

Descripteurs quantiques de réactivité chimique

Réunion RIN AGAC
Caen, 20/04/2018



Vincent Tognetti, Guillaume Hoffmann, Laurent Joubert

*Groupe de chimie théorique
Normandie Univ., COBRA UMR 6014 & FR 3038
CNRS, Université de Rouen et Insa de Rouen
FR-76821 Mont St Aignan, France*





Plan

1. L'équipe de chimie théorique
2. Quelques éléments de théorie
3. Applications à la réactivité

L'équipe de chimie théorique

- Laurent JOUBERT, PR1
- Vincent TOGNETTI, MCF HDR
- Andrea BONVICINI, Guillaume HOFFMANN, doctorants



1. L'équipe de chimie théorique

2. Quelques éléments de théorie

3. Applications à la réactivité

La densité électronique : point de vue expérimental

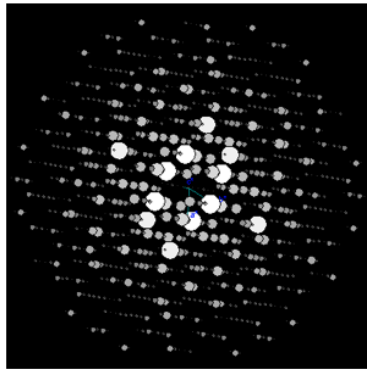
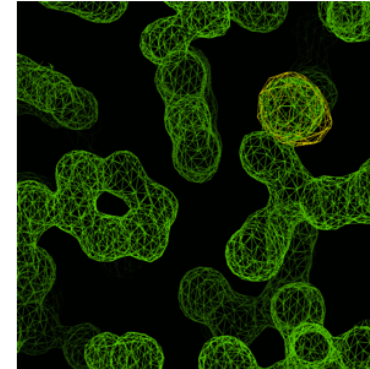
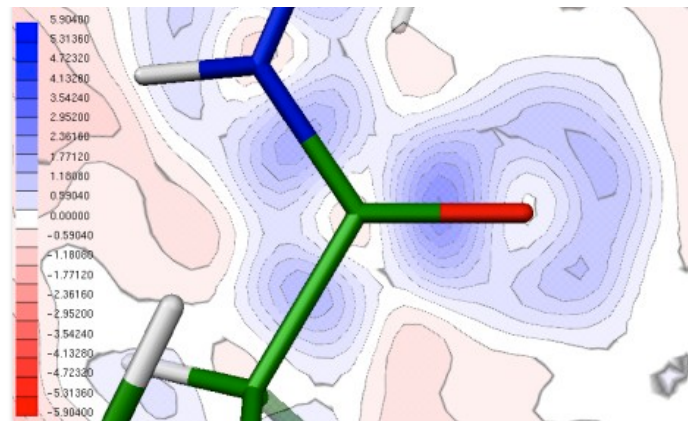


Figure de diffraction
(*espace réciproque*)



Densité électronique
(*espace réel*)



$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{molécule}}(\vec{r}) - \sum_{\text{atomes}} \rho_{\text{atome isolé}}(\vec{r})$$

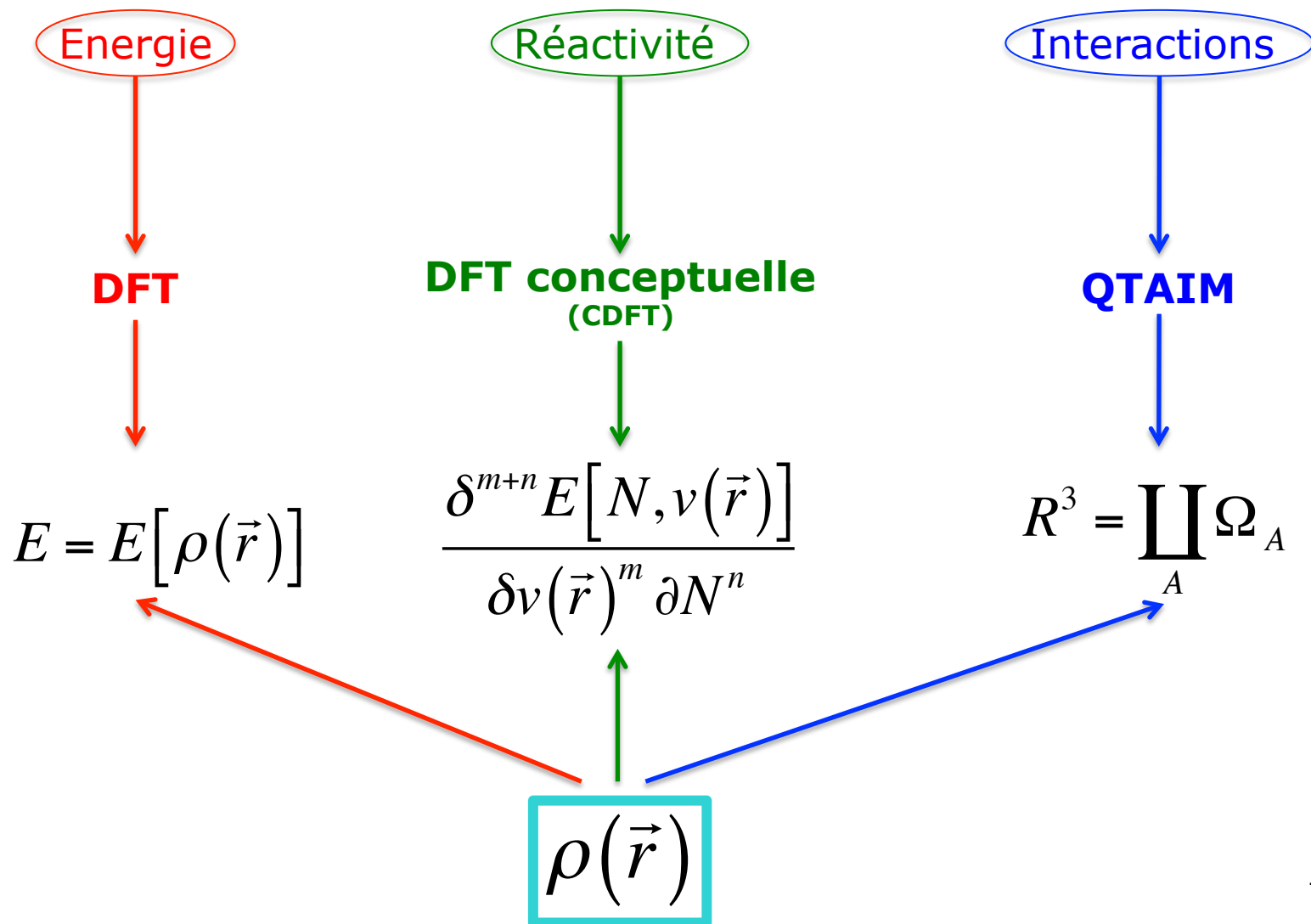
La densité électronique : point de vue théorique

