</i>
N^9	<i>MP6</i>
N^{10}	<i>MP7, CISDTQ, CCSDTQ</i>

B.2.1. Origines de la DFT

Historiquement, on peut considérer que la théorie de la fonctionnelle de la densité prend sa source dans le modèle de l'atome élaboré par Thomas et Fermi dans les années 1920^[65-68] et complété dans les années 1930 par Dirac^[69], dans lequel le nuage électronique d'un atome est modélisé par un gaz uniforme d'électrons indépendants. Ces types de modèles ont donc été éclipsés par les succès rencontrés par la suite par les méthodes basées sur la fonction d'onde.

Pourtant, de manière formelle, lorsque la taille du système augmente, une méthode ayant pour objet central la densité électronique plutôt que la fonction d'onde possède un atout considérable, le nombre de ses variables augmentant moins rapidement que celui de la fonction d'onde. Il a fallu attendre la DFT pour finalement obtenir le succès escompté. Cette théorie (la DFT) a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 ^[70] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

B.2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

a. Premier théorème de Hohenberg-Kohn –

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn ^[71] (1964), qui se démontre aisément par l'absurde, affirme que : « à une densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ donnée correspond un potentiel externe V_{ext} unique ». Pour un état donné, une densité électronique est associée à un potentiel externe unique. Ainsi, Wilson observa que ^[72] :

- (i) on obtient le nombre d'électrons en intégrant la densité électronique
- (ii) la position d'un noyau est définie par une zone dépourvue de densité électronique
- (iii) la taille de cette zone permet de remonter à la charge du noyau.

Or le nombre d'électrons N du système moléculaire est lui aussi complètement déterminé par la densité électronique ρ_0 de l'état fondamental selon :

$$\int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (1)$$

Il en résulte qu'à partir de la connaissance de la densité électronique, il est possible d'obtenir les propriétés électroniques d'un système quelconque ; puisque la densité électronique de l'état fondamental joue le même rôle que la fonction d'onde électronique dans les méthodes basées sur la fonction d'onde. En particulier l'énergie électronique à l'état fondamental doit pouvoir s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique. Ce sont les fondements modernes de la DFT.

b. Second théorème de Hohenberg-Kohn

Le second théorème de Hohenberg-Kohn (1964) indique qu'il est possible d'obtenir la densité électronique d'un système moléculaire à l'état fondamental en s'appuyant sur le principe variationnel. Ce théorème a ainsi été posé : « Il existe une fonctionnelle universelle exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique, valide pour tout potentiel externe.

Pour chaque potentiel externe particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité qui lui est associée correspond à la densité exacte de l'état fondamental. »^[73].

c. Méthode de Kohn et Sham (1965)

En restant dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie est divisée en trois composantes qui sont l'énergie cinétique des électrons, l'interaction noyaux-électrons et la répulsion électron-électron. Cependant, la détermination de l'énergie cinétique dans un formalisme libre de toutes considérations orbitales n'a conduit qu'à des résultats insatisfaisants. Kohn et Sham ont proposé de réintroduire les orbitales pour parvenir à une meilleure description de l'énergie cinétique^[74]. Dans ce formalisme, la fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité se décompose de la manière suivante :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2)$$

avec $T[\rho(\mathbf{r})]$ l'énergie cinétique des électrons qui n'interagissent pas. $V[\rho(\mathbf{r})]$ est composé de l'énergie potentielle d'interaction électron-noyau et du potentiel de répulsion entre les noyaux. $J[\rho(\mathbf{r})]$ est la répulsion électronique qui englobe l'interaction coulombienne de la densité électronique. On l'exprime par :

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3)$$

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange corrélation. Ce terme prend en compte l'énergie cinétique des électrons interagissant, l'énergie d'échange et la corrélation dynamique du mouvement des électrons. Ces éléments sont les piliers de la DFT qui jusqu'à ce point est une théorie exacte.

Toutefois, nous ne sommes pas en mesure de connaître la forme exacte de la fonctionnelle d'échange-corrélation et c'est ce qui introduit une approximation dans la DFT.

Aujourd'hui, les développements de la DFT reposent notamment autour de la recherche de fonctionnelles d'échange-corrélation^[75] qui vont améliorer les résultats. On distingue quatre grandes familles de fonctionnelles.

B.2.3. Les approximations

1) Approximation de la densité locale (Local Density Approximation - LDA)

Cette approximation consiste à considérer que localement, la densité électronique peut être traitée comme un gaz homogène d'électrons. Hohenberg et Kohn ont montré que si r varie extrêmement lentement avec la position, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho_s]$ peut s'écrire comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (4)$$

ε_{xc} : étant l'énergie d'échange-corrélation par électron. Cette quantité est exprimée comme la somme des deux contributions :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (5)$$

Avec :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (6)$$

Donc :

$$E_x^{LDA} = \int \rho \varepsilon_x dr = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho(r)]^{4/3} dr \quad (7)$$

Le terme de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ est exprimé par la formule de Vosko, Wilk, et Nusair (VWN)^[76]. La méthode LDA modélise les molécules par un nuage d'électrons uniforme et surestime logiquement la délocalisation électronique. Son utilisation se justifie pour deux cas limites : lorsque la densité électronique varie lentement ou lorsque la densité est très élevée. Néanmoins, ses performances restent limitées : par exemple, les résultats d'un test effectué récemment par Augyan et al. (Test effectué sur 56 molécules diatomiques) montrent que la LDA évalue les enthalpies libres de formation avec une déviation moyenne à l'expérience de 32 kcal mol⁻¹^[77].

2) Approximation de la densité locale de spin (LSDA)

Pour les molécules à couches ouvertes et les géométries des molécules près de leur état de dissociation, l'approximation LSDA donne des résultats meilleurs que l'approximation LDA. Dans LDA, les électrons ayant des spins opposés ont les mêmes orbitales KS spatiales.

En revanche, LSDA distingue entre les orbitales des électrons de spins opposés ($\theta_{i\alpha}^{KS}$ pour les électrons de spin α et $\theta_{i\beta}^{KS}$ pour les e^- de spin β). Par conséquent, on aura :

$$E_{xc} = E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (8)$$

C'est l'équivalent de la méthode UHF (Unrestricted Hartree-Fock) pour les chaînes ouvertes.

3) Approximation des Gradients Généralisée (GGA)

Les approximations LDA et LSDA sont basées sur le modèle du gaz électronique uniforme dans lequel la densité électronique ρ varie très lentement avec la position. La correction de cette approximation, plus au moins grossière, nécessite l'inclusion des gradients des densités des spins ρ^α et ρ^β . L'énergie d'échange-corrélation, dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized gradient approximation), s'écrit alors:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad (9)$$

ou f est une fonction des densités de spin et de leurs gradients.

E_{xc}^{GGA} est divisé en deux contributions : échange^[78] et corrélation^[79].

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (10)$$

4) Terme d'échange :

En 1988, Becke^[80] a utilisé le terme d'échange pour apporter une correction de l'approximation LSDA :

$$E_x^{B88} = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1+6b\chi_\sigma \sinh^{-1}\chi_\sigma} dr \quad (11)$$

Avec

$$\chi_\sigma = |\nabla\rho^\sigma|/(\rho^\sigma)^{4/3} \quad (12)$$

$$\sinh^{-1}x = \ln[x + (x^2 + 1)^{1/2}] \quad (13)$$

Et

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] dr \quad (14)$$

5) Terme de corrélation:

La fonctionnelle de l'énergie de corrélation $E_c[\rho]$, corrigé à l'aide de l'approximation GGA, est exprimée à l'aide de la formule de Lee-Yang-Parr^[81] :

$$E_c^{GGA} = E_c^{LYP} \quad (15)$$

Remarque :

Il est fort intéressant de noter que n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une méthode peut être combinée avec n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une autre méthode. Par exemple, la notation BLYP/6-31G* indique qu'il s'agit d'un calcul DFT avec la fonctionnelle d'échange de Becke 1988 et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr, avec les orbitales de Kohn et Sham (KS) développées sur base gaussienne de type 6-31G*.

B.2.4. Au-delà de la GGA : les Fonctionnelles hybrides.

Les fonctionnelles basées sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) introduisent un gradient de la densité, c'est-à-dire l'analyse des fluctuations de la densité locale. On distingue parmi ces fonctionnelles celles de type semi-empiriques comme BLYP ajustées de sorte à reproduire certains résultats expérimentaux et celles purement théoriques comme PBE^[82].

Les fonctionnelles hybrides sont aujourd'hui largement utilisées par la communauté des chimistes et en particulier la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP^[83, 84].

❖ *La fonctionnelle hybride B3LYP :*

La fonctionnelle utilisée dans la majorité de cette thèse est la fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-parameters Lee-Yang-Parr),^[85] c'est une fonctionnelle semi-empirique dont les paramètres sont tirés d'une fonctionnelle semblable, la B3PW91^[86]. Ces paramètres ont été fixés sur les propriétés d'un ensemble de diverses molécules. Il est important de noter que malgré sa popularité actuelle dans le domaine, la B3LYP est désuète.

Cependant, aucune fonctionnelle plus récente a remplacé objectivement la B3LYP. Comme il est discuté au cours de cette thèse, la B3LYP détient un bon pouvoir prédictif lorsqu'elle analyse les orbitales frontières des molécules et des polymères.

Ces orbitales frontières sont majoritairement situées sur la chaîne principale qui définit les propriétés électroniques, à l'inverse des chaînes secondaires qui dictent les propriétés morphologiques.

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr) consiste à une hybridation (mélange) de plusieurs fonctionnelles de différentes méthodes comme le montre l'expression suivante :

$$E_x^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{exact} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (16)$$

Tel que ;

E_x^{exact} est donnée par l'équation :

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) \right\rangle \quad (17)$$

Les valeurs des 3 paramètres d'ajustement sont ^[87] :

$$a_0 = 0.20, \quad a_x = 0.72, \quad a_c = 0.81$$

B.3. Approches théoriques de la réactivité chimique

Actuellement, la chimie quantique offre la possibilité d'étudier la réactivité chimique ^[88-89] à l'aide de plusieurs théories, souvent basées sur :

- Le calcul des charges atomiques
- Le calcul des énergies et des structures des états de transition
- Le calcul des propriétés thermochimiques des réactions
- La prédiction des chemins réactionnels.
- etc.

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

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

Dans ce chapitre, nous allons présenter les théories les plus utilisées dans l'étude de la réactivité chimique, telle que:

B.3.I. La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO).

B.3.I. 1. Principe de la théorie FMO

La théorie des orbitales frontières (Frontier Molecular Orbitals) est basée sur l'approche de Coulson, et de Longuet-Higgins^[90]. En utilisant la théorie de perturbation, Klopman^[91] et Salem^[92] ont donné une équation déterminant ainsi l'énergie gagnée ou perdue lors de l'interaction entre deux molécules. Elle s'écrit comme:

$$\Delta E = - \underbrace{\sum (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab}}_{1^{er} \text{ terme}} + \underbrace{\sum \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}}}_{2^{eme} \text{ terme}} + \underbrace{\sum_r^{occ} \sum_s^{unocc} - \sum_r^{occ} \sum_s^{unocc} \frac{2(\sum_{ab} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab})^2}{E_r - E_s}}_{3^{eme} \text{ terme}} \quad (18)$$

tel que :

q_a , q_b : sont des populations électroniques des orbitales a et b respectivement.

β et S : sont les intégrales de résonance et de recouvrement.

Q_k et Q_l : sont les charges totales des atomes k et l.

ϵ : est la constante diélectrique locale.

R_{kl} : est la distance entre l'atome k et l'atome l ($k < l$).

c_{ra} et c_{sb} : sont les coefficients des orbitales atomiques a et b dans l'orbitale moléculaire r et s respectivement ($s^1 r$ et $a^1 b$).

E_r et E_s : sont les énergies des orbitales moléculaires r et s respectivement.

1. Le premier terme est le terme de répulsion lors de l'interaction entre les orbitales occupées de la première molécule avec les orbitales occupées de la deuxième molécule.
2. Le deuxième terme représente simplement la répulsion ou l'attraction coulombienne. Ce terme est évidemment important lorsque les ions ou molécules polaires réagissent ensemble.

3. Le troisième terme représente l'interaction entre toutes les orbitales occupées avec toutes les orbitales virtuelles, c'est la perturbation du second ordre et l'interaction la plus importante correspondant à l'écart $E_r - E_s$ minimal, et à partir de ce terme on peut déduire que l'interaction entre la HOMO et la LUMO correspond à la plus faible valeur de $E_r - E_s$ et par conséquent une grande contribution du troisième terme pour l'équation (18).

L'existence d'une corrélation entre la densité électronique des orbitales moléculaires frontières et la réactivité chimique des hydrocarbures aromatiques a été montrée par K. Fukui en 1952. Ce résultat conduit un groupe de théoriciens à formuler une théorie de la réactivité, l'étendant progressivement à des composés très variés et développant ainsi le concept d'orbitales frontières. C'est à partir de 1970 que le rôle des orbitales frontières a été visualisé par Fukui en décrivant les diagrammes de leur transformation. D'après lui, seules ces deux orbitales moléculaires présentent un réel intérêt, lorsqu'on étudie une réaction chimique à contrôle frontalier.

B.3.I.2. Approximations de la théorie FMO :

La théorie FMO est basée sur les approximations suivantes :

1. Toutes les interactions entre OM occupées peuvent être négligées.
2. Toutes les interactions occupée-vacante, à l'exception des interactions frontalières HOMO-LUMO, peuvent être négligées.
3. Le système est correctement décrit par une seule configuration électronique.
4. Les OF utilisées dans le traitement standard sont celles des réactifs de départ.
5. La théorie des OF ne s'applique qu'aux réactions bimoléculaires. Les systèmes unimoléculaires sont formellement découpés en fragments appropriés, dont la recombinaison est ensuite traitée comme une réaction bimoléculaire.

B.3.II. La théorie de l'état de transition (Transition State Theory : TST)

B.3.II.1. Principe de la théorie

Dans certains cas, il est possible d'obtenir des informations sur la vitesse d'un mécanisme réactionnel en ne calculant que certains points bien particuliers de la surface d'énergie potentielle. On parle alors de méthodes statiques. Ces dernières sont basées sur la théorie de l'état de transition développée au début du XXème siècle de façon simultanée par H. Eyring et par M. G. Evans et M. Polanyi^[93-95]. La théorie de l'état de transition vise à fournir une

expression mathématique pour les constantes de vitesse des réactions élémentaires. Elle est basée sur quatre hypothèses^[96-98] :

- **Première hypothèse** : Il existe une surface, située au niveau de l'état de transition, divisant la surface d'énergie potentielle entre la région des réactants et la région des produits. Les trajectoires traversant cette surface en provenance de la région des réactants et en direction de la région des produits ne peuvent que conduire à la formation des produits.
- **Deuxième hypothèse** : Même lorsque les réactants et les produits ne sont pas à l'équilibre chimique, les réactants sont en équilibre avec les complexes actifs (systèmes moléculaires à l'état de transition).
- **Troisième hypothèse** : Dans leur région, les molécules de réactants sont à l'équilibre thermique.
- **Quatrième hypothèse** : La réaction chimique est électroniquement adiabatique, et ceci même au voisinage de l'état de transition.

Dans ces conditions, la constante de vitesse k est donnée par l'équation d'Eyring :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^* S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^* H^\circ}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^* G^\circ}{RT}\right) \quad (19)$$

Tel que :

k_B la constante de Boltzmann,

h la constante de Planck,

R la constante des gaz parfaits,

T la température,

$\Delta^* S^\circ$ l'entropie d'activation,

$\Delta^* H^\circ$ l'enthalpie d'activation,

$\Delta^* G^\circ$ l'enthalpie libre d'activation.

Les valeurs d'activation des grandeurs thermodynamiques correspondent à leurs variations molaires pour aller des réactants aux complexes actifs. L'équation d'Eyring introduit le même type de dépendance entre constante de vitesse d'une réaction élémentaire et température que la loi empirique d'Arrhenius. Cependant, l'énergie d'activation E_a que l'on peut déduire d'une étude cinétique expérimentale et l'enthalpie d'activation $\Delta^* H^\circ$ que l'on peut tirer du calcul de la surface d'énergie potentielle n'ont pas exactement la même signification

physique. Il est important d'arriver à relier les deux afin de pouvoir établir une comparaison expérience/calcul. Ce lien dépend de la moléularité de la réaction élémentaire, ainsi que du milieu dans lequel elle se déroule (phase gazeuse / phase liquide). Ainsi, en phase gazeuse, il est clairement établi que :

$$E_a = \Delta^*H^\circ + RT(1 - \Delta n^*) \quad (20)$$

où $(1 - \Delta n^*)$ est défini comme la moléularité du processus.

Il est intéressant de remarquer que dans le cadre de la théorie de l'état de transition, pour connaître la constante de vitesse d'une réaction élémentaire, il suffit de connaître les paramètres thermodynamiques du ou des réactant(s) et ceux de l'état de transition. Il est donc tout à fait possible de ne caractériser que certains points de la surface d'énergie potentielle pour avoir accès à la vitesse d'une réaction chimique.

La théorie de l'état de transition ; développée par Eyring ^[99] dans le but d'expliquer les vitesses réactionnelles observées en fonction des paramètres thermodynamiques ; prétend que les réactifs doivent franchir un état de transition en forme de complexe active et que la vitesse de cette réaction est proportionnelle à la concentration de ce complexe active. L'avantage primordial de cette théorie est de relier la cinétique à la thermodynamique. Soit la réaction chimique suivante :



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

Selon la théorie de l'état de transition, le passage des réactifs aux produits nécessite le passage par un état de transition ; cela veut dire l'affranchissement d'une barrière d'activation calculée par :

$$E_a = E(\text{TS}) - E(\text{réactifs}) \quad (21)$$

Le chemin réactionnel est déterminé par la fonction d'énergie potentielle des mouvements des noyaux. La courbe présentée dans la **Figure-1** représente la variation de la surface d'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction.

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

L'état de transition est considéré comme un point stationnaire qui peut être un minimum local, un maximum local ou un état de transition :

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

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

B.3.II.2. Postulat de Hammond

Il est courant qu'un même ensemble de réactants puisse conduire à la formation de plusieurs produits concurrents. Au tout début de la réaction, bien avant que l'équilibre thermodynamique ne soit atteint, le produit majoritaire est celui qui a été formé le plus rapidement. On l'appelle le produit cinétique. Lorsque l'équilibre est atteint, c'est le produit le plus stable qui est majoritaire. On l'appelle le produit thermodynamique.

Le produit cinétique et celui thermodynamique ne sont pas nécessairement les mêmes, comme on peut le voir sur la **Figure -1** où dans les quatre cas, P1 est le produit cinétique mais où il n'est pas le produit thermodynamique que dans les cas a, c et d.

Compte-tenu des barrières d'activation à franchir pour former les produits, les équilibres n'ont parfois pas le temps de s'établir et les réactions chimiques sont alors dites sous contrôle cinétique.

Dans ce cas particulier, pour prévoir quel produit est formé majoritairement, il faut alors être capable de déterminer celui qui est associé à l'état de transition le plus stable. Grâce au postulat de Hammond^[100], il n'est pas nécessaire pour cela de construire complètement la surface d'énergie potentielle. En effet, d'après ce postulat, lors d'une réaction exothermique l'état de transition ressemble d'un point de vue énergétique et structural aux réactants (état de transition précoce) tandis que lors d'une réaction endothermique, il ressemble aux produits (état de transition tardif).

Ceci est illustré sur la **Figure-1** ou dans les cas **a** et **b** qui correspondent à des réactions exothermiques ; l'énergie et la coordonnée de réaction des états de transition E.T.1 et E.T.2 sont plus proches de celles du réactant R que de celles des produits P1 et P2. A l'inverse, dans les cas **c** et **d** correspondant à des réactions endothermiques, l'énergie et la coordonnée de réaction de E.T.1 et E.T.2 sont plus proches de celles de P1 et P2 que de celles de R. De ce fait ; pour une réaction exothermique ; il est possible de déterminer l'état de transition le plus stable en comparant les interactions entre réactants en début de réaction. Bien évidemment, à ce stade de la réaction, les interactions qui s'établissent entre les réactants ont tendance à déstabiliser le système moléculaire. Ce sont donc les interactions les moins déstabilisantes qui conduiront à l'état de transition le plus stable et donc au produit majoritaire.

Dans le cas des réactions endothermiques, le même raisonnement est parfois fait, ce qui revient à faire l'hypothèse dite de non-croisement illustrée par les cas **c** et **d** sur la même figure.

L'utilisation du postulat de Hammond permet donc de conclure quant au résultat d'une réaction chimique à partir de la surface d'énergie potentielle située autour des réactants.

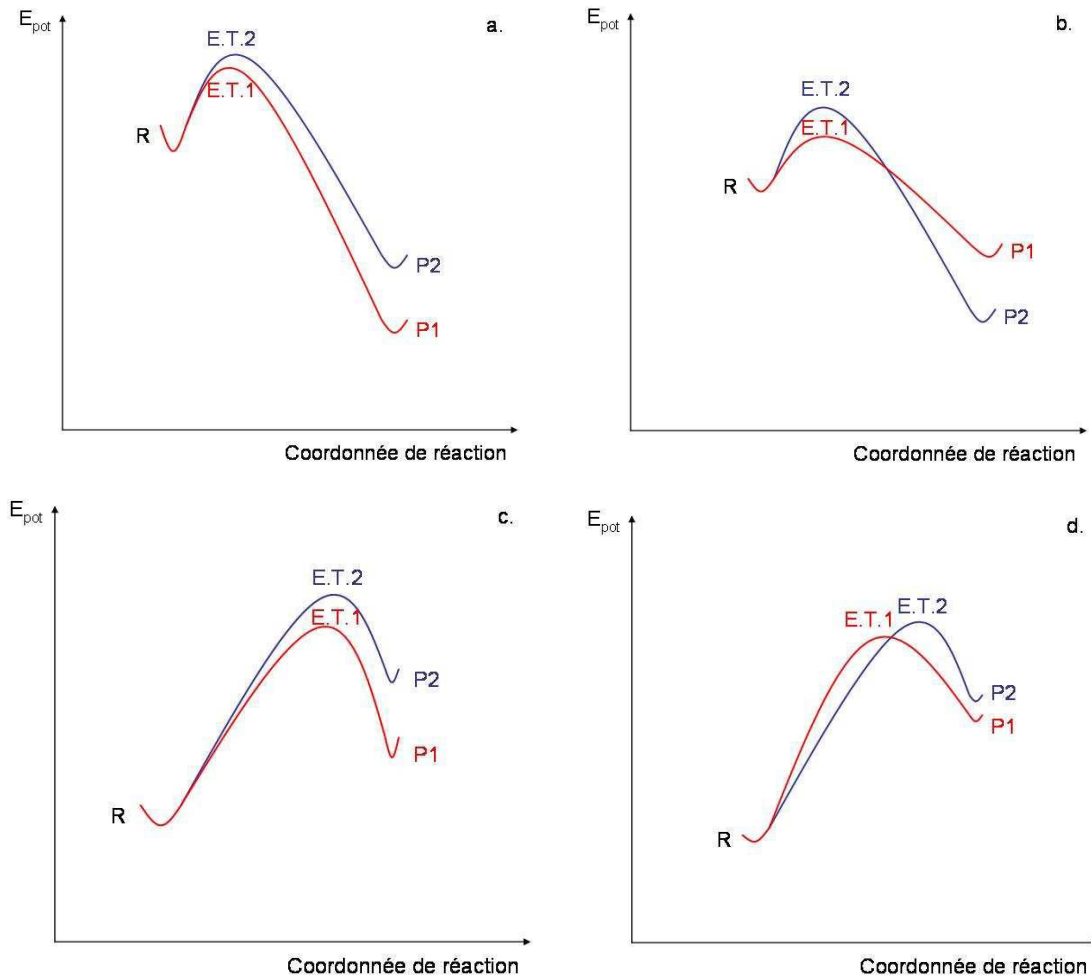


Figure-1. Profils d'énergie potentielle (E_{pot}) associés à la formation de deux produits concurrents P1 et P2 à partir du même réactant R. (**a** : réactions exothermiques sans croisement des profils d'énergie potentielle ; **b** : réactions exothermiques avec croisement des profils d'énergie potentielle ; **c** : réactions endothermiques sans croisement des profils d'énergie potentielle ; **d** : réactions endothermiques avec croisement des profils d'énergie potentielle).

B.3.III. Les concepts chimiques et les indices de réactivité dérivant de la DFT

B.3.III.1. Le potentiel chimique et l'électronégativité

En 1961, Iczkowski et Margrave^[101] ont défini l'électronégativité χ comme :

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v \quad (22)$$

L'électronégativité absolue a été définie par Mulliken^[102], dans le sens qu'elle ne dépend pas de l'environnement moléculaire et peut être obtenue directement en utilisant les termes de potentiel d'ionisation IP et de l'affinité électronique EA :

$$\chi = -\mu = \frac{IP+EA}{2} \quad (23)$$

Il en ressort que le potentiel chimique rend compte de la proportion d'un système moléculaire à attirer les électrons à lui.

L'évaluation du potentiel chimique des systèmes moléculaires permet dans une certaine mesure de les classer parmi les acides ou les bases de Lewis. Puisque le potentiel chimique est une grandeur négative, un acide de Lewis, qui est un accepteur d'électron, doit avoir un potentiel chimique très négatif. Inversement, une base de Lewis, qui est un donneur d'électron, doit avoir un potentiel chimique proche de zéro.

B.3.III.2. La dureté chimique et la mollesse globale

La dureté est un autre paramètre important pour la compréhension de la structure et de la réactivité, la dureté absolue est donnée par la relation :

$$n = IP - EA \quad (24)$$

Si l'on reprend un exemple de deux partenaires A et B qui entrent en interaction, conduisant ainsi au transfert d'une fraction d'électrons à potentiel externe constant, la variation d'énergie à l'ordre 2 s'écrit :

$$\Delta E = (\mu_A - \mu_B) \Delta N + \frac{1}{2} (\eta_A + \eta_B) (\Delta N)^2 \quad (25)$$

La fraction d'électron transférée $\Delta N_{transferee}$ est celle qui maximise la variation d'énergie :

$$\Delta N_{transferee} = \frac{\mu_A - \mu_B}{\eta_A + \eta_B} \quad (26)$$

Sachant que la dureté d'un système moléculaire, est forcément positive, il ressort clairement de l'équation (26) que la dureté chimique peut être vue comme la résistance d'un système moléculaire au transfert d'électron, qu'il s'agisse d'un gain ou d'une perte. Il s'agit donc également d'une mesure de la stabilité^[103] d'une molécule au sens où plus la résistance ; à un transfert de charge ; est élevée, moins ce dernier a de chance de se produire.

Compte-tenu du lien qui existe entre la dureté chimique et la mollesse globale^[104] :

$$S = -\frac{1}{\eta} \quad (27)$$

Plus la mollesse globale d'un système moléculaire est élevée, moins il résiste à un transfert d'électrons, et donc moins il est stable.

B.3.III.3. Nucléophilie / Electrophilie

A part les descripteurs de réactivité définis comme dérivées partielles de l'énergie à différents ordres dans différents ensembles (qualifiés de descripteurs naturels), d'autres indices de réactivité ont été développés au fil du temps, pour décrire entre autres la nucléophilie et l'électrophilie.

On peut définir l'électrophilie d'un système moléculaire comme sa capacité à se lier fortement à un partenaire nucléophile par transfert d'électrons.

Un électrophile de potentiel chimique μ_{EL} et de dureté η_{EL} en contact avec un réservoir d'électrons ; de potentiel chimique nul ; acceptera des électrons jusqu'à ce que son potentiel chimique devient nul lui aussi, en accord avec le principe d'égalisation des électronégativités de Sanderson. La quantité d'électrons nécessaire pour saturer l'électrophile est donc donnée par :

$$\Delta\mu_{EL} = -\mu_{EL} = n_{EL}\Delta N_{sat} \leftrightarrow \Delta N_{sat} = -\frac{\mu_{EL}}{n_{EL}} \quad (28)$$

Suite à ce flux d'électrons, l'énergie électronique de l'électrophile est stabilisée d'une quantité

$$\Delta E_{EL} = \mu_{EL}\Delta N_{sat} + \frac{1}{2}n_{EL}(\Delta N_{sat})^2 = -\frac{1}{2}\frac{\mu_{EL}^2}{n_{EL}} \quad (29)$$

Plus l'énergie de stabilisation est importante, plus le système est électrophile, de sorte qu'une mesure de l'électrophilie d'un système peut être donnée par ^[105,106] :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2n} \quad (30)$$

ω est appelé « indice global d'électrophilie »; Il s'agit d'une grandeur positive. Plus la valeur de ω est élevée, plus le système est électrophile. Ce sont en réalité des études expérimentales menées par Maynard et al.^[107,108] en 1998 qui ont conduit Parr et al.^[105] à penser que ω pouvait être un bon indice d'électrophilie. Un bon électrophile est donc associé à un potentiel chimique très bas et/ou a une faible dureté chimique, i.e. un acide mou.

