

N°d'ordre : 04/2008-M/CH

**République algérienne démocratique et populaire**  
**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**  
**Université des Sciences et de la Technologie Houari**  
**Boumediene**  
**FACULTE DE CHIMIE**



**MEMOIRE**

*Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER*

*EN : CHIMIE*

**Spécialité : Chimie Physique et Théorique**

Par

***M<sup>elle</sup> OUMGHAR Sadjia***

**Sujet :**

**CONTRIBUTION QUANTIQUE A L' ETUDE DES REACTIONS DE  
COPOLYMERISATION RADICALAIRE AVEC PRISE EN COMPTE  
DE L'EFFET PENULTIEME**

**Soutenu le 25/10/2008, devant le jury suivant :**

|                        |                                 |                     |
|------------------------|---------------------------------|---------------------|
| <b>Mr H. MEGHEZZI</b>  | Professeur à l'USTHB            | Président.          |
| <b>Mme S. DJENNANE</b> | Maître de conférences à l'USTHB | Directeur de thèse. |
| <b>Mme G. TABAK</b>    | Maître de conférences à l'USTHB | Examineur.          |
| <b>Mme Y. AKACEM</b>   | Maître de conférences à l'USTHB | Examineur.          |
| <b>Mr Y. MOUSSAOUI</b> | Maître de conférences à l'USTHB | Examineur.          |

*Ce travail est dédié*

*A la mémoire de Monsieur le Professeur Farouk AMRANI, dont il fut l'initiateur,*

*A ma mère,*

*A mon père,*

*A mon frère jumeau Hamid,*

*A tous mes frères et sœurs.*

### ***Avant propos***

*Le présent travail a été réalisé au laboratoire de thermodynamique et modélisation moléculaire de la faculté de chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENNE sous la direction de Madame DJENNANE SEMA, maître de conférences à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene. Je tiens à remercier Madame DJENNANE SEMA pour les nombreux conseils, pour les enseignements et encouragements qu'elle m'a sans cesse prodigués. Je lui exprime ma reconnaissance pour sa disponibilité permanente au cours de la réalisation de ce travail.*

*Je voudrais remercier M<sup>r</sup> Hacène MEGHEZZI professeur à l'U.S.T.HB pour le grand honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie sincèrement Madame Ghezala TABAK, maître de conférences à l'U.S.T.H.B, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse afin de juger ce travail.*

*M<sup>me</sup> Yamina AKACEM, maître de conférences à l'U.S.T.H.B, fait partie du jury de cette thèse. Je voudrais lui exprimer mes sincères remerciements.*

*Mes vifs remerciements vont également à M<sup>r</sup> Yahia MOUSSAOUI, maître de conférences à l'U.S.T.H.B qui a bien voulu apporter sa contribution à l'examen de ce travail.*

*Pour leur amitié et leur soutien moral, mes remerciements vont aux membres du groupe de chimie théorique du laboratoire, Mr Hacène MEGHEZZI, M<sup>r</sup> Madjid NAIT-ACHOUR, M<sup>lle</sup> Dalila HAMMOUTENE, Melle Fatima IBERSIENE, M<sup>r</sup> Redha BELMECHRI, Mr Abdelkader LADJARAFAI, M<sup>me</sup> Nabila GUECHTOULI, M<sup>me</sup> Nadia DJEBRA, M<sup>me</sup> Nabila ACHOU, M<sup>r</sup> Mohamed Ali BENMENSOUR, M<sup>r</sup> Mansour AZAYEZ, M<sup>lle</sup> Karima ZAIOUA, M<sup>me</sup> Anissa AMAR, et M<sup>lle</sup> Rima BENALI.*

*Une partie des calculs a été réalisé au laboratoire des Sciences chimiques de l'Université de RENNES I, par Monsieur le Professeur Abdou Boucekkine et Monsieur Mohamed Ali Benmensour durant le stage effectué dans le cadre de l'accord programme n° 07 MDU 700. Je saisis cette occasion pour leur exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements.*

*Je ne peux oublier de remercier tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.*

*Ma reconnaissance va également à M<sup>r</sup> le doyen de la Faculté et au personnel de son administration pour les facilités accordées pour la réalisation de ce travail.*

*Merçi à mes amies, Karima Zaïoua, Yasmine Asses et Radia Khellouf pour leur aide et soutien permanents.*

*Merçi à mes parents, mes frères et sœurs, à tous les autres membres de ma famille pour leur présence constante auprès de moi, pour leur patience et leur compréhension.*

## Sommaire

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| INTRODUCTION GENERALE.....                                                                                   | 1  |
| Etat de la question.....                                                                                     | 2  |
| Bibliographie.....                                                                                           | 6  |
| <br>CHAPITRE I. APERCU SUR LES METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE                                               |    |
| I-Bases des méthodes de la chimie quantique                                                                  | 9  |
| I-1. L'équation de Schrödinger                                                                               | 9  |
| I-2. L'approximation de Born-Oppenheimer                                                                     | 10 |
| I-3. L'approximation orbitale                                                                                | 12 |
| I-4. Méthode Hartree-Fock                                                                                    | 13 |
| I-5. Equations de Roothaan et Hall                                                                           | 15 |
| I-6. Les bases d'orbitales                                                                                   | 17 |
| I-6-1. Les bases d'orbitales de Slater                                                                       | 17 |
| I-6-2. Les bases de gaussiennes                                                                              | 17 |
| I-6-3. Les orbitales de polarisation.....                                                                    | 18 |
| I-6-4. Les orbitales diffuses.....                                                                           | 19 |
| I-7. Limites Hartree Fock et énergie de corrélation.....                                                     | 19 |
| I-7-1. Méthodes de perturbation de Møller-Plesset MPn.....                                                   | 20 |
| I-7-2. Les méthodes d'Interaction de Configuration (IC).....                                                 | 22 |
| I-7.3. Méthode couplé cluster (CC) .....                                                                     | 23 |
| I-8. Les méthodes semi empiriques.....                                                                       | 24 |
| I-9. L'approximation NDDO.....                                                                               | 25 |
| I-9-1. Les paramétrisations MNDO et AM1.....                                                                 | 26 |
| I-9-2. Paramétrisation PM3 (Parametric Model 3) .....                                                        | 29 |
| I-10. Méthodes basées sur la densité électronique. Théories de la<br>fonctionnelle de la densité (DFT) ..... | 30 |

|                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I-10-1. Historique.....                                                                            | 31 |
| I-10-2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....                                                        | 31 |
| I-10-2-a. Premier théorème .....                                                                   | 32 |
| I-10-2.b Deuxième théorème.....                                                                    | 33 |
| I-10-3. La méthode de Kohn-Sham.....                                                               | 35 |
| I-10-4. Les principales méthodes de la DFT.....                                                    | 37 |
| I-10-4-1. L'approximation de la densité locale.....                                                | 37 |
| I-10-4-2. L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized<br>Gradient Approximation) ..... | 38 |
| I-11.                                                                                              |    |
| Bibliographie.....                                                                                 | 41 |

## CHAPITRE II

### ETUDE THEORIQUE PM3/UHF et DFT DE LA COPOLYMERISATION RADICALAIRE DE COMPOSES ETHYLENIQUES MONOSUBSTITUES AVEC PRISE EN COMPTE DE L'EFFET PENULTIEME

|                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II-1. Cinétique de propagation et modèle de copolymérisation...                                                                                                                                            | 46 |
| II-1-1. Modèle terminal.....                                                                                                                                                                               | 47 |
| II-1-2. Modèle pénultième.....                                                                                                                                                                             | 48 |
| II-2. Réactions étudiées et modèles théoriques de copolymérisation<br>radicalaire.....                                                                                                                     | 52 |
| II-2-1. Etape d'initiation.....                                                                                                                                                                            | 53 |
| II-2-2. Etapes de propagation de la copolymérisation radicalaire de deux<br>monomères Ma et Mb .....                                                                                                       | 54 |
| II-2-2-1. 1° réaction de propagation.....                                                                                                                                                                  | 54 |
| II-2-2-2. 2° réaction de propagation.....                                                                                                                                                                  | 55 |
| II-3. Etude PM3/UHF et DFT de la copolymérisation radicalaire<br>des monomères CH <sub>2</sub> =CHX (X : H, CH <sub>3</sub> , CN, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Cl, F, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , |    |

|                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| NH <sub>2</sub> , OH) .....                                                                                                                                    | 56 |
| II-3-1. Etude de l'étape d'initiation de la copolymérisation radicalaire.                                                                                      | 56 |
| II-3-2. Etude de la réaction de propagation de la copolymérisation radicalaire des monomères (modèle terminal) .....                                           | 58 |
| II-3-3. Etude PM3/UHF et DFT de la copolymérisation radicalaire du couple de monomères acrylonitrile – styrène avec prise en compte de l'effet pénultième..... | 62 |
| II-3-3-1. Résultats PM3/UHF et B3LYP/6-31G* et discussion...                                                                                                   | 65 |
| II-4. Bibliographie .....                                                                                                                                      | 75 |

### CHAPITRE III

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ETUDE PM3/UHF ET B3LYP/6-31G* DE LA COPOLYMERISATION RADICALAIRE DE MONOMERES VINyliques CH <sub>2</sub> =CHX (X= CN, Cl, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) ET DE MONOMERES METHACRYLATES D'ALKYLE CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> ) CO <sub>2</sub> R (R= CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) |    |
| III-1. Introduction.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 80 |
| III-2. Résultats et discussion .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 81 |
| III-2-1. Etape d'initiation.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 83 |
| III-2-2. Etude PM3/UHF de la 1 <sup>o</sup> réaction de propagation de la copolymérisation radicalaire de monomères méthacrylates d'alkyle et de monomères vinyliques (modèle terminal).....                                                                                                                                                                                    | 83 |
| III-2-3. Etude PM3/UHF et DFT de la copolymérisation radicalaire du couple de monomères Styrène-Méthacrylate de méthyle avec prise en compte de l'effet pénultième .....                                                                                                                                                                                                        | 85 |
| III-2-3-1. Etude B3LYP/6-31G* et PM3/UHF.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 88 |
| III-3. Bibliographie .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 92 |
| CONCLUSION GENERALE .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 93 |

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Etat de la question

La copolymérisation radicalaire est un processus complexe qui met en jeu un grand nombre de réactions : celles relatives aux étapes d'initiation, de propagation et de terminaison des chaînes polymériques et celles correspondant au processus de transfert de ces chaînes.

Les premières mesures des constantes de vitesse de propagation en copolymérisation radicalaire, de la composition et de la séquence de distribution du copolymère résultant, sont basées sur le modèle cinétique du à Mayo et al.<sup>1</sup> et Alfrey et al.<sup>2</sup> qui suggèrent que la réaction de propagation est gouvernée seulement par la nature du monomère et l'unité terminale du radical polymérique. Ce modèle qui est dit *terminal*<sup>3</sup>; a permis d'établir l'équation de composition d'un copolymère. Pendant longtemps, ce modèle a été accepté comme base de la cinétique de copolymérisation puisqu'il a permis de décrire la majorité des systèmes simples de copolymérisation. Cependant ce modèle apparaît être en défaut pour bon nombre de systèmes.

L'écart à ce modèle est attribué à l'époque aux propriétés particulières des monomères ou aux réactions secondaires ayant lieu dans le mélange. En 1985 Fukuda<sup>4</sup> et al. utilisant les rapports de réactivité du modèle terminal ( $r_a$  et  $r_b$  des monomères a et b vis à vis d'un même radical) pour prédire la constante de vitesse de propagation pour le système styrène - méthyle méthacrylate et pour le couple méthyle acrylate – para chlorostyrène, trouvent des valeurs différentes de celles qui sont mesurées. D'autres études ont permis également de montrer la non validité du modèle terminal pour décrire simultanément la composition et la vitesse de propagation de la copolymérisation radicalaire.

Pour expliquer les observations expérimentales, Fukuda et al. ont alors développé un modèle alternatif comme base de la cinétique de copolymérisation appelé modèle *pénultième*<sup>4</sup>; dans lequel l'unité précédant l'unité terminale du radical en croissance est prise en considération. Dans ce modèle il est supposé que la réactivité du radical polymérique est déterminée à la fois par l'avant dernière unité et l'unité terminale.

Dans le modèle *pénultième implicite*; seule l'unité terminale affecte la sélectivité du radical polymérique (les rapports de réactivité  $r_a$  et  $r_b$  des monomères a et b vis à vis d'un même radical étant supposés identiques à ceux relatifs au modèle terminal, seules les deux rapports de réactivité radicalaire  $s_a$  et  $s_b$  des deux radicaux en croissance différents vis-à-vis d'un même monomère déterminent la réactivité). Alors que, dans le modèle *pénultième explicite*; les deux unités terminale et pénultième peuvent affecter la réactivité et la sélectivité du radical polymérique (quatre rapports de réactivité des monomères  $r_a$ ,  $r_b$ ,  $r'_a$ ,  $r'_b$  et deux rapports de réactivité radicalaire  $s_a$ ,  $s_b$  différents sont ainsi définis). Le modèle de l'unité pénultième implicite suppose que la stabilité des radicaux en croissance est influencée par l'unité pénultième; Ainsi la vitesse de propagation est déterminée par la réactivité du radical polymérique composé de l'unité terminale et de l'unité pénultième.

L'étude des réactions de copolymérisation constitue un sérieux challenge pour les méthodes de la chimie quantique. Très peu de calculs ayant été entrepris pour traiter des systèmes réactionnels comportant des chaînes polymériques à cause du temps calcul nécessaire pour cela, il nous a semblé intéressant d'appliquer des méthodes semi empiriques (PM3) ou des méthodes basées sur la densité électronique (DFT) relativement peu coûteuses en temps calcul pour le traitement de ce type de composés.

Le but de ce travail est d'examiner la validité des deux modèles terminal et pénultième pour étudier la copolymérisation radicalaire de deux monomères.

Les grandeurs calculées pour cela sont les énergies d'activation ( $\Delta E^*$ ) et enthalpies de réaction ( $\Delta H_r^\circ$ ) relatives aux différentes étapes d'initiation, et de propagation de la copolymérisation radicalaire des différents couples de monomères.

Au cours d'un travail préliminaire nous avons appliqué la méthode PM3 dans sa version sans contrainte de spin (UHF) à l'étude de la copolymérisation radicalaire de différents couples de monomères vinyliques de formule générale  $H_2C=CHX$  ( $X = H, CH_3, OH, NH_2, CN, CO_2CH_3, \Phi, Cl, F$ ). Pour chaque paire de monomères considérés, nous avons envisagé tous les cas possibles de réaction d'addition sur le monomère, du radical obtenu au cours de l'étape d'initiation et ce, en considérant les deux modèles terminal et pénultième<sup>5</sup>. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la copolymérisation radicalaire de l'acrylonitrile et du styrène, pour lesquels un effet pénultième sur la cinétique de la réaction de propagation a été observé expérimentalement<sup>6</sup>.

Nous avons procédé à l'étude PM3/UHF des quatorze réactions d'addition radicalaire s'établissant au cours de cette copolymérisation en tenant compte de l'hypothèse admise par les expérimentateurs qui considère que la réactivité du radical qui se propage est indépendante de sa taille cela, nous a permis d'ignorer les réactions de propagation au-delà de la troisième réaction d'addition radicalaire, donc de négliger l'effet des substituants éloignés. Ainsi, le chemin réactionnel a été suivi de la réaction d'initiation jusqu'à la deuxième étape de propagation.

Les courbes d'énergie en fonction de la coordonnée de réaction ont été tracées pour chacune des réactions de formation du radical en croissance. Dans chaque cas un calcul de fréquences a été réalisé pour l'identification et la vérification des états stationnaires (états d'équilibre et de transition) et la structure des états finaux et de transition a également été déterminée.

La stabilité relative des radicaux polymériques, la réactivité relative des deux monomères vis à vis d'un même radical et la réactivité de différents radicaux vis à vis d'un même monomère sont examinées et une tentative d'analyse de l'origine de l'effet pénultième au cours de la copolymérisation styrène-acrylonitrile est faite.

Afin de tester la méthode de calcul semi-empirique, des calculs DFT ont également été réalisés sur ces quatorze réactions mises en jeu de l'étape d'initiation à la deuxième réaction de propagation de la copolymérisation styrène-acrylonitrile. Les structures des états finaux et de transition ont été obtenues après optimisation au moyen de la fonctionnelle hybride de Becke, à trois paramètres de Lee, Yang et Parr (B3LYP) et la base 6-31G\*. Aucune contrainte de spin ou de symétrie n'a été imposée.

Les calculs ont été réalisés au moyen des chaînes de programmes Gaussian03 et Gaussian98 implantées sur des microordinateurs de type Pentium IV.

Ce mémoire est articulé de la manière suivante :

Dans le chapitre I, nous donnons un aperçu sur les méthodes de la chimie quantique.

Le chapitre II comporte :

1. la présentation des modèles cinétiques de copolymérisation et des réactions étudiées théoriquement
2. la discussion des résultats relatifs à :

- l'étude PM3/UHF et B3LYP/6-31G\* de la copolymérisation radicalaire du couple de monomères acrylonitrile–styrène avec prise en compte de l'effet pénultième.
- l'étude PM3/UHF et B3LYP/6-31G\* de la copolymérisation radicalaire de monomères vinyliques et de monomères méthacrylates d'alkyle.

Les principales conclusions et des perspectives sont consignées dans la conclusion générale.

## **Bibliographie**

1. F.R. Mayo , F.M. Lewis , J. Am. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
- 2- a. T. Alfrey, G. Golfinger, J. Chem. Phys., 12, 205, 1944.  
b. T. Alfrey, G. Golfinger, J. Chem. Phys., 12, 322, 1944.  
c. T. Alfrey, G. Golfinger, J. Chem .Phys, 14, 115, 1946.
3. G. Champetier, Chimie macromoléculaire, Tome I, Editions Hermann, 1970.
4. T.Fukuda , Y.D. Ma, H. Inagaki, Macromolecules, 18, 17, 1985.
- 5- a. S. Oumghar, S. Djennane, communication nationale aux 7 ème journées scientifiques et pédagogiques de la faculté de chimie 2006 USTHB (Alger, Avril 2006).  
b. S. Oumghar, S. Djennane, communication internationale au symposium internationale de la chimie théorique ISTC'06 USTHB (Alger, Juin 2006).  
c. S. Oumghar, S. Djennane, communication nationale aux 8 ème journées scientifiques et pédagogiques de la faculté de chimie 2007 USTHB (Alger, Avril 2007).  
d. S. Oumghar, S.Djennane, communication nationale aux huitième journées de chimie théorique (JCT8) USTHB (Alger, Octobre 2007).  
e. S. Oumghar, S.Djennane, communication internationale à la XI Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones (RCTF), Dinard, France (juin 2008).  
f. S. Oumghar, S. Djennane, communication internationale au symposium internationale de la chimie théorique ISTC'08 USTHB (Alger, Juin 2008).
6. M.L. Coote, T.P. Davis, School of chemical Engineering and industrial chemistry, thesis of University of New South Wales, Sydney, NSW 2052, Australia (1999).
7. Publication en préparation à soumettre dans une revue de chimie théorique.

# **CHAPITRE I**

## **APERCU SUR LES METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE**

## I. Bases des méthodes de la chimie quantique

### I-1. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger <sup>1</sup> indépendante du temps et non relativiste où la variation des masses en fonction de la vitesse est négligée de même que les couplages spin-spin et spin-orbite s'écrit:

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

où :

$\Psi$  est la fonction d'onde.

$E$  est l'énergie totale du système atomique .

$\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien associé au système atomique constitué de  $N$  électrons et  $M$  noyaux dont la forme est :

$$\hat{H} = -\hbar^2 \sum_{K=1}^M \frac{\Delta_K}{2M_K} - \hbar^2 \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^M \frac{Z_K e^2}{R_{iK}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K=1}^M \sum_{L>K}^M \frac{Z_K Z_L e^2}{R_{KL}} \quad (\text{I-2})$$

le premier terme décrit l'énergie cinétique des  $M$  noyaux.

le deuxième terme décrit l'énergie cinétique des  $N$  électrons.

le troisième terme décrit l'attraction coulombienne noyau-électron.

le quatrième terme est celui de répulsion coulombienne électron- électron.

le cinquième terme est la répulsion coulombienne noyau-noyau.

L'hamiltonien peut s'écrire de la façon suivante :

$$\hat{H}_T = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{I-3})$$

$$\text{avec} \quad \hat{T} = -\hbar^2 \sum_{K=1}^M \frac{\Delta_K}{2M_K} - \hbar^2 \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i \quad (\text{I-4})$$

$$\hat{V} = - \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^M \frac{Z_K e^2}{R_{iK}} + \sum_{i=2}^N \sum_{j<i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K=2}^M \sum_{L<K}^M \frac{Z_K Z_L e^2}{R_{KL}} \quad (\text{I-5})$$

ou encore

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{V}_{e-\text{noy}} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\text{noy}-\text{noy}} \quad (\text{I-6})$$

$$\Delta_i = \frac{\delta^2}{\delta x_i^2} + \frac{\delta^2}{\delta y_i^2} + \frac{\delta^2}{\delta z_i^2} \quad \text{est l'opérateur laplacien.}$$

$R_{KL}$  et  $r_{ij}$  représentent les distances respectivement entre les noyaux (K,L) et entre les électrons (i,j).

$Z_K$  et  $Z_L$ : les charges nucléaires des atomes K et L.

La résolution de cette équation ne peut se faire que moyennant des approximations : l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approximation orbitalaire et l'approximation C.L.A.O (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques, LCAO en anglais).

Nous allons décrire brièvement le principe des deux premières. La troisième sera présentée ensuite avec la méthode Hartree-Fock.

## I-2. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer<sup>2</sup>, est basée sur le fait que les noyaux ont des masses très grandes par rapport à celles des électrons et sont donc supposés fixes, les électrons se déplaçant alors dans un champ moyen créé par ces noyaux immobiles. Dans le cadre de cette approximation, l'énergie cinétique des noyaux est donc supposée nulle (1<sup>er</sup> terme de l'équation I-2 égale à zéro) et l'énergie de répulsion internucléaire constante (5<sup>eme</sup> terme de l'équation I-2 égal à C).

L'équation (I-3) s'exprime alors :

$$\hat{H}_T = \hat{H}_e + C \quad (\text{I-7})$$

avec  $\hat{H}_e$  l'hamiltonien électronique qui s'écrit en u.a.

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{R_{iK}} + \sum_{i=2}^N \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I-8})$$

Si on introduit l'hamiltonien du cœur  $h_i^c$  qui décrit l'électron i seul dans le champ de tous les noyaux supposés fixes

$$h^c(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_k^M \frac{Z_k}{R_{ik}} \quad (\text{I-9})$$

$$\hat{H}_e(1,2,3,...n) = \sum_{i=1}^n \left[ h^c(i) + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] \quad (\text{I-10})$$

L'autre conséquence de l'approximation de Born-oppenheimer est d'approcher la fonction d'onde totale par un produit de deux fonctions, l'une qui décrit le mouvement des électrons dans le champ de noyaux fixes, l'autre celui des noyaux selon :

$$\Psi(r, R) = \Psi_n(R) \Psi_e(r, R) \quad (\text{I-11})$$

avec :

$r$  : ensemble de coordonnées des électrons.

$R$  : ensemble de coordonnées des noyaux.

L'équation de Schrödinger à  $N$  électrons et à  $M$  noyaux peut ainsi être séparée en deux équations, l'une électronique et l'autre nucléaire.

L'équation de Schrödinger électronique est :

$$H_e \Psi_e(r, R) = E_e(R) \Psi_e(r, R) \quad (\text{I-12})$$

$\Psi_e$  est la fonction d'onde électronique. Elle dépend explicitement des coordonnées électroniques et paramétriquement des coordonnées nucléaires. La fonction d'onde électronique sera alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra de paramètres liés aux coordonnées nucléaires.  $R$  n'étant plus une variable mais un paramètre fixe pour une géométrie donnée.  $E_e$  représente l'énergie électronique pour une configuration  $R$  des noyaux.

L'énergie totale  $E(R)$  du système est :

$$E(R) = E_e(R) + E_{\text{noy-noy}} \quad (\text{I-13})$$

où  $E_{\text{noy-noy}}$  est l'énergie de répulsion internucléaire

La résolution de l'équation (I-12) pour toutes les configurations possibles du système aboutit à l'hyper surface d'énergie potentielle  $E(R)$ , qui est l'ensemble des points  $E(R)$  obtenus pour différentes valeurs de  $R$  c'est à dire pour les différentes géométries.

