

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE**

**ET POPULAIRE**

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**

**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE ABBES**

**LAGHROUR KHENCHELA**

**FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE**

**DEPARTEMENT DES SCIENCES DE**

**LA MATIERE**

**Mémoire en vue de l'obtention du Diplôme de Master**

**Option : Chimie Analytique et**

**Environnement**

**Thème**

**ETUDE THEORIQUE DE LA STRUCTURE ET  
LA STABILITE DES ADDUITS DE  
AlH<sub>3</sub> ET BASES DE LEWIS**

**Présenté par : AGHROU Ahlem  
SELMY Hana**

**Membres de Jury :**

<b>Dr. AICHI Mohammed</b>	<b>MCB</b>	<b>Président</b>	<b>Université de Khenchela</b>
<b>Dr. BEN YEZZA Nabile</b>	<b>MCB</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université de Khenchela</b>
<b>Dr HAFIED Meriem</b>	<b>MCA</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>Université Batna-2</b>

**ANNÉE UNIVERSITAIRE 2020/2021**

# SOMMAIRE

## CHAPITRE I : METHODES DE CALCULS

I.1. INTRODUCTION .....	1
I.2. Bases de la chimie quantique .....	3
I.2.1. Equation de Schrödinger .....	3
I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer .....	4
I.2.3. L'approximation d'Orbitales Moléculaires .....	5
I.2.4. Approximation CLOA(Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques) .....	5
I.3. Théorie de la fonctionnelle de densité ( DFT) .....	7
I.3.1. Les fonctionnelles utilisées en DFT .....	7
I.3.1.1. L'approximation de la densité locale (LDA) .....	7
I.3.1.2. Les fonctionnelles de gradient généralisées (GGA) .....	8
I.3.1.2. Les méthodes hybrides (B3lyp) .....	8
I.3.2. Bases d'orbitales atomique .....	9
I.3.3. Les Paramètres énergétiques .....	9
I.3.3.1. Potentiel d'ionisation (PI) .....	9
I.3.3.2. Affinité électronique (AE) .....	10
I.3.4. Les théories et les indices de la réactivité .....	10
I.3.4.1. Théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO) .....	10
I.3.4.2. Théorie de HSAB (Hard and Soft Acides and Bases) .....	10
I.3.5. Descripteurs de la DFT conceptuelle .....	11
I.3.5.1. Indices globaux de la réactivité .....	11
I.3.5.1.1. Potentiel chimique électronique .....	11
I.3.5.1.2. Dureté chimique .....	11
I.3.5.1.3. Electrophilicité globale .....	11
I.3.5.1.4. Nucléophilicité globale .....	11
I.3.5.2. Indices de réactivité locaux (indice de Fukui) .....	12
I.4. L'analyse NBO .....	13
<b>CHAPITRE II: NOTIONS DE L'ACIDITÉ ET DE LA BASICITÉ.....</b>	<b>15</b>

II. L'acidité.....	16
II.1. Théorie d'Arrhenius.....	17
II.2. Théorie de Bronsted-Lowry.....	18
II.2.1. Définition des acides et des bases.....	18
II.2.2. Relation entre constantes de dissociation acide et basique.....	19
II.3. Acides et bases de Lewis Gilbert N. Lewis.....	20
II.4. Hydrure d'aluminium $\text{AlH}_3$ .....	20
II.5. Applications des métaux du groupe 13.....	22
II.5.1. Aluminium.....	22
II.6. Représentation des adduits.....	23
II.7. Nucleophilicité et Basicité de Lewis.....	25
<b>CHAPITRE III : INTERACTION DE <math>\text{AlH}_3</math> AVEC LES BASES DE LEWIS.....</b>	<b>28</b>
III. Méthodes et théorie de calculs.....	29
III.1. La théorie NBO.....	33
III.2. L'acide de Lewis $\text{AlH}_3$ .....	34
III.3. Les bases de Lewis.....	35
III.4. La basicité et la nucleophilicité dans les bases Lewis.....	36
III.5. Interaction acid-base de Lewis.....	37
III.6. GEOMETRIE ET PARAMETRE DE STABILITE DE ADDUITS.....	40
III.6.1. Paramètres de stabilité.....	40
III.6.2. Basicité et stabilité de l'adduit.....	40
III.7. CONCLUSION.....	47
Référence.....	48
Résumé.....	53

## INTRODUCTION GENERALE

En 1923, G.N. Lewis a proposé une définition électronique des acides et des bases fondées sur le partage de paires d'électrons. Par rapport à la définition protonique de Bronsted basée sur l'échange du proton, la nouvelle définition de Lewis élargit considérablement le domaine des réactions acide/base. Il intègre l'hétérolyse, la coordination, la solvataion, la complexation, la formation de liaisons hydrogène, la formation de liaisons halogène et les réactions électrophiles et nucléophiles en chimie des acide/base.

Il n'est donc pas surprenant que les discussions sur l'acidité et la basicité de Lewis apparaissent dans presque tous les manuels de chimie générale, organique et inorganique.

-Notre étude se focalise sur l'interaction en entre l'acide de Lewis  $\text{AlH}_3$  et quelques bases de Lewis ( $\text{CO}$  ;  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{NH}_3$  ;  $\text{PH}_3$  ;  $\text{PCl}_3$  ;  $\text{H}_2\text{S}$  ;  $\text{CN}^-$  ;  $\text{OH}^-$  ;  $\text{O}_2^{2-}$  ;  $\text{F}^-$  ;  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  ;  $\text{N}_2$  ;  $\text{N}_2\text{H}_4$  ;  $\text{N}_2\text{H}_2$  ; pyridine ; aniline). Cette étude vise clarifier le pouvoir donneur des bases de Lewis face à l'interaction avec le même acide de Lewis en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Beaucoup de paramètres sont calculés afin d'aboutir à expliquer la nature de la liaison qui dérive de l'interaction acide-base de Lewis.

Ce travail est présenté suivant trois chapitres :

-Le premier chapitre comporte consiste à donner une présentation générale sur les fondements des méthodes de calculs moléculaires.

-Le deuxième chapitre est consacré à une large description des interactions des composés d'aluminium avec des donneurs d'électrons en formant un adduit moléculaire ou ionique.

-Le troisième chapitre rassemble les divers résultats obtenus avec discussion

# **CHAPITRE I**

## **METHODES DE CALCUL**

## I.1. Introduction

Ce chapitre vise à présenter les différents concepts de chimie théorique rencontrés dans ce manuscrit [1-2].

La majeure partie de ce chapitre sera essentiellement consacrée à détailler la méthode de calcul que nous avons adoptée et la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le rappel des outils de la chimie théorique utilisés dans les différentes approximations [3].

Le calcul de la structure électronique des systèmes à plusieurs atomes est très compliqué, du fait du grand nombre d'électrons, et présente à la fois deux défis, le premier consiste à trouver la géométrie optimale (la plus stable énergétiquement), alors que le deuxième est une description complète des propriétés spectroscopiques, thermodynamiques, voire magnétiques.

## I.2. Bases de la chimie quantique

### I.2.1. Equation de Schrödinger

Tout problème stationnaire qui indépendants du temps, la tâche de base de toute méthode de chimie quantique est de résoudre l'équation de Schrödinger [4] :

$$H\Psi = E\Psi \dots\dots (1.1)$$

H : l'opérateur Hamiltonien relatif à ce même système.

$\Psi$  : est la fonction d'onde décrivant le système a N noyaux et a n électrons.

E : est l'énergie correspondante, valeur propre de l'équation.

L'hamiltonien H total est défini par la somme de cinq termes (terme cinétique des électrons, terme cinétique des noyaux, terme de répulsions électrons-électrons, terme de répulsions noyaux-noyaux et terme d'attractions électrons-noyaux [5] .

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \dots \dots (2.I)$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K^N \Delta_K \quad \text{Énergie cinétique des N noyaux de masse } M_K \dots \dots (3.I)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i \quad \text{Énergie cinétique des n électrons de masse } m_e \dots \dots (4.I)$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} \quad \text{Énergie potentielle attractive noyau-électron} \dots \dots (5.I)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{Énergie potentielle répulsive électron-électron} \dots \dots (6.I)$$

$$\hat{V}_{n-n} = \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} \quad \text{Énergie potentielle répulsive noyau-noyau} \dots \dots (7.I)$$

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K^N \Delta_K - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} \dots \dots (8.I)$$

### I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer proposent En découplant la partie électronique et la partie noyau dans la fonction d'onde  $\Psi$ , la solution de l'équation est simplifiée. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques, ce qui est dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois celle des protons). Par conséquent, les électrons réagissent presque immédiatement aux changements de position nucléaire [6]. .

L'hamiltonien moléculaire, peut être écrit dans l'approximation de Born-Oppenheimer, en négligeant les effets relativistes, comme suit [7] :

$$H_{OP} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^N \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{B < A}^n \sum_A^n \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \dots \dots (9.I)$$

### I.2.3. L'approximation d'Orbitales Moléculaires

La fonction de d'onde la plus simple qui suit le principe de Pauli peut être écrite comme La forme du déterminant est appelée le déterminant de Slater. Déterminant pondéré par un facteur de normalisation est établi sur la base d'un ensemble de fonctions à un électron, Ou orbite de spin, définie  $\chi$ , comme le produit d'une fonction spatiale ou d'une orbitale moléculaire (OM)  $\Psi$ , par la fonction de spin  $\alpha$  ou  $\beta$  [8].

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{1}) & \chi_2(\mathbf{1}) & \dots & \chi_n(\mathbf{1}) \\ \chi_1(\mathbf{2}) & \chi_2(\mathbf{2}) & \dots & \chi_n(\mathbf{2}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{n}) & \chi_2(\mathbf{n}) & \dots & \chi_n(\mathbf{n}) \end{vmatrix} \dots \dots (10.I)$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$  est le facteur de normalisation.

Ce déterminant peut également s'écrire plus simplement :

$$\Psi = |\chi_1 \quad \chi_2 \quad \dots \quad \chi_n| \dots \dots (11.I)$$

### I.2.4. Approximation CLOA(Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques)

La méthode de Combinaisons Linéaires d'Orbitales Atomiques (CLOA) est destinée à construire les orbitales moléculaires, c'est une méthode variationnelle qui consiste à développer les orbitales moléculaires en une combinaison d'un nombre limité d'orbitales atomiques des électrons de la molécule. Cette combinaison traduit la structure interne de la molécule où les électrons de valence réunissent leurs orbitales atomiques pour construire une orbitale moléculaire. Le terme

correspondant à chaque orbitale atomique est multiplié par des coefficients de pondération. Un nombre élevé de termes améliore et rapproche l'énergie de l'orbitale calculée à celle trouvée dans l'expérience [9].

La fonction d'onde moléculaire  $\psi_i$  s'écrit donc :

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \dots\dots (12.I)$$

avec :

$\psi_i$ : fonction (avec un indice latin) relative aux orbitales moléculaires (OM).

$\phi_{\mu}$ : fonction (avec un indice grec) servent à définir les orbitales atomiques (AO).

En utilisant le formalisme CLOA, La recherche des coefficients  $c_{\mu i}$  qui minimisent l'énergie électronique  $E$  implique l'écriture de l'équation précédente sous la forme des équations de Roothaan-Hall [10] :

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i} \dots\dots (13.I)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^c + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma|\lambda\nu) \right] \dots\dots (14.I)$$

avec :

$S_{\mu\nu}$  : élément de la matrice de recouvrement,

$F_{\mu\nu}$  : élément de la matrice de Fock,

$H_{\mu\nu}^c$ : élément de la matrice associée à l'hamiltonien de cœur,

$P_{\lambda\sigma}$  : un élément de la matrice densité définie par :  $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{occ} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i}$

$(\mu\nu|\lambda\sigma)$  et  $(\mu\sigma|\lambda\nu)$  : intégrales bioélectroniques provenant respectivement des termes coulombien et d'échange définis précédemment :

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int_{(1)} \int_{(2)} \phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2)\phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \dots\dots (15.I)$$

Cependant, l'énergie obtenue dans le cadre des équations de Roothaan-Hall est égale à l'énergie de Hartree Fock dans le cas où la base de fonctions utilisée est infinie.

### **I.3. Théorie de la fonctionnelle de densité ( DFT)**

La DFT est en fait partie du théorème de base de Hohenberg et Kohn en 1964, qui établissait la relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Ces deux théorèmes indiquent qu'il existe une fonctionnelle de densité, qui peut calculer l'énergie de l'état fondamental du système [5].

La DFT se base sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [11]. Le premier théorème stipule que la densité électronique de l'état fondamental détermine de manière unique la fonction d'onde électronique et, par conséquent, toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique.

Le deuxième théorème établit que l'énergie d'une distribution d'électrons peut être décrite comme une fonction de la densité électronique, et que cette fonction est un minimum pour la densité de l'état fondamental.

#### **I.3.1. Les fonctionnelles utilisées en DFT**

##### **I.3.1.1. L'approximation de la densité locale (LDA)**

L'idée de base de cette approximation ; (LDA est utilisé pour l'approximation de densité locale); en utilisant le résultat d'une partie infiniment petite du gaz uniforme d'électrons dont la densité est égale à la densité locale du système inhomogène, l'énergie liée à la l'échange du système non homogène peut être estimé. Cette approximation se traduit généralement par une erreur supérieure à l'énergie associée [12].

On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante [13] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho) dr \dots\dots (16.I)$$

Où  $\epsilon_{xc}(\rho)$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

### I.3.1.2. Les fonctionnelles de gradient généralisées (GGA)

La fonction GGA exprime mieux l'inégalité de densité électronique Gradient de densité [12].