D'autre part, d'après le théorème de Koopmans, le potentiel d'ionisation « *IP* », et l'affinité électronique « *EA* », ont été rapprochée en terme d'énergies d'un électron des orbitales moléculaire frontières HOMO(*Eh*) et LUMO(*El*) respectivement et dont l'utilisation donne les relations suivantes :

$$\mu = \frac{Eh+El}{2} \quad (31)$$

$$n = El - Eh \quad (32)$$

Les descripteurs de la réactivité sont classés selon le degré de localité auxquels ils correspondent. Ainsi, μ , η , N , et S sont des grandeurs indépendantes de l'espace. Ils prennent la même valeur en tout point du système auquel ils se rapportent. On les qualifie de descripteurs globaux. Ils correspondent à la réponse d'une grandeur globale à une perturbation globale. A ce titre ils peuvent permettre de décrire des concepts chimiques tels que la stabilité ou encore la réactivité globale d'une molécule.

Références

- [1] Alex Duréault, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, Utilisation de dérivés thiophosphorés pour la polymérisation radicalaire, **2003**, Bordeaux, France.
- [2] Otsu, T.; Yoshida, M. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1982**, 3,127
- [3] Otsu, T.; Yoshida, M. Tazaki, T. *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **1982**, 3,133
- [4] K. Matyjaszewski & J. Spanswick, "Thermoplastic elastomers by controlled/living radical polymerization", in *Thermoplastic Elastomers*
- [5] G. Holden, H. R. Kricheldorf & R.P. Quirk, Carl Hanser Verlag, **2004**.
- [6] H. Chermette. *J. Comp. Chem.*, 1999, 20, 129.
- [7] Matyjaszewski, K. *Handbook of radical polymerization*, Wiley interscience, edited by K. Matyjaszewski and T. Davis **2002**, 8, 361
- [8] Kharasch, M.S.; Jensen, E. V.; Urry, W. H. *Science*, **1945**, 102, 128.
- [9] Wang, J. S. ; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614.
- [10] Favier A, Charreyre MT, Chaumont P, Pichot C., *Macromolecules*, **2002**, 35: 8271–8280
- [11] Coote ML., *Macromolecules*, **2004**, 37: 5023–5031
- [12] Chong YK, Le TPT, Moad G, Rizzardo E, Thang SH, *Macromolecules*, **1999**, 32: 2071–2074
- [13] Tsavalas JG, Schork FJ, Brouwer H, Monteiro MJ., *Macromolecules*, **2001**, 34:3938–3946
- [14] Drache M, Schmidt-Naake G, Buback M, Vana P., *Polymer*, **2005**, 46: 8483–8493
- [15] Thang SH, Chong YK, Mayadunne RTA, Moad G, Rizzardo E., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40: 2435–2438
- [16] Chiefari J, Mayadunne RTA, Moad CL, Moad G, Rizzardo E, Postma A, Skidmore MA, Thang SH., *Macromolecules*, **2003**, 36: 2273–2283
- [17] Chiefari J, Mayadunne RTA, Moad CL, Moad G, Rizzardo E, Postma A, Skidmore MA, Thang SH., *Macromolecules*, **2003**, 36: 2273–2283
- [18] Chiefari J, Chong YK, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le TPT, Mayadunne RTA, Meijs C, Moad L, Moad G, Rizzardo E, Thang SH., *Macromolecules*, **1998**, 31: 5559–5562
- [19] Chong YK, Krstina J, Le TPL, Moad G, Postma A, Rizzardo E, Thang SH., *Macromolecules*, **2003**, 36: 2256–2272
- [20] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2005**, 58, 379.
- [21] Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, 31, 5559.

- [22] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, 59, 669.
- [23] Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1996**, 29, 7717.
- [24] Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, 36, 2273.
- [25] Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, 36, 2256.
- [26] Favier, A.; Charreyre, M.-T. *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 653.
- [27] Albertin, L.; Stenzel, M.; Barner-Kowollik, C.; Foster, L. J. R.; Davis, T. P. *Macromolecules* **2004**, 37, 7530.
- [28] Ganachaud, F.; Monteiro, M. J.; Gilbert, R. G.; Dourges, M.-A.; Thang, S. H.; Rizzardo, E. *Macromolecules* **2000**, 33, 6738.
- [29] Arotcarena, M.; Heise, B.; Ishaya, S.; Laschewsky, A. J. *Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3787.
- [30] Mertoglu, M.; Garnier, S.; Laschewsky, A.; Skrabania, K.; Storsberg, J. *Polymer* **2005**, 46, 7726.
- [31] Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 283.
- [32] D'Agosto, F.; Hughes, R.; Charreyre, M.-T.; Pichot, C.; Gilbert, R. G. *Macromolecules* **2003**, 36, 621.
- [33] Favier, A.; D'Agosto, F.; Charreyre, M.-T.; Pichot, C. *Polymer* **2004**, 45, 7821.
- [34] Relogio, P.; Charreyre, M.-T.; Farinha, J. P. S.; Martinho, J. M. G.; Pichot, C. *Polymer* **2004**, 45, 8639.
- [35] Bernard, J.; Favier, A.; Zhang, L.; Nilasaroya, A.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H. *Macromolecules* **2005**, 38, 5475.
- [36] Devasia, R.; Bindu, R. L.; Borsali, R.; Mougine, N.; Gnanou, Y. *Macromol. Symp.* **2005**, 229, 8.
- [37] Convertine, A. J.; Lokitz, B. S.; Lowe, A. B.; Scales, C. W.; Myrick, L. J.; McCormick, C. L. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 791.
- [38] Convertine, A. J.; Lokitz, B. S.; Vasileva, Y.; Myrick, L. J.; Scales, C. W.; Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2006**, 39, 1724.
- [39] Baussard, J.-F.; Habib-Jiwan, J.-L.; Laschewsky, A.; Mertoglu, M.; Storsberg, J. *Polymer* **2004**, 45, 3615.
- [40] Mertoglu, M.; Laschewsky, A.; Skrabania, K.; Wieland, C. *Macromolecules* **2005**, 38, 3601.

- [41] Millard, P.-E.; Barner, L.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Mueller, A. H. E. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 821.
- [42] Albertin, L.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Foster, L. J. R.; Davis, T. P. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9075.
- [43] Thomas, D. B.; Convertine, A. J.; Hester, R. D.; Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1735.
- [44] M. Destarac, C. Kalai, L. Petit, A. Wilczewska, G. Mignani, S. Zard *Polym. Prep.*, 2005, *46*, 372 ;S. Perrier, *Polym. Prep.*, 2005, *230*, 4235.
- [45] M. Arotçaréna, PhD thesis, University Claude Bernard-Lyon-1, Monomères Polymérisables par Ouverture de Cycle par Réaction d'Addition Fragmentation : Modélisation Moléculaire, Synthèse des Monomères et Etude de la Polymérisation, **2000**, Lyon, France.
- [46] Coyle J. D., *Tetrahedron*, **1985**, *41* (23), 5393
- [47] Moad G., Solomon D. H., *The chemistry of free radical polymerization*, Elsevier Science Ltd, **1995**
- [48] Chiefari J., Chong Y. K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T. P. T., Mayadunne R. T. A., Meijs G. F., Moad C. L., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H., *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5559
- [49] Barton D. H. R., Crich D., Motherwell W. B., *Tetrahedron*, **1985**, *41* (19), 3901
- [50] Kobayashi E., Sakakibara M., Obata T., Aoshima S., Furukawa J., *Polymer J.*, **1993**, *25* (5), 507
- [51] Tsuchihashi G., Yamauchi M., Ohno A., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1970**, *43* (3), 968
- [52] Scaiano J. C., Ingold K. U., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98* (16), 4727
- [53] Crich D., *Organosulfur chemistry : synthetic aspects*, (Page P. Ed.), Academic Press, London, **1995**, Vol. 1, Chap. 2, 49
- [54] Chatgilialiglu C., Bertrand M. P., Ferreri C., *S-centered Radicals*, (Alfassi Z. B. Ed.), John Wiley and Sons Ltd, **1999**, Chap. 11, 311
- [55] Crich D., Quintero L., *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 1413
- [56] Freidine R. Kh., Kandror I. I., Kopylova B. V., Petrova R. G., Churkina T. D., *Chemistry of organosulfur compounds : general problems*, (Belen'kii L. I. Ed.), Ellis Horwood Ltd, **1990**, Chap. 2, 26
- [57] Duus F., *Comprehensive organic chemistry*, Pergamon Press Ltd, **1979**, Vol. 11, Chap. 22, 373
- [58] Sharkey W. H., *Adv. Pol. Sci.*, **1975**, *17*, 73

- [59] Coyle J. D., *Tetrahedron*, **41** (23), 5393 (1985)
- [60] (a) Barton, D. H. R. ; McCombie, S. W. J. *Chem. Perkin Trans. I* 1975, 1574. (b) Barton, D. H. R. "Half a century of free radical chemistry", Cambridge University Press, Cambridge, 1993. (c) Barton, D. H. R. ; Parrekh, S. I. ; Tse, C. L. *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 2733.
- [61] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **1926**, 79, 361.
- [62] Klaus Capelle. A bird's-eye view of density-functional theory. *Braz. J. Phys.*, 36:1318–1343, 12 **2006**. ISSN 0103-9733. URL http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010397332006000700035&nrm=iso.
- [63] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, **2004**.
- [64] P. Hohenberg et W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, Nov **1964**, 136: B864–B871,. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [65] L. H. Thomas, « The calculation of atomic fields », *Proc. Camb. Philos. Soc.* **1927**, 23, 542-548.
- [66] E. Fermi, « Un metodo statistice per la determinazione di alcune proprieta dell'atomo », *Rend. Accad. Lincei* **1927**, 6, 602-607.
- [67] E. Fermi, « A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements », *Z. Phys.* **1928**, 48, 73-79.
- [68] E. Fermi, « Sulla deduzione statistica di alcune proprieta dell'atomo. Applicazione alla teoria del systema periodico degli elementi », *Rend. Accad. Lincei* **1928**, 7, 342-346.
- [69] P. A. M. Dirac, « Note on exchange phenomena in the Thomas atom », *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, 26, 376-385.
- [70] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B846.
- [71] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous electron gas », *Phys. Rev.* 1964, 136, B864-B871.
- [72] (a) D. J. Tozer, N. C. Handy, W. H. Green, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 273, 183-194. (b) A. Rich, N. Davidson, *Structural Chemistry and Molecular Biology*, eds. W. H. Freeman, San Francisco, **1968**, 753-760.
- [73] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B864.
- [74] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133.
- [75] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1793.

- [76] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98(7):5648–5652, 1993. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/98/5648/1>.
- [77] I. C. Gerber and J. G. Angyan, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 415, 100.
- [78] Peter M. W. Gill, Benny G. Johnson, John A. Pople et Michael J. Frisch. An investigation of the performance of a hybrid of hartree-fock and density functional heory. *Int. J. Quantum Chem.*, 44(S26):319–331, **1992**. ISSN 1097-461X. URL <http://dx.doi.org/10.1002/qua.560440828>.
- [79] H. Chermette. *J. Comp. Chem.*, **1999**, 20, 129.
- [80] A. D. Becke, *Phys. Rev.*, B, **1988**, 38, 3098.
- [81] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785.
- [82] J. B. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865.
- [83] (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098. (b) T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.*, **1988**, 37, 785.
- [84] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 11623-11627.
- [85] F. De Proft, P. Geerlings. *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1451.
- [86] M. J. S. Dewar, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1989**, 200, 301.
- [87] G. Klopman. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 223.
- [88] L. Salem. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 543.
- [89] (a) H. Eyring, M. Polanyi, *Z. Phys, Chem*, **1931**, 12, 279
(b) H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **1935**, 3, 107.
- [90] M. J. S. Dewar, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1989**, 200, 301.
- [91] G. Klopman. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 223.
- [92] L. Salem. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 543.
- [93] H. Eyring, « The Activated Complex in Chemical Reactions », *J. Chem. Phys.*, **1935**, 3, 107-115.
- [94] M. G. Evans et M. Polanyi, « Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution », *Trans. Faraday Soc.*, **1935**, 31, 875-894.
- [95] H. Eyring, « The Activated Complex and the Absolute Rate Of Chemical Reactions », *Chem. Rev.*, **1935**, 17, 65-77.
- [96] D. G. Truhlar, B. C. Garrett et S. J. Klippenstein, « Current status of Transition-State Theory », *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12771-12800.
- [97] E. Wigner, « The transition state method », *Trans. Faraday Soc.* **1938**, 34, 29-41.

- [98] K. J. Laidler, « Theories of chemical reaction rates », McGraw-Hill series in advanced chemistry, McGraw-Hill Inc., **1969**
- [99] (a) H. Eyring, M. Polanyi, Z. Phys, Chem, **1931**, 12, 279
- [100] G. S. Hammond, « A correlation of reaction rates », J. Am. Chem. Soc., **1955**, 77, 334-338.
- [101] R. P. Iczkowski et J. L. Margrave, « Electronegativity », J. Am. Chem. Soc. **1961**, 83, 3547-3551.
- [102] R. S. Mulliken, « A new electroaffinity scale: together with data on valence states and on ionization potential and electron affinities », J. Chem. Phys. **1932**, 2, 782-793.
- [103] R. G. Pearson, « Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases », J. Chem. Educ. **1987**, 64, 561-567.
- [104] W. Yang et R. G. Parr, « Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis » Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **1985**, 82, 6723-6726.
- [105] R. G. Parr, L. v. Szentpaly et S. Liu, « Electrophilicity index », J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 1922-1924.
- [106] P. K. Chattaraj, U. Sarkar et D. R. Roy, « Electrophilicity Index », Chem. Rev. **2006**, 106, 2065- 2091.
- [107] A. T. Maynard, M. Huang, W. G. Rice et D. G. Covell, « Reactivity of the HIV-1 nucleocapsid protein p7 zinc finger domains from the perspective of density functional theory », Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **1998**, 95, 11578-11583.
- [108] M. Huang, A. Maynard, J. A. Turpin, L. Graham, G. M. Janini, D. G. Covell et W. G. Rice, « Anti-HIV agents that selectively target retroviral nucleocapsid protein zinc fingers without affecting cellular zinc finger proteins », J. Med. Chem. **1998**, 41, 1371-1381.

Structure et Réactivité

I- Généralités

Comme mentionné au chapitre I, la polymérisation RAFT ^[1-4] met en jeu un système de polymérisation radicalaire classique, auquel un agent de transfert est ajouté. Celui-ci donne lieu durant la polymérisation à des réactions de transfert réversible par addition-fragmentation; de manière très générale, le mécanisme peut être décrit comme suit (**schéma-1**)

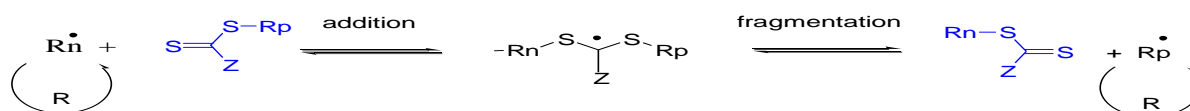


Schéma-1 : mécanisme de la polymérisation radicalaire par addition-fragmentation (RAFT)

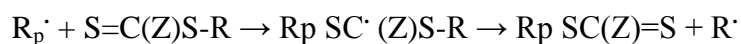
La sélection des groupes Z et R dans l'agent de transfert est décisive pour la performance de la polymérisation ; alors, dans l'ordre d'obtenir une constante de transfert élevée, le groupe Z doit activer (ou à la rigueur ne pas désactiver) la double liaison C=S pour l'addition du radical initial ^[5-7].

Actuellement, il est possible de contrôler la polydispersité et le poids moléculaire sous certaines conditions de la réaction, qui dépendra de la nature des groupes Z et R et du monomère utilisé dans le système. R est un groupe homolytique vivant qui a la capacité de ré-initier efficacement la polymérisation et de générer le transfert entre les chaînes. Z est un groupe qui modifie la réactivité des composés thiocarbonylthio et leurs radicaux adduits ^[5].

Dans la polymérisation radicalaire contrôlée; l'efficacité de l'équilibre entre les espèces actives et celles dormantes gère le processus réversible de l'addition-fragmentation. L'étape de l'addition est principalement reliée au groupe Z qui ; en même temps ; est régi par la réactivité de la double liaison C = S obligatoire. D'autre part, le groupe R est fortement affecté par le processus de la fragmentation.

II- Molécules modélisées

Les calculs DFT sont évalués pour quelques structures organiques, qui sont employés expérimentalement dans la polymérisation radicalaire RAFT suivant la réaction de pré-équilibre d'addition-fragmentation suivante :



Ces structures, comme montré sur la **Figure 1** sont des thionocarbonates(TC), thionoesters à cycle fermé (close cycle(TECC)), thionoesters à cycle ouvert (open cycles(TEOC)) avec des structures générales (O-(C=S)-O) et (Z-(C=S)-O) respectivement, ainsi que deux molécules d'alcènes (ALC) avec des structures (O-(C=C)-O) et (Z-(C=C)-O).

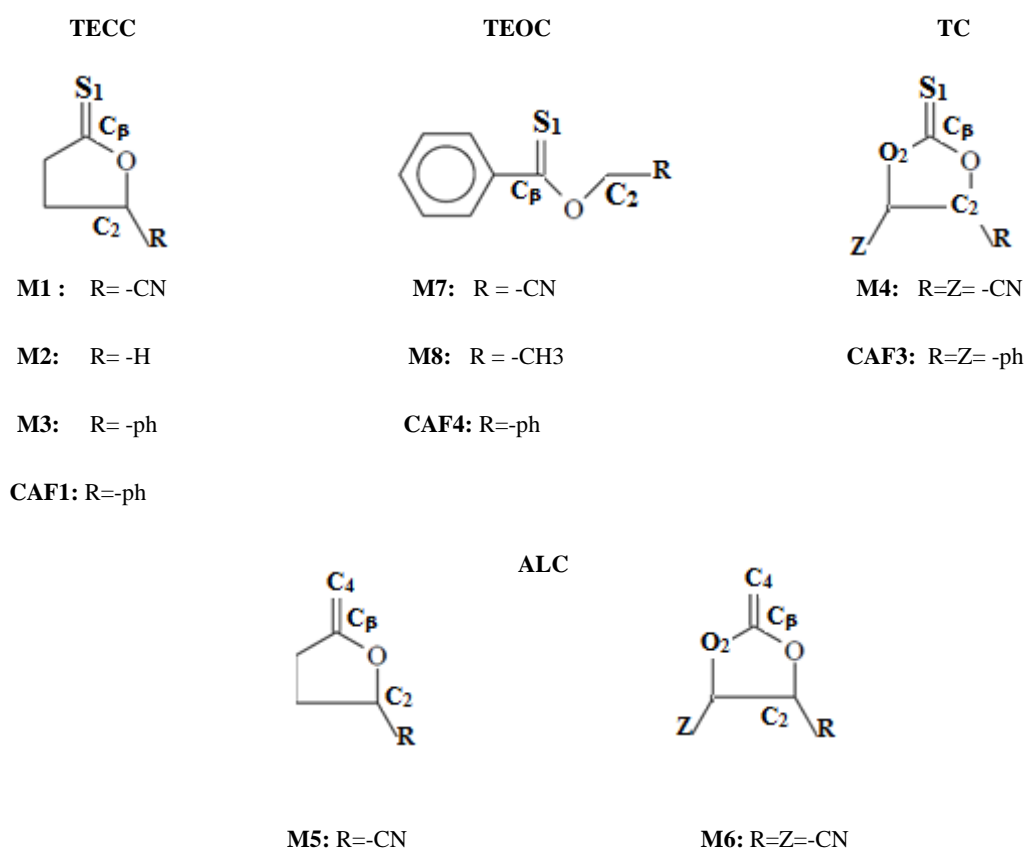


Figure-1. Représentation Schématique des monomères et des CAF.

Dans les structures **TECC** et **TC**, le cycle s'appuie sur le carbone β de l'insaturation et cette situation influe peu sur la vitesse d'addition d'un radical sur l'insaturation. Ces avantages font de ces structures l'une des plus utilisées en tant que monomères d'addition-fragmentation(MAF).

III. Détails des calculs

Actuellement les théories quantiques de la réactivité chimique permettent de justifier et de prédire les réactivités chimiques expérimentales d'une façon rationnelle.

Pour mener cette étude, tous les calculs ont été effectués en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT ^[8, 9] ; qui est l'une des stratégies informatiques les plus largement utilisées pour la performance des calculs théoriques, et en utilisant le programme Gaussian09 ^[10]. La fonctionnelle hybride d'échange-corrélation B3LYP ^[11] et la base 6-31G* ont été utilisées pour tous les calculs ^[12].

La B3LYP est l'une des méthodes les plus réussites de la chimie quantique. Son choix se trouve justifié par le fait qu'elle tient compte de la corrélation électronique, d'une part, et par le fait qu'elle est moins coûteuse en temps de calcul en la comparant avec les autres méthodes de corrélation comme CI (Configuration Interaction) ou MP2 (Moller-Plesset d'ordre 2).

Toutes les structures ont été complètement optimisées et la nature de chaque point stationnaire a été déterminée par un calcul de fréquences.

Pour l'obtention de l'énergie minimale ; le calcul d'optimisation de toutes les molécules a été effectué en utilisant trois bases différentes 3-21G, 6-31G* et 6-311G; ensuite, en se limitant à la région concernée par l'addition radicalaire dans chaque monomère, nous avons constaté que la base 6-31G* donne les meilleurs paramètres géométriques, même si elle surestime quelques liaisons d'où son choix pour les calculs qui suivent.

Les Descripteurs de la réactivité chimique, tels que le potentiel chimique, la dureté, l'électronégativité et l'électrophilicité, ont été déterminé pour prévoir et comprendre le mécanisme de la réaction et la réactivité de ces espèces.

III.1. Analyse vibrationnelle

L'optimisation de la géométrie s'effectue bien sure jusqu'à obtention d'un minimum d'énergie. La stabilité des composés est vérifiée par l'absence des fréquences imaginaires (valeurs négatives) dans le calcul des fréquences montrées sur la **Figure 2**. C'est le cas pour toutes les molécules étudiées.

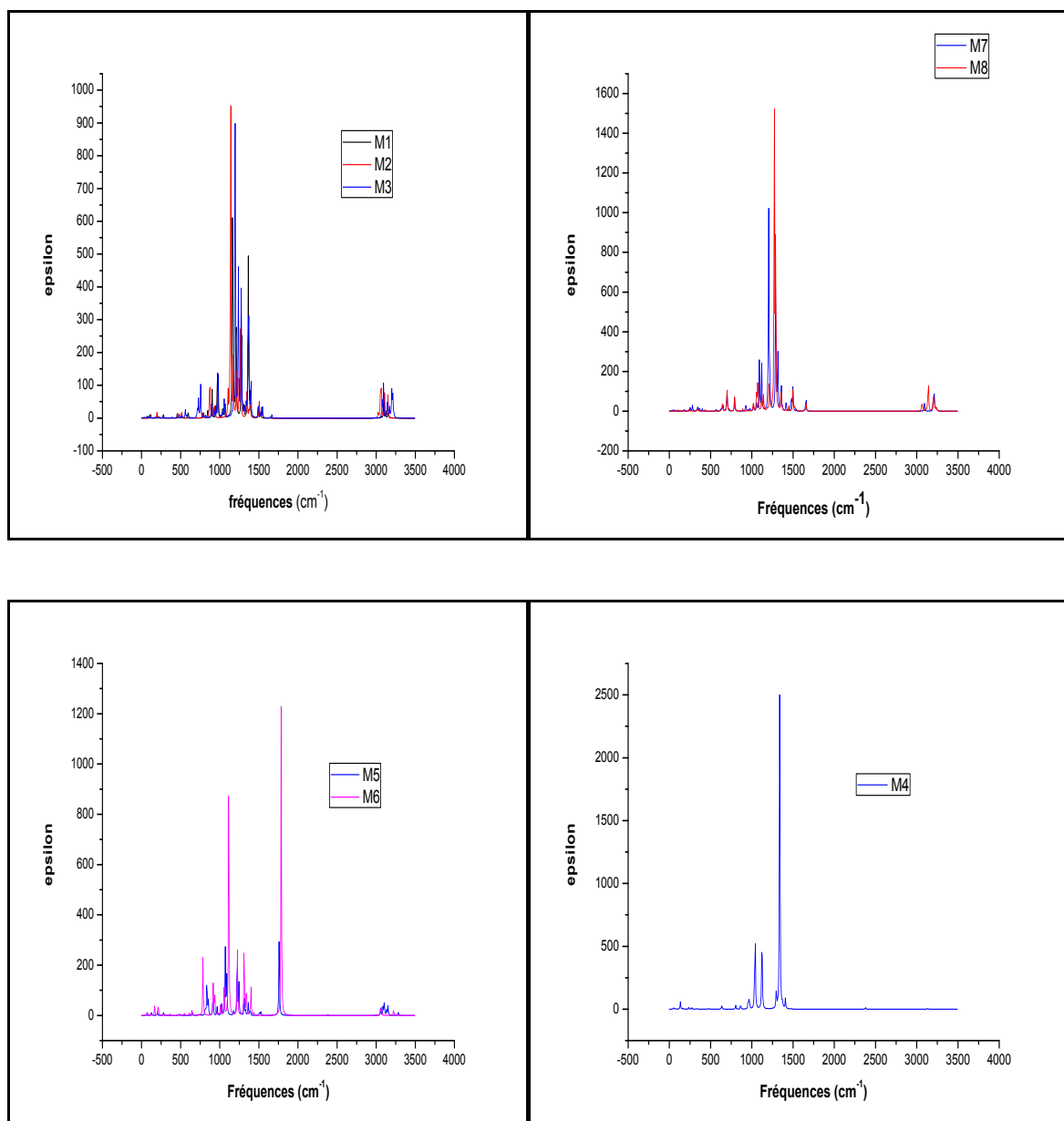


Figure-2. Spectres infrarouges des différents composés étudiés

L'analyse du mode d'élongation de la liaison C=S (pour les monomères isolés) apparaît couplé avec autres modes vibrationnels ce qui a rendu l'affectation de la bande difficile ; cela est la caractéristique la plus frappante du spectre infrarouge des composés thiocarbonyles ^[13]. Alors que pour la molécule H (C=S) H optimisée au même niveau que les autres molécules, le mode d'élongation de la liaison C=S apparaît vers 1086 cm⁻¹.

La localisation des états de transition a été confirmée par l'existence d'une et une seule fréquence imaginaire dans la matrice Hessienne. La visualisation des géométries des états de transition et l'animation des vibrations correspondant aux fréquences imaginaires ont été faites avec le programme GaussView 5.0.9.

III.2. Calculs des paramètres géométriques

On peut dire que pour les thionoesters M1, M2, M3 et le thionocarbonate M4, la liaison carbone-soufre à caractère double se trouve surestimée avec les trois bases utilisées par rapport à la valeur expérimentale tirée du HANDBOOK ^[14]. Le calcul de la déviation de la valeur calculée avec la base 6-31G(d) par rapport à la valeur expérimentale est de 1.10% ; cette déviation est inférieure à celles obtenues respectivement avec les bases 3-21G et 6-311G (3.54% et 3.17%). La même situation est observée pour la liaison carbone-oxygène.

Pour les deux alcènes M5 et M6, la région nécessitant une attention particulière est la où se trouve la liaison double carbone-carbone au niveau de laquelle se fait l'addition et la liaison carbone-oxygène, où se fait la fragmentation.

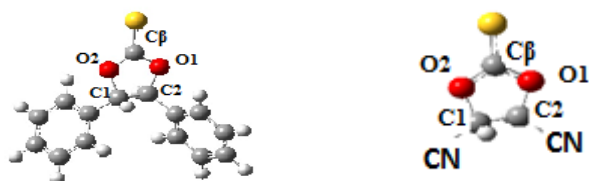
L'analyse des résultats du **Tableau II-1** montre que les valeurs de la longueur de la liaison C=S varient de 1.634Å dans CAF3 à 1.617Å dans M4. Ces résultats sont en très bon accord avec les valeurs calculées au niveau MP2(full) LANL2DZ* dans les composés thiocarbonyles neutres R1(C=S)R2 où la liaison varie de 1.617Å quand R1=R2=H à 1.654Å quand R1= t-Bu et R2= N(CH3)₂ ^[15].

Le remplacement des deux phényles par les groupements nitriles fait varier la longueur de la liaison C=S d'une variation maximum de 0.02Å, ce qui indique que la liaison C=S est difficile à perturber.

Il est clair que la longueur de cette liaison est la même dans les deux composés M4 et le composé où R1=R2=H ; cela est due à l'effet mésomère donneur (+M) compensé par l'effet

mésomère attracteur (-M). Les deux phényles ; dans le composé CAF3, n'ont pas d'effet sur la longueur de la liaison C=S; c'est probablement l'effet mésomère donneur (+M) des deux oxygènes qui influe sur cette liaison et donc elle devient plus longue que dans M4 et plus courte que dans le cas où R1= t-Bu et R2= N(CH₃)₂.