L'équation de Schrödinger (I-12) ne peut être résolue rigoureusement, de manière analytique à cause du terme de répulsion entre les électrons  $V_{ee}$  dans l'expression de l'Hamiltonien  $H_e$  qui ne permet pas la séparation des

variables. Pour cela il est nécessaire de faire d'autres approximations. Elles consistent à simplifier soit l'hamiltonien ( hamiltonien effectif ) soit la fonction d'onde du système (approximation du modèle à particules indépendantes).

### I-3. l'approximation orbitalaire

L'approximation orbitalaire est à la base de la théorie de Hartree Fock <sup>3</sup> qui fait appel au modèle à particules indépendantes et qui consiste à associer à chaque électron de la molécule une fonction d'onde (spin-orbitale)  $\Phi(i)$  produit de la fonction d'espace  $\phi(i)$  ne dépendant que des coordonnées de l'électron  $i$  et d'une fonction de spin  $\sigma$  ( $\alpha$  ou  $\beta$ ). L'ensemble de ces spin-orbitales sont utilisées pour construire la fonction d'onde totale polyélectronique qui doit prendre en compte l'indiscernabilité des électrons et respecter le principe d'exclusion de Pauli<sup>4</sup>. Pour cela, la fonction d'onde polyélectronique doit être écrite sous la forme d'un déterminant dit de Slater <sup>5</sup> qui change de signe lors de la permutation de deux spin-orbitales ou qui s'annule lorsque deux électrons occupent la même orbitale.

$$\Psi(1,2,\dots,k,\dots,N) = - \Psi(1,k,\dots,2,\dots,N) \quad (\text{I-14})$$

Pour un système à  $N$  électrons le déterminant sera de dimension  $2N \times N$  et s'écrit:

$$\Psi_{\text{Slater}} = (N!)^{-1/2} \quad (\text{I-15}) \quad \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \Phi_1(1) & \dots & \Phi_{2N}(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_1(2) & \dots & \Phi_{2N}(2) \\ . & . & & . & & . \\ \Phi_1(i) & \Phi_2(i) & \dots & \Phi_1(i) & \dots & \Phi_{2N}(i) \\ . & . & & . & & . \\ \Phi_1(N) & \Phi_2(N) & \dots & \Phi_1(N) & \dots & \Phi_{2N}(N) \end{vmatrix}$$

Avec :  $(N!)^{-1/2}$  : le facteur de normalisation.

La fonction d'onde monoélectronique  $\Phi(r_i, s_i)$  relative à l'électron  $i$  est donc composée d'une partie spatiale  $\phi(r_i)$  et d'une fonction de spin  $\sigma(s_i)$  ( $\alpha$  si  $s_i = 1/2$  et  $\beta$  si  $s_i = -1/2$ ) ne dépendant respectivement que des coordonnées d'espace et de spin de l'électron  $i$ .

Nous devons signaler qu'il n'existe pas dans l'hamiltonien électronique de terme décrivant le spin de l'électron; par conséquent l'opérateur  $H_e$  n'agira sur les fonctions de spin.

#### I-4. Méthode Hartree- Fock

La méthode de Hartree-Fock (HF) est donc l'application du principe variationnel <sup>6</sup> pour la minimisation de l'énergie avec utilisation de fonctions d'onde pour construire le déterminant de Slater. Les équations HF peuvent donc être considérées comme étant des équations décrivant un électron se déplaçant dans un potentiel moyen créé par les noyaux et les autres électrons restant. Les valeurs propres seront les énergies mono-électroniques associées aux fonctions d'onde qui correspondent dans ce cas à des orbitales. Dans le cas d'un système où les  $N$  électrons occupent par paire les  $m$  OM de plus basse énergie (Formalisme RHF où  $N=2m$ )

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n}} \left| \Phi_1(1) \bar{\Phi}_1(1) \Phi_2(2) \bar{\Phi}_2(2) \dots \Phi_m(n) \bar{\Phi}_m(n) \right| \quad (\text{I-16})$$

avec

$$\Phi_1(i) = \phi_1(i) \alpha(i) \quad (\text{I-17})$$

$$\bar{\Phi}_1(i) = \phi_1(i) \beta(i) \quad (\text{I-18})$$

$\alpha(i)$  et  $\beta(i)$  étant la fonction de spin associée à l'électron  $(i)$ .

$\phi_1(i)$  étant la fonction d'espace.

l'énergie approchée est calculée selon :

$$E_e = \langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle \quad (\text{I-19})$$

La fonction étant supposée normée.

La décomposition de l'intégrale aboutit à :

$$E = \sum_{k=1}^m \left[ 2h_{kk}^c + \sum_{l=1}^m (2J_{kl} - K_{kl}) \right] \quad (\text{I-20})$$

$$h_{kk}^c(i) = \langle \phi_k(i) | h^c \phi_k(i) \rangle \quad (\text{I-21})$$

$J_{kl}$  est l'intégrale coulombienne, qui représente la répulsion entre les distributions

$$\phi_k(i)\phi_k^*(i) \text{ et } \phi_l(j)\phi_l^*(j) \quad (\text{I-22})$$

$$J_{kl} = \left\langle \phi_k(i)\phi_k(i) \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_l(j)\phi_l(j) \right. \right\rangle \quad (\text{I-23})$$

$K_{kl}$  est l'intégrale d'échange qui représente la répulsion entre les distributions  $\phi_k(i)\phi_l^*(i)$  et  $\phi_k(j)\phi_l^*(j)$

les indices k et l sont relatifs aux OM ; i et j aux électrons.

les OM  $\Phi_k$  sont déterminées variationnellement en minimisant l'énergie totale par rapport à ces fonctions qui sont liées entre elles par la condition d'orthonormalité  $\langle \phi_k / \phi_l \rangle = \delta_{kl}$ .

La méthode de recherche d'extremum avec contrainte généralement utilisée est celle des multiplicateurs de Lagrange qui consiste à minimiser la fonction :

$$f(\phi_1, \dots, \phi_m) = E(\phi_1, \dots, \phi_m) + \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m \alpha_{kl} \langle \phi_k / \phi_l \rangle \quad (\text{I-24})$$

$\alpha_{kl}$  étant les multiplicateurs de Lagrange.

Ce qui conduit aux équations mono électroniques de Fock qui sont de la forme :

$$\hat{F}_k(i)\phi_k(i) = e_k \phi_k(i) \quad (\text{I-25})$$

$$\text{avec : } \hat{F}(i) = h^c(i) + \sum_l (2\hat{J}_l(i) - \hat{K}_l(i)) \quad (\text{I-26})$$

où  $\hat{J}_l$  est l'opérateur de coulomb tel que :

$$\hat{J}_l(j)\phi_k(j) = \phi_k(j) \int_{\tau_i} \phi_l^*(i)\phi_l(i) \frac{e^2}{r_{ij}} d\tau_i \quad (\text{I-27})$$

et  $\hat{K}_l$  l'opérateur d'échange :

$$\hat{K}_l(j)\phi_k(j) = \phi_l(j) \int_{\tau_i} \phi_k^*(i)\phi_k(i) \frac{e^2}{r_{ij}} d\tau_i \quad (\text{I-28})$$

$\hat{K}_l(j)$  échange l'électron  $j$  entre les OM  $\phi_k$  et  $\phi_l$

La résolution des équations de Fock en vue de la détermination des OM  $\phi_k$  ne peut s'effectuer que de façon itérative car  $\hat{F}$  dépend des  $\phi_k$  (processus SCF). Dans les méthodes dites de Hartree Fock on distingue deux types de formalisme

- le formalisme RHF (pour Restricted Hartree Fock) dans ce cas chaque fonction d'espace peut décrire deux électrons de spin opposé, et se dit ROHF (pour Restricted Open Hartree Fock) pour des systèmes à couches ouvertes.
- Le formalisme UHF (pour Unrestricted Hartree Fock) dans ce cas il n'y a pas de contrainte de spin ; chaque électron sera représenté par une fonction d'espace différente.

### I-5. Equations de Roothaan et Hall

La méthode proposée par Roothaan et Hall <sup>7</sup> en 1951 est basée sur l'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) de Mulliken .

Elle développe les orbitales moléculaires comme des combinaisons linéaires des orbitales atomiques qui constituent les fonctions de base choisies pour la description du système ; avec l'idée que ; plus le jeu de fonctions choisies est grand, plus les orbitales moléculaires se rapprocheront de celles qui seraient obtenues si les équations de HF étaient résolues rigoureusement.

$$\phi_k = \sum_{r=1}^n C_{rk} \varphi_r \quad (\text{I-29})$$

L'introduction de l'approximation LCAO dans les équations de Hartree-Fock (I-29) aboutit au système d'équations dit de Hartree-Fock-Roothaan (HFR).

$$\sum_{s=1}^n C_{sk} (F_{rs} - e_k S_{rs}) = 0 \quad (\text{I-30})$$

où  $S_{rs}$  et  $F_{rs}$  sont respectivement les éléments de la matrice des recouvrements et de la matrice de Fock, tels que :

$$S_{rs} = \langle \varphi_r | \varphi_s \rangle \quad (\text{I-31})$$

$$F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_{tu} P_{tu} \left[ (rs/tu) - \frac{1}{2} (ru/ts) \right] \quad (\text{I-32})$$

$h_{rs}^c$ ,  $P_{tu}$  et  $\langle rs/tu \rangle$  étant respectivement une intégrale monoélectronique de cœur, un élément de la matrice densité et une intégrale de répulsion biélectronique, donnés par les relations suivantes :

$$h_{rs} = \langle \varphi_r | h | \varphi_s \rangle \quad (\text{I-33})$$

$$P_{tu} = 2 \sum_l^{occ} C_{tl} C_{ul} \quad (\text{I-34})$$

$$(rs/tu) = \left\langle \varphi_r(1) \varphi_s(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_t(1) \varphi_u(2) \right\rangle \quad (\text{I-35})$$

Les  $n$  équations linéaires homogènes de Roothaan et Hall se mettent sous la forme matricielle :

$$FC = S C E \quad (\text{I-36})$$

$F$  étant la matrice de Fock,  $S$  de recouvrement,  $C$  la matrice carrée des coefficients et  $E$  un vecteur dont l'élément  $e_k$  est l'énergie associée à l'OM  $k$ . Après une transformation unitaire (multiplication à gauche par la matrice  $S^{-1}$ ) pour passer à un problème aux valeurs propres ; la résolution est faite

itérativement selon le processus SCF ( Self Consistent Field ) car l'opérateur de Fock dépend des coefficients à déterminer. En général le démarrage peut se faire en utilisant les vecteurs propres  $C_k^0$  de l'opérateur hamiltonien de cœur.

L'énergie totale du système électronique est donnée par :

$$E = \sum_{i=1}^{N/2} (h_{ii}^c + \varepsilon_i) \quad (I-37)$$

$$\varepsilon_i = \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii}^c + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (I-38)$$

## I-6 Les bases d'orbitales

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important, car il peut influencer la précision des résultats obtenus et le temps de calcul. On distingue deux types principaux d'orbitales

### I-6-1. Les bases d'orbitales de Slater<sup>8</sup> STO (Slater Type Orbital),

Ce sont les orbitales dites **STO** (Slater Type Orbital) et correspondent aux orbitales des atomes hydrogénoïdes. Leur forme générale est :

$$\Phi_t = N r^{n-1} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \exp(-\alpha r) \quad (I-39)$$

Où  $n$ ,  $l$ ,  $m$  sont les nombres quantiques ;  $N$  est une constante de normalisation et  $Y_{l,m}$  sont les harmoniques sphériques.

Les bases d'orbitales atomiques de type Slater possèdent un bon comportement à très courte et à très longue distance du noyau, cependant elles présentent l'inconvénient majeur de rendre difficile le calcul des intégrales biélectroniques multicentriques. Pour contourner la difficulté Boys proposa l'utilisation de fonctions gaussiennes.

### I-6-2. Les bases de gaussiennes GTO<sup>9</sup> ( Gaussian Type Orbital ),

Les fonctions gaussiennes ont la propriété de faciliter le calcul d'intégrales multicentres ; le produit de deux GTO situées sur deux centres différents conduisant à une gaussienne centrée entre les deux, les intégrales

à quatre centres deviennent des intégrales à deux centres qui seront plus faciles à calculer. Malgré leur mauvais comportement au voisinage des noyaux leur usage s'est généralisé car elles permettent de réduire le nombre d'intégrales biélectroniques à calculer. On utilise souvent des gaussiennes contractées (CGTO pour Contracted Gaussian

Type Orbital)<sup>10</sup> ou chaque fonction CGTO  $\Phi_t$  est une combinaison linéaire de gaussiennes dites primitives  $G_p$  :

$$\Phi_t = \sum_p C_{tp} G_p \quad (\text{I-40})$$

Où  $C_{tp}$  est le coefficient de contraction et

$$G_p = x^i y^j z^k \exp(-\alpha_p r^2) \quad (\text{I-41})$$

Si  $i = j = k = 0$ , la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale « s »

Si  $i + j + k = 1$ , la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale « p »

Si  $i + j + k = 2$ , la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale « d »

$\alpha_p$  est l'exposant de la gaussienne primitive  $G_p$ .

Selon le nombre de fonctions contractées qui interviennent dans la construction de la base, on peut obtenir différents types de bases:

- \* une base minimale ou simple Zêta (SZ), où chaque orbitale atomique est représentée par une seule fonction gaussienne contractée.
- \* une base de type N-Zêta (NZ), ( $N = D, T, Q$ ) où chaque orbitale atomique est représentée par deux, trois ou quatre gaussiennes contractées.
- \* une base de type split valence N-Zeta où l'orbitale interne est représentée par une seule fonction ; les orbitales de valence sont décrites par N fonctions gaussiennes contractées.

### I-6-3. Les orbitales de polarisation

Afin de tenir compte de l'environnement d'un atome dans la molécule, qui entraîne la déformation du nuage électronique dans cette dernière, l'introduction des fonctions de polarisations<sup>11</sup> est nécessaire. Ces fonctions correspondent à des orbitales atomiques dont le nombre

quantique 1 est supérieur à celui des fonctions de valence, qui sont ajoutées à la base d'OA. Elles sont donc de type p, d pour l'hydrogène et de type d, f et g pour les atomes de la deuxième et la troisième période. Ainsi l'addition des orbitales d à une base (6-31G) comportant des orbitales s et p conduit à la base 6-31G\* et l'addition à cette dernière de l'orbitale p de l'hydrogène conduit à 6-31G\*\*.

#### **I-6-4. Les orbitales diffuses**

L'étude d'ions négatifs ou la distribution des charges est largement étendue dans l'espace); nécessite l'enrichissement de la base par des fonctions diffuses <sup>12</sup>. Ces dernières sont des gaussiennes de même nombre quantique que les orbitales de valence mais avec de faibles exposants. (Dans les programmes, l'emploi des fonctions diffuses pour les atomes lourds est spécifié par + et ++ pour tous les atomes y compris l'atome d'hydrogène).

#### **I-7. Limite Hartree Fock et énergie de corrélation**

Quelle que soit la qualité de la base, on remarque que l'énergie tend vers une limite qui s'appelle limite H-F qui reste toujours supérieure à la valeur exacte de l'énergie du fait des approximations orbitales et de la corrélation électronique qui n'est pas prise en compte dans la méthode Hartree Fock. Le modèle Hartree-Fock ne traite pas la corrélation d'énergie des mouvements électroniques dans un système chimique. En effet, les électrons ont tendance à ajuster leurs positions de façon à être à chaque instant aussi éloignés les uns des autres, pour satisfaire au principe d'exclusion de Pauli (corrélation d'échange) d'une part et à cause des répulsions électrostatiques entre eux (corrélation coulombienne) d'autre part.

L'énergie Hartree-Fock est alors surestimée par rapport à l'énergie exacte. L'énergie de corrélation est définie comme la différence entre l'énergie exacte et l'énergie HF du système étudié.

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{HF}} - E_{\text{exacte}} \quad (\text{I-42})$$

Pour estimer l'énergie de corrélation, plusieurs méthodes ont été proposées: les méthodes de perturbations Møller-Plesset<sup>13</sup> (MP), les méthodes d'interaction de configuration<sup>14,15</sup> (IC) et la théorie Coupled-Cluster<sup>16</sup> (CC).

### I-7-1. Méthodes de perturbation de Møller-Plesset MPn

La théorie de perturbation Möller- Plesset est une procédure systématique pour la détermination de l'énergie de corrélation électronique. Dans cette approche, l'hamiltonien du système poly électronique s'écrit

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda V \quad (\text{I-43})$$

Avec  $\hat{H}^0$  l'hamiltonien d'ordre zéro

$$\hat{H}^0 = \sum_i F(i) = \sum_i [h^c(i) + \sum_j (J_j(i) - K_j(i))] \quad (\text{I-44})$$

$\lambda V$  est l'opérateur de perturbation( $\lambda$  est le paramètre qui mesure l'intensité de la perturbation varie entre 0 et 1).

$\Psi_0^0$  : fonction propre de  $\hat{H}^0$  et  $E_0^0$  est l'énergie de l'état fondamental du système telle que

$$E_0^0 = \sum_k^{occ} \varepsilon_k \quad (\text{I-45})$$

$$\Psi_0 = \Psi_0^0 + \lambda \Psi_0^1 + \lambda^2 \Psi_0^2 \dots \quad (\text{I-46})$$

et que

$$E_0 = E_0^0 + \lambda E_0^1 + \lambda^2 E_0^2 \dots \quad (\text{I-47})$$

L'équation de Schrödinger du système pour l'état fondamental s'écrit :

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (\text{I-48})$$

En portant les deux équations 46 et 47 dans 48, après développement et identification

on obtient au premier ordre de perturbation les termes :  $E_0^0$ ,  $E_0^1$  et  $E_0^2$

$$E_0^1 = \langle \Psi_0^0 | V | \Psi_0^0 \rangle \quad (\text{I-49})$$

$$E_0^2 = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0^0 | V | \Psi_n^0 \rangle|^2}{E_0^0 - E_n^0} \quad (\text{I-50})$$

$$H_e = \sum_{i=1}^n h^c(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I-51})$$

$$\lambda V = H_e - H^0 = \sum_i \sum_j 2J_j(i) - K_j(i) \quad (\text{I-52})$$

Sachant que

$$E_0^0 = \langle \Psi_0^0 | H^0 | \Psi_0^0 \rangle \quad (\text{I-53})$$

$$E_0^1 = \langle \Psi_0^0 | V | \Psi_0^0 \rangle \quad (\text{I-54})$$

$$E_0^0 + E_0^1 = \langle \Psi_0^0 | (H^0 + \lambda V) | \Psi_0^0 \rangle = E_{HF} \quad (\text{I-55})$$

la corrélation au premier ordre de la fonction d'onde est une combinaison linéaire des déterminants de Slater relatifs aux configurations excitées  $\Psi_j^0$  qui sont aussi fonctions propres de  $H^0$ .

$$\Psi^1 = \sum_J c_J \Psi_J^0 \quad (\text{I-56})$$

l'énergie au second ordre est donnée par :

$$E_0^2 = \sum_i \sum_j \sum_a \sum_b \iint \frac{\phi_i(1)\phi_j(2)(1/r_{12})[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)]}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_j - \epsilon_i)} \delta r_1 \delta r_2 \quad (\text{I-57})$$

l'énergie au second ordre (énergie MP2) est alors égale :

$$E_{MP2} = E_0^{HF} + E_0^2 \quad (I-58)$$

### I-7-2. Les méthodes d'Interaction de Configuration (IC)

Les méthodes d'interaction de configuration proposent que la fonction d'onde totale électronique de l'état fondamental ou des états excités d'un système poly électronique. Soit une combinaison linéaire de tous les déterminants de Slater mono excités, ou multi excités, alors que dans la méthode Hartree-Fock la fonction d'onde est représentée par un seul déterminant de Slater.

$$\Psi_{IC} = \sum_k^l C_k \phi_k \quad (I-59)$$

Cette fonction permet d'atteindre la valeur exacte de l'énergie, pour une valeur de l connue; sinon il sera indispensable de déterminer cette énergie, car on va aboutir à une matrice de taille infinie, pour cela, le développement est limité pour un nombre de déterminants bien choisi. Par exemple dans les méthodes :

- CIS (Configuration Interaction Single excitation), seuls les déterminants monoexcités sont rajoutés au déterminant de Hartree-Fock.
- CISD, CISDT, ... (Configuration Interaction Single and Double excitations ; Single, Double and Triple excitations), au déterminant de Hartree-Fock, les déterminants des configurations mono, di, ou triexcitées sont pris en compte.

La méthode des variations est appliquée pour déterminer la contribution de chaque configuration en calculant les coefficients  $C_J$  et l'énergie totale du système solution de l'équation séculaire.

$$\sum_J^L C_J (H_{JJ} - E S_{JJ}) = 0 \quad (I-60)$$

$$H_{JI} = \langle \Psi_J | H | \Psi_I \rangle \quad (\text{I-61})$$

$$S_{JI} = \langle \Psi_J | \Psi_I \rangle \quad (\text{I-62})$$

### I-7-3. Méthode Coupled Cluster

Introduite il y a près de quarante ans par Cizek et Paldus<sup>16</sup>, la théorie dite de ‘Coupled Cluster’ est sans doute l'une des méthodes les plus performantes parmi celles dont dispose le chimiste théoricien. L'idée est d'inclure dans la fonction d'onde les configurations excitées non plus par simple combinaison linéaire, comme pour l'interaction de configuration, mais par le biais d'une exponentielle. On a alors

$$\Psi = e^T \Psi_0 \quad (\text{I-63})$$

Où l'opérateur T est défini par

$$T = T_1 + T_2 + \dots \quad (\text{I-64})$$

avec

$$T_1 = \sum_i \sum_a a_i^a t_1^a, \quad T_2 = \sum_{ij} \sum_{ab} a_{ij}^{ab} t_{ij}^{ab} \quad (\text{I-65})$$

$t_1^a$  est un opérateur qui, en agissant sur  $\Psi_0$ , génère une configuration mono-excitée

$\Psi_i^a$ , et  $t_{ij}^{ab}$  un opérateur qui génère une configuration di-excitée  $\Psi_{ij}^{ab}$ .

La théorie Coupled-Cluster (CC) a pour but la détermination de l'énergie de corrélation et non pas celle de l'énergie totale du système.

L'énergie de corrélation s'écrit:

$$E_{corr} = \sum_{ij} \sum_{ab} C_{ij}^{ab} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \quad (\text{I-66})$$

$C_{ij}^{ab}$  sont les coefficients d'IC

Dans le cas le plus fréquent où l'on se limite à  $T = T1 + T2$ , la méthode porte le nom de CCSD (Coupled Cluster with Single and Double). Un raffinement supplémentaire, très employé, est apporté par la théorie des perturbations, qui permet d'inclure les triples excitations. On parle dans ce cas de la méthode CCSD(T). La méthode Coupled-Cluster, donne généralement des résultats satisfaisants mais elle souffre tout de même de quelques défauts. En effet, basée sur un développement mono-référenciel de la fonction d'onde car elle utilise un déterminant unique, lui même obtenu par la méthode SCF, elle rencontre des problèmes dans l'étude des systèmes avec des ruptures homolytiques de liaison  $\sigma$ . Cependant, l'inconvénient majeur est son coût. Par conséquent, cette méthode est difficilement utilisable pour de grands systèmes.

### I-8. Les méthodes semi empiriques<sup>18, 19, 20</sup>

L'objectif des méthodes semi-empiriques est la réduction dans une proportion importante du nombre d'intégrales à calculer. Elles diffèrent par les niveaux d'approximations considérés pour l'évaluation de ces intégrales. Ces méthodes approchées sont très utiles pour l'analyse qualitative ou semi-quantitative des problèmes liés à l'étude des gros systèmes et des séries homologues de molécules. Elles sont toutes basées sur les approximations suivantes :

1) La base d'orbitales utilisée est constituée par les orbitales de Slater de la couche de valence.

