

CENTRE UNIVERSITAIRE LARBI BEN M'HIDI OUM EL- BOUAGHI



DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire

Présenté par

Salima Zekri



Pour obtenir le diplôme de

1^{er} cycle: CH. 76 - ~~76~~

MAGISTER EN CHIMIE

Option : SPECTROCHIMIE

Thème

**Etude théorique du transfert de proton
intramoléculaire dans les dérivés acétyles.**

Sous la direction de :

Dr. Ferhati Azedine

Devant le jury composé de :

Pr. Dibi Amar

Dr. Djabellah Belkacemi

Dr. Azedine Ferhati

Dr. Zouchoune Bachir

Pr, Université de Batna

M C * C.U.Oum El Bouaghi

M C Université de Batna

M C C.U.Oum El Bouaghi

Président

Examineur

Rapporteur

Examineur

Soutenue le 06./07/2003

06/A/1

Dédicace

إلى والدي اللذان وقرا لي سبل التعلم

إلى أساتذتي اللذين أناروا لي الطريق

إلى الساهرين من أجل العلم

إلى أعز وطن

Remerciements

Ma reconnaissance s'adresse tout particulièrement à Dr. Ferhati Azedine, maître de conférence à l'université de Batna, d'avoir accepté de diriger les travaux de ce mémoire et d'avoir apporté toutes ses compétences, toute son attention et son expérience à sa réalisation .

Mes plus vifs remerciements vont au Dr. Belbacha El-Djemai, doyen de la faculté des sciences de l'université de Batna, et au Pr. Bendaykha Tahar, directeur du laboratoire de recherche C. C. E., de m'avoir accueilli dans son équipe,

Qu'il me soit permis de remercier le Pr. Dibi Ammar, de la faculté des sciences de l'université de Batna ; Dr. Belkacemi Djeballah et Dr. Zouhoune Bachir, maîtres de conférences au centre universitaire d'Oum El-Bouaghi, d'avoir accepté de juger ce modeste travail et d'apporter leurs précieuses remarques. C'est avec plaisir que j'accepterai leurs commentaires et suggestions.

Je tiens également à témoigner ma reconnaissance envers :

- Dr. Dridi Seloua pour la relecture critique et constructive de ce mémoire.
- M^{me} Ababsa Malika, responsable de la bibliothèque de la faculté des sciences, université de Batna, pour son aide et sa compréhension,
- Toutes mes collègues : étudiantes, enseignantes et techniciens de laboratoire, pour leurs encouragements.

Sommaire

	Page
Introduction Général	1
Chapitre I Méthodes de calcul et théorie	
I-1-Introduction	3
I-2- Méthodes ab initio de structure moléculaire	3
I-3- Méthodes Semi-empiriques	5
• Modified NDO(MNDO)	5
• Austin Model. version1(AM1)	5
• Parameterisation Model. version3(PM3)	5
I-4- Théorie des orbitales moléculaires	6
I-5- Rappel de chimie quantique	6
I-6- Les approximations	6
I-6-1- Approximation de Born-Oppenheimer	6
I-6-2- Combinaison linéaire des orbitales atomiques(CLOA)	8
I-6-3- Méthodes SCF(Self Consistent Field)	8
I-6-3-1- Méthode RHF	8
I-6-3-2- Méthode UHF	9
I-6-3-3- Théorie Hartree-Fock	9
I-6-4- Théorie des orbitales frontières	10
I-7- Procédure de calcul	10
I-7-1- Calculs ab-initio	10
I-7-2- Calculs semi-empiriques	11
I-8- Analyse de Mulliken	11
I-8-1- Population de recouvrement	11
I-8-2- Charges atomiques	11
I-9- Les composés carbonylés	12
I-9-1- Caractère électrophile du groupe carbonyle	13
I-9-2- Tautomérie céto-enolique	13
I-9-3- Dérivés acétyles	14
I-10- Les enols	14
I-11- Transfert de proton	15
Chapitre II Transfert de proton	
II-1- Transfert de proton multiple	16
II-1-1- Transfert de proton double dans la dihydroxyanthraquinone	16
II-1-2- Transfert de proton double dans le dimère de l'acide formique et le dimère formamidine :	18

II-2- Transfert de proton à l'état excité :	20
II-2-1- Transfert de proton intramoléculaire dans la molécule 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole	21
II-2-2- Transfert de proton intramoléculaire dans l'acide salicylique	24
II-3- Effet des isotopes :	25
II-3-1- Dynamique directe du transfert de proton intramoléculaire dans l'anion glycolate	25
II-4- Tautomérie dans la Formamide, 2-Pyridone, et 4-Pyridone	26

Chapitre III Résultats et discussion

Partie I Structure géométrique et électronique

A- Aldéhydes et cétones	29
A-1- Structures géométriques	29
A-1-a Formes céto	29
A-1-b-États de transition	34
A-1-c Formes Enols	37
A-2-Structures électroniques	39
A-2-a- Population de recouvrement	39
B-Halogénures, cyanure, borure et hydroxyde d'acétyle et amide	41
B-1- Structures géométriques	42
B-1-a Formes céto	42
Effet de l'électronégativité	45
B-1-b États de transition	46
B-1-b-1-Effet du substituant X	46
B-1-b-2-Analyse de Mulliken	48

Partie II Réactivité et mécanismes réactionnels

A- Analyse énergétique	49
A-1 – Etat de transition	52
A-1-1- Ordre de réactivité	52
A-1-2-Profil réactionnel	55
B- Charges nettes	58
C- Analyse HSAB	61
D- Correlation entre structure et réactivité	64
D-1- Orbitales frontières	64
Conclusion	65
Bibliographie	66

Introduction générale

L'intérêt porté à l'hydrogène n'est pas surprenant en mesure du développement rapide des nouvelles méthodes expérimentales et théoriques. Ces méthodes théoriques, aujourd'hui largement répandues, permettent de déterminer les conformations, les énergies et certaines propriétés physico-chimiques des molécules. Elles sont souvent associées à la chimie en phase gazeuse.

Le transfert de proton en phase gazeuse a été largement examiné comme le moyen d'évaluation de constantes physico-chimiques (thermodynamiques), pK en phase gazeuse ; en l'absence des effets de solvant.

L'objet de ce travail est de suivre les différentes variations structurales et énergétiques qui se produisent pendant la réaction du transfert de proton intramoléculaire dans un ensemble de molécules organiques, qui sont les dérivés acétyles (acétaldéhyde, acétone, amide, acide acétique, chlorure et fluorure d'acétyle, cyanure d'acétyle, heptane-2-one et borure d'acétyle).

Le premier chapitre intitulé « Bagage théorique » englobe quelques notions de chimie théorique et les méthodes de calculs utilisées dans ce travail ; ainsi que quelques définitions concernant les composés carbonyles.

Vu l'importance du phénomène de transfert de proton pour les chimistes, les biologistes et autres, le second chapitre illustre quelques exemples des études récentes, menées par des chercheurs intéressés à ce phénomène.

Afin d'avoir une meilleure visualisation des résultats obtenus nous avons divisé le troisième chapitre en deux parties ; l'une consacrée aux structures géométriques et électroniques des différentes molécules étudiées. L'autre consacrée aux réactivités et mécanismes réactionnels estimés à partir des valeurs des énergies dans les trois formes de la réaction, qui sont : forme céto, état de transition et forme énol.

Enfin, nous terminons notre modeste travail par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats.

Chapitre 1

Méthodes de calcul et théorie

1-1-Introduction

Les techniques modernes de calcul de la structure électronique ont considérablement évolué^[1]. Toutes les techniques de la modélisation moléculaire peuvent être classées sous trois catégories importantes : les calculs ab initio de structure électronique, les méthodes semi-empirique et la mécanique moléculaire.

Les caractéristiques générales de chaque méthode sont résumées dans le tableau-1^[2].

On peut dire en générale que les calculs ab initio sont plus fiables mais que les calculs semi-empirique sont plus rapides en termes de temps machine.

1-2- Méthodes ab initio

Les méthodes ab-initio d'orbitales moléculaires sont les plus précises et cohérentes. Cette théorie (OM) écarte l'idée que les doublets électroniques de liaison sont localisés entre des atomes spécifiques dans une molécule et décrit les électrons comme étant répartis parmi un ensemble d'orbitales moléculaires d'énergie discrète. Les orbitales moléculaires peuvent s'étendre sur la molécule entière^[3].

Les calculs ab initio sont en principes beaucoup plus précis que ceux semi-empirique, mais, étant long et donc coûteux, leur usage est limité au calcul de petits systèmes (les durées des calculs sont de l'ordre de plusieurs heures voir plus pour des systèmes assez compliqués). Ces méthodes ne sont pas « paramétrées » comme les méthodes semi-empiriques: leur précision repose sur la qualité de la description des orbitales atomiques^[4]. Ces calculs sont des procédures itératives s'appuyant sur les méthodes du champ auto-cohérent SCF (Self Consistent Field) et prennent spécifiquement en compte les répulsions électron-électron.

Les calculs ab initio sont désignés par des abréviations correspondantes aux orbitales de la base utilisée, par exemple STO-3G, 4-31G etc..

Les méthodes d'orbitales moléculaires résolvent l'équation de Schrödinger pour les systèmes chimiques en utilisant des bases de fonctions satisfaisant la série des approximations mathématiques.

Tableau-1 : caractéristiques générales des méthodes de calcul

Méthode	Avantages	Inconvénients	Meilleure pour
Ab initio .Utilise la physique quantique .Mathématiquement rigoureuse : pas de paramètres empiriques	.Utile pour une large gamme de systèmes. .Ne dépend pas des données expérimentales. .calcul les états de transition et les états excités.	.Exige des moyens informatiques plus sophistiqués	
Semi-empirique Utilise la physique quantique. Utilise les paramètres expérimentales. Utilise de vastes approximations.	Informatiquement moins exigeantes que les méthodes Ab initio. Calcule les états de transition et les états excités.	.Exige les données ab initio ou expérimentales pour les paramètres. .Moins rigoureuse que les méthodes ab initio.	Systèmes de taille moyenne (100 atomes). .Transition électronique.
Mécanique moléculaire .Utilise la physique classique. .Dépend de champ de force avec des paramètres empiriques enfoncés	Computationnellement pas cher : large et utile avec des sources informatiques limitées. .Peut être utilisé pour de larges molécules comme les enzymes.	.Ne calcule pas les propriétés électroniques. .Exige des données ab initio ou expérimentales pour les paramètres. .Logiciel commercial applicable pour une gamme limitée de molécules.	Systèmes larges (1000 atomes). .Systèmes ou processus n'entraînant pas de coupure de liaison.

I-3- Méthodes Semi-empiriques :

Les méthodes semi-empirique augmentent la vitesse de calcul par utilisation des approximations des techniques ab initio (par exemple, par limitation des choix des orbitales moléculaires ou par considération des électrons de valence seulement) qui ont été adoptés aux données expérimentales (par exemple, les structures et les énergies de formation des molécules organiques). Jusqu'à présent, la taille de plusieurs molécules énergétiques les placent au-dessus des capacités des calculs ab initio, d'où préliminairement les études théoriques étaient exécutées en utilisant les techniques semi-empiriques^[5-8]. Plusieurs méthodes semi-empiriques sont disponibles et paraissent dans les logiciels de chimie quantique disponibles commercialement tels que l'HyperChem et Chem3D.

.Modified NDO(MNDO) : c'est une méthode introduite pour corriger certains problèmes associés avec MINDO/3^[9]. MNDO ne fonctionne pas bien pour les molécules stériquement pleines, les cycles à quatre membres, les liaisons hydrogènes, les composés hypervalents, les groupes nitro et les peroxydes. En générale, MNDO surestime les barrières d'activation des réactions chimiques^[10].

.Austin Model, version1(AM1) :

C'est une amélioration sur MNDO. Elle est généralement la plus exacte des méthodes semi-empiriques se trouvant dans l'Hyperchem et c'est la méthode de choix de plusieurs problèmes^[11]. Elle fournit de meilleures descriptions pour les anions et les systèmes à liaison hydrogène. De plus, quelques rapports montrent que la méthode AM1 peut être utilisée pour calculer les effets électroniques qui sont difficilement traités par les méthodes ab initio^[12].

. Parameterisation Model, version3(PM3) :

C'est une seconde reparamétrisation de MNDO, fonctionnellement similaire à AM1, mais avec quelques améliorations significatives. PM3 est une méthode semi-empirique développée récemment. Cette méthode diffère de AM1 seulement dans les valeurs des paramètres. Les paramètres pour PM3 sont dérivés par comparaison d'un très grand nombre et une large variété de propriétés moléculaires expérimentales contre celles calculées^[11].

Parmi les méthodes semi-empiriques, seules MINDO, MNDO et AM1 sont censées offrir une évaluation fiable des enthalpies, et leur domaine de fiabilité est encore l'objet de débats^[3].

I-4-Théorie des orbitales moléculaires :

Une approche générale de la description de la structure moléculaire, en chimie organique, est la théorie des orbitales moléculaires^[13].

Une discussion plus complète de cette théorie peut être trouver dans les références citées.

I-5-Rappel de chimie quantique :

L'étude théorique d'une molécule relève de la mécanique quantique. Les différents états stationnaires de cette molécule étant décrits à partir des solutions de l'équation aux valeurs propres de son opérateur hamiltonien H ^[7] :

$$H \Psi = E \Psi \quad \dots\dots(1.5.1)$$

Où H est l'hamiltonien qui incorpore tous les termes d'énergie, aussi bien ceux apportés par les noyaux (énergies cinétique et potentielle) que ceux apportés par les électrons. Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons. E est l'énergie totale.

L'équation ne pouvant être résolue exactement pour les systèmes moléculaires de plus de deux particules interagissantes, on doit effectuer certaines approximations^[14].

I-6-Les approximations :

Trouver et écrire les solutions approximatives de l'équation électronique de Schrödinger a été la majeure préoccupation des spécialistes de chimie quantique depuis la naissance de la mécanique quantique. A l'exception des cas les plus simples comme H_2^+ , les chimistes théoriciens sont en face avec des problèmes de plusieurs électrons^[2].

I-6-1- Approximation de Born-Oppenheimer :

Les électrons dans les molécules sont beaucoup plus légers que les noyaux, et donc généralement ont des vitesses plus élevées. De là, sous plusieurs circonstances, on peut

supposer que les électrons réagissent instantanément aux mouvements nucléaires. C'est à dire pour une bonne approximation, on peut considérer que les électrons dans la molécule bougent dans un champ fixé des noyaux^[13]. En pratique, cela veut dire que l'hamiltonien moléculaire peut être écrit en supposant les positions nucléaires fixes (c'est à dire en négligeant les termes de l'énergie cinétique nucléaire) :

$$H_{mol} = T_{elec} + V = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{electrons} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{k>j} \frac{q_i q_k}{|r_k - r_j|} \quad (1.5.2)$$

La plupart des calculs ab initio résolvent seulement la partie électronique de la fonction d'onde moléculaire, et donc ne peuvent pas expliquer les systèmes où les états électroniques sont fortement couplés aux vibrations nucléaires^[3 p. 12]. Les termes restants sont nommés l'hamiltonien électronique ou l'hamiltonien décrivant le mouvement de N électrons dans le champ de M points de charges.

$$H_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.5.3)$$

La solution de l'équation de Schrödinger concernant l'hamiltonien électronique :

$H_{elec} \cdot \Phi_{elec} = E_{elec} \cdot \Phi_{elec}$ est la fonction d'onde électronique.

$\Phi_{elec} = \Phi_{elec}(\{r_i\} \{R_A\})$ décrit le mouvement des électrons et dépend explicitement des coordonnées électroniques et paramétriquement des coordonnées nucléaires, comme l'est l'énergie électronique, $E_{elec} = E_{elec}(\{R_A\})$. Nous voulons dire de la dépendance paramétrique, que pour différents arrangements des noyaux, Φ_{elec} est une fonction différente des coordonnées électroniques^[13].

Les coordonnées nucléaires ne paraissent pas explicitement dans Φ_{elec} .

L'énergie totale des noyaux fixés doit aussi inclure la répulsion nucléaire constante :

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.5.4)$$

Les équations (1.5.3) et (1.5.4) constituent le problème électronique.

I-6-2-Combinaison linéaire des orbitales atomiques(CLOA) :

Le postulat de base de la théorie des orbitales moléculaires est que n orbitales atomiques se combinent pour former n orbitales moléculaires.

L'approche CLOA est une importante approximation pour former les orbitales moléculaires. Dans cette approche il est supposé que les OM sont formées par une combinaison linéaire des orbitales atomiques Les orbitales qui se combinent sont connus comme : orbitales de base.

Ainsi, la fonction d'onde de l'OM peut être obtenue par addition des fonctions d'onde des orbitales atomiques. Une orbitale moléculaire individuelle peut être alors exprimée comme:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \Phi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (1.5.5)$$

où les $\Phi_{\mu}(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base(ou les orbitales composantes^[15]), et les coefficients $C_{\mu i}$ sont des paramètres ajustables. L'ensemble le plus exacte des orbitales atomiques (orbitales de type Slater ou STOs) sont basées sur les fonctions d'onde ayant la forme :

$$\Phi_{sto}(\mathbf{r}) \sim C e^{-\alpha r} \quad (1.5.6)$$

I-6-3-Méthodes SCF(Self Consistent Field): La méthode SCF est aussi nommée théorie de Hartree-Fock.

I-6-3-1-Méthode RHF :

L'un des problèmes majeurs dans l'application de la méthode SCF-MO s'étend dans le traitement logique, en même temps, des systèmes à couches fermées et à couches ouvertes. Les systèmes à couches fermées sont calculés en utilisant la méthode RHF (Restricted Hartree-Fock). Dans ces systèmes, chaque orbitale moléculaire doit être soit vide, soit occupée par une paire d'électrons avec des spins opposés. Le problème du spin de l'électron n'est pas présenté car tous les spins sont couplés.

I-6-3-2-Méthode UHF :

La méthode UHF (Unrestricted Hartree-Fock) est utilisée pour les systèmes à couches ouvertes. Les calculs UHF déterminent deux ensembles d'orbitales moléculaires, un pour chaque type de spin^[15].

I-6-3-3-Théorie Hartree-Fock :

Partant d'un déterminant de Slater $\Psi(1,2,\dots,2N)$ représentant un système à $2N$ électrons appariés deux à deux (système RHF) :

$$\Psi_{\text{determinant}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix}$$

La méthode Hartree-Fock consiste à chercher les meilleures fonctions spatiales $\phi_i(\mu)$ qui rendent l'énergie la plus faible possible^[16]. Le système d'équation de Hartree-Fock pour des systèmes RHF se simplifie sous la forme :

$$F_i(1) \phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1)$$

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

$$F_i = h(1) + \sum_j [2 J_j(1) - K_j(1)]$$

Le terme $h(1)$ est l'opérateur pour un électron

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha}}$$

Ce terme prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions électron-noyaux. Le terme J_j est l'opérateur Coulombien et K_j est l'opérateur d'échange.