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \psi^{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)^* \psi^{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) d^3 r_2 \dots d^3 r_N$$

- A-t-on perdu de l'information ?
- **NON** d'après Hohenberg et Kohn



La densité électronique



Rationalisation

DFT

- Extraire un nombre *restreint* d'informations des calculs DFT
- Ces descripteurs doivent pouvoir **guider** l'expérimentateur
- Deux approches complémentaires :
 - Raisonner sur les propriétés *intrinsèques* des réactifs (approche, régiosélectivité...)
 - Identifier des *interactions spécifiques* (liaisons intramoléculaires, répulsions stériques...) expliquant la *(dé)stabilisation*

CDFT

QTAIM

Vers la topologie chimique quantique (QCT)

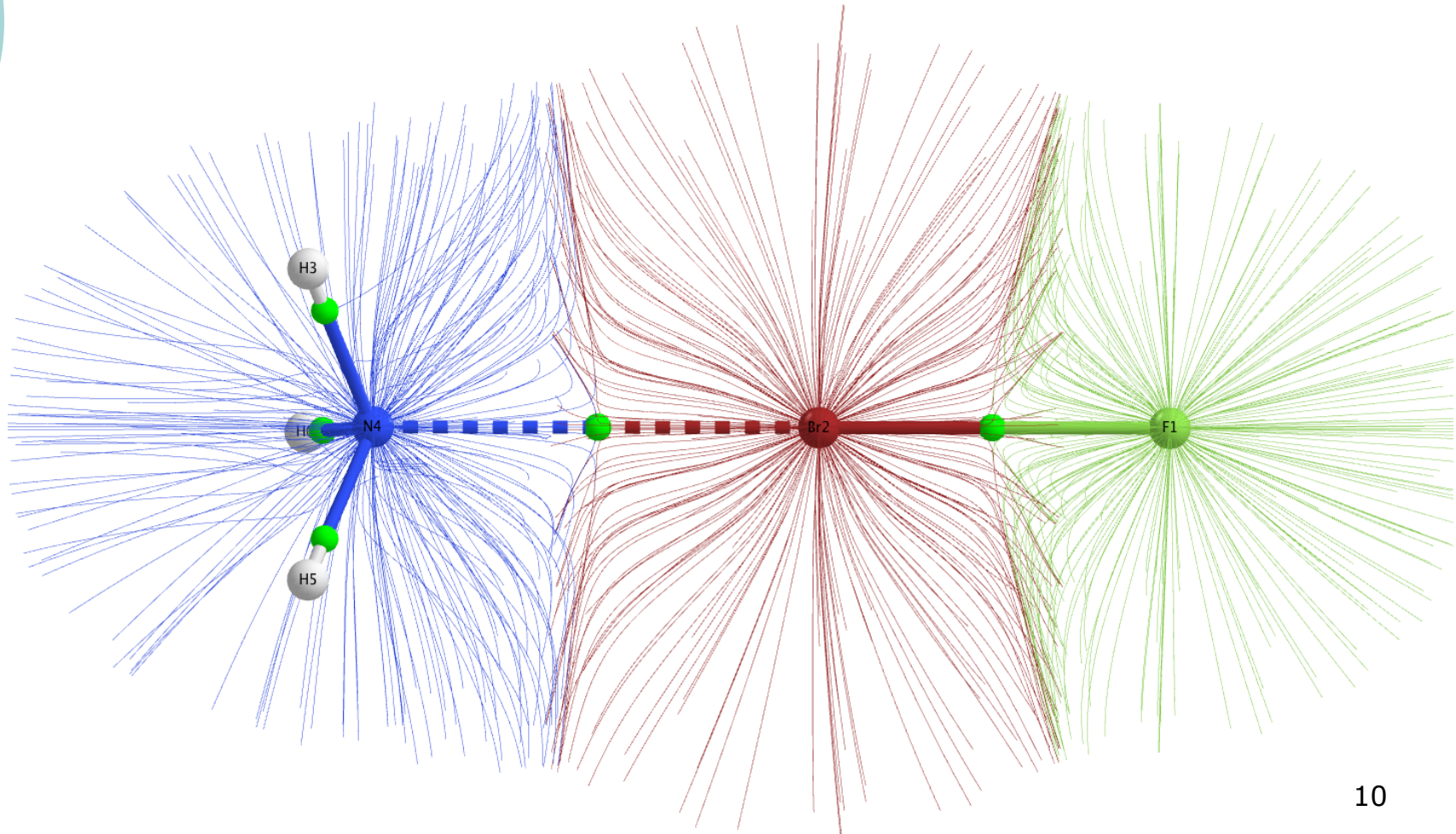
- R.F.W. Bader : théorie QTAIM physiquement exacte pour définir les *atomes dans une molécule* et en déduire les *propriétés*