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) e^{xc}(\rho, \nabla\rho) d\vec{r} \dots\dots (17.I)$$

### I.3.1.2. Les méthodes hybrides (B3lyp)

Les fonctionnelles hybrides basées sur le formalisme connections adiabatique [14] sont des fonctionnelles énergétiques qui contiennent à la fois un échange DFT, En 1998, la fonction hybride la plus populaire était certainement la fonction B3LYP, disponible pour la première fois dans le paquet Gaussian en 1994, qui a introduit cette famille d'acronymes, Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Necker et d'échange HF , avec les fonctionnelles de corrélation locale ( VWN) et corrigée du gradient de Lee, yang et parr .On peut l'écrire comme suit [7] :

$$\mathbf{E}_{xc} = \mathbf{a}_0 \mathbf{E}_{x(HF)} + \mathbf{a}_1 \mathbf{E}_{x(LSD)} + \mathbf{a}_2 \mathbf{E}_{x(GGA)} + \mathbf{a}_3 \mathbf{E}_c \dots\dots (18.I)$$

Où  $E_{x(HF)}$  représente l'énergie d'échange pure, c'est-à-dire l'énergie d'échange de type Hartree-Fock, calculée avec les orbitales KS ;  $E_{x(LSD)}$  représente l'énergie d'échange locale, considérée comme l'échange de Dirac ;  $E_{x(GGA)}$  décrit les corrections de gradient de l'énergie d'échange, à savoir la forme Be88 ; et  $E_c$  représente la corrélation corrigée par gradient, à savoir les fonctions Lee-Yang-Parr (LYP).

### **I.3.2. Bases d'orbitales atomique**

Il existe de nombreux nombres gaussiens possibles, le plus couramment utilisé est la base développée par Pople et al. Le plus simple est la base STO-3G, également appelée «base minimale». L'acronyme "3G" indique que l'orbite de type Slater (STO) est représentée par trois fonctions gaussiennes. Le niveau suivant développé par Pople comprend des groupes de valence individuels, tels que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier nombre représente le nombre gaussien utilisé pour représenter l'orbite centrale. Ici, l'orbite de valence est représentée par deux fonctions, qui sont composées du nombre de Gauss indiqué dans la deuxième partie du nom de base. Par conséquent, le 6-31G à base de carbone utilisera 6 Gauss pour l'orbitale 1s, 3 Gauss pour l'orbite 2s et 1 Gauss pour l'orbite 2p

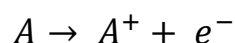
Afin d'obtenir une plus grande flexibilité, la fonction de polarisation peut encore être ajoutée. La dénomination la plus ancienne est l'ajout d'un astérisque à la base en question (par exemple, 6-31G \*). Dans le nom le plus récent, la caractéristique de la fonction ajoutée est clairement donnée: 6-31G (d). Par conséquent, la base 6-31G \* ou 6-31G (d) signifie qu'un ensemble de fonctions d a été ajouté à tous les atomes de la molécule (sauf H), tandis que 6-31G \*\* ou 6-31G (p, d) signifie qu'un ensemble de fonctions p a été ajouté à l'hydrogène et la fonction d a été ajoutée à d'autres atomes[15].

### **I.3.3. Les Paramètres énergétiques**

Nous pouvons donner la définition du potentiel d'ionisation PI et d'affinité électronique AE comme suit [4] :

#### **I.3.3.1. Potentiel d'ionisation (PI) :**

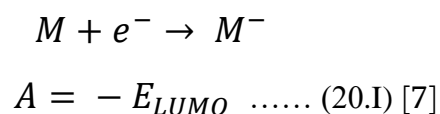
C'est l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre pour arracher un électron d'un tel système



$$I = -E_{HOMO} \dots\dots\dots (19.I) [7]$$

### **I.3.3.2. Affinité électronique (AE)**

C'est l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre pour capter un électron d'un tel système.



### **I.3.4. Les théories et les indices de la réactivité**

#### **I.3.4.1. Théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO)**

Cette théorie est basée sur deux types des orbitales ; la HOMO et la LUMO HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) :c'est l'orbitale la plus haute occupée [15].

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) : c'est l'orbitale la plus basse vacante. Ces deux orbitales jouent le même rôle que les orbitales de valence chimique. Ainsi la HOMO qui renferme les électrons de plus haute énergie, donc les plus faciles à céder, est en rapport avec le caractère donneur d'électrons de la molécule ; la LUMO au contraire renseigne sur le caractère accepteur d'électrons de la molécule.

#### **I.3.4.2. Théorie de HSAB (Hard and Soft Acides and Bases)**

On peut étudier la stabilité des réactions chimiques en utilisant le principe HSAB qui se base sur les acides et les bases, ces derniers se classent selon quatre catégories essentielles [17].

- ✓ Un acide dur contient un atome accepteur de charge positive élevée et de petite taille. Il n'a pas d'électrons extérieurs facilement excitables et n'est pas polarisable.
- ✓ Un acide mou contient un atome accepteur de faible charge positive et de grande taille. Il possède plusieurs électrons externes facilement excitables et est polarisable.
- ✓ Une base dure contient un atome donneur de faible polarisabilité qui est difficile à réduire. Il est associé à des orbitales vides de haute énergie et donc inaccessibles.
- ✓ Une base molle contient un atome donneur de haute polarisabilité et de faible électronégativité. Il est facilement oxydé et associé à orbitales basses inoccupées.

### **I.3.5. Descripteurs de la DFT conceptuelle**

On utilise cette méthode pour La DFT conceptuelle constitue actuellement une vraie source de concept chimiques comme le potentiel chimique, la dureté, l'électrophilicité et la nucléophilicité.

#### **I.3.5.1. Indices globaux de la réactivité**

##### **I.3.5.1.1. Potentiel chimique électronique**

Est la dérivée partielle de l'énergie par rapport au nombre d'électrons, le potentiel chimique représente la tendance d'un atome ou d'une molécule à laisser s'échapper ses électrons [18]. Le potentiel chimique  $\mu$  peut être calculé à partir des énergies des orbitales frontières selon la relation suivante :

$$\mu = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) / 2 \dots\dots (21.I)$$

##### **I.3.5.1.2. Dureté chimique**

C'est la deuxième dérivée de l'énergie en nombre d'électrons, qui peut être considérée comme la résistance du système moléculaire au transfert d'électrons, qu'il s'agisse de gain ou de perte. C'est donc aussi une mesure de stabilité [18].

Cette grandeur est définie comme suit [7] :

$$\eta = - \frac{(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})}{2} \dots\dots (22.I)$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \dots\dots (23.II)$$

##### **I.3.5.1.3. Electrophilicité globale**

Sera définie comme la stabilisation énergétique due au transfert de charge on le note  $\omega$  [4].

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \dots\dots (24.I)$$

##### **I.3.5.1.4. Nucléophilicité globale**

Est la capacité du nucléophile à libérer des charges électroniques supplémentaires.

Cette grandeur est définie comme suit [19] :

$$N = \epsilon_{HOMO} - \epsilon_{HOMO(TCE)} \dots\dots (25.I)$$

$$\epsilon_{HOMO} = - 0.34 \quad / \quad (TCE) : \text{tétra cyano éthylène}$$

### I.3.5.2. Indices de réactivité locaux (indice de Fukui)

La fonction de Fukui est un indice d'une importance considérable pour la compréhension du comportement moléculaire des espèces (neutres, ions mono positifs et ions mono négatifs) compris, proposée par Parr et Yang est l'un des indices de réactivité locale qui représente la réponse du système à une perturbation simultanée du nombre total d'électrons  $N$  et du potentiel externe  $v(r)$  due aux charges positives compensatrices (nucléaires) du système. La fonction de Fukui  $f(r)$  est définie comme suit [20] :

$$f(r) = \left( \frac{\delta p(r)}{\delta N} \right) Vr \dots\dots (26.I)$$

Yang et Mortier ont donné une procédure simple pour calculer les indices de la fonction de Fukui atomique condensée, basée sur l'analyse de population de Mulliken (MPA), les valeurs de  $f_k$  peut-être écrit comme suit :

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \dots\dots (27.I) \quad \text{Pour une attaque nucléophile}$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \dots\dots (28.I) \quad \text{Pour une attaque électrophilique}$$

Où  $f_k^+$  et  $f_k^-$  décrivent la capacité d'un atome à accueillir un électron supplémentaire ou de faire face à la perte d'un électron

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

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

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

#### **I.4. L'analyse NBO :**

L'analyse NBO consiste à analyser la fonction d'onde moléculaire multiélectronique en termes d'unités liantes de paires électroniques localisées [21]. L'analyse NBO est une théorie qui permet d'étudier les effets d'hybridation et de covalence des fonctions d'ondes polyatomiques. Il fournit la distribution de la densité électronique sur les atomes et les liaisons et offre la structure de Lewis la plus naturelle [22-23].

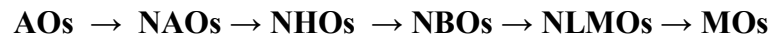
Plus précisément, les orbitales NBO formées sont un ensemble d'orbitales orthonormées situées à une « occupation maximale ». L'analyse NBO est un outil très efficace pour comprendre plusieurs concepts [24].

L'objet de la méthode NBO est de proposer un schéma de partition de l'espace fonctionnel associé à la fonction d'onde permettant de décrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis :

- ✓ doublets d'électrons de cœur
- ✓ doublets non liants dans la couche de valence
- ✓ doublets de liaison résultant de la mise en commun par deux atomes de deux électrons situés dans des orbitaux hybrides [21].

L'analyse NBO transforme les MOs canoniques délocalisées de Hartree-Fock (HF) en orbitales localisées qui sont étroitement liées aux concepts de liaison chimique. Ce processus implique une transformation séquentielle des orbitaux atomiques non orthogonaux (AO) en ensembles d'orbitales atomiques naturelles (NAO), d'orbitaux hybrides naturels (NHO) et de NBO, et des ensembles moléculaires (semi-) localisés (NLMO) [25].

Tous ces ensembles localisés naturels sont complets et orthonormés, capables de décrire la fonction d'onde  $\Psi$  [26].



L'énergie de stabilisation  $E^{(2)}$  due aux interactions donneurs-accepteurs entre NBO occupées et vacantes obtenue par une théorie de perturbation du second ordre est donnée par la relation suivante [21].

$$E^{(2)} = \Delta E_{i \rightarrow j^*} = q_i \frac{\langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_j^* \rangle^2}{\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i} \dots\dots\dots (29.I)$$

Où :  $\hat{F}$  étant l'opérateur de Fock et  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_{j^*}$  sont respectivement, des orbitales liantes (NBO (i) donneurs) et anti liantes (NBO (j) accepteurs).

$q_i$  Étant la charge NBO.

# **CHAPITRE II**

## **NOTIONS DE L'ACIDITÉ ET DE LA BASICITÉ**

## II. L'ACIDITÉ [27]

Un acide est un corps capable de céder un ou des protons (une particule fondamentale chargée d'électricité positive) et une base est un corps capable de capter un ou des protons. Chacun a ses caractéristiques. Les acides ont une saveur aigre (l'adjectif latin *acidus* signifie « aigre », « acide »), et les bases une saveur particulière comme celle de la lessive (le terme d'alcali, nom générique des bases, dérive de l'arabe *al-kali*, « cendre de plantes », d'où l'on retirait par lessivage du carbonate de potassium).

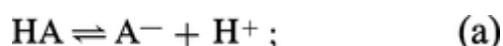
Les uns et les autres ont une action sur les « indicateurs colorés » : la solution aqueuse (présence d'eau) de tournesol vire au rouge au contact des acides et au bleu au contact des bases ; la solution d'hélianthine est rose en milieu acide et jaune en milieu basique, etc. Ainsi, les indicateurs colorés permettent d'identifier si une espèce est acide ou basique, en établissant une échelle fondée sur un paramètre appelé le pH (p pour potentiel et H pour hydrogène). Cette mesure de l'état d'une solution acidobasique contenant des ions  $H^+$  est :  $pH = -\log[H^+]$ , où  $[H^+]$  est la concentration en ions  $H^+$  (ou  $H_3O^+$ ) et log le logarithme décimal. L'échelle va de  $pH = 0$  (acides forts), pour les solutions à concentration élevée en ions  $H^+$  (ou  $H_3O^+$ ), jusqu'à 14 pour les bases les plus fortes, c'est-à-dire pour les solutions à concentration élevée en ions  $OH^-$ . Un pH égal à 7 correspond à une solution neutre. Par exemple, l'acide chlorhydrique concentré (acide fort) a un pH proche de 0 ; la soude, base très forte, a un pH proche de 14. Le pH a une grande importance dans de nombreux domaines.

Les notions d'acide et de base sont indissociables. En effet, tel Janus, la plupart des espèces chimiques en milieu aqueux possèdent un double visage et peuvent se dédoubler en acide et en base.

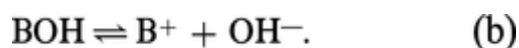
Le physicien et chimiste suédois Svante Arrhenius (1859-1927) fut le premier à proposer, en 1887, la théorie de l'ionisation des électrolytes pour interpréter les lois physiques de l'électrolyse.

## II.1. Théorie d'Arrhenius

En 1887, un jeune chimiste suédois, Arrhenius, dans sa thèse de doctorat, proposa une théorie, alors révolutionnaire, pour expliquer les propriétés des solutions aqueuses d'électrolytes, en particulier leur conductibilité électrique : c'est la théorie de la *dissociation ionique*. Appliquée aux acides et bases, elle permit de préciser les notions précédentes et de les rendre quantitatives. Un acide HA est une substance qui, en solution aqueuse, fournit, lors de son équilibre de dissociation, des protons  $H^+$  :



une base BOH est une substance qui, dans les mêmes conditions, fournit des ions  $OH^-$



À ces équilibres correspondent des constantes :

$$(a') \quad K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{et} \quad K_B = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \quad (b')$$

où les crochets désignent des concentrations (ce seraient des activités en toute rigueur), et où  $K$  est d'autant plus élevée que la réaction est plus avancée dans le sens  $\rightarrow$  (de la dissociation).

Pour chiffrer l'importance de la dissociation, on a introduit le *degré de dissociation*,  $\alpha$ , qui est le rapport du nombre de molécules dissociées au nombre total de molécules ; si  $\alpha$  est voisin de 1, on dit que l'acide ou la base est fort (HCl, KOH) ; s'il est faible, on dit que

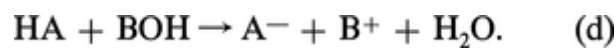
l'électrolyte est faible (acide acétique, ammoniacque  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Pour un acide ou une base de concentration globale  $C$ , il existe entre  $\alpha$  et  $K$  la relation d'Ostwald :

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{K}{C}$$

La réaction de neutralisation d'un acide par une base (ou inversement) est facile à comprendre : l'addition des premiers membres de (a) et (b) représente l'action d'un acide sur une base. L'addition des seconds membres correspond à la formation de  $\text{A}^- + \text{B}^+$ , donc du sel AB fortement ionisé ; quant aux ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ , ils ne peuvent coexister en forte quantité, car ils se recombinaient en eau :  $\text{H}_2\text{O}$  est en effet un électrolyte très faible, et l'équilibre :



est peu en faveur de la dissociation. En définitive :



## II.2. Théorie de Bronsted-Lowry

### II.2.1. Définition des acides et des bases

Elle définit comme acide toute substance capable d'émettre des protons  $\text{H}^+$ . Ce sera le cas d'un acide faible, HA, comme dans l'équilibre (a), mais aussi de  $\text{B}^+(\text{NH}_4^+)$ , dans l'équilibre d'hydrolyse (g), la seule différence résidant dans la charge (0 ou + 1) de l'acide.