2) Application du **RDN** (Recouvrement Différentiel Nul)<sup>17</sup> qui consiste à considérer que :

$$\varphi_r(i)\varphi_s(i)d\tau_i = \varphi_r(i)\varphi_r(i)d\tau_i\delta_{rs} \quad (\text{I-67})$$

où :  $\delta_{rs}$  est le symbole de chronecker :

$$\delta_{rs} = 0 \quad \text{si } r \neq s$$

$$\delta_{rs} = 1 \quad \text{si } r = s$$

L'introduction de cette approximation au cours du processus de résolution des équations SCF simplifie considérablement les intégrales à calculer et diminue également leur nombre car certaines intégrales de recouvrement sont négligées. Selon le degré d'application du RDN on distingue :

les méthodes basées sur CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) <sup>18</sup>,

les méthodes basées sur INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) <sup>19</sup> et les méthodes basées sur NDDO (Neglect Diatomic of Differential Overlap) <sup>20</sup>

3) Toutes les intégrales biélectroniques, à trois ou quatre centres, sont supposées nulles. Certaines intégrales biélectroniques à un ou deux centres, sont également négligées ; leur nombre et leur nature dépendent de la méthode utilisée.

4) Les termes non diagonaux de la matrice de l'hamiltonien de cœur sont estimés au moyen de relations empiriques.

5) La plupart des intégrales mono ou biélectroniques à un centre sont souvent estimées à partir de données tirées des spectres.

La méthode semi-empirique PM3 que nous avons utilisée dans nos calculs fait appel à l'approximation NDDO qui est la méthode la moins approchée. Pour raison pratique nous ne développons que les paramétrisations (MNDO, AM1, PM3, PM5...) basées sur cette approche.

### **I-9. L'approximation NDDO**

Selon cette approximation NDDO, seuls les recouvrements à deux centres sont négligés, ce qui entraîne des simplifications au niveau des éléments de la matrice de Fock qui deviennent pour un système à couches fermées :

- les éléments diagonaux :

$$F_{rr} = H_{rr}^c + \sum_{t \in A} \sum_{u \in A} \left[ P_{tu} \langle rr|tu \rangle - \frac{1}{2} P_{tu} \langle rt|ru \rangle \right] + \sum_{A \neq B} \sum_{t \in B} \sum_{u \in B} P_{tu} \langle rr|tu \rangle \quad (\text{I-68})$$

- les éléments non diagonaux :

$$F_{rs} = H_{rs}^c + \sum_{t \in A} \sum_{u \in A} \left[ P_{tu} \langle rs|tu \rangle - \frac{1}{2} P_{tu} \langle rt|su \rangle \right] + \sum_{A \neq B} \sum_{t \in B} \sum_{u \in B} P_{tu} \langle rs|tu \rangle \quad \text{si } r, s \in A \quad (\text{I-69})$$

$$F_{rs} = H_{rs}^c - \frac{1}{2} \sum_{t \in A} \sum_{u \in A} P_{tu} \langle ru|st \rangle \quad \text{si } r \in A, s \in B \quad (\text{I-70})$$

Dans ces expressions les éléments de la matrice monoélectronique de cœur sont calculés selon:

$$H_{rs}^c = \langle r | h^c | s \rangle = \langle r | (T - \sum V_K) | s \rangle \quad (\text{I-71})$$

avec  $V_K$  le potentiel créé par le cœur K, auquel est soumis l'électron .

$$V_K = Z_K e^2 / R_K \quad (\text{I-72})$$

et T l'opérateur associé à l'énergie cinétique de cet électron

Ainsi,

$$H_{rr}^c = U_{rr} - \sum_{A \neq B} V_{rr,B} \quad (\text{I-73})$$

$$H_{rs}^c = - \sum_{A \neq B} V_{rs,B} \quad \text{si } r \text{ et } s \text{ appartiennent au même atome } A \quad (\text{I-74})$$

$$H_{rs}^c = \frac{1}{2} S_{rs} (\beta_r + \beta_s) \quad \text{si } r \text{ et } s \text{ n'appartiennent pas au même atome} \quad (\text{I-75})$$

où

$$U_{rr} = \langle r | (T - V_R) | r \rangle \quad (\text{I-76})$$

$$\beta_{rs} = \langle r | (T - V_R) | s \rangle \quad \text{est l'intégrale de résonance} \quad (\text{I-77})$$

$$-V_{rs,B} = \langle r | (-V_B) | s \rangle \quad (\text{I-78})$$

$-V_{rs,B}$  est l'énergie d'attraction entre un électron dans la distribution

$\varphi_r \varphi_s$  et le cœur B.

Toutes les intégrales monocentriques de cœur ( $U_{rr}$ ), les intégrales de résonance ( $\beta_{rs}$ ), de même que les intégrales biélectroniques (rr/ss), (rs/rs), les intégrales à deux centres (rs/tu) intervenant dans les termes de la matrice de Fock et dans le terme de répulsion entre les coeurs  $E_{RS}$ ;

sont déterminées à partir de données expérimentales ou à partir d'expressions semi-empiriques contenant des paramètres atomiques ajustés pour reproduire l'expérience. Différentes paramétrisations ont été introduites dans NDDO donnant naissance aux méthodes MNDO, AM1, PM3, PM5, PM6.

### I-9-1. Les paramétrisations MNDO et AM1

La méthode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) <sup>21</sup>, est une modification de la méthode NDDO. En 1977, Dewar et Thiel ont introduit une nouvelle paramétrisation des intégrales NDDO, pour les composés contenant les atomes C, H, N, O qui a été étendue à d'autres éléments de la 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> période ( Si, P, S et Cl ). Basée sur l'expérience et sur des résultats de calcul ab-initio elle permet l'évaluation :

- des intégrales monocentriques de cœur  $U_{rr}$  ( méthode de Oléri ) qui sont paramétrées de façon à reproduire les énergies des différents états de valence de l'atome et de ses ions ; de même que les intégrales biélectroniques monocentriques et d'échange.
- Des intégrales de résonance de cœur  $\beta_{rs}$  qui sont calculées selon :

$$\beta_{rs} = \frac{1}{2}(\beta_r(A) + \beta_s(B))S_{rs} \quad (\text{I-79})$$

$\beta_r(A)$  et  $\beta_s(B)$  sont des paramètres atomiques expérimentaux .

- Des  $S_{rs}$  qui sont calculés analytiquement.

Des intégrales de répulsion biélectronique à deux centres ( $rs/tu$ ) qui sont développées comme énergies d'interaction multipole-multipole entre deux distributions de charge :  $e\varphi_r\varphi_s$  centrée sur un atome et  $e\varphi_t\varphi_u$  centrée sur un autre atome, selon :

$$[M_{l_1 m}^A / M_{l_2 m}^A] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2l_1} \sum_{j=1}^{2l_2} f_1(R_{ij}) \quad (\text{I-80})$$

$f_1(R_{ij})$  qui est évaluée empiriquement de façon à avoir un bon comportement aux bornes est donnée par :

$$f_1(R_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{R_{ij}^2 + (p_{l1}^A + p_{l2}^B)^2}} \quad (\text{I-81})$$

- des intégrales de pénétration : (attraction cœur électron)

$$\begin{aligned} (B/rs) &= V_{rs,B} = -Z_S(rs/ss) + f_2(R_{AB}) \\ &= -Z_B \gamma_{rs} + f_2(R_{AB}) \end{aligned} \quad (\text{I-82})$$

- de la répulsion nucléaire : (interaction cœur cœur)  $E_{AB}^{cœur}$  est une énergie de répulsion entre les noyaux ou cœurs des atomes A et B, qui est évalué au moyen d'une relation empirique.

$$E_{AB}^{cœur} = Z_A Z_B (s^A s^A / s^B s^B) [1 + f_3(R_{AB})] \quad (\text{I-83})$$

avec

$$f_3(R_{AB}) = \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB}) \quad (\text{I-84})$$

$\alpha_A, \alpha_B$  sont des paramètres optimisables.

L'énergie totale MNDO est calculée selon :

$$E_{tot}^{mol} = E_e + \sum_A \sum_B E_{AB}^{cœur} \quad (\text{I-85})$$

et l'enthalpie de formation de la molécule selon :

$$\Delta H_f^{mol} = E_{tot}^{mol} - \sum_{atome} E_{électronique}^{atome} + \sum_{A \text{ ou } B} \Delta H_f^{atome} \quad (\text{I-86})$$

$\Delta H_f^{atome}$  est l'enthalpie de formation de l'atome.

La méthode MNDO paramétrée pour reproduire correctement les enthalpies de formation de composés d'atomes de la 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup>, et 4<sup>ème</sup> période s'est avérée insuffisante pour reproduire les barrières de réaction car elle surestime les interactions à moyenne distance telles que les interactions intermoléculaires de systèmes biologiques et la liaison hydrogène. Dans le but de corriger ce défaut de la méthode MNDO des auteurs ont modifié la fonction de répulsion de cœur  $E_{RS}^{cœur}$  et propose le modèle AM1 (Austin Model 1) <sup>22</sup> de Dewar qui a été développé en 1985.

$$E_{AB}^{coeur} = Z_A Z_B V_{SS} [1 + f_1(A)] + f_2(B) \quad (I-87)$$

$$V_{SS} = (s_A s_A / s_B s_B) \quad (I-88)$$

$$f_1(B) = \exp(-\alpha_A d_{AB}) + \exp(-\alpha_B d_{AB}) \quad (I-89)$$

$$f_2(A) = (Z_A Z_B / d_{AB}) \left( \sum_k a_{kA}^{b k A} \exp(d_{AB} - c_{kA})^2 + \sum_k a_{kB}^{b k B} \exp(d_{rB} - c_{kB})^2 \right) \quad (I-90)$$

avec

$\alpha_A, \alpha_B, d_A, d_B, C_{Ri}, C_{Sj}$ , des paramètres propres aux atomes A et B et qui sont adaptés empiriquement de façon à reproduire l'expérience.

### I-9-2. Paramétrisations PM3<sup>23</sup> (Parametric Model 3)

Stewart utilisa une nouvelle procédure d'optimisation afin de réduire les écarts entre les données expérimentales et les résultats des calculs MNDO et AM1, notamment pour les propriétés moléculaires de l'état fondamental. La méthode qui en résulta, porte le nom de PM3. Elle est basée sur le même formalisme que celui de la méthode AM1. Elle utilise un procédé d'optimisation automatique, avec tous les paramètres intervenant dans MNDO et AM1 concernant les atomes C, H, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br et I. Cette paramétrisation a été étendue récemment aux atomes Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb et Bi<sup>24,25a,b</sup>.

Dans la procédure de réoptimisation ; Stewart utilise des fonctions de référence qui sont définies pour les grandeurs moléculaires telles que : la géométrie, le potentiel d'ionisation, le moment dipolaire, l'enthalpie de formation de réaction de composés bien connus. Les paramètres sont ajustés par minimisation de la fonction erreur S. Cette fonction est la somme des carrés de la différence entre la fonction de référence expérimentale  $q_i(\text{exp})$  et la fonction de référence calculée  $q_i(\text{calc})$  selon :

$$S = \sum_i (q_i(\text{calc}) - q_i(\text{exp}))^2. \quad (I-91)$$

la somme porte sur toutes les valeurs calculées  $q_i$  (calc) et expérimentales  $q_i$ (exp) des fonctions de référence.

Les valeurs expérimentales des fonctions de référence sont tirées des données concernant des systèmes en phase gazeuse sauf pour les géométries issues de mesures de RX à l'état solide. Toutes les enthalpies de formation utilisées sont relatives aux éléments dans leur état standard. Les fonctions de référence calculées sont obtenues à partir de calculs SCF, la géométrie de départ étant la géométrie MNDO.

Il faut signaler que des méthodes plus récentes PM5<sup>25c</sup>, PM6<sup>25d</sup>, ont été développées en vue de corriger les insuffisances de PM3. L'objectif de ces méthodes est d'introduire des modifications dans le terme de répulsion entre les cœurs et dans la procédure d'optimisation des paramètres afin de diminuer la marge d'erreur lors de la détermination des enthalpies de formation et des géométries de composés d'intérêt biochimiques et pour ceux comportant des métaux de transition.

### **I-10. Méthodes basées sur la densité électronique. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour Density Functional Theory est une méthode, désormais très utilisée, qui constitue une alternative efficace aux méthodes basées sur l'approximation Hartree-Fock. Elle s'appuie sur l'idée que l'énergie d'un système électronique, quel qu'il soit, peut s'exprimer à l'aide de la seule densité électronique  $\rho(r)$ . On dit alors que l'énergie électronique  $E$  est une fonctionnelle de cette densité  $\rho$ .

En particulier, l'énergie électronique totale d'un système peut être écrite sous la forme d'une somme de fonctionnelle.

$$E = F[\rho] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{I-92})$$

où:

$T[\rho]$  est la fonctionnelle d'énergie cinétique.

$E_{Ne}[\rho]$  est la fonctionnelle d'énergie d'attraction électron-noyau.

$$E_{Ne}[\rho] = \int V(r) \rho(r) dr \quad (I-93)$$

$V_{ee}[\rho]$  est la fonctionnelle d'énergie de répulsion électron-électron, qui est décomposée en deux fonctionnelles:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (I-94)$$

où:

$J[\rho]$  est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron telle que:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (I-95)$$

et  $E_{xc}[\rho]$  est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient les interactions électron-électron non classique, cette dernière s'écrit généralement comme la somme d'une fonctionnelle d'échange  $E_x[\rho]$  et d'une fonctionnelle de corrélation  $E_c[\rho]$ .

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (I-96)$$

### I-10-1. Historique

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi<sup>26</sup> en 1927 qui énonce que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique : en traitant les électrons d'un système au moyen du modèle du gaz d'électrons libres non interagissants entre eux, Thomas et Fermi calculent l'énergie totale du système limitant l'interaction électronique à sa seule répulsion coulombienne classique. En 1930 Dirac introduit la fonctionnelle d'échange qui est calculée analytiquement<sup>27</sup>, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste. En 1951 Slater met au point la méthode  $X\alpha$ <sup>28</sup> qui est une approximation des équations de Hartree-

Fock, dans laquelle le potentiel d'échange et de corrélation est une fonction de la densité qui est la même, à un scalaire près, à celui proposé par Dirac.

### I-10-2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn <sup>29</sup> démontrent qu'une fonctionnelle universelle permet de calculer l'énergie d'un système à N électrons à partir de sa densité  $\rho(r)$ .

$$\rho(r) = N \int \Psi^*(1,2,\dots,N) \Psi(1,2,\dots,N) dr_2 dr_N \quad (\text{I-97})$$

$$\text{avec:} \quad \int \rho(r) dr = N \quad (\text{I-98})$$

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la forme de l'hamiltonien H décrivant un système atomique à N électrons et M noyaux est défini par l'équation suivante:

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} + K \quad (\text{I-99})$$

ou encore

$$\hat{H}_e = \sum_i \left[ -\frac{1}{2} \Delta_i + v(r_i) \right] + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + K \quad (\text{I-100})$$

$$\text{avec } v(r_i) = \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} .$$

$r_{iK}$  étant la distance entre l'électron i et le noyau K et  $r_{ij}$  la distance entre les électrons i et j.

C'est  $v(r_i)$  qui détermine l'hamiltonien du système atomique et toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système.

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964 ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

### I-10-2-a. Premier théorème

Le premier théorème démontre que pour un système électronique décrit par un hamiltonien  $H$  de la forme de celui utilisé en début, le potentiel externe  $v(r)$  est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique  $\rho(r)$  du système. Comme  $\rho(r)$  détermine le nombre d'électrons, la densité nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système.

L'énergie totale  $E[\rho]$  dépend de  $\rho(r)$ , d'où la relation suivante:

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (I-101)$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) V(r) dr \quad (I-102)$$

avec:

$$\int \rho(r) V(r) dr = V_{Ne}[\rho] \quad (I-103)$$

et

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (I-104)$$

$F_{HK}[\rho]$  est la fonctionnelle universelle<sup>30</sup> de Hohenberg et Kohn prenant en compte tous les effets interélectroniques ; elle est indépendante du potentiel externe et est donc valable quelque soit le système étudié. La connaissance de  $F_{HK}[\rho]$  permet l'étude de tous les systèmes moléculaires. Malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, il faut avoir recours à des fonctionnelles approchées.

L'énergie de répulsion électronique  $V_{ee}[\rho]$  est la somme de deux termes :

$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{terme non classique}$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (I-105)$$

$J[\rho]$  est l'énergie de répulsion coulombienne classique de répulsion électronique et le terme non classique représente la fonctionnelle d'échange et de corrélation noté  $V_{xc}$ .

#### I-10-2.b Deuxième théorème

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie  $E_v[\rho]$ . Pour une densité électronique d'essai,  $\tilde{\rho}(r)$ , telle que  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  et  $\int \tilde{\rho}(r).dr = N$ , on a toujours  $E_v[\rho] < E[\tilde{\rho}]$ .

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que  $E_v[\rho]$  admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule.

$$\frac{\delta E_v}{\delta \rho} = 0$$

(I-106) La résolution du problème consiste dès lors à chercher à annuler la dérivée fonctionnelle  $\frac{\delta E_v}{\delta \rho}$  avec la contrainte  $\int \rho(r).dr = N$ . L'utilisation de multiplicateurs de Lagrange impose d'écrire

$$G[\rho] = \int \rho(r).dr - N = 0$$

(I-107) L'introduction de la fonctionnelle auxiliaire  $A[\rho]$  telle que :

$$A[\rho] = E_v[\rho] - \mu G[\rho] \quad (\text{I-108})$$

où  $\mu$  est un multiplicateur de Lagrange, le problème se résume alors à résoudre :

$$\delta A[\rho] = \int \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = 0 \quad (\text{I-109})$$

$$\text{ou} \quad \delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[ \int \rho(r).dr - N \right] \right\} = 0 \quad (\text{I-110})$$

La dérivée fonctionnelle de  $A[\rho]$  étant :

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[ \int \rho(r) dr - N \right] \right\} = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho} \left[ \int \rho(r) dr \right] = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu \quad (\text{I-111})$$

L'expression de  $\delta A[\rho]$  devient :

$$\delta A[\rho] = \int \left[ \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu \right] \delta \rho dr = 0 \quad (\text{I-112})$$

ce qui entraîne :

$$\int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = \int \mu \delta \rho dr \quad (\text{I-113})$$

et

$$\int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = \mu \quad (\text{I-114})$$

De l'équation (I-102) on tire:

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{I-115})$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'expression (I-114), on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{I-116})$$

### I-10-3. La méthode de Kohn-Sham<sup>31</sup>

Kohn et Sham ont proposé une méthode de résolution du problème électronique à partir de la densité électronique. En effet, ils ont introduit les

orbitales moléculaires dans l'expression de la fonctionnelle énergie pour calculer de manière indirecte l'énergie cinétique.

L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique  $T$ , d'énergie potentielle noyaux-électrons et électrons-électrons, tous fonctionnelles de  $\rho$ .

$$E_v(\rho(r)) = T[\rho(r)] + V_{eN}[\rho(R)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{I-117})$$

L'énergie cinétique est écrite sous la forme suivante :

$$T[\rho] = \sum_{i=1} n_i \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \chi_i \right\rangle \quad (\text{I-118})$$

où les  $\chi_i$  sont les spin-orbitales naturelles du système et  $n_i$  est leur nombre d'occupation respectif avec la condition  $0 \leq n_i \leq 1$  imposée par le principe de Pauli. La densité électronique est donnée par l'expression:

$$\rho(r) = \sum_{i=1} n_i |\chi_i(r)|^2 \quad (\text{I-119})$$

Kohn et Sham ont considéré un système de référence à électrons non interagissants.

Les  $N$  électrons occupent les  $N$  spinorbitales conduisant à une densité  $\rho_s$  définie par :

$$\rho_s(r) = \sum_{i=1}^N |\chi_i(r)|^2 \quad (\text{I-120})$$

L'énergie cinétique peut être calculée à partir de la formulation suivante :

$$T_s[\rho_s] = \sum_{i=1}^N \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \chi_i \right\rangle \quad (\text{I-121})$$

Selon Kohn et Sham l'hamiltonien s'écrit comme suit:

$$H_s = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \Delta_i \right) + \sum_{i=1}^N V_s(r) \quad (\text{I-122})$$

Dans cet hamiltonien, il n'y a pas le terme de répulsion électron-électron et le second terme correspond à un potentiel monoélectronique.

Il est tel que la densité électronique de l'état fondamental correspond exactement à la densité réelle  $\rho(r)$ .

La fonctionnelle d'énergie dans l'approximation Kohn et Sham d'un système réel où les électrons interagissent s'écrit :

$$E_{KS}[\rho_s] = T_s[\rho_s] + J[\rho_s] + \int V(r)\rho_s(r)dr + E_{xc}[\rho_s] \quad (I-123)$$

où

$$E_{xc}[\rho_s] = (T[\rho] - T_s[\rho_s]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (I-124)$$

$E_{xc}[\rho]$  est la fonctionnelle d'échange et de corrélation.

L'application du principe variationnel à l'équation (I-123) conduit à:

$$\mu = \frac{\partial E_{KS}[\rho_s]}{\partial \rho_s} = \frac{\partial T_s[\rho_s]}{\partial \rho_s} + V_{eff}(r) \quad (I-125)$$

avec:

$$V_{eff} = V(r) + \frac{\partial J[\rho_s]}{\partial \rho_s} + \frac{\partial E_{xc}[\rho_s]}{\partial \rho_s} \quad (I-126)$$

$$V_{eff} = V(r) + \int \frac{\rho_s(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (I-127)$$

$V_{xc}(r)$  est le potentiel d'échange et de corrélation, dérivée de la fonctionnelle d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

La minimisation de la fonctionnelle  $T[\rho_s]$ , par rapport aux spinorbitales  $\chi_i$ , en les maintenant orthonormées, conduit aux équations de Kohn et Sham :

$$H_{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad \text{avec } i = 1, 2, \dots, N \quad (I-128)$$

avec  $H_{KS}$ , un opérateur monoélectronique:

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{eff}(r) \quad (I-129)$$

Ces équations sont analogues à celles obtenues par la méthode de Hartree-Fock, mais contiennent un potentiel local plus général  $V_{eff}(r)$ .

Les théories quantiques (Hartree-Fock et Kohn-Sham) conduisent toutes à un système d'équations mono-électroniques,

Dans le modèle Kohn et Sham, l'énergie électronique totale du système n'est pas la somme des énergies  $\epsilon_i$  des  $N$  spinorbitales  $\chi_i$ . Elle est calculée à partir de la formule suivante :

$$E[\rho_s] = \int v(r) \rho_s(r) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_s(1) \rho_s(2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + T[\rho_s] + E_{xc}[\rho_s] \quad (\text{I-130})$$

Le formalisme de Kohn-Sham permet néanmoins de tenir compte, de manière intrinsèque, de l'effet dû à l'échange et à la corrélation électronique  $E_{xc}$ . C'est un des enjeux de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

#### I-10-4. Les principales méthodes de la DFT

Les principales méthodes DFT découlent de l'approximation utilisée pour exprimer la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont désignées dans *Gaussian* par un groupe de lettres (souvent les initiales des auteurs) dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange et la deuxième la celle de la corrélation. Les fonctionnelles les plus courantes sont celles issues de :

##### I-10-4.1. L'approximation de la densité locale

Dans cette approximation dite LDA (*Local Density Approximation*), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{I-131})$$

avec:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (\text{I-132})$$

$\epsilon_{xc}$  est la densité d'énergie d'échange et de corrélation.

Après avoir fait cette approximation le problème sera réduit au minimum.

L'énergie d'échange est donnée par la formule de Dirac<sup>32</sup>.

$$E_x^{LDA} [\rho] = -C_x \int \rho(r)^{\frac{3}{4}} dr = -C_x \rho^{1/3} \quad (I-133)$$

avec :  $C_x = -3/4 (3/\pi)^{1/3}$ ,  $\epsilon_x^{LDA} = 0,485/r_s$

$$E_x^{LDA} = -\sqrt[3]{2} C_x [\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3}]$$

son extension aux systèmes sans contrainte de spin (unrestricted) prend le nom de LSD (*Local Spin Density*)<sup>33</sup>. La fonctionnelle d'échange distingue les densités  $\alpha$  et  $\beta$  sous la forme :

$$E_x^{LDA} [\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \epsilon_x(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dv \quad (I-134)$$

Les mots-clés correspondant dans Gaussian est SVWN (échange : Slater ; corrélation :

Vosko, Wilk, Nusair)<sup>34</sup>. Ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que énergies de liaison etc.

Dans la pratique, la méthode LDA se montre plus performante que les calculs Hartree-Fock mais ce type de méthodes dites locales ne sont applicables qu'à des systèmes où la densité est à peu près constante dans l'espace. Sous-estimant l'énergie d'échange et surestimant légèrement l'énergie de corrélation, cette approximation a tendance à donner des énergies de liaison plus grandes que les valeurs réelles. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5%).

Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique ; ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

### I-10-4-2. L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) <sup>33, 35, 36, 37, 38</sup>

Pour pallier aux défauts des méthodes LDA et LSD, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient,

$$\text{selon : } E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) dr \quad (\text{I-135})$$

avec :  $\varepsilon_{xc}^{GGA}$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

De nombreuses fonctionnelles ont été développées pour l'échange et pour la corrélation :

La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B88) <sup>33</sup>, de Perdew et Wang <sup>38</sup>, notée PW91 ; de Perdew- Wang modifiée par Adamo et Barone <sup>39</sup> notée MPW et celle de Gill <sup>40</sup> notée G96, par exemple les densités d'énergie d'échange de Perdew et Wang et celles de Becke sont :

$$\varepsilon_x^{pw86} = \varepsilon_x^{LSDA} (1 + ax^2 + bx^4 + cx^6)^{1/5}$$

$$\text{avec : } x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{3/4}} ; \quad \varepsilon_x^{B88} = \varepsilon_x^{LSD} - f(\rho)$$

La partie de corrélation est celle de Lee, Yang et Parr <sup>36</sup> (LYP) ou celle de Perdew-Wang <sup>35</sup> (PW) avec les variantes 86 et 91, qui correspondent aux mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91. Par exemple la densité d'énergie échange-corrélation correspondant à la fonctionnelles BLYP est :  $\varepsilon_{xc}^{BLYP} =$

$$\varepsilon_x^{B88} + \varepsilon_c^{LYP}$$

### Les Fonctionnelles hybrides :

La méthode HF traitant correctement l'énergie d'échange, des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA ont été développées. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; elle est de la forme:

$$E_{xc} = aE_x^{HF} + (1+a)E_x^{LDA} + bE_x^{GGA} + cE_c^{GGA} \quad (\text{I-136})$$

Ainsi, la fonctionnelle B3LYP utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA, elle s'écrit sous la forme:

$$E_{xc}^{B3LYP} = 0.2E_x^{HF} + 0.8E_x^{LDA} + 0.72E_x^{Becke} + E_c^{VWN} + 0.81E_c^{LYP} \quad (I-137)$$

Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86. Toutes ces fonctionnelles améliorent les valeurs calculées des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

Les fonctionnelles hybrides HF-DFT<sup>41,42,43</sup>, apparaissent comme étant les plus fiables pour le moment. Elles sont basées sur le formalisme de la connection adiabatique dont le principe est d'utiliser l'énergie d'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. Les méthodes DFT souffrent cependant d'un manque de procédures systématiques qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires calculées, ce qui n'est pas le cas avec les calculs *ab initio* pour lesquels il est à priori possible d'augmenter la qualité des résultats en augmentant le niveau de calculs ou la qualité de la base de fonctions. La seule limitation dans le cas *ab initio* étant naturellement liée au temps requis pour effectuer de tels calculs. L'approche DFT possède l'avantage d'introduire les effets de corrélation électronique à un coût moindre par rapport aux méthodes *ab initio* traditionnelles. Très souvent, la qualité d'un calcul B3LYP se situe au niveau de ceux obtenus au niveau MP2, voire même MP4, mais aucune règle générale n'est connue. Néanmoins elles restent des méthodes très attractives en raison de leur très bon rapport précision / rapidité.

**I-11. Bibliographie**

1. E.Schrödinger, Ann.Physik, 79, 361, 1926.
2. M.Born et J.R.Oppenheimer, Ann.Physik, 84, 457, 1927.
3. a -D.R.Hartree, Proc.Cambridge Phil.Soc., 24, 89, 1928.  
b - V.Fock, Z.Physik, 61, 126, 1930.
4. W.Pauli, Z.Physik, 31, 765, 1925
5. a - J.C.Slater, Phys.Rev., 34, 1293, 1929.  
b - J.C.Slater, Phys.Rev., 35, 210, 1930.  
c -J.C.Slater, Rev., 35, 509, 1930.
6. HirtsD. M. A., Computational Approach to Chemistry, Blackwell Scientific Publications, John P. Simons Ed 1990.
7. a - C.C.J.Roothaan, Rev.Mod.Phys., 23, 69, 1951.  
b- C.C.J.Hall, proc. Roy. Soc. London, A205, 541, 1951.
8. J.C. Slater, Phys.Rev.36, 57, 1930.
9. S.F.Boys, Prod.R.Soc, A200, 542, 1950
10. a - S.Huzinaga, J.Chem.Phys., 42, 1293, 1965.  
b - K.O.Ohata, H.Taketa, S.Huzinaga, J.Phys.Soc.Japan, 21, 2306,1966.  
c - S.Huzinaga and Y.Sakai, J.Chem.Phys., 50, 1371, 1969.  
d - S.Huzinaga and C.Arnaud, J.Chem.Phys.,52, 2224, 1970.
11. a - P.E.Cade, K.D.Sales, A.C.Wahl, J.Chem.Phys., 44, 1973, 1966  
b - R.Ahlrichs, F.Driessler, H.Lischka and V.Staemmler, J.Chem.Phys., 62, 1235, 1975.
12. T.H.Dunning, P.J.Hay, in 'Modern Theoretical Chemistry', vol3, ed.Schaeffer,Plenum Press, 1977.
13. C.Möller and M.S.Plesset, Phys.Rev., 46, 618, 1934
14. J.A.Pople, R.Seeger and R.Krishnan, Int.J.Quant.Chem.Symp., 11,14, 1977.
15. J.R.Foresman, M.H.Gordon, J.A.Pople and M.J.Frisch, J.Phys.Chem., 96, 135, 1992.

16. J.Cizek, J. Chem.Phys., 45, 4256, 1966.
17. R.G.Parr, J.Chem.Phys., 20, 239, 1952.
18. J.A.Pople, D.P.Santry and G.A.Segal, J.Chem .Phys., 43, S219, 1965.
19. J. A. Pople, D. L. Beveridge et P. A. Doboch, J. Chem. Phys., 47, 2026, 1967.
20. M.J.S.Dewar, et W.Thiel, J.Am.Chem.Soc., 99, 4899, 1977.
21. a - M.J.S.Dewar, et W.Thiel, J.Am.Chem.Soc., 99, 4907, 1977.  
b - M.J.S.Dewar, et W.Thiel, J.Am. Theor. Chem. Acta, 46, 89, 1977.
22. M.J.S.Dewar, E.G.Zoebish, E.F.Healy et J.J.P.Stewart, J.Am.Chem.Soc., 107, 3902, 1985.
23. J.J.P.Stewart, J.Comput.Chem., 10, 209, 1989.
24. L.Oleari, L.Disipio, and G.Demichelis, Mol.Phys., 10, 97, 1966.
25. a - J.J.P.Stewart, J.Comput.Chem., 11, 320, 1990.  
b - J.J.P.Stewart, J.Comput.Chem., 12, 320, 1991.  
c - J.J.P.Stewart, J.Mol. Mod., 10, 6 – 12, 2004 .  
d - J.J.P.Stewart, J.Mol. Mod., 13, 1173 – 1213, 2007.
26. a- Thomas, L.H. Proc. Cambridge Phil. Soc., 23, 452, 1927.  
b- Fermi, E. Rend. Accad., 6, 602, 1927.  
c- Fermi, E. Z. Phys., 48, 73, 1928.  
d- Fermi, E. Rend. Accad., 7, 342, 1928.
27. J.C.Slater, Phys. Rev., 81, 385.1951.
28. Dirac, P.A.M. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26, 376, 1930.
29. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., A 136, 864, 1964.
30. R.G. Parr, W. Yan, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, University Press, Oxford, 1989.
31. W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., A 140, 1133, 1965.
32. Dirac, P.A.M. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26, 376, 1930.
33. A.D. Becke, Phys. Rev., A 38, 3098, 1988.
34. S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, can. J. Phys., 58, 1200, 1980.

- 35.** J.P. Perdew and Y. wang, Phys. Rev., B45, 13244 1992.
- 36.** C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev., B 37, 785, 1988.
- 37.** J.P. Perdew, Electronic Structure of Solids '91, P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- 38.** J. P. Perdew, Phys. Rev., B., 33, 7046, 1986; 33, 8822, 1986.
- 39.** C. Adamo et V.J. Barone . Chem. Phys., 108, 664, 1998.
- 40.** P. M. W. Gill, Mol. Phys., 69, 433, 1996.
- 41.** A.D. Becke, Phys. Rev., A 98, 1372, 1993.
- 42.** A.D. Becke, Phys. Rev., A 98, 5648, 1993.
- 43.** a- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev., Lett. 77, 3865, 1996.  
b- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev., Lett. 78, 1396, 1997.

## **CHAPITRE II**

# **ETUDE THEORIQUE PM3/UHF et DFT DE LA COPOLYMERISATION RADICALEIRE DE COMPOSES ETHYLENIQUES MONOSUBSTITUES AVEC PRISE EN COMPTE DE L'EFFET PENULTIEME**

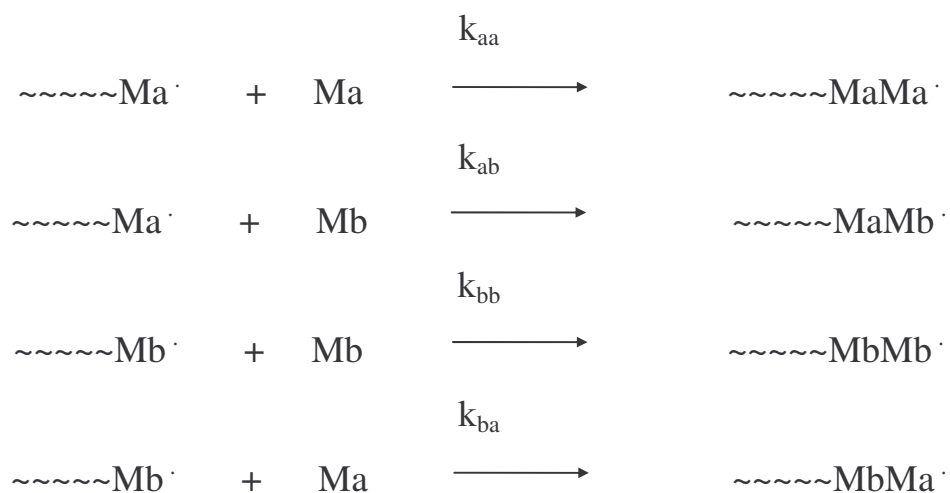
## II-1. CINÉTIQUE DE PROPAGATION ET MODELES DE COPOLYMERISATION <sup>1</sup>

La modélisation de la cinétique de propagation de la copolymérisation nécessite l'établissement d'un modèle pour chacune des étapes de propagation. Etant donné la nature complexe des réactions en chaîne et la taille des composés mis en jeu au cours de la polymérisation, il est nécessaire d'introduire un certain nombre de simplifications avant toute étude théorique. La principale approximation dont nous avons tenu compte est l'hypothèse admise par les expérimentateurs pour établir les équations cinétiques qui considère que *la réactivité du radical qui se propage est indépendante de sa taille c'est-à-dire de la longueur de la chaîne polymérique*. Les conséquences de cette approximation est que nous avons ignoré les réactions de propagation au-delà de la troisième réaction d'addition radicalaire et que nous avons donc négligé l'effet des substituants éloignés. L'influence des réactions secondaires (effet de solvant, dépropagation, recombinaison des radicaux...) sur la vitesse de propagation est également ignorée.

Le but de cette étude théorique est d'établir un modèle théorique simple accessible à l'expérimentateur, qui permet de reproduire au mieux la vitesse de propagation lors de la copolymérisation radicalaire de deux monomères. *Ce modèle doit prendre en compte l'effet dû à l'unité qui précède l'unité terminale du radical qui se propage et doit également prendre en considération les effets à courte distance des substituants ; ceci afin de pallier au défaut du modèle terminal pour étudier la cinétique de copolymérisation radicalaire d'un grand nombre de monomères. Nous présentons ces deux modèles dits respectivement pénultième et terminal.*

### II-1-1. Modèle terminal

Selon ce modèle, il est supposé que l'unité terminale du radical polymérique est le seul facteur qui affecte la vitesse de la propagation radicalaire de la copolymérisation de deux systèmes Ma et Mb. Ainsi les quatre réactions de propagation possibles sont considérées pour le calcul de la constante de vitesse de propagation  $k_p$



où  $k_{aa}$ ,  $k_{bb}$ ,  $k_{ab}$  et  $k_{ba}$  sont les constantes de vitesse de ces réactions

$r_a = k_{aa} / k_{ab}$  le rapport de réactivité qui permet de mesurer la réactivité relative de Ma et Mb vis-à-vis du même radical  $\sim\sim\sim\sim Ma\cdot$

et  $r_b = k_{bb} / k_{ba}$  le rapport de réactivité qui permet de mesurer la réactivité relative de Mb et Ma vis-à-vis du même radical  $\sim\sim\sim\sim Mb\cdot$ .

Ces rapports de réactivités  $r_a$  et  $r_b$  interviennent dans l'expression de la constante de vitesse de propagation  $k_p$  selon l'expression dérivée par Fukuda<sup>2</sup> et al.

$$k_p = \frac{r_a f_a^2 + 2 f_a f_b + r_b f_b^2}{\left[ r_a f_a / k_{aa} \right] + \left[ r_b f_b / k_{bb} \right]} \quad (\text{II-1})$$

$f_a$  et  $f_b$  étant les fractions molaires dans le mélange réactionnel

$$f_a = \frac{Ma}{Ma + Mb} \quad (\text{II-2})$$

$$f_b = \frac{Mb}{Ma + Mb} \quad (\text{II-3})$$

$r_a$  et  $r_b$  étant obtenus par fittage de la composition instantanée du copolymère ( $F_a$  et  $F_b$ ) qui se forme et de la composition du mélange réactionnel à partir de l'équation de Alfrey<sup>3</sup>, Mayo et Lewis<sup>4</sup>

$$\frac{F_a}{F_b} = \frac{f_a r_a f_a + f_b}{f_b r_b f_b + f_a} \quad (\text{II-4})$$

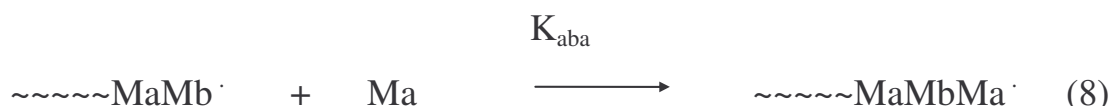
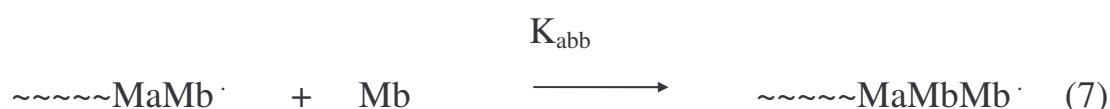
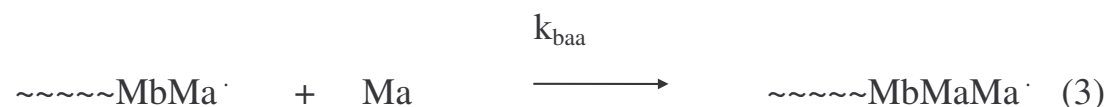
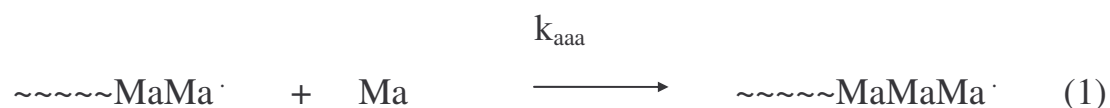
$$F_a = \frac{dMa}{dMa + dMb} \quad (\text{II-5})$$

$$F_b = \frac{dMb}{dMa + dMb} \quad (\text{II-6})$$

Nous remarquons que la composition du copolymère est fonction des rapports de réactivité des monomères alors que la constante de vitesse de propagation est également fonction des constantes de vitesse de l'homopolymérisation

### II-1-2. Modèle pénultième

Dans ce modèle cinétique d'étude des réactions de copolymérisation radicalaire, il est supposé que la réactivité du radical polymérique est également affectée par la nature du groupe précédent l'unité finale du site actif. Le traitement mathématique de l'effet pénultième implique les huit réactions de propagation radicalaire possibles et six rapports de réactivité : quatre rapports de réactivité des monomères, deux rapports de réactivité des radicaux.



$r_a = k_{aaa} / k_{aab}$  le rapport de réactivité mesure la réactivité relative de Ma et de Mb vis-à-vis du même radical  $\sim\sim\sim\sim MaMa\cdot$  et prend donc comme références les réactions d'addition (1) et (2)

$r_a' = k_{baa} / k_{bab}$  le rapport de réactivité mesure la réactivité relative de Ma et de Mb vis-à-vis du même radical  $\sim\sim\sim\sim MbMa\cdot$  et prend donc comme références les réactions d'addition (3) et (4)

$r_b = k_{bbb} / k_{bba}$  le rapport de réactivité mesure la réactivité relative de Ma et Mb vis-à-vis du même radical  $\sim\sim\sim\sim MbMb\cdot$  et prend donc comme références les réactions d'addition (5) et (6)

$r_b' = k_{abb} / k_{aba}$  le rapport de réactivité mesure la réactivité relative de Mb et Ma vis-à-vis du même radical  $\sim\sim\sim MaMb \cdot$  et prend donc comme référence les réactions d'addition (7) et (8).

$s_a = k_{baa} / k_{aaa}$  le rapport de réactivité radicalaire qui mesure la réactivité du radical  $\sim\sim MbMa \cdot$  par rapport à celle du radical  $\sim\sim MaMa \cdot$  vis-à-vis du même monomère Ma et font donc référence aux réactions d'addition (3) et (1).  $s_b = k_{abb} / k_{bbb}$  le rapport de réactivité radicalaire qui mesure la réactivité du radical  $\sim\sim MaMb \cdot$  par rapport à celle du radical  $\sim\sim MbMb \cdot$  vis-à-vis du même monomère Mb et font donc référence aux réactions d'addition (7) et (5). Par conséquent, chaque monomère est caractérisé par deux rapports de réactivité pour lesquels les deux unités finales du radical polymérique sont les même pour l'un et différentes pour l'autre. Chaque radical polymérique est représenté par un rapport de réactivité radicalaire qui tient compte de l'effet pénultième.

La constante de vitesse de propagation et l'équation reliant la composition dans le copolymère et la composition dans le mélange réactionnel s'expriment à partir de celles du modèle terminal dans laquelle les paramètres constants  $r_a$ ,  $r_b$ ,  $k_{aa}$  et  $k_{bb}$  sont remplacés par  $\bar{r}_a$ ,  $\bar{r}_b$ ,  $\bar{k}_{aa}$  et  $\bar{k}_{bb}$  paramètres ajustés fonction de la composition du mélange réactionnel dans le modèle pénultième selon :

$$k_p = \frac{\bar{r}_a f a^2 + 2 f a f b + \bar{r}_b f b^2}{\left[ \bar{r}_a f a / \bar{k}_{aa} \right] + \left[ \bar{r}_b f b / \bar{k}_{bb} \right]} \quad (II-7)$$

et

$$\frac{F_a}{F_b} = \frac{f a \bar{r}_a f a + f b}{f b \bar{r}_b f b + f a} \quad (II-8)$$

où

$$\bar{r}_a = r_a' \left( \frac{r_a f a + f b}{r_a' f a + f a} \right) \quad (II-9)$$

$$\bar{r}_b = r_b \left( \frac{r_b fb + fa}{r_b' fb + fa} \right) \quad (II-10)$$

$$\bar{k}_{aa} = k_{aaa} \left( \frac{r_a fa + fb}{r_a fa + fb/s_a} \right) \quad (II-11)$$

$$\bar{k}_{bb} = k_{bbb} \left( \frac{r_b fb + fa}{r_b fb + fa/s_b} \right) \quad (II-12)$$

A partir de la mesure expérimentale de la constante de propagation de la copolymérisation du couple styrène-méthacrylate de méthyle, confirmée par d'autres auteurs sur différents couples de monomères ; Fukuda et al. <sup>2</sup> ont montré la validité du modèle terminal pour la détermination de la composition du copolymère puisque l'équation (II-4) reliant la composition du copolymère et celle du mélange réactionnel est vérifiée, alors qu'il est en défaut pour reproduire la valeur expérimentale de la constante de propagation de la copolymérisation du couple styrène - méthacrylate de méthyle (équation (II-1) non vérifiée).

Afin de décrire ces deux observations Fukuda et Al introduisent la restriction suivante au modèle pénultième :

$$r_a = k_{aaa}/k_{aab} \text{ égal à } r_a' = k_{baa}/k_{bab} \text{ égal à } r_a = k_{aa}/k_{ab}$$

$$r_b = k_{bbb}/k_{bba} \text{ égal à } r_b' = k_{abb}/k_{aba} \text{ égal à } r_b = k_{bb}/k_{ba}$$

Dans ce modèle cinétique pénultième *dit restrictif ou implicite* il est donc supposé que l'effet pénultième est absent des rapports de réactivité des monomères qui sont les mêmes que ceux du modèle terminal mais que celui-ci existe bien dans les rapports de réactivité radicalaire ( $s_a$  et  $s_b$ ). L'importance de l'effet pénultième sur la réactivité du radical est indépendante du type de monomère avec lequel il réagit.

Donc il existe un effet pénultième sur la réactivité mais non sur la sélectivité. Ainsi les paramètres ajustés  $\bar{r}_a = r_a' = r_a$  du modèle pénultième sont remplacés par leur valeur correspondante du modèle terminal. Ce qui n'est pas le cas pour les  $s_a$  et  $s_b$  et par conséquent pour les  $\bar{k}_{aa}$  et  $\bar{k}_{bb}$ . Puisque les équations de composition contiennent seulement  $\bar{r}_a$  et  $\bar{r}_b$  elles se confondent avec leurs équations correspondantes du modèle terminal. Ce qui n'est pas le cas de l'équation de vitesse de propagation qui contient  $\bar{r}_a$ ,  $\bar{r}_b$ ,  $\bar{k}_{aa}$  et  $\bar{k}_{bb}$ . Ceci est bien un effet implicite restrictif ou implicite qui est un effet pénultième sur la vitesse de propagation mais non sur la composition du copolymère.

Au cours de notre travail nous nous sommes particulièrement intéressés aux réactions d'addition (1) / (3) et (5) / (7) qui mettent en jeu respectivement les rapports de réactivité radicalaire  $s_a$  et  $s_b$  et où l'effet de l'unité pénultième sur la réactivité des radicaux correspondants a été étudié<sup>6</sup>.

## II-2. REACTIONS ETUDIEES ET MODELES THEORIQUES DE COPOLYMERISATION RADICALAIRE

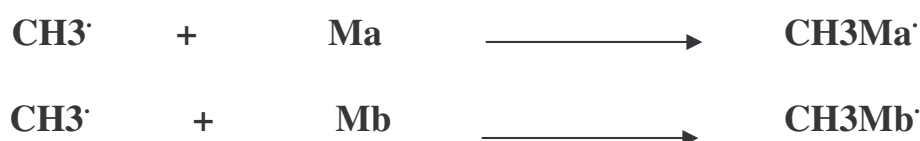
Nous avons tout d'abord procédé, au moyen de la méthode semi-empirique PM3/UHF, à l'étude des réactions successives d'addition radicalaire qui interviennent au cours de l'étape de propagation de la copolymérisation d'une série de monomères vinyliques de formule générale  $CH_2=CHX$  ( $X$  : H,  $CH_3$ , CN,  $C_6H_5$ , Cl, F,  $CO_2CH_3$ ,  $NH_2$ , OH).

Au cours de l'étape de formation du premier radical (étape d'initiation), nous avons considéré le radical  $CH_3\cdot$  pour raison de simplicité et de disponibilité de valeurs expérimentales. Pour chaque paire de monomères considérés, nous avons envisagé tous les cas possibles de réaction d'addition sur le monomère, du radical obtenu au cours de l'étape d'initiation et ce, en considérant les deux modèles terminal et pénultième.

Nous avons procédé à une optimisation complète de la géométrie des monomères et celles des radicaux mis en jeu ; le chemin réactionnel de chacune des différentes réactions considérées a été suivi. Dans chaque cas un calcul de fréquences a été réalisé pour l'identification et la vérification des états stationnaires (états d'équilibre et de transition) et pour le calcul des enthalpies de réaction. La structure des états finaux et de transition a également été déterminée. Dans la deuxième partie de cette étude, la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec la fonctionnelle hybride à trois paramètres B3LYP et la base d'orbitales atomiques 6-31G\* a été appliquée pour traiter de la copolymérisation radicalaire du couple styrène - acrylonitrile où un effet pénultième sur la cinétique de la réaction de propagation a été observé <sup>5,6,7</sup>. Les calculs ont été réalisés au moyen des chaînes de programmes Gaussian03<sup>8</sup> et Gaussian98<sup>9</sup> implantées sur des microordinateurs de type Pentium IV. Les logiciels Chem3D, Hyperchem, Gaussview, Origin ont également été utilisés pour la modélisation moléculaire.