(1931-2012)

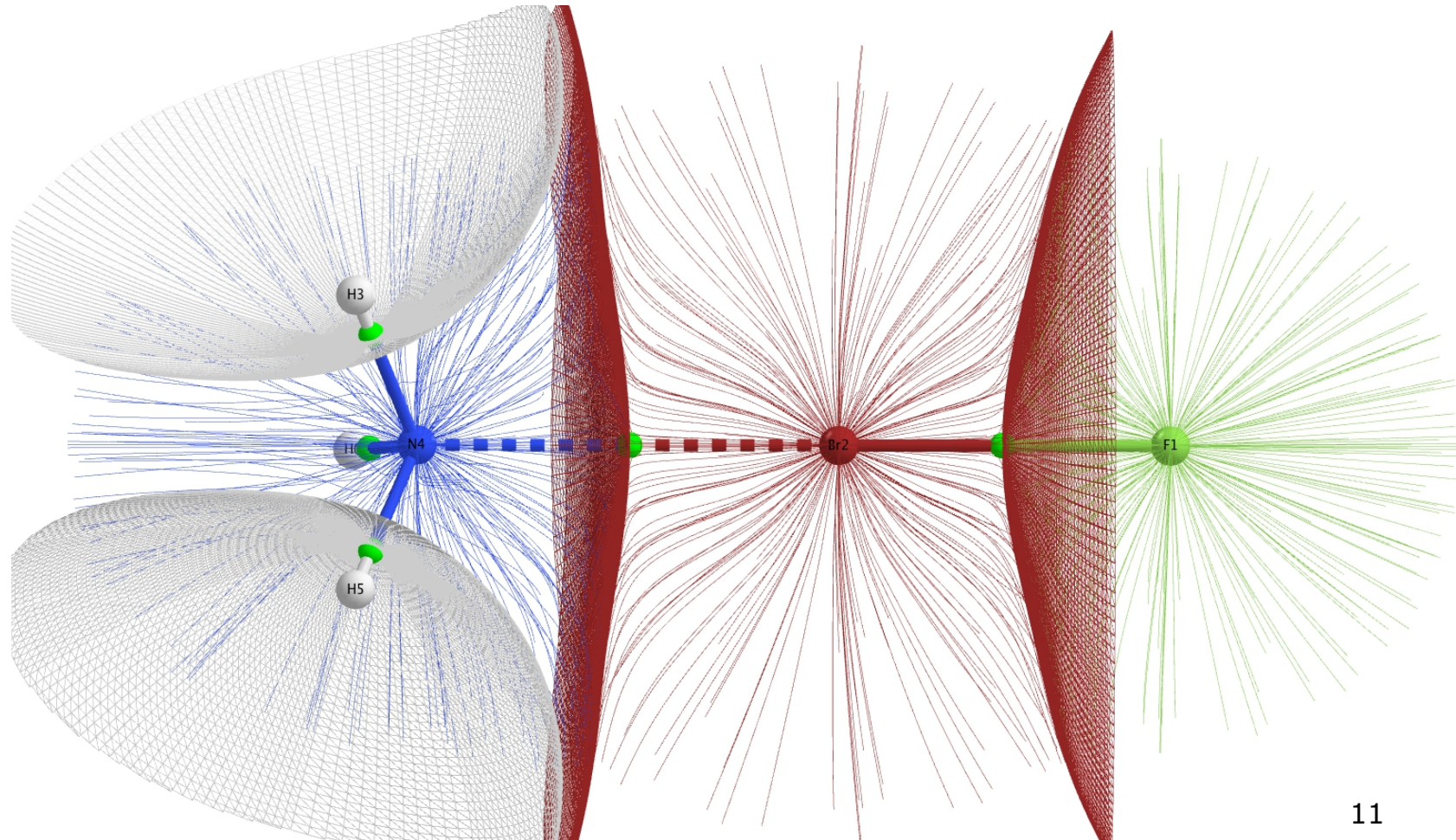
Les atomes dans une molécule

- A partir des *chemins de gradient* (comme en électromagnétisme) :

