

Étude théorique par la méthode quantique DFT B3LYP/6-311G (d, p) de la réaction de formation des esters glycidiques α -chlorés en série aliphatique

[Theoretical study of the formation of α -chloroglycidic esters in aliphatic series using the quantum DFT method with B3LYP/6-311G (d, p)]

Zouhair Lakbaibi¹, Hassna Abou El Makarim², Mohamed Tabyaoui², and Abdeslam El Hajbi¹

¹Département de Chimie, Faculté des Sciences,
Université Chouaïb Doukkali,
El Jadida, Maroc

²Département de Chimie, Faculté des Sciences,
Université Mohamed V, Rabat, Maroc

Copyright © 2014 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the **Creative Commons Attribution License**, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: In the present work we used the quantum DFT method (density functional theory) B3LYP/6-311G (d, p) to determine the following: geometric optimization of interatomic distances in the reactants isopropyl dichloroacetate and isobutyraldehyde, transition states of the products obtained during the reaction between these two reactants, energies corresponding to reactants and products, electron density at certain atoms of the reactants, electrophilic and nucleophilic nature of the reactants, Fukui indices, condensed local softness values, local electrophilicity and nucleophilicity indices, certain thermodynamic values of the reaction (enthalpy, entropy, free enthalpy), location of the transition states, electronic populations of atoms and reactivity indexes calculated using natural population analysis (NPA), MK and CHelpG electrostatic population, analysis of potential energy surface and nature of the reaction mechanism.

KEYWORDS: condensed local softness, electronic atomic population, electrophilicity index, Fukui index, nucleophilicity index, reactivity index.

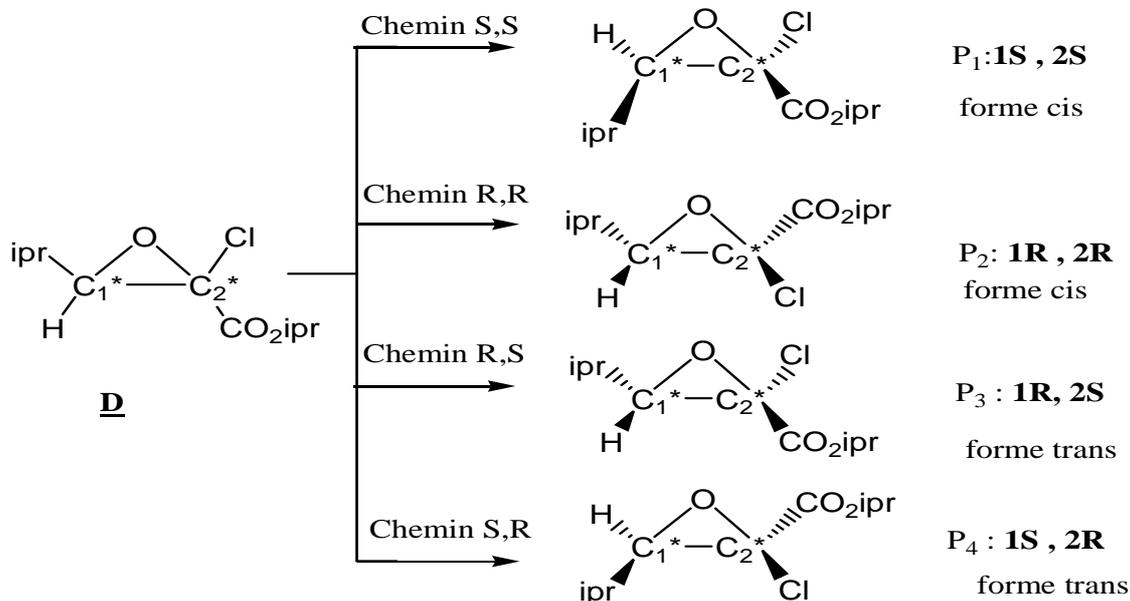
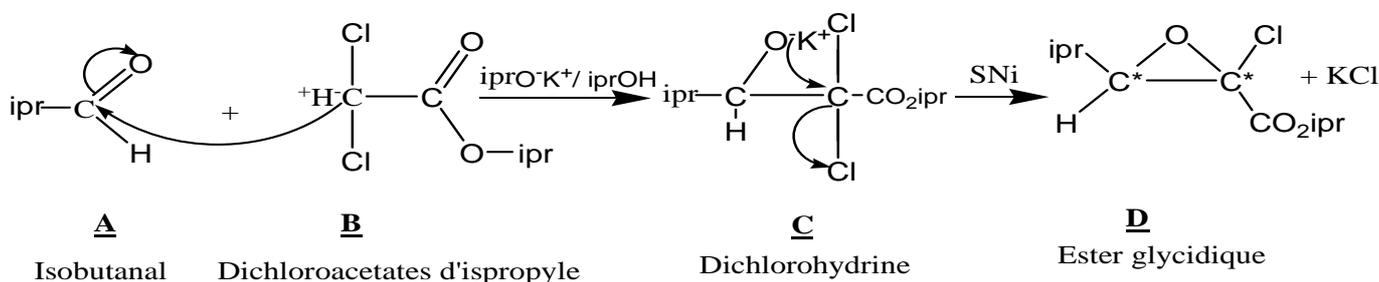
RESUME: Dans ce présent travail nous avons utilisé la méthode quantique de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) B3LYP/6-311G (d, p) pour déterminer l'optimisation des distances interatomiques des réactifs (dichloroacétate d'isopropyle et isobutyraldéhyde), des états de transition des produits obtenus au cours de la réaction entre ces deux réactifs, les énergies correspondantes aux réactifs et aux produits, la densité électronique de certains atomes des réactifs, le caractère électrophile et nucléophile des réactifs, les indices de Fukui, les molleses locales condensées, les indices d'électrophilie et de nucléophilie locale, certaines grandeurs thermodynamiques (enthalpie, entropie, enthalpie libre), la localisation des états de transition, les populations électroniques atomiques et les indices de réactivité calculés par l'utilisation des analyses de population naturelle (NPA), électrostatique MK et CHelpG, l'analyse de surface d'énergie potentielle et la nature du mécanisme réactionnel.

MOTS-CLEFS: indice d'électrophilie, indice de Fukui, indice de nucléophilie, indice de réactivité, mollesse locale condensée, population électronique atomique.

1 INTRODUCTION

L'application de la réaction de Darzens à la synthèse des composés époxydiques fonctionnels α -halogénés a été étudiée depuis de nombreuses années tant du point de vue synthétique que mécanistique. La préparation des esters glycidiques α -chlorés a été réalisée à l'aide de la réaction de Darzens, d'abord par Martynov et Titov [1] puis cette réaction a été généralisée à d'autres structures époxydiques fonctionnels α -halogénés [2]. Par ailleurs, ces esters glycidiques et d'autres époxydiques α -halogénés fonctionnels ont été facilement ouverts par les acides de Lewis [3]. Ces composés sont donc d'excellents intermédiaires de synthèse offrant de nouvelles voies d'accès très directes aux dérivés α -fonctionnels de l'acide pyruvique [4] et aux acides, esters et amides [5] à partir d'un simple dérivé carbonyle.