Tableau II-1 : Longueurs de liaisons (**d** (Å)) et charges atomiques de Mulliken (**C.A.M**) de M4 et CAF3, calculés au niveau DFT/B3LYP/ 6-31G(d)

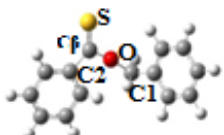
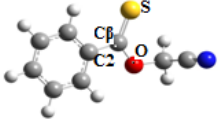
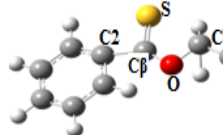
Paramètres	Réactifs					
	CAF3			M4		
						
Liaisons	Atomes	d(Å)	C.A.M	d(Å)	C.A.M	
Cβ=S	S	1.634	-0.195	1.617	-0.089	
Cβ-O1	Cβ	1.347	0.436	1.361	0.421	
Cβ-O2	O1	1.347	-0.436	1.361	-0.398	
C2-O1	O2	1.451	-0.436	1.432	-0.398	
C1-O2	C2	1.451	0.029	1.432	0.023	
	C1		0.029		0.023	

Par contre la variation des charges est assez importante. Ainsi ; le remplacement des deux phényles a tendance à diminuer la charge négative portée par l'atome de soufre ainsi que les deux atomes d'oxygène ; par contre elle a tendance à abaisser la charge positive des deux carbones C1 et C2. Cela montre clairement que les groupements phényles sont plus électrodonneurs que les groupements -CN. Pas grande influence sur la charge du carbone Cβ.

De même pour les thionoesters à cycle ouvert : CAF4, M7 et M8; la comparaison des résultats dans le **Tableau II-2** montre qu'il n'y a pas d'effet sur les longueurs de liaisons,

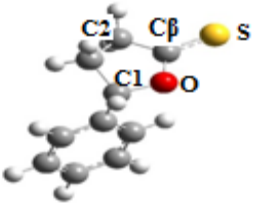
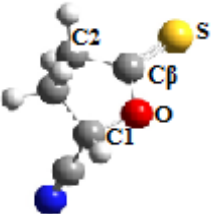
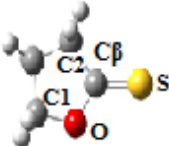
alors que la charge sur l'atome de soufre est affectée par augmentation de sa valeur négative dans le thionoester M8, montrant ainsi que le groupement CH₃ cause une grande délocalisation électronique dans M8. Nous remarquons aussi une augmentation de la charge du carbone C_β en allant de CAF4 à M7 puis M8.

Tableau II-2: Longueurs de liaisons (d (Å)) et charges atomiques de Mulliken (C.A.M) de M7, M8 et CAF4, calculés au niveau DFT/B3LYP/ 6-31G(d)

Paramètres		Réactifs					
		CAF4		M7		M8	
							
Liaisons	Atomes	d (Å)	C.A.M	d (Å)	C.A.M	d (Å)	C.A.M
C _β =S	S	1.660	-0.149	1.651	-0.170	1.658	-0.222
C _β -O	C _β	1.351	0.081	1.357	0.183	1.338	0.191
C _β -C2	O	1.484	-0.432	1.479	-0.426	1.485	-0.429
C1-O	C1	1.462	-0.003	1.430	-0.113	1.443	-0.035
	C2				0.075		0.077

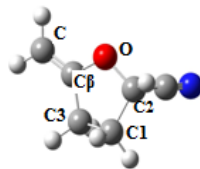
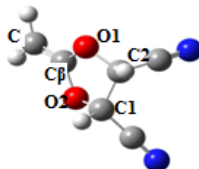
Le **Tableau II-3**; pour les thionoesters a cycle fermé : CAF1, M1 et M2 ; montre que le remplacement du groupement phényle par l'atome d'hydrogène dans le composé M2 n'influe pas sur les longueurs de liaison. De même pour la charge du soufre qui est restée la même. Cela confirme l'interprétation précédente du **tableau II-1**. Le seul effet du remplacement a parue sur l'atome d'oxygène qui a subit une diminution de sa charge négative avec presque la même valeur dans M1 et M2 montrant ainsi que l'hydrogène a le même effet que le groupement CN dans M1.

Tableau II-3: Longueurs de liaisons (d (Å)) et charges atomiques de Mulliken (C.A.M) de M1, M2 et CAF1, calculés au niveau DFT/B3LYP/ 6-31G(d)

Paramètres		Réactifs					
		CAF1		M1		M2	
							
Liaisons	Atomes	d (Å)	C.A.M	d (Å)	C.A.M	d (Å)	C.A.M
C β =S	S	1.636	-0.193	1.628	-0.143	1.636	-0.193
C β -O	C β	1.346	0.238	1.358	0.234	1.343	0.240
C β -C2	O	1.517	-0.415	1.517	-0.398	1.519	-0.399
C1-O	C1	1.456	0.043	1.449	0.043	1.452	-0.046
	C2		-0.343		-0.345		-0.342

Enfin les géométries de l'éther M5 et l'acétal de cétène M6 sont présentées dans le **Tableau II-4**. La comparaison des paramètres de ces deux composés montre une grande variation de la charge de l'atome C β de M5 vers M6, ainsi que la charge sur l'atome C2. Par contre les longueurs de liaisons, comparables entre les deux composés, sont presque interchangeables.

Tableau II-4: Longueurs de liaisons (d (Å)) et charges atomiques de Mulliken (C.A.M) de M5 et M6, calculés au niveau DFT/B3LYP/ 6-31G(d)

Paramètres		Réactifs			
		M5		M6	
					
Liaisons	Atomes	d (Å)	C.A.M	d (Å)	C.A.M
C β =C	C	1.330	-0.452	1.326	-0.468
C β -O1	C β	1.389	0.447	1.377	0.661
C β -C3	O1	1.512	-0.488		-0.493
C2-O1	C1	1.429	-0.310	1.423	0.080
C β -O2	C2		0.058	1.377	0.080
C1-O2	O2			1.423	-0.493

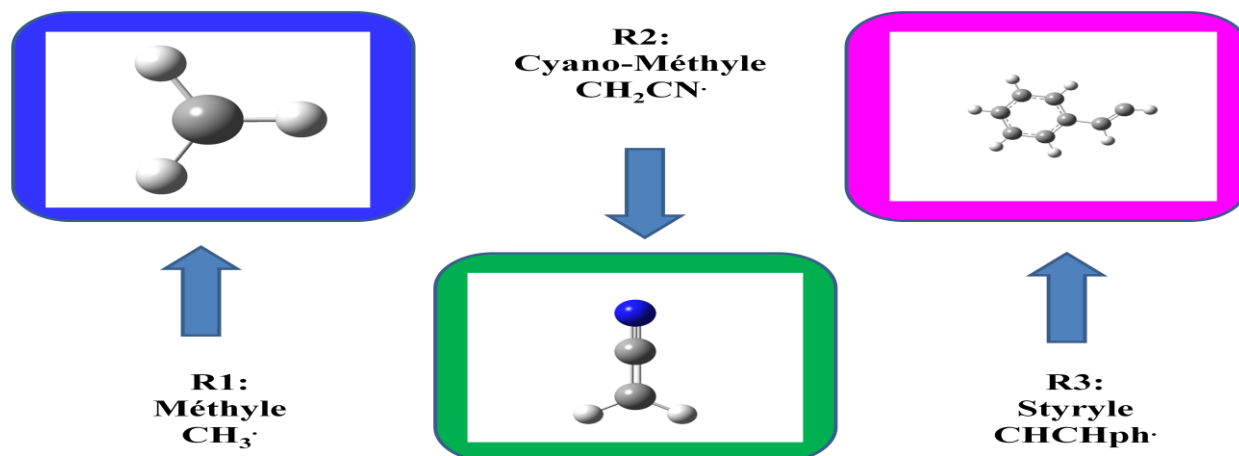
IV- Etude de l'addition des composés thiocarbonyles

IV.1. Utilisation des orbitales frontières :

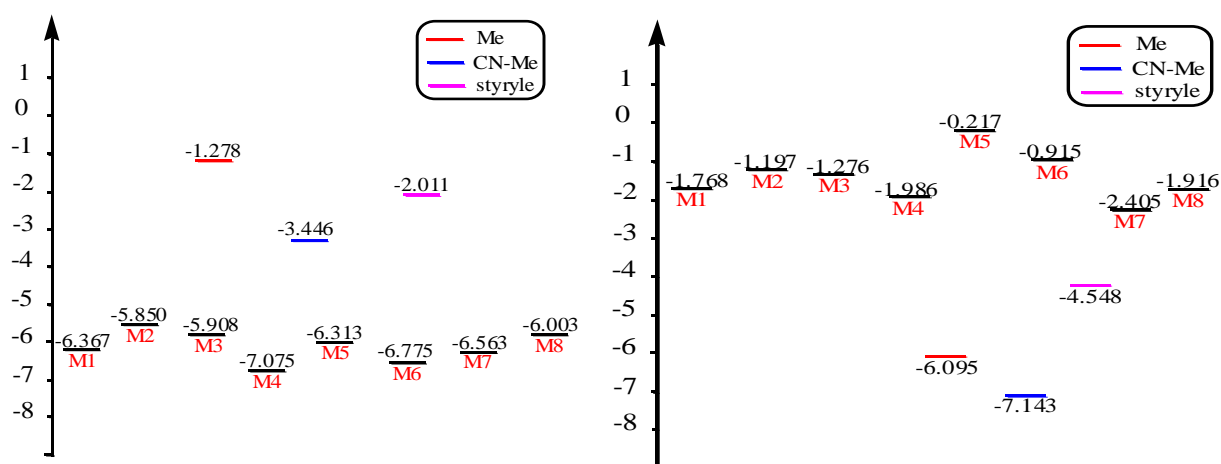
La théorie des orbitales moléculaires (OM) permet d'analyser la réactivité des espèces radicalaires et non radicalaires en terme d'interactions des orbitales moléculaires des réactifs. Plus les orbitales qui interagissent sont proches en énergie (ΔE petit), plus la stabilité est grande. Il en résulte que les interactions à considérer en priorité sont celles qui se développent entre la plus Haute Orbitale Occupée (HOMO) de A et la plus basse vacante (LUMO) de B, et réciproquement (HOMO (B) / LUMO (A)).

L'approximation des orbitales frontières risque de se révéler très déficiente au niveau de l'état de transition.

Cette méthode permet de connaître la réactivité des thiocarbonyles en fonction de la différence d'énergie entre les orbitales des réactifs qui interagissent, à savoir les agents RAFT et les radicaux : méthyle, cyano-méthyle et styryle dont les structures optimisées sont données ci-dessous.



Le schéma-2 illustre cette différence des énergies entre les orbitales frontières des différents agents RAFT et les trois radicaux étudiés.



$$\Delta E1 = \text{HOMO}_{Mx} - \beta \text{SOMO}_R$$

$$\Delta E2 = \alpha \text{SOMO}_R - \text{LUMO}_{Mx}$$

Schéma-2: Interactions des orbitales moléculaires frontières dans la réaction d'addition des radicaux (R1, R2 et R3) sur les agents RAFT

Nous avons effectué une étude qualitative des orbitales frontières de la géométrie des modèles et du radical méthyle par la méthode DFT au niveau B3LYP/ 6-31G*. Nous avons regroupé dans le **Tableau II-5** les énergies et les interactions : $\Delta E1$ et $\Delta E2$ qui correspondent respectivement à celles de $\{\text{HOMO}_{Mx} - \beta \text{SOMO}_{Me}\}$ et $\{\alpha \text{SOMO}_{Me} - \text{LUMO}_{Mx}\}$. Il est à noter que, plus la différence entre les énergies des OM des réactifs est faible, plus l'interaction et la vitesse d'addition sont importantes. Les énergies résultant du calcul sont exprimées en Hartree. La comparaison des niveaux d'énergies est exprimée en eV (1 Hartree = 27.2116 eV); alors que la discussion thermodynamique est exprimée en kJ/mol (1 Hartree = 2625.500 kJ/mol).

La présence de substituants électrodonneurs (électroattracteurs) sur un agent RAFT ou un radical abaisse (augmente) les orbitales frontières. Lorsque la stabilisation s'effectue par résonance, l'énergie entre la HOMO et la LUMO diminue.

Les orbitales frontières du M4 sont plus basses en énergie, donc la molécule présente une meilleure stabilité, ceci peut être attribué à sa haute symétrie, aussi à l'effet mésomère (+M) des deux oxygènes.

Les valeurs calculées dans le **Tableau II-5**, nous permettent de conclure que dans le cas des agents M1, M4, M6, M7 et M8 l'interaction la plus importante se produira entre l'orbitale moléculaire la plus basse vacante LUMO du monomère et l'orbitale moléculaire occupée par un seul électron α SOMO du méthyle ceci est dû à l'écart énergétique $\Delta E2$ plus faible que $\Delta E1$. Donc les agents RAFT jouent le rôle de l'électrophile (accepteur d'électron) alors que le radical méthyle joue le rôle du nucléophile (donneur d'électron). Donc on peut dire que ces agents participent dans la réaction avec leur orbitales vacantes LUMO grâce à la stabilité des électrons par effet mésomère donneur (+M) ou par résonance.

Tableau II-5 : Energies des orbitales moléculaires frontières en (eV) des agents RAFT et du radical méthyle, écarts énergétiques par rapport aux orbitales du radical méthyle : ($\Delta E1 = \text{HOMO}_{\text{Mx}} - \beta \text{SOMO}_{\text{Me}}$) et ($\Delta E2 = \alpha \text{SOMO}_{\text{Me}} - \text{LUMO}_{\text{Mx}}$) et l'énergie totale (Etot) au niveau DFT/ B3LYP/ 6-31G*

	$E_{\text{HOMO}}/E_{\alpha}$ SOMO	$E_{\text{LUMO}}/E_{\beta}$ SOMO	$\Delta E1$	$\Delta E2$	-Etot
Méthyle	-6.095	-1.278			1084.063
M1	-6.367(-6.386)	-1.768(-1.789)	5.089(4.999)	4.327(4.321)	19637.822(19637.28)
M2	-5.850(-5.876)	-1.197(-1.224)	4.572(4.489)	4.898(4.886)	17128.113
M3	-5.908(-6.209)	-1.276(-1.734)	4.630(4.822)	4.819(4.376)	23415.465(23415.01)
M4	-7.075(-7.095)	-1.986(-2.028)	5.797(5.708)	4.109(4.082)	23124.235(23123.04)
M5	-6.313(-6.328)	-0.217(-0.241)	5.035(4.941)	5.878(5.869)	9871.756(9871.25)
M6	-6.775(-6.778)	-0.915(-0.945)	5.497(5.391)	5.180(5.165)	13358.043(13357.04)
M7	-6.563	-2.405	5.285	3.690	23818.397
M8	-6.003	-1.916	4.725	4.179	22378.669

N.B : Les valeurs entre parenthèses dans le tableau II-5 sont tirées de la ref.[16].

Le reste des agents M2, M3 et M5 participent dans la réaction avec l'orbitale hautement occupée (HOMO). Nous remarquons pour le composé M3 que le phényle n'a pas d'influence puisqu'il n'est pas conjugué avec l'oxygène.

En considérant les deux autres radicaux qui sont le radical cyano-méthyle et le radical styryle, nous obtenons les résultats reportés sur les tableaux : **II-6** et **II-7** respectivement.

En effet, le groupement électroattracteur du nitrile diminue fortement la SOMO du cyanométhyle par rapport au radical méthyle. La stabilisation par résonance du radical styryle conduit à une diminution entre la LUMO et la HOMO. Son α SOMO est plus élevée que celle du radical méthyle indiquant un caractère nucléophile plus prononcé.

Les agents thionoester M1 et thionocarbonate M4 possèdent des groupements alkoxides qui sont généralement considérés comme étant électro donneur. Il faudrait donc que les

orbitales frontières de M4 soient énergétiquement supérieures à celles de M1 car dans M4, les deux groupements alcoxides cumulent leurs effets. Or nous observons l'inverse. Ce comportement est dû peut être à des propriétés spécifiques de la fonction thiocarbonyle et c'est pareil dans le cas des alcènes M5 et M6.

Tableau II-6 : Energies des orbitales moléculaires frontières en (eV) des agents RAFT et du radical cyanométhyle, écarts énergétiques par rapport aux orbitales du radical cyanométhyle: ($\Delta E1 = \text{HOMO}_{\text{Mx}} - \beta \text{SOMO}_{\text{CNMe}}$) et ($\Delta E2 = \alpha \text{SOMO}_{\text{CNMe}} - \text{LUMO}_{\text{Mx}}$) et l'énergie totale (Etot) au niveau B3LYP/ 6-31G*

	$E_{\text{HOMO}}/E_{\alpha}$ SOMO	$E_{\text{LUMO}}/E_{\beta}$ SOMO	$\Delta E1$	$\Delta E2$	-Etot
CN-Méthyle	-7.143	-3.446			3593.559
M1	-6.367(-6.386)	-1.768(-1.789)	2,940	5.354	19637.822(19637.28)
M2	-5.850(-5.876)	-1.197(-1.224)	2.430	5.919	17128.113
M3	-5.908(-6.209)	-1.276(-1.734)	2.462	5.867	23415.465(23415.01)
M4	-7.075(-7.095)	-1.986(-2.028)	3.649	5.102	23124.235(23123.04)
M5	-6.313(-6.328)	-0.217(-0.241)	2.882	6.902	9871.756(9871.25)
M6	-6.775(-6.778)	-0.915(-0.945)	3.332	6.198	13358.043(13357.04)
M7	-6.563	-2.405	3.117	4.738	23818.397
M8	-6.003	-1.916	2.557	5.227	22378.669

N.B : Les valeurs entre parenthèses dans le tableau II-5 sont tirées de la ref.[16].

En fait, la modélisation de l'éther d'enol M5 et de l'acétal de cétène M6, de structures analogues aux agents d'addition fragmentation M1 et M4 nous permet de dire que les quatre composés ont des comportements similaires.

Les résultats des interactions des OF du radical CN-Me avec ceux des composés étudiés (**Tableau II-6**) montrent que $\Delta E_2 > \Delta E_1$ pour tout les composés ; dans ce cas la, le radical joue le rôle de l'électrophile (accepteur d'électrons).

Par contre les orbitales frontières du radical styryle (**Tableau II-7**) sont supérieures a celles du radical méthyle indiquant un caractère nucléophile plus prononcé ($\Delta E_1 > \Delta E_2$) et c'est le cas sauf pour le composé M5 ou ΔE_2 est légèrement supérieure à ΔE_1 .

Tableau II-7 : Energies des orbitales moléculaires frontières en (eV) des agents RAFT et du radical styryle, écarts énergétiques par rapport aux orbitales du radical styryle : ($\Delta E_1 = E_{\text{HOMO}_{Mx}} - E_{\alpha \text{ SOMO}_{St}}$) et ($\Delta E_2 = E_{\alpha \text{ SOMO}_{St}} - E_{\text{LUMO}_{Mx}}$) et l'énergie totale (Etot) au niveau B3LYP/ 6-31G*

	$E_{\text{HOMO}} / E_{\alpha \text{ SOMO}}$	$E_{\text{LUMO}} / E_{\beta \text{ SOMO}}$	ΔE_1	ΔE_2	-Etot
Styryle	-4.548	-2.011			8407.796
M1	-6.367(-6.386)	-1.768(-1.789)	4.356	2.780	19637.822(19637.28)
M2	-5.850(-5.876)	-1.197(-1.224)	3.839	3.351	17128.113
M3	-5.908(-6.209)	-1.276(-1.734)	3.897	3.272	23415.465(23415.01)
M4	-7.075(-7.095)	-1.986(-2.028)	5.064	2.562	23124.235(23123.04)
M5	-6.313(-6.328)	-0.217(-0.241)	4.302	4.331	9871.756(9871.25)
M6	-6.775(-6.778)	-0.915(-0.945)	4.764	3.633	13358.043(13357.04)
M7	-6.563	-2.405	4.552	2.143	23818.397
M8	-6.003	-1.916	3.992	2.632	22378.669

N.B : Les valeurs entre parenthèses dans le tableau II-5 sont tirées de la ref.[16].

Le composé M3, portant un substituant phényle, présente des orbitales frontières bien plus élevées en énergie que M1 qui porte un nitrile. D'autre part ; les grandes différences des niveaux énergétiques de l' α SOMO des radicaux adduits R1M1, R1M2 et R1M3 (obtenus après la réaction d'addition du radical méthyle R1 sur les différents composés ;) montrent l'influence du substituant porté par le carbone en α de l'oxygène (**Tableau II-8** et **Figure-2**).

En fait le radical adduit **R1M1** (portant un CN) présente des OF plus basses que **R1M2** (portant un H). Le substituant nitrile exerce un effet électroattracteur important sur l'oxygène diminuant ainsi l'effet électrodonneur de ce dernier vis à vis du thiocarbonyle. L'oxygène n'est plus électrodonneur mais électroattracteur expliquant la disposition des niveaux d'énergie pour les radicaux et pour les agents RAFT. Donc, la présence de substituants électrodonneurs (électroattracteurs) sur un monomère ou un radical abaisse (augmente) les orbitales frontières. Lorsque la stabilisation s'effectue par résonance, l'énergie entre la HOMO et la LUMO diminue. De même pour les agents de transfert M7 et M8 à cycle ouvert. Le groupement nitrile de M7 réduit l'énergie des orbitales frontières de 0.55 eV par rapport à M8 qui porte un méthyle. Le même comportement est observé pour l' α SOMO des deux radicaux adduits correspondants.

Tableau II-8 : Energies des orbitales frontières et énergie totale (B3LYP) des radicaux adduits modélisés (eV)

Radicaux adduits	β SOMO	α SOMO	-Etot
R1M1	-1.454	-4.751	20722.62
R1M2	-0.921	-4.176	18212.79
R1M3	-0.854	-1.094	24500.11
R1M4	-2.012	-5.373	24208.85
R1M5	-0.700	-4.445	10957.13
R1M6	-1.589	-6.262	14442.15
R1M7	-2.462	-4.861	24903.35
R1M8	-1.929	-4.315	23463.51
méthyle	-1.278	-6.095	1084.063

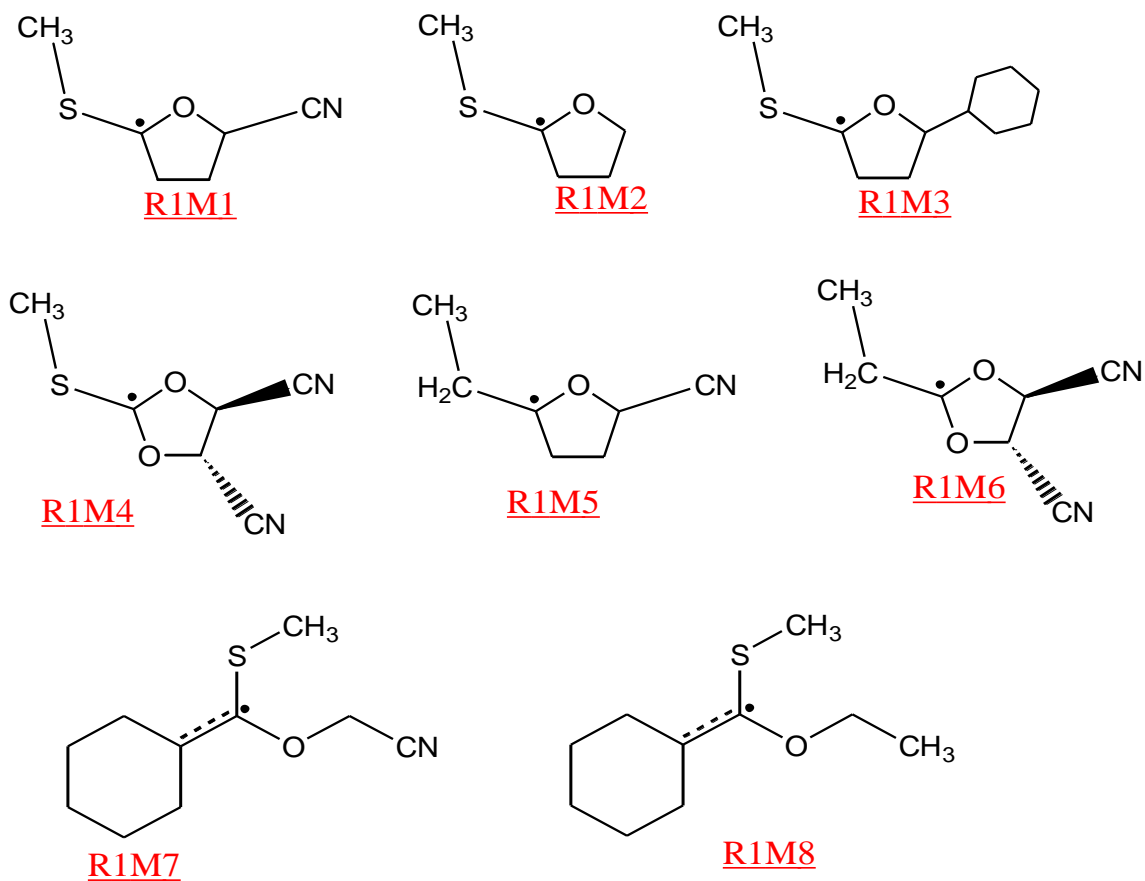


Figure-2: les radicaux adduits des molécules étudiées

Chaque radical adduit est le produit de l'addition du radical méthyle (R1) sur le composé correspondant (Mx).

IV-2- Réactivité des monomères :

Des deux séries des composés étudiés ; thionocarbonates et thionoesters ; les thionoesters semblent les plus intéressants. En première analyse, il semble en effet que la réactivité des thionoesters du point de vue addition, soit plus favorable (ce qui est déjà le cas pour les agents de transfert).

La réactivité des molécules étudiées a été évaluée à partir du calcul des descripteurs globaux de la réactivité, tels que la mollesse, la dureté, l'électronégativité et l'électrophilicité qui sont déterminés à partir des calculs du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique.

IV-2-1- Affinité électronique (A) et potentiel d'ionisation (I) :

Le potentiel d'ionisation est l'énergie nécessaire pour enlever un électron d'une molécule. L'affinité électronique est l'énergie correspondant à l'apport d'un électron à la molécule. De nombreuses publications montrent une relation entre l'affinité électronique de l'alcène et l'énergie d'activation ou la constante de vitesse. Ainsi lorsque l'affinité électronique augmente, la vitesse d'addition fait de même. En utilisant le théorème de Koopmans le potentiel d'ionisation, **I**, et l'affinité électronique, **A**, peuvent être approximés aux négatifs des énergies de la HOMO et de la LUMO respectivement : **I = -E(HOMO)** et **A = -E(LUMO)**.

Pour confirmer nos résultats, nous avons utilisé la méthode de Mulliken pour le calcul des descripteurs. Pour cela nous avons besoin des énergies du cation $E(N-1)$ et de l'anion $E(N+1)$. Dans cette méthode : $I = E(N-1) - E(N)$ c'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un système. C'est-à-dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre (N électrons) au cation (N-1 électrons), et $A = E(N) - E(N+1)$ c'est le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion.

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

IV-2-2- Les descripteurs de la réactivité:

Les résultats du calcul des descripteurs globaux de la réactivité ; selon le théorème de Mulliken ; tels que la dureté, la mollesse, l'électrophilicité, le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique sont recueillis dans le **Tableau II-9**.

Tableau II-9: Potentiel d'ionisation (IP), affinité électronique (AE), potentiel électronique chimique (μ), dureté chimique (η) et l'électrophilicité globale (ω) (en eV)

Monomères		IP	AE	μ	η	ω
TECC	M1	8.439	-0.368	-4,035	8.808	0.924
	M2	8.416	-1.005	-3,705	9.421	0.728
	M3	8.104	-0.622	-3,740	8.727	0.801
TEOC	M7	8.711	0.608	-4,660	8.103	1.340
	M8	8.200	0.110	-4,155	8.089	1.067
TC	M4	9.319	0.061	-4,690	9.257	1.188
ALC	M5	8.341	-2.387	-2.976	10.729	0.412
	M6	9.099	-1.117	-3.990	10.216	0.779
Radicaux	R1	9.770	-1.803	-3.97	11.55	0.694
	R2	10.126	0.718	-5,422	9.408	1.562
	R3	8.823	-0.189	-4.316	9.013	1.033

En premier lieu, qualitativement, nous pouvons noter que tous les potentiels chimiques calculés de tous les composés sont supérieurs à celui du radical cyanométhyle (R2) (-5.42eV) indiquant ainsi que, le cas échéant, un transfert de charge aura lieu à partir des composés

nucléophiles vers le radical ici cyanométhyle agissant comme un accepteur d'électrons. Alors que les deux autres radicaux ont des réactivités différentes vis-à-vis des composés étudiés ; résultats confirmés par la théorie des orbitales frontières.

Mais le potentiel électronique chimique du radical méthyle, (R1) ($\mu = -3,97\text{eV}$) est supérieur à celui de M1, M4, M6, M7 et M8 (μ entre $-3,99$ et $-4,69\text{eV}$) et plus bas que ceux des composés M5, M3 et M2 (μ entre $-3,74$ et $-2,98\text{eV}$). Pour le radical styryle (R3) il y a aussi deux faces de transfert de charge à partir des agents RAFT (M1, M3, M5, M6, M8) au radical styryle et du radical styryle (R3) aux monomères (M4, M7). Les résultats, comme le montre le **tableau II-4**, indiquent que les deux alcènes M5 et M6 sont les composés les plus résistants à changer leur distribution électronique.