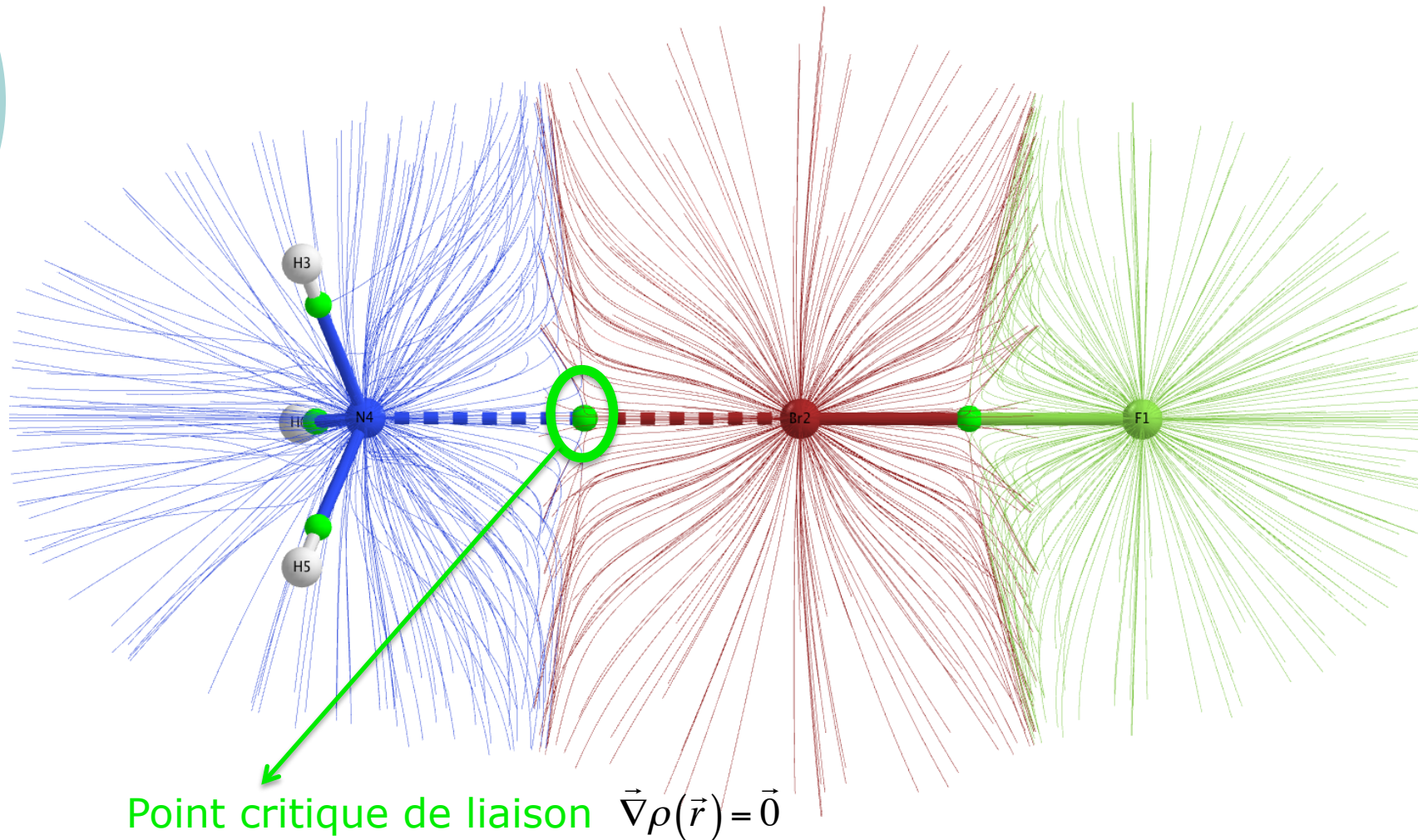


Les atomes dans une molécule

- L'espace est naturellement partitionné en *bassins* Ω disjoints



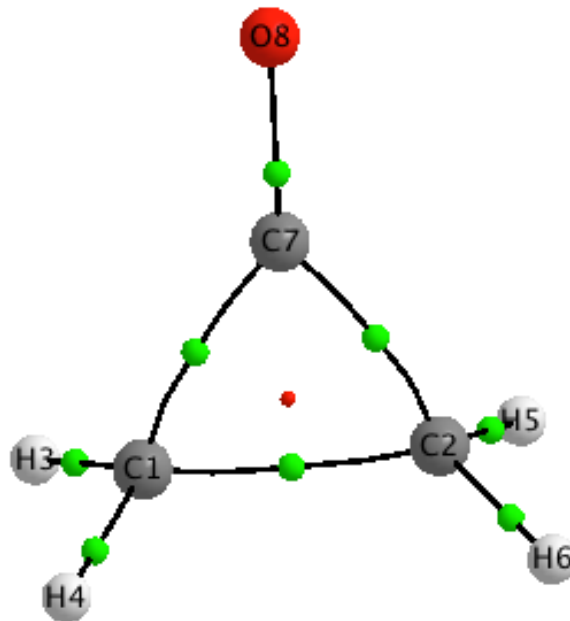
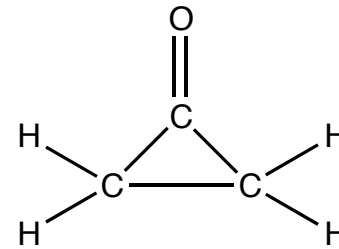
Et la liaison chimique ?



Graphes moléculaires

- Selon QTAIM, deux atomes sont liés si et seulement s'il existe un *point critique de liaison* entre eux

- Exemple : cyclopropanone



Matrice de connectivité

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

DFT conceptuelle

$$E_e = E_e[N, v(\vec{r})]$$

potentiel chimique électronique

$$\left(\frac{\partial E_e}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = \mu$$

$$\left(\frac{\delta E_e}{\delta v(\vec{r})} \right)_N = \rho(\vec{r})$$

dureté moléculaire

$$\left(\frac{\partial^2 E_e}{\partial N^2} \right)_{v(\vec{r})} = \eta$$

$$\frac{\delta^2 E_e}{\delta v(\vec{r}) \delta N} = f(\vec{r})$$

fonctions de Fukui

$$\left(\frac{\delta^2 E_e}{\delta v(\vec{r}) \delta v(\vec{r}')} \right)_N = \chi(\vec{r}, \vec{r}')$$

réponse linéaire

$$\left(\frac{\partial^3 E_e}{\partial N^3} \right)_{v(\vec{r})} = \gamma$$

$$\frac{\delta^3 E_e}{\delta v(\vec{r}) \delta N^2} = \Delta f(\vec{r})$$

descripteur dual



Le descripteur dual usuel

$$\Delta f(\vec{r}) \hat{=} \left(\frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial N^2} \right)_{v(\vec{r})} \approx f^+(\vec{r}) - f^-(\vec{r})$$

Un **seul** descripteur pour décrire deux types de réactivité

$\Delta f(\vec{r}) > 0$ prédominance locale de l'*électrophilie*

$\Delta f(\vec{r}) < 0$ prédominance locale de la *nucléophilie*

Retrouver les règles de Woodward-Hoffmann

Pont entre QTAIM et CDFT

- *Condensation* de fonctions locales :

$$f(A) = \int_{\Omega_A} f(\vec{r}) d^3r$$

- Choix de f : fonctions de Fukui, descripteur dual...
- Double condensation de noyaux non-locaux :

$$g(A, B) = \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} f(\vec{r}, \vec{r}') d^3r d^3r'$$

- Choix de g : réponse linéaire...

