

Étude théorique de la régiosélectivité et la stéréosélectivité de la condensation du β -himachalène avec le dichlorocarbène par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

[Theoretical study of regioselectivity and stereoselectivity of condensation of β -himachalene with dichlorocarbene using density functional theory (DFT)]

Abdellah Zeroual¹, Mohammed El Idrissi¹, Ahmed Benharref², and Abdeslam El Hajbi¹

¹Laboratoire de Chimie Physique, Département de Chimie,
Faculté des Sciences, Université Chouaïb Doukkali,
El Jadida, Morocco

²Laboratoire de Chimie Biomoléculaire, Substances Naturelles et Réactivité,
URAC 16, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad,
Marrakech, Morocco

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

ABSTRACT: β -himachalene behaves as a nucleophile while dichlorocarbene behaves as an electrophile. Equimolar condensation of β -himachalene and dichlorocarbene results in a single product: (1S,3R,8R)-2,2-dichloro-3,7,7,10-tetramethyltricyclo[6,4,0,0^{1.3}]dodec-9-ene, also referred to as dichlorocarbene β -himachalene α (referred to as P₁ here), formed by reaction at the α side of the C₆=C₇ double bond of β -himachalene. This regioselectivity is controlled by the frontier orbitals, as is the reaction mechanism. Electron density is particularly high around the C₆=C₇ double bond of the HOMO orbital. However when β -himachalene reacts with two equivalents of dichlorocarbene under the same conditions the result is two products: (1S,3R,8R,9S,11R)-2,2,10,10-tetrachloro-3,7,7,11-tetramethyltetracyclo[6,5,0,0^{1.2},0^{9.11}]tridecane and (1S,3R,8R,9R,11S)-3,7,7,11-tetrachloro-3,7,7,11-tetramethyltetracyclo[6,5,0,0^{1.2},0^{9.11}]tridecane (referred to here as P₂ and P₃ respectively). The same two products are also obtained when P₁ reacts with one equivalent of dichlorocarbene. The attack takes place simultaneously at the α and β sides of the C₂=C₃ double bond. Study of the two reactions using the ab-initio quantum density functional theory method (B3LYP/6-31G(d)) shows that they are stereoselective, chemospecific, concerted and exothermic. P₃ is formed in greater quantity than P₂.

KEYWORDS: Chemical potential, chemospecificity, electrophil, exothermic reaction, frontier orbital, nucleophil, relative energy, transition state.

RESUME: Le β -himachalène se comporte comme nucléophile alors que le dichlorocarbène se comporte comme électrophile. Le β -himachalène réagit avec un équivalent de dichlorocarbène pour donner un seul produit: (1S,3R,8R)-2,2-dichloro-3,7,7,10-tetramethyltricyclo[6,4,0,0^{1.3}]dodec-9-ene (noté P₁), résultant de l'attaque de la double liaison C₆=C₇ du β -himachalène en face α . Cette régiosélectivité et le mécanisme réactionnel sont contrôlés par les orbitales frontières. La carte d'isodensité de l'orbitale moléculaire HOMO est très condensée au niveau de la double liaison C₆=C₇. Par contre le traitement du β -himachalène par deux équivalents de dichlorocarbène dans les mêmes conditions conduit à deux produits tétra-chlorés (1S,3R,8R,9S,11R)-2,2,10,10-tetrachloro-3,7,7,11-tetramethyltetracyclo[6,5,0,0^{1.2},0^{9.11}]tridecane et (1S,3R,8R,9R,11S)-3,7,7,11-tetrachloro-3,7,7,11-tetramethyltetracyclo[6,5,0,0^{1.2},0^{9.11}]tridecane (notés P₂ et P₃ respectivement). Ces deux produits sont également obtenus par l'attaque d'un équivalent de dichlorocarbène du produit P₁. L'attaque se fait simultanément en face α et β de la double liaison C₂=C₃. L'étude de ces deux réactions par la méthode

quantique ab-initio théorie de la fonctionnelle de la densité B3LYP/6-31G(d) montre qu'elles sont stéréosélectives, chimiospécifiques, concertées et exothermiques. Le produit P₃ est majoritaire par rapport au P₂.