Inversement, une base sera toute substance capable de capter les protons : c'est non seulement le cas de BOH dans (g) lu dans le sens  $\leftarrow$ , mais aussi de l'ion  $\text{A}^-$  (acétate) dans (a) lu dans le sens  $\leftarrow$ , la seule différence résidant dans la charge (0 ou — 1) de la base.

Il s'ensuit que dans un équilibre d'ionisation on ne peut concevoir l'existence de l'acide sans celle de la base correspondante : on dit que la paire  $\text{HA}—\text{A}^-$  ou  $\text{B}^+—\text{BOH}$  forme un couple acide-base. On notera qu'à un acide fort correspond une base faible (et inversement), car si HA est un acide fort, c'est qu'il perd facilement son proton, lequel inversement a peu tendance à réagir sur  $\text{A}^-$ , qui se trouve donc être une base faible.

### II.2.2. Relation entre constantes de dissociation acide et basique

Avec cette définition, la constante de l'acide sera :

$$K_A = \frac{[\text{Base}][\text{H}^+]}{[\text{Acide}]}$$

Pour un acide du type HA, elle se confond avec l'ancienne définition (a') ; avec un acide du type  $\text{B}^+$ , elle n'est autre que l'ancienne constante d'hydrolyse ( $g'$ ),  $\text{B}^+$  étant l'acide.

De même, si l'on adopte pour les bases la définition de l'ancienne théorie (capacité à émettre des ions  $\text{OH}^-$ ), non seulement les bases du type BOH rentrent dans cette catégorie (équations b et b'), mais aussi celles du type  $\text{A}^-$ , en vertu de l'équilibre (f et f'), et la constante de la base sera :

$$K_B = \frac{[\text{Acide}][\text{OH}^-]}{[\text{Base}]}$$

Pour une base du type BOH, elle se confond avec l'ancienne définition ; avec une base de type  $\text{A}^-$ , elle n'est autre que l'ancienne constante d'hydrolyse (f, f'). Il doit exister une relation entre  $K_A$  et  $K_B$  si l'acide et la base concernés appartiennent au même couple acidobasique ; en multipliant membre à membre les deux précédentes équations, on obtient  $K_A K_B = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14}$ .

### II.3. Acides et bases de Lewis Gilbert N. Lewis

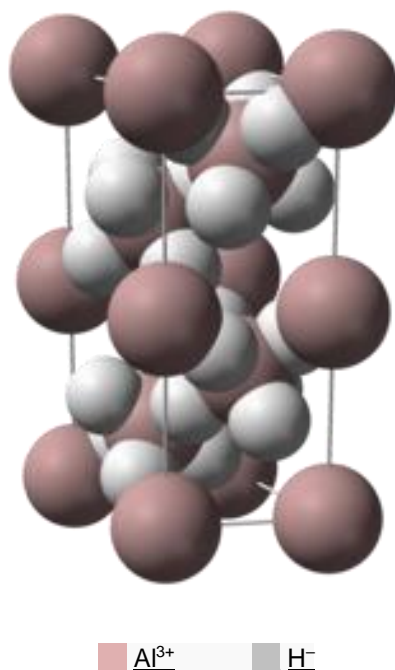
Le modèle de Brønsted-Lowry n'est pas adapté aux réactions acidebase en phase gazeuse ou dans un solvant inerte. Dans ces milieux, le proton  $H^+$  peut en effet être absent de la réaction. Le modèle de Lewis fournit de nouvelles définitions des acides et des bases : On appelle ainsi acide de Lewis une espèce chimique dont l'un des atomes, déficient en électrons, est capable de se lier à un autre composé porteur d'une paire d'électrons non partagée. On dit qu'un acide de Lewis est un accepteur de pair d'électrons. Il peut être moléculaire (comme  $BF_3$ ) ou un cation ( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Al_3^+$ ,  $Ti_4^+$ ). A l'inverse, une base de Lewis est une espèce dont l'un des atomes est porteur d'une paire d'électrons non partagée et qui peut servir à se lier avec un acide de Lewis. On dit qu'une base de Lewis est un donneur de pair d'électrons. Elle peut être un composé moléculaire ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ) ou un anion ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ). L'ammoniac gazeux ou liquide est un exemple de base de Lewis, car il est constitué de molécules possédant une paire (un doublet) d'électrons non partagés sur l'atome d'azote. De même, l'eau possède deux paires d'électrons non partagés sur l'atome d'oxygène.  $H_2O$  est une base de Lewis.

### II.4. Hydrure d'aluminium $AlH_3$

L'**hydrure d'aluminium**, ou **alane**, est un composé chimique de formule  $AlH_3$ . Il se présente sous la forme d'une poudre blanche tirant sur le gris lorsque la taille des grains diminue ainsi que lorsque le taux d'impuretés croît. Il est soluble dans le tétrahydrofurane (THF) et dans l'éther diéthylique ; le taux de précipitation d'alane solide depuis une solution d'éther dépend de la méthode de préparation. Très sensible à l'humidité et à l'oxydation, la surface des grains peut être passivée par une fine couche

d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou d'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Il se décompose en ses constituants lorsqu'il est chauffé au-dessus de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

L'alane brûle de manière explosive dans l'air. On connaît plusieurs polymorphes cristallins d'hydruure d'aluminium, notés  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$ , etc. Les phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  sont les plus étudiées. L'alane  $\alpha$  cristallise dans le système cubique ou dans le système trigonal à réseau rhomboédrique tandis que l'alane  $\alpha'$  forme des cristaux en forme d'aiguilles et l'alane  $\gamma$  forme des faisceaux d'aiguilles [28].



**Figure-1-** Structure cristalline de l'hydruure d'aluminium  $\alpha$

En chimie organique, l'hydruure d'aluminium est utilisé essentiellement pour la réduction de groupes fonctionnels [29].

L'hydruure d'aluminium présente une réactivité à bien des égards semblables à celle de l'aluminohydruure de lithium. L'hydruure d'aluminium réduit les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les anhydrides d'acides, les chlorures d'acyle, les esters et

les lactones en leur alcool correspondant. Les amides, les nitriles et les oximes sont réduits en leur amine correspondante. L'hydrure d'aluminium diffère cependant des autres hydrures par sa sélectivité vis-à-vis des différents groupes fonctions. Ainsi, au cours de la réduction d'une cyclohexanone substituée comme représentée ci-dessous, l'aluminohydrure de lithium donne un ratio *trans:cis* de 1,9:1 tandis que l'hydrure d'aluminium donne un ratio *trans:cis* [30].

## II.5. Applications des métaux du groupe 13

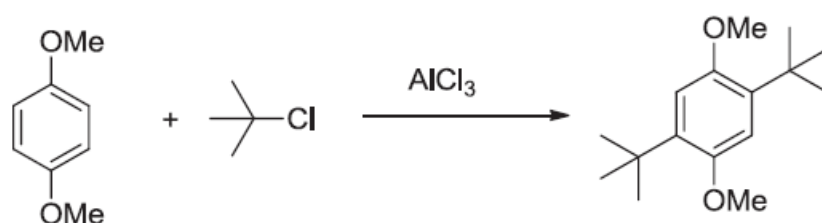
L'utilité des métaux du groupe 13 est en grande partie due à leur caractère acide de Lewis, permettant la coordination et l'activation des substrats organiques insaturés ou inorganiques. Leurs précurseurs métalliques présentent l'avantage d'être des composés bi-fonctionnels : ils peuvent être à la fois acides de Lewis de par la nature du métal, mais aussi nucléophiles par leurs substituants (hydrures, carbanions), car les liaisons Al-H et Al-C sont très polarisées. Par exemple,  $\text{AlH}_3$  et  $\text{AlMe}_3$  sont communément utilisés comme source d'hydrures et de méthylures respectivement. La réactivité de ces composés peut être modulée en faisant varier la nature du métal, car la nucléophilie des substituants dépendra du caractère acide de Lewis du métal. Ainsi, les dérivés aluminiques sont en général plus réactifs que leurs analogues de gallium et d'indium, car ce métal est plus électronégatif que ces voisins et les liaisons sont donc plus polarisées.

### II.5.1. Aluminium

Les transformations organiques catalysées par les composés aluminiques sont nombreuses et font l'objet de plusieurs revues et chapitres de livres [31-33].

Par exemple, les réactions de type Diels-Alder, [34] réarrangements de Claisen [35], réactions de Michael [36], réductions de Meerwein-Ponndorf-Verley [37] sont catalysés par les dérivés de l'aluminium (III). L'objectif ici n'est pas de recenser toutes les réactions catalysées par de l'aluminium, ce qui serait trop imposant, mais de citer quelques réactions importantes et représentatives.

La réaction « historique » catalysée par des dérivés aluminiques (halogénure d'aluminium) est la réaction de Friedel-Crafts. Cette réaction permet de fonctionnaliser un cycle aromatique en présence d'halogénure d'alkyle (alkylation de Friedel-Crafts) ou d'halogénure d'acyle (acylation de Friedel-Crafts), selon un mécanisme de substitution électrophile aromatique. L'alkylation présente l'inconvénient de former un produit plus nucléophile que le réactif, il est donc difficile de limiter le nombre d'alkylation, sauf en utilisant des groupements stériquement encombrés [38] (**Figure- 2**).

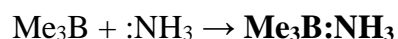


**Figure-2** : Alkylation contrôlée de Friedel-Crafts.

## II.6. Représentation des adduits

Dans de nombreux cas, l'interaction entre la base de Lewis et l'acide de Lewis dans un complexe est indiquée par une flèche allant de la base de Lewis vers l'acide de Lewis en utilisant la notation d'une liaison covalente de coordination - par exemple, Me<sub>3</sub>B←NH<sub>3</sub>.

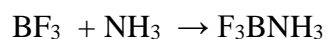
Certaines sources indiquent la base de Lewis avec une paire de points (les électrons explicites étant donnés), ce qui permet une représentation cohérente de la transition de la base au complexe avec l'acide:

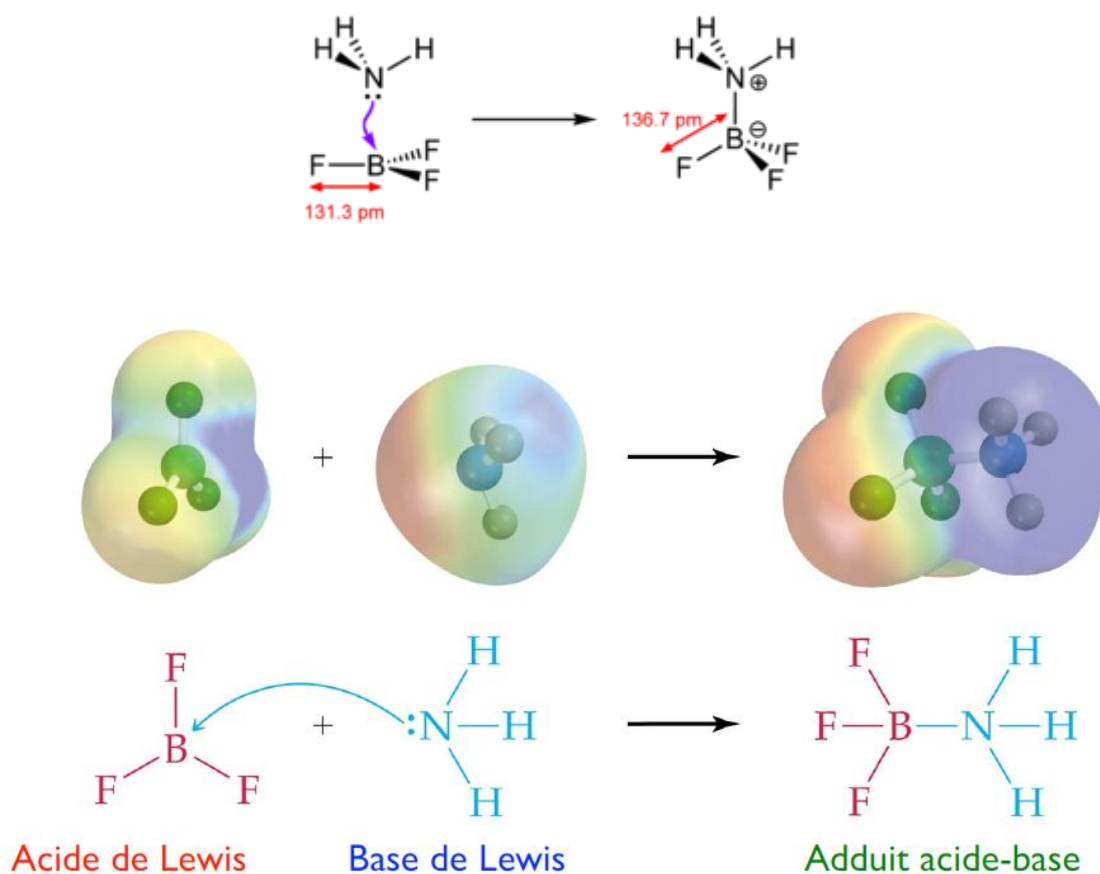


Un point au centre peut également être utilisé pour représenter un adduit de Lewis, tel que  $\text{Me}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ . Un autre exemple est le diéthyléthérate de trifluorure de bore,  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ . (Dans un usage légèrement différent, le point au centre est également utilisé pour représenter la coordination des hydrates dans divers cristaux, comme dans  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  pour le sulfate de magnésium hydraté, que l'eau forme ou non une liaison covalente de coordination avec le métal.)