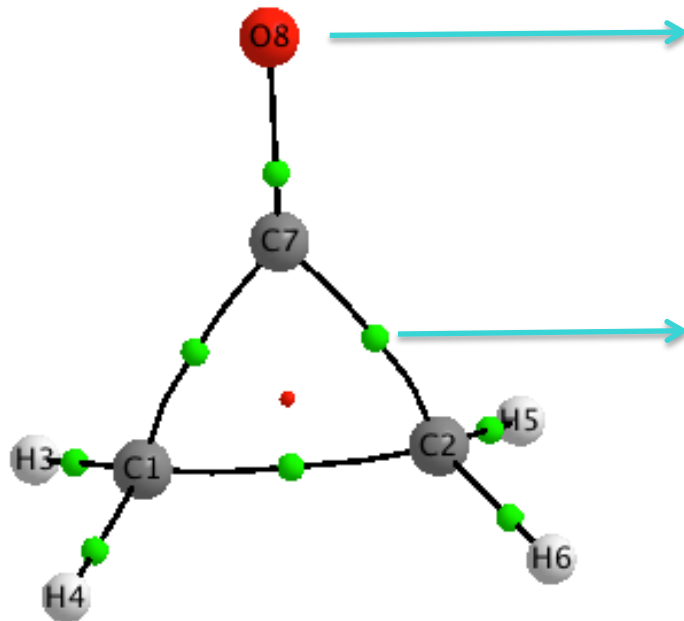
Représentation matricielle

- Ces grandeurs condensées peuvent être représentées par :

$$\begin{array}{l}
 \text{atome1} \\
 \text{atomeN}
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 \text{atome1} & & & \text{atomeN} \\
 \underline{h_{11}} & \underline{h_{12}} & \dots & \underline{h_{1N}} \\
 \underline{h_{21}} & h_{22} & \dots & \vdots \\
 \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
 \underline{h_{N1}} & \dots & \dots & h_{NN}
 \end{pmatrix}$$

- Condensation de grandeurs locales : matrices diagonales
- Condensation de grandeurs non-locales : matrices symétriques
- Utiliser ou non la connectivité quantique

Point de vue « graphes »



*Propriétés des **noeuds** :*
grandeurs locales condensées

*Propriétés des **arêtes** :*
- grandeurs non-locales condensées
- propriétés locales aux points critiques

En pratique

- Plusieurs logiciels peuvent être utilisés :
 - Gaussian 09 + AIMAll
 - ADF

- Exemple d'output ADF :

CONDENSED LINEAR RESPONSE FUNCTION (MATRIX ELEMENTS)

```
=====
1 O :   -0.6739
2 H :    0.3365   -0.3485
3 H :    0.3373    0.0120   -0.3494
```

ATOMIC FUKUI FUNCTIONS, DUAL DESCRIPTOR (Koopmans) AND ELECTRONEGATIVITY (CHI)

| Atom | f+ | f- | DD | Chi | Chi(omega) |
|---------|--------|--------|---------|--------|------------|
| 1 O : | 0.5989 | 0.9837 | -0.3848 | 0.5434 | 0.0219 |
| 2 H : | 0.1967 | 0.0081 | 0.1886 | 0.0136 | 0.0005 |
| 3 H : | 0.1967 | 0.0081 | 0.1885 | 0.0137 | 0.0006 |
| Total : | 0.9923 | 1.0000 | -0.0077 | 0.5708 | 0.0230 |





1. L'équipe de chimie théorique

2. Quelques éléments de théorie

3. Applications à la réactivité

Historique de l'échelle de Mayr

- **1934** : Ingold introduit les termes « *électrophile* » et « *nucléophile* »
- **1953** : Swain et Scott, 1^{ère} méthode pour *quantifier* la nucléophilie
- **1994** : Mayr introduit son *échelle de réactivité*



H. Mayr



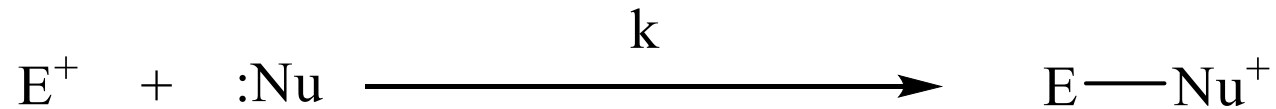
C.K Ingold, *Chem. Rev.* 15 (1934) 225

C.G. Swain, C.B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 141

H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 33 (1994) 938

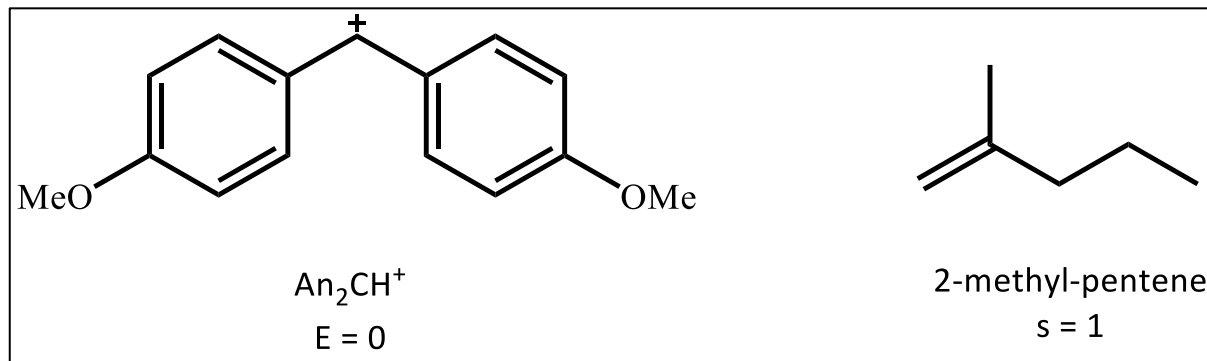
L'échelle de Mayr

- Réaction de base :