De plus, pour les thionoesters les résultats montrent que M2 est moins sensible aux changements électroniques car il possède la dureté la plus élevée montrant ainsi que la présence du groupement benzyle dans M3 et du groupement $-\text{CN}$ dans M1 affecte grandement la stabilité de l'agent en limitant sa réponse. Les effets des substituants sur les agents RAFT sont qualitativement différents; les agents sont fortement stabilisées par des groupements Z donateurs d'électrons, et sont fortement déstabilisés par des groupes attracteurs d'électrons (en CN) à la position R^[17]. Ainsi, la comparaison entre l'électrophilie de M1, M2 et M3 montre que le monomère portant le groupement CN ; qui délocalise l'électron non apparié ; est le plus attracteur d'électrons. Cela est confirmé aussi pour le composé M7 ; portant le groupement $-\text{CN}$; qui est plus électrophile que M8 portant le groupement $-\text{CH}_3$.

Selon l'échelle absolue du pouvoir électrophile global (ω) donnée par Domingo et al. ^[18], les agents M4, M7 et M8 peuvent être classés comme agents électrophiles forts tandis que M1 et M3 affichent une puissance électrophile modérée. Alors que R2 a une plus grande puissance de l'électrophilie ($1,56\text{eV}$) que R3 ($1,03\text{eV}$).

Le **Tableau II-10** montre la différence de l'électrophilie ($\Delta\omega$) et la fraction d'électrons transférés (ΔN°) cités dans l'équation. (33) et l'équation. (34), respectivement:

$$\Delta\omega = \omega_{E+} - \omega_{Nu} \quad (33)$$

$$\Delta N^\circ = \frac{(\mu_{Nu} - \mu_E)}{(n_{Nu+} + n_E)} \quad (34)$$

L'interaction entre les monomères et R2 présente la valeur la plus élevée de la différence de caractère électrophile ($\Delta\omega$), ainsi que la fraction des électrons transférés (ΔN°) pour tous les monomères. Ces valeurs (ΔN° et $\Delta\omega$) indiquent un plus grand caractère polaire du mécanisme d'addition radicalaire des monomères avec le radical cyano-méthyle (R2) que pour l'addition des monomères avec les deux autres radicaux (méthyle: R1 et styryle: R3). Cela est en très bon accord avec les conclusions faites par D. Hannachi et *al* ^[19] durant l'étude des deux paramètres pour les composés d'addition- fragmentation CAF1 et CAF4.

Tableau II-10: Fraction d'électron transféré (ΔN°) et différence d'électrophilicité ($\Delta\omega$)

		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
R1	$\Delta\omega$	-0.230	-0.034	-0.107	-0.494	0.282	-0.085	-0.646	-0.373
	ΔN°	0.001	0.014	0.013	0.033	0.046	0.000	0.033	0.007
R2	$\Delta\omega$	0.638	0.834	0.761	0.374	1.150	0.783	0.222	0.495
	ΔN°	0.076	0.091	0.092	0.039	0.121	0.073	0.043	0.072
R3	$\Delta\omega$	0.109	0.305	0.232	-0.155	0.621	0.254	-0.307	-0.034
	ΔN°	0.015	0.033	0.032	0.020	0.067	0.017	0.020	-0,009

IV-3- Addition du radical méthyle

L'addition du radical méthyle sur la double liaison C=S fait allonger cette liaison ainsi que la liaison C β -O comme montré sur le **Tableau II-11**, tel que :

- **M x** : représente le monomère.
- **TSM x** : représente l'état de transition de la réaction d'addition.
- **R1M x** : représente le radical adduit.
- **C m** : représente le carbone du radical méthyle ; et le **C4** le carbone du groupement **CH2** pour les deux alcènes.

Ainsi, l'analyse des résultats de ce tableau montre que la liaison C $_2$ -O (varie entre 1.42-1.45 Å) donc elle est proche de celle mesurée pour des liaisons C-O (1.43 Angstrom ^[20]). Alors que la liaison C β -O à une longueur entre simple et double ; cela est remarqué aussi pour la

liaison C_{β} - S_1 . En fait, La molécule optimisée montre une délocalisation des électrons entre ces deux liaisons.

Tableau II-11 : longueurs de liaisons (Å) durant l'addition du radical méthyle

Etats	liaisons	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Mx	C_{β} -O	1.358	1.343	1.346	1.361	1.389	1.377	1.357	1.338
	C_{β} -O ₂				1.361		1.377		
	C_2 -O	1.449	1.452	1.456	1.432	1.429	1.422	1.430	1.443
	C_{β} - S_1	1.628	1.636	1.636	1.617			1.651	1.658
	C_{β} -C ₄					1.330	1.326		
TSMx	C_{β} -O	1.369	1.383	1.357	1.371	1.394	1.379	1.378	1.370
	C_{β} -O ₂				1.376		1.379		
	C_2 -O	1.440	1.441	1.451	1.436	1.428	1.421	1.434	1.446
	C_{β} - S_1	1.633	1.776	1.643	1.791			1.763	1.762
	C_{β} -C ₄					1.487	1.347		
	$S_1 \dots C_m$	2.720	1.831	2.646	1.830			1.848	1.838
	$C_4 \dots C_m$					1.534	2.370		
R1Mx	C_{β} -O	1.391	1.380	1.386	1.394	1.396	1.397	1.379	1.366
	C_{β} -O ₂				1.383		1.391		
	C_2 -O	1.436	1.441	1.444	1.429	1.427	1.422	1.433	1.443
	C_{β} - S_1	1.732	1.772	1.755	1.775			1.764	1.770
	C_{β} -C ₄					1.491	1.495		
	S -C _m	1.856	1.814	1.835	1.833			1.842	1.841
	C_4 -C _m					1.546	1.542		

IV-4- Radicaux adduits et densité de spin

La représentation de la densité de spin, condensée aux atomes, est utilisée pour localiser l'atome (s) portant le caractère radicalaire. Nous remarquons, après l'addition, que la densité de spin est localisée principalement sur le carbone β , dans un intervalle de 0.62 à 0.87.

Dans le cas des produits fragmentés ou le cas de l'ouverture de cycle, la formation d'une fonction carbonyle C=O s'accompagne d'une longueur de liaison beaucoup plus courte mais conforme à une telle liaison (1.21 Angström^[20]). Ainsi, au cours de cette réaction, la liaison C_{β} -O se raccourcit progressivement tandis que la liaison O- C_2 s'allonge. Ainsi, la structure de transition possède une longueur de liaison intermédiaire.

Par contre dans les structures de l'état de transition (TS-fragR1Mx) ; de la réaction de fragmentation (pour les TECC) ou ouverture de cycle pour les autres molécules; la densité de spin est principalement répartie entre le carbone C_{β} et le carbone C_2 en R1M3, R1M4 et R1M6 (voir le **Tableau II-12**).

Tel que :

- TS-frag R1Mx : représente l'état de transition de la fragmentation
- R1Mx-frag : représente le radical adduit fragmenté

Après fragmentation (ouverture de cycle), le produit R1Mx-FRAG est titulaire d'un radical très localisé sur le carbone C_{β} ; alors que la densité de spin se localise entièrement sur le carbone C_2 .

Aussi, au cours de cette réaction, la liaison C_{β} -O se raccourcit progressivement tandis que la liaison O- C_2 s'allonge jusqu'à la rupture.

Tableau II-12 : Densité de spin et longueurs de liaison(Å) durant la fragmentation

Etats	liaisons	R1M1	R1M2	R1M3	R1M4	R1M5	R1M6	R1M7	R1M8
R1Mx	C _β -O	1.391	1.380	1.386	1.394	1.396	1.397	1.379	1,366
	C _β -O2				1.383		1.391		
	C ₂ -O	1.436	1.441	1.444	1.429	1.427	1.422	1.433	1.443
	C _β -S ₁	1.730	1.732	1.755	1.775			1.764	1.770
	C _β -C ₄					1.491	1.495		
	S ₁ -C _m	1.854	1.856	1.835	1.833			1.842	1.841
	C ₄ -C _m					1.546	1.542		
	d _{spin} C _β	0.79	0.77	0.76	0.70	0.87	0.80	0.63	0.62
	d _{spin} C ₂	-0.00	-0.00	0.00	0.00	-0.00	0.00	0.02	0.02
TS-frag R1Mx	C _β -O	1.211	1.211	1.307 ^a	1.293	1.218	1.302	1.213	
	C _β -O2				1.355		1.368		
	C _{2...O}	3.582	4.273	1.765 ^a	2.896	3.065	2.847	3.301	
	C _β -S ₁	1.798	1.812	1.783 ^a	1.788			1.862	
	C _β -C ₄					1.523	1.499		
	S ₁ -C _m	1.826	1.826	1.821 ^a	1.830			1.841	
	C ₄ -C _m					1.527	1.544		
	d _{spin} C _β	0.00	-0.00	0.46 ^a	0.43	-0.00	0.53	0.00	
	d _{spin} C ₂	0.85	0.99	0.22 ^a	0.28	0.84	0.29	0.88	
R1Mx-frag	C _β -O	1.210	1.210	1.211	1.209	1.217	1.208	1.220	1.217
	C _β -O2				1.361		1.370		
	C ₂ -O								
	C _β -S ₁	1.803	1.812	1.805	1.775			1.799	1.807
	C _β -C ₄					1.523	1.512		
	S ₁ -C _m	1.827	1.826	1.826	1.832			1,825	1.824
	C ₄ -C _m					1.527	1.527		
	d _{spin} C _β	0.00	0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.00
	d _{spin} C ₂	0.85	1.08	0.72	0.82	0.83	0.82	0.88	1.07

V- Conclusion

- Il ressort de nos calculs que la géométrie optimisée des différentes molécules est en très bon accord avec la structure expérimentale. En effet, les longueurs des liaisons sont très bien reproduites, notamment la liaison S=C.
- Dans l'ensemble des molécules; l'oxygène porte une charge négative importante. De plus, les monomères M5 et M6 montrent une charge atomique très importante sur le carbone β . Il est difficile de comprendre ce phénomène. Il ne semble pas s'expliquer par une influence plus importante du groupement nitrile dans les alcènes. La modélisation du soufre triplet montre qu'il est plus électronégatif que le CH₂ triplet. On pourrait donc s'attendre à des atomes de soufre chargés négativement dans le monomère thiocarbonyle. C'est le cas.
- Une analyse DFT des indices de réactivité fournit une explication saine de la réactivité des composés étudiés. En effet tous les composés étudiés ont montré un caractère polaire à l'addition du radical cyano - méthyle. Résultat confirmé dans l'étude menée par D. Hannachi et al^[19].
- L'indice global d'électrophilie introduit Par Parr et al. est utile pour classer l'électrophilie d'une série de composés thiocarbonyles au sein d'une Échelle relative^[18].

Références:

- [1] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Australian Journal of Chemistry* **2005**, *58*, 379.
- [2] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. In *Int. Pat. 9801478*, **1998**.
- [3] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 669.
- [4] Barner Kowollik, C. *Handbook of RAFT Polymerization*; Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2008**.
- [5]. Chiefari J, Mayadunne RTA, Moad CL, Moad G, Rizzardo E, Postma A, Skidmore MA, Thang SH (2003) *Macromolecules* *36*: 2273–2283
- [6]. Chiefari J, Chong YK, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le TPT, Mayadunne RTA, Meijs C, Moad L, Moad G, Rizzardo E, Thang SH (1998) *Macromolecules* *31*: 5559–5562
- [7]. Chong YK, Krstina J, Le TPL, Moad G, Postma A, Rizzardo E, Thang SH (2003) *Macromolecules* *36*: 2256–2272
- [8]. Russum JP, Barbre ND, Jones CW, Schork FJ (2005) *J Polym Sci. Part A: Polym Chem* *43*:2188–2193
- [9]. Moad G, Chong YK, Postma A, Rizzardo E, Thang SH (2005) *Polymer* *46*: 8458–8468
- [10]. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., GAUSSIAN 09, Revision B.04, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2009.
- [11]. (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, *98*, 5648.
(b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, 1988, *37*, 785.
- [12]. W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* *56* (1972) 2257. 10
- [13] Molina, M. T.; Ya'n~ez, M.; Mo', O.; Notario, R.; Abboud, J.-L. M. In *The Chemistry of Functional Groups. Suppl. A3: The chemistry of doublebonded functional groups*; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; John Wiley and Sons: New York 1997.
- [14]. DAVID R. LIDE., "Handbook of chemistry and physics", January, **2001**.
- [15] M. Esseffar, W. Bouab., A. Lamsabhi, J.-L. M. Abboud, R. Notario, and M. Yanez, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2300-2308.
- [16]. M. Arotçarena, PhD thesis, Lyon, France (2000).
- [17]. Michelle L.Coote, David J.Henry, *Macromolecules* Vol. 38, 4:1415-1433, 2005.
- [18]. L.R. Domingo, Aurell.P. Perez and R. Contreras, *Tetrahedron* *58*, 4417, 2002.
- [19]. D. Hannachi, N. Ouddai, M. Arotçaréna, H. Chermette; *Molecular Physics* Vol. 113, Issue 13-14, 1541-1550, 2015.
- [20]. March J., *Advanced Organic Chemistry*, 4th Edition, John Wiley and Sons, 21 (1992)

Mécanismes Réactionnels

I- Introduction

Un processus d'addition-fragmentation se produit en polymérisation radicalaire lorsque les chaînes de polymères en croissance réagissent avec un composé portant à la fois un site insaturé et une liaison fragile judicieusement située sur la molécule. Le radical formé par l'addition sur l'insaturation (radical adduit) subit une fragmentation générant un radical primaire dans le cas d'un agent de transfert d'addition-fragmentation (ATAF). Dans le cas d'un monomère d'addition fragmentation (MAF), le radical fragmenté reste lié à la macromolécule.

L'addition et la fragmentation sont les deux étapes qui conduisent à l'incorporation et l'ouverture du cycle pour les monomères. L'étude théorique à envisager vise la compréhension détaillée des phénomènes thermodynamique et cinétique de ces deux étapes.

La fonction thiocarbonyle est fortement polarisable et présente une plus faible polarité par rapport à son homologue oxygénée. Une addition radicalaire peut alors se produire sur cette fonction. Cette propriété est couramment utilisée en chimie organique radicalaire. L'étape d'addition sur la fonction thiocarbonyle est essentielle dans le comportement des monomères d'addition fragmentation que nous utilisons. Il est pourtant essentiel de mieux la comprendre afin que la modélisation permette de prévoir l'intérêt que peut présenter une molécule de structure donnée (et limiter ainsi le nombre de synthèses organiques).

Un élément de la compréhension passe par la mesure de la réactivité de différents radicaux avec des composés thiocarbonyles. Elle est connue grâce à la constante de vitesse qui est directement liée à l'énergie d'activation. L'énergie d'activation suit la même tendance pour un système en phase gazeuse ou liquide. Pour la polymérisation radicalaire, on peut s'attendre à des constantes de vitesse de propagation sujettes aux mêmes facteurs que ceux contrôlant la vitesse d'addition des petits radicaux sur les alcènes^[1]. Dans notre cas, les deux réactions ; addition et fragmentation; ont été étudié seulement en additionnant le radical méthyle sur l'insaturation C=S.

Le radical méthyle est très souvent modélisé dans la littérature. Souvent décrit comme nucléophile, il possède un comportement non polaire et sert souvent de référence. C'est le radical adduit du méthyle que nous avons utilisé ensuite pour l'étude de la fragmentation.

Le mécanisme réactionnel de cette réaction d'addition-fragmentation est supposé être comme montré sur les figures : **Figure-1** et **Figure-2**.

a) **Polymérisation par ouverture de cycle (ROP) :**

Pour les thionoesters a cycle fermé nous avons pris (**Figure-1**) comme exemple la molécule modèle M1 et pour les thionocarbonates nous avons pris comme exemple le composé d'addition fragmentation M4 : la polymérisation s'effectue par ouverture de cycle du radical adduit R1Mx; au niveau de la liaison C-O (allongée dans la réaction d'addition) selon les mécanismes ci-dessous. Nous avons un ROP : **Ring Opening Polymerization**

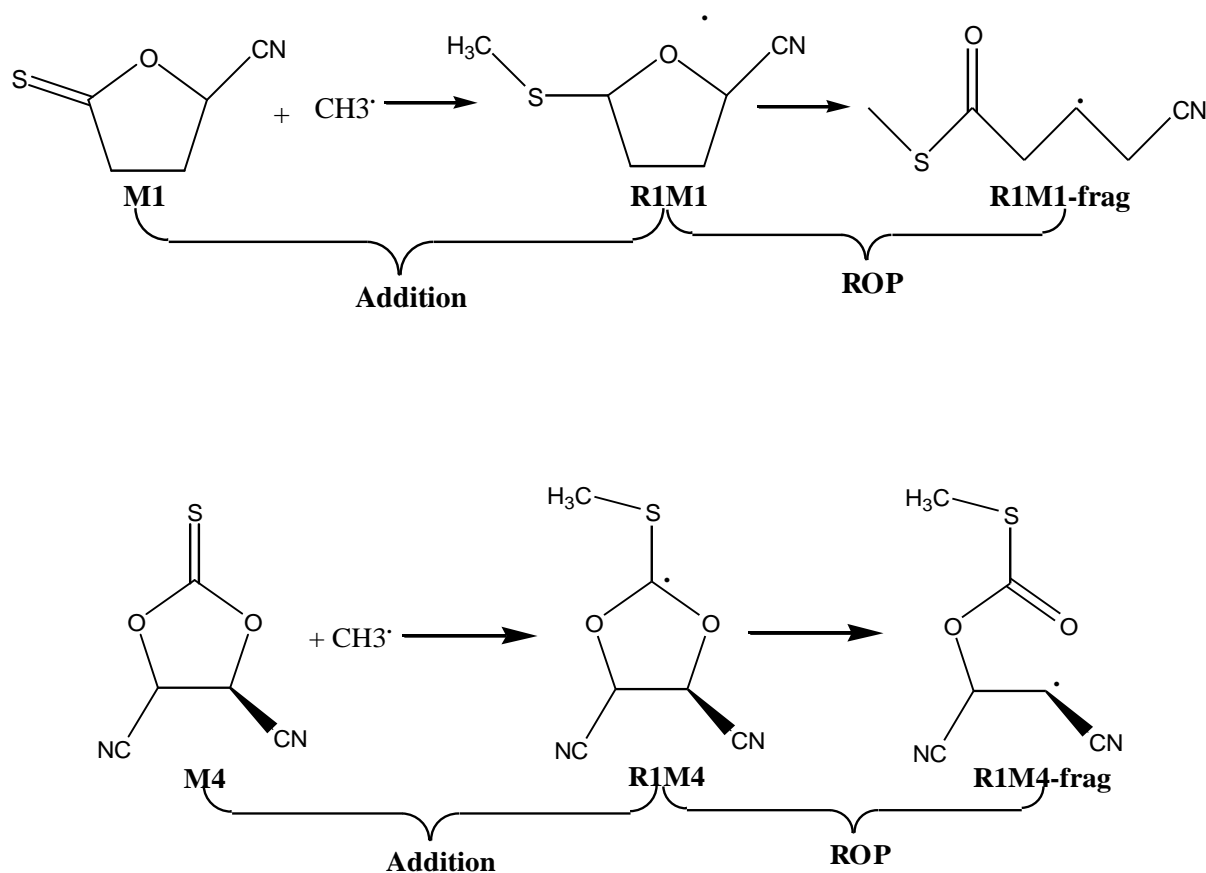


Figure-1 : Mécanisme de la réaction d'Addition - Ring Opening Polymerization

b) Polymérisation par fragmentation

Par contre pour les thionoesters à cycle ouvert (**Figure-2**), la polymérisation s'effectue par fragmentation du radical adduit au niveau de la liaison C-O selon le mécanisme donné pour les composés M7 et M8 :

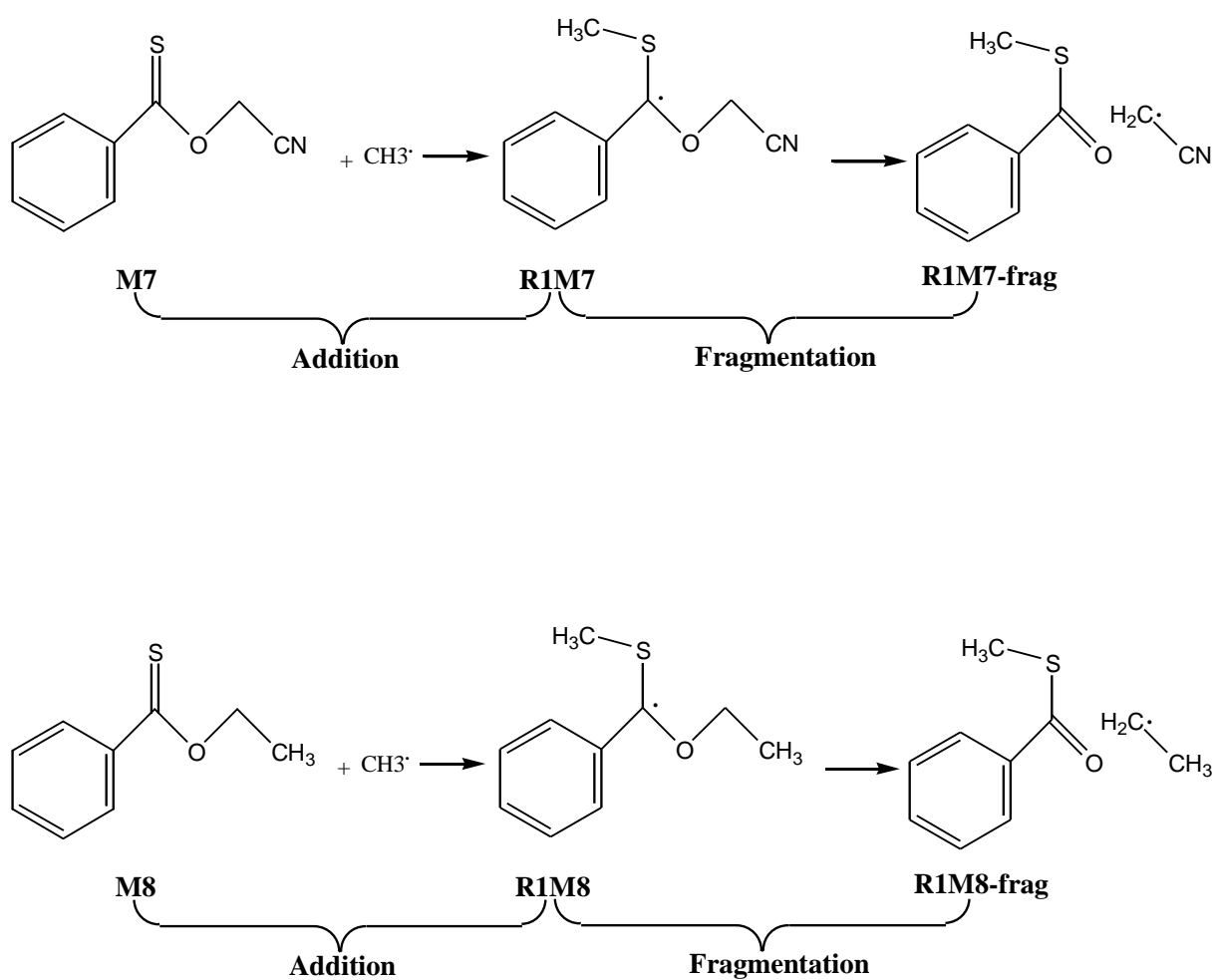


Figure-2 : Mécanisme de la réaction d'Addition - Fragmentation

II- Etude thermodynamique des étapes d'addition et de fragmentation par Modélisation

II-1- La réaction d'addition

L'addition d'un radical sur un alcène pour former une liaison σ carbone - carbone est d'une grande importance. Elle a fait l'objet de très nombreuses études pour décrire ; par des règles qualitatives simples ; le rôle de la structure, des effets polaires, des effets stériques et enthalpiques sur la vitesse d'addition^[1, 2].

Depuis la parution de ces articles importants de Tedder et Giese, le développement de la modélisation en chimie quantique a permis de calculer ; avec fiabilité ; les structures des états de transition, les barrières de réaction et les enthalpies de réaction.

Ainsi de nouveaux progrès ont pu être effectués pour établir une relation quantitative entre la vitesse d'addition du radical et certains facteurs tels que l'enthalpie de la réaction, la contribution du transfert de charge et l'importance des effets stériques en se basant sur le diagramme de corrélation d'état (**SCD**).

L'application du diagramme **SCD** a été étudiée sur divers radicaux^[3-5] : du radical méthyle aux radicaux stabilisés par des groupements électroaccepteurs (ie. cyanométhyle) ou électrodonneurs (ie. hydroxyméthyle) en passant par des radicaux stabilisés par résonance (ie. Benzyle). Ces études confirment que l'encombrement stérique dû aux substituants du carbone β de l'alcène a peu d'effet au niveau de la constante de vitesse d'addition.

La réaction d'addition du radical méthyle (R1) à ces huit composés modèles est thermodynamiquement spontanée ($\Delta G < 0$), comme montré sur le **Tableau III-1**.

Tableau III-1 : Paramètres thermodynamiques de la réaction d'addition

Modèles	Addition		
	ΔE	ΔH	ΔG
M1	-73.29	-76.39	-34.46
M2	-61.67	-64.79	-22.65
M3	-61.59	-65.12	-22.50
M4	-61.49	-65.13	-21.37
M5	-122.38	-127.22	-80.76
M6	-134.14	-139.58	-91.03
M7	-86.95	-90.14	-46.52
M8	-78.09	-81.26	-38.65

Les données thermodynamiques de cette réaction sont jugées exothermique ($\Delta E < 0$). Les énergies obtenues pour l'addition du radical méthyle (R1) sur les thionoesters à cycle fermé **M1**, **M2** et **M3** désignent une réaction exothermique plus importante pour **M1**. Nous verrons plus loin que les vitesses d'addition sur **M2** et **M3** seront plus importantes que sur **M1**.

Pour les thionoesters à cycle ouvert ; **M7** donne une réaction exothermique plus importante que pour **M8**. Il est remarquable d'observer la différence de réactivité du thionoester **M7** par rapport au thionoester **M3**. En effet le premier possède une réactivité importante tandis que le second est très faible. Le phényle en α de la fonction thiocarbonyle dans **M7** active cette dernière.

➤ **Localisation de l'état de transition :**

L'état de transition TS, correspondants à la réaction d'addition du radical méthyle sur les composés étudiés, a été localisé au niveau de calcul DFT/B3LYP/6-31G*. Cet état de transition a été confirmé par la présence d'une et une seule valeur propre négative dans la

matrice des constantes de force, c'est à dire il y a une seule fréquence imaginaire dans la matrice Hessienne et elle correspond au mode de vibration correspondant à la formation de la nouvelle liaison entre l'atome de soufre et l'atome de carbone du radical méthyle. Chose qui a été confirmée par le programme de visualisation GaussView 5.0.9. Les géométries des états de transition de la réaction d'addition sont montrées sur la **Figure-3**

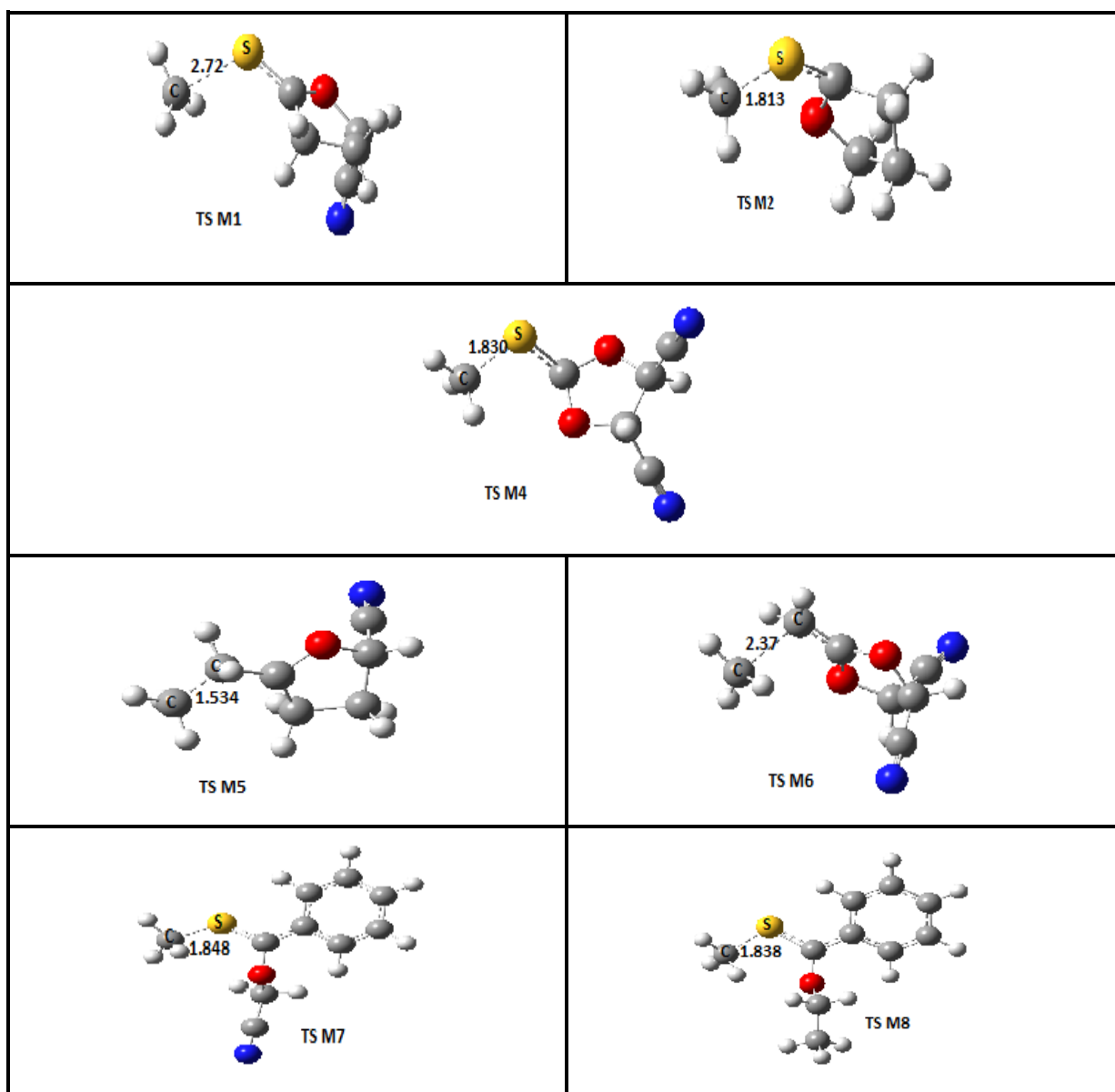


Figure-3 : Géométries optimisées(Å) de l'état intermédiaire de la réaction d'addition

Le calcul des paramètres de l'état de transition indique qu'il n'y a pas d'état de transition dans les réactions d'addition du méthyle aux agents (M1, M2, M3, M4, M5, M7 et M8). L'état de transition unique a été localisé pour l'alcène M6; agent modèle montrant une petite valeur de l'énergie d'activation ($\sim 3.68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). (Tableau III-2).