Bien qu'il y ait eu des tentatives d'utilisation des critères énergétiques informatiques et expérimentaux pour distinguer les liaisons datives des liaisons covalentes non-datives [39], cette distinction ne fait que montrer la source de la paire d'électrons. Les liaisons datives, une fois formées, se comportent simplement comme les autres liaisons covalentes, bien qu'elles aient généralement un caractère polaire considérable. De plus, dans certains cas (par exemple les sulfoxydes et les oxydes d'amine comme  $\text{R}_2\text{S} \rightarrow \text{O}$  et  $\text{R}_3\text{N} \rightarrow \text{O}$ ), l'utilisation de la flèche de liaison dative est juste une commodité de notation pour éviter le dessin de charges formelles. En général, cependant, la liaison donneur-accepteur est simplement considérée comme quelque part le long d'un continuum entre la liaison covalente idéalisée et la liaison ionique [40].

Le produit de la réaction entre un acide de Lewis et une base de Lewis est appelé un adduit ou un complexe acide-base de Lewis :





**Figure-3-** exemple d'un adduit entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{BF}_3$

## II.7. Nucléophilicité et Basicité de Lewis [41]

Les acides et les bases sont deux concepts importants en chimie. Ils ont des propriétés contradictoires. Nucléophile est un terme, qui est plus largement utilisé en chimie organique, pour décrire les mécanismes et les vitesses de réaction. Structuellement, il n'y a pas de différence distincte entre les bases et les nucléophiles, mais fonctionnellement, ils remplissent des fonctions différentes.

La nucléophilie signifie la capacité d'une espèce à agir comme nucléophile. Un nucléophile peut être n'importe quel ion négatif ou n'importe quelle molécule neutre qui a au moins une paire d'électrons non partagée. Le nucléophile est une substance très électropositive, qui

aime donc interagir avec des centres positifs. Il peut déclencher des réactions en utilisant la seule paire d'électrons. Par exemple, lorsqu'un nucléophile réagit avec un halogénure d'alkyle, la seule paire du nucléophile attaque l'atome de carbone qui porte l'halogène. Cet atome de carbone est partiellement chargé positivement en raison de la différence d'électronégativité entre lui et l'atome d'halogène. Une fois que le nucléophile s'est attaché au carbone, l'halogène part.

Ce type de réaction est connu sous le nom de réactions de substitution nucléophile. Il existe un autre type de réactions initiées par les nucléophiles, appelées réactions d'élimination nucléophiles. La nucléophilicité raconte les mécanismes de réaction ; c'est donc une indication des vitesses de réaction. Par exemple, si la nucléophilie est élevée, alors une certaine réaction peut être rapide, et si la nucléophilie est faible, la vitesse de réaction est lente. Puisque les nucléophiles donnent des électrons, selon la définition de Lewis, ce sont des bases.

La différence entre nucléophile et base est que tous les nucléophiles sont des bases, mais toutes les bases ne peuvent pas être des nucléophiles.

- La basicité est la capacité d'accepter l'hydrogène, et donc d'effectuer des réactions neutralisantes, mais la nucléophilie est la capacité d'attaquer les électrophiles pour déclencher une certaine réaction.

De manière générale le caractère nucléophile d'une base de Lewis, qui n'est pas facile à évaluer de manière quantitative, est estimé en fonction de sa réactivité en réaction nucléophile  $S_N2$ . On ne peut pas confondre entre caractère ionique et basicité.

La basicité est définie sur la base d'un *équilibre chimique* et se mesure par la constante de dissociation dans un solvant protique. Le caractère nucléophile qui est beaucoup plus difficile à estimer avec précision, se détermine à partir de *mesure cinétique* en prenant comme référence une réaction  $SN_2$  ( ex : la méthanolyse de l'iodure de méthyl à 25°C) et en classant la réactivité des autres nucléophiles par rapport à cette réaction. On détermine ainsi une *nucléophilicité relative*. L'échelle obtenue de cette manière n'est pas absolue car la *nucléophilicité relative peut varier* d'un substrat à un autres.

Le caractère nucléophile et la basicité ne varient pas de manière similaire. Le caractère nucléophile d'un réactif est influencé par plusieurs facteurs parmi lesquels : la charge, la polarisabilité et la basicité. Ainsi, les anions sont de meilleures nucléophiles que les espèces neutres correspondantes car ils sont davantage capables de céder des électrons :



# CHAPITRE III

## INTERACTION DE $\text{AlH}_3$ AVEC LES BASES DE LEWIS

### III. Méthodes et théorie de calculs

Les géométries de toutes les molécules et adduits ont été optimisées à l'aide d'un modèle hybride à trois paramètres fonctionnels de densité (DFT/B3LYP).[42,43] La base définie pour l'optimisation est 6-31G(d,p). en utilisant le package Gaussien 09 [44].

De nombreux efforts ont été déployés pour identifier une mesure fondamentale qui estime l'acidité de Lewis, qui s'est avérée difficile pour les solides. la force de liaison d'une molécule basique à un site acide est la plus généralement employée. L'explication la plus basique de cette interaction est représentée par la densité électronique dans une orbitale frontière résultant d'un changement modeste du nombre global d'électrons [45].

Pearson et al. ont montré que l'électronégativité de Mulliken ( $\chi$ ) et la dureté ( $\eta$ ), analogues aux première et seconde dérivées de l'énergie par rapport au nombre d'électrons, respectivement, peuvent être utilisées pour mesurer l'acidité de Lewis avec plus de précision. L'approximation par différence pour la dérivée première et l'approximation par différence finie à trois points pour la dérivée seconde conduisent à des définitions opérationnelles en termes de potentiel d'ionisation (I) et d'affinité électronique (A) comme suit :

Le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique peuvent être remplacés par les énergies HOMO et LUMO, respectivement, en utilisant le théorème de Koopmans [46] dans un schéma de Hartree-Fock donnant

$$I \approx -E_{HOMO} \dots \dots \dots (1)$$

$$A \approx -E_{LUMO} \dots \dots \dots (2)$$

Parr et ses collaborateurs<sup>2</sup> ont interprété que le potentiel chimique ( $\mu$ ) pouvait être écrit comme la dérivée partielle de l'énergie du système par rapport au nombre d'électrons au potentiel externe fixé  $v(\vec{r})$ :

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(\vec{r})} = \frac{1}{2}(I + A)$$

$$\chi = -\mu = \frac{1}{2}(I + A) \dots \dots \dots (3)$$

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

$$\eta = \frac{1}{2}(I - A) \dots \dots \dots (4)$$

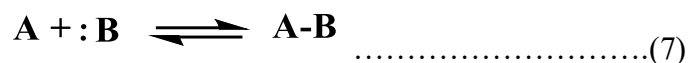
$$\chi = -\frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}) \dots \dots \dots (5)$$

Parr et al. ont introduit l'indice global d'électrophilie ( $\omega$ ) comme mesure de l'abaissement d'énergie dû au flux d'électrons maximal entre un donneur et un accepteur en termes de potentiel chimique et de dureté comme :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \dots \dots \dots (6)$$

Les acides sont des accepteurs de paires d'électrons et les bases sont des donneurs de paires d'électrons, selon la définition originale de Lewis (1923-1938) [47].,

La création d'un complexe (ou adduit, ou composé de coordination) A–B (réaction - -) est la réaction cruciale entre un acide de Lewis A et une base de Lewis B



Les acides et les bases de Lewis sont respectivement des accepteurs de paires d'électrons et des donneurs de paires d'électrons, selon la théorie de Lewis des réactions acide-base. En conséquence, une base de Lewis peut transférer deux électrons à un acide de Lewis, aboutissant généralement à un produit avec une liaison covalente coordonnée. Un adduit de Lewis est un autre nom pour cette substance.

Cela suggère que l'acide/base de Lewis est une interaction compliquée qui est influencée par l'ensemble du système plutôt que par les acides et les bases isolés.

Lorsque deux systèmes, B et A, sont combinés, les électrons se déplacent de l'inférieur vers le supérieur jusqu'à ce que les potentiels chimiques soient égaux. Pour les réactions acido-basiques généralisées, le nombre (fractionnel) d'électrons transférés.

$A + :B \rightarrow A:B$ , (jusqu'au premier ordre) est fourni par

$$\Delta N = \frac{(\chi_A - \chi_B)}{2(\eta_A - \eta_B)} \dots\dots\dots(8)$$

De plus, l'équation (9) donne le nombre maximum d'électrons qu'un nucléophile peut donner [48].

$$\Delta N_{max} = -\frac{\mu}{\eta} \dots\dots\dots(9)$$

La réduction d'énergie causée par ce transfert d'électrons d'un potentiel chimique plus élevé (base) à un potentiel chimique plus faible (acide) est fournie par [49].

$$\Delta E = \frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4(\eta_A - \eta_B)} \dots\dots\dots(10)$$

AlH<sub>3</sub> ou alane, est une fraction insaturée stériquement et électroniquement qui réagit facilement avec une gamme de bases de Lewis, conduisant à des adduits 1 : 1 et 1 : 2 qui sont respectivement de quatre ou cinq coordonnées au centre Al [50]

Les adduits à quatre coordonnées 1 : 1 de l'alane (AlH<sub>3</sub>-B) adoptent généralement une configuration pseudo-tétraédrique au centre de l'aluminium [51].

Le système de deux molécules en interaction, A et B, est considéré comme une supermolécule, et leur énergie d'interaction, E, est égale à l'énergie de la supermolécule moins les énergies des molécules isolées.

$$\Delta E = E_{AB} - (E_A + E_B) \dots \dots \dots (11)$$

Le principe d'exclusion de Pauli maintient les électrons de même spin séparés lorsque les espèces A et B s'approchent si près que leurs nuages d'électrons se chevauchent. En conséquence, la densité électronique de la région de chevauchement est réduite. En conséquence, les noyaux chargés positivement ne sont que partiellement protégés les uns des autres et se résistent. Échange-répulsion, ou simplement échange, est un terme utilisé pour caractériser cette interaction.

Mulliken a décrit une autre interaction à courte portée dans le cadre de la liaison. Cela peut se produire entre une espèce à faible énergie d'ionisation (un donneur d'électrons) qui interagit avec une autre à forte affinité électronique (un accepteur d'électrons). Quand les nuages d'électrons du chevauchement des espèces approchantes, une partie des électrons peut être transférée de l'un des deux espèces à l'autre (principalement de B à A). Cette interaction attractive de transfert de charge doit se produire pour qu'un complexe soit appelé adduit acide/base de Lewis.

La question de la quantité de charge transférée dans les adduits est cependant très complexe et pas être abordé ici.

### III.1. La théorie NBO

La méthode orbitale de liaison naturelle (NBO) de Weinhold et al. [52] fournit un schéma approprié à l'analyse des interactions acide/base de Lewis [53] car il met l'accent sur le calcul de la délocalisation de la densité électronique en orbitales inoccupées.

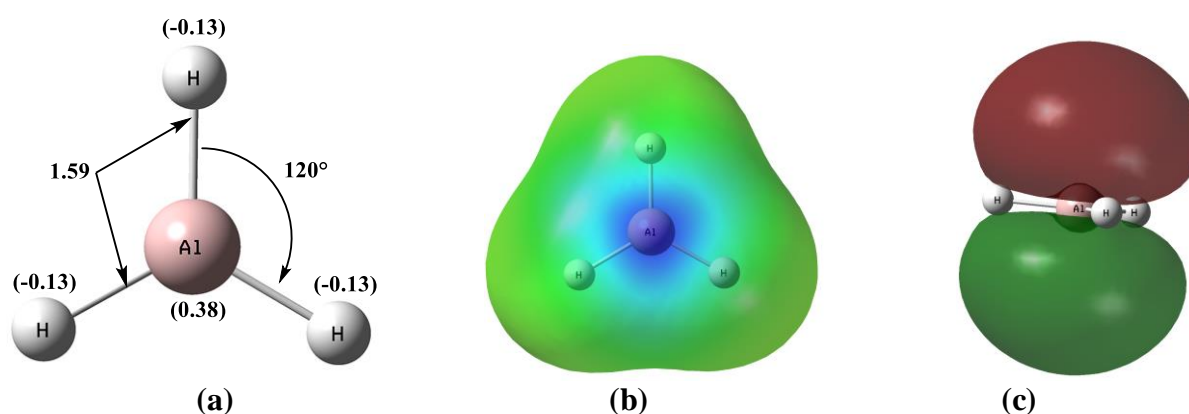
L'ensemble de base orbitale atomique est transformé en deux ensembles d'orbitales. Le premier ensemble, composé du noyau, de la paire isolée et des orbitales de liaison, est mathématiquement choisi pour inclure le pourcentage le plus élevé possible de la densité électronique, et fournit ainsi l'image la plus précise possible de la «structure de Lewis naturelle» de la fonction d'onde. Puisque chaque NBO de liaison de valence doit être appariés avec un NBO anti-liant de valence correspondant, les NBO de type Lewis (donneur) sont complété par un ensemble de NBO non-Lewis (accepteurs) qui sont formellement vides dans un image de structure de Lewis idéalisée. Les faibles occupations des anti-liaisons de valence correspondent à des écarts irréductibles par rapport à l'image idéalisée de Lewis. Ces occupations sont directement conséquence des interactions délocalisantes avec les orbitales donneuses occupées. L'énergie la stabilisation due à de telles interactions donneur/accepteur peut être estimée par le second ordre théorie des perturbations.

Un exemple intéressant est fourni par l'analyse NBO du dimère d'eau  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HOH}$ , où les molécules gauche et droite se comportent respectivement comme la base de Lewis et l'acide de Lewis.