### II-2-1. Etape d'initiation

La réaction étudiée correspond à l'addition du radical méthyle sur chacun des monomères. La fixation du radical  $CH_3\cdot$  se fait sur l'un des deux des carbones de la double liaison avec une approche du radical suivant un plan parallèle au plan du monomère, les deux réactifs étant donc situés l'un au dessus de l'autre (figure II-1.)



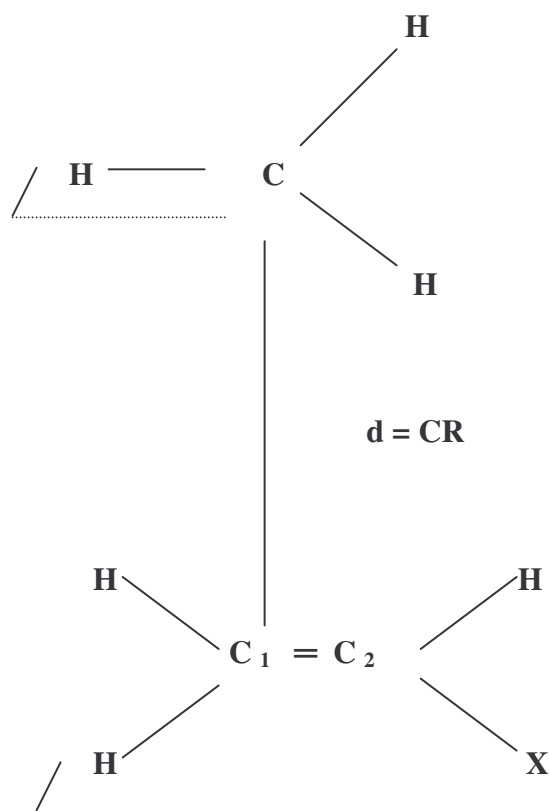
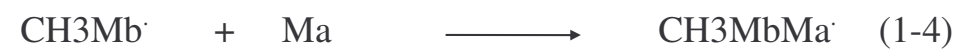


Figure II- 1. Approche du radical vis-à-vis du monomère (CR : Coordonnée de réaction).

## II-2-2. Etape de propagation de la copolymérisation radicalaire de deux monomères Ma et Mb

### II-2-2-1. 1<sup>o</sup> réaction de propagation

Etude théorique des 4 réactions possibles d'addition du radical obtenu lors de l'étape d'initiation sur chacun des monomères



### II-2-2-2. 2<sup>ème</sup> réaction de propagation

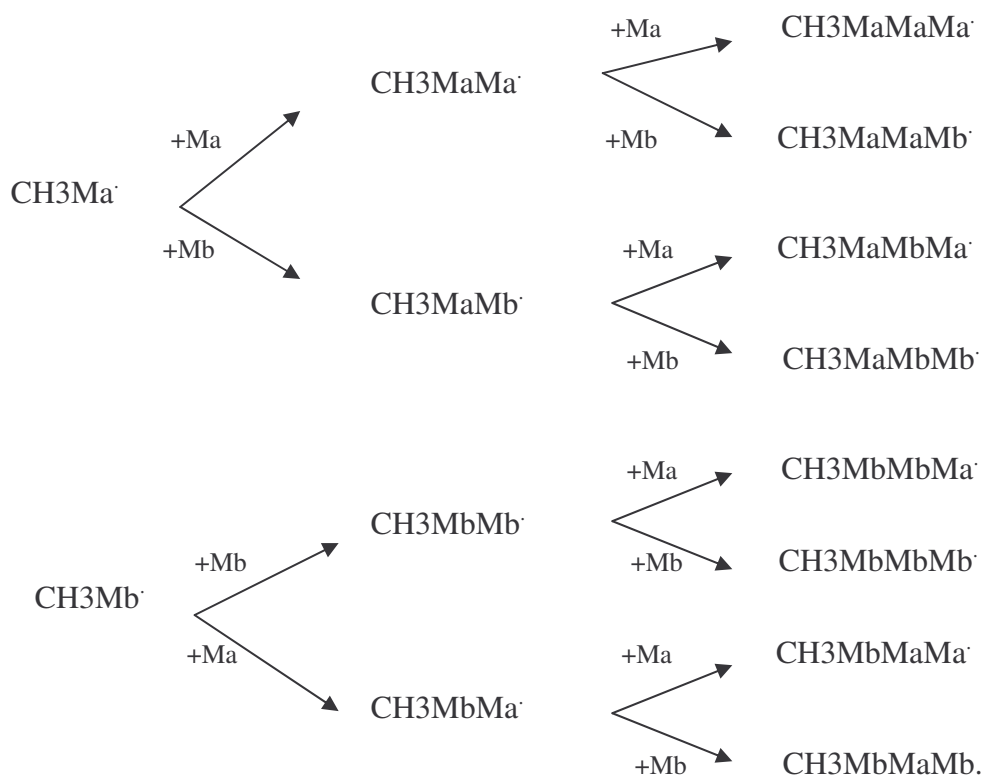
Etude théorique des huit réactions possibles d'addition du radical obtenu lors de la 1<sup>ère</sup> réaction de propagation sur chacun des monomères



Une étude selon le modèle terminal peut se limiter à l'étude des quatre réactions (1-1, 1-2, 1-3, 1-4) avec l'hypothèse que la réactivité du radical est indépendante de la longueur de la chaîne de celui-ci et se confond par conséquent avec celle du radical  $CH_3M\cdot$ . La prise en compte d'une unité pénultième de même nature que l'unité terminale dans le radical à savoir  $CH_3MbMb\cdot$  et  $CH_3MaMa\cdot$  peut également être envisagée (réactions 2-1, 2-2, 2-5, 2-6). Les deux cas ont été considérés pour étudier l'effet de l'unité terminale sur la réactivité des monomères et des radicaux.

Dans le cadre de notre étude de la copolymérisation radicalaire de deux monomères Ma et Mb prenant en compte l'unité pénultième dans le radical polymérique; nous nous sommes limités aux deux premières étapes de propagation à cause du nombre important de réactions à étudier qui augmente avec le nombre d'étapes de propagation considérées. Il faut signaler que, lors de notre travail 504 réactions ont été étudiées théoriquement car la copolymérisation d'une seule paire de monomères nécessite l'étude théorique des 14 réactions (schéma 1.)

qui ont lieu de l'étape d'initiation jusqu'aux deux étapes de propagation ci-dessus mentionnées. Pour ces raisons, seule l'étude PM3/UHF a été réalisée pour envisager toutes les combinaisons possibles de copolymérisation radicalaire alors qu'une étude complète DFT a été réalisée sur le couple Acrylonitrile-Styrène.



**Schéma 1.** Les 14 réactions étudiées théoriquement lors de la copolymérisation d'une paire de monomères Ma et Mb .

### II-3. Etude PM3/UHF et DFT de la copolymérisation radicalaire des monomères $\text{CH}_2=\text{CHX}$ (X : H, $\text{CH}_3$ , CN, $\text{C}_6\text{H}_5$ , Cl, F, $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , $\text{NH}_2$ , OH)

#### II-3-1. Etude de l'étape d'initiation de la copolymérisation radicalaire

Dans le tableau II-1. sont portées les valeurs PM3/UHF des énergies d'activation ( $\Delta E^*$ ) et des enthalpies de réaction ( $\Delta H_r$ ) relative à l'addition du radical méthyle sur chaque monomère (Ma ou Mb). Les valeurs expérimentales<sup>12</sup>

ou ab initio de calculs antérieurs <sup>(10, 11)</sup> sont également reportées pour comparaison.

Tableau II-1. Energies d'activation et enthalpies de réaction PM3/UHF relatives à l'addition du radical méthyl sur chaque monomère en Kcal/mole

| Monomère         | $\Delta E^*$ | $\Delta H_r$ | $\Delta E^*^{10}$ | $\Delta E^*^{11}$ | $E_a^{12}$ |
|------------------|--------------|--------------|-------------------|-------------------|------------|
| $CH_2CH_2$       | 4.04         | -35.30       | 7.0               | 8.4               | 7.9        |
| $CH_2CHCH_3$     | 3.57         | -33.62       | 6.5               | 8.0               | 7.4        |
| $CH_2CHCN$       | 3.12         | -34.71       | 2.7               | 4.9               |            |
| $CH_2CHNH_2$     | 3.19         | -35.88       |                   |                   |            |
| $CH_2CHOH$       | 3.16         | -35.68       |                   |                   |            |
| $CH_2CHCl$       | 3.40         | -34.22       | 5.4               | 6.8               |            |
| $CH_2CHF$        | 3.16         | -35.05       |                   |                   |            |
| $CH_2CHCO_2CH_3$ | 2.15         | -34.47       |                   |                   |            |
| $CH_2CH\varphi$  | 1.94         | -38.95       |                   |                   |            |

Malgré une sous estimation des valeurs des énergies, nous notons que la méthode PM3/UHF reproduit correctement l'ordre des barrières d'énergie donné par l'expérience pour l'éthylène et le propène et également l'ordre prévu pour une partie de nos composés au moyen de calculs ab initio antérieurs incluant l'énergie de corrélation PMP2/6-31G\*\* <sup>10</sup> et QCISD (T) <sup>11</sup>. Ce résultat était prévisible puisque la validité de la méthode semi-empirique PM3/UHF pour étudier les réactions d'addition radicalaire sur les oléfines et pour classer correctement ces monomères par ordre croissant de réactivité a déjà été signalée <sup>10</sup>.

Il faut également relever la forte exothermicité et les valeurs relativement faibles des barrières de toutes les réactions d'initiation ; la réaction d'addition du méthyle sur le styrène étant thermodynamiquement ( $\Delta H_r = -38.95$  Kcal/mole) et cinétiquement la plus favorable ( $\Delta E^* = 1.94$  Kcal/mole).

### II-3-2. Etude de la réaction de propagation de la copolymérisation radicalaire des monomères (modèle terminal)

Nous donnons dans le tableau II-2 les valeurs des énergies d'activation  $\Delta E^*$  et enthalpies de réaction  $\Delta H_r^\circ$  relatives à la première réaction de propagation au cours de laquelle le radical polymérique considéré ne contient qu'une unité monomérique terminale. Toutes les combinaisons possibles des différentes paires de monomères  $M_a$  et  $M_b$   $CH_2=CHX$  ( $X = H, CH_3, CN, C_6H_5, Cl, F, CO_2CH_3, NH_2, OH$ ) ont été considérées pour étudier la réaction :



Lors de notre étude, le radical polymérique considéré est celui dérivé de l'addition du radical  $CH_3$  sur le monomère  $M_a$ , c'est à dire  $CH_3M_a^\cdot$

Nous avons également reporté dans le tableau II-2. les valeurs des constantes de vitesse de propagation observées<sup>13</sup> lors de la copolymérisation des deux monomères  $M_a$  et  $M_b$  ainsi que celles des rapports de réactivité  $r_a$  extraites de la littérature<sup>14,15</sup>.

Les valeurs des enthalpies de réaction  $\Delta H_r^\circ$  ont été calculées par différence entre les enthalpies de formation des produits et celles des réactifs dans les conditions standard de température,  $T = 298$  K et de pression,  $P = 1$  Atm.

$$\Delta H_r^\circ = \sum_{\text{produits}} \Delta H_f^\circ(\text{produit}) - \sum_{\text{réactifs}} \Delta H_f^\circ(\text{réactif}) \quad (\text{II-13})$$

Dans le programme Gaussian les enthalpies de formation à 298K sont calculées à partir du calcul de l'énergie d'équilibre à 0K auxquelles sont ajoutées les corrections énergétiques, dues aux mouvements de translation, de rotation et de vibration composant l'énergie interne, lors du passage de la température  $T$  de 0K à 298K. Pour une mole de gaz parfait à la température  $T$  pour laquelle :

$$PV = RT$$

$$\Delta H_f(T) = \Delta U(T) + RT$$

$\Delta U$  étant l'énergie interne obtenue selon :

$$\Delta U(T) = E_{\text{équilibre}}(0) + E_{\text{translation}} + E_{\text{rotation}} + [E_{\text{vibration}}(0) + E_{\text{vibration}}(T)]$$

$E_{\text{équilibre}}$  est l'énergie obtenue à 0K après un calcul gaussien pour un système sans calcul de fréquence de vibration.

$$E_{\text{équilibre}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{répulsion interne nucléaire}}$$

$$E_{\text{translation}} = \frac{3}{2}RT$$

$$E_{\text{rotation}} = \frac{3}{2}RT$$

$$E_{\text{vibration}}(0) = N_a \sum_i \frac{h\nu_i}{2}$$

$$E_{\text{vibration}}(T) = N_a \sum_i \frac{h\nu_i \exp(-h\nu_i/kT)}{1 - \exp(-h\nu_i/kT)}$$

Dans ces expressions,

$N_a$  est le nombre d'avogadro,  $h$  la constante de planck,  $k$  la constante de Boltzman égale à  $R/N_a$ ,  $R$  la constante des gaz parfaits égale à  $8.314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , et  $\nu_i$  la fréquence du  $i$ ème mode de vibration.

Ces fréquences sont obtenues par un calcul de fréquence à  $T > 0$ . Par défaut la valeur prise pour  $T$  est 298 K.

L'examen des valeurs reportées sur le tableau II-2. Montre :

a/ Pour les enthalpies de réaction :

- Les valeurs PM3/UHF, calculées pour les couples considérés sont toutes négatives; ce qui permet de noter la forte exothermicité de la première réaction de propagation.

- la bonne corrélation entre les valeurs de  $k_p$  et les valeurs des enthalpies de réaction (tous les coefficients de corrélation sont de l'ordre de 0.9). Ceci est en accord avec la règle d'Evans-Polanyi<sup>16</sup> qui stipule une relation entre l'énergie d'activation et l'enthalpie de ce type de réactions à savoir :  $E_a = \text{Constante} + \alpha \Delta H_r$   
C'est-à-dire plus l'énergie dégagée est grande plus son énergie d'activation  $E_a$  sera petite et plus la constante de propagation  $K_p$  sera grande. A l'exception des couples impliquant le styrène, l'acrylate de méthyle et l'acrylonitrile.
- l'ordre expérimental des enthalpies des réactions d'homopolymérisation (réaction d'addition de  $CH_3Ma$  sur  $Ma$ ) est bien reproduit par la méthode PM3/UHF.

b/ Pour les énergies d'activation :

les valeurs des énergies d'activation obtenues lors de l'addition d'un même radical vis-à-vis de différents monomères (lignes horizontales du tableau) sont en assez bon accord avec les rapports de réactivité et les valeurs des  $k_p$  sauf pour les couples éthylène-propène, chlorure de vinyle-éthylène et pour les monomères acrylonitrile, et acrylate de méthyle vis à vis du radical issu du styrène. Les valeurs obtenues dans ce dernier cas (12.00 Kcal/mole et 11.87 Kcal/mole respectivement) sont supérieures à celles obtenues pour le styrène vis à vis du radical correspondant (9.36 Kcal/mole) alors qu'elles devraient être inférieures pour pouvoir reproduire l'expérience. Par contre la réactivité relative du styrène vis à vis des radicaux  $\sim\sim CH_3Ma$  associés à l'acrylonitrile et à l'acrylate de méthyle sont quant à elles bien reproduites.

Nous avons attribué ces écarts soit à la méthode ou bien au modèle de radical  $CH_3Ma^\cdot$  que nous avons pris en compte lors de cette étape et qui ne contient qu'une unité de monomère. Ce modèle dit

'terminal' pourrait dans certains cas ne pas être approprié. Le recours au modèle 'pénultième' selon

lequel la réactivité du radical en croissance ( $\sim\sim\sim\mathbf{MaMb}\cdot$ ) dépend également de la nature de l'unité **Ma** qui précède le centre actif s'avère donc nécessaire.

**Tableau II-2. Energies d'activation et enthalpies PM3/UHF de la première réaction de propagation radicalaire au cours de la copolymérisation des monomères Ma et Mb en Kcal/mole**

| Mb<br>Ma                                                 | Grand                                                                      | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>             | CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>           | CH <sub>2</sub> CHCN                           | CH <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> CHOH            | CH <sub>2</sub> CHCl                                | CH <sub>2</sub> CHF             | CH <sub>2</sub> CH $\varphi$                     | CH <sub>2</sub> CH<br>(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>                          | $\Delta E^*$<br>$r_a$<br>$k_p$<br>$\Delta H_r^\circ$<br>$\Delta H_p^{exp}$ | <u>6.50</u><br>1<br>-<br>-24.17<br>(-22.76) | 5.78<br>7.2<br>-<br>-25.80                  | 4.94<br>0.01<br>-<br>-26.93                    | 5.10<br>-<br>-<br>-28.37          | 3.18<br>-<br>-<br>-28.36        | 5.38<br>0.16<br>-<br>-26.10                         | 5.26<br>1.7<br>-<br>-27.22      | 3.37<br>-<br>-<br>-31.10                         | 4.30<br>0.2<br>-<br>-25.42                               |
| CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>                        | $\Delta E^*$<br>$r_a$<br>$k_p$<br>$\Delta H_r^\circ$<br>$\Delta H_p^{exp}$ | 9.60<br>0.28<br>-<br>-17.69                 | <u>8.08</u><br>1<br>-<br>-18.88<br>(-16.50) | 7.67<br>0.1<br>-<br>-19.19                     | 8.28<br>-<br>-<br>-21.19          | 7.94<br>-<br>-<br>-21.18        | 8.89<br>0.29<br>-<br>-19.47                         | 8.02<br>-<br>-<br>-21.07        | 6.40<br>7.7<br>-<br>-23.33                       | 8.09<br>-<br>-<br>-19.03                                 |
| CH <sub>2</sub> CHCN                                     | $\Delta E^*$<br>$r_a$<br>$k_p$<br>$\Delta H_r^\circ$<br>$\Delta H_p^{exp}$ | 9.96<br>7<br>-<br>-16.55                    | 7.94<br>0.8<br>-<br>-18.61                  | <u>8.45</u><br>1<br>1960<br>-19.33<br>(-18.30) | 6.72<br>-<br>-<br>-21.64          | 6.56<br>-<br>-<br>-21.47        | 8.76<br>3.28<br>720<br>-19.11                       | 9.08<br>24<br>-<br>-18.69       | 4.76<br>0.04<br>49000<br>-24.20                  | 7.48<br>1.40<br>1310<br>-14.26                           |
| CH <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub>                        | $\Delta E^*$<br>$r_a$<br>$k_p$<br>$\Delta H_r^\circ$                       | 13.92<br>-<br>-<br>-11.27                   | 13.31<br>-<br>-<br>-13.21                   | 10.01<br>-<br>-<br>-15.41                      | <u>11.43</u><br>1<br>-<br>-16.39  | 11.21<br>-<br>-<br>-16.19       | 11.18<br>-<br>-<br>-12.08                           | 10.88<br>-<br>-<br>-14.18       | 7.98<br>-<br>-<br>-19.05                         | 11.20<br>-<br>-<br>-12.35                                |
| CH <sub>2</sub> CHOH                                     | $\Delta E^*$<br>$r_a$<br>$k_p$<br>$\Delta H_r^\circ$                       | 8.43<br>-<br>-<br>-15.55                    | 7.31<br>-<br>-<br>-17.60                    | 6.61<br>-<br>-<br>-17.83                       | 6.37<br>-<br>-<br>-20.09          | <u>6.71</u><br>-<br>-<br>-19.52 | 7.05<br>-<br>-<br>-17.9                             | 7.10<br>-<br>-<br>-18.45        | 4.29<br>-<br>-<br>-22.96                         | 6.62<br>-<br>-<br>-15.68                                 |
| CH <sub>2</sub> CHCl                                     | $\Delta E^*$<br>$r_a$<br>$k_p$<br>$\Delta H_r^\circ$<br>$\Delta H_p^{exp}$ | 9.67<br>1.85<br>-<br>-19.96                 | 8.31<br>2.35<br>-<br>-22.68                 | 8.19<br>0.02<br>225000<br>-23.08               | 14.60<br>-<br>-<br>-25.04         | 14.31<br>-<br>-<br>-24.83       | <u>7.3</u><br>1<br>12300/6800<br>-22.95<br>(-22.37) | 15.55<br>-<br>-<br>-22.60       | 7.32<br>0.02<br>600000<br>-25.45                 | 9.06<br>0.06<br>200000<br>-20.36                         |
| CH <sub>2</sub> CHF                                      | $\Delta E^*$<br>$r_a$<br>$k_p$<br>$\Delta H_r^\circ$                       | 7.47<br>0.3<br>-<br>-17.83                  | 5.99<br>-<br>-<br>-19.58                    | 6.36<br>0.001<br>-<br>-21.14                   | 5.37<br>-<br>-<br>-22.83          | 6.23<br>-<br>-<br>-21.30        | 5.88<br>-<br>-<br>-20.96                            | <u>6.63</u><br>1<br>-<br>-21.06 | 2.93<br>-<br>-<br>-25.32                         | 5.86<br>-<br>-<br>-19.00                                 |
| CH <sub>2</sub> CH $\varphi$                             | $\Delta E^*$<br>$r_a$<br>$k_p$<br>$\Delta H_r^\circ$<br>$\Delta H_p^{exp}$ | 12.60<br>-<br>-<br>-10.16                   | 15.35<br>0.12<br>-<br>-11.91                | 12.00<br>0.41<br>413<br>-12.79                 | 11.18<br>-<br>-<br>-12.36         | 11.21<br>-<br>-<br>-14.25       | 13.22<br>17<br>8<br>-9.84                           | 15.17<br>-<br>-<br>-13.5        | <u>9.36</u><br>1<br>176/49<br>-16.58<br>(-17.82) | 11.87<br>0.82<br>206<br>-10.26                           |
| CH <sub>2</sub> CH<br>(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) | $\Delta E^*$<br>$r_a$<br>$k_p$<br>$\Delta H_r^\circ$<br>$\Delta H_p^{exp}$ | 9.10<br>-<br>-<br>-18.51                    | 8.00<br>-<br>-<br>-19.38                    | 8.84<br>1.22<br>2510<br>-20.26                 | 6.55<br>-<br>-<br>-22.33          | 6.68<br>-<br>-<br>-22.96        | 8.04<br>5<br>520<br>-19.20                          | 8.52<br>-<br>-<br>-20.71        | 6.23<br>0.20<br>14000<br>-25.73                  | <u>10.52</u><br>1<br>2090/720<br>-17.83<br>(-18.66)      |

$k_p$  en l. mol<sup>-1</sup>. s<sup>-1</sup>

### II-3-3. Etude PM3/UHF et DFT de la copolymérisation radicalaire du couple de monomères acrylonitrile – styrène avec prise en compte de l'effet pénultième

Nous nous sommes particulièrement intéressés à la copolymérisation radicalaire de l'acrylonitrile et du styrène pour lesquels un effet pénultième sur la réactivité du radical en croissance a été déjà signalé<sup>17</sup>. En plus des six réactions relatives à l'étape d'initiation et la première réaction de propagation ci-dessus mentionnées pour le couple acrylonitrile-styrène, nous avons procédé à l'étude PM3/UHF des huit réactions d'addition radicalaire qui s'établissent au cours de la deuxième réaction de propagation prenant en compte l'unité pénultième dans le radical en croissance.



où Ma et Mb sont remplacées par les unités acrylonitrile et styrène. Nous donnons sur les figures II-2. et II-3. et II-4. les schémas des espèces participant aux trois premières étapes d'initiation et de propagation lors de la copolymérisation de l'acrylonitrile (noté AN) et du styrène (noté STY)

( $CH_3\cdot$ ,  $CH_3STY\cdot$ ,  $CH_3AN\cdot$ ,  $CH_3STYSTY\cdot$ ,  $CH_3ANAN\cdot$ ..)