MOTS-CLEFS: Chimiospécificité, électrophile, énergie relative, état de transition, nucléophile, orbitale frontière, potentiel chimique, réaction exothermique.

1 INTRODUCTION

L'huile essentielle de cèdre de l'Atlas est constituée principalement (75%) de trois hydrocarbures sesquiterpéniques bicycliques (l' α -himachalène, le β -himachalène et le γ -himachalène) [1]. Ces trois composés se transforment facilement en leurs isomères de jonction trans par action d'acide chlorhydrique gazeux suivie d'une déshydrochloration sur alumine basique [2] (Figure 1).

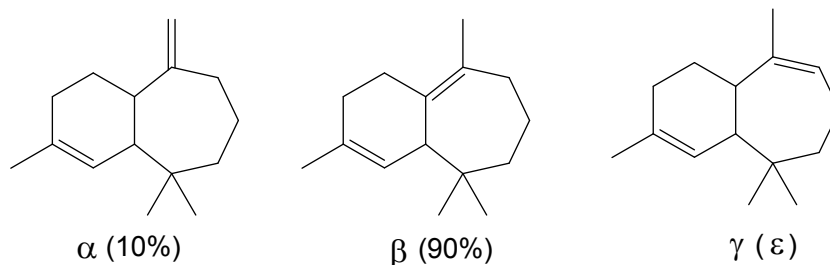


Fig. 1. Les isomères d'himachalène

L'action d'un équivalent de peracide au β -himachalène conduit chimio-spécifiquement à un seul composé mono-époxyde en position 6-7 de configuration α , tandis qu'un excès de peracide donne deux diastéréoisomères, la double liaison C₂=C₃ étant attaquée simultanément par les deux faces α et β [3].

Le résultat expérimental de la réaction entre un équivalent de β -himachalène et un équivalent de dichlorocarbène a été confirmé par une étude théorique (AM₁) [4].

Des études théoriques montrent que la mono-époxydation de α cis et α trans himachalène est hautement stéréo- et régiosélective, alors que leur diépoxydation est faiblement stéréosélective [5].

L'étude expérimentale de la réaction entre un équivalent de β -himachalène et un équivalent de dichlorocarbène conduit chimiospécifiquement à un seul produit P₁ ((1S,3R,8R)-2,2-dichloro-3,7,7,10-tetramethyltricyclo[6,4,0,0^{1.3}]dodec-9-ene) (Figure 2) [6], [7], [8]. La structure a été déterminée par les données spectrales (RMN, ¹H, ¹³C et spectrométrie de masse) et la stéréochimie a été confirmée par la diffraction des rayons X [9]. L'action de deux équivalents de dichlorocarbène conduit à la formation de deux diastéréoisomères tétrachlorés, nommés P₂ ((1S,3R,8R,9S,11R)-2,2,10,10-tétrachloro-3,7,7,11-tetramethyltetracyclo[6,5,0,0^{1.2},0^{9.11}]tridecane) et P₃ ((1S,3R,8R,9R,11S)-3,7,7,11-tétrachloro-3,7,7,11-tetramethyltetracyclo[6,5,0,0^{1.2},0^{9.11}]tridecane) (Figure 2). Les structures de ces deux produits P₂ et P₃ ont été déterminées par les analyses spectrales (RMN, ¹H, ¹³C et spectrométrie de masse) et par la diffraction des rayons X [9], [10].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'attaque du β -himachalène par le dichlorocarbène en utilisant la méthode quantique ab-initio DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) B3LYP/6-31G(d). L'utilisation de cette méthode contribue à la prédiction des distances interatomiques des produits obtenus, des énergies totales, des énergies relatives et des énergies de transition. À partir de ces résultats, nous pouvons déduire si l'attaque se fait à la face α ou β , ainsi que la nature du mécanisme réactionnel et confronter nos conclusions aux résultats expérimentaux disponibles.