L'énergie d'interaction est décomposée en transfert de charge (CT) et en aucun transfert de charge

$$\text{(NCT) comme suit : } \Delta E = \Delta E_{\text{NCT}} + \Delta E_{\text{CT}} \dots \dots \dots (12)$$

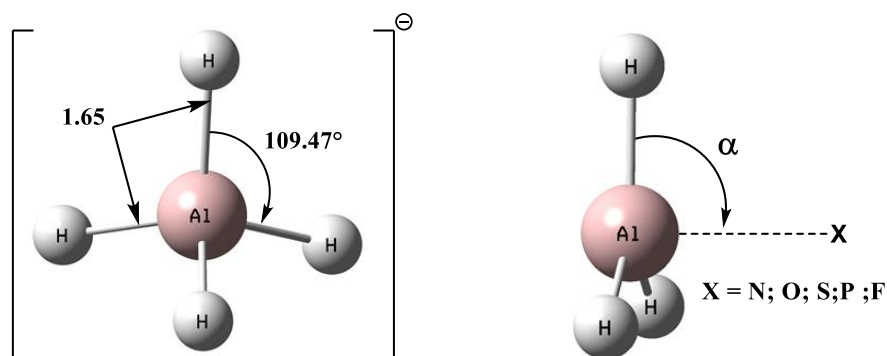
### III.2. L'acide de Lewis $\text{AlH}_3$



**Figure-4-** (a) la géométrie plane de  $\text{AlH}_3$ ; (b) la carte de potentiel électrostatique pour la surface moléculaire (c) l'orbitale moléculaire LUMO de  $\text{AlH}_3$

La géométrie plane de l'acide de Lewis  $\text{AlH}_3$  dans laquelle  $\text{Al-H} = 1,59$  et l'angle  $\text{H-Al-H}$  est égal à  $120^\circ$  est présentée dans la Figure- -. La carte du potentiel électrostatique (PE) pour la surface moléculaire de l'acide de Lewis est également illustrée et tend à se situer entre  $\pm 7,113 \text{ e}(-2)$ . La région bleue de EP correspond à la charge positive du centre d'aluminium, néanmoins les sites riches en électrons se rassemblent dans la zone de teinte verte de EP et appartiennent à la charge négative des hydrogènes.

Les interactions de  $\text{AlH}_3$  avec une variété de bases de Lewis suggèrent que le centre d'aluminium a un contact direct avec les divers atomes X de la base de Lewis (Figure- -)



**Figure-5-** l'angle  $\alpha$  dans les structures optimales de  $\text{AlH}_4^-$  et  $\text{AlH}_3\text{-----X}$

**Tableau-1** - l'énergie et les paramètres essentiels de AlH<sub>3</sub>

Et(a.u)	I=- E <sub>HOMO</sub> (eV)	A=- E <sub>LUMO</sub> (eV)	( $\mu$ )	$\chi^A$	$\mu^A$	$\eta^A$	$\omega^A$	SA
-224.207	<b>8.336</b>	<b>1.936</b>	0.0003	5.136	-5.136	3.2	4.122	0.313

### III.3. Les bases de Lewis

**Tableau-2** - les principaux paramètres des bases de Lewis

Lewis Basis	Et (a.u)	I=- E <sub>HOMO</sub> (eV)	A=- E <sub>LUMO</sub> (eV)	( $\mu$ ) (Deby)	$\chi^B$ $= \frac{(I + A)}{2}$	$\mu^B$ $= -\chi$	$\eta^B$ $= \left(\frac{I - A}{2}\right)$	$S = \frac{1}{\eta}$
C=O	-113.309	<b>10.107</b>	<b>0.592</b>	0.0599	5.349	-5.349	4.789	0.209
CN-	-92.825	<b>-0.506</b>	<b>-9.642</b>	0.5236	-5.074	5.074	4.568	-0.197
H <sub>2</sub> O	-76.4197	<b>7.943</b>	<b>-1.779</b>	2.0428	3.082	-3.082	4.861	0.206
H <sub>2</sub> S	-399.392	<b>7.124</b>	<b>0.078</b>	1.3992	3.601	-3.601	3.523	0.284
PH <sub>3</sub>	-343.145	<b>7.485</b>	<b>-0.889</b>	0.9605	3.298	-3.298	4.187	0.239
PCl <sub>3</sub>	-1721.999	<b>8.231</b>	<b>2.039</b>	0.9924	5.135	-5.135	3.096	0.323
F-	-99.754	<b>-4.572</b>	<b>-36.419</b>	0.000	-20.496	20.496	15.924	-15.924
O <sup>-2</sup>	-74.569	<b>-17.682</b>	<b>-41.943</b>	0.000	-29.813	29.813	12.131	0.082
OH <sup>-</sup>	-75.726	<b>-4.365</b>	<b>-11.310</b>	1.136	-7.838	7.838	3.473	0.288
N <sub>2</sub>	-109.524	<b>11.629</b>	<b>0.4799</b>	0.000	6.054	-6.054	5.575	0.179
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-111.865	<b>4.433</b>	<b>-2.369</b>	0.0031	1.032	-1.032	3.401	0.294
NH <sub>3</sub>	-56.557	<b>6.609</b>	<b>-2.350</b>	1.8464	2.130	-2.130	4.479	0.223
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-174.486	<b>5.635</b>	<b>-2.286</b>	0.5791	1.675	-1.675	3.961	0.252
Pyridine	-248.293	<b>6.873</b>	<b>0.631</b>	2.1848	3.752	-3.752	3.121	0.267
Aniline	-287.607	<b>6.544</b>	<b>-0.0177</b>	1.3150	3.263	-3.263	3.281	0.305
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-110.643	<b>6.560</b>	<b>1.4592</b>	0.000	2.005	-2.005	4.009	0.249

### III.4. La basicité et la nucleophilicite dans les bases Lewis

En 2007, Gázquez a introduit les concepts d'électro-acceptation,  $\omega^+$ , et d'électrodonation,  $\omega^-$ , comme [54] où  $\omega^+$  représente une mesure de la propension d'un système donné à accepter la densité électronique, tandis que  $\omega^-$  représente la propension de ce système à donner de la densité électronique.

$$\omega^+ = \frac{A^2}{2(I-A)} \dots\dots\dots(13)$$

$$\omega^- = \frac{I^2}{2(I-A)} \dots\dots\dots(14)$$

En 2008, nous avons proposé un indice empirique (relatif) de nucléophilie N pour les molécules organiques à coque fermée basé sur les énergies HOMO, EHOMO, obtenu dans le cadre du schéma de Kohn-Sham comme approche de la phase gazeuse, et défini comme [55] :

$$N = E_{\text{HOMO}}(\text{Nucleophile}) - E_{\text{HOMO}}(\text{TCE}) \dots\dots\dots(15)$$

L'indice de nucléophilie N se réfère au tétracyanoéthylène (TCE) 2b, qui est l'espèce neutre la plus électrophile dans le tableau 2, c'est-à-dire l'espèce neutre la moins nucléophile attendue. Ce choix a permis une manipulation pratique d'une échelle de nucléophilie de valeurs positives. Une analyse d'une série d'espèces nucléophiles communes participant aux réactions organiques polaires a permis une classification supplémentaire des molécules organiques en nucléophiles forts avec  $N > 3,0$  eV, nucléophiles modérés avec  $2,0 \leq N \leq 3,0$  eV et nucléophiles marginaux avec  $N < 2,0$  eV (voir tableau -3 -) [56].

Par ailleurs, le nombre maximum d'électrons  $\Delta N_{\text{max}}$  qu'un électrophile peut acquérir est donné par l'expression [57].

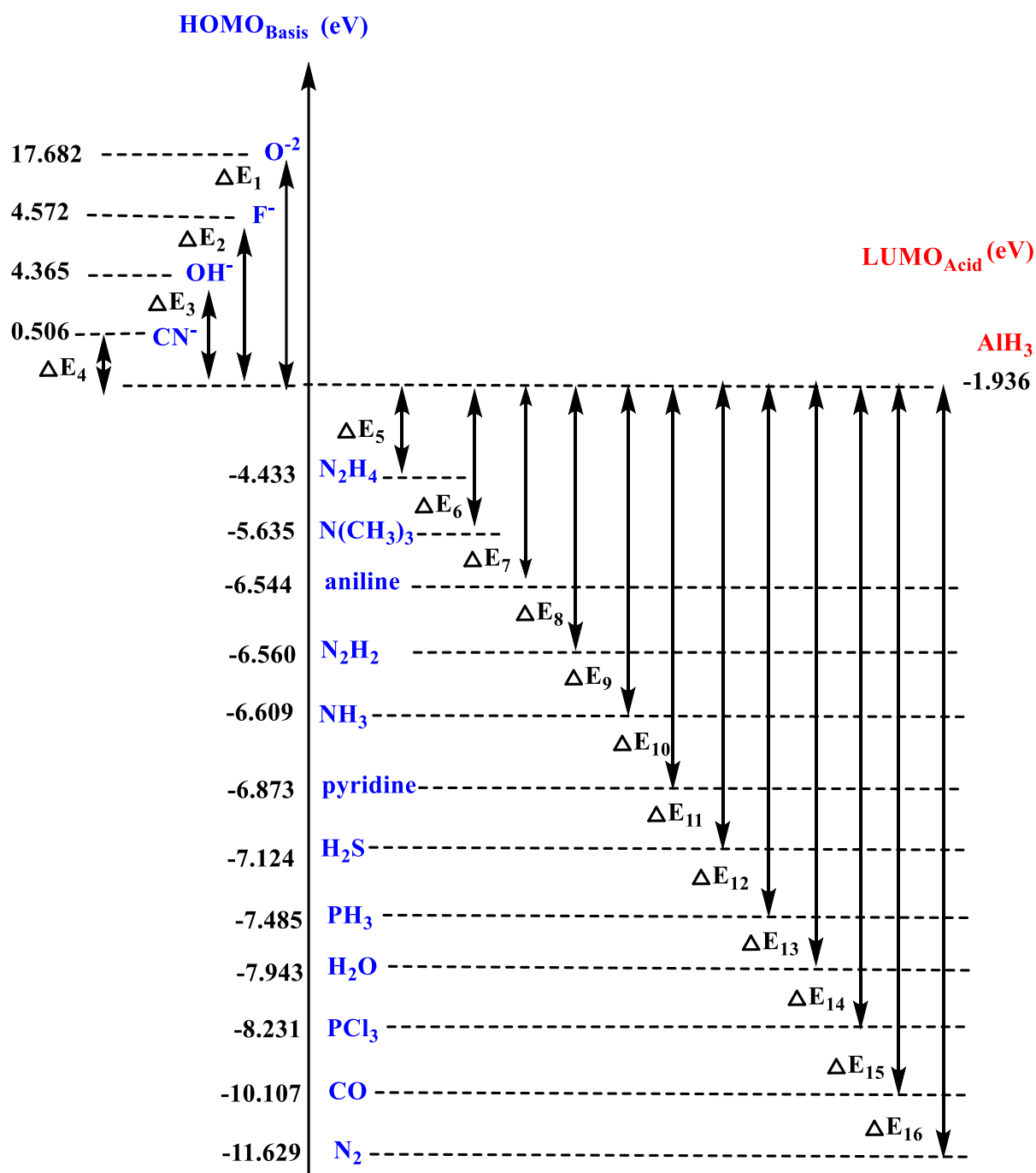
$$\Delta N_{\text{max}} = -\frac{\mu}{\eta} \dots\dots\dots(16)$$

**Table-3-.** B3LYP/6-31G(d,p) l'index N de nucleophilicité, en (eV), des bases utilisé dans cette étude.

Lewis Basis	$N$	$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$	$N' = \frac{1}{\omega}$	$\omega^- = \frac{I^2}{2(I-A)}$	$N'' = \frac{1}{\omega^-}$	$\Delta N_{max} = -\frac{\mu}{\eta}$
C=O	-0.988	2.987	0.335	5.368	0.186	1.117
CN <sup>-</sup>	9.625	2.818	0.354	0.014	71.429	<b>-1.111</b>
H <sub>2</sub> O	1.169	0.977	1.024	3.245	0.308	0.634
H <sub>2</sub> S	1.995	1.840	0.543	3.601	0.278	1.022
PH <sub>3</sub>	1.634	1.299	0.770	3.345	0.299	0.788
PCl <sub>3</sub>	0.888	4.258	0.235	5.471	0.183	1.659
F <sup>-</sup>	13.691	<b>13.190</b>	0.076	0.328	3.049	<b>-1.287</b>
O <sup>-2</sup>	26.801	<b>36.634</b>	0.027	6.444	0.155	<b>-2.458</b>
OH <sup>-</sup>	13.484	8.845	0.113	1.372	0.729	<b>-2.257</b>
N <sub>2</sub>	-2.510	3.287	0.304	6.064	0.165	1.086
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.686	0.157	6.369	1.445	0.692	0.303
NH <sub>3</sub>	2.510	0.506	1.976	2.455	0.407	0.476
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.484	0.354	2.825	2.004	0.499	0.423
Pyridine	2.246	2.044	0.489	3.784	0.264	1.202
Aniline	2.575	1.623	0.616	3.263	0.306	0.995
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.559	0.501	1.996	4.218	0.237	0.500