Tableau III-2. Barrières (ΔE^\ddagger , kJ mol^{-1}), enthalpies d'activation (ΔH^\ddagger , kJ mol^{-1}) et énergies de Gibbs (ΔG^\ddagger , kJ mol^{-1}) à 298.15K du calcul de l'état intermédiaire de la réaction d'addition

Addition				
Modèles	ΔE	ΔE^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger
M1	-73.29	-8.98	-10.56	24.88
M2	-61.67	-50.34	-56.12	-7.00
M3	-61.59	-4.20	-6.10	31.30
M4	-61.49	-58.39	-64.25	-13.76
M5	-122.38	-119.30	-125.35	-77.01
M6	-134.14	3.68	0.76	42.60
M7	-86.95	-83.33	-88.39	-40.42
M8	-78.09	-64.41	-69.84	-20.34

L'aspect thermodynamique des réactions d'addition du radical méthyle sur les modèles étudiés montrent une bonne stabilité des radicaux adduits.

La fragmentation est alors l'étape la plus importante du mécanisme réactionnel de la polymérisation. Vu la grande réactivité de la liaison C = S et les structures de transition précoce pour les réactions d'addition, les effets des substituants sur ces réactions sont beaucoup plus faibles que sur ceux des réactions inverses (la fragmentation ou l'ouverture du cycle).

II-2- la réaction de fragmentation

La fragmentation est la seconde étape importante du mécanisme de la réaction étudiée. En fait, elle peut suivre plusieurs chemins : photochimique ou thermique. Pour le premier, les radicaux sont activés par absorption photochimique ($h\nu$) (**Figure-4**). L'espèce excitée se relaxe et permet d'obtenir les mêmes produits que ceux obtenus par voie thermique. Ce second chemin nécessite beaucoup moins d'énergie. C'est ce deuxième chemin que nous avons utilisé dans notre étude.

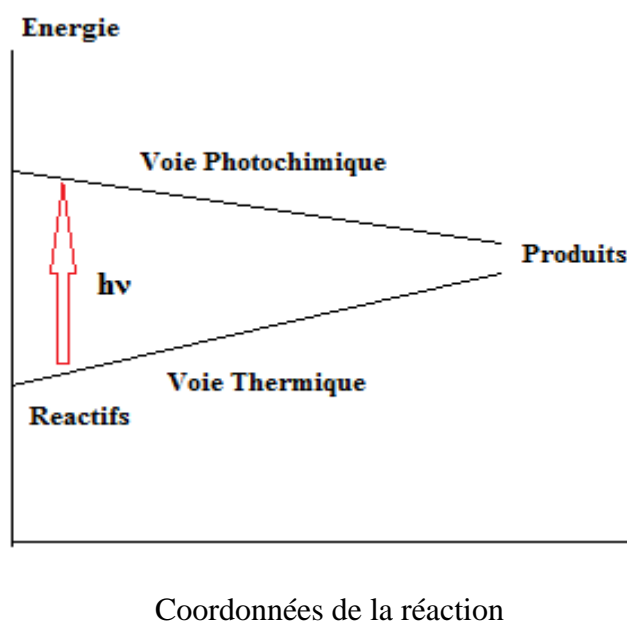


Figure-4 : Chemin réactionnel par voie photochimique ou voie thermique

Le **Tableau III-3** regroupe les paramètres thermodynamiques pour les réactions de fragmentation, à savoir l'énergie de la réaction et les valeurs d'énergie de l'état de transition.

Tableau III-3. Paramètres thermodynamiques (barrières (ΔE^\ddagger , kJ mol⁻¹), enthalpies d'activation (ΔH^\ddagger , kJ mol⁻¹) et énergies de Gibbs (ΔG^\ddagger , kJ mol⁻¹) à 298.15K de la réaction de fragmentation († non convergence).

Molécules	Fragmentation			
	ΔE	ΔE^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger
R1M1	-85.29	-84.31	-83.80	-86.30
R1M2	-29.88	137.07	139.34	134.25
R1M3	-81.23	†	9.9 ^a	13.2 ^a
R1M4	-121.27	22.88	22.74	23.69
R1M5	-64.03	-20.28	-18.16	-25.67
R1M6	-108.25	27.87	27.70	28.43
R1M7	-60.67	-19.53	-17.16	-26.58
R1M8	7.16	†	†	†

Nous pouvons voir que la réaction de fragmentation est exothermique ($\Delta E < 0$) et que le mécanisme fait intervenir un état de transition dans M2, M3, M4 et M6 dont les structures de transition sont montrés sur la **Figure-5**.

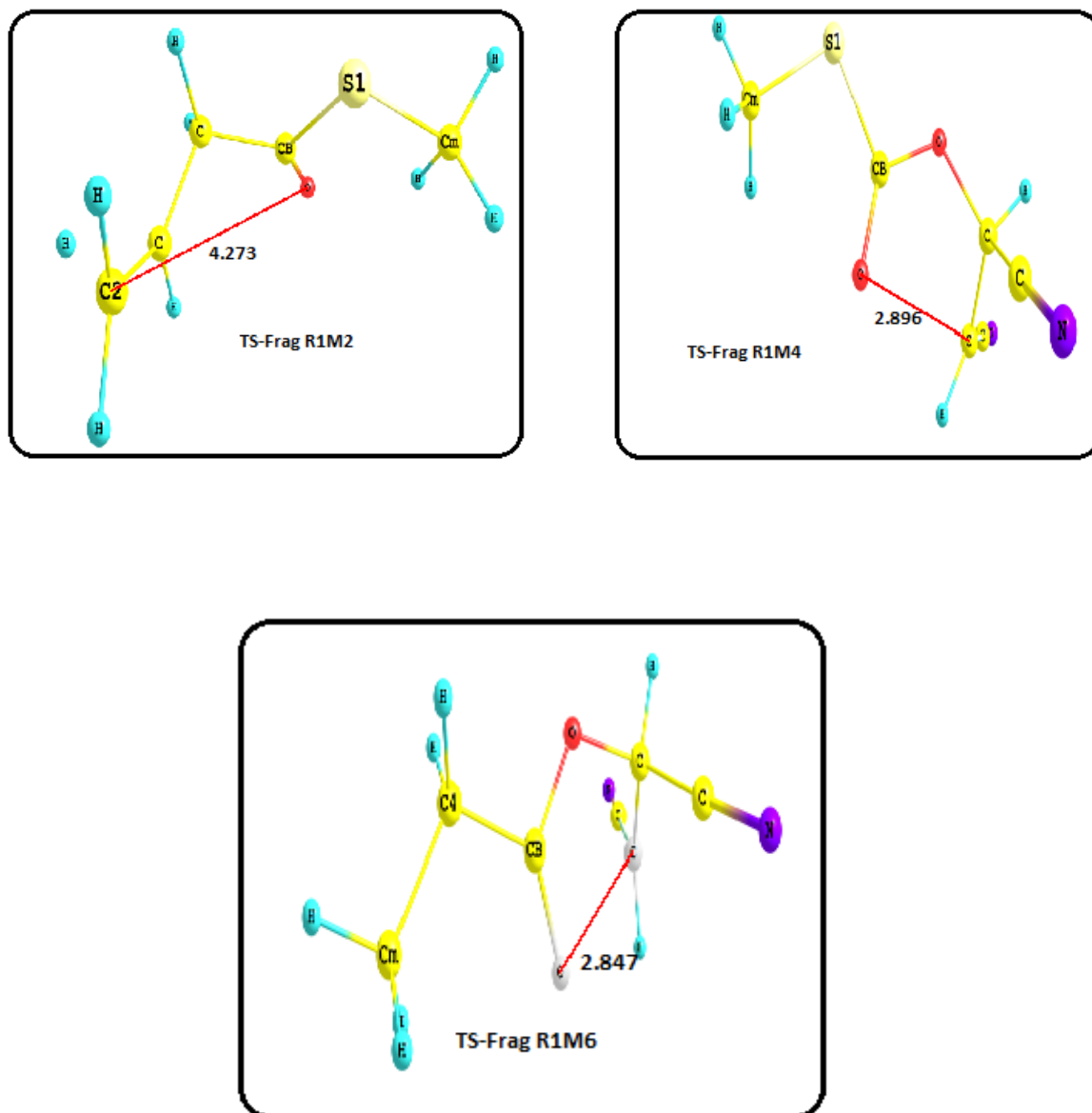


Figure-5: Structures Optimisées (Å) des états de transition de la réaction de fragmentation

Les structures des produits finaux du mécanisme réactionnel sont regroupées dans la Figure-6.

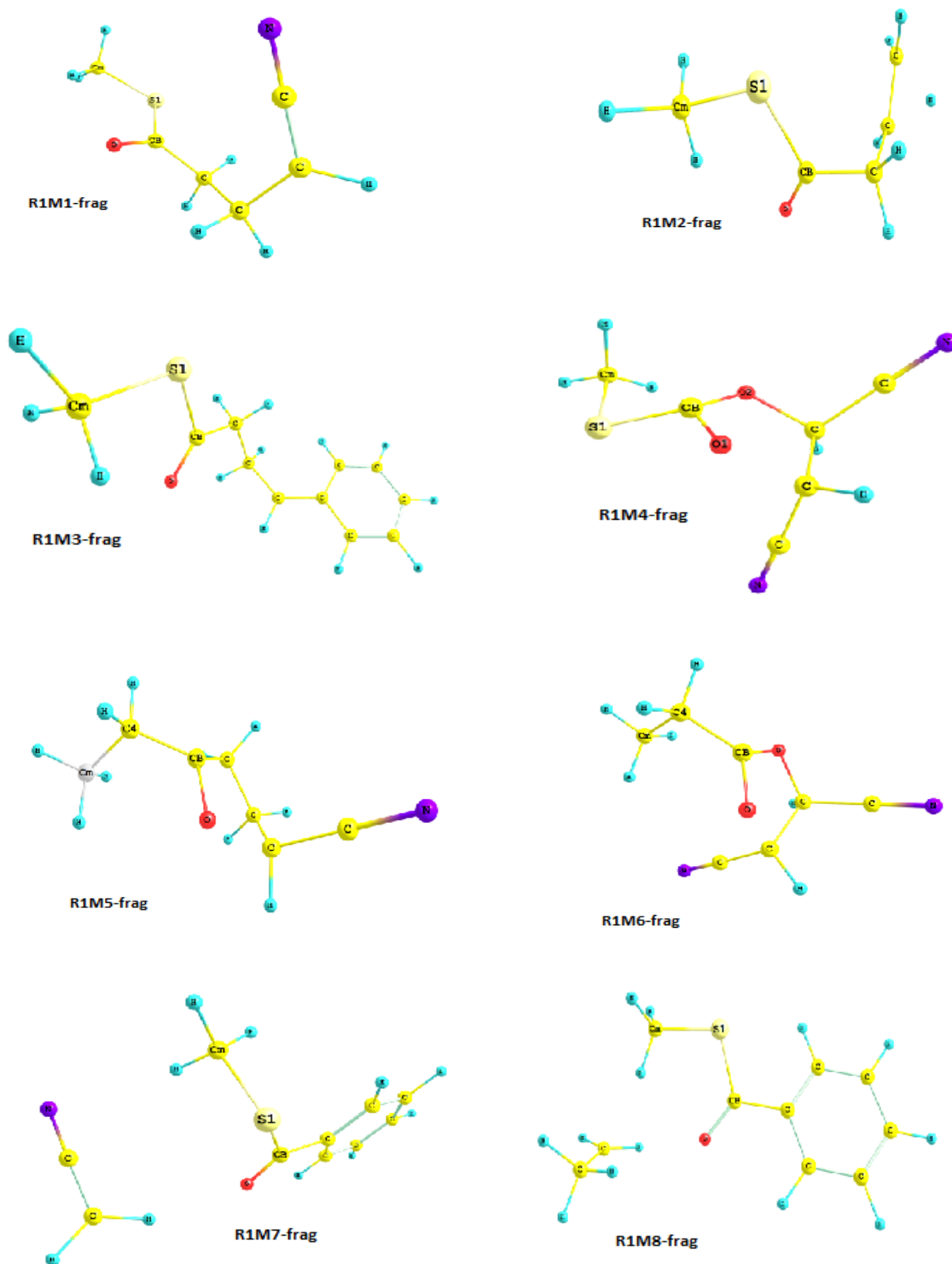
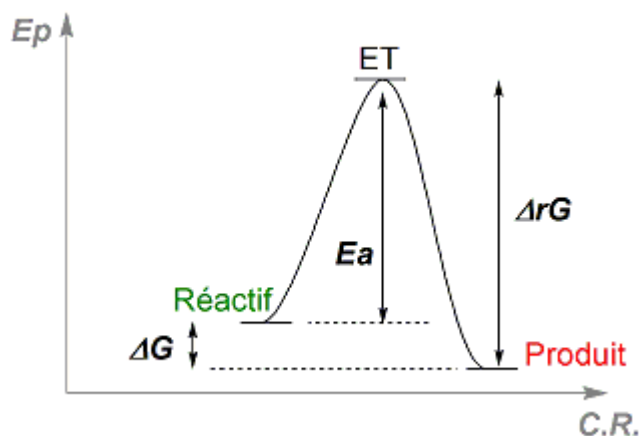


Figure-6: Structures Optimisées des produits finaux du mécanisme réactionnel

Il est clair que la réaction de fragmentation ou ouverture de cycle suit un chemin réactionnel de l'allure montrée ci-dessous :



La comparaison des énergies d'activation calculées pour R1CAF1 (26.4 kJ mol^{-1}) par le groupe de Laatelli et al.^[6] et R1M4 ($23.69 \text{ kJ mol}^{-1}$), montre que la fragmentation est donc plus facile pour R1M4. Alors, compte tenu du procédé de polymérisation complète, (addition et fragmentation), la totalité de la réaction de polymérisation semble être plus facile pour le monomère M4. Donc la modélisation mécanistique de ce composé CAF1 (1,2-diphényle-1,2-éthanepyrothionocarbonate) est thermodynamiquement favorable.

En effet, le groupement phényle dans (R1CAF1) stabilise le radical par résonance tandis que l'essentiel de l'effet stabilisant du nitrile est dû à son action électroattractive. Ce changement est effectué dans un premier temps pour la fragmentation du fait de l'effet stabilisant des deux groupements.

Par contre le radical adduit R1M8 a montré une stabilité plus grande que le produit de fragmentation. Donc le monomère M8 présente une réactivité plus faible et alors la modélisation du composé d'addition-fragmentation CAF4 n'est pas favorable du point de vue thermodynamique.

III- Cinétique des deux réactions :

D'après les géométries précises déterminées ; des fréquences et des énergies calculées des coefficients de vitesse en phase gazeuse sont obtenues en utilisant la formule standard du textbook ^[7]

$$k(T) = \kappa(T) \frac{k_B T}{h} (c^0)^{1-m} e^{\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} \quad (35)$$

où k_B et h sont les constantes de Boltzmann et de Planck respectivement, R la constante des gaz parfaits, m la moléularité de la réaction et ΔG^\ddagger est l'énergie libre d'activation de la réaction considérée, c^0 est l'unité standard de concentration (mol L^{-1}). La valeur de c^0 dépend de la concentration de l'état standard supposé dans le calcul des quantités thermodynamiques.

Dans le présent travail, ces quantités ont été calculées pour 1 mole d'un gaz parfait à 298,15 K et 1 atm, et donc, $c^0 = 0,04087 \text{ mol.L}^{-1}$. $k(T)$ est le coefficient d'effet tunnel qui corrige des effets quantiques dans le mouvement le long du trajet de réaction ^[8,9]. Elle peut être considérée comme négligeable (par exemple $k(T) \approx 1$) pour l'addition de radicaux centrés sur le carbone des composés thiocarbonyle ^[10].

Pour explorer l'effet des substituants sur les coefficients de vitesse pour la réaction addition-fragmentation dans la polymérisation RAFT, les coefficients de vitesse à 25 ° C ont été calculées au niveau DFT/B3LYP/6-31G* avec la même fonctionnel utilisée pour la thermodynamique des réactions.

D'après les résultats présentés dans le **Tableau-III-4.**, on voit que la réaction d'addition est relativement rapide et que les modèles ont une double liaison C = S très réactive (haute k_{add}) alors nous avons une polymérisation RAFT efficace ^[11]. Il est évident que les coefficients de vitesse d'addition dépendent beaucoup de la nature des agents utilisés, car ils se distinguent par 6 ordres de grandeur pour les thionoesters à cycle fermé: M1, M2 et M3. Le remplacement de l'hydrogène dans M2 à la place du groupement phényle dans M3 et le groupement cyano dans M1 a fait augmenter la vitesse de la réaction.

Aussi, nous remarquons que la vitesse d'addition du radicale méthyle sur le modèle M1 est la plus lente ; comparait au deux autres modèles (M2 et M3). Ceci est en très bon accord avec ce que nous avons constaté dans l'étude thermodynamique de cette étape du mécanisme réactionnel.

Par contre pour les thionoesters à cycle ouvert (M7 et M8) nous remarquons que les coefficients de vitesse se distinguent seulement de 4 ordres de grandeur. Mais pour les deux alcènes la différence entre les coefficients de vitesse de la réaction d'addition est vraiment très grande ; de 21 ordres.

Tableau-III-4. Coefficients de vitesse des réactions d'addition (k_{add}), et de fragmentation (k_{frag}) à 298.15K

	$k_{add}(L.mol^{-1}s^{-1})$		$k_{frag}(s^{-1})$
M1	$6.65 \cdot 10^9$	R1M1	$8.19 \cdot 10^{27}$
M2	$2.56 \cdot 10^{15}$	R1M2	$1.87 \cdot 10^{-11}$
M3	$7.74 \cdot 10^9$	R1M3	$0.30 \cdot 10^{11}$
M4	$3.91 \cdot 10^{16}$	R1M4	$4.39 \cdot 10^8$
M5	$4.72 \cdot 10^{27}$	R1M5	$1.95 \cdot 10^{17}$
M6	$5.62 \cdot 10^6$	R1M6	$6.49 \cdot 10^7$
M7	$1.83 \cdot 10^{21}$	R1M7	$2.82 \cdot 10^{17}$
M8	$5.56 \cdot 10^{17}$	R1M8	†

L'effet de ces substituants sur la deuxième étape du mécanisme réactionnel se distingue vraiment d'une façon flagrante. L'ouverture du cycle du modèle M2 se produit d'une façon

vraiment très lente par rapport aux deux autres modèles (M1 et M3) qui se distinguent de 11 ordres de grandeur. Le remplacement du phényle dans le composé M3 par l'atome d'hydrogène dans le composé M2 donne une réaction d'ouverture de cycle plus lente ce qui reflète un encombrement stérique plus petit et une stabilité radicalaire inférieure du leaving radicals, alors que la substitution par le groupement $-CN$ dans M1 accélère la réaction de fragmentation (ce qui est défavorable pour ce genre de mécanisme) et augmente le coefficient de vitesse de 16 ordres.

L'analyse des constantes de vitesse de la réaction de fragmentation montre que seulement les monomères M1, M3 et M6 qui donnent une fragmentation plus rapide que la réaction d'addition et donc le mécanisme réactionnel est contrôlé par la réaction de fragmentation.

La réaction d'addition du radical méthyle sur le monomère M4 est plus rapide que celle de la réaction de fragmentation du radical adduit R1M4 ; ceci n'est pas le cas pour le composé CAF1^[6] ou la réaction de fragmentation est plus rapide que celle d'addition. Alors la substitution des groupements phényle par des groupements $-CN$ a changé complètement la réactivité du composé.

Malheureusement nous n'avons pas pu calculer l'état de transition de la réaction de fragmentation de R1M8 portant le substituant $-CH_3$.

Conclusion

- Le caractère réactif du CAF et de son modèle n'est pas conservé pour tous les monomères. Nous avons constatés que le monomère M4 a présenté une réactivité différente que celle du composé d'addition-fragmentation CAF1.
- La modélisation nous a permis d'étudier les étapes d'addition et de fragmentation des monomères de type thiocarbonyle et quelques alcènes. Elle permet donc de prédire que la fragmentation de nos monomères est favorisée, par les substituants stabilisants le radical fragmenté.
- Le processus passe par un seul état de transition qui est celui de l'étape de fragmentation comme prouvé pour les composés d'addition-fragmentation (CAF)^[6, 12].
Donc vis-à-vis de la réaction du mécanisme réactionnel, la modélisation n'affecte pas l'allure de la trajectoire de la réaction.

Références:

- [1]. Giese B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22**, 573 (1983)
- [2]. edder J. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 401 (1982)
- [3]. Zytowsky T., Fischer H., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 437 (1996)
- [4]. Pross A., *Theoretical and physical principles of organic reactivity*, Wiley, New York (1995)
- [5]. Wong M. W., Pross A., Radom L., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11050 (1993)
- [6]. N. Latelli et al. [13]. Mechanism of addition-fragmentation reaction of thiocarbonyls compounds in free radical polymerization. A DFT study, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1027: 39–45, 2014.
- [7]. M. Parac, S. Grimme, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106 , 6844.
- [8]. J. Fabian, *Theor. Chem. Acc.*, **2001**, 106, 199.
- [9]. X. Lopez and M.A.L. Marques: *Biochromophores, Lect. Notes Phys.*, **2006**, 706, 323–336.
- [10]. De Nancay S., *ISSN*, **1986**, 35, 77.
- [11]. Moad G, Rizzardo E, Thang SH. *Aust. J. Chem* 2005;58:379-410.
- [12]. D. Hannachi, N. Ouddai, M. Arotçaréna, H. Chermette; *Molecular Physics* Vol. 113, Issue 13-14, 1541-1550, 2015.

Analyse TDDFT

1. Introduction

La DFT se limite aux propriétés de l'état fondamental, et bien que les valeurs propres des états de Kohn-Sham peuvent être interprétées comme une approximation d'ordre zéro des énergies des états excités, il n'y a pas de justification rigoureuse derrière cette pratique. Une variante de la DFT, la DFT dépendante du temps (TDDFT), permet de sonder les propriétés des états excités en analysant les résonances de la réponse temporelle du système.^[1] Bien que la TDDFT soit efficace pour les molécules, elle ne fonctionne pas très bien pour les systèmes étendus comme les polymères.

D'autres méthodes plus poussées et plus exigeantes existent, comme la GW et les équations de Bethe-Salpeter et sont réputées pour leur exactitude. Cependant, l'avantage de la DFT est sa rapidité. Il s'agit de l'outil de compromis idéal pour de multiples collaborations nécessitant l'analyse de multiples polymères.

Les fondements théoriques de la TDDFT sont relativement compliqués. Il s'agit de l'analyse de la réponse linéaire de la densité de l'état fondamental d'un système à une perturbation dépendante du temps. On simule la photoexcitation et on analyse l'ensemble des transitions électroniques qui en résultent. Par ce calcul, on accède à l'énergie nécessaire pour entraîner chaque transition ainsi qu'à la force d'oscillateur qui lui est associée lorsqu'il s'agit d'une transition autorisée par les règles de sélection spectroscopique. On obtient donc l'intensité de ces transitions et il est possible de tracer les spectres d'absorption.

La méthode de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory) est basée sur le théorème de Runge-Gross^[2] et sa généralisation aux systèmes moléculaires par van Leeuwen^[3]. Le théorème de Runge-Gross représente la version dépendante du temps du premier théorème d'HK. Il constitue la base des équations de KS dépendantes du temps. Par analogie avec la version indépendante du temps, on suppose qu'il existe un système référence dépendant du temps sans interaction et décrit par un déterminant de Slater $\Psi(r, t)$ construit sur des orbitales mono électroniques $\psi_i(r, t)$, tel que :

$$\rho_s(r, t) = \rho(r, t) = \sum_i^n \Psi_i^*(r, t) \Psi_i(r, t) \quad (36)$$

On en déduit les équations de KS dépendante du temps :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta_r - \sum_A^M \frac{Z_A}{|r-R_A|} + \int \frac{\rho(r',t)}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r,t)]}{\delta \rho(r,t)} \right\} \Psi_i(r,t) = \hat{F}_{KS} \Psi_i(r,t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i(r,t) \quad (37)$$

qui peut s'exprimer comme un problème aux valeurs propres en développant les fonctions mono électroniques $\{\phi_p(r, t)\}_{1 \leq p \leq N}$ sur une base de fonctions, mono électroniques elles aussi, mais indépendantes du temps, tel que :

$$\Psi_p(r, t) = \sum_q^N C_{pq}(t) \phi_q(r) \quad (38)$$

En notation matricielle, ceci conduit à :

$$i \frac{\partial}{\partial t} C = F_{KS} \cdot C \quad (39)$$

II. Différents types de transitions électroniques

Les transitions électroniques moléculaires se produisent lorsque les électrons de valence sont excités à partir d'un niveau d'énergie vers un niveau plus élevé. L'écart d'énergie associé avec cette transition fournit des informations sur la structure de la molécule et est à l'origine de nombreuses propriétés moléculaires (comme la couleur). La relation entre le niveau d'énergie impliqué dans la transition électronique et la fréquence de radiation est donnée par la loi de Planck.

Les transitions électroniques dans les composés organiques peuvent être déterminées par la spectroscopie UV-visible pourvu que les transitions se produisent dans l'intervalle ultra-violet ou visible du spectre électromagnétique du composé. Lors de l'excitation d'une molécule, deux types importants d'orbitales sont à considérer : les orbitales moléculaires occupées de plus haute énergie (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbitals) et les orbitales moléculaires inoccupées de plus basse énergie (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbitals). Les orbitales LUMO sont habituellement des orbitales anti-liantes σ^* et π^* tandis que les orbitales HOMO sont des orbitales liantes σ et π ou des orbitales non-liantes n . Les électrons de la HOMO d'une liaison sigma peuvent être excités vers la LUMO de cette liaison. Ce processus est écrit comme une transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$. De même, le passage d'un électron d'une orbitale liante π à une orbitale antiliante π^* est noté : $\pi \rightarrow \pi^*$. Les auxochromes

avec une paire d'électrons non appariés notées n ont leurs transitions propres, comme les transitions π dans les aromatiques.

Les transitions suivantes sont typiquement observées :

- $n \rightarrow \pi^*$, dans les composés carbonyles (possédant une fonction C=O), ainsi que dans les composés azoïques (N=N) et thiocarbonyles (C=S).
- $\pi \rightarrow \pi^*$, dans les alcènes (C=C) et les aromatiques.
- $n \rightarrow \sigma^*$, dans les amines (R₃-N) et les alcools (O-H).
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$, dans les alcanes.

Les groupements chromophores des composés organiques sont, à la ressemblance des fonctions, des groupements d'atomes responsables d'absorptions caractéristiques. Par extension, le chromophore correspond au site qui, dans la molécule, est à l'origine de la transition électronique. Les molécules, appelées également chromogènes, sont formées d'un squelette porteur d'un ou de plusieurs chromophores. Ces fonctions ou groupe d'atomes modifient la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{\max} et le coefficient d'absorption associé ϵ_{\max} .

Le **Tableau IV.1** résume les effets et conséquences des chromophores sur l'absorption.

Effet	Conséquence
Hypsochrome	λ_{\max} diminue
Bathochrome	λ_{\max} augmente
Hyperchrome	ϵ_{\max} augmente
Hypochrome	ϵ_{\max} diminue

Tableau IV-1 – Effets des chromophores sur l'absorption.