I-6-4-Théorie des orbitales frontières :

Le but de cette approximation est de sélectionner, parmi toutes les interactions possibles, celles qui devraient être les plus importantes^[17].

Cette théorie se révèle extrêmement efficace pour aborder un grand nombre de problèmes très variées. Pour chaque problème la démarche est toujours la même : l'interaction entre les orbitales frontières (HOMO et LUMO) doit être maximale, ce qui a lieu quand l'intégrale de recouvrement S_{ij} est la plus grande possible et/ou quand la différence $(E_i - E_j)$ est la plus petite possible^[18].

La théorie des orbitales frontières est appliquée, dans notre étude, seulement pour la prédiction de la réactivité des molécules considérées, i.e. l'influence des substituants X sur l'électrophilie et la nucléophilie des molécules étudiées.

I-7-Procédure de calcul :

Tous les calculs de ce mémoire ont été effectués sur des micro-ordinateurs Pentium II, dans le laboratoire de chimie et chimie de l'environnement du département de chimie, Faculté des sciences, Université de Batna. Nous avons utilisé les programmes disponibles au laboratoire : HyperChem, Version 6.01^[19] et GAM/SS^[18].

I-7-1- Calculs ab initio:

Toutes les structures optimisées ont été obtenues sans contrainte de symétrie. L'état de transition est déterminé par un calcul de hessienne (la matrice hessienne est la matrice des dérivés secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées de chaque atome) à la fin de l'optimisation. Nous avons toujours vérifié que la hessienne avait une valeur propre négative correspondant à la coordonnée de la réaction. Le vecteur propre de la coordonnée de la réaction, pour l'état de transition de la réaction de transfert de proton intramoléculaire, correspond à la déformation, dans le plan, de la liaison C-H en train de se couper.

Dans chaque cas considéré, nous avons constamment cherché à vérifier la fiabilité des résultats. Au niveau HF (pas de corrélation) les bases 3-21G^[20] et 6-31G*^[21] ont été utilisés. Nous utilisons la nomenclature N-XYG pour les différentes bases. Les orbitales atomiques de cœur sont représentées par une combinaison de N gaussiennes. Pour les

couches de valence, chaque orbitale atomique est exprimé par deux combinaisons indépendantes ; la première est une combinaison de X gaussiennes et la seconde est une combinaison de Y gaussiennes (plus diffuses que les précédentes). La précision du calcul dépend évidemment du nombre de gaussiennes utilisées.

1-7-2-Calculs semi-empiriques :

Les méthodes semi-empiriques qui sont intermédiaires entre les méthodes ab-initio et les méthodes purement empiriques (dont la méthode Huckel est l'exemple le plus populaire), réduisent considérablement le nombre d'intégrales biélectroniques à calculer^[22]. Les calculs sont ainsi plus rapides.

Nous avons effectué le calcul semi-empirique AM1, dérivé de la méthode MNDO élaboré par Dewar et Thiel^[23].

1-8-Analyse de Mulliken :

1-8-1-Population de recouvrement:

L'analyse de la population de recouvrement de Mulliken est un moyen de décrire la distribution électronique dans une molécule. Il divise la population de recouvrement de façon égale entre les fonctions de bases ϕ_μ et ϕ_ν . La somme de toutes les populations associées à chaque fonction de base sur un atome particulier est définie comme la population atomique totale « gross atomic population »^[24].

$$P_A = \sum_{\mu} P_{\mu}$$

1-8-2-Charges atomiques :

A partir de la valeur de la population on peut définir la charge atomique totale sur l'atome A comme :

$$q_A = Z_A - p_A$$

ou Z_A est le numéro atomique de A. L'information qualitative sur la liaison entre l'atome A et l'atome B est fournie par la population totale de recouvrement des orbitales^[11] :

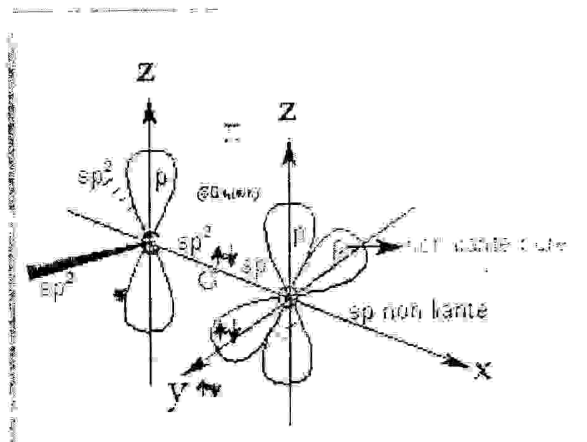
$$p_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B Q_{\mu\nu}$$

I-9-Les composés carbonylés :

Les réactions mettant en jeu des groupes carbonyles sont également exceptionnellement importantes dans les processus biologiques. Le groupement carbonyle est impliqué dans un grand nombre de réactions importantes du point de vue de la synthèse^[1]. C'est une double liaison très réactive due à la différence d'électronégativité entre le carbone et l'oxygène qui fait intervenir une forme de résonance dipolaire, dans laquelle l'oxygène est négatif et le carbone positif^[2,3].



La réactivité de cette liaison C=O peut être comprise en analysant sa polarité. Comme l'oxygène est plus électronégatif que le carbone, il y a une densité de charge négative plus élevée sur ce dernier. Ceci génère un dipôle permanent dans la direction de l'oxygène. L'orbitale liante du lien π est riche en électrons et réagira avec des électrophiles ; celle antiliante est dépourvue d'électrons avec un coefficient plus grand sur le carbone et réagira avec des nucléophiles. Il est donc évident que l'oxygène réagira avec des électrophiles alors que le carbone sera attaqué par des nucléophiles^[2,3].

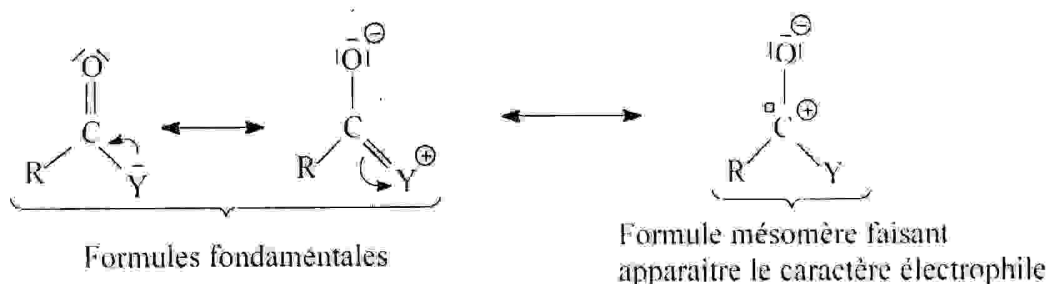


1-9-1- Caractère électrophile du groupe carbonyle :

Il y a de grandes différences de réactivité entre les divers dérivés des acides carboxyliques, comme les amides, les esters et les chlorures d'acyle. La stabilisation par résonance due à l'hétéroatome joue un rôle important dans l'ordre $N > O > Cl$. La donation d'électron réduit l'électrophilie du groupe carbonyle ^[1].

Face à des nucléophiles, les aldéhydes, les cétones, les esters et les amides sont électrophiles par leur centre carbonyle. Face à des électrophiles, ces composés sont nucléophiles par leur centre α grâce à l'équilibre cétone/enol ^[27].

Le caractère électrophile de l'atome de carbone dépend de la nature du groupe Y. L'interprétation de ces résultats dans le modèle des effets électroniques : tous les groupes Y considérés comportent au moins un atome électronégatif et sont, par conséquent, électroattracteurs par effet inductif. Mais ils exercent aussi un effet mésomère donneur ^[2], ce dont rend compte les formules mésomères suivantes :



1-9-2-Tautomérie cétone-enolique :

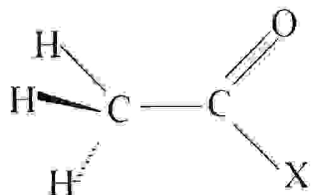
La tautomérie, telle montrée par plusieurs études ^[28], joue un rôle dans plusieurs domaines de la chimie et la biochimie : la motivation des structures, des propriétés, des réactivités dans la chimie hétérocyclique et la possibilité des mutations régulières durant la réplication de l'ADN.

La tautomérie cétone-enolique est l'équilibre établi entre un composé carbonyle possédant au moins un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone en α du carbonyle et un enol ^[29],



I-9-3- Dérivés acétyles :

Les molécules étudiées dans ce travail sont les dérivés acétyles ou nommées encore « dérivés d'acide carboxylique », dont la structure générale est :



tel que X varie entre neuf groupement, qui sont : H, CH₃, CH₂(CH₂)₄, Cl, F, CN, NH₂, BH₂ et OH.

La réactivité de ces carbonyles face à des nucléophiles est contrôlée par la nature du groupement X qui peut soit donner soit retirer de la densité électronique au carbone par induction ou par résonance. Quelquefois, un groupe peut être électro-attracteur par induction et électro-donneur par résonance. Les deux facteurs influenceront la réactivité du carbonyle.

Les acides, les esters et les amides, par exemple, sont en moyenne moins réactifs que les cétones et les aldéhydes car l'oxygène et l'azote sont meilleurs électro-donneurs par résonance des électrons π qu'électro-attracteurs par induction. Les halogènes, par contre, sont plus électro-attracteurs qu'électro-donneurs et par conséquent les halogénures d'acides sont plus réactifs que les autres carbonyles. Les effets stériques et autres effets entreront aussi en ligne de compte selon le cas. L'effet stérique diminuera la réactivité alors que l'effet électrostatique pourra soit l'augmentée ou la diminuer selon qu'il attirera ou repoussera le nucléophile^[26].

I-10- Les enols :

Les inter-conversions ceto-enol, tant par voie acide que basique, se produisent relativement vite en solution pour autant qu'il y ait des traces des catalyseurs voulus^[30].

La réactivité nucléophile des composés carbonylés en solution acide est due à la présence de l'enol tautomère. L'enolisation en solution acide est catalysée par

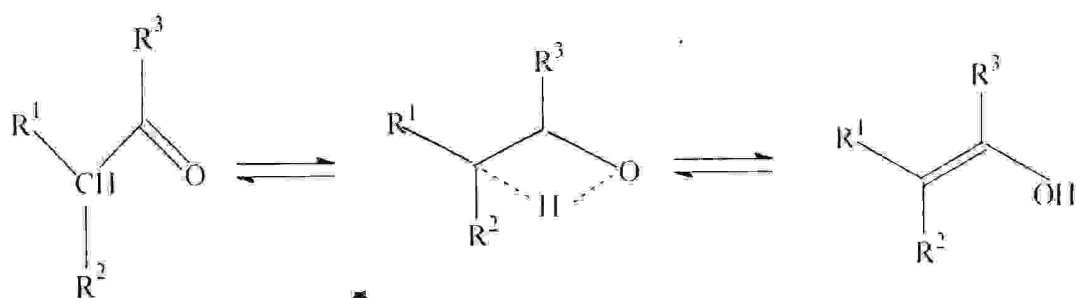
protonation de l'oxygène. La déprotonation qui a lieu ensuite sur le carbone produit l'énol.



L'énolisation considérée dans cette étude est une énolisation en phase gazeuse, où l'assistance des molécules du solvant est absente, et où les transformations tautomériques impliquent souvent un transfert de proton intramoléculaire^[34].

I-11- Transfert de proton :

En présence de la liaison hydrogène, en phase gazeuse, entre les deux groupes tautomériques, le transfert de proton le long de la liaison hydrogène intramoléculaire correspondante est supposé être le processus principal pour de nombreuses tautomérisations^[32]. Et même en l'absence de liaison hydrogène entre deux groupes tautomériques, le transfert de proton intramoléculaire continu à se produire le long de la ligne connectant ces deux groupes. Par exemple, la tautomérisation énolique du cétone (figure ci-dessous) se produit par une pseudo liaison hydrogène (pseudo-hydrogène-bonded) à l'état de transition entre le proton donneur (CH) et le groupe accepteur (O^2-).



Chapitre II

Transfert de Proton

Le transfert de proton est l'une des réactions les plus simples et les plus fondamentales en chimie, et l'un des plus chers processus chimiques étudiés. Il est important dans les réactions d'oxydoréduction dans plusieurs réactions chimiques et biologiques^[33-36]. Quelques liaisons hydrogènes intramoléculaire influencent la stabilité des conformations moléculaires et favorisent la tautomérie par transfert de proton^[37]. Parce qu'il entraîne un transfert d'une particule légère entre deux lourdes, c'est un processus dans lequel les effets quantiques spécifiquement, et notamment l'effet de tunnel, peuvent se faire remarquer^[38].

Dans ce chapitre nous présentons quelques exemples du phénomène de transfert de proton intramoléculaire, dans différentes molécules, dont les études ont été investit surtout par utilisation des méthodes ab initio et la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT).

II-1- Transfert de proton multiple :

Beaucoup d'études du transfert de proton ont été faites sur le phénomène simple, dans lequel un seul proton est transféré durant la réaction. Les transferts multiples, dans lesquels plusieurs protons sont transférés d'une façon synchrone ou asynchrone, ne sont pas beaucoup étudiés. Il y'a plusieurs exemples du transfert de proton multiple tels que les systèmes de relais de proton dans les enzymes (proton relay systems), certains transferts de proton dans les complexes eau-liaison hydrogène, et les transferts de proton dans les tautomérismes prototropiques^[39,40].

II-1-1- Transfert de proton double dans dihydroxyanthraquinones :

Une étude ab initio était conduite pour les molécules 1,4-,1,14- et 1,11-dihydroxyanthraquinone en utilisant la méthode Hartree-Fock avec les bases 3-21G et 6-31G**. Les trois composés exposent deux liaisons hydrogènes intramoléculaires ; cela permet un transfert de proton intramoléculaire qui peut prendre place de manière concertée ou dans deux étapes.

Tous les minimums et les points de celles correspondants au potentiel du processus de transfert de proton intramoléculaire étaient identifiés. De plus, la géométrie du minimum absolue de chaque composé était consistante avec les données expérimentales. Il a été trouvé que la liaison hydrogène est assez forte et notamment additive de nature malgré la rigidité substantielle des molécules étudiées^[41].

La figure-1 donne une représentation structurale des molécules étudiées.

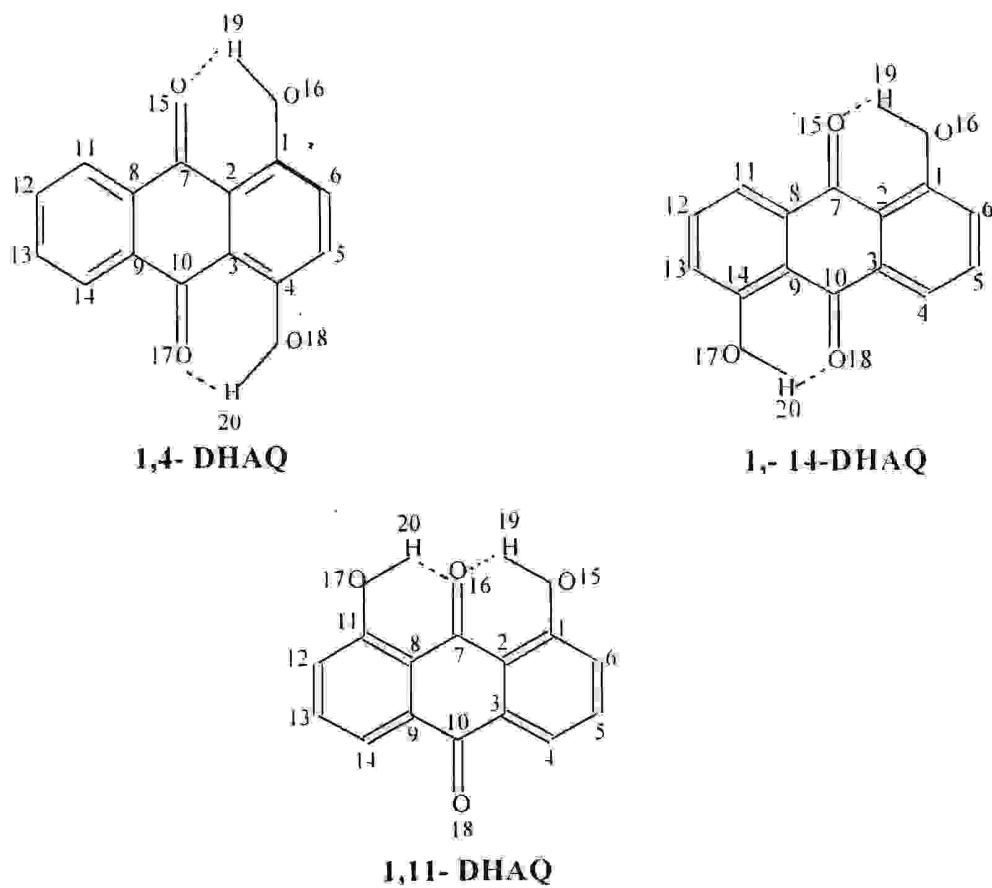


Figure-1 : Représentation structurale des molécules étudiées

La présence de deux liaisons hydrogènes dans les deux composés (1,4 et 1,5) permet un double transfert de proton qui peut prendre place de manière concertée ou à deux étapes. D'autre part, la géométrie de la troisième molécule fournit seulement un transfert de proton singulet puisque les deux hydrogènes partagent le même groupement carbonyle O-H---O---H-O.

Les données expérimentales des trois structures supposent une structure plane ou même une haute symétrie, C_{2h} pour 1,5- DHAQ, et C_{2v} pour 1,4- et 1,8- DHAQ.

En se basant sur les résultats AM1, le tautomère résultant du processus concerté du double transfert de proton intramoléculaire dans 1,4- DHAQ déstabilise la molécule par 7.1 kcal/mol (ou 10.4 kcal/mol avec STO-3G) ; aussi, le tautomère résultant du transfert de proton simple est encore plus instable (9.5 kcal/mol). Les différences d'énergies trouvées sont fortement reliées à l'aromaticité de chaque structure.

Les études menées par Ferreira et al ont conduit aux conclusions suivantes :

Pour la molécule 1,4-DHAQ, le double transfert de proton prend place avec diminution de l'investissement de l'énergie dans les deux étapes ; par contre, le transfert concerté est sujet à une haute barrière d'énergie.