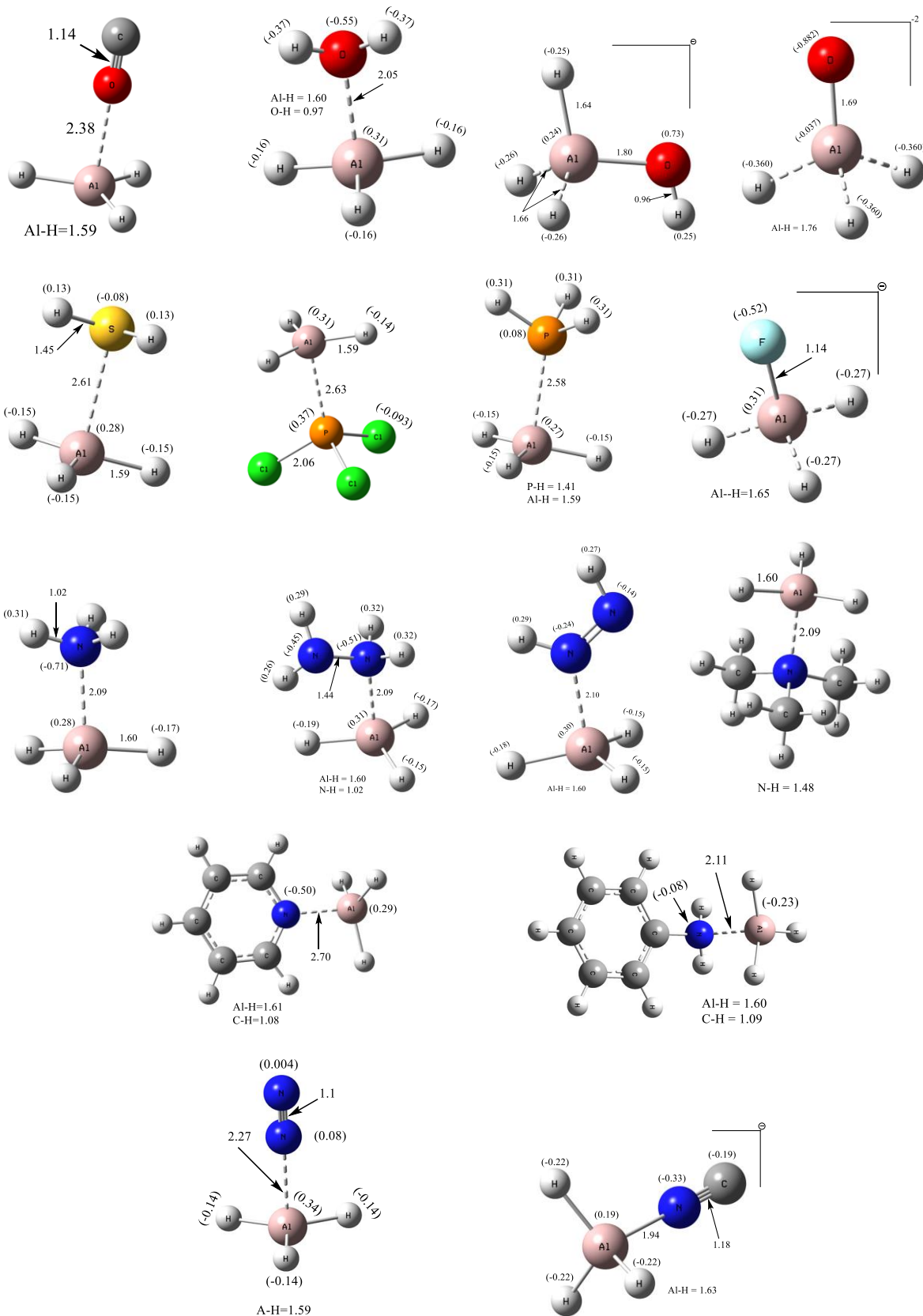
### III.5. Interaction acid-base de Lewis

Dans l'interaction acide-base de Lewis, l'acide de Lewis intervient par son orbitale LUMO pour recevoir le doublet électronique. Par contre, la base de Lewis intervient par l'orbitale HOMO qui comprend un doublet électronique pour la remettre dans le diagramme de Lewis acide-base l'interaction  $\Delta E1$  qui présente l'écart entre HOMOALH<sub>3</sub> et la LUMO O<sup>-2</sup> est estimée à 19,618 eV. En fonction des résultats obtenus des écarts, cette valeur apparaît comme la plus élevée ce qui traduit une stabilité élevée. La HOMO de l'O<sup>-2</sup> est plus énergétique que le LUMO de l'ALH<sub>3</sub>, permettant une interaction stabilisante qui place les doublets non liants de l'O<sup>-2</sup> dans une orbitale à plus faible énergie. Le gap énergétique indique que le pouvoir donneur des électrons est estimé le plus grand dans le sens suivant : CN<sup>-</sup> ; N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ; N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ; N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ; aniline ; NH<sub>3</sub> ; Pyridine ; H<sub>2</sub>S ; PH<sub>3</sub> ; H<sub>2</sub>O ; PCl<sub>3</sub> ; OH<sup>-</sup> ; F<sup>-</sup> ; CO ; N<sub>2</sub> ; O<sup>-2</sup>.



$\Delta E_1 = 19.618$	;	$\Delta E_2 = 6.508$	;	$\Delta E_3 = 6.301$	;	$\Delta E_4 = 2.442$
$\Delta E_5 = 2.497$	;	$\Delta E_6 = 3.699$	;	$\Delta E_7 = 4.608$	;	$\Delta E_8 = 4.624$
$\Delta E_9 = 4.673$	;	$\Delta E_{10} = 4.937$	;	$\Delta E_{11} = 5.188$	;	$\Delta E_{12} = 5.549$
$\Delta E_{13} = 6.007$	;	$\Delta E_{14} = 6.295$	;	$\Delta E_{15} = 8.171$	;	$\Delta E_{16} = 9.990$

**Figure-6-** le gap énergétique entre HOMO<sub>B</sub> et LUMO<sub>AlH<sub>3</sub></sub>



**Figure-7-** Optimized adducts at B3LYP/6-31G(d,p) level.

## III.6. GEOMETRIE ET PARAMETRE DE STABILITE DE ADDUITS

### III.6.1. Paramètres de stabilité

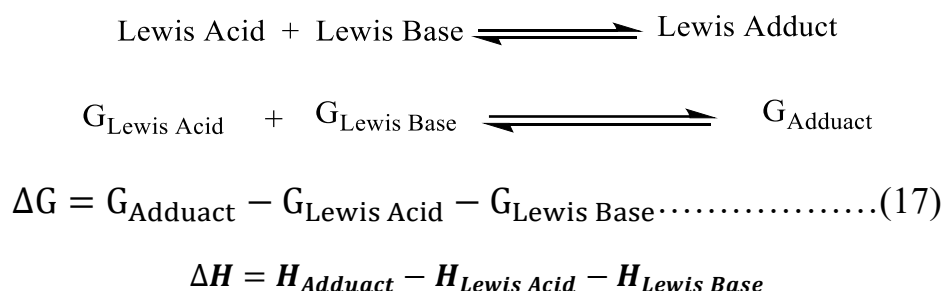
Le système des deux molécules en interaction, A et B, est traité comme un complexe et leur énergie d'interaction,  $\Delta E$ , est l'énergie du complexe moins les énergies des molécules isolées [58] :

$$\Delta E_{\text{inter}} = E_{AB} - (E_A + E_B) \dots \dots \dots (11)$$

L'énergie d'interaction la plus faible correspond au complexe le plus stable. Dans notre cas, l'énergie d'interaction pour les adduits anioniques apparaît comme plus faible dans le cas de  $\text{AlH}_3 \cdots \text{O}^{2-}$  (-20,524 au), alors que pour les adduits neutres elle apparaît pour  $\text{AlH}_3 \cdots \text{NH}_3$ .

### III.6.2. Basicité et stabilité de l'adduit

Le terme « basicité » fait référence à un concept thermodynamique. La localisation d'un équilibre est déterminée par les stabilités respectives des entités incluses dans les deux membres de l'équation acido-basique (associée) : cela peut être exprimé à l'aide de la formule  $\Delta G = -RT \ln K$ , où  $\Delta G^\circ$  est la variation standard libre de l'enthalpie de la réaction.



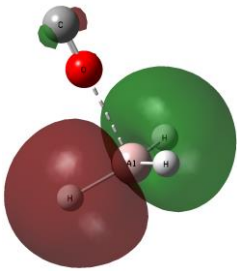
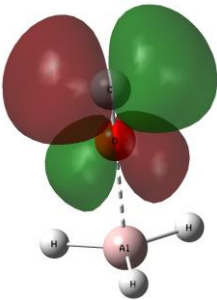
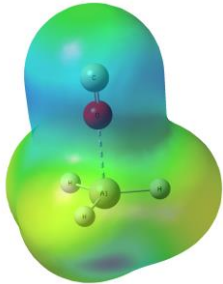
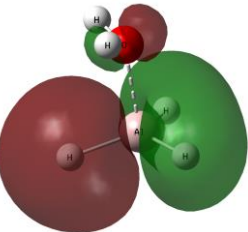
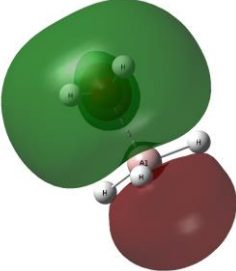
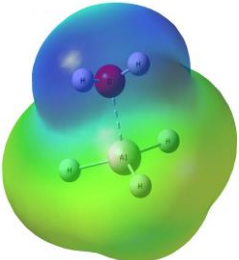
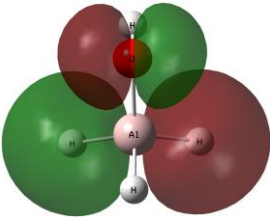
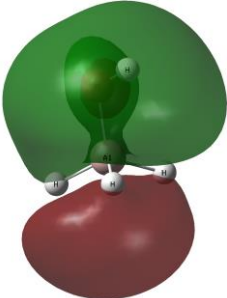
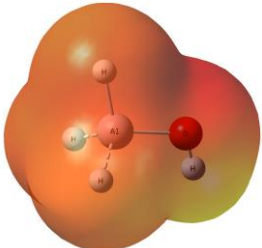
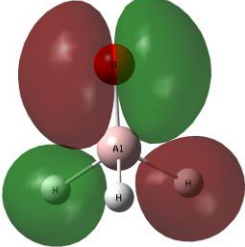
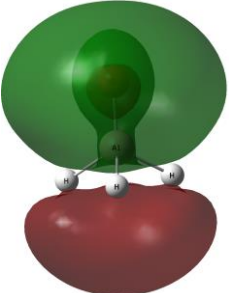
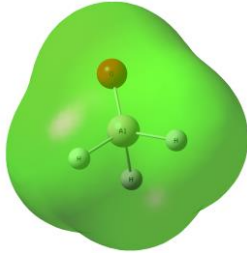
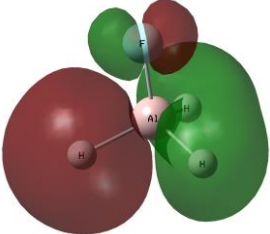
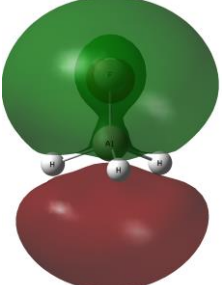
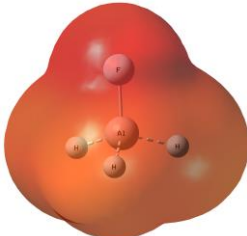
**Table-4-** les paramètres énergétiques des adduits AlH<sub>3</sub>... base

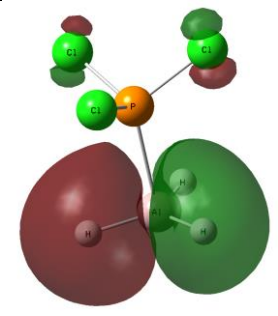
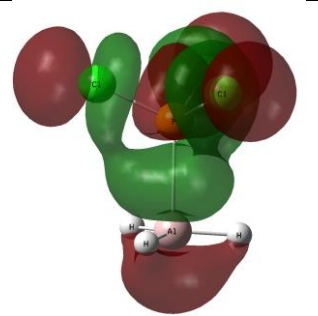
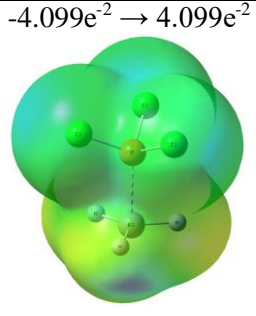
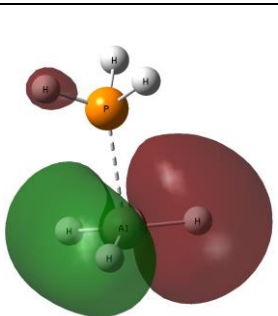
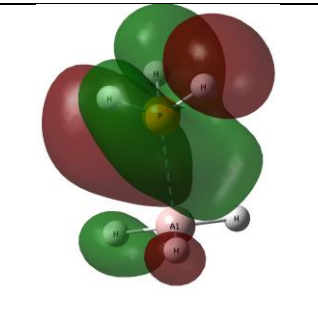
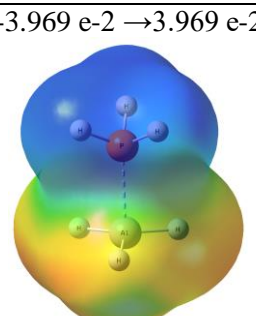
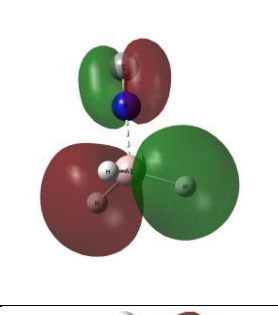
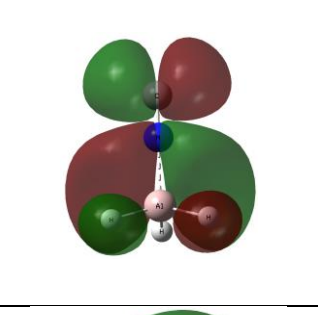
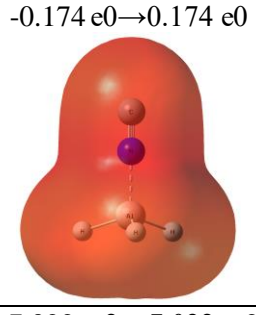
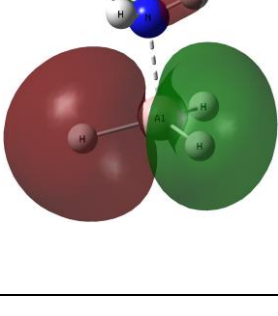
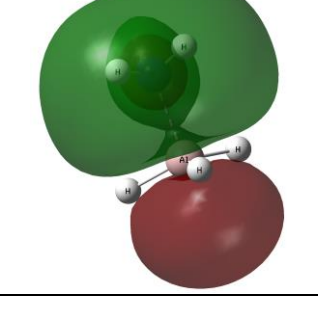
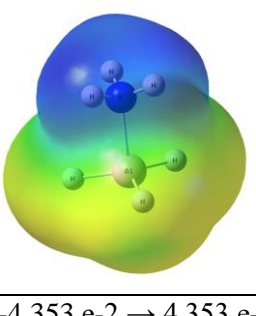
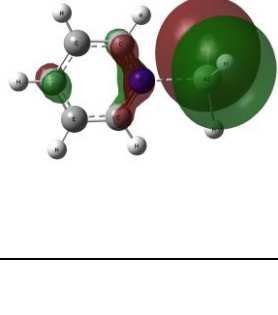
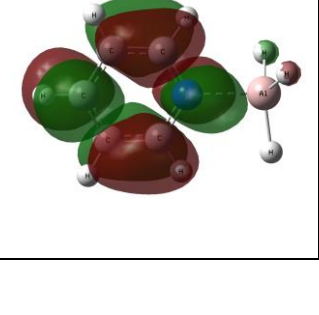
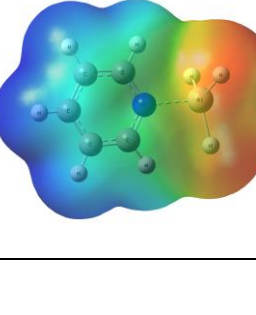
Adducts	$\alpha(^{\circ})$	Et (au)	E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	vinter (cm-1) stretchin g	AlH <sub>3</sub> ... Base (Å)	$\Delta E_{\text{inter}}$ (au)
AlH <sub>3</sub> -CO	93.14	-357.523	-8.005	-1.807	6.198	121.58	3.38	-20.007
AlH <sub>3</sub> -CN <sup>-</sup>	106.98	-337.144	-2.154	3.423	5.568	491.19	1.94	<b>-20.112</b>
AlH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	97.67	-320.664	-7.287	-0.694	6.593	368.08	2.05	-20.038
AlH <sub>3</sub> -OH <sup>-</sup>	111.47	-320.1298	-1.221	5.416	6.637	679.88	1.80	<b>-20.196</b>
AlH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> S	97.99	-643.617	-7.575	-0.604	6.971	203.17	2.61	-20.020
AlH <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub>	99.27	-300.815	-7.108	-0.190	6.918	406.18	2.09	-20.051
AlH <sub>3</sub> -PH <sub>3</sub>	96.82	-587.374	-7.526	-0.122	7.404	229.14	2.58	-20.022
AlH <sub>3</sub> -PCl <sub>3</sub>	93.43	-1966.215	-8.158	-2.694	5.464	138.89	2.63	-20.009
AlH <sub>3</sub> - N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	99.93	-418.742	-7.028	0.623	7.66	279.44	2.09	-20.049
AlH <sub>3</sub> -F <sup>-</sup>	109.52	-344.177	-1.658	5.699	7.357	722.51	1.14	<b>-20.216</b>
(AlH <sub>3</sub> )N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	98.12	-356.125	-7.213	0.0005	7.214	390.00	2.09	-20.053
<b>AlH<sub>3</sub>-O<sup>-2</sup></b>	<b>118.62</b>	-319.300	6.067	10.968	4.901	<b>930.51</b>	1.69	<b>-20.524</b>
AlH <sub>3</sub> -N <sub>2</sub>	93.78	-353,471	-8.027	-2.174	5.853	172.30	2.27	-19.74
AlH <sub>3</sub> - pyridine	100.73	-492.547	-6.781	-2.033	4.748	276.83	2.70	-20.047
AlH <sub>3</sub> - aniline	100.40	-531.863	-6.909	-0.626	6.283	368.39	2.11	-20.049
AlH <sub>3</sub> - N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	94.25	-354.877	-7.302	-3.516	3.786	358.12	2.10	-20.027