Pour de petits systèmes, la TDDFT est capable de reproduire des énergies d'excitation avec une précision similaire (voire meilleure) que celle obtenue pour des méthodes ab initio plus raffinées, tel SAC-CI. Cependant, cette conclusion n'est valable que pour une étude sur de petits systèmes réalisés uniquement en phase gazeuse.

Généralement, la précision délivrée par la TDDFT se situe entre 0.2 et 0.5 eV^[4-8]. Néanmoins, si cette dernière reste efficace pour décrire les excitations centrées sur quelques atomes, elle est incapable de traiter les excitations à transfert de charge (CT) telles que les structures dérivées de la cyanine ou de la polyméthine.^[9, 10] Pour un panel significatif de composés organiques conjugués, comprenant entre autres, l'anthraquinone, l'indigo et la coumarine, Guillaumont et Nakamura ont évalué les énergies d'excitation en TDB3LYP/6-31G avec une précision moyenne de 0.21 eV et une différence maximale entre la théorie et l'expérience de 0.56 eV.^[11]

Dans leurs travaux, Xue et *al.* évaluèrent l'énergie d'excitation de l'indigo, en phase gazeuse au niveau TDB3LYP/6-31G, avec une précision de 60 nm en moyenne^[12]. D'autre part, les travaux de Fabian et *al.* sont plus prometteurs puisqu'ils sont parvenus à obtenir un accord parfait entre la théorie en TDB3LYP/6-31+G(d)//B3LYP/3-21G et l'expérience pour le thioindigo (λ_{\max} mesuré en phase gazeuse).^[13, 114]

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les propriétés optiques des modèles ainsi que de leurs CAF.

III- Effets des auxochromes

En phase gazeuse, la différence d'énergie entre la LUMO et la HOMO donne une indication (qualitative) de l'ampleur des déplacements auxochromiques. En effet, plus la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO est faible, plus important est le déplacement vers les grandes longueurs d'onde.

Pour obtenir les spectres d'absorption d'une molécule il est nécessaire de calculer les énergies des transitions électroniques. Ces phénomènes mettant en jeu une réorganisation du nuage électronique de la molécule, il faut prendre en compte les degrés de liberté électroniques.

L'absorption d'un photon d'énergie appropriée dans le domaine UV-visible fait passer une molécule de l'état fondamental à un état électronique excité. Une telle transition correspond à la promotion d'un électron d'une orbitale occupée vers une orbitale inoccupée d'énergie supérieure. A partir des états excités atteints, l'excès d'énergie peut être perdu par voie chimique (dissociation de la molécule, réaction photo-induite).

IV- Calculs TDDFT

IV-I. Description globale

Notre démarche calculatoire se déroule en trois étapes consécutives. L'ensemble des calculs a été réalisé avec le programme Gaussian 09.

1. Nous avons optimisé la géométrie de chaque molécule en DFT
2. Nous avons calculé la Hessienne afin de s'assurer que la géométrie optimisée correspond à un minimum de la surface d'énergie potentielle. Si la géométrie est convergée (et est donc valide), on passe au calcul des énergies d'excitation électronique.
3. La TDDFT nous a permis d'évaluer les énergies de transition vers les états électroniques excités.

Ce processus doit prendre en compte les effets des substituants sur la position de la bande d'absorption UV/VIS.

Dans cette section, nous présentons et discutons les résultats des transitions électroniques verticales calculées à partir de la géométrie optimisée de l'état électronique fondamental singulet dans la phase gazeuse; et en utilisant le même programme à la fois pour les CAF (**Figure-1**) et leurs modèles. Nous modélisons les spectres d'absorption par un calcul TDDFT (Time-Dependent Density Functional Theory).

En créant des chaînes moléculaires avec liaisons n alternatives, l'absorption peut être décalée vers des longueurs d'onde. Dans ces molécules, les électrons sont délocalisés sur l'ensemble du système π . Par conséquent, en augmentant la longueur de la molécule, les électrons n deviennent plus délocalisés, et l'écart énergétique HOMO-LUMO diminue^[15], et c'est le cas des trois molécules CAF1 et CAF3 qui présentent une réduction de 0.151eV dans l'intervalle d'énergie lorsque nous avons remplacé les deux phényles de CAF3 par deux CN en M4 (**Tableau IV-2**). Donc les électrons sont plus délocalisés en M4 qu'en CAF3. La

représentation de la HOMO des deux molécules montre un fort caractère π avec une densité d'électrons délocalisée sur la liaison C = S tandis que les LUMO des deux molécules ont un caractère π^* et sont délocalisée sur la molécule entière comme le montre le **Tableau IV-2**, ce qui entraîne un transfert de charge intramoléculaire (ICT) de la Homo vers la Lumo. Les deux substituants C \equiv N ont la même contribution que les phényles.

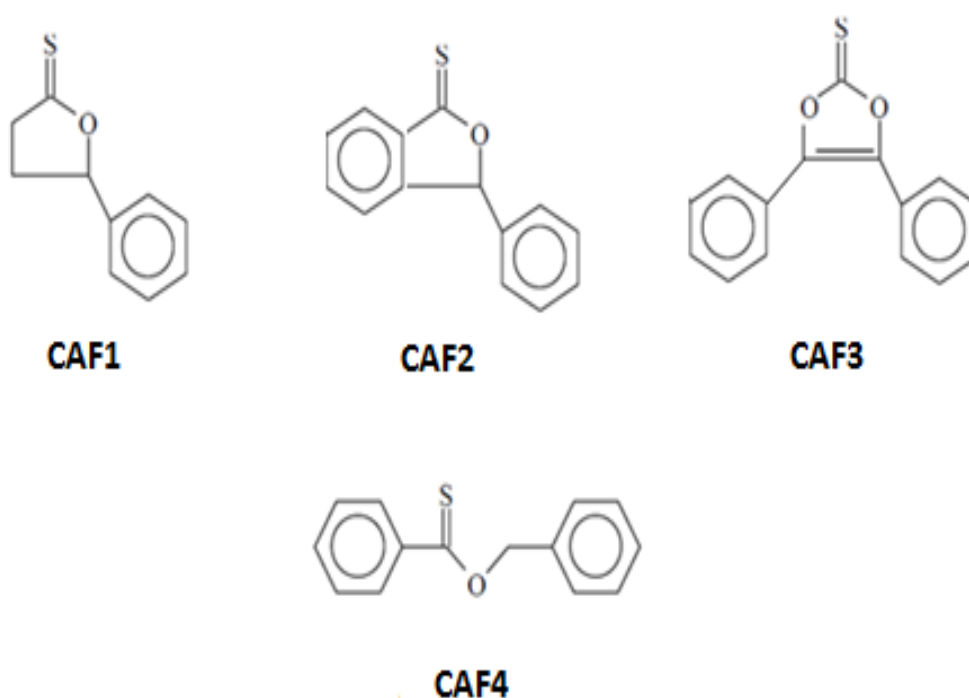


Figure-1. Représentation Schématique des CAF.

Tableau IV-2: niveaux d'énergies et représentation de la HOMO et la LUMO de M4 et CAF3



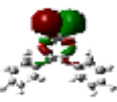

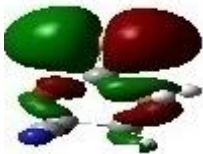

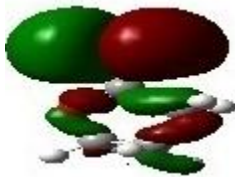
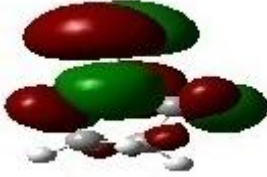
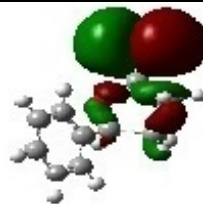
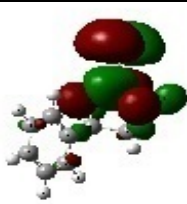
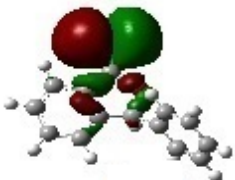
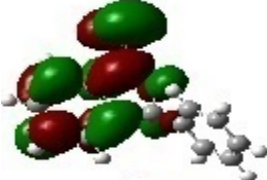
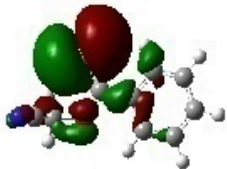
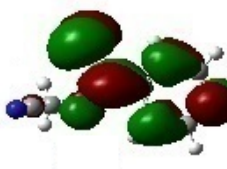
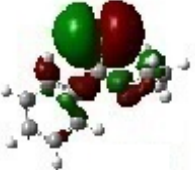

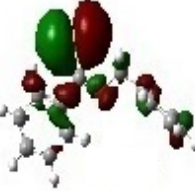
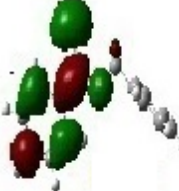
Molécules	HOMO	LUMO	$E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}$ (ev)
M4			E (homo) = -7.075 E (lumo) = -1.986 $\Delta E = -5.089$
CAF3			E (homo) = -6.040 E (lumo) = -0.840 $\Delta E = -5.200$

Tableau IV-3: niveaux d'énergies (eV) et représentation de la HOMO et la LUMO de M1, M2, CAF1 et CAF2

Molécules	HOMO	LUMO	$E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}$ (eV)
M1			E (homo) = -6.367 E (lumo) = -1.768 $\Delta E = -4.599$
M2			E (homo) = -5.850 E (lumo) = -1.197 $\Delta E = -4.653$
CAF1			E (homo) = -5.850 E (lumo) = -1.224 $\Delta E = -4.626$
CAF2			E (homo) = -5.896 E (lumo) = -1.981 $\Delta E = -3.915$

De la même façon, la comparaison des orbitales frontières des modèles M1 et M2 avec CAF1 et CAF2 ; ainsi que M7 et M8 avec CAF4 nous a donné les résultats montrés sur le **Tableau IV-3** et le **Tableau IV-4** respectivement.

Tableau IV-4: niveaux d'énergies (eV) et représentation de la HOMO et la LUMO de M7, M8 et CAF4

Molécules	HOMO	LUMO	$E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}$ (eV)
M7			E (homo) = -6.5634 E (lumo) = -2.4057 $\Delta E = - 4.157$
M8			E (homo) = -6.0037 E (lumo) = -1.9167 $\Delta E = - 4.087$
CAF4			E (homo) = -5.982 E (lumo) = -1.904 $\Delta E = - 4.078$

IV-2- Comparaison des spectres des thionocarbonates

La première remarque à faire est que : le premier état excité S1 ; transition homo-lumo ; est sombre ($f=0$) dans toutes les molécules ; donc c'est une transition non active. La comparaison de leurs spectres montre que le domaine d'absorption des deux molécules thionocarbonates, est le même et que la modélisation de CAF3 ($\epsilon \sim 50\ 000$) par M4 ($\epsilon \sim 10000$) permet de réduire considérablement l'intensité de l'absorption et donne ensuite l'effet hypochrome, comme représenté sur la **Figure-2**.

La bande à 218nm de la molécule CAF3 (**Figure-2**) est associée à deux transitions (**Figure-3**) qui sont des H-1 vers Lumo (34%) et de H-1 vers L + 1 (47%) de type $\pi \rightarrow \pi^*$ et un transfert de charge intramoléculaire (ICT) pour les deux substituants de benzyle. Deux transitions de même type $\pi \rightarrow \pi^*$ contribuent au pic à 179 nm, ce qui représente le λ_{max} , les transitions responsables de cette absorption sont de H-3 vers L + 2 (24%) et H-4 vers L + 4 (44%) avec un $f=0.65$. Ils montrent une rétro- donation des deux benzyle au reste de la molécule par un caractère centrée sur les substituants de benzyle dans H-4 et H-3.

Pour la molécule M4 (**Figure-2**) on observe une absorption maximale à 197 nm donnée par les deux transitions H-1 \rightarrow Lumo dont la contribution était de 30% (34% dans le CAF3) et H-1 à L + 2 avec 57% de contribution (**Figure-4**). L'épaule à 219nm ($f = 0,1423$) est également due à 47% de la transition H-1 vers Lumo. Le pic à 148nm ($f = 0,079$) de la molécule M4 est une transition Homo \rightarrow Lumo + 6 (68%). Les deux plus hautes transitions ne sont pas de même nature, mais ils ont le même type de caractère: $\pi \rightarrow \pi^*$ avec un gap d'énergie inférieur dans M4 (de 6.807eV) que dans CAF1 (6.923eV).

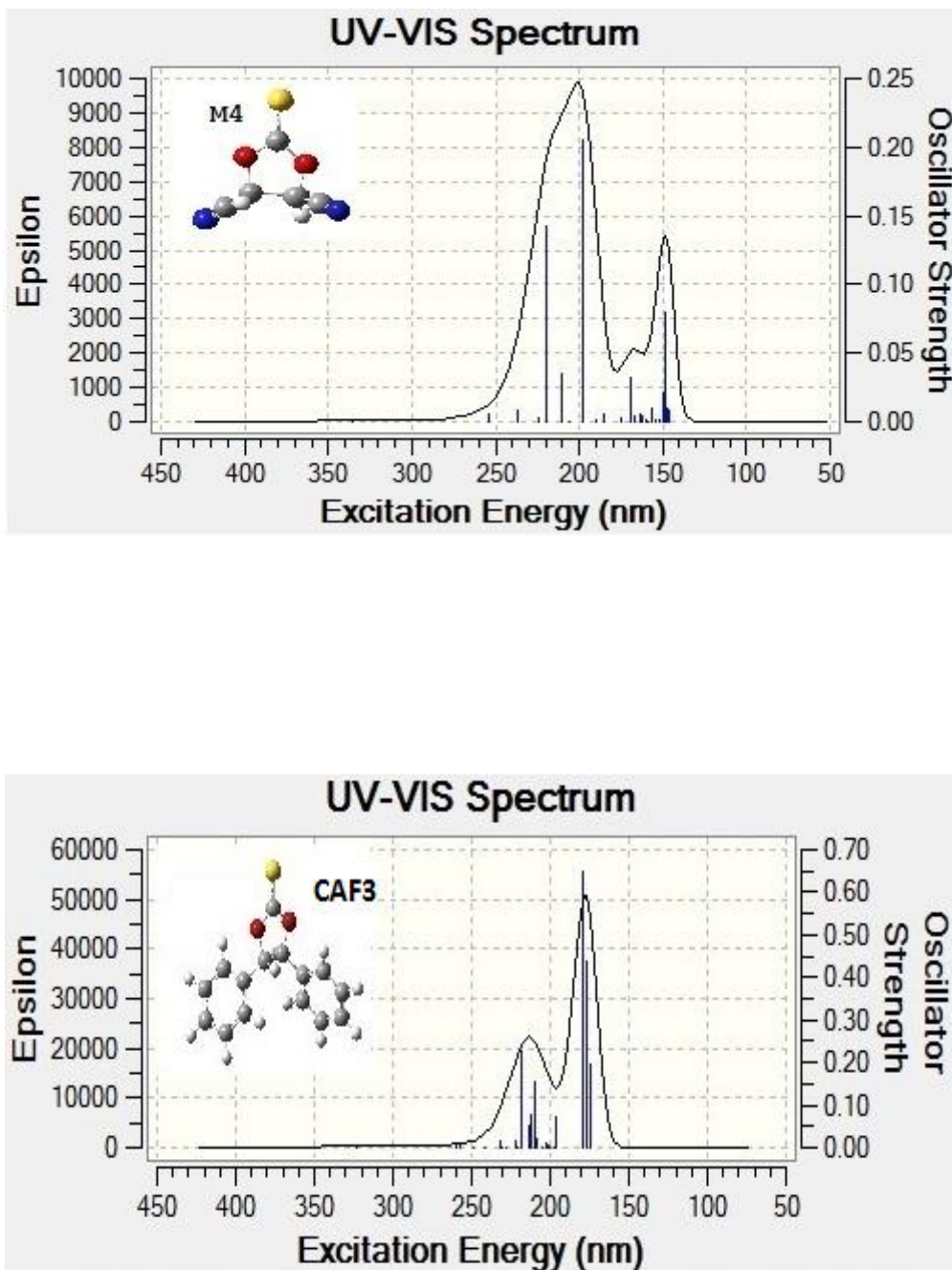


Figure-2 : Spectres d'absorption calculés de M4 et CAF3

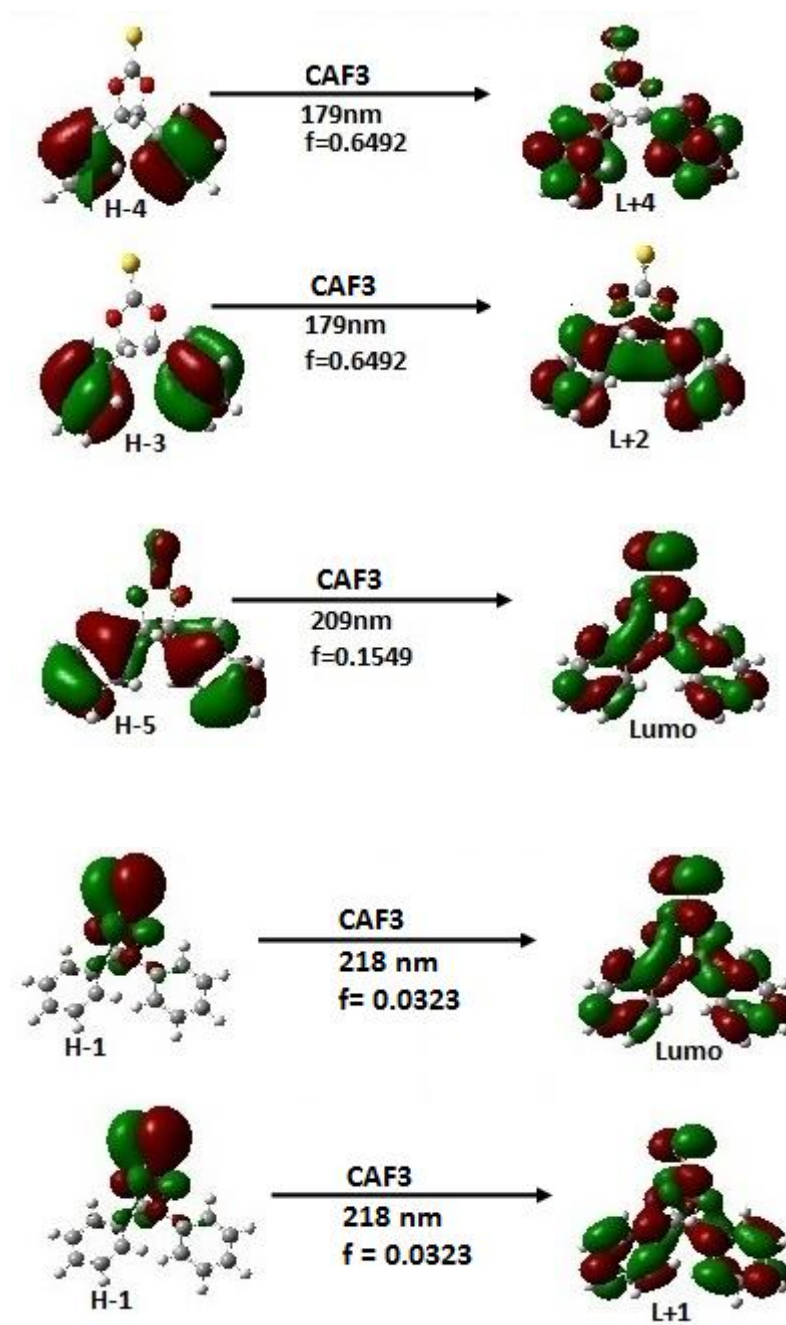


Figure-3: Orbitales frontières responsables des transitions importantes dans CAF3

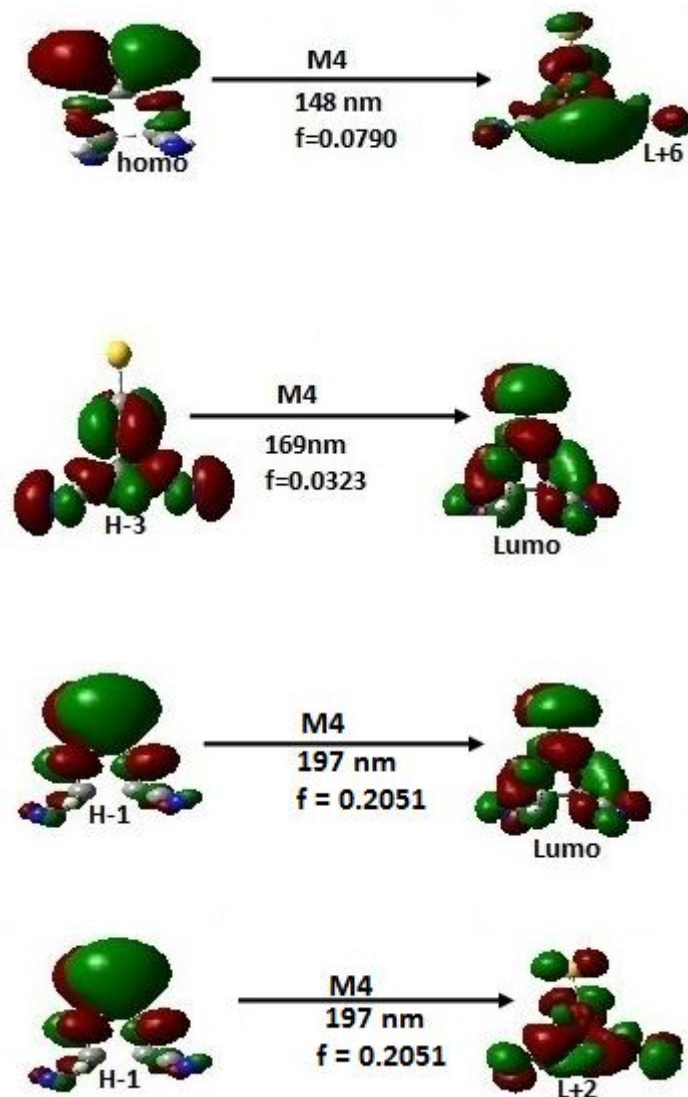


Figure-4: Orbitales frontières responsables des transitions importantes dans M4

Sur la **Figure-5** sont rapportés également les spectres électroniques des radicaux adduits de R1M4 et R1CAF3. Les résultats montrent que le radical adduit R1M4 absorbe mieux dans la région (proche UV) (347nm) en raison de la transition Homo \rightarrow Lumo. Les deux radicaux adduits R1M4 et R1CAF3 montrent un transfert de charge à cette transition (H \rightarrow L) (347nm et 361nm, respectivement) comme montré sur la **Figure-6**. En outre, R1M4 présente un transfert de charge à l'absorption maximale que nous ne voyons pas dans le R1CAF3.

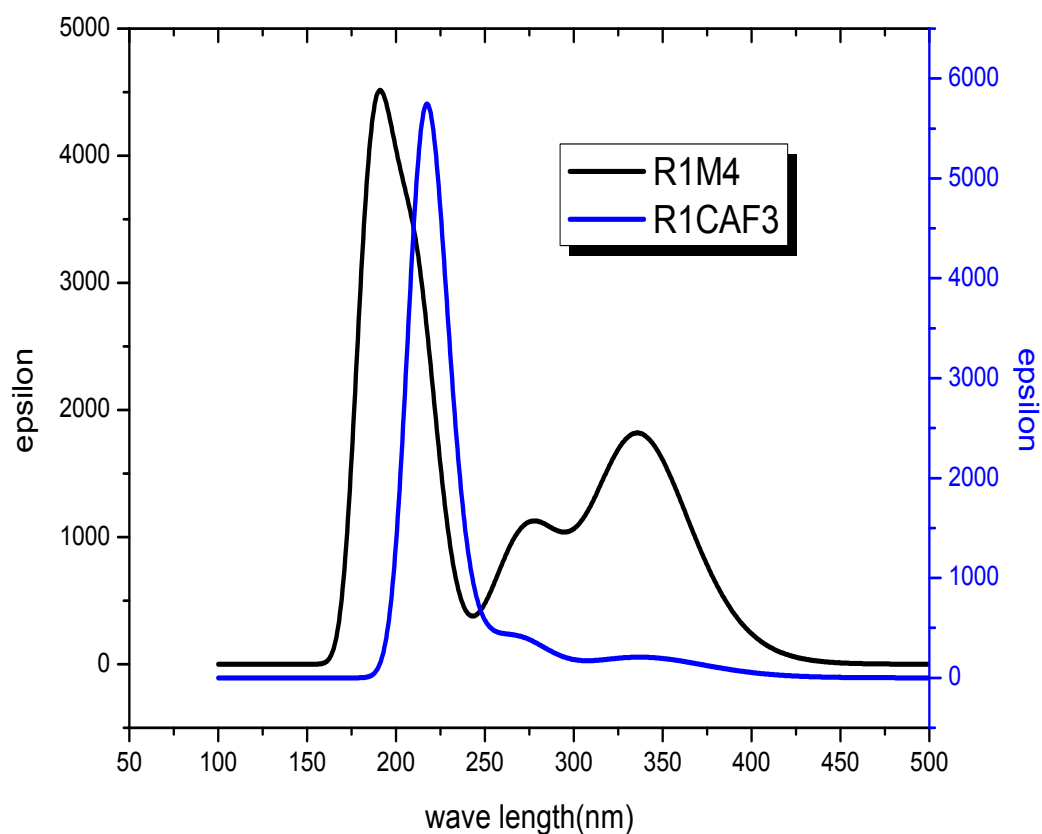
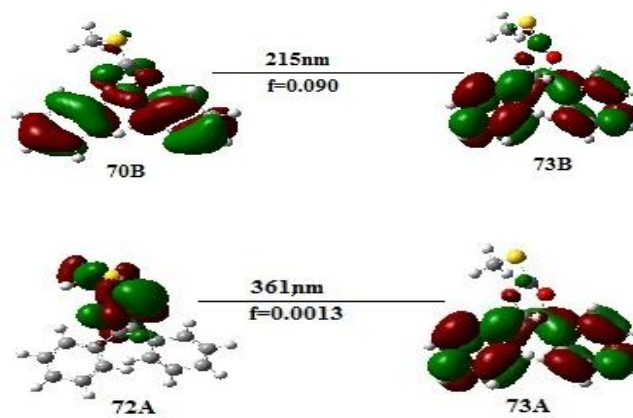
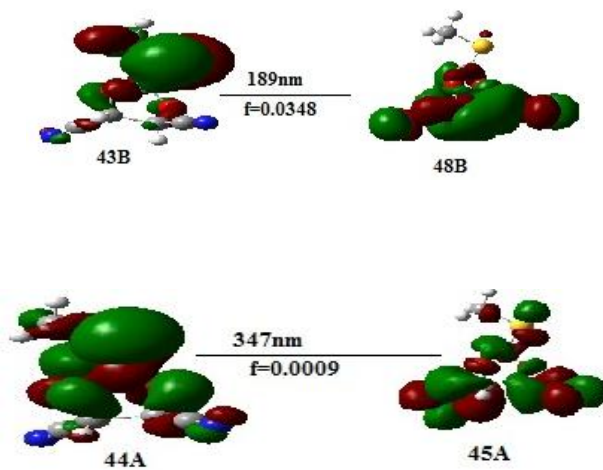


Figure-5 : Spectres d'absorption calculés des radicaux adduits R1M4 et R1CAF3



R1CAF3



R1M4

Figure-6. Orbitales frontières responsables des transitions dans R1CAF3 et R1M4

Aussi le radical adduit R1M4 montre une assez forte absorbance vers 340 nm et entre 400 et 450 nm (domaine du visible).

IV-3- Comparaison des spectres des thionoesters à cycle fermé

Pour les thionoesters les résultats indiquent que les structures avec cycle fermé (M1, M2 et CAF1) présentent un transfert de charge intramoléculaire (ICT) de la Homo-1 à la Lumo (**Figure-7**), mais leurs analogues avec cycle ouvert (CAF4, M7 et M8) présentent un ICT de la Homo vers la LUMO mais en changeant la direction du TC (à partir de la gauche dans CAF4 vers la droite M7 et M8). Mais les thionocarbonates présente un transfert de charge dans les deux transitions Homo vers Lumo et Homo-1 vers Lumo. Ensuite, il sera utile d'examiner la HOMO et LUMO pour ces modèles pour fournir le cadre pour les calculs à l'état excité TD-DFT.

Nous remarquons que $n \rightarrow \pi^*$ est le type de transition HOMO \rightarrow LUMO pour le modèle M1 et le composé d'addition fragmentation CAF1 ; et la forte valeur de la force de l'oscillateur pour les deux molécules correspondant à la transition électronique H-1 \rightarrow LUMO est de type $\pi \rightarrow \pi^*$. Le même type de transition est représenté par la molécule M2 sur la **Figure-7** alors que le CAF1 montre une forte ascillation due à la transition H-4 vers Lumo.