Au moyen de la méthode PM3/UHF<sup>18, 19</sup> nous avons procédé tout d'abord à une optimisation complète de la géométrie du styrène et de l'acrylonitrile et

du radical  $CH_3\cdot$  puis le chemin réactionnel a été suivi de la réaction d'initiation jusqu'à la deuxième étape de propagation. Les courbes d'énergie en fonction de la coordonnée de réaction (d) ont été tracées pour chacune des réactions de formation du radical en croissance. L'état de transition a été localisé puis vérifié par un calcul de fréquences qui fait apparaître la fréquence imaginaire correspondant au vecteur de transition. Afin de tester notre méthode semi-empirique de calcul, des calculs B3LYP/6-31G\* ont également été réalisés sur les quatorze réactions mises en jeu de l'étape d'initiation à la deuxième réaction de propagation. Les structures des états finaux et de transition ont été obtenues après optimisation au moyen de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride de Becke, à trois paramètres de Lee, Yang et Parr B3LYP<sup>20, 21</sup> et la base 6-31G\*. Aucune contrainte de spin ou de symétrie n'a été imposée.

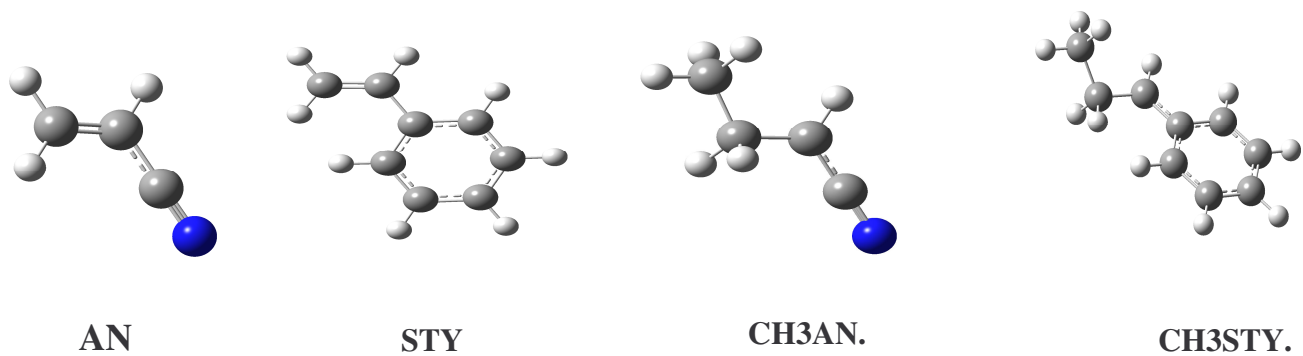


Figure II-2. Schéma des monomères et des radicaux obtenus à l'étape d'initiation.

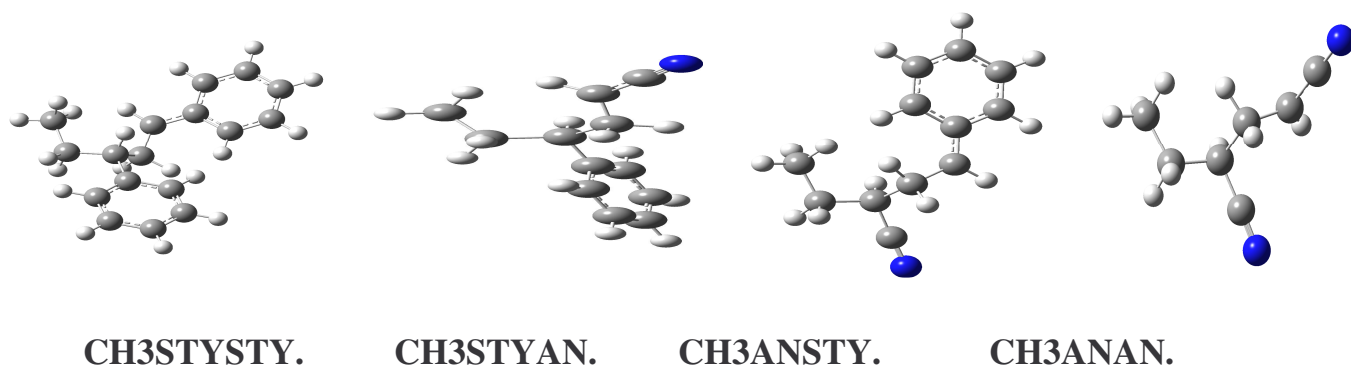


Figure II-3. Schéma des radicaux obtenus à la première étape de propagation.

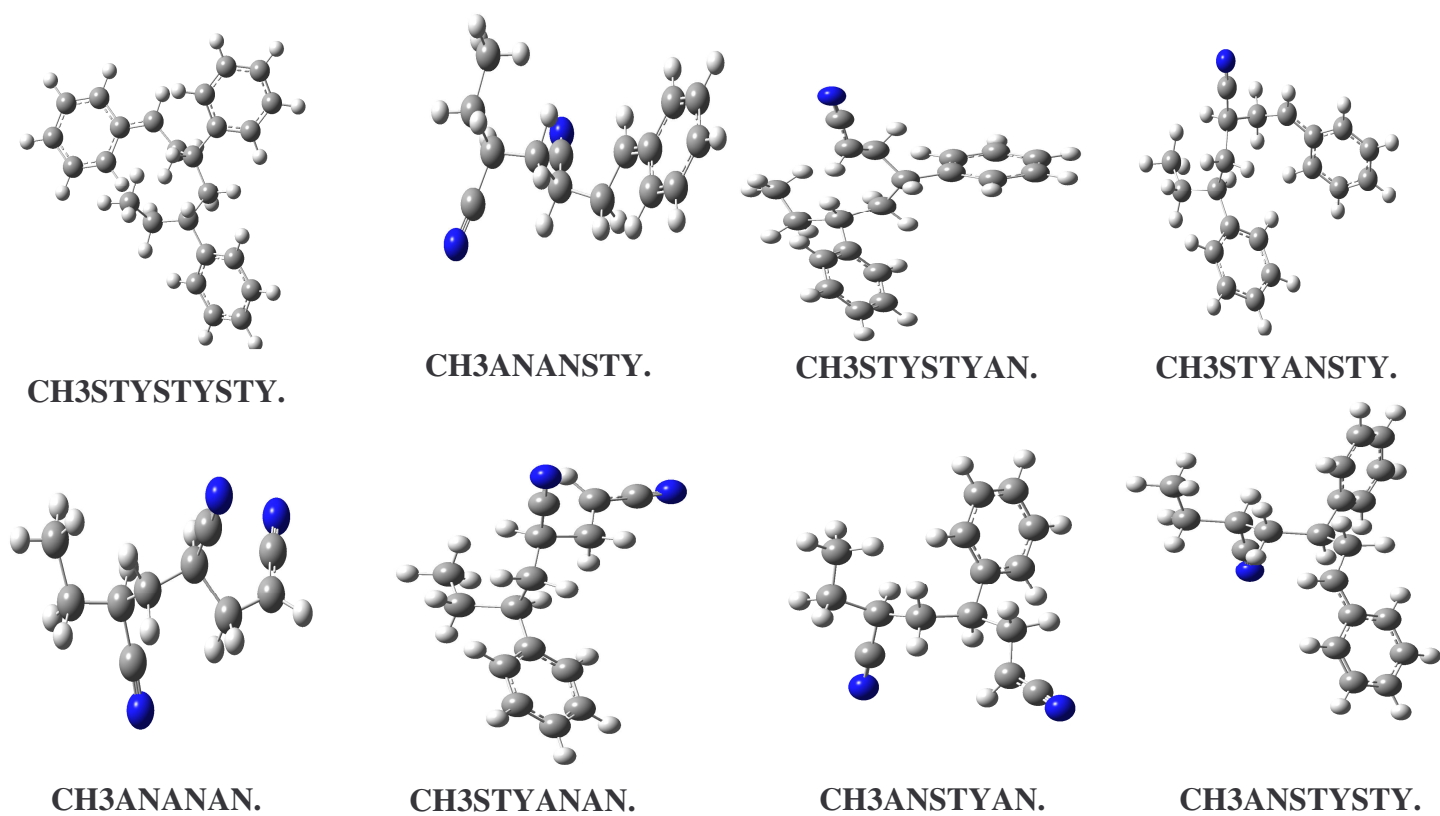


Figure II-4. Schéma des radicaux obtenus à la deuxième étape de propagation.

### II-3-3-1. Résultats PM3/UHF et B3LYP/6-31G\* et discussion

Dans les tableaux II-3. et II-4. sont reportées respectivement les valeurs des énergies B3LYP et PM3/UHF des espèces impliquées dans la deuxième étape de propagation de la copolymérisation du couple styrène, acrylonitrile.

De l'examen de ces valeurs nous notons pour :

#### *a. la stabilité relative des radicaux polymériques*

- L'ordre de stabilité des radicaux obtenus au cours de la première réaction de propagation relative à l'addition du radical  $CH_3Ma$  ou  $CH_3Mb$  sur  $Ma$  et  $Mb$  est en faveur des radicaux terminés par le groupement Styrène à savoir :  $STYSTY\cdot > ANSTY\cdot > STYAN\cdot > ANAN\cdot$  L'effet stabilisant du phényle est donc retrouvé.

- L'ordre de stabilité des radicaux obtenus au cours de la deuxième réaction de propagation est toujours en faveur des radicaux terminés par le groupement Styrène  $STYSTYSTY\cdot > ANSTYSTY\cdot > STYANSTY\cdot > STYSTYAN\cdot > ANANSTY\cdot > ANSTYAN\cdot > STYANAN\cdot > ANANAN\cdot$

Sauf pour le radical  $ANANSTY$  qui est prédit moins stable que le radical  $STYSTYAN$  et que nous attribuons à l'effet stérique du styrène qui semble l'emporter sur son effet stabilisant dans ce radical.

*Il faut surtout noter que les deux méthodes PM3/UHF et B3LYP/6-31G\* donnent le même ordre de stabilité et que cet ordre est identique à celui obtenu par Kaim et Al au moyen des méthodes ab initio et au moyen de la méthode DFT avec une base très étendue<sup>5, 6, 7</sup>.*

**Tableau II-3. Energies B3LYP/6-31G\* des espèces impliquées dans la deuxième étape de propagation. (Copolymérisation Acrylonitrile - Styrène).**

| Réaction<br>R. + M | E initial en hartree |            | Efinal en hartree<br>RM. | $\Delta E_{stab}$<br>Kcal/mol |
|--------------------|----------------------|------------|--------------------------|-------------------------------|
|                    | R.                   | M          |                          |                               |
| (AN- AN). +AN      | -381.59252           | -170.83155 | -552.45224               | 17.67                         |
| (AN- AN). + STY    | -381.59252           | -309.64827 | -691.27592               | 22.04                         |
| (STY-AN). + AN     | -520.40246           | -170.83155 | -691.26291               | 18.13                         |
| (STY- AN). + STY   | -520.40246           | -309.64827 | -830.07723               | 16.62                         |
| (STY- STY). + STY  | -659.21888           | -309.64827 | -968.88640               | 12.08                         |
| (STY-STY). + AN    | -659.21888           | -170.83155 | -830.07706               | 16.71                         |
| (AN- STY). +STY    | -520.41136           | -309.64827 | -830.08760               | 17.55                         |
| (AN- STY). + AN    | -520.41136           | -170.83155 | -691.27101               | 17.63                         |

**Tableau II-4. Energies PM3/UHF des espèces impliquées dans la deuxième étape de propagation. (Copolymérisation Acrylonitrile - Styrène).**

| Réaction<br>R. + M | E initial Kcal/mol |       | E final Kcal/mol<br>RM. | $\Delta E_{stab}$<br>Kcal/mol |
|--------------------|--------------------|-------|-------------------------|-------------------------------|
|                    | R.                 | M     |                         |                               |
| (AN- AN). +AN      | 67.66              | 50.10 | 98.27                   | 19.49                         |
| (AN- AN). + STY    | 67.66              | 38.88 | 79.41                   | <u>27.13</u>                  |
| (STY-AN). + AN     | 57.97              | 50.10 | 88.25                   | 19.82                         |
| (STY- AN). + STY   | 57.97              | 38.88 | 71.40                   | <u>25.45</u>                  |
| (STY- STY). + STY  | 42.83              | 38.88 | 63.89                   | <u>17.82</u>                  |
| (STY-STY). + AN    | 42.83              | 50.10 | 77.58                   | 15.35                         |
| (AN- STY). +STY    | 50.85              | 38.88 | 69.86                   | <u>19.87</u>                  |
| (AN- STY). + AN    | 50.85              | 50.10 | 85.27                   | 15.68                         |

***b. Energies d'activation et enthalpies de réaction relatives à la deuxième réaction de propagation***

Dans le tableau II-5. sont reportées les valeurs des énergies  $\Delta E^*$  et  $\Delta H_r$  PM3/UHF calculées pour les huit réactions possibles ; d'addition du radical sur le monomère au cours de la deuxième étape de propagation de la copolymérisation du couple acrylonitrile – styrène après prise en compte de l'unité pénultième qui précède l'unité terminale.

Les valeurs des énergies  $\Delta E^*$ ,  $\Delta H_r$  B3LYP/6-31G\* et des constantes de propagation expérimentales y sont également mentionnées ainsi que les valeurs des énergies d'activation et enthalpies de la réaction d'homopolymérisation du styrène et de l'acrylonitrile <sup>22, 23, 24</sup> (mises entre parenthèses dans le tableau) pour comparaison. De l'interprétation de ces valeurs nous relevons que :

- Les résultats sont en accord avec les conclusions de Coote et Davis <sup>17</sup> qui stipulent que ces réactions sont à contrôle thermodynamique et non cinétique car nous relevons que les valeurs des énergies d'activation sont très faibles par rapport à celles des enthalpies de réaction.

- Les valeurs des énergies calculées pour les réactions (2-1), (2-2) et pour les réactions (2-5) et (2-6), selon les deux modèles, terminal (où le radical polymérique considéré est  $CH_3Ma\cdot$ ) et pénultième (où le radical polymérique est  $CH_3MaMa\cdot$ ) varient dans le même sens. Ce résultat était prévisible ; l'unité pénultième étant la même dans les 4 radicaux, son effet sur les valeurs des énergies se fait de la même manière et l'ordre ne devrait pas changer. On peut donc considérer que l'effet de l'unité pénultième n'apparaît que lorsque celle-ci est différente de l'unité terminale qui se trouve en bout de chaîne polymérique. Pour ces raisons, lors de notre discussion du modèle terminal, nous prendrons en considération les résultats correspondants aux réactions mettant en jeu le radical  $CH_3MaMa\cdot$ . Ceci aussi pour une raison d'uniformité des calculs.

### ***c. Comparaison des résultats obtenus au moyen des deux méthodes de calcul***

De l'examen des valeurs du tableau II-5. obtenues au moyen des deux méthodes de calcul nous notons :

*les barrières d'énergie  $\Delta E^*$  calculées en PM3/UHF sont surestimées par rapport à celles obtenues en B3LYP/6-31G\* ; les valeurs*

- B3LYP/6-31G\* de la barrière de la réaction (2-1) et de la réaction (2-5) étant plus proches des valeurs expérimentales relatives respectivement à l'homopolymérisation de l'acrylonitrile et le styrène.
- les valeurs  $\Delta Hr$  (PM3/UHF) sont plus faibles que celles B3LYP/6-31G\* et sont plus proches des valeurs expérimentales.
- Les valeurs des  $\Delta E^*$  et des  $\Delta Hr$  obtenues par chacune des deux méthodes varient dans le même sens.

**Tableau II-5. Energies PM3/UHF et B3LYP/6-31G\* des huit réactions relatives à la deuxième étape de propagation de la copolymérisation acrylonitrile–styrène (modèle pénultième et terminal).**

| N° Réaction | Réactifs (R). + M | $\Delta E^*$ pénultième |       | $\Delta Hr$ pénultième |                   | $\Delta E^*$ terminal |       | $\Delta Hr$ terminal |        | $\Delta E$ stabilisation |       | $k_p$<br>( $L.mol^{-1}.s^{-1}$ ) |
|-------------|-------------------|-------------------------|-------|------------------------|-------------------|-----------------------|-------|----------------------|--------|--------------------------|-------|----------------------------------|
|             |                   | B3LYP                   | PM3   | B3LYP                  | PM3               | B3LYP                 | PM3   | B3LYP                | PM3    | B3LYP                    | PM3   |                                  |
| (2-1)       | (AN- AN). +AN     | 7.77                    | 10.43 | -14.96                 | -17.15<br>(-17.3) | 6.49                  | 8.45  | -16.39               | -19.33 | 17.67                    | 19.49 | 1960                             |
| (2-2)       | (AN- AN). + STY   | 3.89                    | 6.53  | -19.68                 | -24.43            | 5.57                  | 4.76  | -17.58               | -24.20 | 22.04                    | 27.13 | 49000                            |
| (2-3)       | (STY-AN). + AN    | 5.54                    | 8.98  | -15.29                 | -17.88            |                       |       |                      |        | 17.56                    | 19.82 |                                  |
| (2-4)       | (STY- AN). + STY  | 5.00                    | 5.11  | -13.51                 | -22.41            |                       |       |                      |        | 16.62                    | 25.45 |                                  |
| (2-5)       | (STY- STY). + STY | 5.71                    | 9.13  | -9.47                  | -14.83<br>(-16.1) | 7.97                  | 9.35  | -12.23               | -15.58 | 12.078                   | 17.82 | 176                              |
| (2-6)       | (STY-STY). + AN   | 6.99                    | 11.96 | -14.54                 | -12.94            | 6.40                  | 12.00 | -12.62               | -12.79 | 17.11                    | 15.35 | 413                              |
| (2-7)       | (AN- STY). +STY   | 6.74                    | 8.30  | -14.83                 | -17.21            |                       |       |                      |        | 17.55                    | 19.87 |                                  |
| (2-8)       | (AN- STY). + AN   | 7.14                    | 11.34 | -15.04                 | -24.40            |                       |       |                      |        | 17.63                    | 15.68 |                                  |

#### ***d. Réactivité relative des monomères vis-à-vis d'un même radical.***

- Addition de l'acrylonitrile et du styrène sur le radical dérivant de l'acrylonitrile.

Les valeurs des énergies d'activation PM3/UHF des réactions (2-1), (2-2) (selon le modèle terminal : 8.45 et 4.76 respectivement) et (2-3), (2-4) (selon le modèle pénultième : 8.98 et 5.11 respectivement) sont en bon accord avec les constantes de vitesse de propagation ( $k_p$  : 1960, 49000) relative à l'addition du radical acrylonitrile sur chacun des deux monomères acrylonitrile et styrène. Les deux modèles reproduisent donc

correctement les  $k_p$ . Le même accord est obtenu dans ce cas avec les valeurs des enthalpies de réaction calculées.

- *Addition du styrène et de l'acrylonitrile sur le radical dérivant du styrène.*

Les valeurs expérimentales des  $k_p$  (176, 413) relatives à l'addition du radical polymérique styrène sur lui même et sur l'acrylonitrile sont mal reproduites par les valeurs calculées des  $\Delta E^*$  des réactions (2-5) et (2-6) (avec même unité pénultième : 9.13 ; 11.96 respectivement) et celles des réactions (2-7) et (2-8) (avec unité pénultième différente : 8.30 et 11.34 respectivement). Elles sont cependant bien reproduites par les valeurs PM3/UHF des enthalpies de réaction prenant en compte l'effet pénultième (réactions 2-7 et 2-8).

**Conclusion** : nous pouvons dire que les valeurs des constantes de vitesse de propagation ne sont pas toujours bien reproduites par les deux modèles; puisque nous remarquons par exemple un bon accord entre valeurs des énergies d'activation des réactions (2-1), (2-2), (2-3), (2-4) ) (6.53/ 10.43 et 8.98/ 5.11) et l'expérience alors qu'elles donnent l'ordre de réactivité inverse des monomères pour les réactions (2-5), (2-6), (2-7), (2-8) (9.13/11.96 et 8.30/ 11.34). **L'ordre expérimental de réactivité des deux monomères vis vis du même radical est cependant bien reproduit par les valeurs calculées PM3/UHF des enthalpies de réaction prenant en compte l'unité pénultième.**

#### ***e. Réactivité relative de différents radicaux vis-à-vis d'un même monomère***

- La réactivité du radical  $STYAN^\cdot$  est supérieure à celle du radical  $ANAN^\cdot$  vis a vis de l'acrylonitrile  $\Delta E^* = 8.98$  pour la réaction (2-3) et  $\Delta E^* = 10.43$  pour la réaction (2-1) et vis-à-vis du styrène ( $\Delta E^* = 5.11$  pour la réaction (2-4) et  $\Delta E^* = 6.53$  pour la réactions (2-2) du tableau II-5.

- La réactivité du  $ANSTY^\cdot$  est supérieure à celle de  $STYSTY^\cdot$  vis à vis du styrène  $\Delta E^* = 8.30$  pour la réaction (2-7) et  $\Delta E^* = 9.13$  pour la réaction (2-5) du tableau et vis à vis de l'acrylonitrile  $\Delta E^* = 11.34$  pour la réaction (2-8) et  $\Delta E^* = 11.96$  pour la réaction (2-6) du tableau II-5. Les valeurs obtenues des énergies d'activation des réactions mettant en jeu le styrène étant inférieures à celle relatives à l'acrylonitrile.

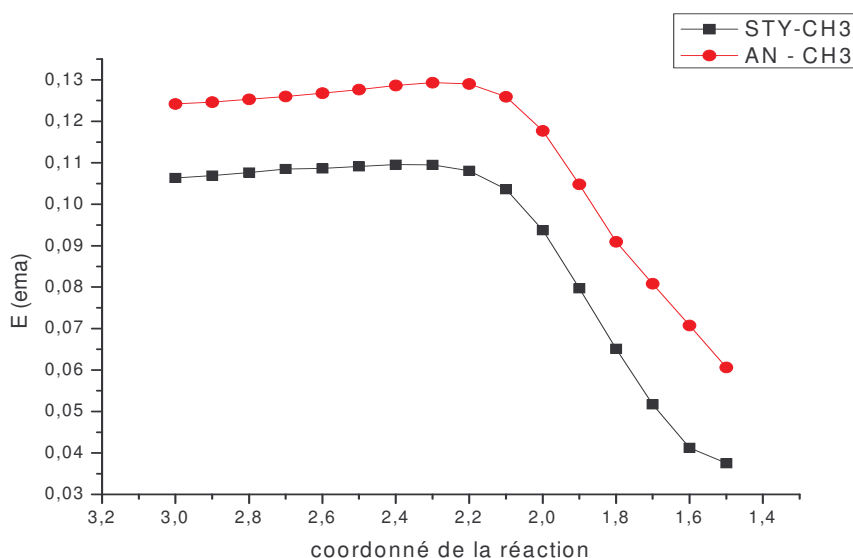
- La réactivité du  $STYAN^\cdot$  est supérieure à celle de  $ANSTY^\cdot$  vis-à-vis de chacun des deux monomères (les valeurs des énergies d'activation des réactions impliquant le  $STYAN^\cdot$  étant inférieures à celles relatives au  $ANSTY^\cdot$ ) de même que celle de  $ANAN^\cdot$  qui est supérieure à celle du  $STYSTY^\cdot$ . Ce résultat qui permet de justifier les valeurs nettement supérieures des  $k_p$  pour la réaction d'addition du radical dérivé de l'acrylonitrile par rapport à celles mettant en jeu le radical dérivé du styrène et qui n'est pas retrouvé en considérant les radicaux  $ANAN^\cdot$  et  $STYSTY^\cdot$  montrent bien l'évidence de l'effet pénultième au cours de la copolymérisation du styrène et de l'acrylonitrile.