Pour la molécule 1,5-DHAQ, le transfert de proton double est sujet à une haute barrière d'énergie, s'il prend place de manière concertée ou dans deux étapes. Cela est largement le résultat d'une haute instabilité du tautomère produit par le transfert double. Seulement pour 1,8-DHAQ, un minimum singulet était identifié ; le fait qu'aucune autre structure tautomère était localisée suppose que la présence de la liaison hydrogène ne favorise pas l'échange par le transfert de proton ^[41].

II-1-2- Transfert de proton double dans le dimère de l'acide formique et le dimère formamidine :

La transmission du proton est conçue à l'interprétation de la haute mobilité du proton dans l'eau.

Limbach et al, ont étudié le double-transfert de proton dans les tautomérismes prototropiques pour plusieurs systèmes formamidine en utilisant la technique RMN ^[42,43] et ont reporté les vitesses et les effets isotopiques cinétiques à la fois pour les réactions concertées et à deux étapes . Cependant, il y'a peu de travaux théoriques dans la dynamique des transferts multiples. Pour étudier les dynamiques de tels systèmes, il faudrait d'abord détailler l'information concernant les surfaces de l'énergie potentielle près de l'état de transition et la configuration critique.

Ce document^[39] présente telle information pour les dimères de l'acide formique et la formamidine.

Les double transferts de proton pour les dimères de l'acide formique et la formamidine étaient étudiés comme des prototypes du transfert de proton multiple. La surface de l'énergie potentielle (PES) pour ce phénomène est étudiée en utilisant les méthodes ab initio de la mécanique quantique. L'effet de solvant sur le PES est aussi inclus. Les deux molécules ainsi que leurs dimères et leurs états de transitions sont présentées sur la figure-2.

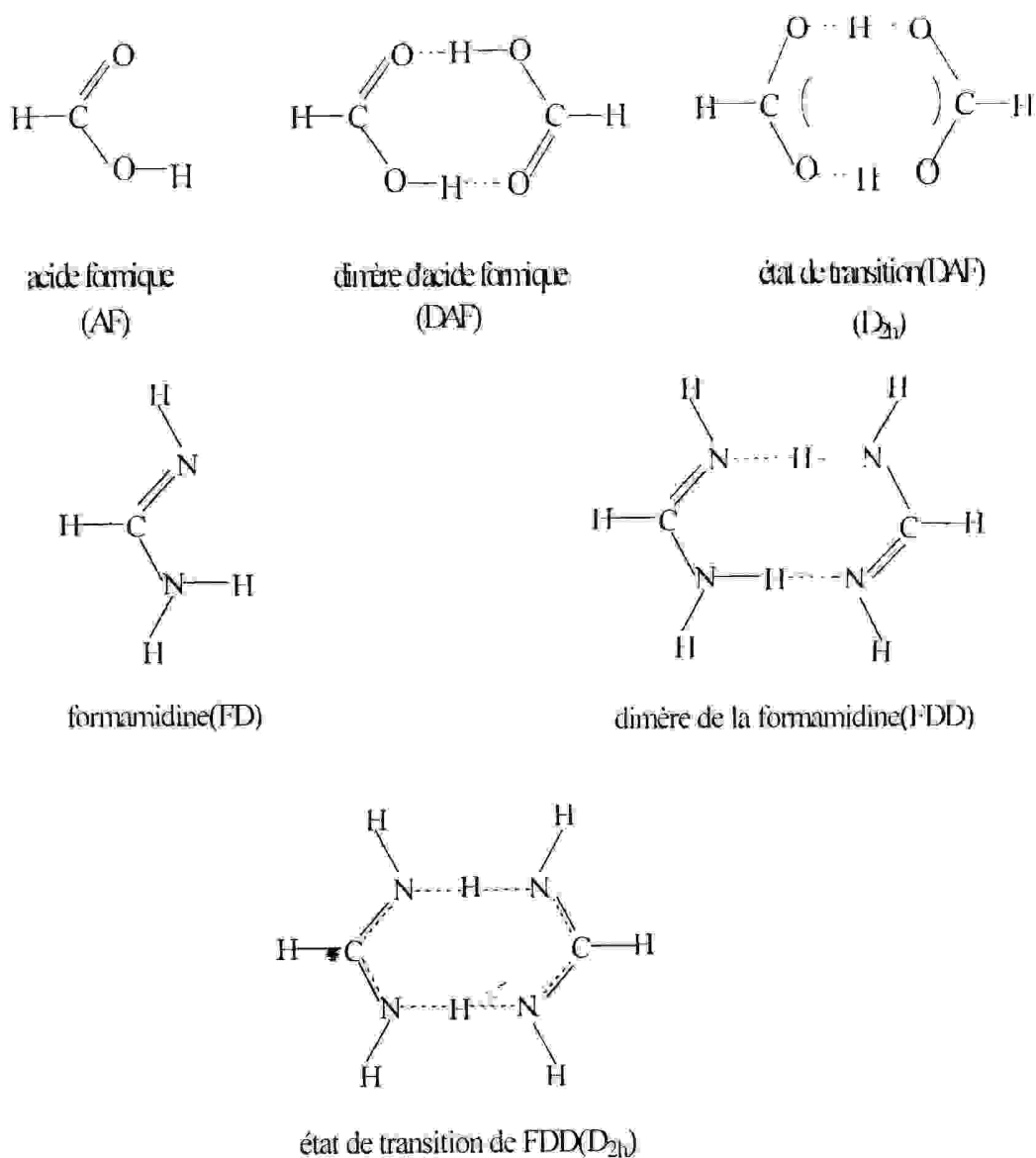


Figure-2 : Géométries de l'acide formique et de la formamidine, ainsi que leurs dimères et états de transition

Ces études ont été faites aussi en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec et sans un effet intermédiaire. Le double transfert de proton dans le dimère de l'acide formique se produit synchroniquement avec un état de transition D_{2h} , en phase gazeuse et en solution au niveau B3LYP de la théorie. Cependant au niveau HF de la théorie, l'état de transition est changé de la structure D_{2h} en phase gazeuse à la structure C_{2v} en solution, alors même que le phénomène se produit synchroniquement. Dans le dimère de la formamidine, le transfert se produit par un mécanisme concerté à travers un état de transition D_{2h} en phase gazeuse, et un état de transition C_{2v} en solution dans la DFT. Au niveau HF, cependant, le mécanisme du transfert change avec le solvant. En phase gazeuse, le double transfert se produit par un mécanisme concerté à travers un état de transition C_{2v} , mais en solution il se produit par un mécanisme à deux étapes, c'est à dire deux états de transition de symétrie C_s , et un intermédiaire C_{2v} . L'effet de solvant sur la surface de l'énergie potentielle pour le double transfert de proton est très important. La corrélation se révèle cruciale (décisive) pour le PES du double transfert en phase gazeuse et aussi en solution. La DFT avec la méthode SCRF (Self Consistent Reaction Field) peut être utilisée avec succès pour étudier l'effet de l'intermédiaire.

Les deux théories produisent des résultats assez différents en phase gazeuse et en solution. Le plus important, la méthode HF prédit un chemin réactionnel à deux étapes pour le double transfert de proton en solution, mais la méthode B3LYP prédit un chemin concerté. Ces différences sont probablement dues au facteur que le niveau HF de la théorie des orbitales moléculaires néglige la corrélation électronique : par conséquent ces résultats suggèrent que la corrélation électronique est très importante dans le calcul du PES pour le double transfert de proton, non seulement en phase gazeuse mais aussi en solution.

II-2- Transfert de proton à l'état excité :

Tous les problèmes rencontrés dans les cas de transfert de proton à l'état fondamental sont maintenant combinés, et même étendus. En premier lieu, l'état excité constitue une complication due à la présence de processus additionnel et compétitifs tels que la conversion interne, et la difficulté d'évaluer les surfaces des énergies potentielle *ab initio*.

En d'autre lieu, il fournit la simplification que la propagation des états sélectifs peut être poursuivie en phase gazeuse^[42].

II-2-1- Transfert de proton intramoléculaire dans la molécule

2-(2'-hydroxyphényl)benzoxazole [39] :

Il est pratiquement courant en chimie computationnelle de présenter le comportement des composés brutes à partir des structures simplifiées. Cette procédure permet l'utilisation de niveaux de calcul élevés, avec généralement des résultats améliorés.

Dans l'ordre de contrôler combien cette approche est valide, A. Fernandez-Ramos et al ont présenté le transfert de proton intramoléculaire dans la molécule 2-(2'-hydroxyphényl)benzoxazole (HBO) dans son état initial et son premier état singulet excité à partir des structures simplifiées à une étendue variable.

Cette molécule est l'exemple typique de composé exposant l'état excité du transfert de proton intramoléculaire (ESIPT).

Autres études[8] ont trouvé une évidence expérimentale de ESIPT dans d'autres composés hétéroatomiques tels que 2-(2'-hydroxyphényl)benzimidazole et 2-(3'-hydroxy-2'-pyridyl)benzimidazole.

Théoriquement, HBO peut se produire dans la forme enol(N) possédant une liaison hydrogène N---H ou dans la forme céto (T) où le proton est transféré et donne lieu à une interaction O---H(figure-3).

Cependant, le fait expérimental suppose que, au moins dans les solvants non-pratiques, la forme enol l'emporte sur la forme céto. L'excitation du tautomère enol à son premier état singulet S_1 , donne lieu à la forme enol N^* qui tourne à l'état excité T^* par le transfert de proton promu par l'inversion de stabilité. Poursuivant la désactivation de l'état initial T, le transfert de proton ramène à la forme N initiale. Ce processus a été étudié en termes expérimental [43,44] et théorique [45-50]. Parmi ceux-ci sont les calculs ab initio au niveau 3-21G exécutés par ce groupe(Fernandez-Ramos et al)[50].

Dans l'ordre de confirmer la représentation de HBO à partir des structures simplifiées, ce groupe a conduit une étude ab initio du transfert de proton dans l'état initial (S_0) et le premier état singulet excité (S_1) des structures :

[2-(2'-hydroxy)oxazole] (I) ; [2-(2'-hydroxy)ethyleneoxazole] (II)

et (1-amino-3-propenal) (III) montrées sur la figure-4.

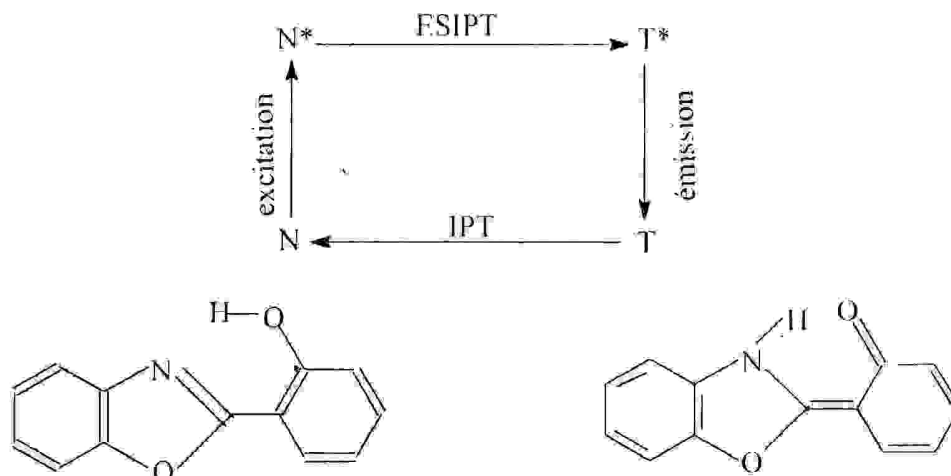


Figure-3 : Transfert de proton et processus excitation-emission dans quatre niveaux du HBO

Les calculs sur HBO et ses dérivées I, II et III dans l'état initial et les premiers états singulets excités ont révélé qu'une grande attention devrait être donnée à la présentation du transfert de proton intramoléculaire dans le composé parent à partir des structures simplifiées.

Les résultats indiquent que la structure I peut effectivement remplacer le composé parent en termes qualitatifs et quantitatifs. Les processus subis par cette structure dans ses états S_0 et S_1 reproduisent fidèlement ceux qui se produisent en HBO ; les déviations géométriques et énergétiques appropriés pour HBO avec la considération d'employer des calculs haut-niveau (bases étendues, corrélation électronique).

Par contre, la structure II reproduit partiellement, et surtout de manière qualitative, quelques uns des propriétés de la molécule parent.

Finalement, la structure III est très pauvrement consistante avec HBO. Bien qu'elle préserve la structure fondamentale du composé parent, elle est sur-simplifiée et conduit à un comportement profondément déformé.

Cela suppose que les noyaux aromatiques dans HBO jouent un rôle décisif dans son transfert de proton.

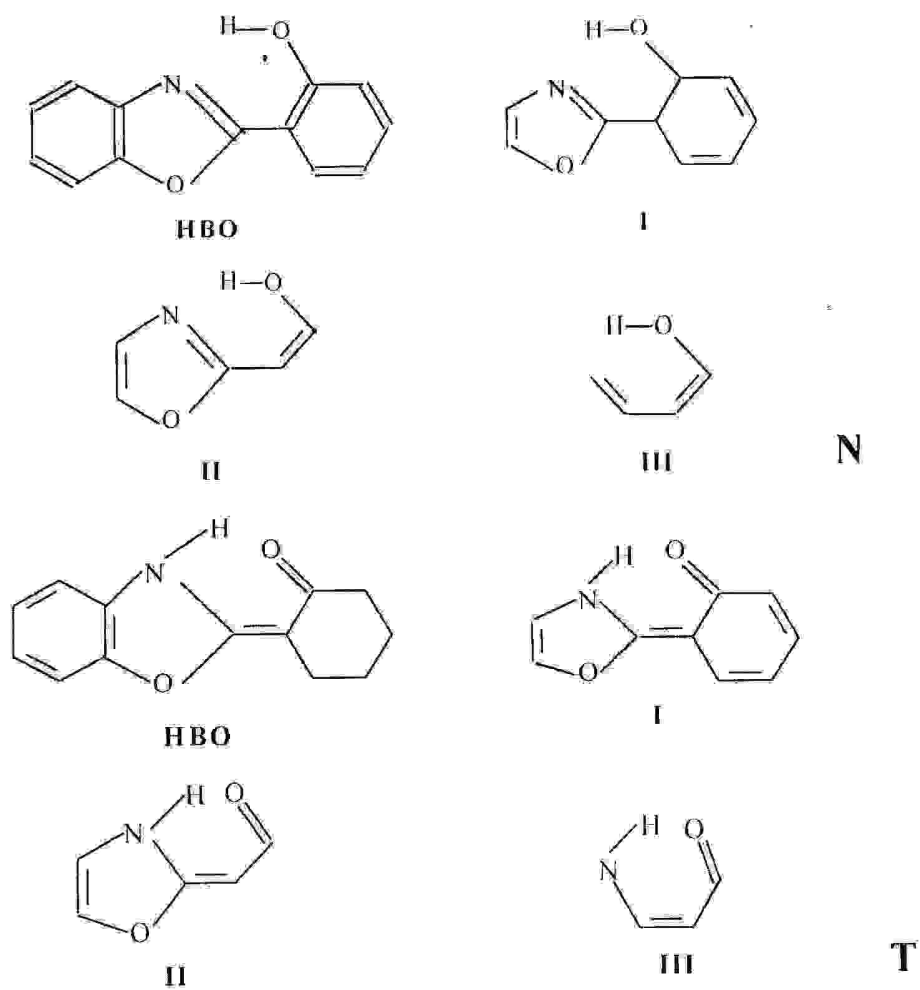


Figure-4 : Formes enol (N) et céto(T) des structures étudiées

II-2-2- Transfert de proton intramoléculaire dans l'acide Salicylique^[51] :

L'état excité du transfert de proton intramoléculaire dans l'acide salicylique, ses dérivés et les systèmes reliés a été le centre d'attention d'un grand nombre d'études théoriques et expérimentales pour plusieurs années.

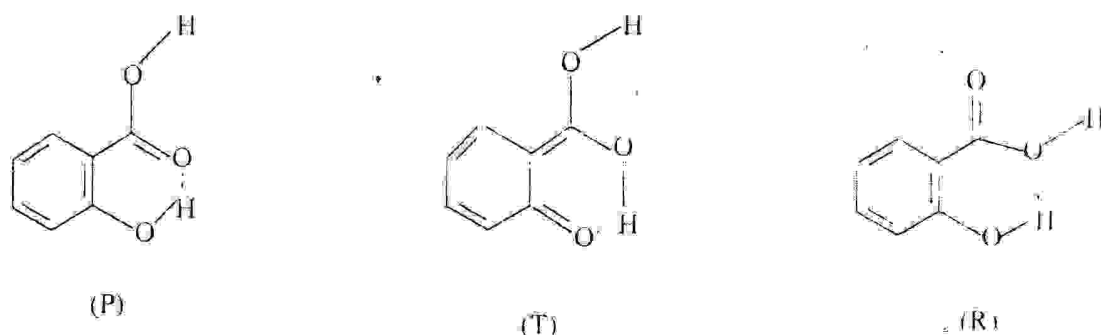


Figure-5 : Les formes P, T et R de l'acide salicylique

La forme P de l'AS entraîne une liaison hydrogène intramoléculaire, comme montré sur la figure-5. Aussi est la forme T, résultant du transfert de proton dans P, accompagné par une réorganisation des électrons de liaison dans le reste de la molécule. Il est important de faire remarquer ici la possibilité d'existence du rotamère R, avec une faible liaison hydrogène intramoléculaire. L'AS est connu exister comme un dimère dans l'état solide, dans certains solvants non polaires et aussi en phase gazeuse sous des concentrations modérées et élevées^[52-55]. Il existe comme un monomère dans les solvants polaires^[56] et devient protoné et déprotoné en dépendance du pH^[57].

Le groupe de S. Maheshwari et al ont étudié les énergies des états fondamentales et excités du transfert de proton intramoléculaire dans l'AS en utilisant les calculs ab initio au niveau RHF et les niveaux CIS(Configuration Interaction – Single Excitation).

Le profil d'énergie potentielle ab initio pour le transfert de proton intramoléculaire à l'état fondamental révèle un minimum singulet correspondant aux formes primaires et tautomériques, séparées par une barrière d'environ 6 kcal/mol, rendant compte ainsi d'une double émission dans l'acide salicylique. La densité électronique change avec l'excitation électronique et la tautométrie indique qu'il n'y a pas de formation de l'ion zwitterion.

Bien que les calculs AM1 suggèrent une barrière substantielle de transfert de proton dans l'état fondamentale comme dans le premier état excité de l'AS, elle prédit une transition de la longueur d'onde presque en accord quantitatif avec les résultats expérimentaux de l'AS et les formes protonées et déprotonées.