2 CONCEPTS CHIMIQUES ET INDICES DE REACTIVITE DERIVANT DE LA DFT

2.1 INDICES GLOBAUX DERIVANT DE LA DFT CONCEPTUELLE

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet la détermination du potentiel chimique électronique, de l'électronégativité, de la dureté, de la mollesse, de l'électrophilicité, etc. La DFT est fondée sur le principe variationnel. En effet, l'énergie d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

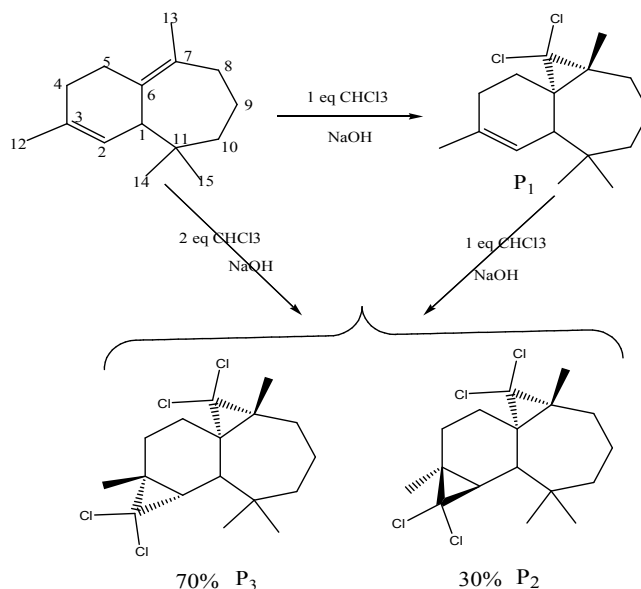


Fig. 2. Réaction de condensation entre le β -himachalène et le dichlorocarbène

2.1.1 POTENTIEL CHIMIQUE ÉLECTRONIQUE

Selon Parr [11] le multiplicateur de Lagrange peut être défini comme le potentiel chimique électronique μ .

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = -\chi \quad (1)$$

2.1.2 DURETÉ GLOBALE ET MOLLESSE GLOBALE

L'expression fondamentale de la DFT correspondant à la variation de l'énergie d'un état stationnaire à un autre est donnée par :

$$dE = \mu dN + \int \rho(r) \delta v(r) dr \quad (2)$$

μ : potentiel chimique

$\rho(r)$: densité électronique

$v(r)$: potentiel externe du système

La première dérivée partielle de μ par rapport à N (le nombre total d'électrons) est définie comme la dureté (hardness) globale η du système [12] avec la quantité S étant la mollesse (softness) globale du système.

$$2\eta = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 N} \right) = \frac{1}{S} \quad (3)$$

Le potentiel chimique électronique μ et la dureté globale η peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ et $\varepsilon_{\text{LUMO}}$ comme suit:

$$\mu = \left(\frac{\varepsilon_{\text{HOMO}} + \varepsilon_{\text{LUMO}}}{2} \right) \quad (4)$$

$$\eta = (\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}}) \quad (5)$$

2.1.3 INDICE D'ÉLECTROPHILIE GLOBALE

La question posée est ainsi de savoir combien un électrophile pouvait acquérir d'électrons, s'il était immergé dans une mer d'électrons libres. La valeur du nombre d'électrons acquis et la stabilisation énergétique qui en découlerait permettrait de comparer le pouvoir électrophile de deux espèces. Soit donc un électrophile, la variation de son énergie électronique lors d'un transfert de charge à potentiel externe constant peut s'écrire :

$$\Delta E = \mu^{\circ} \Delta N + \frac{1}{2} \eta \Delta N^2 \quad (6)$$

Le pouvoir électrophile est donc défini comme la stabilisation énergétique due au transfert de charge :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (7)$$