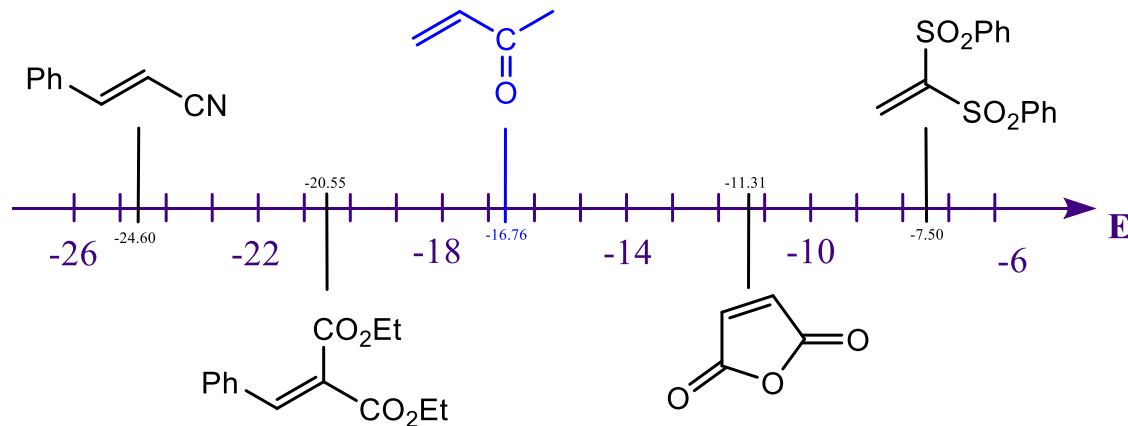
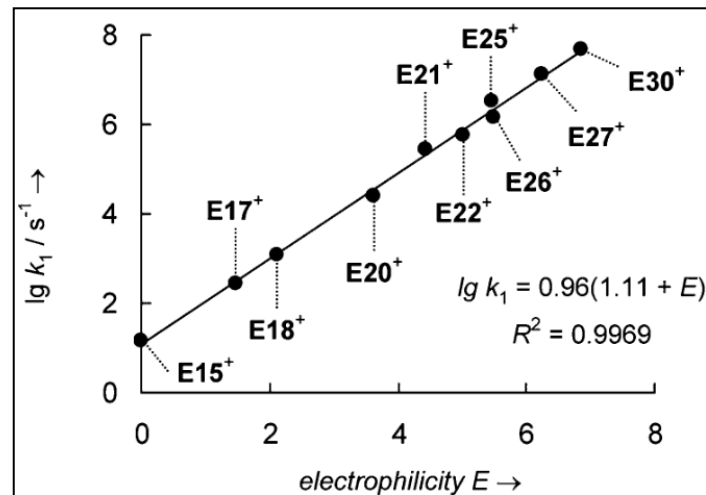
- *Equation de Mayr-Patz* : $\log(k_{20^\circ C}) = s(N + E)$

- Composés de référence :



L'échelle de Mayr

- Détermination *expérimentale* pour **1100** Nu et **300** E :



La base de données

- En libre accès, régulièrement mise à jour :