Les α -cétosters constituent eux-mêmes d'importants intermédiaires réactionnels en synthèse organique, notamment pour la préparation d'hétérocycles [6], [7]. Le mode de préparation des esters glycidiques α -chlorés consiste en la condensation des énolates dérivés des dichloroacétates d'alkyles obtenus par action de l'alcoolate de potassium $RO^{\ominus}K^{\oplus}$ en milieu alcoolique sur les dérivés carbonyles. Expérimentalement [1], il a été constaté que la réaction entre le dichloroacétate d'isopropyle R_1 et l'isobutyraldéhyde R_2 conduit à un ester glycidique qui peut donner naissance à quatre diastéréoisomères nommés P_1 (1S, 2S), P_2 (1R, 2R), P_3 (1R, 2S) et P_4 (1S, 2R). Cependant, les deux diastéréoisomères P_3 (1R, 2S) et P_4 (1S, 2R) de forme trans sont plus stables que ceux de forme cis. Cette réaction est représentée par le schéma suivant :



2 MÉTHODOLOGIE DES CALCULS

Dans le présent travail, la détermination des distances interatomiques, la densité de charges sur les sites de réactifs, la prédiction du caractère électrophile/nucléophile des réactifs, la prédiction de la réactivité locale des réactifs, des indices d'électrophilie locale et de nucléophilie, l'analyse de la surface d'énergie potentielle, la nature du mécanisme réactionnel, les valeurs d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre de la réaction du dichloroacétate d'isopropyle R_1 avec l'isobutyraldéhyde R_2 et les états de transition ont été réalisés en utilisant la fonctionnelle corrigée du gradient de Becke, Lee, Yang et Parr (B3LYP) [8] d'échange et de corrélation avec la base standard 6-311G (d, p) [9].

Tous nos calculs ont été effectués par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT/B3LYP [10], avec la base 6-311G (d, p). Cette méthode est implantée dans le programme Gaussian 09 [11].

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 OPTIMISATION DES DISTANCES INTERATOMIQUES ET DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ DE CHARGES DES RÉACTIFS

Nous avons calculé les densités de charge des atomes des réactifs R_1 et R_2 ainsi que les distances interatomiques de ces deux réactifs par la méthode DFT B3LYP/6-311G (d, p).

Les valeurs de ces deux grandeurs sont rassemblées dans les Tableaux 1 et 2 respectivement. Les géométries optimisées de ces deux réactifs sont respectivement représentées dans les Figures 1 et 2.

Tableau 1. Densité de charge des atomes des deux réactifs

Isobutyraldéhyde (R_2)		Dichloroacétate d'isopropyle (R_1)	
C ₁	+0.20	K ₍₄₎	+0.83
O ₍₂₎	-0.27	Cl ₅	-0.11
H ₃	+ 0.057	Cl ₆	-0.059
C ₄	-0.24	O ₇	-0.34
C ₅	-0.28	C ₉	-0.27
C ₆	-0.28	C ₁₀	-0.26
C ₁	+0.52	C ₈	-0.0047
O ₍₂₎	-0.52	H ₁₁	+0.109
C ₃	-0.54	C ₁	+0.52
		O ₍₂₎	-0.52
		C ₃	-0.54

Tableau 2. Distances interatomiques correspondant aux deux réactifs R_1 et R_2 (Å)

Isobutyraldéhyde (R_2)		Dichloroacétate d'isopropyle (R_1)	
C ₁ -O ₂	1.20	C ₁ -C ₃	1.41
C ₁ -C ₄	1.52	C ₁ -O ₂	1.26
C ₁ -H ₃	1.12	C ₁ -O ₇	1.36
C ₄ -C ₅	1.54	C ₃ -Cl ₅	1.83
C ₄ -C ₆	1.54	C ₃ -Cl ₆	1.76
C ₆ -C ₁	2.49	C ₃ -K ₄	1.76
C ₅ -O ₂	3.44	C ₈ -C ₁₀	2.87
C ₆ -H ₃	2.81	C ₆ -O ₇	1.52
C ₅ -H ₃	2.81	Cl ₆ -O ₇	2.92
C ₅ -C ₁	2.49	O ₇ -C ₈	1.45
C ₆ -O ₂	3.44	Cl ₅ -O ₂	3.052
		Cl ₆ -O ₂	3.96
		Cl ₅ -O ₇	3.93
		K ₄ -Cl ₆	4.47
		K ₄ -Cl ₅	3.012

L'atome C₃ de R_1 possède la plus grande valeur de densité de charge de tous les atomes, tandis que l'atome C₁ de l'isobutyraldéhyde R_2 possède une valeur de densité de charge de +0.20 plus grande que celle des autres atomes de l'isobutyraldéhyde.

Nous remarquons aussi que les deux chlores du dichloroacétate d'isopropyle R_1 ont des valeurs de densité de charge différentes et que la distance interatomique C_3-Cl_5 est supérieure à celle de C_3-Cl_6 , ce qui implique le départ facile de l'atome de chlore Cl_5 .

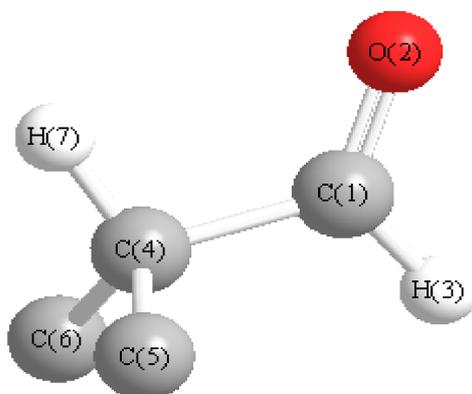


Fig. 1. Structure de l'isobutyraldéhyde optimisée R_2 optimisée par la méthode DFT B3LYP/6-311G (d, p) (Tous les hydrogènes sont omis sauf les hydrogènes liés aux C_1 et C_4 .)

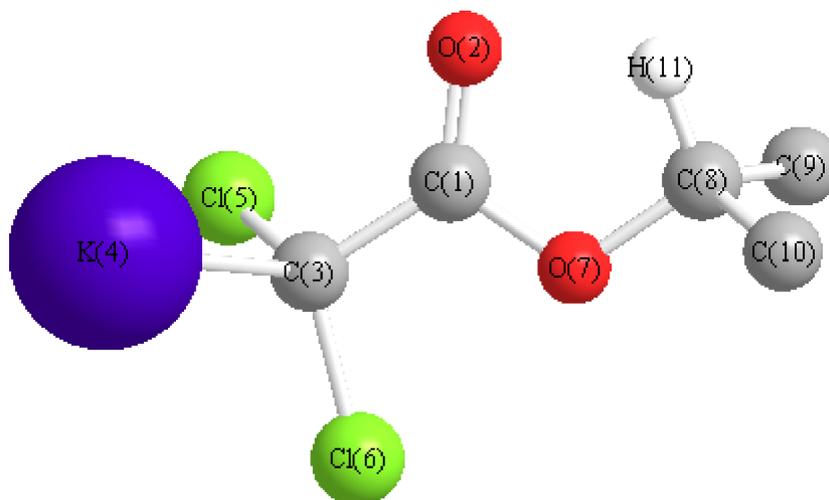


Fig. 2. Structure du dichloroacétate d'isopropyle R_1 optimisée par la méthode DFT B3LYP/6-311G (d, p)

3.2 ÉTUDE DE LA RÉACTION DE CONDENSATION DU DICHLOROACÉTATE D'ISOPROPYLE R_1 SUR L'ISOBUTYRALDEHYDE R_2

3.2.1 ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA RÉACTION

Nous avons rassemblé certaines grandeurs thermodynamiques caractérisant la réaction de condensation de R_1 sur R_2 ainsi que les énergies correspondant aux réactifs et aux produits formés: P_1 (1S, 2S), P_2 (1R, 2R), P_3 (1R, 2S) et P_4 (1S, 2R) dans les Tableaux 3 et 4 respectivement.