La force de l'oscillateur calculée de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est plus élevée dans les thionoesters que dans les thionocarbonates. La modélisation de CAF1 par le M1 et M2 élargie légèrement le domaine de l'absorption et réduit considérablement l'intensité. Les trois molécules absorbent dans le même domaine. Néanmoins, le CAF présente une transition hyperchromique et une intensité très élevée, en raison de la présence du groupe phényle. Ainsi, le groupe CN et de l'hydrogène sont à l'origine de l'effet bathochrome causé par le déplacement des électrons π donc le rapprochement des niveaux d'énergie. Le CAF1 montre un transfert de charge intramoléculaire (ITC) fournit de la transition H-4 à Lumo à 175nm avec une intensité $f = 0,4470$, comme pour les deux modèles, mais moins intense.

La molécule M1 présente un pic entre 130 et 140 nm (47%) donnée par la transition électronique de l'orbitale Homo vers orbitale L + 8.

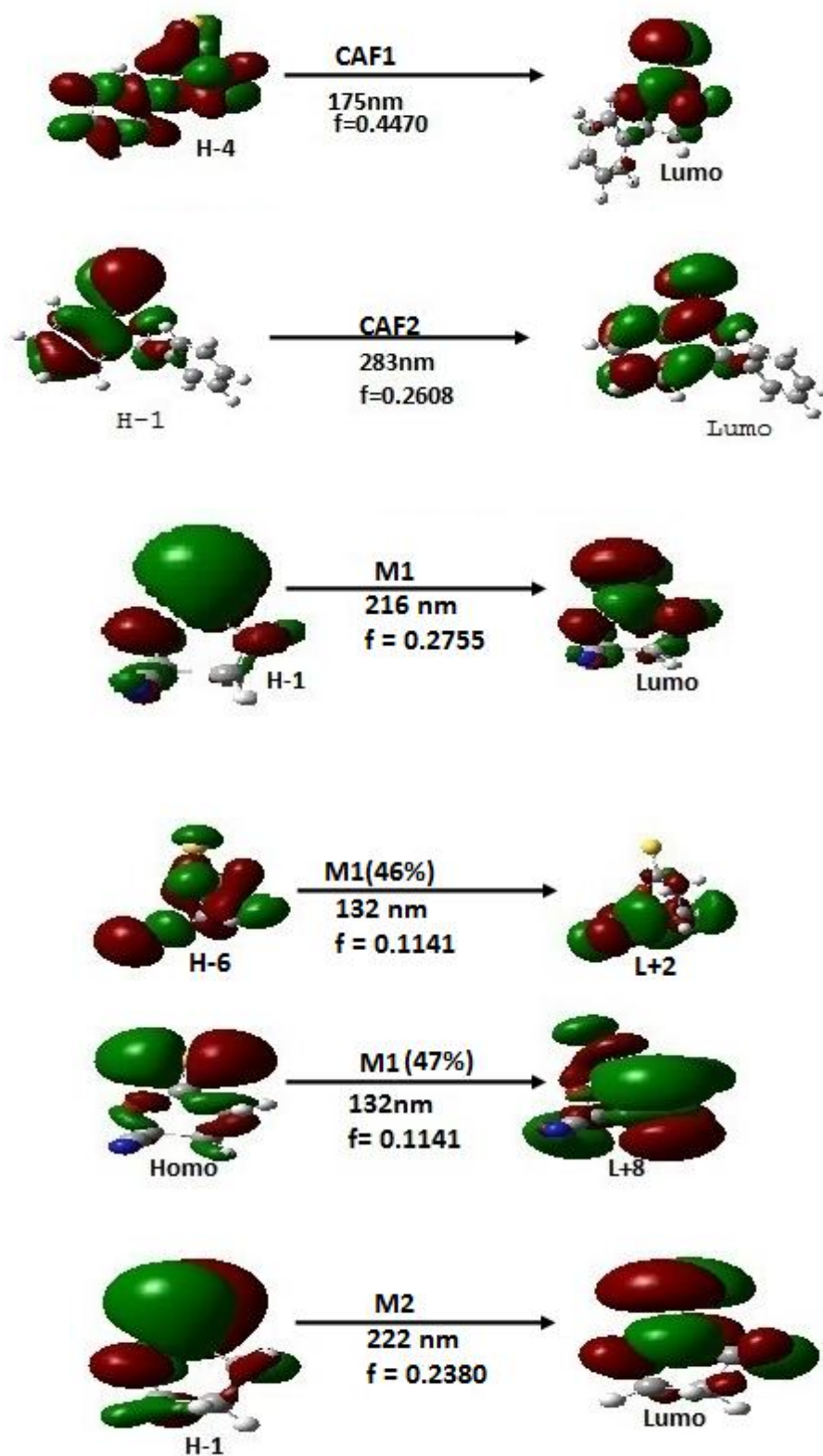


Figure-7 : Orbitales frontières responsables des transitions dans CAF1, CAF2, M1 et M2

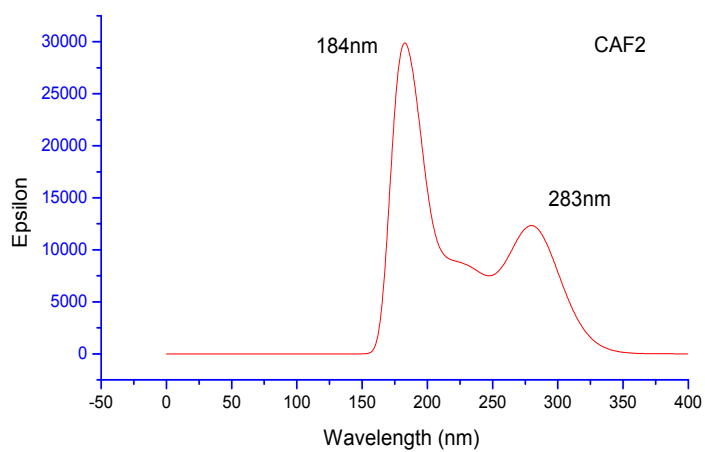
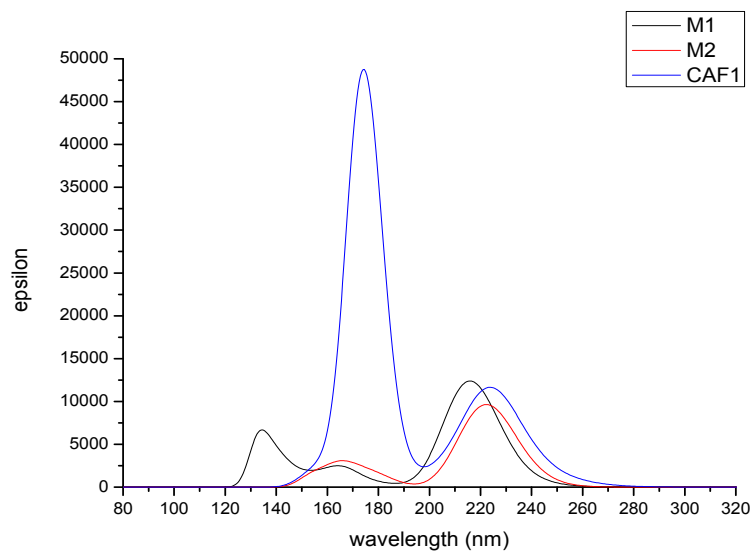


Figure-8: Spectres d'absorption calculés de CAF1, CAF2, M1 et M2

Les trois molécules présentent une transition H-1 \rightarrow Lumo dans la même région (entre 210 et 230 nm), tandis que le CAF2 (**Figure-8**) a la même transition à 283nm donnant un effet bathochrome provoqué par l'addition du groupe benzyle en position ortho du groupe phényle. La présence d'un pic intense à 184 nm en dépit de la faible valeur de la force d'oscillation par rapport au pic à 283nm est due au grand nombre de transitions le formant.

IV-4- Comparaison des spectres des thionoesters à cycle ouvert

Pour les thionoesters à cycle ouvert (**Figure-9, Figure-10 et Figure-11**), nous remarquons que la transition H-1 \rightarrow Lumo se produit dans le même domaine avec un léger déplacement causés par les substituant, car les groupements responsables de cette transition sont les même dans les trois molécules. La première transition électronique dans la molécule M7 (**Figure-9**) conduit à un état excité $\pi \rightarrow \pi^*$ avec un transfert de charge net, TC, des OM occupés de C = S à l'orbitale moléculaire vacante de groupe benzyle. C'est un état électronique excité sombre parce que la force de l'oscillateur est nulle. Le troisième état excité est l'état responsable de l'absorption et la fluorescence de la molécule. La force de l'oscillateur est élevée, de l'ordre de 0,35. C'est une transition $\pi \rightarrow \pi^*$, à partir de l'OM occupé H-1 à l'OM vacante. Une autre transition assez importante dans cette molécule est celle de l'état excité 26, dont la force d'oscillation est de l'ordre de 0,25 à une longueur d'onde de 160nm. Ceci est un état excité $\pi \rightarrow \pi^*$ aussi avec le transfert de charge nette de groupe C₆H₅ au groupe CH₂CN. Deux transitions responsables de cet état : à partir de la même OM occupées (H-2) vers L + 3 (39%) et vers L + 4 (37%). Les excitations impliqués dans ce processus correspondent à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Les principaux pics d'excitation de cette molécule sont de 175nm à 282nm, mais les thionocarbonates sont à 197 et 221nm. Ces valeurs sont en très bon accord avec les énergies d'excitation mesurées ^[46]. Cependant pour la molécule M8 (**Figure-10**) deux transitions correspondant a l'absorption maximale; $\lambda_{max} = 181nm$; sont la transition H-6 \rightarrow Lumo et H-1 \rightarrow L+ 2 avec des contributions de 37% et 34%, respectivement. Autre absorption assez importante dans cette molécule est à 158nm et qui a aussi été donné par deux transitions :

H-9 \rightarrow Lumo et Homo \rightarrow L + 3 avec des contributions de 29% et 39% respectivement. La transition H-1 \rightarrow Lumo apparaît à 287nm du type $\pi \rightarrow \pi^*$.

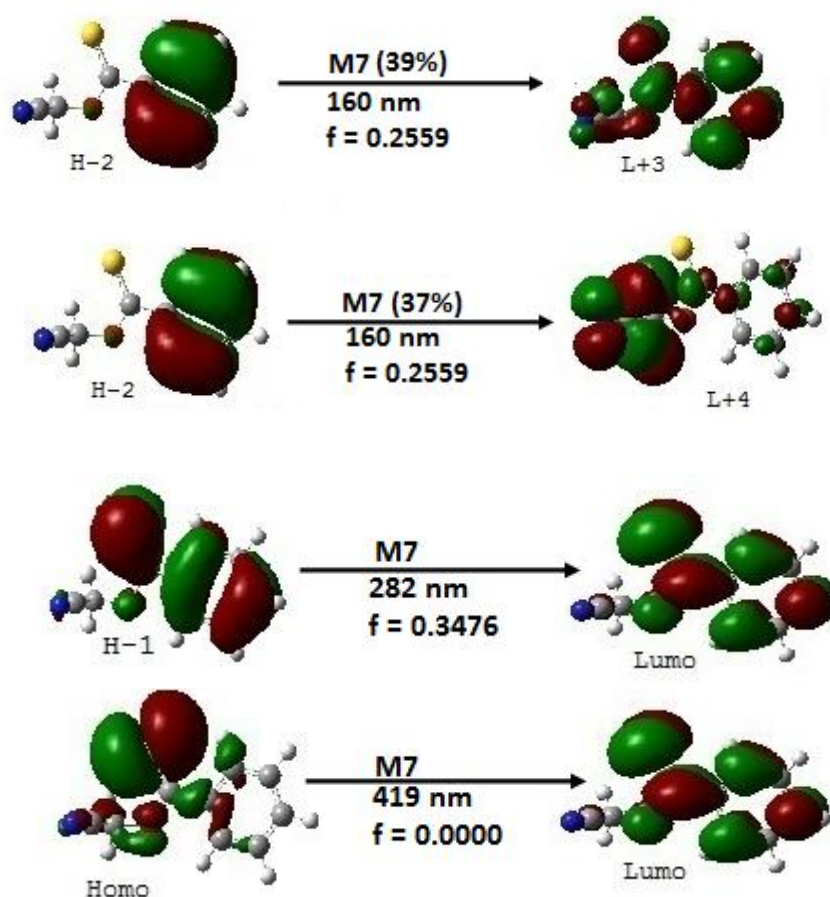
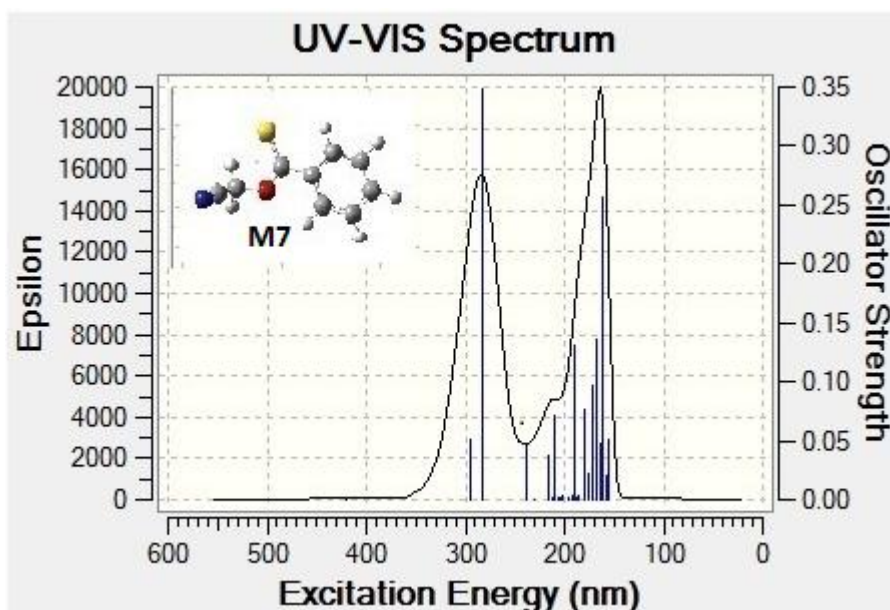


Figure-9 : Spectre de la molécule M7 et les transitions responsables des pics d'absorption

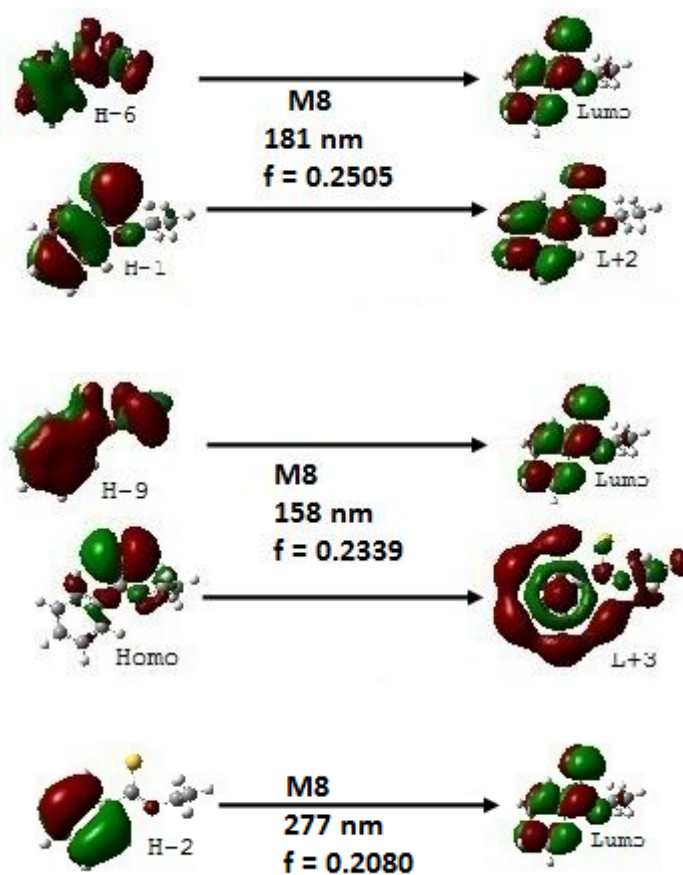
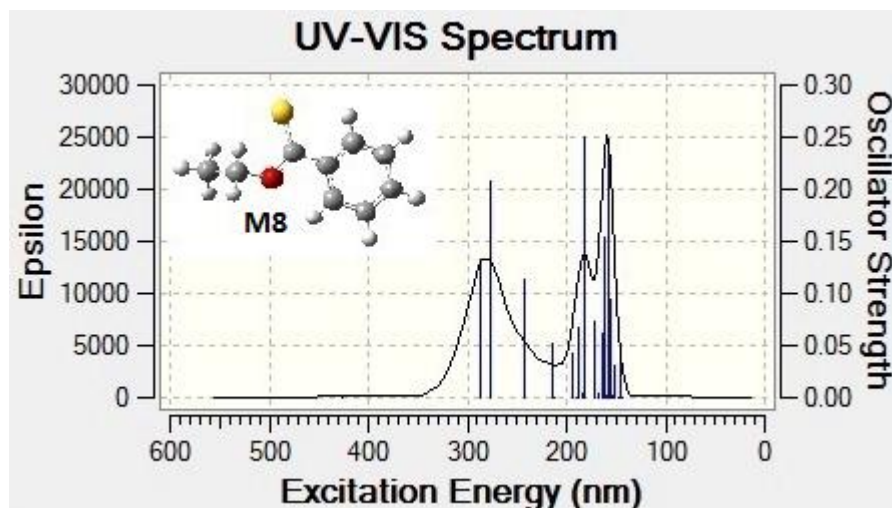


Figure-10 : Spectre de la molécule M8 et les transitions responsables des pics d'absorption

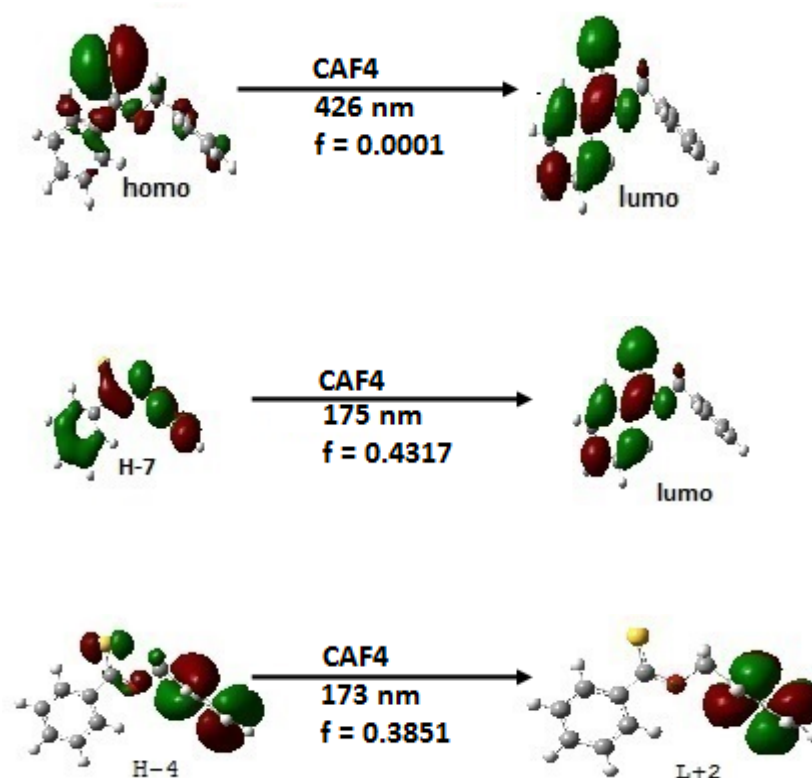
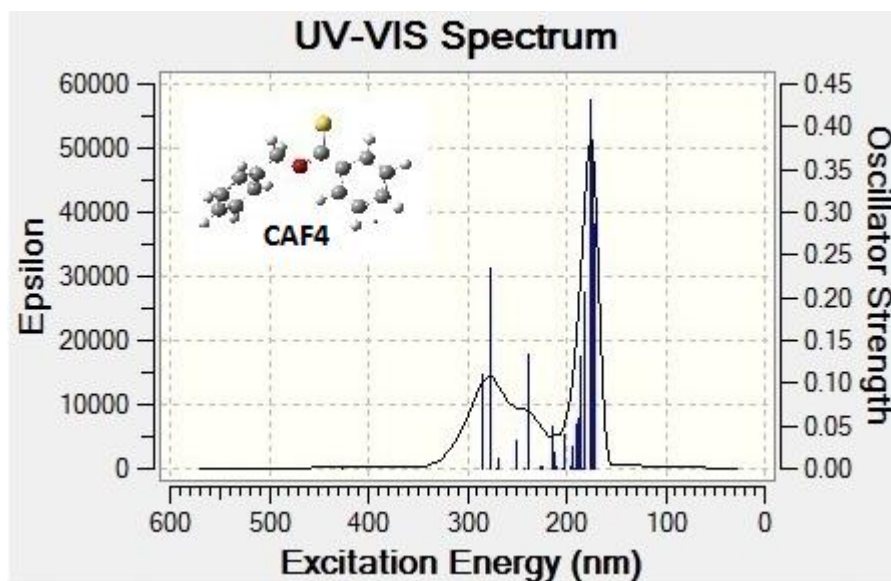


Figure-11 : Spectre de la molécule CAF4 et les transitions responsables des pics d'absorption

La **Figure-11** montre le spectre du composé d'addition fragmentation CAF4 ainsi que les transitions responsables de l'absorption.

De même que pour les molécules modèles, le premier état excité est toujours sombre et apparaît dans le domaine du visible avec un léger transfert de charge.

L'absorption maximale à 175nm est due à la transition H-7 vers Lumo avec une force d'oscillation de 0.43. Nous remarquons aussi la contribution de la transition H-4 vers L+2 a 173nm avec un $f= 0.38$.

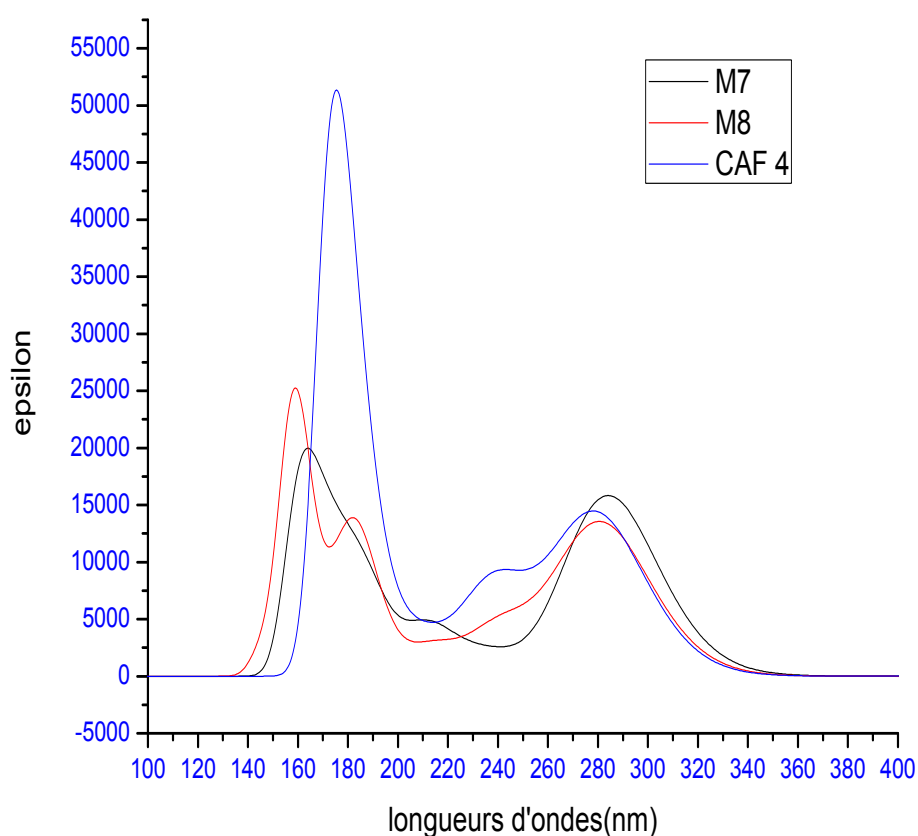


Figure-12: Comparaison des spectres d'absorption de CAF4, M7 et M8

La comparaison des trois spectres (**Figure-12**) montre clairement que la transition H-1 vers Lumo absorbe dans le même domaine pour les trois molécules.

V-Conclusion

- ❖ La substitution a des conséquences d'amplitudes très différentes concernant l'environnement de la molécule et les spectres d'absorption. Les molécules modèles ont une structure très proche des structures standards. Par contre d'après les résultats obtenus, l'analyse des spectres d'absorption, au moyen de la TD-DFT, des modèles et des CAF a montré une grande similitude. Ils possèdent des spectres simulés de même allure, et que toutes les transitions électroniques sont de même nature et appartiennent aux mêmes domaines avec un léger déplacement.
- ❖ La transition vers le premier état excité ; pour toutes les géométries des molécules considérées ; est non active (force d'oscillateur nulle). Cette transition est de type $\pi \rightarrow \pi^*$.

Ceci traduit le fait qu'une variation dans le spectre d'une molécule ne peut pas être reliée à un seul phénomène qui aurait alors un effet prépondérant. Elle est la conséquence de la superposition d'une multitude de facteurs provenant des interactions de Van der Waals et électrostatiques entre le groupement substitué et l'ensemble de la molécule.

Références

- [1] Miguel A. L. Marques. Time-Dependent Density Functional Theory, volume 706 de Lecture Notes in Physics. Springer, 2006.
- [2] E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett., 1984, 52, 997.
- [3] R. van Leeuwen, Phys. Rev. Lett., 1999, 82, 3863.
- [4] J. Danielsson, J. Ulicny, and A. Laaksonen, J. Am. Chem. Soc. 123, 9817 (2001).
- [5] M. K. Shukla and J. Leszczynski, J. Phys. Chem. A 108, 10367 (2004).
- [6] C. Jamorski-J̄odicke and M. E. Casida, J. Phys. Chem. B 108, 7132 (2004).
- [7] A. Masunov and S. Tretiak, J. Phys. Chem. B 108, 899 (2004).
- [8] L. Petit, P. Maldivi, and C. Adamo, J. Chem. Theory Comput. 1, 953 (2005).
- [9] D. J. Tozer, J. Chem. Phys. 119, 12697 (2003).
- [10] A. Dreuw and M. Head-Gordon, J. Am. Chem. Soc. 126, 4007 (2004).
- [11] D. Guillaumont and S. Nakamura, Dyes Pigm. 46, 85 (2000).
- [12] Y. S. Xue, X. D. Gong, H. M. Xiao, and T. He, Acta Sinica Chimica 62, 963 (2004).
- [13] J. Fabian, Theor. Chem. Acc. 106, 199 (2001).
- [14] J. Fabian, L. A. Diaz, G. Seifert, and T. Niehaus, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 594, 41 (2002).
- [15] Coyle J. D., Tetrahedron, **1985**, **41** (23), 5393

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

- Les études théoriques effectuées, en utilisant les méthodes de la DFT, ont montré qu'il est possible de prédire l'ordre de réactivité d'une série d'agents RAFT. Les résultats ont montré que les substituants qui stabilisent mieux l'agent de transfert sont ceux contenant les groupements benzyl. Les descripteurs globaux de la réactivité (dureté, électronégativité et philicité) fournissent des informations sur la réactivité des groupements Z et R, et ainsi prévoient l'efficacité de l'agent de transfert dans une polymérisation RAFT donnée. La stabilité de l'agent RAFT est fortement rehaussée par la donation d'une paire du groupe Z et est fortement diminuée par le retrait σ (agent RAFT portant Z comme CN).
- Toutes les molécules sont stables et ne présentent aucune fréquence imaginaire et que le caractère réactif du CAF et de son modèle est conservé.
- L'analyse des spectres d'absorption, au moyen de la TD-DFT, des modèles et des CAF a montré une grande similitude. Ils possèdent des spectres simulés de même allure. Aussi l'analyse des orbitales frontières lors des transitions nous a permis de bien comprendre la réactivité de ces monomères.
- La substitution a des conséquences d'amplitudes très différentes concernant l'environnement de la molécule et les spectres d'absorption.
- L'efficacité de l'insaturation et de la fragmentation est très variable d'une molécule à l'autre. Les modèles étudiés ont présenté différentes réactivités vis-à-vis des deux étapes du mécanisme réactionnel :

✚ Addition rapide – fragmentation difficile (M2, M4, M5)

✚ Addition faible – fragmentation importante (M1)

✚ Addition rapide – fragmentation importante

Dans le dernier cas l'addition importante du radical en croissance est suivie systématiquement d'une fragmentation (M3, M6).

Comme perspectives et à partir des conclusions faites précédemment, nous comptons poursuivre nos recherches en étudiant les différents facteurs influençant les réactions de polymérisation radicalaire car l'étude d'un seul phénomène lui confère un effet prépondérant.