2.1.4 INDICE DE NUCLÉOPHILIE GLOBALE

On note que l'indice de nucléophilie ne peut être définie par une procédure variationnelle, parce qu'il n'y a pas de stabilisation électronique moléculaire le long de la soustraction de la densité électronique d'une molécule. En absence d'un descripteur de nucléophile, Domingo et al. [13] ont proposé que l'hypothèse selon laquelle une molécule faiblement électrophile est systématiquement fortement nucléophile ne soit vrai que pour des molécules simples.

Aux valeurs élevées de nucléophilie correspondent des valeurs faibles de potentiel d'ionisation et inversement. Domingo et al. ont utilisé les énergies HOMO obtenus par la méthode de Kohn-Sham. L'indice de nucléophilie (N) empirique (relatif) est défini comme suit [14]:

$$N = (\varepsilon_{HOMO(Nu)} - \varepsilon_{HOMO(TCE)}) \quad (8)$$

2.2 INDICES LOCAUX DE REACTIVITE DERIVANT DE LA DFT CONCEPTUELLE

Pour déterminer les sites réactifs d'une molécule lors de l'approche d'un agent électrophile, nucléophile ou radicalaire, les chimistes utilisent les charges nettes pour favoriser une interaction par rapport à une autre. Cependant, il est bien connu que le calcul des charges nettes sur les différents sites d'une molécule ne permet pas de bien décrire les interactions entre molécules, notamment dans le cas des réactions contrôlées par les orbitales frontières. En effet, la prédiction de la réactivité à l'aide des charges nettes peut conduire à des prédictions contradictoires avec l'expérience [15], [16]. Les études récentes [17], [18], [19] ont montré l'utilité d'appliquer le principe HSAB dans un sens local pour l'étude des interactions entre molécules.

3 MÉTHODOLOGIE INFORMATIQUE

Tous les calculs présentés ici ont été exécutés en utilisant Gaussian 09 [20] pour optimiser les géométries et calculer les énergies correspondantes pour les réactifs, et pour déterminer les structures d'état de transition. La nature des états de transition a été confirmée par la présence d'une seule fréquence imaginaire dans la matrice hessienne. Les produits ont été déterminés par la méthode DFT [21], [22] avec les ensembles de base 6-31G(d) [23], [24], en utilisant l'algorithme de Berny [25].

Les populations électroniques atomiques et les indices de réactivité ont été calculés en utilisant les analyses de population naturelle (NPA) [26].

4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 CONFORMERE LE PLUS STABLE DU B-HIMACHALENE

Avant d'entamer l'étude du mécanisme de la condensation de dichlorocarbène au β -himachalène, il est intéressant de faire une étude conformationnelle de β -himachalène.

Pour le β -himachalène, le nombre de conformères est relativement faible en raison de la double liaison $C_6=C_7$ qui fait intervenir un atome de carbone de la jonction entre les deux cycles. La double liaison $C_2=C_3$ impose aux atomes de carbone C_1, C_2, C_3, C_4 , et C_{12} d'être coplanaires, de même la double liaison $C_6=C_7$ oblige les atomes C_1, C_5, C_6, C_7, C_8 , et C_{13} d'être aussi dans un même plan. Dans la suite de notre étude, nous allons prendre le conformère le plus stable du β -himachalène dont la valeur d'énergie calculée par la méthode DFT au niveau B3LYP/6-31G(d) est de -365340.7234 (kcal/mol). La stabilité de ce conformère a été confirmée par la méthode AM1 [4]. Le conformère de β -himachalène le plus stable est représenté dans la Figure 3.