II-3- Effet des isotopes :

II-3-1- Dynamique directe du transfert de proton intramoléculaire dans l'anion glycolate :

A. Fernandez-Rames et al ^[38] ont décrit une étude théorique de la dynamique du transfert de proton intramoléculaire dans l'anion glycolate (figure-5).

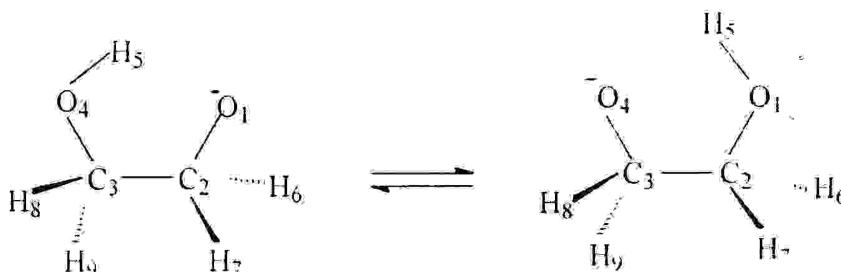


Figure-5 : Schéma de transfert de proton dans l'anion glycolate

Précédemment, des études *ab initio* de l'anion glycolate en phase gazeuse ^[58] ont calculé le minimum et les géométries de l'état de transition et la barrière d'énergie du transfert de proton.

Dans cette étude, Fernandez et al ont étudié l'anion glycolate et les processus analogues dans les dérivées deutérées et tritiés, au moyen de la théorie variationnelle de l'état de transition avec une variété de modèles de tunnel semi-classique multidimensionnel.

Dans ce travail, toutes les géométries optimisées du minimum et des états de transition du transfert intramoléculaire dans l'anion étaient calculées au niveau Hartree-Fock, en utilisant les bases 6-31+G* et 6-31++G** ; par la méthode Moller-Plesset du second ordre MP2, en utilisant la base 6-31++G** ; et avec les substitutions simple et double de l'interaction de configuration, de même en utilisant la base 6-31++G**.

La barrière d'énergie calculée, pour ce transfert intramoléculaire de H,D et T dans l'anion glycolate, était de 3.81 kcal/mol au niveau QCISD/6-31++G** avec optimisation complète de la géométrie. Le chemin réactionnel de l'énergie minimale

(calculée au niveau MP2/6-31++G**) montre que le repositionnement initial des atomes lourds (largement par altération de l'angle C-C-O et l'angle diédral (O-C-C-O) est suivi par le passage de l'atome d'hydrogène d'un oxygène à l'autre.

II-4-Tautomérie dans le Formamide, 2-Pyridone, et 4-Pyridone ^[59] :

Les investigations de la tautomérie de la 2-pyridone date de 1907. Plusieurs études depuis ont traité l'équilibre dans le média liquide, où le tautomère pyridone est préféré par un facteur de 1000. Les rayons-X (la cristallographie) montrent que la pyridone est aussi favorisée dans le solide ^[60]. La dominance du tautomère pyridone en solution liquide pur, et les solides a été montré être le résultat des effets forts du solvant, ion-binding, et les autoassociations. En contraste, les mesures récentes en IR et U-V ont établie que les deux tautomères sont presque égaux en énergies quand ils ne sont pas associés en vapeur^[61,62,63].

Des études théoriques, avec presque chaque méthode disponible, ont essayé de reproduire l'énergie de tautomérisation du couple pyridone/hydroxypyridine et des systèmes hétérocycliques similaires. Les simulations de la liaison hydrogène et les interactions du solvant reproduisent qualitativement le changement de l'équilibre envers la pyridone dans les phases condensées. Cependant, l'accord quantitatif avec l'énergie de tautomérie dans la vapeur a été difficile à obtenir.

L'optimisation de la géométrie, la flexibilité de la base, l'énergie de corrélation, et la vibration au point zéro ont été reconnu comme des contributeurs à ceux-là et les réactions d'isomérisation reliées.

Dans ce travail, Schlegel et al reportent des séries considérables des calculs ab initio sur le formamide, la 2-pyridone, la 4-pyridone et leurs tautomères qui prennent ces facteurs en compte.

Les calculs ab initio étaient exécutés avec le programme GAUSSIEN 80 en utilisant la base minimale STO-3G, les bases étendues (3-21G et 6-31G), et les bases polarisées (6-31G*).

Les structures optimisées de la formamide et les deux conformères de l'acide formimidique sont montrées sur la figure-6.

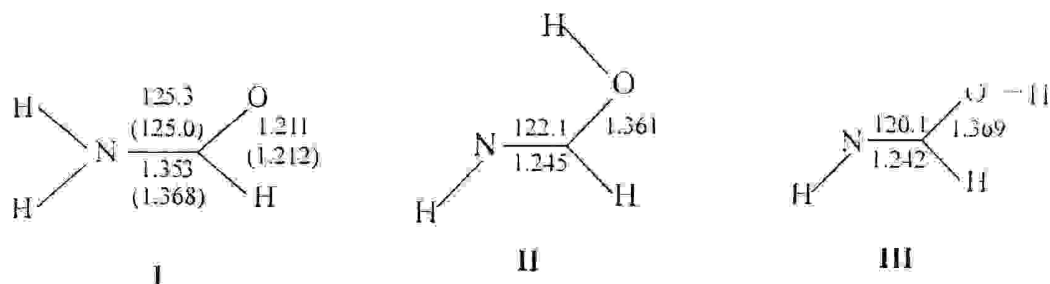


Figure-6 : Géométries optimisées de la formamide et les deux conformères de l'acide formimidique . Valeurs obtenues à la base 3-21G . Valeurs expérimentales entre parenthèses.

La molécule de la formamide est effectivement plane, est la structure observée est bien reproduite avec la base à valence découplée

La figure-7 compare les structures théoriques et celles expérimentales de la pyridine^[64], 2-pyridone, 2-hydroxypyridine, 4-pyridone et 4-hydroxypyridine.

Cette étude théorique conduit à :

- un bon accord avec les énergies de tautomérie expérimentales peut être obtenu si l'optimisation de la géométrie, les fonctions de polarisation, la corrélation électronique, et l'énergie de vibration du point zéro sont inclus.
- Les énergies relatives de tautomérie sont plus facile à calculer. Les bases étendues et minimales des calculs SCF peuvent produire des résultats satisfaisants.
- Du moment que l'optimisation de la géométrie est importante, la base minimale et probablement aussi les méthodes semi-empiriques peuvent être adéquates à déterminer les changements relatifs des structures.

Il y'a encore plusieurs exemples tels que la migration du proton et la tautomérie dans la triglycine^[65] investit par Rodriguez et al ;ainsi que la tautomérie du triazolopyridine en phase gazeuse et dans le DMSO^[66,70] investit par A. Kosh et al en utilisant les calculs ab initio, semi-empiriques et spectroscopie RMN.

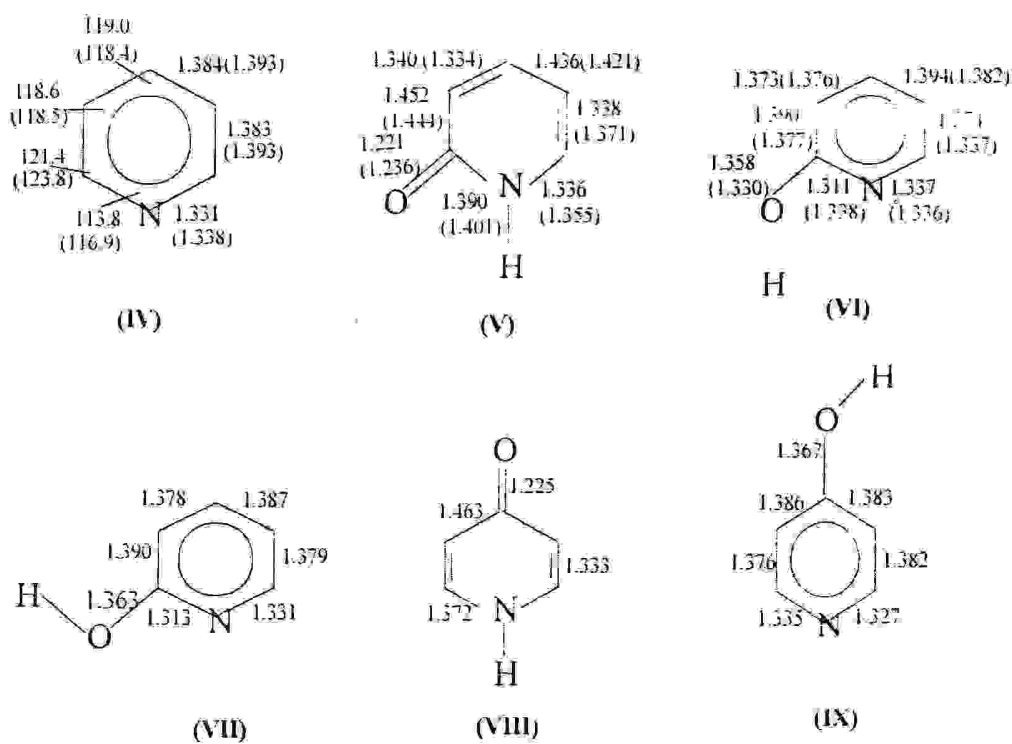


Figure-7 : Géométries optimisées théoriquement de la pyridine, 2-pyridone, les conformères N-C-O-H anti et syn de la 2-hydroxypyridine, 4-pyridone, et 4-hydroxypyridine. Valeurs calculées en 3-21G . Structures expérimentales entre parenthèses.

CHAPITRE III

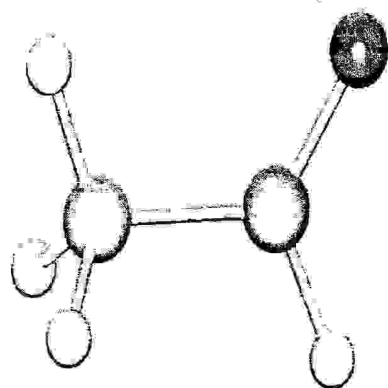
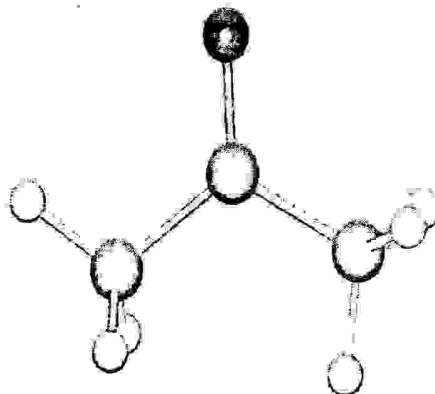
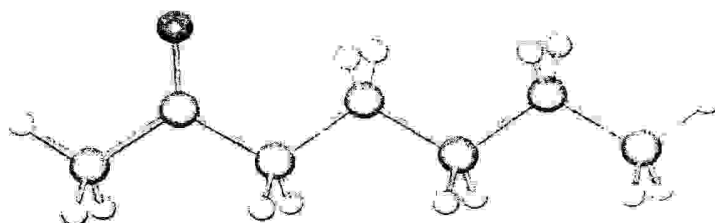
RESULTATS ET DISCUSSION

Partie I

Structure Géométrique et Electronique

A- Aldéhydes et cétones :**A-1- Structures géométriques :****A-1-a Formes céto :**

Les molécules considérées sont l'acétaldéhyde $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$, l'acétone ou méthyle d'acétyl $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ et la heptane-2-one $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$; et sont schématisées sur la figure-I-1.

**Ethanal****Acétone(Propan-2-one)****heptane-2-one****Figure-I-1 : schéma des trois molécules considérées**

Parmi les différents paramètres géométriques associés à la configuration moléculaire, la longueur de la liaison est le paramètre qui varie le moins d'une molécule à l'autre et qui est pratiquement indépendant des effets des substituants éloignés. Les longueurs des liaisons du carbone dépendent étroitement de l'hybridation du carbone en question mais sont peu influencées par d'autres facteurs^[3].

Les méthodes semi-empiriques choisies pour tous nos calculs sont AM1 et PM3. Le tableau-I-1 donne quelques longueurs des liaisons des trois molécules considérées calculées par ces deux méthodes, ainsi que les valeurs expérimentales correspondantes.

Tableau-I-1 : Longueurs des liaisons en AM1 et PM3.

$L(\text{Å})$	AM1			PM3		
	X=H	X=CH ₃	X=(CH ₂) _n CH ₃	X=H	X=CH ₃	X=(CH ₂) _n CH ₃
C=O	1.232(1.210) ^[3]	1.236(1.213)	1.235	1.210	1.217	1.216
C ₁ -C ₂	1.490(1.515)	1.495(1.520)	1.496	1.500	1.504	1.505
C ₁ -H _α	1.118(1.107)	1.117(1.103)	1.118	1.098	1.098	1.098
C ₂ -X	1.114(1.128)	1.494(1.520)	1.501	1.102	1.506	1.512

L'optimisation géométrique à travers les techniques ab initio est réalisée par la méthode RHF à différents niveaux de bases pour les structures les plus stables obtenues aux niveaux semi-empiriques.

Les résultats obtenus en utilisant les bases STO-3G, 3-21G et 6-31G* sont donnés sur le tableau-I-2.

D'après les résultats des deux tableaux on voit clairement que les liaisons C=O et C-C sont pratiquement constantes d'une molécule à une autre ce qui traduit le fait que les propriétés des liaisons prises individuellement sont pratiquement indépendantes du reste de la molécule^[3]. Dans ce sens, il y a un accord satisfaisant entre les résultats théoriques et les données expérimentales disponibles.

Les géométries résultantes diffèrent essentiellement dans la longueur de la liaison C-X qui est nettement différente d'une molécule à l'autre.

Tableau I-2 : Longueurs de liaisons des trois molécules calculées par RHF en utilisant les bases STO-3G, 3-21G et 6-31G*

$L(A^\circ)$	STO-3G			3-21G			6-31G*		
	X-H	X-CH ₃	X-(CH ₂) ₄ CH ₃	X-H	X-CH ₃	X-(CH ₂) ₄ CH ₃	X-H	X-CH ₃	X-(CH ₂) ₄ CH ₃
C=O	1.217	1.220	1.218	1.208	1.211	1.212	1.187	1.219	1.218
C ₁ -C ₂	1.536	1.520	1.547	1.506	1.520	1.547	1.510	1.502	1.547
C ₁ -H _n	1.086	1.086	1.086	1.084	1.084	1.09	1.084	1.079	1.087
C ₂ -X	1.104	1.520	1.548	1.085	1.512	1.513	1.094	1.508	1.548

L'effet du substituant X est manifesté pour les deux cétones, avec différentes méthodes de calcul. La différence de la longueur de cette liaison entre l'acétaldéhyde et l'acétone est de 0.38Å, alors qu'elle est de 0.40Å entre l'acétaldéhyde et la heptane-2-one. Cependant, elle est très négligeable entre les deux cétones (0.02 Å) montrant que le volume du groupe alkyl n'influe pas tellement sur cette liaison. Autres paramètres géométriques qui ont été calculés pour ces molécules sont les angles de liaison et les angles dièdres dont les valeurs sont présentées dans le tableau-1-3. Les valeurs sont calculées par les méthodes semi-empirique AM1 et PM3 et ab initio au niveau RHF en utilisant les bases STO-3G, 3-21G et 6-31G*.

Les résultats de ce tableau indiquent que les valeurs des angles calculés, pour les trois molécules, sont indépendantes du reste de la molécule.

Nous verrons plus loin que les valeurs de ces angles sont très affectées par le déplacement du proton dans la molécule.

Tableau I-3 : Angles de liaison et angles dièdres des formes céto des trois molécules

λ	Angles(°)	AMI	PM3	STO-3G	3-21G	6-31G*	Ref
H	H _{ir} -C ₁ -C ₂	108.93	111.356	110.507	109.964	109.306	
	C ₁ -C ₂ -X	115.733	117.224	114.276	114.298	116.648	115.3
	H-C ₁ -H _{ir}	108.51	107.13	109.197	109.733	107.657	109.8
CH ₃	Angle dièdre: H _{ir} -C ₁ -C ₂ -O ₃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	H _{ir} -C ₁ -C ₂	109.656	112.923	110.064	109.306	108.983	
	C ₁ -C ₂ -X	115.907	115.917	116.006	115.764	117.498	116.0
	H-C ₁ -H _{ir}	108.07	107.743	108.00	107.288	107.498	108.5
	Angle dièdre: H _{ir} -C ₁ -C ₂ -O ₃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
(CH ₂) ₂ CH ₃	H _{ir} -C ₁ -C ₂	109.607	112.749	110.248	109.626		
	C ₁ -C ₂ -X	115.247	114.568	115.099	115.510		
	H-C ₁ -H _{ir}	108.09	107.668	109.062	109.471		
	Angle dièdre: H _{ir} -C ₁ -C ₂ -O ₃	0.000	0.000	0.000	0.000		

A-1-b-Etats de transition :

Comme mentionné précédemment, nous avons adopté, pour le phénomène de transfert de proton intramoléculaire, un seul mécanisme qui est le mécanisme concerté dans lequel le réactif se transforme en produit en passant par un seul état de transition (pas de formation d'intermédiaire).

L'hydrogène transféré est celui qui se trouve dans le plan de la molécule car son déplacement nécessite moins d'énergie.

Les paramètres des structures de transition obtenus pour les trois molécules, calculés aux méthodes semi-empirique AM1 et PM3 et ab initio STO-3G, 3-21G et 6-31G*, sont regroupés dans le tableau-I-4 ; leurs structures sont montrées sur la figure-I-2, avec la valeur de la distance entre l'oxygène du carbonyle et l'hydrogène transféré.