Mayr's Database of Reactivity Parameters

Advanced Search | Nucleophiles (1112) | Electrophiles (290) | Info

Search

Search In
Class of compounds

Solvent
Search all solvents

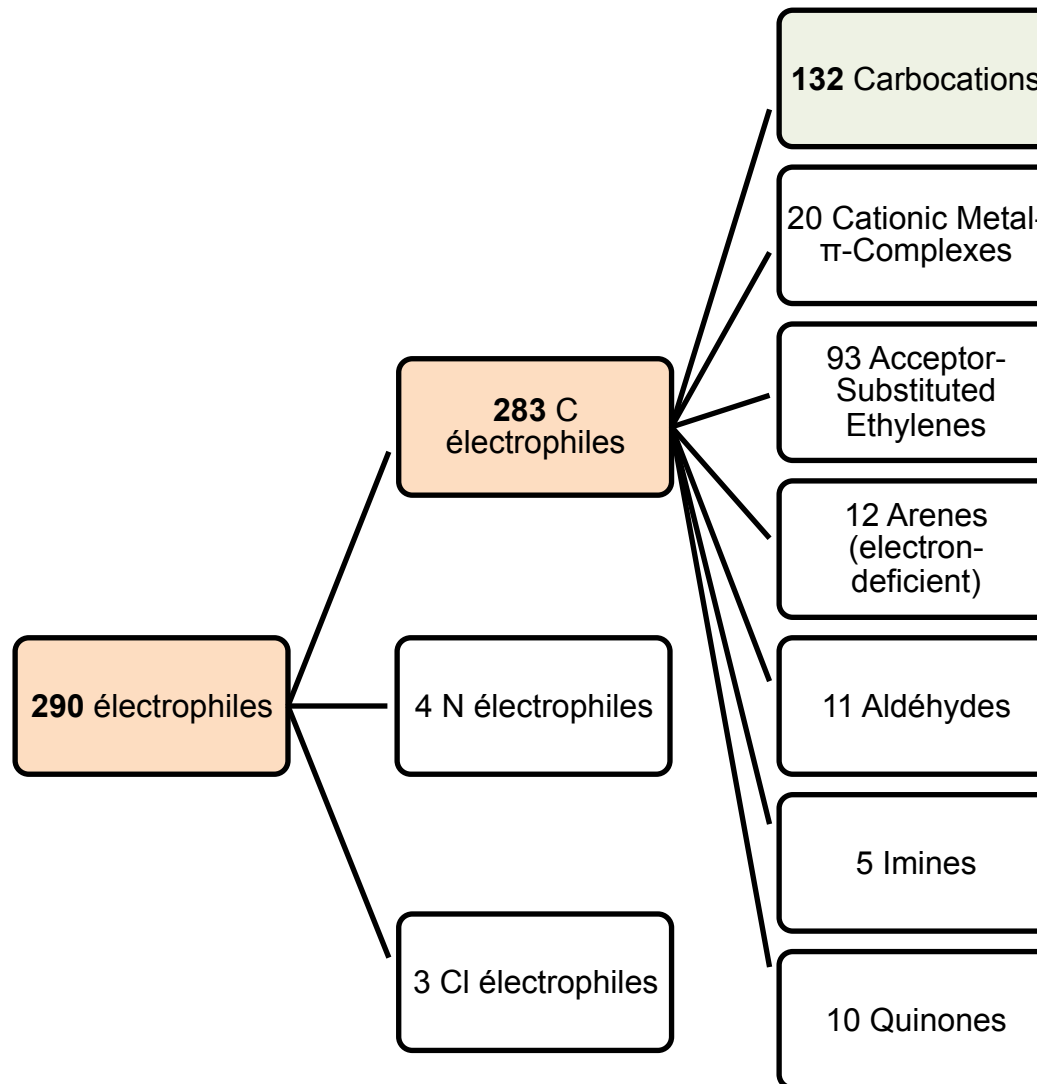
N/E-Parameter Range
-25.0 29.0

Keyword
name fragment, molecular formula, SMILES.. Exact search Search Reset form



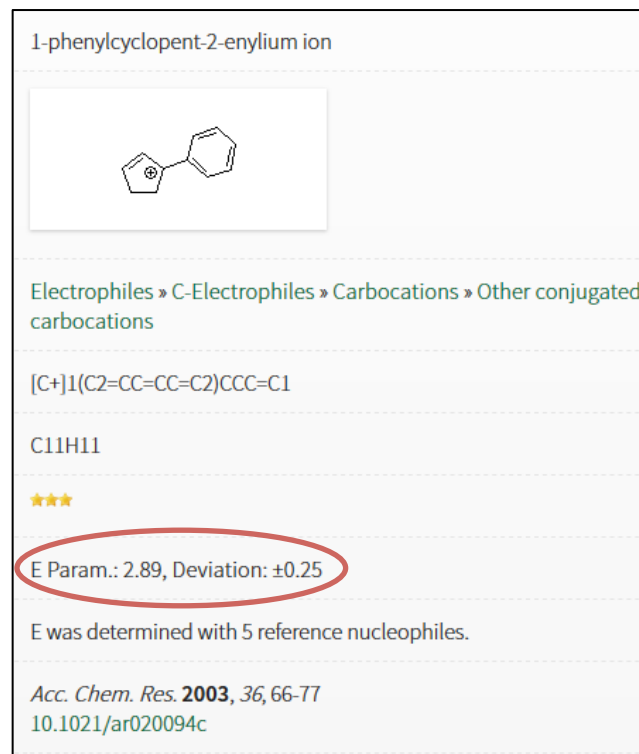
<http://www.cup.lmu.de/oc/mayr/reaktionsdatenbank2/>