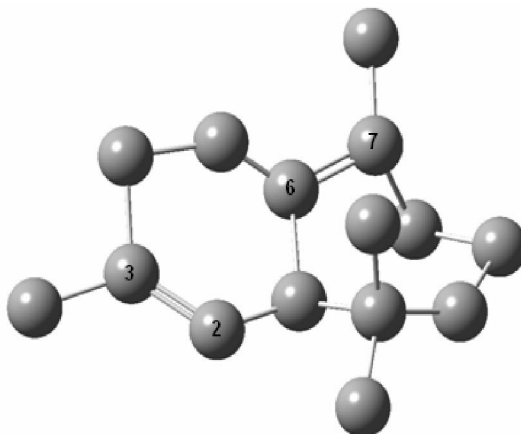


Fig. 3. Le conformère le plus stable du β -himachalène

Dans d'autres travaux, nous avons obtenus des propriétés chimico-physiques, telles que l'énergie vibrationnelle au point zéro, par les méthodes semi-empiriques [27], [28], [29].

4.2 REPRESENTATION DE LA CARTE D'ISODENSITE DU HOMO DE B-HIMACHALENE

La représentation de la carte d'isodensité de l'orbitale moléculaire HOMO du β -himachalène (Figure 4) montre que l'orbitale HOMO est très condensée au niveau de la double liaison $C_6=C_7$, ainsi l'attaque d'un équivalent de dichlorocarbène se fait en préférence au niveau de cette double liaison.

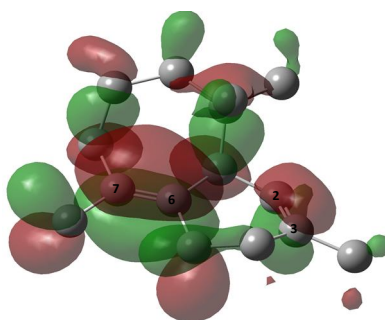


Fig. 4. Carte d'isodensité de l'orbitale HOMO du β -himachalène

4.3 PREMIÈRE CONDENSATION

4.3.1 CHIMIOSÉLECTIVITÉ

La réaction entre le β -himachalène et un équivalent de dichlorocarbène conduit à la formation d'un α monodichlorocarbène β -himachalène ((1S,3R,8R)-2,2-dichloro-3,7,7,10-tetraméthyltricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodéc-9-ène), résultant de l'attaque la double liaison $C_6=C_7$ en face α par le dichlorocarbène. Cette réaction est chimiospécifique et stéréospécifique. c'est-à-dire que le dichlorocarbène réagit avec la seule double liaison $C_6=C_7$.

4.3.2 PREDICTION DE LA NATURE DU MECANISME REACTIONNEL ET DU CARACTERE ELECTROPHILE/NUCLEOPHILE

Afin de mettre en évidence la nature du mécanisme réactionnel et le caractère électrophile/nucléophile des réactifs (β -himachalène et dichlorocarbène), nous avons calculé les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de chaque réactif et les différences d'énergie ΔE_1 et ΔE_2 entre l'orbitale HOMO de l'un et l'orbitale LUMO de l'autre et vice versa, les potentiels chimiques électroniques μ , la dureté chimique η , les indices d'électrophilie globale ω et les indices de nucléophilie globale N (Tableau 1). Tous ces paramètres ont été calculés en ev. Ces quantités sont définies en paragraphe 2.

Tableau 1. Énergies HOMO et LUMO, potentiel chimique électronique, dureté, électrophilie, nucléophilie globale, du β -himachalène et du dichlorocarbène

| | ϵ_{HOMO} (ev) | ϵ_{LUMO} (ev) | Potentiel chimique électronique μ (ev) | Dureté η (ev) | Électrophilie ω (ev) | Nucléophilie globale N (ev) |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|--------------------------|-----------------------------------|--|
| β -himachalène | -5,6925 | 0,6938 | -2,4993 | 6,3864 | 0,4890 | 3,4274 |
| Dichlorocarbène | -7,3578 | -3,5510 | -5,4544 | 3,8068 | 3,9075 | 1,7621 |