***Conclusions : L'effet de l'unité pénultième est donc d'augmenter la réactivité du radical considéré vis-à-vis de chacun des deux monomères. Cette réactivité radicalaire est plus accentuée sur le styrène.***

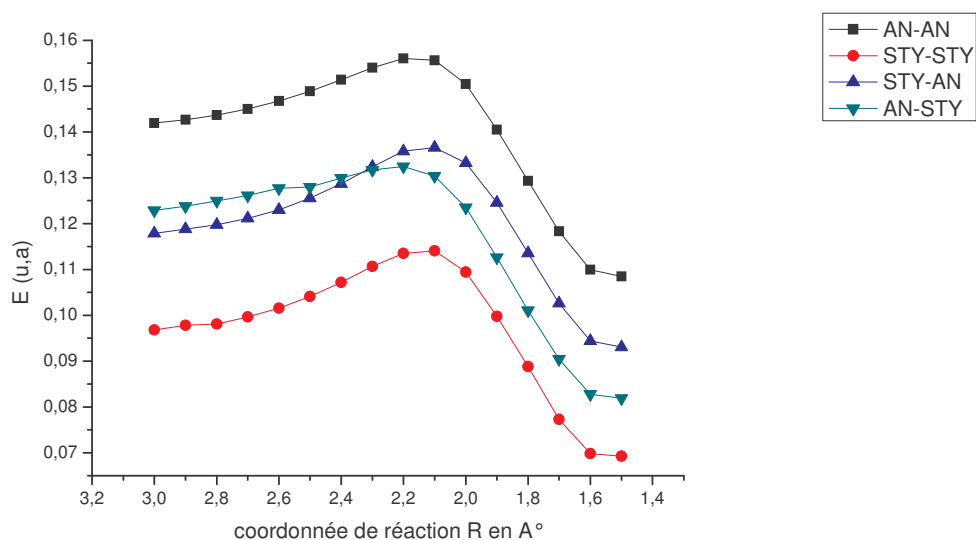
***Nos résultats laissent présager d'un rapport de réactivité radicalaire  $s_{AN} = k_{STYANAN} / k_{ANANAN}$  et  $s_{STY} = k_{ANSTYSTY} / k_{STYSTYSTY}$  supérieure à 1 si on rappelle que ce rapport de réactivité radicalaire  $s_a$  mesure la réactivité du radical  $\sim\sim\sim MbMa^\cdot$  par rapport à celle du radical  $\sim\sim\sim MaMa^\cdot$  vis-à-vis du même monomère Ma. Ceci est en accord avec les valeurs de  $s_{acrylo}$  et  $s_{sty}$  retrouvées dans la littérature<sup>17</sup>.***

### f. Chemins réactionnels

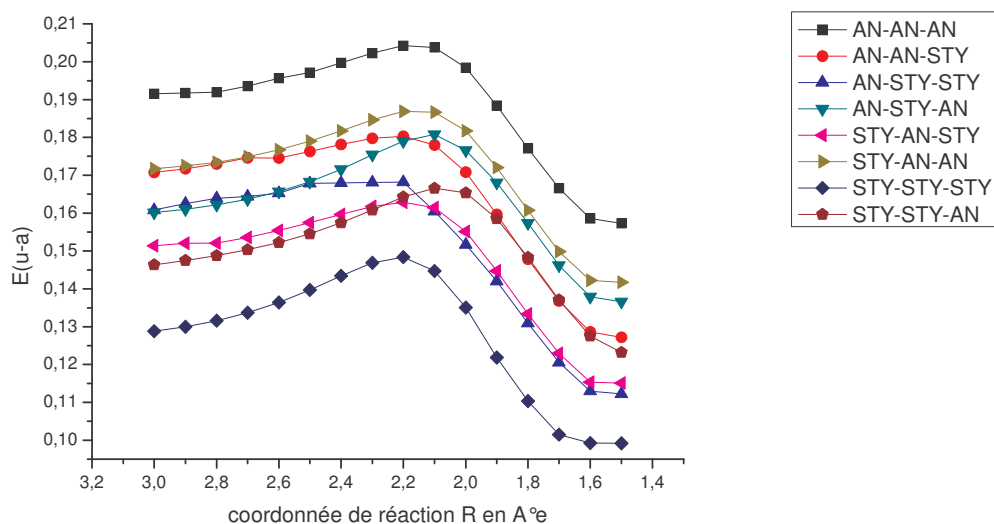
Afin de mieux étudier le chemin réactionnel nous avons tracé les courbes d'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction qui est la distance entre les deux réactifs et ce, pour les différentes réactions étudiées de l'étape d'initiation (figure II-5) jusqu'aux deux réactions de propagation pour la copolymérisation styrène -acrylonitrile (figures II-6, II-7)



**Figure II-5. Courbes d'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction (d) relatives aux 2 réactions possibles au cours de l'étape d'initiation (copolymérisation radicalaire styrène-acrylonitrile)**



**Figure II-6.** Courbes d'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction (d) relatives aux 4 réactions possibles au cours de la première étape de propagation (copolymérisation radicalaire styrène-acrylonitrile)



**Figure II-7.** Courbes d'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction (d) relatives aux 8 réactions possibles au cours de la deuxième étape de propagation (copolymérisation radicalaire styrène-acrylonitrile)

L'examen de ces courbes montre que :

- l'étape d'initiation est, comme attendu, une étape très rapide (pratiquement pas de barrière d'activation) et est très exothermique (réaction spontanée) ; de même que les deux étapes de propagation. Le chemin d'énergie minimale étant celui impliquant le styrène.

- au cours des deux premières étapes de propagation : les réactions d'homopolymérisation du styrène et de l'acrylonitrile suivent des chemins parallèles, le chemin suivi lors de l'homopolymérisation du styrène étant d'énergie inférieure à celle de l'acrylonitrile.

\*pour la première réaction de propagation : les 2 réactions d'addition du radical  $CH_3STY\cdot$  et du  $CH_3AN\cdot$  sur respectivement l'acrylonitrile et le styrène suivent des chemins d'énergie intermédiaire entre ceux des 2 réactions d'homopolymérisation du styrène et de l'acrylonitrile (figure II-6). La première étant d'énergie supérieure à la deuxième après leur croisement au niveau de l'état de transition. Ceci semble indiquer que la première étape de propagation est en faveur de la formation du radical  $CH_3ANSTY\cdot$  avec un chemin de réaction d'énergie proche de celui de l'homopolymérisation du styrène (addition du radical  $CH_3STY\cdot$  sur styrène). **On note bien l'effet stabilisant du styrène et celui déstabilisant de l'acrylonitrile sur le radical formé à cette première étape de propagation.**

\*pour la deuxième réaction de propagation : les courbes d'énergie relatives à la prise en compte de l'effet pénultième se situent toutes entre les 2 courbes d'homopolymérisation du styrène et de l'acrylonitrile (figure II-7). La courbe d'énergie minimale étant celle relative à la réaction de formation du radical  $CH_3STYANSTY\cdot$  obtenu par addition du styrène sur le radical  $CH_3STYAN\cdot$ . Cette réaction est, cinétiquement la plus favorisée car son énergie d'activation égale à 5,11 Kcal/mole est la plus faible. Les réactions thermodynamiquement les plus favorisées étant celles relatives à la formation des radicaux  $CH_3ANSTYAN\cdot$ ,

$CH_3STYANSTY^\cdot$  et  $CH_3ANANSTY^\cdot$  ( $\Delta H_r$  égale respectivement à -24,43 ; - 24,40 et -22,41 Kcal/mole).

**A ce stade de propagation nous pouvons conclure que pour le couple de monomères Acrylonitrile - styrène, le chemin d'énergie minimale est celui correspondant à l'addition du monomère le plus stable (styrène) sur le radical le plus réactif ( $CH_3STYAN^\cdot$ ).**

## II-4. BIBLIOGRAPHIE

1. G.Champetier, Chimie macromoléculaire, Tome I, Editions Hermann, 1970.
2. T. Fukuda, Ma Y, D Inagaki H, Macromolecules, 18, 17, 1985.
3. a. T.Alfrey, G. Golfinger, J. Chem. Phys., 12, 205, 1944.  
b. T. Alfrey, G. Golfinger, J. Chem. Phys., 12, 322, 1944.  
c. T. Alfrey, G. Golfinger, J. Chem. Phys., 14, 115, 1946.
4. F.R. Mayo, F.M.Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
5. P. Cieplak , Elzbiteta, Megiel , A. Kaim, journal of polymer science: part A: polymer Chemistry, 40, 3592-3603, 2002.
6. A. Kaim, P. Cieplak, journal of polymer science: part A: Polymer Chemistry., 41, 1778-1787, 2003.
7. A. Kaim, journal of polymer science: part A: Polymer Chemistry., 38, 846-854, 2000.
8. Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W.Trucks, H.B. Schlegel, G. E. Scuseria, , M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr. T.Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J.Tomasi, V. Barone , B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalman, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K.Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X.Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O.Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D.Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi , R. L. Martin, D. J.Fox, T. Keith, M. A. Al- Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B.Johnson, W.Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc.,

Pittsburgh PA, 2003.

**9.** Gaussian 98, Revision A.9

M. J. Frisch, G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria,  
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, Jr. J. A. Montgomery ,  
R. E. Stratmann, J. C. Burant , S. Dapprich, J. M. Millam , A. D. Daniels,  
K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas , J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi,  
R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, , J. Ochterski,  
G.A. Petersson , P. Y. Ayala , Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D.  
Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman , J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G.  
Baboul, B. B. Stefanov , G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz , I. Komaromi  
R. Gomperts , R. L. Martin , D. J. Fox , T. Keith , M. A. AlLaham  
C. Y. Peng, A. Nanayakkara , M. Challacombe , P. M. W. Gill,  
B. Johnson , W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres , C. C.Gonzalez ,  
M. Head-Gordon, E. S. Replogle, et J. A. Pople Gaussian, Inc., Pittsburgh PA,  
1998.

- 10- a.** S. Djennane –Bousmaha, A.Boucekkine and R.lissillour, J.Mol.Struct,  
theochem, 314, 261 1994.  
**b.** S. Djennane –Bousmaha, A.Boucekkine and Rlissillour, J.Mol.Struct,  
theochem., 430, 1, 1998.
- 11. a-** M.W. Wong, A.Pross and L.Radom, J.Am.Chem.Soc., 115, 11050, 1993.  
**b-** M.W.Wong, A.Pross and L.Radom, Int.J.Chem., 33, 415, 1993.  
**c-** M.W.Wong, A.Pross and L.Radom, J.Am.Chem.Soc., 116, 6284, 1994.
- 12.** R.J. Cvetanovic , J.Chem. Phys., 46, 1694, 1967.
- 13.** F.W. Billmeyer, Textbook of Polymer Chemistry, Wiley Interscience, 1984.
- 14.** G.Ham, Copolymerization, Interscience Publishers, N.Y, 1964.
- 15.** L.J.Young, J.Pol.Science, 54, 411, 1961.
- 16- a.** MG.Evans Disc. Faraday Soc., 2, 271, 1947.  
**b.** MG.Evans, J. Gergely, EC.Seaman, J. Polym. Sci., 3, 866, 1948.
- 17.** M.L. Coote, T.P. Davis, Prog. Polym. Sci., 24, 1217-1251, 1999.
- 18.** M.J.S.Dewar, E. G.Zoebish, E.F. Healy et J.J.P.Stewart, J.AMm.Chem.  
Soc.,107, 3902, 1985.
- 19.** J.J.P.Stewart, J.Comput. Chem., 10,209, 1989.

- 20.** A.D. Becke, Phys. Rev., A 38, 3098, 1988.
- 21.** C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev., B 37, 785, 1988.
- 22.** G. Odian, Principles of Polymerization, Mac Graw Hill Company, N.Y. (1970).
- 23.** J.P. Mercier , E.Maréchal, Chimie des polymères, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse, (1993).
- 24.** J.Brandup, E.H.Immergut, polymer Handbook, John Wiley et Sons N.Y. 1975.

## **CHAPITRE III**

# **ETUDE PM3/UHF ET B3LYP/6-31G\* DE LA COPOLYMERISATION RADICALAIRE DE MONOMERES VINyliQUES $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ( $\text{X} = \text{CN}, \text{Cl},$ $\text{CO}_2\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) ET DE MONOMERES METHACRYLATES D'ALKYL $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \text{CO}_2\text{R}$ ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$ )**

### III. ETUDE PM3/UHF ET B3LYP/6-31G\* DE LA COPOLYMERISATION RADICALAIRE DE MONOMERES VINyliQUES $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ( $\text{X} = \text{CN}, \text{Cl}, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) ET DE MONOMERES METHACRYLATES D'ALKYLE $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{R}$ ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$ )

#### III-1. Introduction

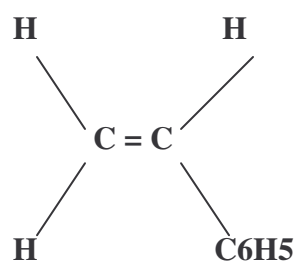
Au cours de cette étude nous nous intéressons à la copolymérisation radicalaire de monomères incluant des alcènes 1-1 disubstitués qui sont des esters acrylates d'alkyle dont la réactivité vis-à-vis des réactifs radicalaire, électrophile ou nucléophile a été établie. La copolymérisation des alcènes monosubstitués  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  ( $\text{X} = \text{CH}_3, \text{CN}, \text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5$ ) avec des monomères bifonctionnels ester acrylates  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}$  ou avec des alcènes disubstitués esters méthacrylates  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{R}$  où  $\text{R}$  est un groupement alkyle, a permis le développement de copolymères à propriétés améliorées de thermoplasticité, de résistance au choc, au vieillissement et à la température plus intéressantes, par rapport à celles des homopolymères de base. Différents homopolymères et copolymères d'esters acryliques tels que, par exemple les copolymères d'acrylates d'alkyle ou de méthacrylates d'alkyle ont été développées en raison des applications intéressantes qui peuvent découler de leurs propriétés exceptionnelles. On peut citer les propriétés optiques particulières du Polyméthacrylate de méthyle appelé communément Plexiglas ou verre organique, ses propriétés de transparence, d'excellente tenue aux rayons UV et de résistance qui peuvent être modifiées par copolymérisation du méthacrylate de méthyle avec des monomères tels que les acrylates, le styrène, ou l'acrylonitrile. La synthèse de ces copolymères est bien maîtrisée et des données expérimentales existent <sup>1, 2, 3</sup>. L'étude théorique de la polymérisation de ces composés a également suscité beaucoup d'intérêt ; Les principaux travaux théoriques rencontrés portent sur la détermination des grandeurs cinétiques au cours des réactions d'homopolymérisation d'alcènes monosubstitués,

styrène<sup>1</sup> acrylonitrile, chlorure de vinyle<sup>4</sup> et acrylate de méthyle ou du méthacrylate de méthyle<sup>5</sup> et utilisent des méthodes de très haut niveau de sophistication QCISD(T). L'étude quantique ab initio de la copolymérisation radicalaire du styrène avec l'acrylonitrile ou avec le méthacrylate de méthyle a été envisagé par Kaim et al.<sup>6,7,8,9</sup> afin d'analyser l'effet de l'unité pénultième sur les grandeurs thermochimiques au moyen de méthodes ab initio. Au cours de ce travail, nous nous sommes proposées d'abord de vérifier, au moyen de la méthode PM3/UHF, la validité ou non du simple modèle terminal pour reproduire la réactivité relative d'un méthacrylate d'alkyle par rapport à celle d'un alcène monosubstitué et par rapport à celle d'un méthacrylate d'alkyle vis-à-vis d'un même radical. Puis, le couple styrène-méthacrylate de méthyle sera considéré pour étudier au moyen de la méthode B3LYP/6-31G\* les quatorze réactions d'addition radicalaire mises en jeu de l'étape d'initiation à la deuxième étape de propagation et ce, en introduisant le modèle pénultième. Ce choix est motivé par le fait que la cinétique de copolymérisation de ce couple de monomères est basée sur le modèle pénultième. De plus le remplacement de l'acrylonitrile comonomère du styrène dans le chapitre II par le méthacrylate de méthyle nous permettra d'étudier l'effet de la gêne stérique sur la réactivité des radicaux et des monomères.

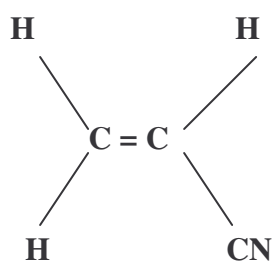
### III-2. Résultats et discussion

De la même manière que précédemment, pour chaque paire de monomères les quatorze réactions d'addition du radical sur chacun des deux monomères ont été étudiées ; Toutes les combinaisons possibles de copolymérisation radicalaire des monomères ont été envisagées.

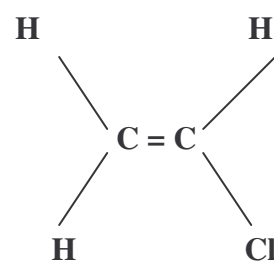
Sur la Figure III-1 nous donnons les formules développées des monomères acrylates d'alkyle et monomères vinyliques introduits dans ce chapitre avec les notations utilisées.



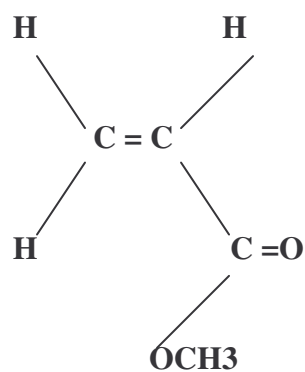
Styrène (STY)



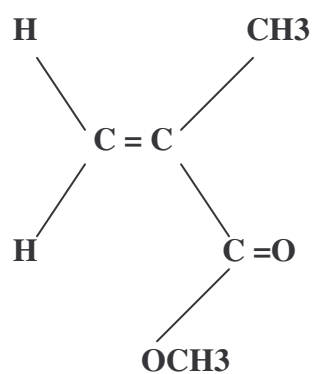
Acrylonitrile (AN)



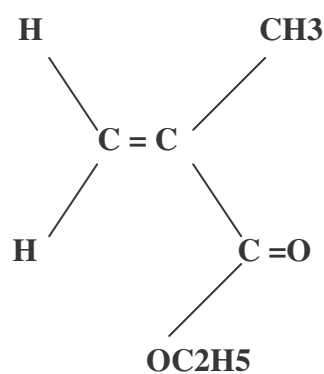
Chlorure de vinyl (CHV)



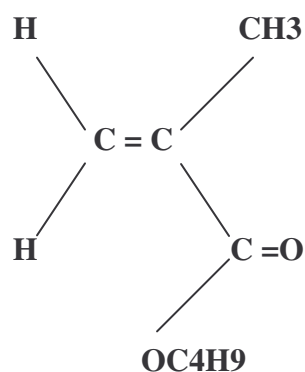
Acrylate de méthyle (AM)



Méthacrylate de méthyle (MAM)



Méthacrylate d'éthyle (MAE)



Méthacrylate du butyle (MAB)

**Figure III-1.** Formules développées des monomères vinyliques et des monomères acrylates d'alkyle avec les notations utilisées.

### III-2-1. Etape d'initiation

Dans le tableau III-1 figurent les valeurs des énergies d'activation et enthalpies de réaction PM3/UHF relative à l'addition du radical méthyle sur chaque monomère

$$CH_3\cdot + Ma \rightarrow CH_3Ma\cdot$$

L'examen des valeurs de ce tableau fait apparaître les très faibles barrières des réactions d'initiation ainsi que leurs fortes exothermicités qui vont dans le même sens que les valeurs B3LYP/6-31G\*\* obtenus par d'autres auteurs <sup>9</sup>. Il faut également signaler que les valeurs les plus faibles sont celles relatives aux acrylates d'alkyle.

**Tableau III-1. Energies d'activation ( $\Delta E^*$ ) et enthalpies de réaction ( $\Delta Hr$ ) PM3/UHF relative à l'addition du radical méthyle sur chaque monomère en Kcal/mole.**

| MONOMERE | $\Delta E^*$ | $\Delta Hr$ | $E_{CH_3 Ma.}$ | $\Delta Hr$<br>B3LYP <sup>9</sup> |
|----------|--------------|-------------|----------------|-----------------------------------|
| MAM      | 3.06         | -21.35      | -73.65         | -30,9                             |
| MAE      | 2.75         | -33.32      | -89.73         |                                   |
| MAB      | 2.04         | -33.23      | -100.74        |                                   |
| CHV      | 3.40         | -34.22      | 0.81           |                                   |
| AN       | 3.12         | -34.71      | 39.42          | -31,5                             |
| AM       | 2.15         | -34.47      | -76.61         |                                   |
| STY      | 1.94         | -38.95      | 23.48          | -32,7                             |

### III-2-2. Etude PM3/UHF de la 1<sup>ère</sup> réaction de propagation de la copolymérisation radicalaire de monomères méthacrylates d'alkyle et de monomères vinyliques (modèle terminal)

Dans le tableau III-2 sont données les valeurs PM3/UHF des énergies d'activation ( $\Delta E^*$ ) et des enthalpies de réaction ( $\Delta Hr$ ) obtenues pour la 1<sup>ère</sup> étape de propagation qui correspond à l'addition du radical  $CH_3Ma$  sur différents monomères Mb. Nous avons également reporté dans ce tableau ;les valeurs expérimentales des constantes de vitesse de propagation <sup>10,11</sup>.

Les valeurs des enthalpies de réaction  $\Delta H_r$  sont calculées selon l'équation (II-13) utilisée dans le chapitre II.

Nous nous intéresserons particulièrement aux combinaisons mettant en jeu le monomère méthacrylate de méthyle MAM à cause de la disponibilité de valeurs expérimentales dans ce cas. L'interprétation des valeurs correspondant à celles –ci montrent que l'ordre des  $k_p$  relatifs à l'addition du méthacrylate de méthyle MAM sur les différents radicaux  $-\text{AN}^\cdot$ ,  $-\text{CHV}^\cdot$ ,  $-\text{AM}^\cdot$  et  $-\text{STY}^\cdot$  est mal reproduit par les valeurs de énergies d'activation PM3/UHF alors qu'un assez bon accord est obtenu lors de l'addition du radical  $-\text{MAM}^\cdot$  sur les différents monomères (6<sup>ème</sup> ligne horizontale du tableau ). **La corrélation des enthalpies de réaction de la 1<sup>ère</sup> étape de propagation avec les valeurs des constantes de vitesse constatée pour les couples d'alcènes monosubstitués n'est pas retrouvée pour les couples impliquant le méthacrylate de méthyle.**

Nous pouvons donc conclure que l'étude de la copolymérisation radicalaire de couples de monomères impliquant des acrylates d'alkyles ne peut se limiter à la seule prise en compte de la 1<sup>ère</sup> étape de propagation car les grandeurs énergétiques correspondantes, calculées au moyen de la méthode semi-empirique PM3/UHF, ne permettent pas de reproduire l'expérience ; La nécessité d'étudier au moyen d'une méthode plus poussée, les huit réactions relatives à la 2<sup>ème</sup> étape de propagation pour prendre en considération l'unité pénultième dans le radical polymérique s'impose. Ceci en plus des six réactions relatives à l'étape d'initiation et à la première étape de propagation.