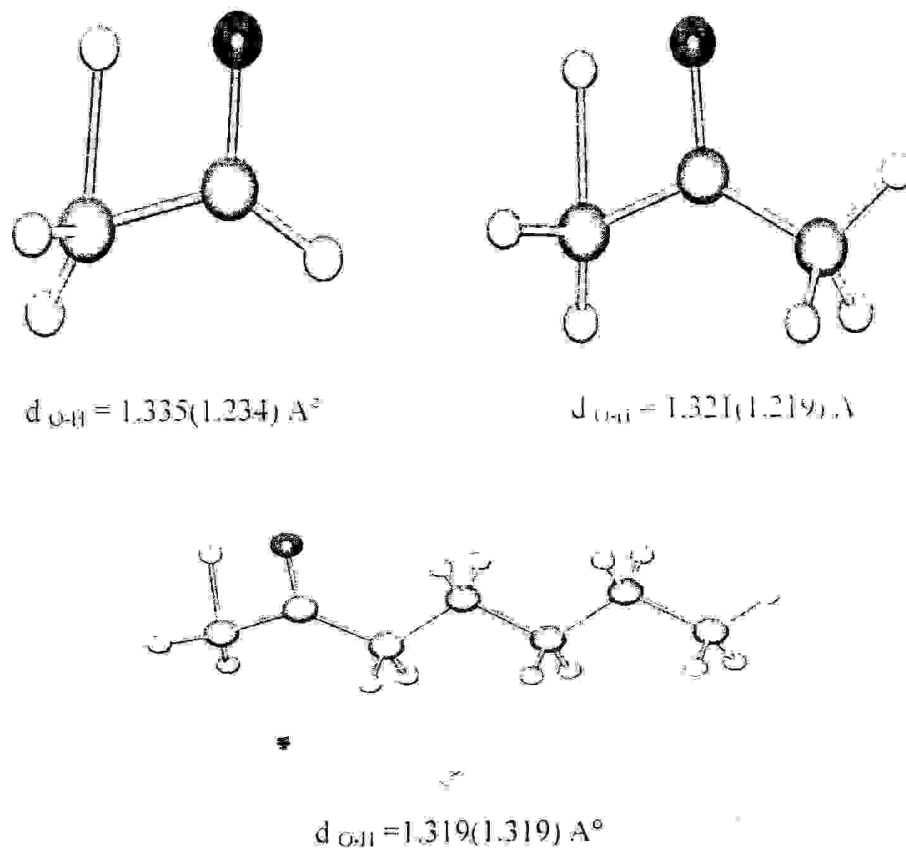


Figure-I-2 : structures des états de transition des molécules considérées avec la distance d_{O-H} calculée en AM1(6-31G*)

Tableau-I-4 : Paramètres géométriques des Structures des états de transition des trois molécules

X	Méthode	C=O	C ₁ -C ₂	C ₂ -X	C ₁ -H _{ir}	$\alpha(H_rC_1C_2)$	$\alpha(C_1C_2X)$	$\alpha(HC_1H_{ir})$	$\alpha(H_rC_1C_2O_3)$
H	AM1	1.295	1.424	1.095	1.572	71.675	131.625	88.742	2.827
	PM3	1.285	1.407	1.090	1.571	71.583	130.784	80.041	-3.192
	STO-3G	1.293	1.447	1.097	1.474	67.166	136.522	92.529	-3.299
	3-21G	1.282	1.421	1.072	1.549	68.060	131.397	88.812	-6.669
	6-31G*	1.252	1.421	1.081	1.518	65.612	131.545	90.990	7.930
CH ₃	AM1	1.301	1.430	1.469	1.568	71.417	130.671	90.220	2.869
	PM3	1.293	1.416	1.477	1.560	71.176	129.071	82.436	-3.184
	STO-3G	1.296	1.459	1.520	1.478	66.961	135.969	93.995	3.374
	3-21G	1.286	1.433	1.488	1.544	68.043	130.733	89.905	-7.038
	6-31G*	1.257	1.433	1.492	1.511	65.825	131.245	92.178	8.164
(CH ₂) ₂ CH ₃	AM1	1.301	1.431	1.476	1.569	71.350	129.678	90.390	2.835
	PM3	1.293	1.417	1.484	1.558	71.157	127.803	82.635	3.184
	STO-3G	1.296	1.461	1.525	1.479	66.920	135.587	94.171	3.383
	3-21G	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	6-31G*	2.188	1.431	1.475	1.568				

Les positions des atomes dans l'état de transition ne correspondent pas à celles de l'état fondamental. En particulier, les liaisons réagissantes sont en partie formées et en partie rompues.

D'après les résultats du tableau-I-4, la valeur de l'angle C-C-X augmente dans l'état de transition d'environ 15°. Cela montre l'effet du phénomène de transfert de proton sur la géométrie de la molécule et alors sur l'attraction ou la répulsion entre les atomes dans la même molécule et montre aussi que le déplacement d'un proton de la molécule est fortement couplé avec d'autres déformations du squelette moléculaire.

Les ordres des liaisons calculés montrent que dans les structures de l'état de transition, les ordres des liaisons C-H, C-C, C=O et O-H, sont pour la molécule de l'acétaldéhyde 0.445, 1.206, 1.309 et 0.371 ; alors que pour l'acétone(pentyl acétyl) sont respectivement 0.433(0.538), 1.175 (1.121), 1.290 (1.355) et 0.367 (0.300). Les valeurs sont calculées en RHF/6-31G*. Les liaisons C=O et C-H sont demi-cassées, alors que la liaison O-H est demi-formée et que la liaison C-C tend à devenir une double liaison.

La comparaison des longueurs de ces liaisons (tableau-I-5) entre la forme céto et l'état de transition confirme cet ordre. Nous remarquons que les valeurs des longueurs des liaisons C-H et C=O augmentent dans l'état de transition , tandis que la valeur de la longueur de la liaison C-C diminue.

Tableau-I-5 : comparaison des longueurs des liaisons entre la forme céto et l'état de transition en AM1 (6-31G*)

X	<i>Forme Céto</i>			<i>État de Transition</i>		
	<i>C=O</i>	<i>C-C</i>	<i>C-H</i>	<i>C=O</i>	<i>C-C</i>	<i>C-H</i>
H	1.232 (1.187)	1.490 (1.510)	1.118 (1.084)	1.295 (1.252)	1.424 (1.421)	1.572 (1.518)
CH ₃	1.236 (1.219)	1.495 (1.502)	1.117 (1.079)	1.301 (1.257)	1.430 (1.433)	1.568 (1.511)
CH ₃ (CH ₂) ₄	1.235 (1.218)	1.496 (1.547)	1.118 (1.087)	1.301 (2.188)	1.431 (1.431)	1.569 (1.568)

Tableau I-6 : Paramètres géométriques des énoles aux différentes méthodes

<i>X</i>	<i>Méthodes</i>	<i>C-O</i>	<i>O-H</i>	<i>C1=C2</i>	<i>C1-H</i>	<i>C2-X</i>	<i>a(C1C2X)</i>	<i>a(C1C2O3)</i>	<i>a(HC1H)</i>
H	AM1	1.372	0.968	1.336	1.096	1.103	125.709	125.152	115.666
	3-21G	1.376	0.966	1.314	1.073	1.069	122.670	127.169	117.135
	6-31G*	1.346	0.948	1.318	1.078	1.073	122.357	126.972	117.514
CH ₃	AM1	1.380	0.967	1.340	1.095	1.485	125.162	123.546	115.886
	3-21G	1.379	0.968	1.340	1.094	1.486	124.685	124.401	117.036
	6-31G*	1.357	0.948	1.322	1.076	1.513	124.761	123.857	117.289
CH ₃ (CH ₂) ₄	AM1	1.379	0.968	1.342	1.095	1.492	123.765	113.047	115.883
	3-21G	1.385	0.960	1.315	1.070	1.528	122.634	118.768	118.405
	6-31G*								

A-2-Structures électroniques :

Après avoir étudié la structure géométrique des trois molécules dans leurs différents états, nous allons à présent renforcer nos résultats par l'étude de la structure électronique en analysant la population de recouvrement, entre atomes dans la molécule, à l'aide de l'analyse de Mulliken.

A-2-a- Population de recouvrement :

Il est clair qu'une population de recouvrement positive traduit une liaison liante, alors qu'une population négative une liaison anti-liante.

L'analyse de cette grandeur dans nos calculs, pour les molécules désignées jusqu'à présent, nous a donné les valeurs indiquées dans le tableau-I-7 qui regroupe les populations de recouvrement des formes céto et des états de transition.

Tableau-I-7 : Population atomique de recouvrement (en 6-31G*) des formes céto et états de transition

X	Forme Céto				Etat de Transition			
	C ₁ -H ₁₀	C ₁ -C ₂	C ₂ -O ₁	C ₂ -X	C ₁ -H ₁₀	C ₁ -C ₂	C ₂ -O ₁	C ₂ -X
II	0.3756	0.2347	0.4569	0.3859	0.2095	0.3924	0.2333	0.3585
CH ₂	0.3785	0.2488	0.5023	0.2274	0.1995	0.3964	0.2505	0.2172
CH ₂ (CH ₂) ₃	0.3755	0.2509	0.5113	0.1768	0.3857	0.3618	0.3151	0.1617

Il est clair, d'après les valeurs des populations de recouvrement, que dans les trois molécules, la liaison C=O (179 kcal/mol) est plus forte que la liaison C-H (100 kcal/mol), elle-même plus forte que la liaison C-C (82.6 kcal/mol), telle montrée par l'expérience.

De même, si nous comparons la population atomique de recouvrement de la même liaison dans les trois molécules, nous verrons que les liaisons C-H, C-C et C=O sont pratiquement plus faibles dans la molécule de l'acétaldéhyde, ce qui confirme leurs longueurs; tandis que la liaison C-X donne une population plus élevée dans l'acétaldéhyde que les deux autres molécules. Alors que pour les deux cétones la

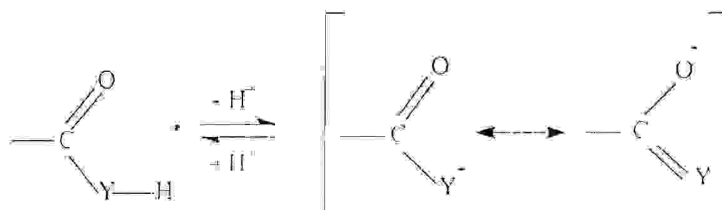
population est plus élevée dans l'acétone, cela donne une liaison plus courte que dans le pentyl d'acétyle (Tableau-I-2).

L'analyse de la population de recouvrement dans l'état de transition renforce ce qui a été déjà dit par les ordres des liaisons. Donc de ce fait nous pouvons dire que la population atomique de recouvrement est inversement proportionnelle à la longueur de la liaison.

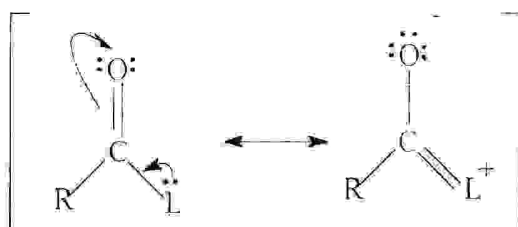
En fait le calcul de la valence, de l'hydrogène transféré, qui est de 0.827, 0.824 et 0.855 pour X=H, CH₃ et CH₃(CF₃)₄ respectivement, signifie que c'est un proton. Cela est en très bon accord avec les études faites par Rita Kukkar et al.^[22] dans leur étude : « étude théorique du mécanisme de transfert de proton dans les systèmes tautomériques : Alloxan », qui donnent la valeur de cette valence égale à 0.860 et confirment le transfert de proton intramoléculaire.

B-Halogénures, cyanure, borure et hydroxyde d'acétyle et amide :

L'importance de la forme dipolaire augmente lorsque l'électronégativité de Y décroît. Les groupements carbonyles qui possèdent un hydrogène lié à un atome adjacent au groupement carbonyle peuvent se comporter comme des acides protiques ^[25].



Le groupe carbonyle dans les dérivés des acides carboxyliques (comme dans les acides) est en résonance avec la(les) paire(s) électronique(s) libre(s) du substituant adjacent.

**Résonance dans les dérivés des acides carboxyliques**

Lorsque ces paires électroniques sont moins fortement retenues et lorsque les orbitales correspondantes se recouvrent mieux, la résonance s'en trouve accrue. Par conséquent, quand on s'écarte du carbone vers la droite dans le tableau périodique (L devenant plus électronégatif et le recouvrement devenant moins bon) la résonance devrait logiquement diminuer et la réactivité deviendrait meilleure. Ce facteur explique à lui seul l'ordre de réactivité des dérivés des acides carboxyliques ^[30].

L'importance de la résonance se manifeste elle-même dans les paramètres structuraux des dérivés des acides carboxyliques. En particulier, lorsqu'on va des systèmes les plus réactionnels (halogénures d'alcanoyles) aux systèmes les moins réactionnels (esters et amides), la liaison C-L devient progressivement plus courte que C-L normale, comme il est montré dans le tableau ci-après :

$d(\text{Å})$	$(R-L)$	$R-C(=O)-L$
Cl	1.78	1.79
OCH ₃	1.43	1.36
NH ₂	1.47	1.36

B-1- Structures géométriques:

B-1-a- Formes céto :

Comme pour les trois premières molécules, les structures géométriques des molécules citées précédemment sont représentées par les paramètres géométriques sélectionnés dans les tableaux-I-8 et I-9, calculés par la méthode semi-empirique AM1 (Ref. 71) et ab initio au niveau RHF en utilisant les bases 3-21G et 6-31G^{*}.

Il est clair, d'après les résultats de ces tableaux, que les valeurs calculées sont en très bonne concordance avec celles données par l'expérience.

La remarque la plus importante qui peut être faite est la grande différence entre les valeurs de la longueur de la liaison C-X d'une molécule à l'autre. Chose qui ne s'est pas produite dans les deux cétones.

Au minimum, la distance C₁-C₂ est d'environ 0.02 Å plus longue avec les calculs RHF, qu'avec les calculs AM1 pour la molécule du fluorure d'acyle; alors que pour la molécule du chlorure d'acyle la valeur est d'environ 0.121 Å.

En calculant la valeur de cette différence pour les molécules restantes, nous avons la liaison C₁-C₂ plus longue d'environ 0.018 Å avec les calculs RHF qu'avec les calculs AM1.

La comparaison des longueurs de la liaison, dans toutes les molécules considérées, confirme ce qui a été dit précédemment, que ce paramètre géométrique est indépendant du reste de la molécule, à l'exception de la liaison C-X. Cela est peut être dû à l'électronégativité même du groupement X.

Tableau-I-8 : Paramètres géométriques sélectionnés des formes céro calculés en AM1(Ref)

Paramètres	X					
	F	Cl	CN	NH2	OH	BH2
$L(A^\circ)$:						
C=O	1.230	1.226(1.187)	1.231(1.208)	1.220(1.220)	1.234(1.214)	1.236
C ₁ -C ₂	1.493	1.490(1.506)	1.493 (1.518)	1.507(1.519)	1.520(1.520)	1.492
C ₁ -H ₁₀	1.118	1.119(1.105)	1.119(1.120)	1.117(1.124)	1.118(1.100)	1.118
C ₂ -X [*]	1.347	1.742(1.798)	1.452(1.477)	1.374(1.380)	1.364(1.364)	1.562
Angles($^\circ$):						
Htr C ₁ C ₂	109.534	109.897	109.260	108.392	108.935	111.529
C ₁ C ₂ X [*]	117.438	114.42(114.6)	114.812(114.20)	118.953(115.10)	114.227(110.60)	118.699
H C ₁ H ₁₀	109.545	109.158(108.60)	108.279(109.20)	108.551	108.965	108.895
Angle diedre($^\circ$):						
H C ₁ C ₂ O ₃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Tableau-I-9 : paramètres géométriques sélectionnés, calculés en RHF//3-21G et RHF//6-31G*.

Paramètres	X					
	F	Cl	CN	NH ₂	OH	BH ₂
<i>RHF//3-21G</i>						
d(Å) :						
C-O	1.185	1.172	1.216	1.216	1.201	1.222
C ₁ -C ₂	1.492	1.493	1.503	1.518	1.497	1.518
C ₁ -H _n	1.077	1.081	1.079	1.078	1.077	1.081
C ₂ -X'	1.359	1.931	1.461	1.359	1.360	1.600
Angles(°) :						
Htr C ₁ C ₂	109.784	109.223	109.406	108.776	109.705	110.032
C ₁ C ₂ X'	110.264	108.393	113.514	113.893	110.458	119.867
H C ₁ H _n	110.261	110.388	109.763	109.520	110.349	109.552
Angle dièdre(°) :						
H C ₁ C ₂ O ₂	0.000	-0.000	-0.039	0.000	-0.000	-0.000
<i>RHF//6-31G*</i>						
d(Å) :						
C=O	1.169	1.168	1.183	1.198	1.187	1.199
C ₁ -C ₂	1.495	1.502	1.502	1.514	1.501	1.514
C ₁ -H _n	1.079	1.081	1.080	1.079	1.079	1.082
C ₂ -X'	1.326	1.784	1.489	1.356	1.332	1.618
Angles(°) :						
Htr C ₁ C ₂	109.761	108.637	109.169	108.937	109.581	110.379
C ₁ C ₂ X'	110.917	112.830	114.966	114.932	111.881	120.111
H C ₁ H _n	110.234	110.335	110.113	109.382	110.121	109.624
Angle dièdre(°) :						
H C ₁ C ₂ O ₂	0.000	-0.000	0.217	0.000	-0.000	-0.000

-Effet de l'électronégativité :

Donc, si nous analysons cet effet d'électronégativité sur la longueur de la liaison C-X, nous aurons les résultats du tableau-I-10.

Tableau-I-10 : Effet de l'électronégativité sur $d(C-X)$, calculée en AM1

X	$X(X)^{3/4}$	$d(C-X)$
F	3.95	1.347
Cl	3.03	1.742
CN	3.0	1.452
OH	3.7	1.364
NH2	3.35	1.374
BH2		1.492

Les valeurs des électronégativités des groupes caractéristiques sont attribuées selon une échelle construite numériquement sur les électronégativités des éléments.

La conclusion déduite de ce tableau est que la liaison C-X diminue en même temps que $X(X)$ augmente, selon l'ordre suivant :

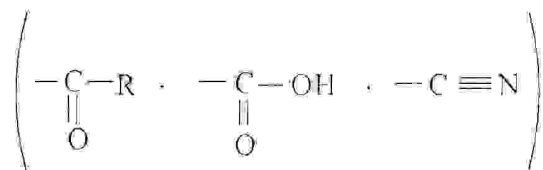
$L_{C-F} < L_{C-Cl}$ alors que $X_F > X_{Cl}$ pour les halogénures ; tandis que :

$L_{OH} < L_{NH2} < L_{CN}$ alors que $X_{OH} > X_{NH2} > X_{CN}$. Les trois derniers groupes sont moins électronégatifs que le fluor et plus électronégatifs que le chlore.

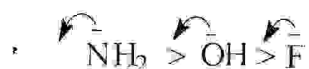
Pour les molécules restantes ; X=H, CH3 et CH3(CH2)4, dont les électronégativités sont respectivement 2.28 pour X=H et 2.3 pour X=CH3, nous pouvons simplement dire que : puisque la liaison C-X dans X=BH2 et X=CH3 est presque la même, leurs électronégativités sont peut être très proches ou égales. Notons que cette liaison C-X vaut 1.511 Å dans les deux molécules au niveau RHF//6-31G*.