Le Tableau 1 montre que :

- Le potentiel chimique électronique du β -himachalène (-2,4993 ev) se trouve au niveau d'énergie supérieur à celui du dichlorocarbène (-5,4544 ev), ce qui implique que le transfert d'électrons a lieu du β -himachalène vers le dichlorocarbène.
- L'indice d'électrophilie du dipolarophile dichlorocarbène (3,9075 ev) est supérieur à celui du β -himachalène (0,4890 ev). Par conséquent, dans cette cycloaddition le dichlorocarbène se comporte comme électrophile alors que le β -himachalène se comporte comme nucléophile.
- La différence d'énergie entre les orbitales externes des réactifs: $\epsilon_{\text{HOMO}}(\beta\text{-himachalène}) - \epsilon_{\text{LUMO}}(\text{dichlorocarbène})$ $\Delta E_1 = 2,1400$ (ev) et $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{dichlorocarbène}) - \epsilon_{\text{LUMO}}(\beta\text{-himachalène})$ $\Delta E_2 = 6,6640$ (ev), ce qui montre que cette réaction est contrôlée par les orbitales frontières.

4.3.3 STÉRÉOSÉLECTIVITÉ

Pour démontrer que l'attaque de la double liaison $C_6=C_7$ du β -himachalène est préférée, nous avons déterminé les énergies des réactifs, les énergies des produits obtenus, les énergies relatives et les énergies TS_α et TS_β , la différence d'énergie de transition et le rapport K_α/K_β (Tableau 2).

Tableau 2. Les énergies totales B3LYP/6-31G(d) (E) et les énergies relatives ΔE^* pour les points stationnaires de la réaction équimolaire entre β -himachalène et dichlorocarbène

| | E (u.a.) | ΔE^* (Kcal/mol) | $\Delta(TS_\beta - TS_\alpha)$ Kcal/mol | K_α/K_β |
|----------------------|------------|-------------------------|---|--------------------|
| β -himachalène | -586,0301 | | 142,8315 | ≈ 10100 |
| Dichlorocarbène | -958,383 | | | |
| TS_β | -1544,1010 | 195,8427 | | |
| TS_α | -1544,3286 | 53,0112 | | |
| Produit α | -1544,5094 | -60,4282 | | |
| Produit β | -1544,4848 | -44,4897 | | |

La surface de l'énergie potentielle correspond aux modes d'attaques en face α et β de la réaction entre β -himachalène et dichlorocarbène (Figure 5).

La Figure 5 montre que :

- L'écart entre TS_α (énergie de transition en face α) et TS_β (énergie de transition en face β) est de 0,2276 u.a., ce qui correspond à 142,819 Kcal/mol; les énergies d'activation correspondant aux deux faces d'attaque sont de 53,0112 Kcal/mol pour l'attaque en face α et 195,8427 Kcal/mol pour l'attaque en face β . Ceci indique que le stéréoisomère α est cinétiquement favorisé par rapport au stéréoisomère β .
- Les réactions en face α et β sont exothermiques par -60,4282 et -44,4897 Kcal/mol respectivement.
- Le grand écart d'énergie entre P_α et P_β montre que ces deux stéréoisomères ne sont pas iso-énergétiques.
- Le rapport $K_\alpha/K_\beta \approx 100^{100}$, ce qui montre que la formation du stéréoisomère β est cinétiquement impossible.