Tableau 3. Grandeurs thermodynamiques caractérisant la réaction de condensation de l'isobutyraldéhyde R_2 sur le dichloroacétate d'isopropyle R_1 calculées par DFT/B3LYP 6-311G (d, p)

	ΔH (Kcal/mole)	ΔS (Kcal/mole.K)	ΔG (Kcal/mole)
La réaction conduit à P_1 (1S, 2S)	-20,2309076	-0,007825	-17,8990576
La réaction conduit à P_2 (1R, 2R)	-20,23153511	-0,007829	-17,89849311
La réaction conduit à P_3 (1R, 2S)	-20,44865341	-0,007651	-18,16865541
La réaction conduit à P_4 (1S, 2R)	-20,44865341	-0,007665	-18,16448341

Tableau 4. Énergies correspondant aux réactifs et aux diastéréoisomères formés calculées par DFT/B3LYP 6-311G (d, p) (u.a.)

Réactif	Isobutyraldéhyde	-232,525798553	-2098,240396
	Dichloroacétate d'isopropyle	-1865,71316714	
P_1 (1S, 2S)	Le diastéréoisomère (1S, 2S)	-1038,02690357	-2098,274272
	Le précipité KCl	-1060,24736964	
P_2 (1R, 2R)	Le diastéréoisomère (1R, 2R)	-1037,02690363	-2098,274273
	Le précipité KCl	-1060,24736964	
P_3 (1R, 2S)	Le diastéréoisomère (1R, 2S)	-1038,02722182	-2098,274592
	Le précipité KCl	-1060,24736964	
P_4 (1S, 2R)	Le diastéréoisomère (1S, 2R)	-1038,02722180	-2098,274590
	Le précipité KCl	-1060,24736964	

Les résultats montrent qu'il y a formation de quatre diastéréoisomères P_1 , P_2 , P_3 et P_4 . La réaction est exothermique et les produits trans sont plus stables que ceux de forme cis. Ces résultats obtenus sont semblables à ceux obtenus expérimentalement [1].

3.2.2 PRÉDICTION DU CARACTÈRE ÉLECTROPHILE/NUCLÉOPHILE DES RÉACTIFS

Afin de mettre en évidence le caractère électrophile/nucléophile des réactifs dichloroacétate d'isopropyle et l'isobutyraldéhyde, nous avons calculé:

- Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de chaque réactif, les potentiels chimiques électroniques μ [12], la dureté chimique η [13], les indices d'électrophilie globale ω [14], les indices de nucléophilie globale N [15], [16], le transfert maximal de charge ΔN_{max} [17] et l'écart d'électrophilie globale $\Delta\omega^*$ (Tableau 5);
- Les gaps d'énergie HOMO/LUMO pour les deux combinaisons possibles (Tableau 6).

Tableau 5. Énergies HOMO et LUMO, potentiels chimiques électroniques μ , duretés globales η , indices d'électrophilie ω , indices de nucléophilie N et le transfert de charge maximal ΔN_{max} et écart d'électrophilie globale $\Delta\omega^*$ des réactifs (eV)

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	μ	η	Ω	N	ΔN_{max}	$\Delta\omega^*$
Isobutyraldéhyde	-6,9506	-0,8098	-3,8802	6,1408	1,2259	2,418	0,6319	0,2266
Dichloroacétate d'isopropyle	-4,72063	-1,4468	-3,08371	3,2738	1,4523	4,647	0,9419	

$$\Delta\omega^* = |\omega \text{ dichloroacétate d'isopropyle} - \omega \text{ isobutyraldéhyde}|$$

$$\omega = \mu/2\eta, \mu = (E_{HOMO} + E_{LUMO})/2 \text{ et } \eta = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

$$N = E_{HOMO} - E_{HOMO}(TCE) \text{ avec } E_{HOMO}(TCE) = -9.3686\text{eV calculée par DFT/B3LYP 6-311G (d, p).}$$

$$\Delta N_{max} = -\mu/\eta \text{ (représente la proportion de charge maximale que peut acquérir un système de son environnement).}$$

Tableau 6. Différences d'énergie entre les deux combinaisons possibles HOMO/LUMO des réactifs (eV)

$E_{\text{HOMO}} \text{ dichloroacétate d'isopropyle} - E_{\text{LUMO}} \text{ isobutyraldéhyde}$	$E_{\text{HOMO}} \text{ isobutyraldéhyde} - E_{\text{LUMO}} \text{ dichloroacétate d'isopropyle}$
3,9196	5,5038

Le Tableau 5 montre que le potentiel chimique μ du dichloroacétate d'isopropyle ($\mu=-3.08371$ eV) se trouve sur un niveau d'énergie supérieur à celui de l'isobutyraldéhyde ($\mu=-3.8802$), ce qui implique que le transfert d'électrons a lieu de dichloroacétate d'isopropyle vers l'isobutyraldéhyde.

L'indice de nucléophilie du dichloroacétate d'isopropyle ($N=4.647$ eV) est nettement supérieur à celui de l'isobutyraldéhyde ($N=2.418$), ce qui signifie que le dichloroacétate d'isopropyle est un nucléophile alors que l'isobutyraldéhyde est un électrophile. On peut tirer la même conclusion à partir des valeurs d'indice d'électrophilie.

La dureté du dichloroacétate d'isopropyle ($\eta=3.2738$ eV) est inférieure à celle de l'isobutyraldéhyde ($\eta=6.1408$ eV), ce qui signifie que le dichloroacétate d'isopropyle conserve peu les électrons dans son environnement, contrairement à l'isobutyraldéhyde qui les maintient dans son propre environnement, et que par conséquent le transfert d'électrons a lieu du dichloroacétate d'isopropyle vers l'isobutyraldéhyde.

Le transfert maximal de charge du dichloroacétate d'isopropyle ($\Delta N_{\text{max}}=0.9419$ eV) est supérieur à celui de l'isobutyraldéhyde ($\Delta N_{\text{max}}=0.6319$ eV) et l'écart d'électrophilie globale des deux réactifs ($\Delta\omega^*=0.2266$ eV) ce qui indique un faible caractère polaire dans cette condensation.