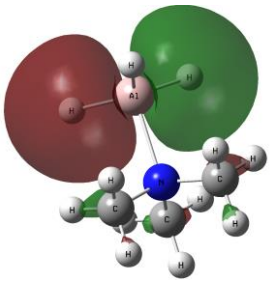
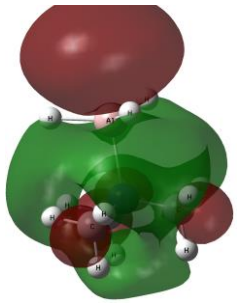
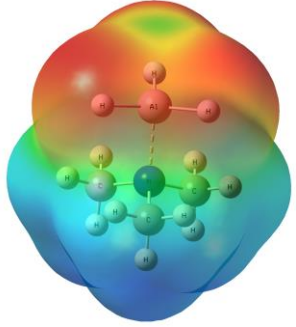
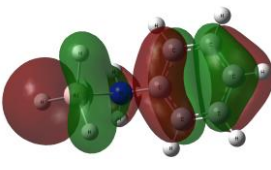
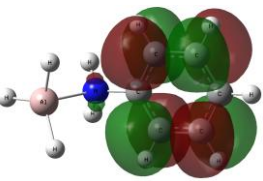
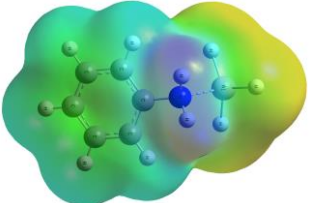
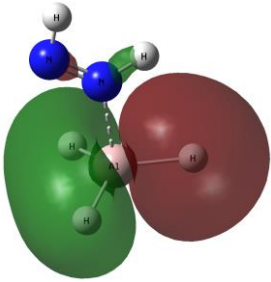
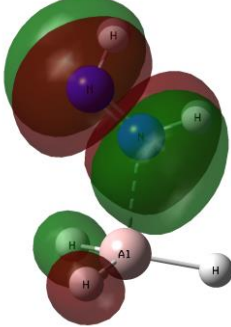
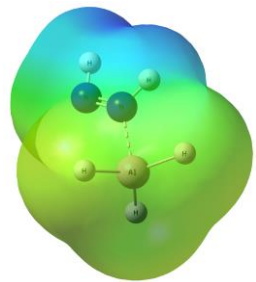
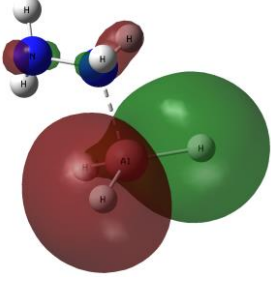
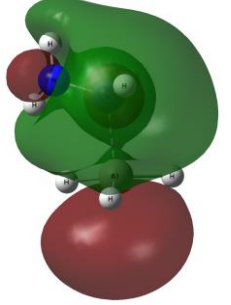
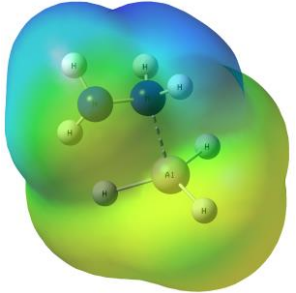
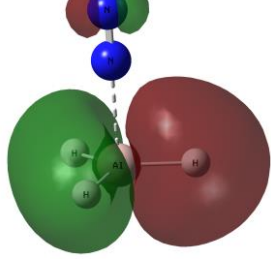
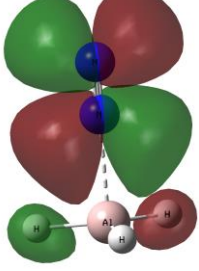
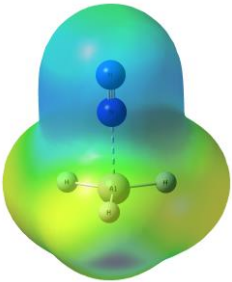
**Tableau-5-** paramètres de stabilité et de transfert de charge

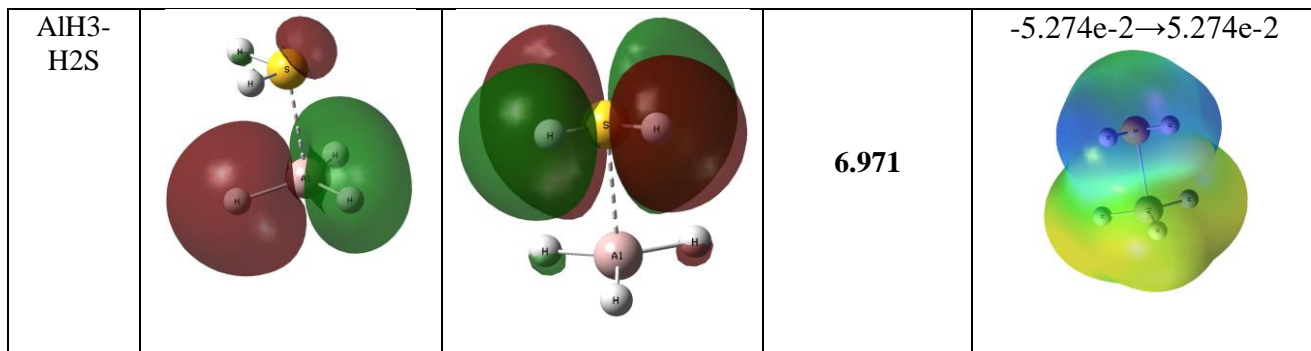
Adduit	( $\mu$ ) (Deby)	Polarizability (au)	$\Delta G_{\text{Adduct}}$ (Kcal)	$\Delta H_{\text{Adduct}}$ (kcal/mol)	$\Delta E_{\text{inter}}$ (a.u)	$\Delta\mu$ (Deby)	$\Delta N$ (eV)	$\Delta E_{\text{CT}}$ (eV)
AlH <sub>3</sub> -CO	1.6108	35.23	16.973	1.743	-20.007	1.551	-0.061	-0.0284
AlH <sub>3</sub> -CN-	0.334	41.313	11.152	1.856	-20.112	-0.189	<b>0.657</b>	<b>-3.355</b>
AlH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	4.862	29.989	15.491	2.189	-20.038	2.783	0.127	-0.131
AlH <sub>3</sub> -OH <sup>-</sup>	2.9028	32.201	11.347	<b>2.649</b>	-20.196	1.767	0.972	-0.599
AlH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> S	3.750	43.595	11.28	2.565	-20.020	2.351	1.535	-0.088
AlH <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub>	5.689	33.578	12.47	<b>3.212</b>	-20.051	<b>3.842</b>	<b>0.196</b>	<b>-0.294</b>
AlH <sub>3</sub> -PH <sub>3</sub>	4.284	51.018	1.143	2.486	-20.022	3.323	0.146	-0.114
AlH <sub>3</sub> -PCl <sub>3</sub>	1.458	84.849	10.911	1.997	-20.009	0.465	0.15 x 10 <sup>-3</sup>	-3.97 x 10 <sup>-8</sup>
AlH <sub>3</sub> - N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5.403	64.998	14.663	<b>3.308</b>	-20.049	<b>4.824</b>	<b>0.569</b>	<b>-0.569</b>
AlH <sub>3</sub> -F-	1.8610	27.918	13.813	1.15	-20.216	1.861	1.340	-8.589
(AlH <sub>3</sub> )N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.3752	41.266	13.529	2.944	-20.053	<b>5.372</b>	<b>0.622</b>	<b>-0.638</b>
AlH <sub>3</sub> -O <sup>-2</sup>	1.8772	39.537	7.227	-0.515	<b>-20.524</b>	1.877	2.279	-19.917
AlH <sub>3</sub> -N <sub>2</sub>	1.8338	36.479	18.622	1.899	-19.74	1.834	-0.105	-0.024
AlH <sub>3</sub> - pyridine	7.384	79.109	13.821	<b>2.06</b>	-20.047	<b>5.199</b>	0.199	-0.071
AlH <sub>3</sub> -aniline	5.530	89.628	12.773	<b>3.592</b>	-20.049	<b>4.215</b>	<b>0.289</b>	-0.169
AlH <sub>3</sub> -N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5.9192	43.133	12.442	1.778	-20.027	<b>5.919</b>	<b>0.434</b>	<b>-0.339</b>

**Tableau-6-** la représentation de la HOMO et la LUMO, la valeur du gap énergétique(eV) et la surface du potentiel électrostatique (ESP) des différents adduits obtenus.

Adducts	HOMO	LUMO	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV)	ESP
AlH <sub>3</sub> -CO			<b>6.198</b>	-4.612e <sup>-2</sup> -----4.612 e <sup>-2</sup> 
AlH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O			<b>6.592</b>	-9.548 e-2 →9.548 e-2 
AlH <sub>3</sub> -OH-			<b>6.637</b>	-0.204 e0→0.204 e0 
AlH <sub>3</sub> -O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>			<b>4.901</b>	-2.453 e0 →2.453 e0 
AlH <sub>3</sub> -F <sup>-</sup>			<b>7.356</b>	-0.195 e0 →0.195 e0 

AlH <sub>3</sub> -PCl <sub>3</sub>			5.463	$-4.099e^{-2} \rightarrow 4.099e^{-2}$ 
AlH <sub>3</sub> -PH <sub>3</sub>			7.403	$-3.969 e^{-2} \rightarrow 3.969 e^{-2}$ 
AlH <sub>3</sub> -CN <sup>-</sup>			5.577	$-0.174 e_0 \rightarrow 0.174 e_0$ 
AlH <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub>			6.918	$-7.022 e^{-2} \rightarrow 7.022 e^{-2}$ 
AlH <sub>3</sub> -Pyridine			4.748	$-4.353 e^{-2} \rightarrow 4.353 e^{-2}$ 

AlH <sub>3</sub> - N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			<b>7.651</b>	$-3.706 \text{ e-}2 \rightarrow 3.706 \text{ e-}2$ 
AlH <sub>3</sub> - aniline			<b>6.282</b>	$(-6.401 \text{ e}^2 \text{-----} 6.401 \text{ e}^2)$ 
AlH <sub>3</sub> - N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>			<b>3.787</b>	$-0.101 \text{ e}0 \rightarrow 0.101 \text{ e}0$ 
AlH <sub>3</sub> - N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			<b>7.214</b>	$-7.486 \text{ e-}2 \rightarrow 7.486 \text{ e-}2$ 
AlH <sub>3</sub> - N <sub>2</sub>			<b>5.852</b>	$-4.003 \text{ e}^{-2} \rightarrow 4.003 \text{ e}^{-2}$ 



### III.7. Conclusion

Le travail de ce mémoire permet de présenter des calculs théoriques par la méthode DFT, et d'étudier les propriétés énergétique et électroniques de l'interaction de différentes bases de Lewis avec un même acide de Lewis ( $\text{AlH}_3$ ) afin de prédire une interaction préférable qui assure un bon transfert de charge et mène à une stabilité meilleure.

Au moyen du logiciel GAUSSIAN 09 avec la fonction hybride B3LYP et les bases 6-31G(d,p) nous avons optimisé les structures des molécules choisies afin d'obtenir les adduits les plus stables. Les différentes géométries ont été visualisées à l'aide du programme GausView05.

Dans la théorie des orbitales moléculaires frontières le paramètre  $E_{\text{HOMO}}$  est associé aux différentes bases de Lewis pour dévoiler leurs capacités à donner leurs paires d'électrons au même acide. Cette interaction permis d'explorer le caractère nucléophile des différentes bases. Les résultats obtenus, qui se reposent sur le gap énergétique  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ , indiquent le classement du n suivant :  $\text{CN}^- > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{N}(\text{CH}_3)_3 > \text{N}_2\text{H}_2 > \text{aniline} > \text{NH}_3 > \text{Pyridine} > \text{H}_2\text{S} > \text{PH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{PCl}_3 > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{CO} > \text{N}_2 > \text{O}^{2-}$ .