Pour la molécule de l'acétaldéhyde, les deux valeurs (électronégativité et longueur de liaison C-X) sont toutes deux les plus petites comparées aux autres molécules.

Nous pouvons dire que nos résultats sont en bon accord avec l'expérience ; les groupements d'atomes présentant un défaut électronique ont un effet mésomère électroattracteur (-M) :



et que l'effet mésomère est d'autant plus fort que l'électronégativité est faible^[73] sur une ligne :



B-1-b États de transition :

B-1-b-1-Effet du substituant X :

Nous allons maintenant étudier les paramètres géométriques de l'état de transition et voir l'effet des différents substituants X sur la variation de ces paramètres.

Remarque : la fixation du proton sur un site, autre que l'oxygène n'est pas envisagé dans notre étude.

Ainsi les calculs des états de transition, des dérivés considérés, par la méthode semi-empirique AM1 et celle ab initio au niveau RHF en appliquant la base 6-31G*, nous conduisent aux résultats donnés sur la figure-1-4.

Il est évident que la longueur de la liaison C₁-C₂ est devenue plus courte par rapport à la longueur de l'état initial ; cela est en bon accord avec la valeur de l'ordre varie entre 1.113-1.178 en RHF//6-31G* pour les six molécules considérées et qui montre que la liaison tend à devenir double.

Par contre, la liaison C₂=O tend à devenir simple par son allongement remarqué par analyse des résultats et son ordre de liaison qui est entre 1.239 (NH₂)-1.369 (CN) en RHF//6-31G* aussi.

De même que C₁-C₂, la liaison C₂-X a connu un raccourcissement dans l'état de transition pour toutes les molécules tout en restant une liaison simple.

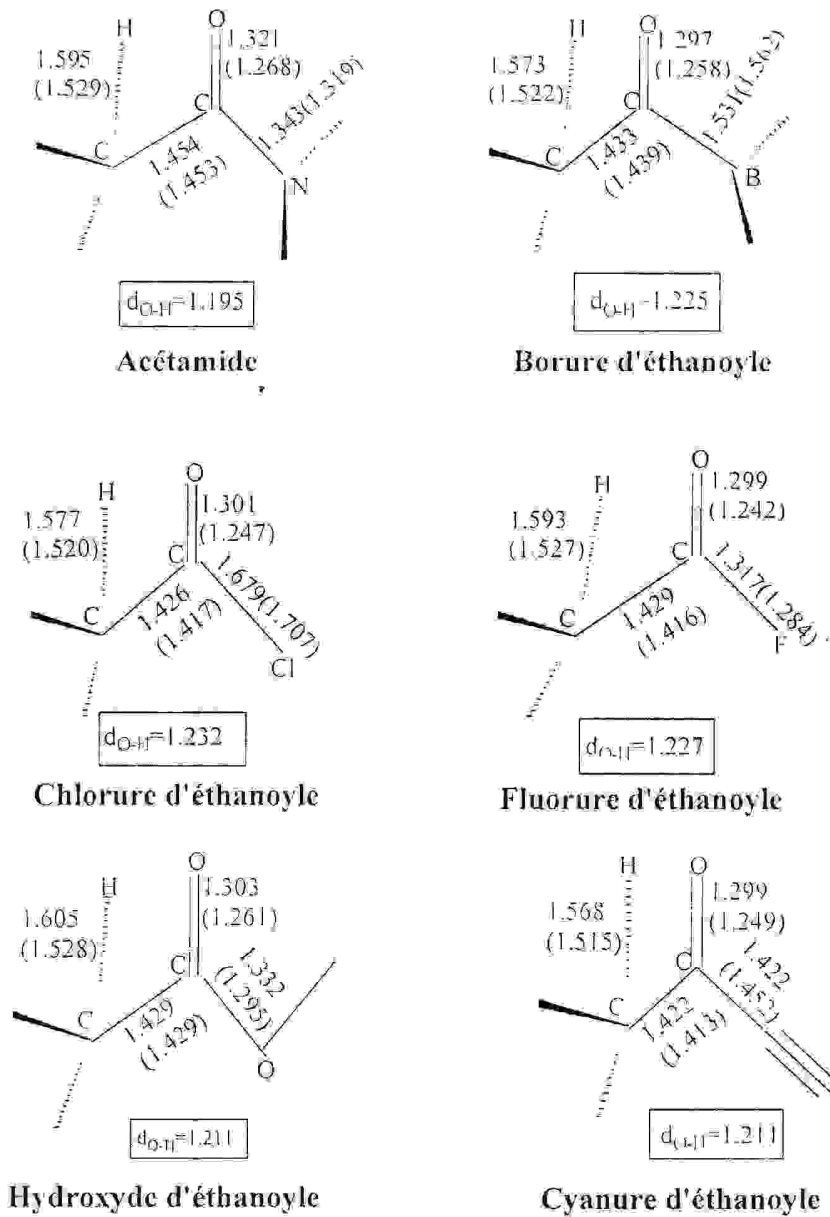


Figure-I-4: Paramètres géométriques (A°) des états de transition en AM1(6-31G*)

B-1-b-2-Analyse de Mulliken :

L'allongement et le raccourcissement des liaisons dans l'état de transition peut être expliqué, comme précédemment, par l'analyse de Mulliken du changement de la population de recouvrement (Tableau-I-10) entre l'état initial et celui de transition. Il y'a diminution de la population de recouvrement le long des liaisons C_2-O_3 et C_1-Htr . Cela est tout à fait normal du fait que C_2-O_3 s'allonge et devient simple, alors que C_1-Htr va être rompue.

Contrairement aux deux précédentes, la liaison C_1-C_2 donne une augmentation de la population du fait qu'elle tend à devenir double.

De même pour la liaison C_2-X' , la population de recouvrement augmente avec la diminution de la longueur de la liaison dans tous les cas considérés (Figure-I-4).

Le plus petit recouvrement est donné par la liaison $C-X$ dans la molécule du cyanure d'éthanoyle.

Tableau-I-10 : Comparaison de la population de recouvrement entre l'état initial(EI) et l'état de transition (ET) (les valeurs sont en RHF//6-31G*).

<i>X</i>	<i>Etats</i>	<i>Liaisons</i>			
		C_1-C_2	$C_2=O_3$	C_2-X'	C_1-H_{tr}
Cl	EI	0.1892	0.4215	0.1974	0.3795
	ET	0.2903	0.2374	0.1334	0.2476
F	EI	0.2585	0.5079	0.1507	0.3750
	ET	0.3582	0.2516	0.1858	0.1941
OH	EI	0.2473	0.5269	0.1486	0.3802
	ET	0.3346	0.2650	0.1688	0.2073
NH ₂	EI	0.2625	0.5893	0.0939	0.3788
	ET	0.3823	0.2773	0.1393	0.1948
CN	EI	0.2573	0.5545	0.0565	0.3817
	ET	0.3776	0.3322	-0.0044	0.1776
BH ₂	EI	0.2144	0.3646	0.3509	0.3709
	ET	0.3351	0.2558	0.3257	0.2419

Partie II

Réactivité et Mécanismes Réactionnels

A- Analyse énergétique :

D'après les valeurs fournies des énergies totales des trois molécules, qui sont : l'acétaldéhyde, l'acétone et la heptan-2-one (tableau-II-1), calculées par la méthode semi-empirique AM1 et ab initio au niveau RHF // 6-31G*, nous voyons clairement que les méthodes ab initio donnent une plus grande stabilisation que celle semi-empiriques. La molécule devient plus stable et alors moins réactive avec l'augmentation du volume du groupement R. Donc, plus le volume de R est élevé, plus la stabilité est grande et moindre est la réactivité. Cela est en bon accord avec ce qui a été publié par l'expérience^[74] pour l'ordre de réactivité ;

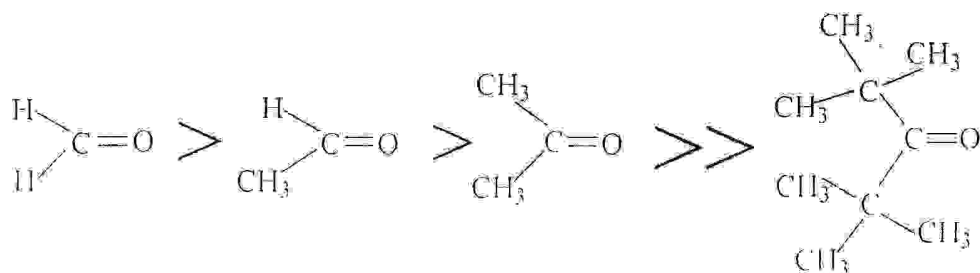


Tableau-II-1 : Energies totales(kcal/mol) des formes céto, calculées en AM1 et RHF/6-31G*

X	Forme céto	
	AM1	RHF//6-31G*
H	-14564.45	-95955.20
CH ₃	-18158.79	-120457.45
CH ₃ (CH ₂) ₄	-32533.04	-218337.87

La comparaison ΔE^0 des énergies des formes céto avec celles des formes enols (tableau-II-2) montre que la forme céto est nettement plus stable que la forme enol, pour les trois molécules considérées, et cela quelque soit la méthode de calcul utilisée.

Tableau-II-2 : Comparaison des énergies (kcal/mol) des formes ceto et enol

X	$\Delta E^0 = E(\text{enol}) - E(\text{ceto})$	
	AMI	RHF//6-31G*
H	8.02	13.42
CH ₃	9.61	20.91
CH ₃ (CH ₂) ₄	10.75	15.53

Nous remarquons que le groupement méthyle donne une plus grande stabilité que le groupement pentyle par la méthode ab initio.

L'analyse énergétique (Tableau-II-3) faite sur les molécules restantes, X=Cl, F, NH₂, BH₂, CN et OH, ainsi que leurs enols correspondants donne des résultats similaires.

Tableau-II-3 : Energies totales (kcal/mol) des formes ceto et enol, calculées en AMI(RHF/6-31G*)

X	<i>E(ceto)</i>		<i>E(enol)</i>	
	AMI	RHF//6-31G*	AMI	RHF//6-31G*
Cl	-22870.91	-383928.35	-22855.27	-383900.14
F	-25447.75	-158004.77	-25431.59	-157972.09
OH	-21975.03	-142952.38	-21955.07	-142916.87
CN	-21950.76	-153514.50	-21941.36	-153498.58
NH ₂	-19669.25	-130506.14	-19648.82	-130473.06
BH ₂	-16457.41	-111793.02	-16455.18	-111785.84

Ainsi, si nous considérons les valeurs en AMI(6-31G*), les formes ceto sont plus stables que les formes enol par 15.64(28.21)kcal/mol pour X= Cl et par 15.58(32.68) kcal/mol pour X= F. Alors que pour acide acétique la stabilité entre les deux formes est de 19.96(35.51)kcal/mol. De même pour NH₂, BH₂ et CN les différences de stabilité sont de 20.43(33.08), 2.23(7.18) et 9.4(15.92)kcal/mol respectivement.

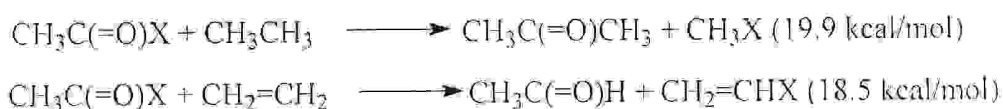
Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs rapportées récemment par Rappoport et al^[75] calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité B3LYP//6-31G**.

Les résultats des tableaux II-1 et II-3 donnent différents ordres de stabilité entre la méthode semi-empirique et celle ab initio.

L'examen des résultats du tableau-II-3 fournit des aperçus intéressants sur les effets des différents substituants sur les stabilités thermodynamiques des formes ceto et enol et montre que tous les substituants X stabilisent chacune des espèces, mais la forme ceto est toujours considérablement plus stable que la forme enol. La stabilisation est beaucoup plus marquée pour les substituants de très forte conjugaison de donation d'électron comme NH₂ et OH.

Il est intéressant de comparer les énergies des deux formes pour les deux halogénures en AM1 et de voir que la stabilité des halogénures d'acyle n'est pas forcément déterminée par l'habilité de la donation π de X, mais elle est fortement affectée par les effets σ et par les interactions dipolaires entre X et le groupe carbonyle^[76].

Ces énergies sont particulièrement fortes dans CH₃C(=O)F telles montrées par les énergies positives élevées des équations suivantes :



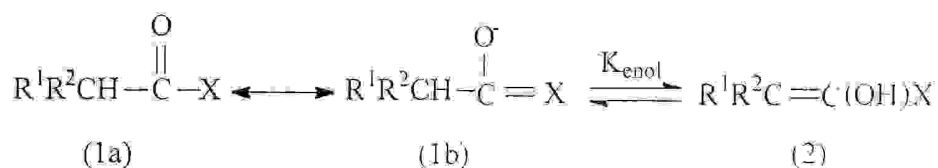
Le chlore déstabilise légèrement l'enol, indiquant le petit rôle des structures de résonance du type :



Pour l'électronégativité élevée du fluor(3.95), les interactions anomériques-géminales stabilisent considérablement l'enol, mais seulement dans ce cas, cette stabilisation est considérablement plus petite que dans l'analogue FCH₂OH^[77]. Les interactions géminales à travers un carbone sp² sont plus petites que celles à travers un carbone sp³^[76].

Une autre comparaison intéressante est entre X =OH et X=NH₂. Bien que NH₂ est nettement meilleur donneur π que OH^[15], il est plus coûteux énergiquement de fragmenter les groupes C=O et X dans CH₃(C=O)OH que dans CH₃(C=O)NH₂.

Cette anomalie apparente reflète le fait que bien que la résonance de type π montrée dans l'équation suivante :



est l'interaction majeure ; elle n'est pas la seule opérante. Les interactions σ , les interactions dipolaires et l'électronégativité élevée de l'oxygène, relativement à l'azote, jouent aussi un rôle important et sont responsables pour le fait que OH stabilise le groupe carbonyle plus efficacement que NH₂, en contraste à l'argument qualitatif indiqué dans l'équation précédente.

A-1 – Etat de transition :

A-1-1- Ordre de réactivité :

La théorie des orbitales frontières^[8] donne l'ordre de réactivité des BV(LUMO), qui est l'ordre de réactivité, par rapport à un même nucléophile, comme suit :

Aldéhyde = anhydride < chlorure d'acide < cétone < ester < amide.

Le seul désaccord partiel vient du chlorure d'acide qui serait légèrement moins réactif que l'aldéhyde correspondant. Ce désaccord disparaît en prenant les BV de l'état de transition. La figure II-1- donne l'ordre des BV, estimé par un calcul de perturbation, pour quelques composés carbonylés.

Dans ce travail, l'état de transition est caractérisé par sa propriété énergétique σ^{\ddagger} , qui est l'énergie d'activation ou barrière d'énergie.

Nous exposons dans le tableau-II-4 l'énergie de la réaction ΔE° ainsi que la barrière d'activation ΔE^{\ddagger} , obtenues par la méthode AM1, avec quelques valeurs données par U. MARAN et al^[32].

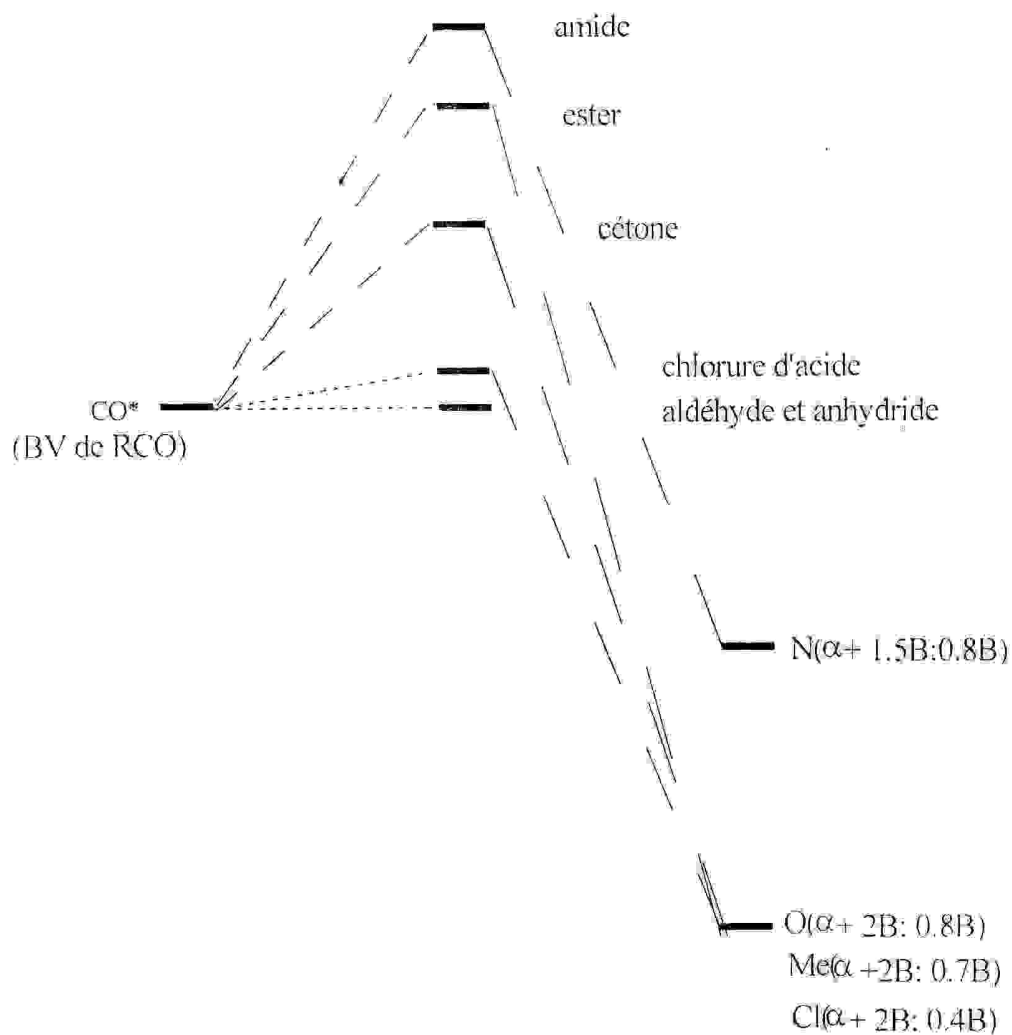


Figure-II-1 : Ordre de réactivité des BV de composés carbonylés

Tableau-II-4 : Énergies de réaction et énergies d'activation(kcal/mol)

X	ΔE°	ΔE^\ddagger	$\Delta E^\ddagger[32]$
H	8.02	81.68	81.69
CH ₃	9.61	80.46	80.46
CH ₃ (CH ₂) ₄	10.75	80.63	80.65
Cl	15.64	85.20	85.21
F	15.58	84.69	84.69
OH	19.96	85.78	85.79
CN	9.40	83.17	83.17
NH ₂	20.43	76.73	76.73
BH ₂	2.23	74.45	78.54

Les effets des substituants dans les barrières d'énergies peuvent être analysés avec référence à la barrière d'activation pour X=H.