Publication Scientifique

DFT and TDDFT of mechanism in radical polymerization

Salima Zekri^{1,2}, Nadja Latelli^{2,3*}, and Nadia Ouddai²

¹Departement de chimie, Universite Larbi Ben M'hidi, Oum El-Bouaghi – 04000, Algeria

²Laboratoire de chimie des materiaux et des vivants, activite, reactivite, Universite Hadj Lakhdar, Batna - 05000, Algeria

³Departement de chimie, Universite de Msila, BP 166 Ichbilia, 28000 M'sila, Algeria

*Corresponding author: E-Mail: ouddai_nadia@yahoo.fr

ABSTRACT

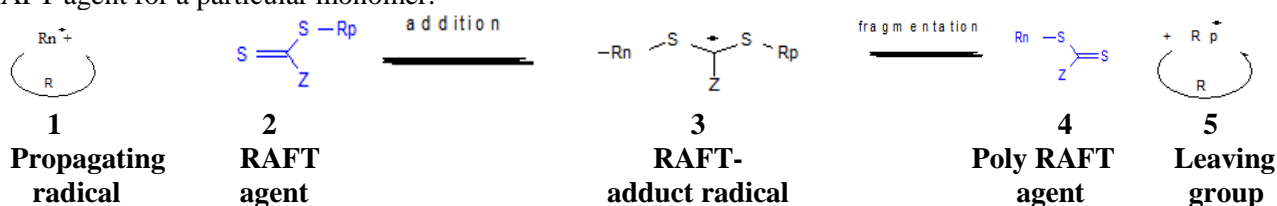
The reaction mechanisms; involved by thionocarbonates (O-(C=S)-O) and thionoesters (Z-(C=S)-O) compounds in reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization; were analyzed. Theoretical calculations were carried out by means of density functional theory (DFT), at B3LYP / 6-31G (d).

Two molecules of compounds detected intramolecular charge transfer (CT) band in absorption spectra which have been simulated using the Time dependent density functional theory (TDDFT). The lowest excitation energies (E_{gap}) and the maximal absorption wavelength (λ_{max}) of molecules are carried out at the optimized geometries of the ground states.

KEY WORDS: Radical polymerization, Density Functional Theory, Time-Dependant Density Functional Theory, Absorption Spectra.

1. INTRODUCTION

The basic principle of the RAFT process is to protect the majority of the propagating species from bimolecular termination reactions through their reversible trapping into a dormant thiocarbonyl compound via the degenerative transfer reaction shown in Scheme-1. If R and Z are connected to form a ring structure, the result is a potential ring-opening monomer which provides general guidance on how to select the appropriate thiocarbonylthio RAFT agent for a particular monomer.



Scheme.1. Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization

Theoretical studies on the electronic structures of polymers have contributed a lot to rationalize the properties of known molecules and to predict those of yet unknown ones; helped us to provide an insight into structure-reactivity patterns in RAFT polymerization, and have led to the design of a new class of RAFT agent. Theoretical investigation on the band gaps of these compounds is very instrumental in guiding the experimental synthesis, which is the topic of the present work. The set of compounds chosen for this study are thionocarbonates (TC), thionoesters close cycle (TECC) and thionoesters open cycles (TEOC) with general structures (O-(C=S)-O) and (Z-(C=S)-O) respectively, and two alkenes (ALC) with structures (O-(C=C)-O) and (Z-(C=C)-O) (Figure.1). The aromatic ring introduces an extra basic site in the molecule. This well-known fact is at the very basis of the seminal studies on charge transfer by Benesi (1949); and Mulliken (1950).

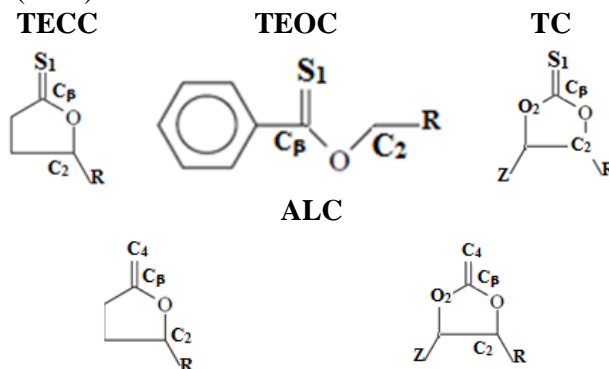


Figure.1. Schematic representation of monomers.

M1: R = -CN, **M2:** R = -H, **M3:** R = -ph, **M4:** R=Z= -CN, **M5:** R = -CN, **M6:** R=Z= -CN, **M7:** R = -CN, **M8:** R = -CH₃

Theoretical estimate of the interaction between methyl (R1), cyanomethyl (R2) and styryl (R3) radicals and a limited set of thiocarbonyls compounds, in order to better understand the reactivity in the addition – fragmentation reactions within the RAFT process. Of course molecular orbital calculations have been used to understand this

reactivity as well as the kinetics for these agents. Thermodynamic quantities at 298.15 K and the individual rate coefficients for addition and fragmentation reactions; between these different agents and methyl radical (R1); are compared at the same level of theory.

Finally, TD-DFT/B3LYP/6-31G (d) calculations of the lowest excitation energies and the maximal absorption wavelengths (λ_{abs}) were then performed at the optimized geometries of the ground states and have been performed to examine the absorption spectra of molecules who present interesting thermodynamically results and the effect of several substituents on this, because the effects of substituents diminish rapidly with their distance from the reaction center.

2. METHODS

Computational Details: All calculations have been performed with the GAUSSIAN09 package of programs (Frisch, 2009) and all of our predictions of properties were calculated at the equilibrium geometry optimized at the DFT/B3LYP/6-31G* level of theory (Becke, 1993; Hehre, 1986). The B3LYP method has been thoroughly tested by Riley (2007) and Tirado-Rives and Jorgensen (2008), on closed-shell organic molecules.

To understand the reactivity of these molecules, we examined the addition mechanism; of methyl radical; on a double bond C=S by calculating the global reactivity indices for each compound, such as the global electrophilicity index ω given by Eq. (1) (Parr, 2004), which measures the stabilization in energy when the system acquires an additional electronic charge ΔN_{max} from the environment, the electronic chemical potential (μ) in Eq. (2) and the chemical hardness (η) in Eq. (3) of each system:

$$\omega = \mu^2/2\eta \quad (1)$$

$$\mu = -\frac{IP + EA}{2} \quad (2)$$

$$\eta = IP - EA \quad (3)$$

μ and η are derived from the ionization potentials and electron affinities given by:

$IP = E(N-1) - E(N)$ and $EA = E(N) - E(N+1)$, N being the total number of electron of the native system, at its geometrical structure (Cimino, 2004). From the determined accurate geometries, frequencies and energies, gas-phase rate coefficients are obtained using the standard textbook formulae (Coote, 2004); Eq. (4)

$$k(T) = \kappa(T) \frac{k_B T}{h} (c^0)^{1-m} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (4)$$

Where k_B and h are Boltzmann's and Planck's constants respectively, R the ideal gas constant, m the molecularity of the reaction and ΔG^\ddagger is the activation free energy of the considered reaction, c^0 is the standard unit of concentration (mol L^{-1}). The value of c^0 were calculated for 1 mol of an ideal gas at 298.15 K and 1 atm, and hence, $c^0 = 0.04087 \text{ mol.L}^{-1}$. $\kappa(T)$ is the tunneling coefficient which corrects for quantum effects in motion along the reaction path (Truhlar, 1996; Bell, 1980). It can be assumed to be negligible (i.e. $\kappa(T) \approx 1$) for the addition of carbon-centered radicals to thiocarbonyl compounds (Latelli, 2014).

All vertical electronic transitions have been computed at the geometry of the singlet ground electronic state. Thus, the theoretical excitation energies correspond to vertical transitions which can be approximately identified as band maxima in experimental absorption spectra.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Descriptors and reactivity: The ionization potential (IP), electron affinity (EA), electronic chemical potential (μ), chemical hardness (η) are collected in Table I. First, qualitatively we can note that all computed chemical potentials of all compounds are higher than that of the cyanomethyl radical (R2) (-5.42eV) thereby indicating that, if any, a charge transfer will take place from nucleophile momomers compounds towards the cyanomethyl radical here acting as an electron acceptor. But the electronic chemical potential of methyl radical (R1) ($\mu = -3.97\text{eV}$) is higher than that of M1, M4, M6-M8 (μ between -3.99 and -4.69eV) and low than that of M5, M3, M2 (μ between -3.74 and -2.98 eV). For the styryl radical (R3) there are also two face of charge transfer from monomers (M1- M3, M5, M6, M8) to styryl radical and from styryl radical (R3) to monomers (M4, M7). The results, as shown in Table 1, indicate that the two alkenes M5 and M6 are the hardest compounds, thus explaining their resistance to change their electronic distribution. Furthermore to thioesters results show that M2 is less susceptible to electronic change i.e. that has the highest hardness thereby showing that the presence of several benzyl groups greatly affects the stability of the agent by limiting its response. The effects of substituents on the RAFT agents are qualitatively different; agents are strongly stabilized by electron-donating Z substituents, and are strongly destabilized by electron-withdrawing groups (as CN) at the R position (Michelle, 2005). So, comparison ω between M1, M2 and M3 shows that the monomer bearing the CN group, that delocalizes the unpaired electron, is more electron withdrawing.

According to the absolute scale of global electrophilicity power (ω) reported by Domingo (2002), the M4, M7 and M8 monomers can be classified as strong electrophiles whereas M1 and M3 displays a moderate electrophilicity power. Whereas R2 has a large electrophilicity power (1.56 eV) than R3 (1.03 eV).

Supplementary information (see Table 2) shows the electrophilicity difference ($\Delta\omega$) and the fraction of transferred electron (ΔN°) cited in Eq. (5) and Eq. (6) respectively:

$$\Delta\omega = \omega_{E^+} - \omega_{Nu} \quad (5)$$

$$\Delta N^{\circ} = \frac{(\mu_{Nu} - \mu E)}{(\eta_{Nu} + \eta E)} \quad (6)$$

Table.1. Ionization potential (IP), electronic affinity (AE), electronic chemical potential (μ), chemical hardness (η) and global electrophilicity (ω) (in eV)

Monomers		IP	AE	μ	η	ω
TECC	M1	8.439	-0.368	-4.035	8.808	0.924
	M2	8.416	-1.005	-3.705	9.421	0.728
	M3	8.104	-0.622	-3.740	8.727	0.801
TEOC	M7	8.711	0.608	-4.660	8.103	1.340
	M8	8.200	0.110	-4.155	8.089	1.067
TC	M4	9.319	0.061	-4.690	9.257	1.188
ALC	M5	8.341	-2.387	-2.976	10.729	0.412
	M6	9.099	-1.117	-3.990	10.216	0.779
Radicals	R1	9.770	-1.803	-3.97	11.55	0.694
	R2	10.126	0.718	-5.422	9.408	1.562
	R3	8.823	-0.189	-4.316	9.013	1.033

The interaction between R2 and monomers presents the highest value in the difference of electrophilicity ($\Delta\omega$) as well as the fraction of transferred electron (ΔN°) for all monomers only for monomer M5 which present the highest value of ($\Delta\omega$) with R1(CH3). Those values (ΔN° and $\Delta\omega$) indicate a larger polar character for the radical addition mechanism of R2/monomers than for the addition of R3/monomers and R1/monomers.

Table.2. Fraction of transferred electron (ΔN°) and electrophilicity difference ($\Delta\omega$)

		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
R1	$\Delta\omega$	-0.230	-0.034	-0.107	-0.494	0.282	-0.085	-0.646	-0.373
	ΔN	0.001	0.014	0.013	0.033	0.046	0.000	0.033	0.007
R2	$\Delta\omega$	0.638	0.834	0.761	0.374	1.150	0.783	0.222	0.495
	ΔN	0.076	0.091	0.092	0.039	0.121	0.073	0.043	0.072
R3	$\Delta\omega$	0.109	0.305	0.232	-0.155	0.621	0.254	-0.307	-0.034
	ΔN	0.015	0.033	0.032	0.020	0.067	0.017	0.020	-0.009

Thermodynamics: The calculation indicates that there is no transition state in the addition reactions for the agents (M1, M2, M4, M5, M7 and M8). Furthermore, the thermodynamics data of these reactions are found to be exothermic ($\Delta E < 0$). The addition of R1 to the eight compounds is (thermodynamically) spontaneous ($\Delta G < 0$). The unique transition state has been located for the alkene M6 agent that the activation energies show a small value (~ 3). (Table 3). The fragmentation is then the important step of the polymerization reaction mechanism. Table 3 shows the thermodynamics parameters for fragmentation reactions. We can see that the fragmentation reaction is exothermic ($\Delta E < 0$) and that the mechanism involves a transition state only in M2, M3, M4 and M6 which are displayed in Figure-2. When comparing the activation energies computed for RCAF1 (Latelli, 2014) and RM4, the fragmentation is thus easier for RM4. Then, considering the complete polymerization process, (addition and fragmentation), the whole polymerization reaction appears to be easier for the M4 monomer.

The representation of the spin density, condensed to atoms, is used to locate the atom(s) carrying the radical character. Then, following the addition, the radical is localized primarily on the β carbon (0.62- 0.87). In the transition state structures (TSRMx) the spin density is mainly distributed between the β carbon and C₂ in RIM3, RIM4 and RIM6 (see Table 4). After fragmentation, the product RIMx-FRAG holds a highly localized radical in C2 carbon.

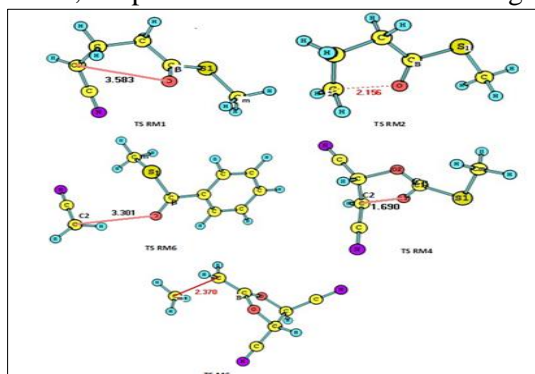


Figure.2. Optimized geometries (\AA) of the transition structures for addition and fragmentation reactions

Table.3. Thermodynamics parameters (barriers (ΔE^\ddagger , kJ mol⁻¹), activation enthalpies (ΔH^\ddagger , kJ mol⁻¹) and Gibb's activation free energies (ΔG^\ddagger , kJ mol⁻¹) at 298.15 K of the addition-fragmentation reactions, all calculations performed with 6-31G (d) basis set. († not converged)

	addition			
	ΔE	ΔE^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger
M1	-73.29	-8.98	-10.56	24.88
M2	-61.67	-50.34	-56.12	-7.00
M3	-61.59	-4.20	-6.10	31.30
M4	-61.49	-58.39	-64.25	-13.76
M5	-122.38	-119.30	-125.35	-77.01
M6	-134.14	3.68	0.76	42.60
M7	-86.95	-83.33	-88.39	-40.42
M8	-78.09	-64.41	-69.84	-20.34
	Fragmentation			
	ΔE	ΔE^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger
R1M1	-85.29	-84.31	-83.80	-86.30
R1M2	-29.88	137.07	139.34	134.25
R1M3	-81.23	†	9.9 ^a	13.2 ^a
R1M4	-121.27	22.88	22.74	23.69
R1M5	-64.03	-20.28	-18.16	-25.67
R1M6	-108.25	27.87	27.70	28.43
R1M7	-60.67	-19.53	-17.16	-26.58
R1M8	7.16	†	†	†

Table.4. Spin densities and bond lengths during the fragmentation of R1Mx

		R1M1	R1M2	R1M3	R1M4	R1M5	R1M6	R1M7	R1M8
R1Mx	C_β-O	1.391	1.380	1.386	1.394	1.396	1.397	1.379	1.366
	C_β-O2				1.383		1.391		
	C₂-O	1.436	1.441	1.444	1.429	1.427	1.422	1.433	1.443
	C_β-S₁	1.730	1.732	1.755	1.775			1.764	1.770
	C_β-C₄					1.491	1.495		
	S₁-C_m	1.854	1.856	1.835	1.833			1.842	1.841
	C₄-C_m					1.546	1.542		
	d_{spin}C_β	0.79	0.77	0.76	0.70	0.87	0.80	0.63	0.62
	d_{spin}C₂	-0.00	-0.00	0.00	0.00	-0.00	0.00	0.02	0.02
TS-frag R1Mx	C_β-O	1.211	1.211	1.307 ^a	1.293	1.218	1.302	1.213	
	C_β-O2				1.355		1.368		
	C₂...O	3.582	2.155	1.765 ^a	1.690	3.065	1.675	3.301	
	C_β-S₁	1.798	1.812	1.783 ^a	1.788			1.862	
	C_β-C₄					1.523	1.499		
	S₁-C_m	1.826	1.826	1.821 ^a	1.830			1.841	
	C₄-C_m					1.527	1.544		
	d_{spin}C_β	0.00	-0.00	0.46 ^a	0.43	-0.00	0.53	0.00	
	d_{spin}C₂	0.85	0.99	0.22 ^a	0.28	0.84	0.29	0.88	
R1Mx-frag	C_β-O	1.210	1.210	1.211	1.209	1.217	1.208	1.220	1.217
	C_β-O2				1.361		1.370		
	C₂-O	4.293	4.325	3.245	3.146	4.270	2.847	3.213	4.275
	C_β-S₁	1.803	1.812	1.805	1.775			1.799	1.807
	C_β-C₄					1.523	1.512		
	S₁-C_m	1.827	1.826	1.826	1.832			1.825	1.824
	C₄-C_m					1.527	1.527		
	d_{spin}C_β	0.00	0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.00
	d_{spin}C₂	0.85	1.08	0.72	0.82	0.83	0.82	0.88	1.07

Kinetics: To explore the effect of substituents on the addition-fragmentation rate coefficients in RAFT polymerization, rate coefficients at 25°C were calculated at DFT level with the same functional used for the thermodynamics of the reactions.

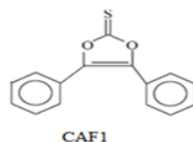
Table.5. Calculated rate coefficients for addition (k_{add})($L \cdot mol^{-1} s^{-1}$) fragmentation (k_{frag})(s^{-1}) reactions at 298.15K

	k_{add}		k_{frag}	
M1	6.65	10^9	RM1	$8.19 \cdot 10^{27}$
M2	2.56	10^{15}	RM2	$1.87 \cdot 10^{-11}$
M3	7.74	10^9	RM3	$0.30 \cdot 10^{11}$
M4	3.91	10^{16}	RM4	$4.39 \cdot 10^8$
M5	4.72	10^{27}	RM5	$1.95 \cdot 10^{17}$
M6	5.62	10^6	RM6	$6.49 \cdot 10^7$
M7	1.83	10^{21}	RM7	$2.82 \cdot 10^{17}$
M8	5.56	10^{17}	RM8	†

From the results reported in Table 5, we see the addition reaction is a relatively fast, only for M6 which present a transition state(smallest k_{add}) and monomers have a reactive C=S double bond (high k_{add}) then we have an efficient RAFT polymerization (Moad, 2005). It is apparent that the addition rate coefficients significantly depend on the nature of the substituents on the agents used, since they differ by 21 order of magnitude over the reactions considered at B3LYP level of theory.

TDDFT calculations: Further to the thermodynamic and kinetic results obtained for the molecule M4 and CAF1 (scheme 2); we judge interesting to compare their electronic spectra as well as their radical adducts.

In recent years, TDDFT has emerged as a reliable standard tool for the theoretical treatment of electronic excitation spectra and recent works demonstrate the good accuracy for a wide range of systems (Parac, 2002; Fabian, 2001). In this section we present and discuss the results of the vertical electronic transitions computed at the optimized geometries of singlet ground electronic state in the gas phase; using the same program package both of CAF and his model. The model presents the same nature of transitions that in CAF.



scheme 2

By creating molecular chains with alternate π bonds, absorption can be shifted to longer wavelengths. In these so-called π -conjugated molecules, the electrons are delocalized over the whole π system. Therefore, by increasing the length of the molecule, the π -electrons become more delocalized, and the HOMO-LUMO energy gap decreases (Lopez, 2006) and it is the case of two molecules CAF1 and M4 which present a 0.151eV reduction in the energy gap when we substituted the two phenyls of CAF1 by two CN in M4. So the electrons are more delocalized in M4 than in CAF1 (confirmed by lengths bonding: $M4 < CAF1$). The representation of the HOMO of the two molecules shows a strong π character with a delocalized electron density on the C = S while the LUMO of the two molecules have a π^* character and are delocalized over the entire molecule as shown, resulting an intramolecular charge transfer (ICT) from the Homo to the Lumo. The two substituents C \equiv N have the same contribution as the phenyls.

The comparison of their spectra shows that the thionocarbonates absorption range, of the two molecules, is the same and that modeling CAF1($\epsilon \sim 50000$) by M4($\epsilon \sim 10000$) greatly reduces the intensity of absorption and then gives the hypochromic effect, as shown in Figure 3.

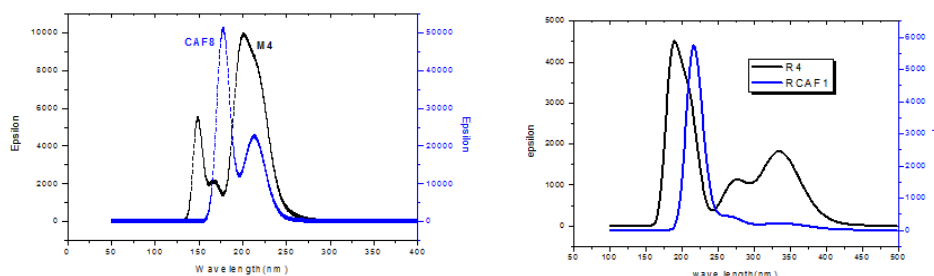


Figure.3. Calculated Absorption Spectra of CAF1, RCAF1, M4 and RM4.

For the molecule M4 we observe a maximum absorption at 197 nm given by both transitions H-1 \rightarrow Lumo whose contribution was 30% (34% in the CAF1) and H-1 to L + 2 with 57% of contribution. The shoulder at 219nm ($f = 0.1423$) is also due to 47% of the transition H-1 to Lumo. The peak at 148nm ($f = 0.079$) of the M4 molecule is a transition Homo \rightarrow Lumo + 6 (68%).

The two highest transitions are not of the same nature but they have the same type of character: $\pi \rightarrow \pi^*$ with lower energy gap in M4 (6.807eV) than in CAF1 (6.923eV).

The electronic spectra of adduct radicals: RM4 and RCAF1 reported also in Figure 3 show that RM4 radical absorb better in the region (near UV) (347nm) due to the transition Homo---Lumo. The two adduct radicals RM4 and RCAF1 show a CT at this transition (Homo to Lumo) (347nm and 361nm respectively). In addition, RM4 present a charge transfer at the maximum absorption which we don't see in the RCAF1.

4. CONCLUSION

The DFT calculation showed that the RAFT reaction of thionoesters compounds in cyanomethyl radical polymerization may be rather difficult ($\Delta G1 > 0$ for the addition mechanism) contrarily to the methyl and styryl radical polymerizations ($\Delta G1 < 0$). This result can be attributed to the fraction of transferred electron (ΔN^e) and the difference of electrophilicity ($\Delta\omega$) between R2 and the thionoesters. These parameters indicate a large polar character (highest values) for this radical addition mechanism as compared to the addition of R1/thionoester and R3/thionoester, respectively. From the mechanistic point of view, it is favorable to model the CAF1 by M4. For TDDFT study, it is clear that for this series of thiocarbonyls, the models possess the same shape of the spectrum that CAF and the same absorption range with a slight displacement.

REFERENCES

- Becke AD, Density-functional thermochemistry III, The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 98, 1993, 5648–5652.
- Bell RP, *The Tunnel Effect in Chemistry*, Chapman and Hall, London, 1980.
- Benesi H.A, Hildebrand J.H, A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1949, 2703-2707.
- Cimino P, Improta R, Bifulco G, Riccio R, Gomez-Paloma L, Barone V, Nucleophilic cyclopropane ring opening in duocarmycin SA derivatives by methanol under acid conditions, a quantum mechanical study in the gas phase and in solution, *J. Org. Chem.*, 69, 2004, 2816–2824.
- Coote ML, Computational Quantum Chemistry for Free-Radical Polymerization. in, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed, J.I. Kroschwitz, Ed, John Wiley and Sons, New York, 9, 2004, 319– 371.
- Coote ML, Henry D.J, Computer-Aided Design of a Destabilized RAFT Adduct Radical, Toward Improved RAFT Agents for Styrene-block-Vinyl Acetate Copolymers, *Macromolecules*, 38, 2005, 5774-5779.
- Coote ML, Radom L, Ab Initio Evidence for Slow Fragmentation in RAFT Polymerization, *J. Am.Chem. Soc.*, 125, 2003, 1490-1491.
- Coote ML, The Kinetics of Addition and Fragmentation in Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization, An ab Initio Study, *J. Phys. Chem.*, 109, 2005, 1230-1239.
- Fabian J, Electronic excitation of sulfur-organic compounds – performance of time-dependent density functional theory, *Theor. Chem. Acc.*, 106, 2001, 199-217.
- Farmer S.C, Patten T.E, Thiocarbonyl- α -thio) carboxylic acid derivatives as transfer agents in reversible addition–fragmentation chain-transfer polymerizations, *J. Polym. Sci, Part A, Polym. Chem.*, 40, 2002, 555-563.
- Feldermann A, Coote M.L, Consistent Experimental and Theoretical Evidence for Long-Lived Intermediate Radicals in Living Free Radical Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2004, 15915-15923.
- Hehre WJ, Radom L, Schleyer P.V.R, Pople J.A, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- Latelli N, Mechanism of addition-fragmentation reaction of thiocarbonyls compounds in free radical polymerization, A DFT study, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1027, 2014, 39–45.
- Lopez X and Marques M.AL, *Biochromophores*, Lect. Notes Phys, 706, 2006, 323–336.
- Moad G, Rizzardo E, Thang SH, Living Radical Polymerization by the RAFT Process, *Aust. J. Chem.*, 58, 2005, 379-410.
- Mulliken RS, Structures of Complexes Formed by Halogen Molecules with Aromatic and with Oxygenated Solvents, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1950, 600-608.
- Parac M, Grimme S, Comparison of Multireference Møller–Plesset Theory and Time-Dependent Methods for the Calculation of Vertical Excitation Energies of Molecules, *J. Phys. Chem. A*, 106, 2002, 6844-6850.
- Parr RG, Von Szentpaly L, Liu S, Electrophilicity Index, *J. Am. Chem, Soc.*, 121, 1999, 1922-1924.

Riley KE, Op't Holt BT, Merz KM Jr., Critical assessment of the performance of density functional methods for several atomic and molecular properties, *J Chem Theory Comput*, 3, 2007, 407-433.

Theis A, Stenzel M.H, A Synthetic Approach to a Novel Class of Fluorine-Bearing Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents, *F-RAFT, Aust. J. Chem*, 58, 2005, 437-441.

Tirado-Rives J, Jorgensen EL, Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules, *J. Chem. Theory. Comput*, 4, 2008, 297- 306.

Truhlar DG, Garrett B.C, Klippenstein S.J, Current status of transition-state theory, *J. Phys. Chem*, 100, 1996, 12771-12800.

RÉSUMÉ

La présente thèse porte sur l'utilité de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'étude des calculs théoriques pour la caractérisation de quelques molécules modèles pour utilisation dans la polymérisation radicalaire RAFT dans le cadre de la collaboration entre la théorie et l'expérience.

La stabilité et les niveaux énergétiques de certaines molécules organiques sont étudiés. Les propriétés réactionnelles, de ces molécules, sont également explorées à travers les descripteurs de la réactivité.

Par la suite, l'utilité des calculs théoriques est investie dans la démonstration du chemin réactionnel de la réaction d'addition-fragmentation et cela en étudiant les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de chaque réaction.

Enfin, les propriétés des transitions électroniques ont été explorées à travers les spectres d'absorptions atomiques calculés au moyen de la TDDFT (Time Dependent Density Functional Theory).

ABSTRACT

The present thesis deals with the utility of the functional theory of density in the study of theoretical calculations for the characterization of some model molecules for use in the **Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)** radical polymerization in the framework of the collaboration between theory and experiment.

The stability and energy levels of certain organic molecules are studied. The reaction properties of these molecules are also explored through the descriptors of reactivity. Subsequently, the utility of theoretical calculations is invested in the demonstration of the reaction path of the addition-fragmentation reaction by studying the thermodynamic and kinetic characteristics of each reaction.

Finally, the properties of electronic transitions have been explored through the atomic absorption spectra calculated using Time Dependent Density Functional Theory (TDDFT).

ملخص

تركز هذه الأطروحة على فائدة النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) في اطار دراسة الحسابات النظرية لوصف بعض الجزيئات النموذج للاستخدام في البلمرة الراديكالية (RAFT) في اطار التعاون بين النظري والتجريبي. وقد تم دراسة الاستقرار ومستويات الطاقة لبعض الجزيئات العضوية و خصائص رد فعل هذه الجزيئات درست أيضا من خلال واصفات التفاعلية.

بعد ذلك يتم استثمار فائدة الحسابات النظرية في اثبات طريق رد فعل تفاعل إضافة-تجزئة وذلك من خلال دراسة خصائص الديناميكا الحرارية والحركية في كل تفاعل.

وأخيرا تم دراسة خصائص الانتقالات الإلكترونية من خلال أطياف الامتصاص الذري التي تحسب باستخدام TDDFT.

الحمد لله

الذي بنعمته تتم الصالحات