Les valeurs de l'énergie d'interaction est un autre indice important, les faibles valeurs  $E_{\text{Inter}}$  signifient une grande stabilité des adduits. Dans cette étude les adduit qui présente une meilleurs stabilité sont :  $\text{AlH}_3\cdot\text{O}^{2-} > \text{AlH}_3\cdot\text{F}^- > \text{AlH}_3\cdot\text{OH}^- > \text{AlH}_3\cdot\text{CN}^-$

De plus, les adduits dans lesquels une interaction se produit entre le centre d'aluminium et l'azote présente une stabilité voisine.

## REFERENCES

- [1] : Yahia-Ouahmed, Meziane. *Caractérisation topologique d'interactions non-covalentes inter-et intramoléculaires*. Diss. Normandie, 2017
- [2] : Hercend, Claude. *Contribution de la modélisation moléculaire à l'étude de pathologies humaines: Application au transporteur ATP7B et au récepteur 5HT2B*. Diss. Université René Descartes-Paris V, 2012.
- [3] : Binder, Kurt, et al. "Molecular dynamics simulations." *Journal of Physics: Condensed Matter* 16.5 (2004): S429.
- [4] : MEDJDOUB-née-GHOMRI, Amina. *CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE A L'AIDE DE LA DFT CONCEPTUELLE. APPLICATIONS A LA CHIMIE HÉTÉROCYCLIQUE*. Diss..
- [5] : Kherrouba, Abdelmadjid. "Etude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition."
- [6] : Maddi, Housny. "Etude du mode de liaison et de la dynamique en solution de complexes binucléaires dissymétriques du pentalène ."
- [7] : Obot, I. B., D. D. Macdonald, and Z. M. Gasem. "Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview." *Corrosion Science* 99 (2015): 1-30.
- [8] : BOUACHA, Samir. "Etude théorique et expérimentale des réactions de cycloaddition Diels&Alder et 1, 3-dipolaire." (2013)
- [9] : REZKALLAH, Zahira. *Ionisation de petites molécules par impact d'électrons: études dynamique et de structure*. Diss. 2014.
- [10] : Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* 1951,23,69-89
- [11] : Orio, Maylis, Dimitrios A. Pantazis, and Frank Neese. "Density functional theory." *Photosynthesis research* 102.2 (2009): 443-453.
- [12] : Boussebbat, Wahiba. *Etude structurale et électronique des composés mono-et bimétalliques à ligands donneurs et accepteurs d'électrons*. Diss. UB1, 2019

- [13] : Zeroual, Samira. *Etude théorique des complexes organométalliques à base de Ru (II) et Os (II)*. Diss. UB1, 2012
- [14] : connectionsBrahim, Houari. *Spectroscopie électronique et couplage spin-orbite de composés organométalliques*. Diss. université de Strasbourg, 2013.
- [15] : De Vito, David Antonio. *Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique: adsorption du méthanol sur une surface de  $\gamma$ -alumine: échange de molécules d'eau dans des complexes hexaaquo de rhodium (III) et iridium (III)*. Diss. University of Geneva, 2003.
- [16] CHEMOURI, Hafida. *ÉTUDE THÉORIQUE DES RÉACTIONS DIELS-ALDER: RÉGIOSÉLECTIVITÉ, STÉREOSÉLECTIVITÉ, EFFET DE SOLVANT ET DE CATALYSEUR*. Diss. 2011.
- [17] : Lee, L. H. "Applications of the hard-soft acid-base (HSAB) principle to solid adhesion and surface tribointeractions." *Surfactants and macromolecules: self-assembly at interfaces and in bulk*. Steinkopff, 1990. 337-344.
- [18] : Labet, Vanessa. *Etude Théorique de Quelques Aspects de la Réactivité des Bases de l'ADN-Définition de nouveaux outils théoriques d'étude de la réactivité chimique*. Diss. Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2009.
- [19] : Mme Rekiouk NEE Mahi Meriem Awatif. Etude theorique des reactions de diels-alder intramoléculaires (imda). Doctorat en sciences Spécialité: Chimie Option: Chimie Théorique et Modélisation Moléculaire. Université abou-bekr belkaid – tlemcen. Soutenue publiquement le 16 /03/ 2017 p70.
- [20] : Kolandaivel, P., G. Praveena, and P. Selvarengan. "Study of atomic and condensed atomic indices for reactive sites of molecules." *Journal of Chemical Sciences* 117.5 (2005): 591-598.
- [21] : Zaater, Sihem. *Etude théorique ab initio (HF, FDT, MP2) et analyse NBO d'une série de nouvelles molécules aromatiques*. Diss. 2012.
- [22] : A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *Journal of Chemical Physics*, **1985**, 83,
- [23] : Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective/Cambridge University Press, F. Weinhold, C. R. Landis, **2005**.

- [24] : Encyclopedia of computational chemistry, F. Weinhold, **2003**.
- [25] : Xiao-Hong, Li, Tang Zheng-Xin, and Zhang Xian-Zhou. "Natural bond orbital (NBO) population analysis of para-substituted S-Nitroso-thiophenols." *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 900.1-3 (2009): 50-54
- [26] : Weinhold, F., C. R. Landis, and E. D. Glendening. "What is NBO analysis and how is it useful?." *International reviews in physical chemistry* 35.3 (2016):
- [27] Yves GAUTIER, Pierre SOUCHAY, « **ACIDES & BASES** », *Encyclopædia Universalis* [en ligne], consulté le 9 septembre 2021.
- [28] Jerry L. Atwood, Frederick R. Bennett, Fiona M. Elms, Cameron Jones, Colin L. Raston et Kerry D. Robinson, « Tertiary amine stabilized dialane », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 113, n° 21, octobre 1991, p. 8183-8185
- [29] Paul Galatsis, Matthieu Sollogoub et Pierre Sinaÿ, « Diisobutylaluminum Hydride », *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, 15 septembre 2008.
- [30] D. C. Ayres et R. Sawdaye, « The stereoselective reduction of ketones by aluminium hydride », *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, 1967, p. 581-583
- [31] W.-C. Shih, C.-H. Wang, Y.-T. Chang, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Organometallics*, 2009, 28, 1060.
- [32] D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, *Chem. Rev.*, 2009, 109, 3385.
- [33] X.-W. Li, J. Su, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* 1996, 2683.
- [34] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 6940.
- [35] K. Takai, I. Mori, K. Oshima, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 57, 446.
- [36] K. Maruoka, I. Shimada, H. Imoto, H. Yamamoto, *Synlett*, 1994, 519.
- [37] H. Meerwein, R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, 1925, 444, 221.
- [38] Y. Nishiyama, F. Kakushou, N. Sonoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2000, 73, 2779.
- [39] Lepetit, Maraval, Canac et Chauvin, « On the nature of the dative bond: Coordination

- to metals and beyond. The carbon case », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 308, 2016, p. 59–75
- [40] March, J. “Advanced Organic Chemistry” 4th Ed. J. Wiley and Sons, 1992: New York. (ISBN 0-471-60180-2)]
- [41] Chimie organique, Jean Pierre Mercier ; Pierre Godard, deuxième édition, presse polytechnique et universitaire romande (2001).
- [42] Becke A D 1993 J. Chem. Phys. 98 5648 **47**. Lee C, Yang W and Parr R G 1988 Phys. Rev. B 37 785
- [43] Cohen A, Mori-Sánchez P and Yang W 2012 Chem. Rev. 112 289.
- [44] J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, Gaussian09. Inc, Wallingford CT, **2009**.
- [45] K.Gupta; D.R.Roy; V.Subramanian; P.K.Chattaraj, 2007, J.mol.Struc:Theochem, vol.812; 13-24.
- [46] Koopmans, T. A. *Physica* **1933**, *1*, 104.
- [47] Lewis, G.N. (**1923**) Valence and the Structure of Atoms and Molecules, Chemical Catalog Company, New York, pp. 141–142.
- [48] Parr, R.G.; von Szentpaly, L.; Liu, S. Electrophilicity index. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 1922–1924.:
- [49] Abboud, J.L.M., Alkorta, I., Davalos, J.Z. *et al.* (2000) The P4 · · · Li<sup>+</sup> ion in the gas phase: a planetary system. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4451–4454.
- [50] S. Cucinella, A. Mazzel and W. Marconi, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 1970, 4, 51. 2 C. Jones, G. A. Koutsantonis and C. L. Raston, *Polyhedron*, 1993, 12, 1829. 3 M. G. Gardiner and C. L. Raston, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, 166, 1.
- [51] Terry D. Humphries, Keelie T. Munroe, Andreas Decken and G. Sean McGrady; *Dalton Trans.*, 2013, 42, 6953–6964.

[52] Weinhold, F. (1998) Natural bond orbital methods, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, vol. 3 (ed. P. v. R. Schleyer), John Wiley & Sons, Inc., New York.

[53] Reed, A.E., Curtiss, L.A. and Weinhold, F. (1988) Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor–acceptor viewpoint. *Chem. Rev.*, 88, 899–926.

[54] Gázquez, J.L.; Cedillo, A.; Vela, A. Electrodonating and Electroaccepting Powers. *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 1966–1970.

[55] Domingo, L.R.; Chamorro, E.; Pérez, P. Understanding the reactivity of captodative ethylenes in polar cycloaddition reactions. A theoretical study. *J. Org. Chem.* 2008, 73, 4615–4624.

[56] Jaramillo, P.; Domingo, L.R.; Chamorro, E.; Pérez, P. A further exploration of a nucleophilicity index based on the gas-phase ionization potentials. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 2008, 865, 68–72.

[57] Parr, R.G.; von Szentpaly, L.; Liu, S. Electrophilicity index. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 1922–1924.

[58] Boys, S.F.; Bernardi, F. The calculations of small molecular interaction by the difference of separate total energies. some procedures with reduced error. *Mol. Phys.* 1970, 19, 553–566.

## Résumé

L'interaction acide-base de Lewis est étudiée entre  $\text{AlH}_3$  et les diverses bases :  $\text{CO}$  ;  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{NH}_3$  ;  $\text{PH}_3$  ;  $\text{PCl}_3$  ;  $\text{H}_2\text{S}$  ;  $\text{CN}^-$  ;  $\text{OH}^-$  ;  $\text{O}_2^{2-}$  ;  $\text{F}^-$  ;  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  ;  $\text{N}_2$  ;  $\text{N}_2\text{H}_4$  ;  $\text{N}_2\text{H}_2$  ; pyridine ; aniline en se basant sur un calcul via la théorie DFT et la fonctionnelle B3LYP en utilisant la base 6-31G(d,p). Cette interaction mène à la formation des adduits de différents types d'interactions et de stabilité. L'énergie d'interaction,  $\Delta G$ , l'angle  $\alpha$  et le gap énergétique  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  sont les principaux paramètres calculés. Les résultats obtenus ont montré que le pouvoir donneur des électrons des bases est estimé pour  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}_2\text{H}_2$  et  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ . La stabilité relative des adduits anioniques est donnée aux systèmes  $\text{AlH}_3\text{-O}^{2-}$ ,  $\text{AlH}_3\text{-F}^-$ ,  $\text{AlH}_3\text{-OH}^-$ ,  $\text{AlH}_3\text{-CN}^-$ . Le transfert de charge estimé important pour les systèmes dont l'interaction est entre Al et N.

## Abstract

The Lewis acid-base interaction is studied between  $\text{AlH}_3$  and the various bases:  $\text{CO}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{PH}_3$ ;  $\text{PCl}_3$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{CN}^-$ ;  $\text{OH}^-$ ;  $\text{O}_2^{2-}$ ;  $\text{F}^-$ ;  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{N}_2$ ;  $\text{N}_2\text{H}_4$ ;  $\text{N}_2\text{H}_2$ ; pyridine; aniline based on calculation via DFT theory and the B3LYP functional using 6-31G (d, p) basis set. This interaction leads to the formation of adducts with different types of interactions and stability. The interaction energy,  $\Delta G$ , the angle  $\alpha$  and the energy gap  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  are the main parameters calculated. The results obtained showed that the electron donor power of the bases is estimated for  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}_2\text{H}_2$  and  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ . The relative stability of anionic adducts is given to  $\text{AlH}_3\text{-O}^{2-}$ ,  $\text{AlH}_3\text{-F}^-$ ,  $\text{AlH}_3\text{-OH}^-$ ,  $\text{AlH}_3\text{-CN}^-$  systems. The charge transfer estimated to be important for systems where the interaction is between Al and N.

## الخلاصة

تمت دراسة تفاعل حمض لويس القاعدي بين  $\text{AlH}_3$  والقواعد المختلفة:  $\text{CO}$  ؛  $\text{H}_2\text{O}$  ؛  $\text{NH}_3$  ؛  $\text{PH}_3$  ؛  $\text{PCl}_3$  ؛  $\text{H}_2\text{S}$  ؛  $\text{CN}^-$  ؛  $\text{OH}^-$  ؛  $\text{O}_2^{2-}$  ؛  $\text{F}^-$  ؛  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  ؛  $\text{N}_2$  ؛  $\text{N}_2\text{H}_4$  ؛  $\text{N}_2\text{H}_2$  ؛ بيريدين. الأنيولين بناءً على الحساب عبر نظرية DFT والوظيفة B3LYP باستخدام مجموعة أساس 6-31G (d, p). يؤدي هذا التفاعل إلى تكوين مقاربات بأنواع مختلفة من التفاعلات والاستقرار. طاقة التفاعل ،  $\Delta G$  ، الزاوية  $\alpha$  وفجوة الطاقة  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  هي المعاملات الرئيسية المحسوبة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن القوة المانحة للإلكترون للقواعد تم تقديرها لـ  $\text{CN}^-$  و  $\text{N}_2\text{H}_2$  و  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ . يتم إعطاء الثبات النسبي للعقبات الأنيونية لأنظمة  $\text{AlH}_3\text{-O}^{2-}$  و  $\text{AlH}_3\text{-F}^-$  و  $\text{AlH}_3\text{-OH}^-$  و  $\text{AlH}_3\text{-CN}^-$ . يُقدر أن نقل الشحنة مهم للأنظمة التي يكون فيها التفاعل بين Al و N.