Nous définissons le changement de la barrière d'activation comme

$$\delta \Delta E^\ddagger = \Delta E^\ddagger(X) - \Delta E^\ddagger(H)$$

Les différentes valeurs de ce changement sont données dans le tableau-II-5.

Cette quantité est utilisée comme un critère qualitatif de classer les substituants comme accepteur d'électrons ou donneur d'électrons. On peut voir que les groupements méthyle, pentyle, hydroborure et amino présentent un $\delta \Delta E^\ddagger < 0$. baissant ainsi la barrière d'activation avec la référence X=H dans l'ordre :



Tableau-II-5 : effet des substituants sur ΔE^\ddagger

X	$\delta \Delta E^\ddagger$	$\delta \Delta E^\ddagger$ (AB)	$\delta \Delta E^\ddagger$ [78]
H	0.00	0.00	0.00
CH ₃	-1.22	-1.12	-2.4
CH ₃ (CH ₂) ⁴	-1.05	-2.25	---
Cl	3.52	6.98	7.1
F	3.01	8.74	7.9
OH	4.1	6.62	3.0
CN	1.49	0.75	---
NH ₂	-4.95	-1.04	-6.3
BH ₂	-7.23	-5.8	---

La deuxième colonne est calculée en prenant les valeurs de ΔE^\ddagger (AB) de la référence [32]

Cela suppose que le caractère donneur d'électron de ces groupes stabilise la structure de l'état de transition, en diminuant la barrière d'énergie.

Dans la lumière de ces résultats, on doit s'attendre à ce que le caractère accepteur d'électrons des groupes d'oxygène et d'halogénure pousse la barrière d'énergie envers les valeurs élevées avec respect de X=H.

Le tableau-II-5 montre que c'est le cas et que la barrière d'énergie augmente dans l'ordre : OH > F ≈ Cl > CN.

Alors, qualitativement, une haute barrière d'énergie semble apparaître avec l'habileté d'accepter des électrons des substituants.

A-1-2-Profil réactionnel :

Le profil réactionnel illustre le chemin sur lequel l'énergie des systèmes réagissants change avec la coordonnée de la réaction^[79]. Notons que pour une réaction exothermique la structure de transition ressemble au réactif, l'état de transition est formé tôt le long de la coordonnée de la réaction, et il est nommé « état de transition précoce ». Alors que pour une réaction endothermique, elle ressemble au produit, la réaction est manifestement presque achevée, et elle est nommée « état de transition tardif »^[80].

Le mécanisme débute par l'arrachement du proton éclipsant le carbonyle, du carbone en α du carbonyle. Ceci affaiblit la liaison C-H qui se brise en même temps que la liaison O-H se forme. Les deux liaisons sont formées / brisées de façon concertée. Les deux liaisons ne réagiront pas nécessairement de façon synchronisée et normalement le bris de la liaison C-H précède légèrement la formation de la liaison O-H, ce qui donne lieu à une barrière d'activation. Le diagramme d'énergie aura donc une barrière d'activation correspondant à un état de transition ayant la liaison O-H pas tout à fait formé et la liaison C-H presque brisé.

Nous avons vu d'après l'analyse des résultats que la forme céto est plus stable que la forme enol, quelque soit le substituant X.

Les résultats du tableau-II-4 nous permettent de tracer l'allure du chemin réactionnel (figure-II-2) sur lequel figurent les trois états de la réaction.

Cette allure montre que nous sommes devant un état de transition tardif car il est plus proche de la forme enol. Les valeurs de ΔE^\ddagger indiquent que le transfert de proton intramoléculaire dans les dérivés acétyles, en phase gazeuse, est endothermique.

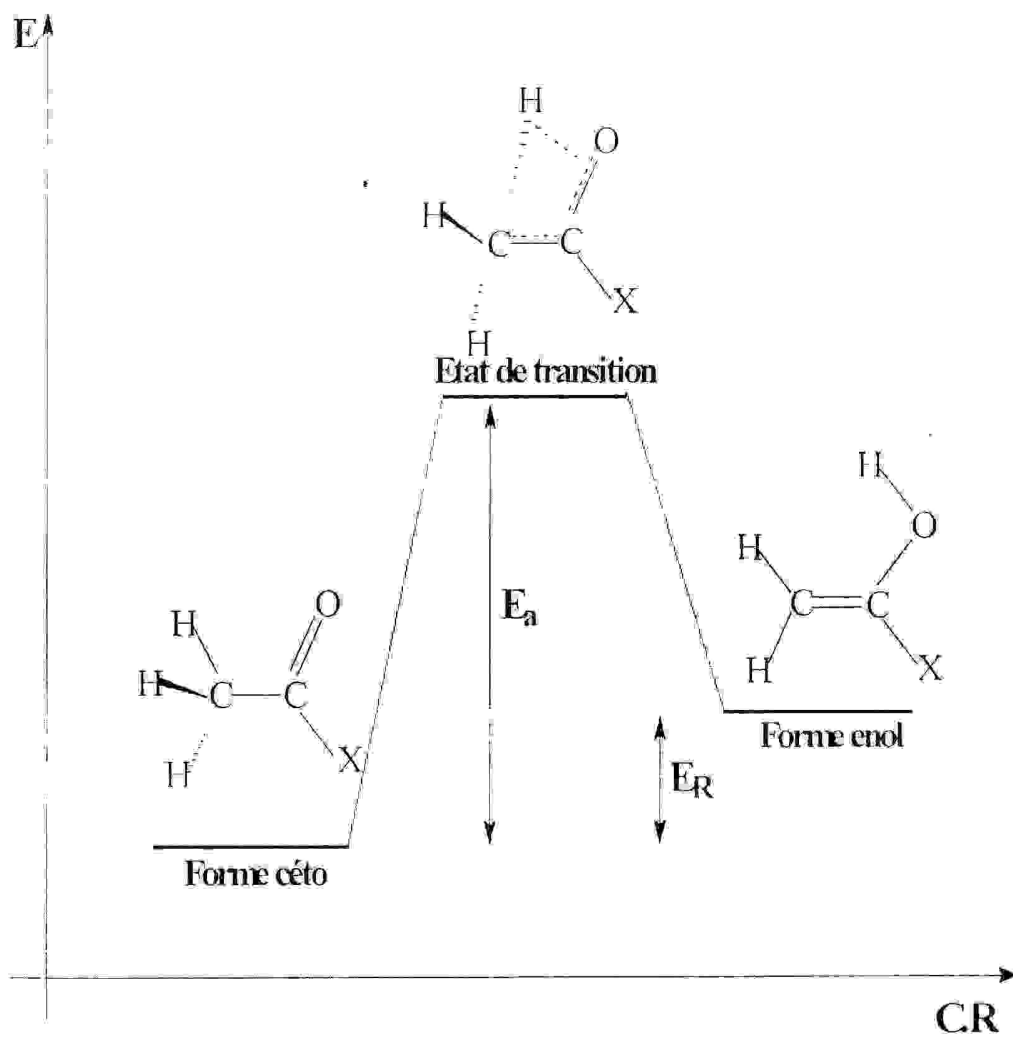


Figure-II-2 : profil réactionnel de transfert de proton intramoléculaire dans les dérivés acétyles

A-1-3-Réaction inverse :

Il a été établi que la forme céto est plus stable que la forme enol . Cela veut dire que la direction favorable pour la migration du proton est de l'enol vers la forme céto.

Ainsi, si nous considérons le transfert de proton de la forme enol vers la forme céto, l'énergie d'activation de la réaction sera moins importante. C'est ce qui est confirmé par les résultats donnés dans le tableau-II-6.

Tableau-II-6 : barrières d'énergies(kcal/mol) de la réaction inverse, calculées en AM1

X	EI	ET	ΔE^\ddagger	$\Delta E^{[32]}$
H	-14556.43	-14482.77	73.66	73.66
CH3	-18149.18	-18078.34	70.84	70.98
CH3(CH2)4	-32522.29	-32452.41	69.88	70.64
Cl	-22855.27	-22785.71	69.56	69.56
F	-25431.59	-25363.06	68.53	68.52
NH2	-19648.82	-19592.52	56.30	57.95
OH	-21955.07	-21889.25	65.82	65.82
CN	-21941.36	-21867.59	73.77	73.77
BH2	-16455.18	-16382.96	72.22	72.22

B- Charges nettes:

L'analyse de la population électronique des atomes impliqués dans la réaction, peut être très utile dans la compréhension des interactions spécifiques que détermine le transfert de proton intramoléculaire dans les molécules considérées.

Ainsi, le transfert de charges pour l'équilibre céto/enol, avec référence à la structure de l'état de transition donne les valeurs regroupées dans le tableau-II-7.

De même, si nous analysons le transfert de charge entre la forme céto et la forme enol, nous aurons les résultats de la figure-II-3, pour l'acétaldéhyde et les deux cétones.

Tableau-II-7 : charges atomiques nettes de la forme ceto(E_T) et état de transition(E_T), calculées en RHF//6-31G*

X	E_T				E_T					
	C_1	C_2	O_3	X	H_{rr}	C_1	C_2	O_3	X	H_{rr}
H	-0.603	0.347	-0.480	0.139	0.212	-0.798	0.382	-0.629	0.215	0.429
Cl ₁₃	-0.543*	0.474	-0.537	-0.544	0.206	-0.541	0.475	-0.534	-0.541	
CH ₃ (CH ₂) ₄	-0.541	0.500	-0.552	-0.408		-0.722	0.562	-0.676	-0.412	
Cl	-0.581	0.419	-0.477	-0.079	0.226	-0.773	0.440	-0.626	0.068	0.456
F	-0.615	0.844	-0.487	-0.400	0.222	-0.829	0.919	-0.651	-0.338	0.465
NH ₂	-0.609	0.753	-0.599	-0.942	0.222	-0.774	0.813	-0.724	-0.932	0.445
CN	-0.593	0.557	-0.455	0.176	0.230	-0.757	0.605	-0.629	0.211	0.444
Br ₁₂	-0.578	0.349	-0.503	0.201	0.206	-0.784	0.446	-0.655	0.187	0.407
OII	-0.587	0.771	-0.562	-0.732	0.216	-0.793	0.859	-0.710	-0.699	0.455

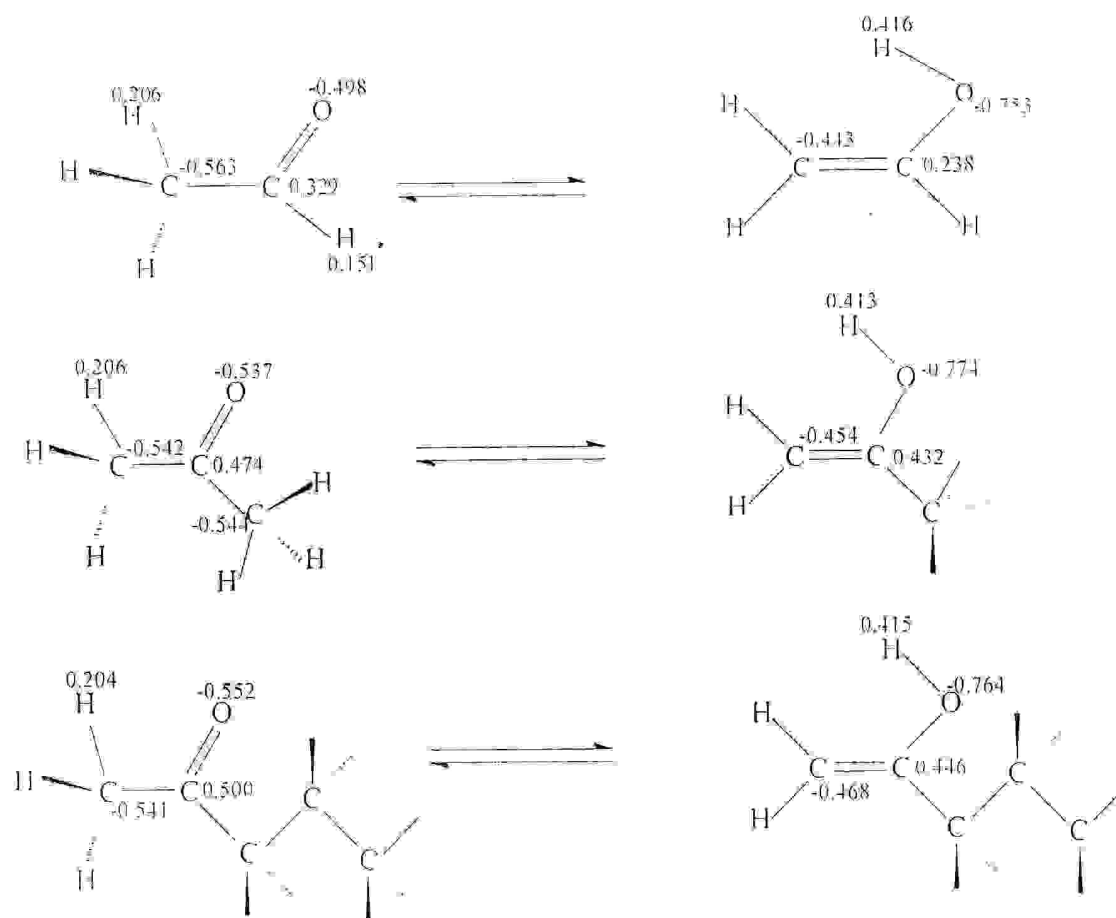


Figure-II-3 : charges atomiques nettes des formes céto et enol pour $X = \text{H}$, CH_3 et $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$

Pour $X=H$, nous pouvons voir qu'il n'y a pas de transfert de charge quand on compare les états céto et enol pour le centre C_2 . Cependant, il peut être observé que quand nous allons de la forme céto à celle de l'état de transition, l'atome C_1 gagne une quantité assez importante de la densité électronique et de l'état de transition à la forme enol il en perd une plus grande quantité de cette densité. De même pour le centre actif O_3 , nous remarquons que la densité électronique augmente (augmentation de la charge négative) en allant de la forme céto vers celle de l'état de transition. Elle est encore plus élevée dans la forme enol. A l'atome $X=H$, il n'y a pas de variation significatives. Cependant, l'atome d'hydrogène transféré montre une augmentation dans sa charge positive de la forme céto vers celle enol révélant le caractère plus polaire de la liaison H_1-O_3 comparée à la liaison H_1-C_1 .

Les mêmes tendances sont remarqués pour $X=CH_3$ et $X=CH_2(CH_2)_4$.

Pour les molécules d'halogénures (tableau-II-8) la remarque à faire est que le chlore perd une grande quantité de sa densité électronique en passant de la forme céto à la forme enol. Par contre l'atome $X=F$ perd une petite quantité de sa densité électronique (0.062) de la forme céto vers l'état de transition et il en gagne une quantité équivalente (0.051) de l'état de transition vers la forme enol.

Aussi, il y a une perte de charge sur les groupements $X=NH_2$ et $X=OH$ en allant de la forme céto vers celle de l'état de transition.

De même pour $X=BH_2$ et $X=CN$, les mêmes remarques sont à faire pour tous les centres actifs considérés avec de légères différences.

C- Analyse HSAB :

L'analyse de la réactivité par la théorie des acides et des bases durs et mous (HSAB), appliquée par P. Perez et al^[78], a montré que les centres atomiques pertinents de l'analyse de l'équilibre céto/enol sont les atomes C_1 , O_3 et H_1 . L'effet des différents substituants (tableau-II-9) sur la réactivité de ces centres actifs des molécules considérées, calculées par la méthode ab initio au niveau RHF à la base 6-31G* à la forme céto, nous ramène à dire que le centre C_1 est moins dur que le centre O_3 ; alors que le centre H_1 est le plus dure des deux.

En utilisant l'approximation de la densité locale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), P. Perez et al ont trouvé qu'à l'état de transition le centre C_1 est plus dur que le centre O_3 et que H_1 est le plus dur des trois. La part du « dur aime le dur » du principe de HSAB indique que la réaction envers la forme céto est favorisée.

Pour $X=H$, nous pouvons voir qu'il n'y a pas de transfert de charge quand on compare les états céto et enol pour le centre C_2 . Cependant, il peut être observé que quand nous allons de la forme céto à celle de l'état de transition, l'atome C_1 gagne une quantité assez importante de la densité électronique et de l'état de transition à la forme enol il en perd une plus grande quantité de cette densité. De même pour le centre actif O_3 , nous remarquons que la densité électronique augmente (augmentation de la charge négative) en allant de la forme céto vers celle de l'état de transition. Elle est encore plus élevée dans la forme enol. A l'atome $X=H$, il n'y a pas de variation significatives. Cependant, l'atome d'hydrogène transféré montre une augmentation dans sa charge positive de la forme céto vers celle enol révélant le caractère plus polaire de la liaison H_1-O_3 comparée à la liaison H_1-C_1 .

Les mêmes tendances sont remarquées pour $X=CH_3$ et $X=CH(CH_3)_1$.

Pour les molécules d'halogénures (tableau-II-8) la remarque à faire est que le chlore perd une grande quantité de sa densité électronique en passant de la forme céto à la forme enol. Par contre l'atome $X=F$ perd une petite quantité de sa densité électronique (0.062) de la forme céto vers l'état de transition et il en gagne une quantité équivalente (0.051) de l'état de transition vers la forme enol.

Aussi, il y a une perte de charge sur les groupements $X=NH_2$ et $X=OH$ en allant de la forme céto vers celle de l'état de transition.

De même pour $X=BH_2$ et $X=CN$, les mêmes remarques sont à faire pour tous les centres actifs considérés avec de légères différences.

C- Analyse HSAB :

L'analyse de la réactivité par la théorie des acides et des bases durs et mous (HSAB), appliquée par P. Perez et al.^[78], a montré que les centres atomiques pertinents de l'analyse de l'équilibre céto/enol sont les atomes C_1 , O_3 et H_1 . L'effet des différents substituants (tableau-II-9) sur la réactivité de ces centres actifs des molécules considérées, calculées par la méthode ab initio au niveau RIII à la base 6-31G* à la forme céto, nous ramène à dire que le centre C_1 est moins dur que le centre O_3 ; alors que le centre H_1 est le plus dur des deux.