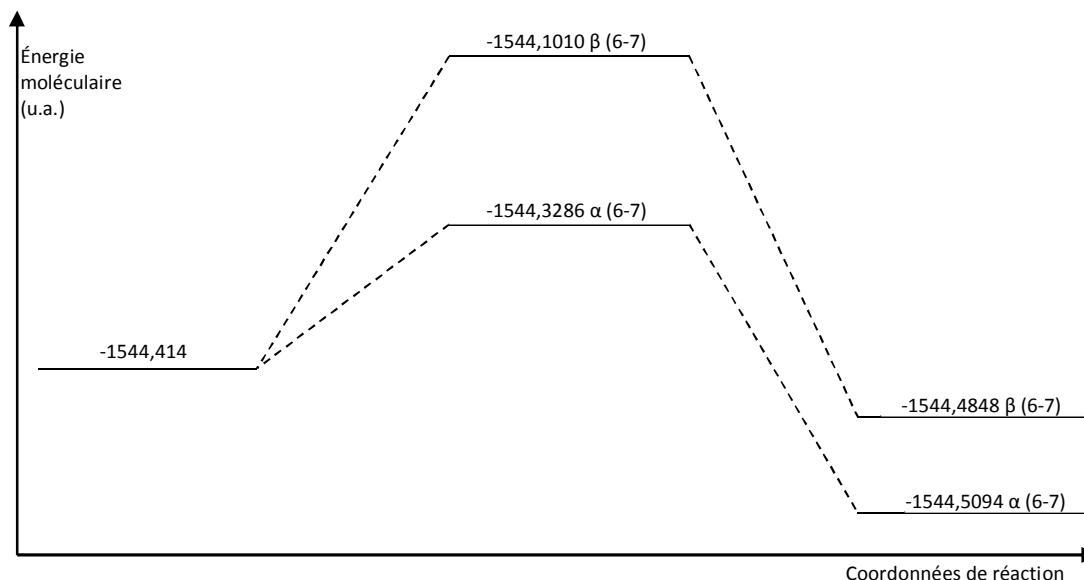


Fig. 5. Profil énergétique de la réaction équimolaire entre β -himachalène et dichlorocarbène

Afin de déterminer les distances interatomiques impliquées dans les réactions de cycloaddition entre β -himachalène et dichlorocarbène, nous avons représenté les structures des états de transition des deux approches α et β (Figure 6).

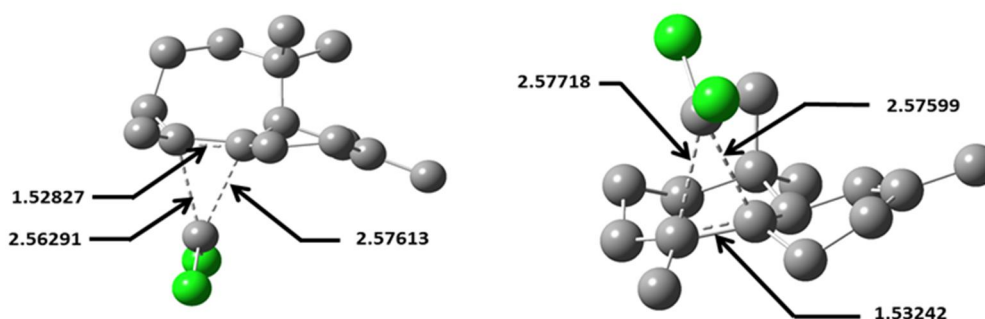


Fig. 6. Représentation des distances interatomiques (Å) des états de transition impliqués dans la réaction de cycloaddition entre le β -himachalène et le dichlorocarbène

Les géométries des états de transition sont représentées dans la Figure 6. Les longueurs des liaisons C_6-CCl_2 , C_7-CCl_2 et C_7-C_6 aux TS_α et TS_β sont :

- En face α de la liaison $C_6=C_7$: $d(C_6-CCl_2) = 2,57613 \text{ \AA}$, $d(C_7-CCl_2) = 2,56291 \text{ \AA}$ et $d(C_7-C_6) = 1,52827 \text{ \AA}$
- En face β de la liaison $C_6=C_7$: $d(C_6-CCl_2) = 2,57599 \text{ \AA}$, $d(C_7-CCl_2) = 2,57718 \text{ \AA}$ et $d(C_7-C_6) = 1,53242 \text{ \AA}$

Afin de montrer que les états de transition sont bien reliés aux minima (réactifs et produits), nous avons effectué le calcul IRC [29], [30], et nous représentons les courbes $E=f(\text{IRC})$ dans la Figure 7.