Le Tableau 6 montre que l'écart d'énergie est de 3.9108 eV correspondant au gap d'énergie HOMO (dichloroacétate d'isopropyle)/LUMO (isobutyraldéhyde) est inférieur à celui qui correspond au gap HOMO (isobutyraldéhyde)/LUMO (dichloroacétate d'isopropyle), ce qui montre que le dichloroacétate d'isopropyle se comporte comme un donneur d'électron et l'isobutyraldéhyde comme un accepteur d'électron.

3.2.3 PRÉDICTION DE LA RÉACTIVITÉ LOCALE DES RÉACTIFS

3.2.3.1 APPLICATION DU MODÈLE POLAIRE DE DOMINGO, UTILISANT LES INDICES DE FUKUI F_k^+ ET F_k^-

Selon le modèle polaire de Domingo [18], les indices statiques d'électrophilie locale ω_k [19] et de nucléophilie locale N_k [20] sont des descripteurs fiables pour la prédiction de l'interaction électrophilie-nucléophilie la plus favorisée pour la formation chimique d'une liaison chimique entre deux atomes. Elle a lieu entre le site le plus électrophile (caractérisé par la plus grande valeur de ω_k) de la molécule électrophile et le site le plus nucléophile (caractérisé par la plus grande valeur de N_k) de la molécule nucléophile.

Les valeurs d'électrophilie locale ω_k pour les atomes réactifs de l'isobutyraldéhyde et de nucléophilie locale N_k des atomes des réactifs R_1 et R_2 calculées avec les analyses de population NPA [21], [22], MK [23] et CHelpG [24] par la méthode DFT/B3LYP 6-311G (d, p) sont reportées dans le Tableau 7.

Tableau 7. Indices de Fukui (f_k^+ et f_k^-) et valeurs d'électrophilie locale ω_k pour les atomes réactifs de l'isobutyraldéhyde R_2 et de nucléophilie locale N_k pour les atomes réactifs du dichloroacétate d'isopropyle R_1 calculées par les analyses de population NPA, MK et CHelpG

Réactifs		Dichloroacétate d'isopropyle (R_1)				Isobutyraldéhyde (R_2)	
Atomes		C ₃	Cl ₅	Cl ₆	K ₄	C ₁	O ₂
Indices locales NPA	f_k^+					0,416	0,225
	f_k^-	0,321	0,195	0,238	0,025		
	ω_k					0,510	0,276
	N_k	1,492	0,906	1,106	0,116		
Indices locales MK	f_k^+					0,426	0,193
	f_k^-	0,332	0,206	0,246	0,032		
	ω_k					0,522	0,236
	N_k	1,543	0,957	1,143	0,149		
Indices locales CHelpG	f_k^+					0,399	0,124
	f_k^-	0,278	0,151	0,192	0,029		
	ω_k					0,489	0,152
	N_k	1,292	0,702	0,892	0,135		

$$\omega_k = \omega f_k^+ \quad (\omega = 1.2259 \text{ eV}) \text{ et } N_k = N f_k^- \quad (N = 4.64797 \text{ eV})$$

$$f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \text{ pour une attaque nucléophile et } f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \text{ pour une attaque électrophile [25]}$$

$q_k(N)$: population électronique de l'atome k dans la molécule neutre

$q_k(N+1)$: population électronique de l'atome K dans la molécule anionique

$q_k(N-1)$: population électronique de l'atome K dans la molécule cationique

Les indices de nucléophilie locale N_k pour les atomes réactifs du dichloroacétate d'isopropyle et les indices d'électrophilie locale ω_k pour les atomes réactifs d'isobutyraldéhyde qui sont calculés avec les analyses de population NPA, MK et CHelpG par DFT B3LYP/6-311G (d, p) (Tableau 7) montrent que l'interaction la plus favorisée a lieu entre l'atome C₃ du dichloroacétate d'isopropyle (possédant la plus haute valeur de N_k) et l'atome C₁ d'isobutyraldéhyde (possédant la plus haute valeur de ω_k). Par conséquent, la formation de la liaison C₃-C₁ observée expérimentalement [1] est correctement prédite par le modèle polaire de Domingo. Ces résultats montrent aussi que l'atome O₍₂₎ d'isobutyraldéhyde est susceptible de former une liaison ionique avec l'atome K₍₄₎ du dichloroacétate d'isopropyle. (N_k de K₍₄₎ et ω_k de O₍₂₎ sont voisines.)

3.2.3.2 APPLICATION DE LA RÈGLE DE GAZQUEZ-MENDEZ UTILISANT LES MOLLESSES LOCALES CONDENSÉES (S_k^+ ET S_k^-)

Selon la règle de Gazquez-Mendez, "Deux espèces chimiques interagissent à travers les atomes ayant des molleses égales ou voisines".

Les valeurs de mollesse locale S_k^+ pour les atomes réactifs de l'isobutyraldéhyde R_2 et de mollesse locale S_k^- pour les atomes réactifs du dichloroacétate d'isopropyle R_1 , calculées avec les analyses de population NPA, MK et CHelpG par DFT/B3LYP 6-311G (d, p) sont données dans le Tableau 8.

Tableau 8. Indices de Fukui (f_k^+ et f_k^-) et valeurs de mollesse locale S_k^- pour les atomes réactifs de l'isobutyraldéhyde R_2 et de mollesse locale S_k^+ pour les atomes réactifs du dichloroacétate d'isopropyle R_1 , calculées par les populations NPA, MK et CHelpG

Réactifs		Dichloroacétate d'isopropyle (R_1)				Isobutyraldéhyde (R_2)	
Atomes		C_3	Cl_5	Cl_6	K_4	C_1	O_2
Indices locales NPA	f_k^+					0,416	0,225
	f_k^-	0,321	0,195	0,238	0,025		
	S_k^+					0,033	0,018
	S_k^-	0,049	0,030	0,036	0,0038		
Indices locales MK	f_k^+					0,426	0,193
	f_k^-	0,332	0,206	0,246	0,032		
	S_k^+					0,034	0,015
	S_k^-	0,050	0,031	0,037	0,0049		
Indices locales CHelpG	f_k^+					0,399	0,124
	f_k^-	0,278	0,151	0,192	0,029		
	S_k^+					0,032	0,099
	S_k^-	0,042	0,023	0,029	0,0044		

Avec $S_k^+ = S f_k^+$ ($S = \frac{1}{2} * \eta = 0,08059 \text{ eV}^{-1}$) et $S_k^- = S f_k^-$ ($S = 0,152726 \text{ eV}^{-1}$)

Les mollesses locales S_k^- pour les atomes réactifs du dichloroacétate d'isopropyle et les mollesses locales S_k^+ pour les atomes réactifs d'isobutyraldéhyde qui sont calculés avec les analyses de population NPA, MK et CHelpG en utilisant la méthode DFT/B3LYP 6-311G (d, p) (Tableau 8) montrent aussi que l'interaction la plus favorisée a lieu entre l'atome C_3 du dichloroacétate d'isopropyle et l'atome C_1 d'isobutyraldéhyde (mollesses locales voisines), ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux [1]. Les résultats théoriques montrent aussi que l'atome $O_{(2)}$ d'isobutyraldéhyde est susceptible de former une liaison ionique avec l'atome $K_{(4)}$ du dichloroacétate d'isopropyle (mollesses locales voisines).