**Tableau III-2. Energies d'activation et Enthalpies de réaction PM3/UHF en Kcal/mol. (1<sup>ère</sup> étape de propagation de la copolymérisation radicalaire de monomères méthacrylates d'alkyle et de monomères vinyliques)**

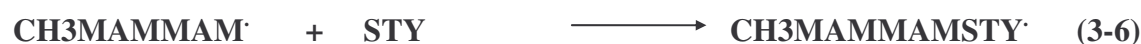
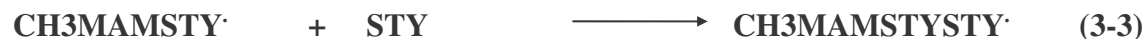
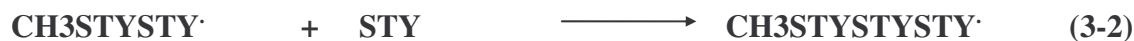
| <b>Mb</b><br><b>Ma</b> | <b>Gran</b><br><b>deurs</b>            | <b>AN</b>                     | <b>CHV</b>                    | <b>STY</b>                   | <b>AM</b>                      | <b>MAM</b>                    | <b>MAE</b>                   | <b>MAB</b>                   |
|------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>AN</b>              | $\Delta E^*$<br>$k_p^a$<br>$\Delta Hr$ | <b>8.45</b><br>1960<br>-19.33 | 8.76<br>720<br>-19.11         | 4.76<br>49000<br>-24.20      | 7.48<br>1310<br>-14.26         | 8.18<br>13100<br>-18.01       | 8.06<br>-<br>-18.40          | 11.64<br>-<br>-14.29         |
| <b>CHV</b>             | $\Delta E^*$<br>$k_p^a$<br>$\Delta Hr$ | 8.19<br>225000<br>-23.08      | <b>7.3</b><br>12300<br>-22.95 | 7.32<br>600000<br>-25.45     | 9.06<br>200000<br>-20.36       | 7.79<br>123000<br>-20.71      | 11.06<br>-<br>-21.54         | 7.93<br>-<br>-21.41          |
| <b>STY</b>             | $\Delta E^*$<br>$k_p^a$<br>$\Delta Hr$ | 12.00<br>413<br>-12.79        | 13.22<br>8<br>-9.84           | <b>9.36</b><br>176<br>-15.58 | 11.87<br>206<br>-10.26         | 12.50<br>278<br>-9.52         | 11.49<br>-<br>-11.65         | 10.82<br>-<br>-7.23          |
| <b>AM</b>              | $\Delta E^*$<br>$k_p^a$<br>$\Delta Hr$ | 8.84<br>2510<br>-20.26        | 8.04<br>520<br>-19.20         | 6.23<br>14000<br>-25.73      | <b>10.52</b><br>2090<br>-17.83 | 8.51<br>4100<br>-17.35        | 11.15<br>-<br>-18.17         | 10.19<br>-<br>-19.30         |
| <b>MAM</b>             | $\Delta E^*$<br>$k_p^a$<br>$\Delta Hr$ | 12.77<br>422<br>-13.83        | 13.86<br>8<br>-12.90          | 9.33<br>1520<br>-18.58       | 13.62<br>1310<br>-13.03        | <b>12.11</b><br>648<br>-11.59 | 13.81<br>-<br>-26.14         | 12.19<br>-<br>-11.77         |
| <b>MAE</b>             | $\Delta E^*$<br>$k_p^a$<br>$\Delta Hr$ | 13.68<br>-<br>-11.26          | 13.09<br>-<br>-13.17          | 10.7<br>-<br>-14.12          | 13.66<br>-<br>-12.84           | 10.27<br>-<br>-9.28           | <b>11.81</b><br>671<br>-1.10 | 12.73<br>-<br>-10.05         |
| <b>MAB</b>             | $\Delta E^*$<br>$k_p^a$<br>$\Delta Hr$ | <b>12.65</b><br>-<br>-2.02    | 12.41<br>-<br>-11.47          | 9.71<br>-<br>-18.38          | 15.74<br>-<br>-10.37           | 12.56<br>-<br>-9.51           | 12.15<br>-<br>-9.86          | <b>16.53</b><br>757<br>-9.77 |

a : valeurs expérimentales en  $l. mol^{-1} .s^{-1}$  extraites de la référence 10

### III-2-3. Etude PM3/UHF et DFT de la copolymérisation radicalaire du couple de monomères Styrène-Méthacrylate de méthyle avec prise en compte de l'effet pénultième

Au cours de cette étude, nous avons utilisé la méthode DFT/B3LYP/6-31G\* pour étudier l'effet de l'unité pénultième du radical en croissance sur les grandeurs énergétiques des réactions qui s'établissent au cours de la deuxième étape de propagation du couple styrène – méthacrylate de méthyle ci-dessous mentionnées ( Figure III-2.) . Au moyen de la méthode PM3/UHF nous avons d'abord suivi pas à pas le chemin de réaction en déterminant l'énergie du système radical-monomère pour différentes valeurs de la coordonnée de réaction, de l'état initial jusqu'à l'état final. Après localisation et vérification par un calcul de

fréquences des points stationnaires sur la surface de potentiel, les structures des états finaux et de transition ont été optimisées au niveau B3LYP/6-31G\*



**Figure III-2. Les huit réactions relatives à la 2<sup>ème</sup> réaction de propagation du couple styrène - méthacrylate de méthyle.**

Nous donnons sur les figures III-3, III-4 et III-5 les schémas des espèces participant aux trois premières étapes d'initiation et de propagation lors de la copolymérisation du styrène (noté STY) et méthacrylate de méthyle (noté MAM).

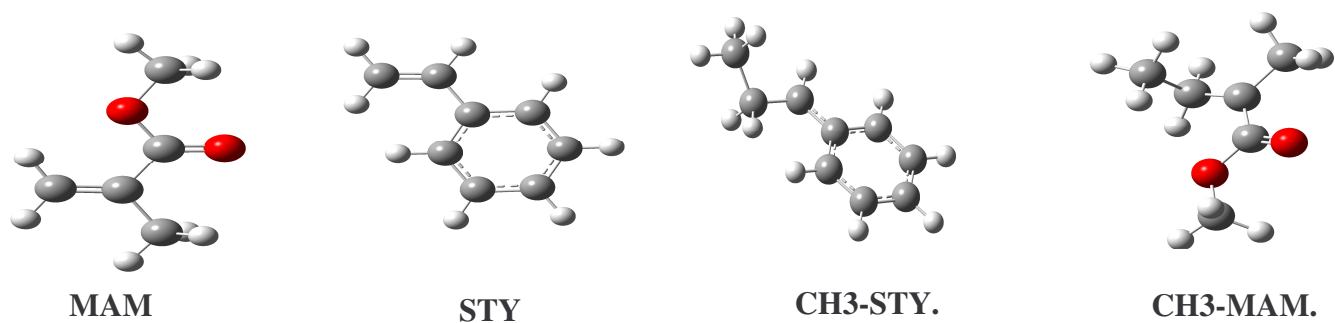


Figure III-3. schéma des monomères et des radicaux obtenus à l'étape d'initiation

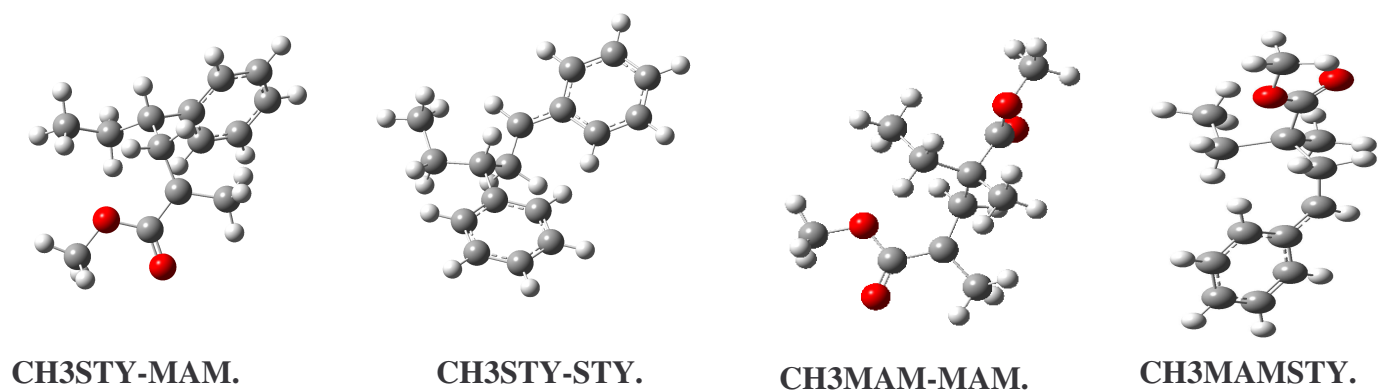


Figure III-4. Schéma des radicaux obtenus à la première réaction de l'étape de propagation.

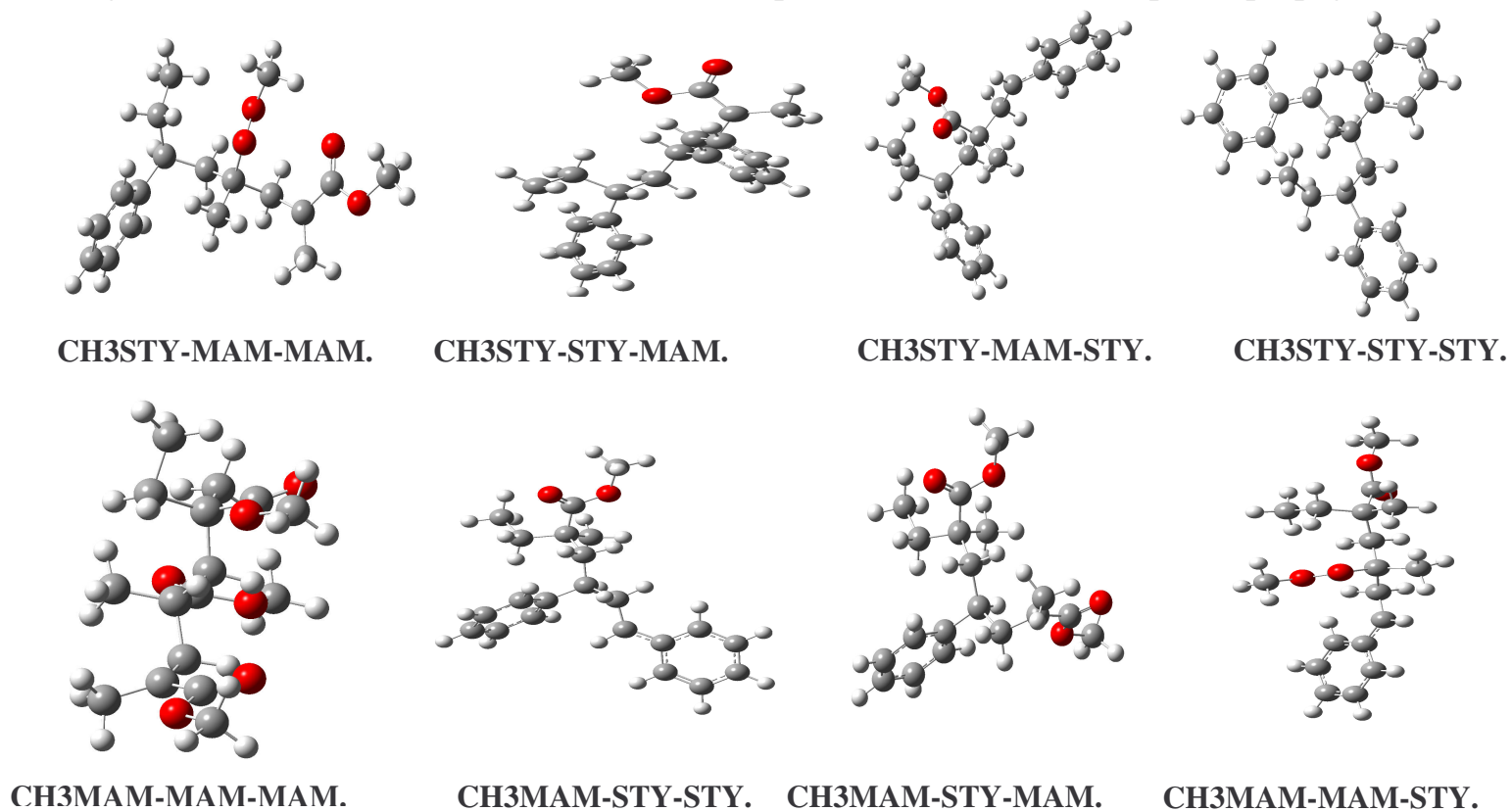


Figure III-5. Schéma des radicaux obtenus à la deuxième réaction de l'étape de propagation.

**III-2-3-1. Etude B3LYP/6-31G\* et PM3/UHF*****a. Stabilité relative des radicaux polymériques et des monomères***

Dans les deux tableaux III-3 et III-4 sont donnés respectivement les valeurs des énergies B3LYP/6-31G\* et PM3/UHF des radicaux participant aux deux premières réactions de propagation considérées, ainsi que les valeurs de la variation de l'énergie du radical  $R^\cdot$  lors du passage de la 1<sup>ère</sup> étape de propagation à la 2<sup>ème</sup> étape de propagation qui est la stabilisation du radical polymérique après fixation du monomère M, notée  $\Delta E_{stab}$  et calculée comme précédemment dans le chapitre II.

Après examen des valeurs obtenues nous remarquons que:

- le méthacrylate de méthyle est plus stable que le styrène.
- L'ordre de stabilité des radicaux obtenus au cours de la première réaction de propagation relative à l'addition du radical  $CH_3Ma$  ou  $CH_3Mb$  sur Ma et Mb (**R.** dans les tableaux) est en faveur des radicaux terminés par le groupement MAM selon :

- **MAM MAM $\cdot$  > STY MAM $\cdot$  > MAM STY $\cdot$  > STY STY $\cdot$**

- L'ordre de stabilité des radicaux obtenus au cours de la deuxième réaction de propagation est toujours en faveur des radicaux terminés par le groupement méthacrylate de méthyle selon :

**MAM MAM MAM $\cdot$  > MAM STY MAM $\cdot$  > MAM MAM STY $\cdot$  >**

**STY MAM MAM $\cdot$  > STY STY MAM $\cdot$  > MAM STY STY $\cdot$  >**

**STY MAM STY $\cdot$  > STY STY STY $\cdot$**

Sauf pour les radicaux **STY MAM MAM $\cdot$**  et **STY STY MAM $\cdot$**  qui sont prédits moins stables que **MAM MAM STY $\cdot$** .

*Nous attribuons cette déstabilisation à l'unité pénultième STY des 2 radicaux*

**STY MAM $\cdot$**  et **STY STY $\cdot$**  qui semblent gêner l'approche du monomère **MAM**

- ***L'ordre de stabilité des radicaux obtenu par la méthode PM3/UHF est le même que celui B3LYP/6-31G\*.***

**Tableau III-3. Energies B3LYP/6-31G\* des espèces impliquées dans la deuxième étape de propagation (copolymérisation méthacrylate de méthyle - Styrène).**

| Réaction<br>R. +M | E initial Hartree |              | E<br>Final<br>RM. Hartree | $\Delta E_{stab}$<br>Kcal/mol |
|-------------------|-------------------|--------------|---------------------------|-------------------------------|
|                   | R.                | M            |                           |                               |
| (STY- STY). + STY | -659.218879       | -309.648271  | -968.8864                 | 12.07                         |
| (STY-STY).+ MAM   | -659.2188796      | -345.786659  | -1005.0329927             | 17.23                         |
| (MAM-STY).+ STY   | -695.320971       | -309.6482716 | -1005.026225              | 34.15                         |
| (MAM-STY).+ MAM   | -695.320971       | -345.786659  | -1041.1620677             | 35.75                         |
| (MAM-MAM).+MAM    | -731.489030       | -345.786659  | -1077.2550037             | 0.65                          |
| (MAM-MAM ).+ STY  | -731.489030       | -309.6482716 | -1041.1566832             | 12.16                         |
| (STY-MAM).+ MAM   | -695.354445       | -345.786659  | -1041.1564441             | 9.62                          |
| (STY – MAM).+ STY | -695.354445       | -309.6482716 | -1005.022965              | 12.70                         |

**Tableau III-4. Energies PM3/UHF des espèces impliquées dans la deuxième étape de propagation (copolymérisation méthacrylate de méthyle - Styrène).**

| Réaction<br>R. +M | E initial Kcal/mol |        | E<br>Final RM.<br>Kcal/mol | $\Delta E_{stab}$<br>Kcal/mol |
|-------------------|--------------------|--------|----------------------------|-------------------------------|
|                   | R.                 | M      |                            |                               |
| (STY- STY). + STY | 42.83              | 38.88  | 63.89                      | 17.82                         |
| (STY-STY).+ MAM   | 42.83              | -75.65 | -45.56                     | 12.74                         |
| (MAM-STY).+ STY   | -47.32             | 38.88  | -48.54                     | 40.1                          |
| (MAM-STY).+ MAM   | -47.32             | -75.65 | -157.68                    | 34.71                         |
| (MAM-MAM ).+MAM   | -175.54            | -75.65 | -261.35                    | 10.16                         |
| (MAM-MAM ).+ STY  | -175.54            | 38.88  | -154.14                    | 17.48                         |
| (STY-MAM).+ MAM   | -64.28             | -75.65 | -148.85                    | 8.92                          |
| (STY – MAM).+ STY | -64.28             | 38.88  | -42.53                     | 17.13                         |

### ***b. Energies d'activation et enthalpies de réaction relatives à la deuxième étape de propagation***

Dans le tableau III-5., sont reportées les valeurs des énergies ( $\Delta E^*$  et  $\Delta H_r$ ) B3LYP/6-31G\* calculées pour les huit réactions possibles d'addition du radical sur le monomère au cours de la deuxième réaction de propagation de la copolymérisation du couple méthacrylate de méthyle – styrène après prise en compte de l'unité pénultième qui précède l'unité terminale : Les valeurs des énergies PM3/UHF y sont également mentionnées ainsi que les valeurs des constantes de propagation expérimentales <sup>10, 11</sup> et des énergies d'activation et enthalpies d'homopolymérisation ( $E_a$  et  $\Delta H_{\text{homo}}$ ) extraites de la littérature <sup>11</sup>.

***b-1. Réactivité relative de 2 monomères vis à vis d'un même radical :***

Les valeurs de  $\Delta E^*$  et  $\Delta H_r$  obtenues par les deux méthodes permettent de reproduire la réactivité du styrène et du méthacrylate de méthyle vis à vis du radical associé au méthacrylate de méthyle aussi bien par le modèle terminal que par le modèle pénultième (réactions (3-5), (3-6), (3-7), (3-8)), alors que celle-ci est mal reproduite vis à vis du radical associé au styrène (réactions (3-1), (3-2), (3-3), (3-4)).

*Cependant seules les valeurs B3LYP6-31G\* de l'énergie de stabilisation du radical ( $\Delta E$  stabilisation) permettent de retrouver l'ordre de réactivité de deux monomères vis à vis du même radical.*

***b-2. Réactivité relative de 2 radicaux vis à vis d'un même monomère :***

- La réactivité du radical MAM STY $\cdot$  est supérieure à celle du STY STY $\cdot$  vis à vis du méthacrylate de méthyle ( $\Delta E^*$  PM3/UHF égale à 10,98 et 12,30 Kcal/mole ; respectivement) et vis à vis du styrène ( $\Delta E^*$  PM3/UHF égale à 9.04 et 9.13 Kcal/mole, respectivement)
- La réactivité du radical STYMAM $\cdot$  est supérieure à celle du MAM MAM $\cdot$  vis à vis du méthacrylate de méthyle ( $\Delta E^*$  PM3/UHF égale à 12,41 et 13,82 Kcal/mole respectivement) et vis à vis du styrène ( $\Delta E^*$  PM3/UHF égale à 11.41 et 12.32 Kcal/mole respectivement). *Donc l'effet de l'unité pénultième dans le radical est d'améliorer la réactivité du radical.*

**TABLEAU III-5. Energies ( $\Delta E^*$ ) et ( $\Delta Hr$ ) PM3/UHF et B3LYP/6-31G\* des huit réactions relatives à la deuxième étape de propagation de la copolymérisation méthacrylate de méthyle styrène (modèle pénultième et terminal en k cal/mole).**

| Réaction<br>R .+ M  | $\Delta E^*$<br>pénult | $\Delta Hr$ pénult |        | $\Delta E^*$ term |       | $\Delta Hr$ term |        | $\Delta E$ stabilisation<br>radical |       | $K_p^{10}$ | $E_a^{11}$ | $\Delta Hr^{11}$ |
|---------------------|------------------------|--------------------|--------|-------------------|-------|------------------|--------|-------------------------------------|-------|------------|------------|------------------|
|                     | PM3                    | B3LYP              | PM3    | PM3               | B3LYP | B3LYP            | PM3    | B3LYP                               | PM3   |            |            |                  |
| (STY- STY)+ STY     | 9.13                   | -12.47             | -14.83 | 9.35              | 7.97  | -7.52            | -19.06 | 12.07                               | 17.82 | 176        | 7.77       | -16.70           |
| (STY-STY)+ MAM      | 12.30                  | -14.35             | -10.10 | 12.50             | 7.75  | -10.15           | -9.52  | 17.23                               | 12.74 | 278        |            |                  |
| (MAM-STY)+ STY      | 9.04                   | -10.67             | -15.74 |                   |       |                  |        | 34.15                               | 40.10 |            |            |                  |
| (MAMSTY)+MAM        | 10.98                  | -10.97             | -10.35 |                   |       |                  |        | 35.75                               | 34.71 |            |            |                  |
| (MAM-<br>MAM)+MAM   | 13.82                  | -8.69              | -7.42  | 12.11             | 3.17  | -22.19           | -11.59 | 0.65                                | 10.16 | 648        | 5.34       | -13.90           |
| (MAM-MAM)+<br>STY   | 12.32                  | -8.53              | -14.54 | 9.33              | 6.06  | -3.82            | -18.58 | 12.16                               | 17.48 | 1520       |            |                  |
| (STY-MAM)+<br>MAM   | 12.41                  | -10.08             | -6.52  |                   |       |                  |        | 9.62                                | 8.92  |            |            |                  |
| (STY – MAM)+<br>STY | 11.14                  | -10.66             | -24.47 |                   |       |                  |        | 12.70                               | 17.13 |            |            |                  |

Abréviations : pénult : pénultième

term : terminal.

$\Delta E^*$  : Energie d'activation calculée.

$\Delta Hr$  : Enthalpie de réaction calculée.

$E_a$  : énergie d'activation expérimentale.

**III-3. BIBLIOGRAPHIE**

1. M. L. Coote, Michael D. Zammit, Thomas P. Davis, *Macromolecules*, 30, 8182-8190, 1997.
2. J. P. A. Heuts, Sudarko, G.R. Gilbert, *Macromol. Symp.*, 111, 147-57, 1996.
3. G. R. Gilbert, *Pure and Appl. Chem.*, 68, 1491-1494, 1996.
4. E.I. Izgorodina, M. L. Coote, *Chemical Physics.*, 324, 96-110, 2006.
5. M. L. Coote, Lloyd P.M. Johnston, and Thomas P. Davis, *Macromolecules.*, 30, 8191-8204, 1997.
6. P. Cieplak, Elzbiteta, Megiel, Andrzej Kaim, *Journal of Polymer Science: part A: Polymer Chemistry.*, 40, 3592-3603, 2002.
7. A. Kaim, P. Cieplak, *Journal of Polymer Science: part A: Polymer Chemistry.*, 41, 1778-1787, 2003.
8. A. Kaim, *Journal of Polymer Science: part A: Polymer Chemistry.*, 38, 846-854, 2000.
9. P. Cieplak, A. Kaim, 42, 1557-1565, 2004.
10. J.P. Mercier, E. Maréchal, *Chimie des polymères*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse, (1993).
11. S. Beuermam, M. Buback, T. Davis, R. G. Gilbert, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 1355-1364, 2000.

## **CONCLUSION GENERALE**

---

## CONCLUSION GENERALE

Les deux méthodes PM3/UHF et DFT/B3LYP/6-31G\* ont été appliquées pour étudier la copolymérisation radicalaire de deux séries de monomères avec prise en compte de l'effet pénultième. Les grandeurs énergies d'activation ( $\Delta E^*$ ) et enthalpie de réaction ( $\Delta H_r^\circ$ ) relatives aux différentes étapes d'initiation, de première et de deuxième réaction de propagation de la copolymérisation radicalaire des différents couples de monomères vinyliques de formule générale  $H_2C=CHX$  ( $X = H, CH_3, OH, NH_2, CN, CO_2CH_3, \Phi, Cl, F$ ), ont été calculées en utilisant les deux modèles terminal et pénultième. La méthode B3LYP/6-31G\* a été appliquée pour la détermination des grandeurs thermodynamiques et cinétiques relatives aux différentes étapes d'initiation et de propagation de la copolymérisation radicalaire du couple styrène-acrylonitrile.

Ce travail a été étendu à l'étude de la copolymérisation radicalaire de différents couples mettant en jeu des esters méthacrylates d'alkyle de formule générale  $CH_2=C(CH_3)CO_2R$  ( $R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9$ ) avec une attention particulière pour le couple styrène méthacrylate de méthyle.

L'analyse des résultats a permis de montrer :

- la nécessité de prendre en considération la deuxième étape de propagation et donc d'introduire l'unité pénultième dans le radical en croissance pour pouvoir reproduire l'expérience.
- La bonne corrélation des enthalpies de la réaction de formation des radicaux et des énergies de stabilisation B3LYP/6-31G\* des radicaux formés au cours de la deuxième étape avec les valeurs expérimentales disponibles.
- l'importance de l'unité pénultième dans le radical en croissance dont l'effet est d'augmenter la réactivité du radical vis à vis des monomères.

- 
- Le chemin de réaction d'énergie la plus basse est celui correspondant à la réaction d'addition *du monomère le plus stable sur les radicaux les plus réactifs avec unité pénultième*
  - La conjugaison de deux effets sur l'énergie du système réactionnel radical-monomère: *la nature pénultième du radical semble agir sur la diminution de la barrière alors que la nature du monomère semble agir sur la valeur de l'énergie de stabilisation du radical polymérique à l'état final*.

La comparaison des résultats obtenus au moyen des deux méthodes B3LYP/6-31G\* et PM3/UHF, a montré que cette dernière peut constituer une technique de calculs préliminaires dans une série de réactions homologues de copolymérisation radicalaire ; mais il est nécessaire de la compléter par une autre méthode telle que celle basée sur la fonctionnelle de la densité DFT pour calculer l'énergie de corrélation, peu coûteuse en temps calcul peut donner des résultats comparables à l'expérience. L'adoption de cette méthode de travail pour étudier la copolymérisation d'une plus grande série de monomères fait partie de nos perspectives. Des études B3LYP/6-31G\* sur la copolymérisation du styrène avec des monomère ester acrylate autres que le méthacrylate de méthyle sont en cours.