En utilisant l'approximation de la densité locale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), P. Perez et al ont trouvé qu'à l'état de transition le centre C_1 est plus dur que le centre O_3 et que H_1 est le plus dur des trois. La part du « dur aime le dur » du principe de HSAB indique que la réaction envers la forme céto est favorisée.

Tableau-II-8 : charges atomiques nettes de la forme ceto(E_I) et enol(E_F), calculées en RHFF//6-31G*

X	E_I				E_F			
	C_1	C_2	O_3	H_r	C_1	C_2	O_3	H_r
H	-0.603	0.347	-0.480	0.212	-0.514	0.240	-0.750	0.203
CH ₃	-0.543	0.474	-0.537	0.206	-0.541	0.475	-0.534	-0.541
CH ₃ (CH ₂) ₄	-0.541	0.500	-0.552	-0.408	-0.722	0.562	+0.676	-0.412
Cl	-0.581	0.419	-0.432	-0.079	-0.495	0.332	-0.733	0.016
F	-0.615	0.844	-0.487	-0.400	-0.602	0.863	-0.742	-0.394
NH ₂	-0.609	0.753	-0.599	-0.942	-0.618	0.781	-0.786	-0.973
CN	-0.593	0.557	-0.455	0.176	-0.472	0.457	-0.757	0.237
BH ₂	-0.578	0.349	-0.503	0.201	-0.480	0.322	-0.793	0.189
OH	-0.587	0.771	-0.562	-0.732	-0.590	0.810	-0.787	-0.759

situation qui est confirmée thermodynamiquement : la forme céto est plus stable que la forme enol.

Tableau-II-9 : Comparaison des populations et charges nettes des centres actifs à la forme céto, calculées en RHF/6-31G*

X	C_1	O_3	H_1
H	6.563(-0.603)	8.498(-0.480)	0.793(0.212)
CH ₃	6.542(-0.542)	8.537(-0.537)	0.793(0.206)
CH ₃ (CH ₂) ₄	6.541(-0.541)	8.552(-0.552)	0.795(0.204)
Cl	6.524(-0.581)	8.415(-0.432)	0.775(0.226)
F	6.558(-0.615)	8.504(-0.487)	0.769(0.222)
NH ₂	6.547(-0.609)	8.601(-0.599)	0.782(0.222)
CN	6.539(-0.593)	8.463(-0.455)	0.773(0.230)
BH ₂	6.539(-0.578)	8.519(-0.509)	0.801(0.206)
OH	6.523(-0.587)	8.573(-0.562)	0.787(0.216)

La fonction de Fukui pour ces centres atomiques était évaluée aux structures de l'état de transition^[78] en utilisant l'approximation de la densité locale dans laquelle $f_A = \rho_A/N$, avec ρ_A la population électronique sur l'atome A et N le nombre totale des électrons. Les résultats sont sur le tableau-II-10.

Tableau-II-10 : Fonctions de Fukui considérées aux structures de l'état de transition pour les centres actifs

X	f_{H^+}	f_{H^-}	f_{H^0}
H	0.0297	0.2761	0.3494
CH ₃	0.0223	0.1952	0.2630
Cl	0.0173	0.1637	0.2095
F	0.0213	0.2021	0.2623
NH ₂	0.0221	0.2063	0.2645
OH	0.0216	0.2065	0.2642

Nous pouvons voir que pour tous les cas considérés, la fonction de Fukui sur le site C_1 est systématiquement plus faible que sur le site O_3 , indiquant qu'à l'état de transition, C_1 est plus dure que O_3 .

Les valeurs de f_{H_i} montrent que H_1 est le plus dur des trois centres.

Donc, la réaction est sous contrôle de charges car elle est entre réactifs ou sites durs¹⁷⁹.

Si elle était entre réactifs mous, elle serait sous contrôle frontalier.

D- Correlation entre structure et réactivité :

D-1- Orbitales frontières :

En termes d'orbitales moléculaires, un groupe donneur d'électrons a l'effet d'augmentation du niveau d'énergie de la HO(HOMO) ; alors qu'un groupe accepteur d'électrons a un effet de diminution du niveau d'énergie de la BV(LUMO)¹⁷⁹.

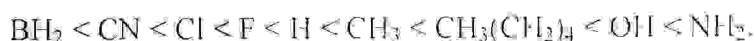
De ce fait, les valeurs obtenues (tableau-II-11) par un calcul ab initio au niveau RHF à la base 6-31G*, conduisent aux conclusions suivantes :

Tableau-II-11 : Energies des HO et BV(eV) des cas considérés

X	HOMO	LUMO
H	-11.579	4.026
CH ₃	-11.221	4.101
CH ₃ (CH ₂) ₄	-11.057	4.179
Cl	-12.385	3.356
F	-12.987	4.007
NH ₂	-10.922	5.209
CN	-13.108	1.635
BH ₂	-11.054	1.135
OH	-12.174	4.625

Si la comparaison est faite par rapport à $X = H$, nous aurons une diminution du niveau d'énergie des BV des molécules où $X = BH_2$, CN, Cl et F par rapport à $X = H$, donc ce sont des groupements accepteurs d'électrons.

Les résultats donnent une très bonne concordance avec la figure-II-1. Le seul désaccord vient du chlorure d'acide ; mais en prenant les BV des états de transition, nous aurons :



Conclusion

L'étude théorique menée sur le phénomène de transfert de proton intramoléculaire, en phase gazeuse, dans une série de neuf dérivés acétyles CH_3COX , conduit aux conclusions suivantes :

- Tous les enols sont moins stables que les dérivés acétyles correspondants.
- Les profils réactionnels des énergies donnent un état de transition tardif et une réaction endothermique.
- La donation d'électrons de la forme mésomère du groupement X contribue clairement à la stabilité relative des espèces céto, mais d'autres effets se manifestent également.
- Les valeurs, des longueurs des liaisons et des énergies, estimées expérimentalement sont en bon accord avec les valeurs calculées.
- Qualitativement, une haute barrière d'énergie semble apparaître avec l'habilité d'accepter des électrons des substituants.

Enfin, les résultats suggèrent que les barrières de transfert de proton calculées en semi-empirique AM1 dans les liaisons hydrogènes intramoléculaire peuvent être utilisées pour la prédiction des barrières *ab initio* des larges systèmes moléculaires.

Les résultats peuvent être améliorés par utilisation de méthodes plus sophistiquées, comme par exemple, la DFT, et les méthodes dites de corrélation telles MP_n , MCSCF, cascf, IC et d'autres.

Bibliographie

- [1] CH. PHYS. P. W. Atkins. De Boeck Université. (2000).
- [2] Overview of Molecular Modelling and Ab initio Molecular Orbital Methods Suitable for Use with Energetic Materials., H. Dorsett and A. White., Weapons Systems Division., Aeronautical and Maritime Research Laboratory. DSTO. Commonwealth of Australia. September 2000.
- [3] Carey. Sundberg. Ch.Org. Avan. TL. (2000) 11. 95.439.465. DeBoeck Université
- [4] Ionisation- Désorption de composés organiques par impact de fragments de fission du Californium 252 en spectrométrie de masse à temps de vol. Stéphane Bouchonnet Thèse de Doctorat de l'université de Paris XI. Centre d'Orsay. (1993).
- [5] Akutsu, Y. and Tahara, S.Y. (1991) Calculations of heats of formation for nitro compounds by semi-empirical MO methods and molecular mechanics. Journal of energetic Materials 9 161-172.
- [6] De Paz, J. L. and Ciller, J. (1993) On the use of AM1 and PM3 methods on energetic compounds, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 18. 33-40.
- [7] I. N. Levine, Quantum Chemistry, Boston: Allyn and Bacon. Inc.(1983).
- [8] D. B. Cook, Handbook of Computational Quantum Chemistry, New York: Oxford University Press (1998).
- [9] Hyperchem 5.0 user manuals, Hypercube. Inc., FL. (1996).
URL-<http://www.hyper.com/>
- [10] Chem 3D 3,5 user manual, Cambridge Soft. MA (1996).
URL-<http://www.camsoft.com/>
- [11] Hyperchem 6.01 user's manuals, Hypercube Inc., October (1996) 150.151.
- [12] Chem. Rev. (1996), Vol.96, N°3, 1027-1043.
- [13] A. Szabo and Neil S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Publications. Inc. Mineola. New York .
- [14] Reviews in Comp. Chem.V.4: Ch.4 (1993) 158-167.
- [15] F. L. Ansari, R. Qureshi, M. L. Qureshi. Electrocyclic Reactions- From Fundamentals to Research (1999) 250. Wiley- VCH.
- [16] J.-R. Lalanne., Structure électronique et liaison chimique (1992) 198. ARS-SCAN
- [17] Francois Volatron. Structure électronique des molécules. T2. (1994) 123 Ediscience.
- [18] Francois Maurel. Etude théorique de l'aldolisation et problèmes apparentés Thèse de doctorat.. (1995) 150. Université de Paris XI.

Bibliographie

- ^[19] GAMESS User's Guide. Iowa State University (2000).
- ^[20] a) J. S. Binkley, J. A. Pople et W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* (1980) 102, 939.
b) M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro et W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* (1982) 104, 2797.
- ^[21] Le sigle * indique que par rapport à la base 6-31G, on ajoute des orbitales d sur les atomes lourds.
P. C. Hariharan et J. A. Pople, *J. Chem. Phys. Lett.* (1972) 16, 217.
- ^[22] M. C. Zerner, „Reviews in Computational Chemistry”, (1990). K. B. Lipkowitz et D. B. Boyd eds., Vol.2, 313, New York.
- ^[23] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy et J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* (1985) 107, 3902.
- ^[24] A. T. Nguyen, *Orbitales Frontières. Manuel Pratique* (1995).p :15.
- ^[25] Allinger, *Ch. Org. T1.* (1983) 11, Ed. Mc Graw-Hill.
- ^[26] C. Spino, *Ch. Org. II., La chimie du carbonyle* (1999) 21.55 Université de Sherbrooke.
- ^[27] P. Vogel; *Ch. Org. Méthodes et Modèles* (1997) De Boeck Université.
- ^[28] H. B. Schlegel, P. Gund, and E. M. Fluder, *J. Am. Chem. Soc.* (1982) vol,104, N°20, 5347-5351.
- ^[29] J. Lalande, M. Le Meur, *Ch. Org.* (1997) 280,298.Série Le Hir. Masson.
- ^[30] K. Peter, C. Vollhardt, *Traité de Ch. Org.* (1990) 679. De Boeck Université.
- ^[31] T. Bountis, Ed., *Proton Transfer in Hydrogen-bonded Systems* (Plenum Press, New York, 1992) 36.
- ^[32] U. Maran, M. Karelson, A. R. Katritzky, *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Sympo.*(1996) 23, 1765-1773.
- ^[33] M. L. Ferreira, J. Rodriguez-Otero. : *J. Mol. Struct. (Theochem)* 542 (2001) 63-77.
- ^[34] E. F. Caldin and V. Gold, *Proton-Transfer Reactions* (Chapman et Hall, London, 1975).
- ^[35] M. T. Page, *The Chemistry of Enzyme Action* (Elsevier, Amsterdam, 1974).
- ^[36] R. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry* (Chapman et Hall, London, 1980).
- ^[37] R. Stewart, *The Proton: Applications to organic chemistry* (Academic, Orlando, 1985).
- ^[38] F. Ramos, Rodriguez-Otero and A. Rios., *J. Chem. Phys.* 107 (N° 7) (1997) 2407-2414.

- [39] A. Fernandez-Ramos et al./ *J. Mol. Struct. (Theochem)* 489 (1999) 255-262.
- [40] P. F. Barbara, P. K. Wals, L. E. Brus, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 29.
- [41] D. L. Williams; A. Heller, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 4473.
- [42] Th. Arthen-Engeland, T. Bultman, N. P. Ernsting, M. A. Rodriguez, W. Thiel, *Chem. Phys.*, 163 (1992) 43.
- [43] L. Lavtchieva, V. Enchev, Z. Smedarchina, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 306.
- [44] V. Enchev, *Indian J. Chem.* 33B (1994) 43
- [45] K. Das, N. Sarkar, A. K. Ghosh, D. Majumdar, D. N. Nath, K. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 9126.
- [46] S. Nagaoka, A. Itoh, K. Mukai, U. Nagashima, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11.
- [47] V. Guallar, M. Moreno, J. M. Lluch, F. Amat-Guerri, A. Douhal, *J. Phys. Chem.* 100(1996) 19.
- [48] M. A. Rios, M. C. Rios, *J. Phys. Chem.* 99(1995) 12456.
- [49] E. Bosch, M. Lluch, and J. Bertran, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3868.
- [50] (a)- J. Florian, V. Hrouda, and P. Hobza, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 1457.
(b)- V. Hrouda, J. Florian, and P. Hobza, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 1542.
(c)- V. Hrouda, J. Florian, M. Polasek, and P. Hobza, *ibid.* 98 (1994) 4742.
(d)- J. Bicerano, H. F. Schafer III, and W. H. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2550.
- [51] T. N. Truong and J. A. McCammon, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 7504.
- [52] Jae-Hyun Lim, Eok Kyun Lee, and Yongho Kim, *J. Phys. Chem. A* (1997) 101, 2233-2239.
- [53] Bender, M. L. *Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins*. John Wiley and Sons: New York, 1971; Chapters 2,4,5.
- [54] (a)- Melander, L.; Saunders, W. H. J. *Reaction Rates of Isotopic Molecules*; John Wiley and Sons: New York, 1980; p152.
(b)- Bell, R. P. *The Tunnel Effect in Chemistry* (1980). Chapman and Hall, New York,.
- [55] Hibbert, F. *Adv. Org. Chem.* 1986, 22, 113.
- [56] Scherer, G.; Limbach, H.-H. *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5946.
- [57] Scherer, G.; Limbach, H.-H. *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 1230.
- [58] Schlabach, M.; Limbach, H.-H.; Bunnenberg, E.; Shu, A. Y. L.; Tollu, B.-R.; Djerassi, C. J. *Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 4554.
- [59] Meschede, L.; Limbach, H.-H. *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 10267.

- ¹⁶⁰ Gerritzen, D.; Limbach, H.-H. *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 869.
- ¹⁶¹ Schlegel, H. B.; Gund, P.; and Fluder, E. M. *J. AM. Chem. Soc.* 104 (1982) 5347-5351.
- ¹⁶² Wheeler, G. L.; Ammon, H. L. *Acta Crystallogr., Sect B* (1974) B30. 680.
- ¹⁶³ Beak, P. *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 186.
- ¹⁶⁴ Beak, P.; Fry, F. S. Jr.; Lee, J.; Steele, F. J. *Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 171.
- ¹⁶⁵ Beak, P.; Fry, F. S. Jr.; *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1700.
- ¹⁶⁶ Sorensen, G. O.; Mahler, L.; Rastrup-Anderson, N. *J. Mol. Struct.* 20 (1974) 119.
- ¹⁶⁷ Rodriguez, C. F. ; Cunje, A. ; Shœib, T. ; Ivan K. C. ; Alan C. H. ; and K. W. M. Sui. *J. Am. Chem. Soc.* 123, N° 13 (2001) 3006-3012.
- ¹⁶⁸ Maheshwari, S.; Chowdhury, A.; Sathymurthy, N.; Mishra, H.; Tripathi, H. B., Manoranjan, P.; and Chandrasekhar, J. *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 6257-6262.
- ¹⁶⁹ A. Koch, S. Thomas, E. Kleinpeter, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 401 (1997) 1-14.
- ¹⁷⁰ H.-H. Limbach and J. Manz: *Hydrogen Transfer: Experiment and Theory*. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 102, N° 3 (1998) 289-291.
- ¹⁷¹ David R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. 74th Edition (1993-1994) 9-24.
- ¹⁷² R. Kakkar., B. K. Sarma., and V. Katoch., *Ind. Acad. Sci. (Chem. Sci.)* Vol. 113, N° 4 (2001) 297-306
- ¹⁷³ P. Grécias., *Ch. Org. Cours et exercices corrigés. Technique et documentation* (1997)
- ¹⁷⁴ J. D. Roberts, M. C. Caserio. *Ch. Org. Moderne. Inter Editions* (1977).
- ¹⁷⁵ S. Sklenak, Y. Apeloig and Z. Rappoport. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 10359-10364.
- ¹⁷⁶ P. V. R. Schleyer, E. D. Jemmis, G. W. Spitznagel., *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6393.
- ¹⁷⁷ F. Bernardi, A. Bottoni, A. Venturini. *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5395.
- ¹⁷⁸ P. Patricia and T.-L. Alejandro. *J. Phys. Chem. A*. Vol.104, N°7 (2000) 1557-1562.
- ¹⁷⁹ N. Isaacs., *Phys. Org. Chem.*, Longman (1995).
- ¹⁸⁰ R. G. Pearson., *J. Chem. Ed.* 64 (1987) 561.
- T. L. Ho., *Tetrahedron*, 41 (1985) 1.

Résumé

Nous présentons une étude théorique des effets des substituants sur (l'équilibre keto-enol) la réaction de transfert de proton intramoléculaire dans neuf dérivés acétyles (CH_3COX , $\text{X} = \text{H}$, CH_3 , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$, Cl , F , NH_2 , BH_2 , OH et CN). Les barrières de transfert de proton le long de la liaison hydrogène intramoléculaire ont été calculé en utilisant les méthodes semi-empirique AM1 et ab initio 6-31G*. La reliabilité de ces méthodes pour les calculs des barrières de transfert de proton et les structures moléculaires ont été analysé par la comparaison à d'autres calculs exécuté par l'utilisation d'autres méthodes et d'autres bases.

Abstract

We present a theoretical study of the substituent effects on (keto/enol equilibria) intramolecular proton transfer in 9 acetyl derivatives (CH_3COX , $\text{X} = \text{H}$, CH_3 , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$, Cl , F , NH_2 , BH_2 , OH et CN). The proton transfer barriers along the intramolecular hydrogen bond were calculated using the AM1 semi-empirical method and 6-31G* ab initio method. The reliability of these methods for the calculation of proton -transfer barriers, and molecular (structures) were analyzed by the comparison with those calculated using other methods.

المُلخَص:

نبين في هذه الدراسة النظرية تأثير المجموعات البديلة على (التوازن كيتو- إينول) تفاعل انتقال البروتون داخل جزيئي في تسعة مشتقات أسيلية. حسب الحواجز الطاقوية لانتقال البروتون عبر الرابطة الهيدروجينية داخل جزيئية بإستعمال الطرق الحسابية تصف التجريبية AM1 و ab initio عند قاعدة 6-31G*. تم البحث عن توافق النتائج الحسابية للطريقتين بالمقارنة مع النتائج الحسابية لطرق أخرى وقواعد أخرى للحساب.