3.2.3.3 CALCUL DES INDICES D'ÉLECTROPHILIE LOCALE ω_k ET DE NUCLÉOPHILIE LOCALE N_k UTILISANT LES FONCTIONS D'ÉLECTROPHILIE DE PARR P_k^+ ET DE NUCLÉOPHILIE DE PARR P_k^-

Nous avons utilisé les fonctions de Parr d'électrophilie locale P_k^+ afin de calculer l'électrophilie locale ω_k de la molécule cationique (isobutyraldéhyde) et de nucléophilie locale P_k^- pour le calcul de la nucléophilie locale N_k de la molécule anionique (dichloroacétate d'isopropyle). Les deux fonctions de Parr P_k^+ et P_k^- sont obtenus respectivement par l'analyse du Mulliken de densité du spin atomique (ASD) de la molécule électrophile et la molécule nucléophile.

Les valeurs de P_k^+ et P_k^- calculées en utilisant la méthode DFT B3LYP/G-316 (d, p) sont reportées dans le Tableau 9.

Tableau 9. Les fonctions de Parr P_k^+ et P_k^- , les valeurs d'électrophilie locale ω_k pour les atomes réactifs d'isobutyraldéhyde et de nucléophilie locale N_k pour les atomes réactifs du dichloroacétates d'isopropyle

Réactifs		Dichloroacétate d'isopropyle (R_1)				Isobutyraldéhyde (R_2)	
Atomes		C_3	Cl_5	Cl_6	K_4	C_1	O_2
Indices locales NPA	P_k^+					0,56	0,32
	P_k^-	0,65	0,094	0,160	0,0095		
	ω_k					0,69	0,39
	N_k	3,021	0,44	0,74	0,044		

avec $\omega_k = \omega P_k^+$ ($\omega = 1,2259 \text{ eV}$) et $N_k = N P_k^-$ ($N = 4,64797$).

Les résultats indiqués dans le Tableau 9 montrent bien que l'interaction la plus favorisée a lieu entre l'atome C_3 du dichloroacétate d'isopropyle ($N_{C_3} = 3,021$) et l'atome C_1 d'isobutyraldéhyde ($\omega_{C_1} = 0,69$) et aussi que l'atome $O_{(2)}$ d'isobutyraldéhyde ($\omega_{O_{(2)}} = 0,39$) est susceptible de former une liaison ionique avec l'atome $K_{(4)}$ du dichloroacétate d'isopropyle ($N_{K_{(4)}} = 0,044$).

La grande valeur de nucléophilie locale de l'atome C₃ du dichloroacétate d'isopropyle ($N_{C_3}=3,021$) indique une nucléophilie forte qu'on n'observe pas en utilisant le modèle de Domingo basé sur le calcul des indices de Fukui. De même la faible valeur de nucléophilie locale d'atome K₍₄₎ ($N_{K(4)}=0,044$) indique une électrophilie forte par rapport à celle trouvée par le modèle Domingo.

3.2.4 ANALYSE DE LA SURFACE D'ÉNERGIE POTENTIELLE ET PRÉDICTION DU MÉCANISME RÉACTIONNEL

Nous avons reporté dans le Tableau 10 les énergies des quatre diastéréoisomères P₁, P₂, P₃ et P₄, et des réactifs (dichloroacétate d'isopropyle et isobutyraldéhyde), les énergies (E*) des états de transition TS₁, TS₂, TS₃ et TS₄ ainsi que l'énergie d'activation (E_a) et d'inversion (E_{inv}) correspondant à la formation de chaque diastéréoisomère.

Tableau 10. Les énergies des états de transition (E*), d'activation (E_a) et d'inversion (E_{inv}) correspondant à la formation des quatre diastéréoisomères calculées par la méthode DFT B3LYP/6-311G (d, p)

	E _{produits} (Hartree)	E _{réactifs} (Hartree)	E* (Hartree)	E _a (Kcal/mol)	E _{inv} (Kcal/mol)
TS ₁ (chemin S, S)	-2098,274272	-2098,238966	-2095,94	1442,623	1464,778
TS ₂ (chemin R, R)	-2098,274273		-2095,74	1568,125	1590,280
TS ₃ (chemin R, S)	-2098,274592		-2097,49	469,983	492,334
TS ₄ (chemin S, R)	-2098,274590		-2097,35	557,835	364,074

Le profil énergétique correspondant à la condensation du dichloroacétate d'isopropyle avec l'isobutyraldéhyde est schématisé dans la figure 3.