Réactivité des carbocations

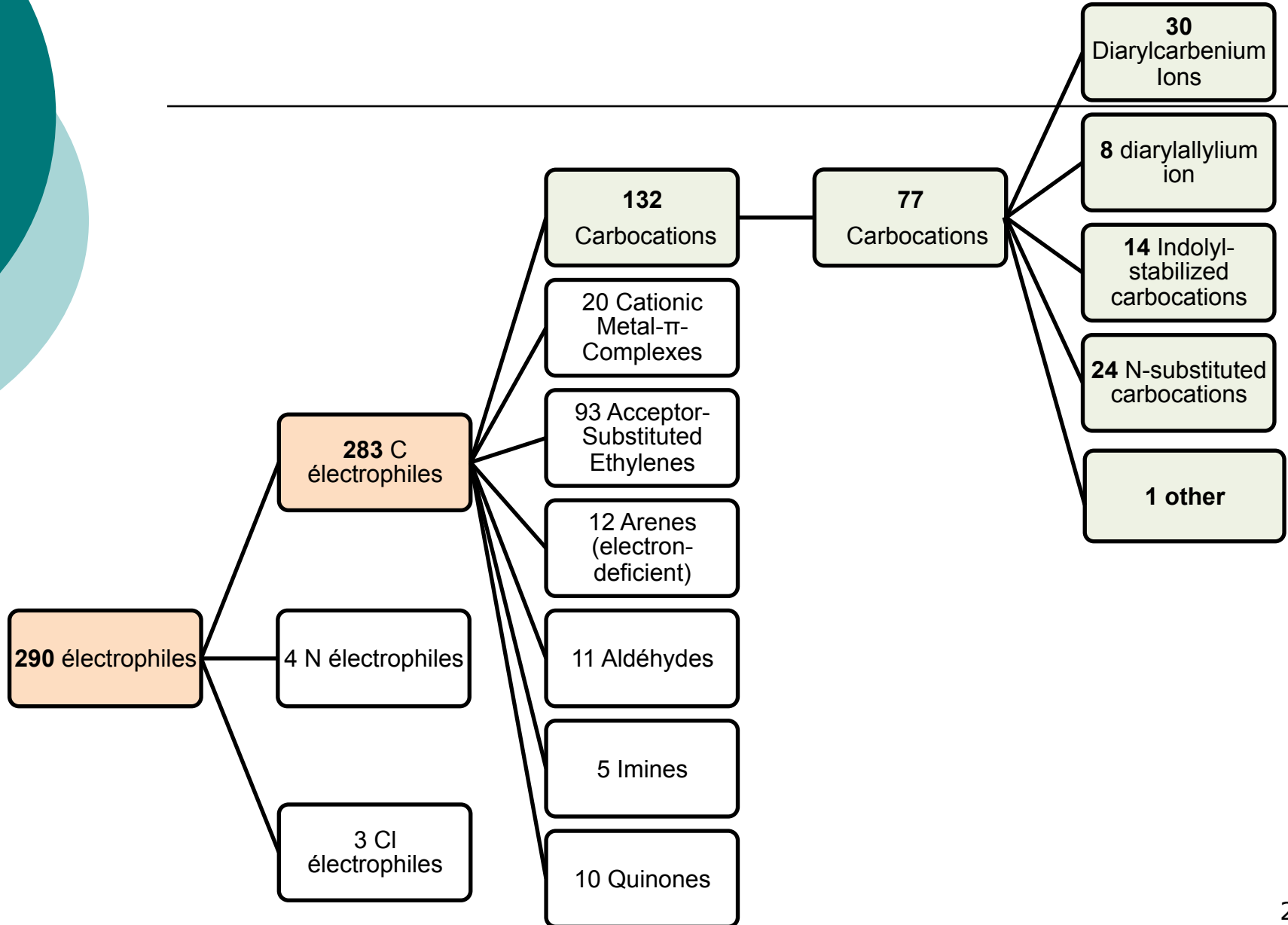


Réactivité des carbocations

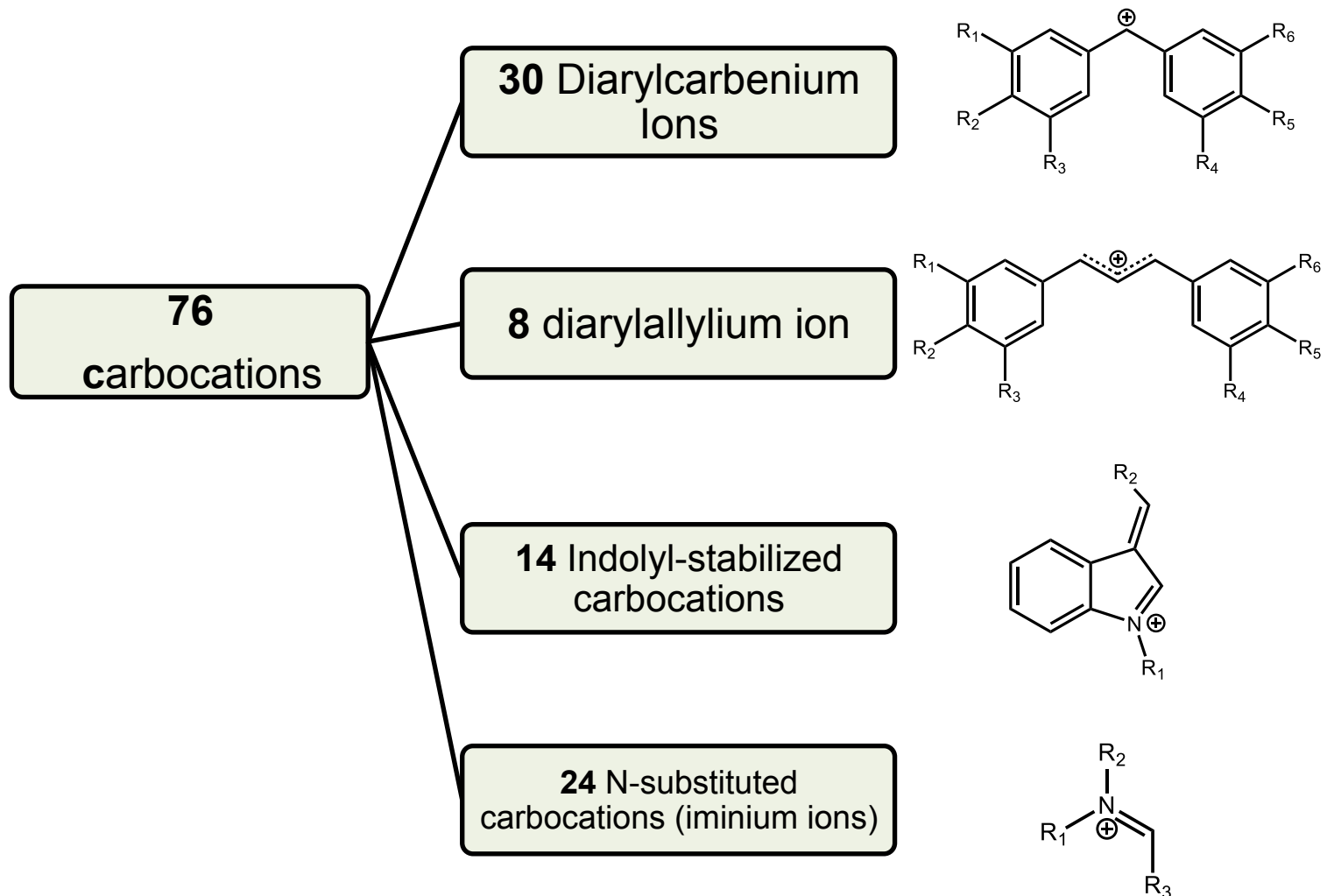
- Stratégie de *sélection* :
 - Electrophiles mesurés à partir d'au moins **3** nucléophiles de référence
 - Elimination des cas avec une *incertitude* > 0,20



Réactivité des carbocations



Les 4 familles principales étudiées



Fichiers disponibles



Géométries optimisées avec
Gaussian 09 (M062X - 6-31+G(d))



Descripteurs obtenus avec
AIMALL

77/77



Géométries optimisées avec
ADF (M062X -TZ2P)



Les outputs ADF

17/77



*Merci pour votre
attention*