Energie moléculaire en Hartree

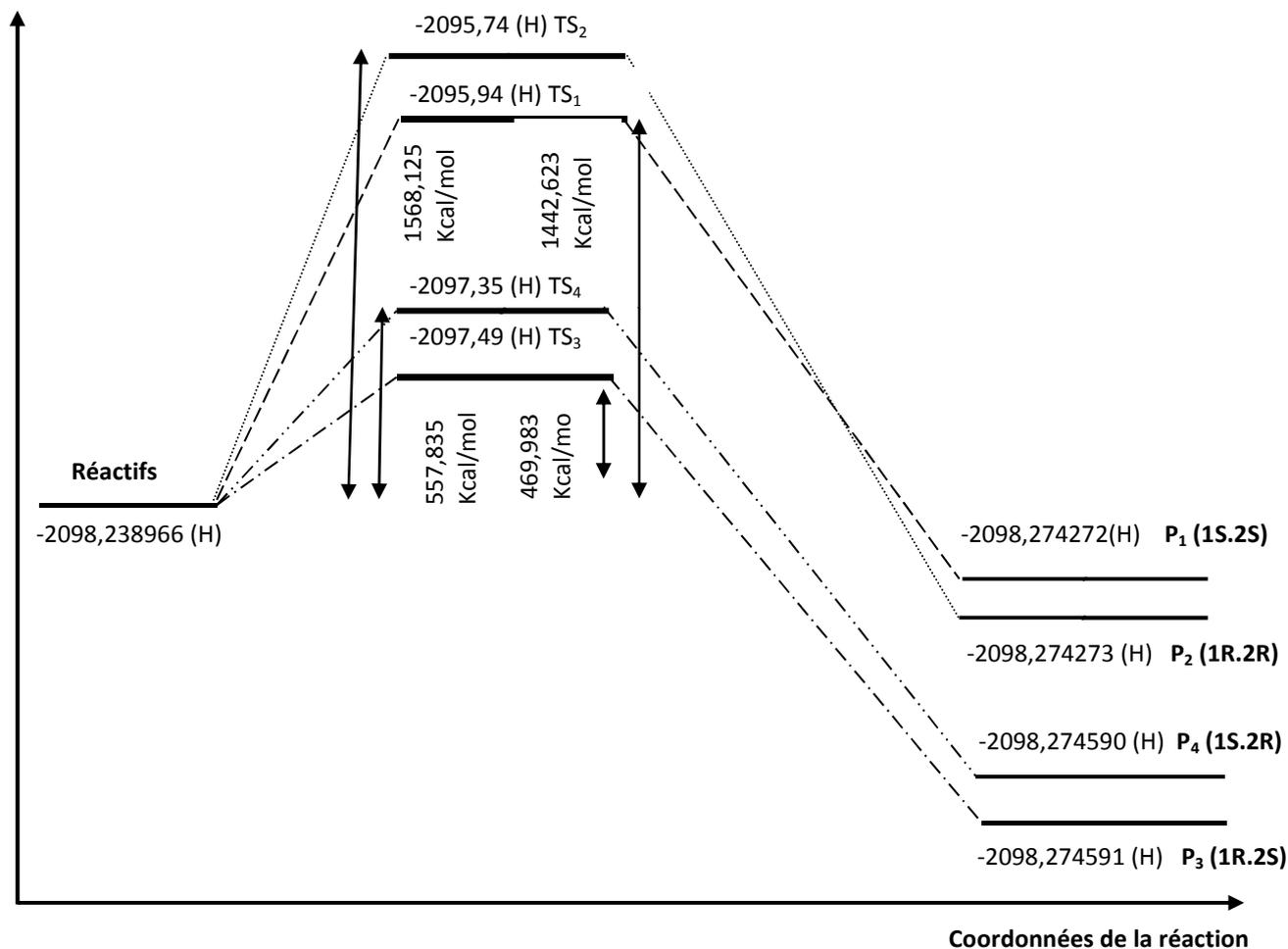


Fig. 3. Profil énergétique en Hartree pour la réaction entre le dichloroacétate d'isopropyle et l'isobutyraldéhyde

Les énergies d'activation calculées théoriquement permettent de prédire les proportions des quatre produits formés en se basant sur la théorie de l'état de transition qui a été développée par Eyring [26] et la loi d'Arrhenius [27].

Nous avons reporté dans le Tableau 11 les énergies d'activation correspondant à la formation de chaque produit ainsi que leurs proportions.

Tableau 11. Proportion théorique associée à chaque diastéréoisomère

TS ₁ (chemin S, S)		TS ₂ (chemin R, R)		TS ₃ (chemin R, S)		TS ₄ (chemin S, R)	
E _a (Kcal/mol)	%	E _a (Kcal/mol)	%	E _a (Kcal/mol)	%	E _a (Kcal/mol)	%
1442,623	9,8	1568,125	7,9	469,983	56	557,835	35

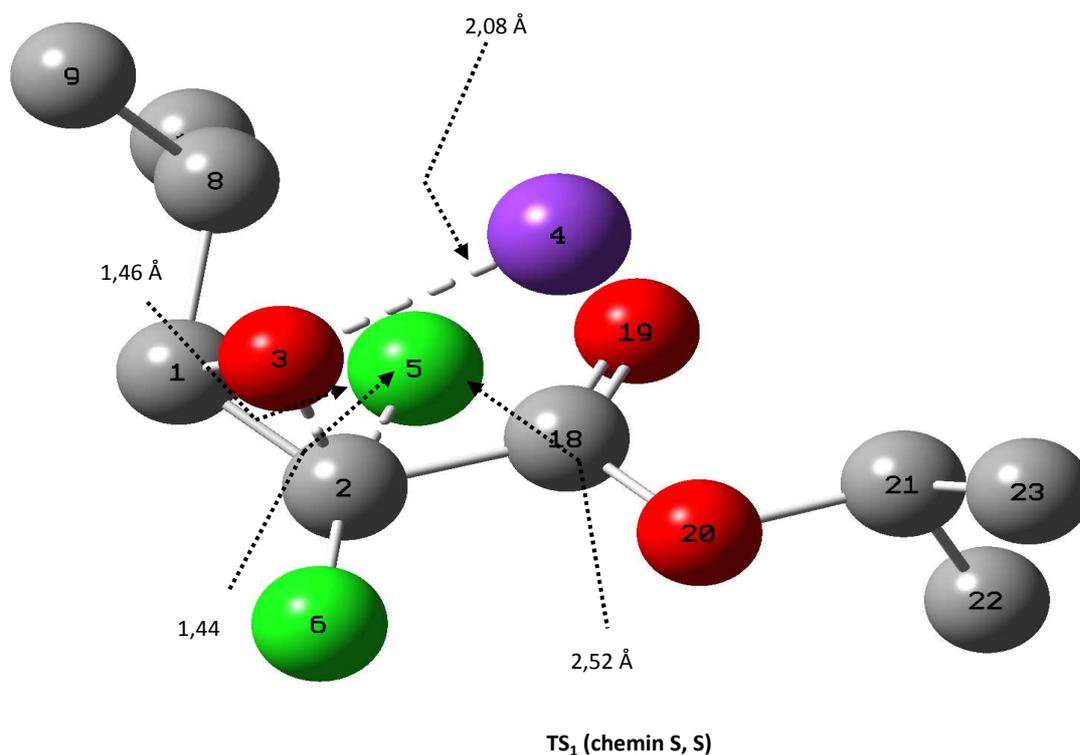
Les proportions indiquées dans le Tableau 11 montrent que la condensation du dichloroacétate d'isopropyle avec l'isobutyraldéhyde est diastéréosélective et que les deux diastéréoisomères (1R, 2S) et (1S, 2R) du forme trans sont majoritaires par rapport à ceux du forme cis, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux [1].

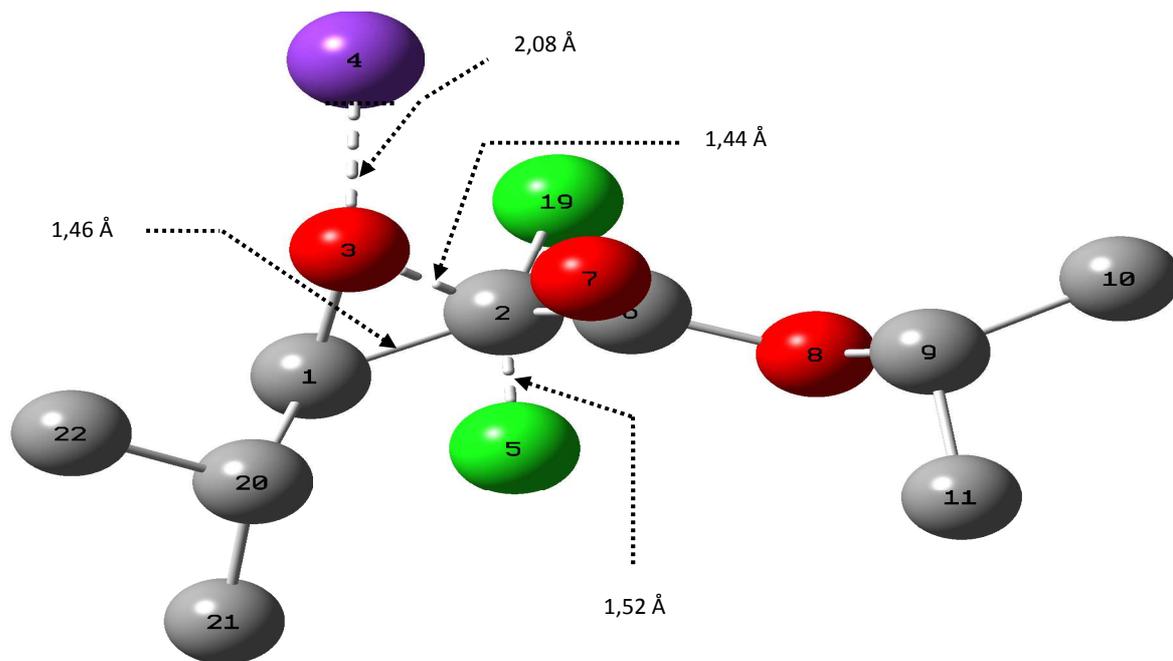
L'analyse de la surface d'énergie potentielle (SEP) montre que :

- Le TS₁ (chemin S, S) est situé à 125,502 Kcal/mol au-dessous de TS₂ (chemin R, R).
- Le TS₃ (chemin R, S) est situé à 87,852 Kcal/mol au-dessous de TS₄ (chemin S, R).

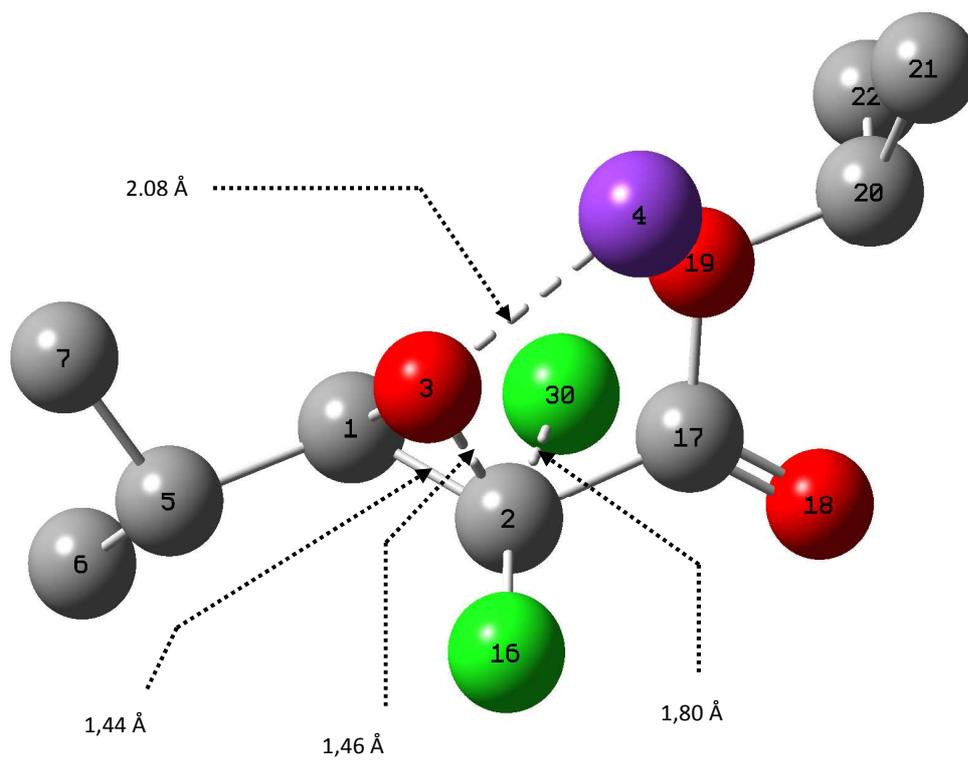
- Les énergies d'activation associées qui correspondent à la formation des deux diastéréoisomères P_3 (1R,2S) et P_4 (1S, 2R) sont légèrement supérieures à celles associées à la formation des deux diastéréoisomères P_1 (1R,2S) et P_2 (1S, 2R).
- Les structures des états de transition associées aux chemins réactionnels (S, S) et (R, R) sont plus stables que celles associées aux chemins réactionnels (R, S) et (S, R).

Les quatre structures d'état de transition optimisées par DFT B3LYP/6-311G (d, p) qui sont impliquées dans la réaction de condensation entre le dichloroacétate d'isopropyle et l'isobutyraldéhyde sont représentées dans la Figure 4.





TS₂ (chemin R, R)



TS₃ (chemin R, S)

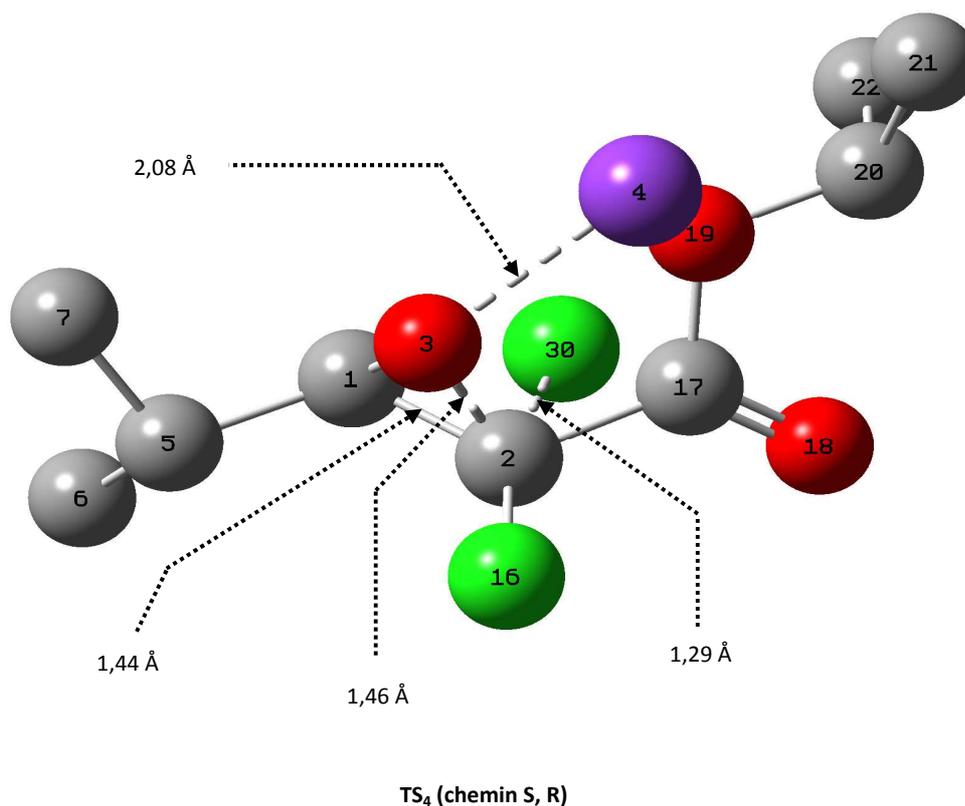


Fig. 4. Structures des états de transition obtenues par DFT B3LYP/6-311G (d, p) impliquées dans la réaction entre le dichloroacétate d'isopropyle et d'isobutyraldéhyde

Les longueurs des liaisons formées C₁-C₂ (1,46 Å) et C₂-O₃ (1,46 Å) ainsi que la longueur de liaison ionique O₃-K₄ (2,08 Å) sont égales pour les quatre structures d'états de transition. Cependant, la longueur de liaison C-Cl qui subit une rupture n'a pas la même valeur dans les quatre structures transitoires: d (C₂-Cl₅)=2,52 Å pour TS₁, d (C₂-Cl₅)=1,52 Å pour TS₂, d (C₂-Cl₃₀)=1,80 Å pour TS₃ et d (C₂-Cl₃₀)=1,29 Å pour TS₄.

4 CONCLUSION

Le calcul théorique par la méthode DFT B3LYP/6-311G (d, p) de la densité électronique de certains atomes des réactifs, le caractère électrophile et nucléophile, les indices d'électrophilie et nucléophilie locale, les indices de Fukui, les mollesses locales condensées, certains grandeurs thermodynamiques de la réaction d'isobutyraldéhyde et du dichloroacétate d'isopropyle, la localisation des états de transition, les populations électroniques atomiques et les indices de réactivité calculée par le moyen de population naturelle (NPA), électrostatiques MK et CHelpG, et l'analyse de la surface d'énergie potentielle nous ont permis de conclure que:

- L'interaction la plus favorisée a lieu entre l'atome C₃ du dichloroacétate d'isopropyle et l'atome C₁ d'isobutyraldéhyde.
- Une liaison ionique se forme entre l'atome O₍₂₎ d'isobutaldéhyde et l'atome K₍₄₎ du dichloroacétate d'isopropyle.
- Au cours de la réaction entre l'isobutyraldéhyde et le dichloroacétate d'isopropyle, il y a formation de quatre diastéréoisomères notés ici P₁ (1S, 2S), P₂ (1R, 2R), P₃ (1R, 2S) et P₄ (1S, 2R), dont les produits de forme trans sont plus stables que ceux de forme cis.
- Les valeurs d'énergies totales et relatives de la réaction sont négatives, ce qui implique que la réaction est exothermique.
- Le mécanisme réactionnel pourrait être contrôlé par transfert de charge.

REFERENCES

- [1] V. F. Martynov and M. I. Titov, "Utilization of methyl dichloroacetate in the Darzens reaction," *Zhurnal Obshchei Khimii*, vol. 32, pp 319-320, 1962.
- [2] J. Villieras, P. Coutrot and J. C. Combret, "*Comptes Rendus Hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, vol. 270, pp. 1250-1252, 1970.
- [3] P. Coutrot, J. C. Combret and J. Villieras, "Préparation des esters glycidiques α -bromés et des époxycétones α -chlorés," *Tetrahedron Letters*, vol. 19, pp. 1553-1556, 1971.
- [4] P. Coutrot and C. Legris, "A convenient synthesis of α -keto-esters and unsymmetrical 1,2-diketones from carbonyl compounds" *Synthesis*, pp. 118-120, 1975.
- [5] P. Coutrot and A. El Gadi, "Alkyl dichloroacetates: A novel Application in the preparation of highly functionalized aziridines from imines," *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 280, pp. C11- C13, 1985
- [6] P. Coutrot, C. Grison and M. Tabyaoui, "A New Synthesis of 3-Deoxy-D-Manno-2-Octulosonic Acid (WDO)," *Tetrahedron Letters*, vol. 34, no. 32, pp. 5089-5092, 1993.
- [7] P. Coutrot, S. Dumarçay, C. Finance, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui and C. Grison, "Investigation of new potent KDO-8-phosphate inhibitors," *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, vol. 9, no. 7, pp. 949-954, 1999.
- [8] A. D. Becke, "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories," *Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 1372-1377, 1993.
- [9] E. V. R. de Castro and F. E. Jorge, "Accurate universal Gaussian basis set for all atoms of the periodic table," *Journal of Chemical Physics*, vol. 108, pp. 5225-5229, 1998.
- [10] R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, Oxford, 1989.
- [11] Gaussian 09, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [12] R. G. Parr and R. G. Pearson, "Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 105, pp. 7512-7516, 1983.
- [13] A. T. Maynard, M. Huang, W. G. Rice and D. G. Covell, "Reactivity of the HIV-1 nucleocapsid protein p7 zinc finger domains from the perspective of density-functional theory," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 95, pp. 11578-11583, 1998.
- [14] L. R. Domingo, E. Chamorro and P. Pérez, "Understanding the reactivity of captodative ethylenes in polar cycloaddition reactions. A theoretical study," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 73, pp. 4615-4624, 2008.
- [15] L. R. Domingo and P. Pérez, "The nucleophilicity N index in organic chemistry," *Organic and Biomolecular Chemistry*, vol. 9, pp. 7168-7175, 2011.
- [16] R. G. Parr, L. von Szentpaly and S. Liu, "Electrophilicity Index," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, pp. 1922-1924, 1999.
- [17] L. R. Domingo and J. A. Sàez, "Understanding the mechanism of polar Diels-Alder reactions," *Organic and Biomolecular Chemistry*, vol.7, pp. 3576-1583, 2009.
- [18] L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Perez and R. Contreras, "Quantitative characterization of the local electrophilicity of organic molecules. Understanding the regioselectivity on Diels-Alder reactions," *Journal of Chemical Physics*, vol. 106, pp. 6871-6875, 2000.
- [19] P. Pérez, L. R. Domingo, M. Duque-Noreña, E. A. Chamorro, "Condensed-to-atom nucleophilicity index. An application to the director effects on the electrophilic aromatic substitutions," *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, vol. 895, pp. 86-91, 2009.
- [20] A. E. Reed, F. Weinhold, "Natural Atomic Orbitals and Natural Population Analysis," *Journal of Chemical Physics*, vol. 78, pp. 4066-4073, 1983.
- [21] A. E. Reed, R. B. Weinstock and F. Weinhold, "Natural Atomic Orbitals and Natural Population Analysis," *Journal of Chemical Physics*, vol. 83, pp. 735-746, 1985.
- [22] B. H. Besler, K. M. J. Merz and P. A. Kollman, "Atomic charges derived from semi empirical methods," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 11, pp. 431-439, 1990.

- [23] C. M. Breneman and K. B. Wiberg, "Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 11, pp. 361-373, 1990.
- [24] R. G. Parr and W. Yang, "Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 106, pp. 4049-4050, 1984.
- [25] R. G. Parr and W. Yang, "Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 106, pp. 4049-4050, 1984.
- [26] H. Eyring, "The Activated Complex in Chemical Reactions," *Journal of Chemical Physics*, vol. 3, pp. 107-115, 1935.
- [27] S. Arrhenius, "On the reaction rate of the inversion of non-refined sugar upon souring," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 4, pp. 226-248, 1889.