L'optimisation de la dernière structure obtenue dans la direction des produits nous a donné des structures de même énergie que le produit final P_α .

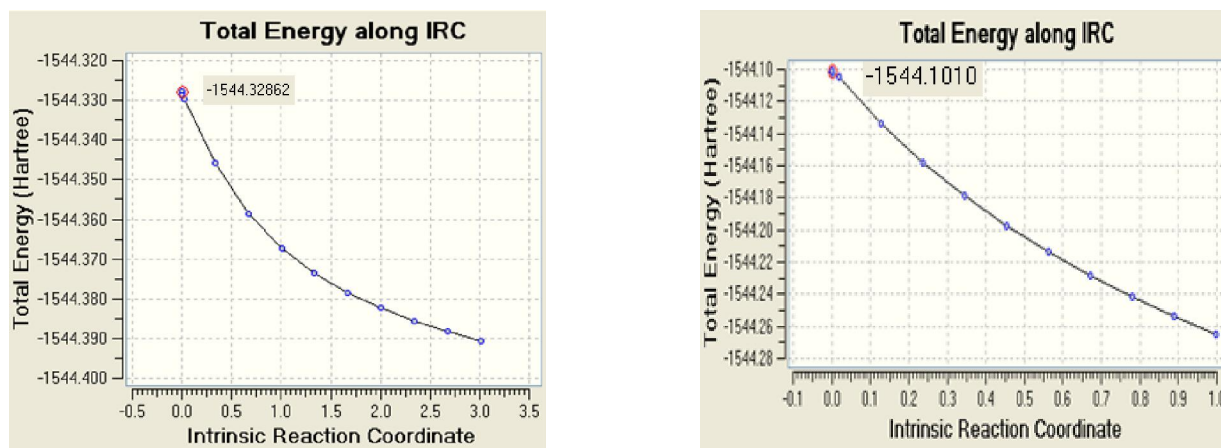


Fig. 7. IRC pour deux approches α et β

4.4 DEUXIÈME CONDENSATION

L'action de deux équivalents du dichlorocarbène sur le β -himachalène conduit à la formation de deux stéréo-isomères P_2 et P_3 selon la Figure 2. Afin de mettre en évidence l'existence de deux produits, et de montrer lequel est majoritaire, nous avons calculé les énergies totales, les énergies relatives et les énergies des états de transitions TS_α et TS_β (Tableau 3).

Tableau 3. Énergies totales (E) et énergies relatives ΔE^* pour les points stationnaires de la deuxième réaction

| | E (u.a.) | ΔE^* (Kcal/mol) |
|--|------------|-------------------------|
| β -himachalène + dichlorocarbène | -1544,5094 | |
| Dichlorocarbène | -958,383 | |
| TS_α | -2502,8391 | 33,445 |
| TS_β | -2502,8398 | 33,006 |
| Produit α | -2502,9477 | -34,700 |
| Produit β | -2502,9481 | -49,252 |

La surface d'énergie potentielle correspond aux modes de cycloaddition en face α et en face β de la deuxième réaction.

La Figure 8 montre que:

- Le TS_β est situé à 0,007 u.a. au-dessous de TS_α . Les énergies d'activation correspondant aux faces d'attaques de la liaison $C_2=C_3$ du produit P_1 sont 33,006 pour l'attaque en face β et 33,445 (Kcal/mol) pour l'attaque en face α , par conséquent les deux régioisomères sont cinétiquement favorisés.
- La réaction de formation des produits P_2 et P_3 est exothermique par -34,700 et -49,252 Kcal/mol respectivement.
- La formation des produits P_2 et P_3 est thermodynamiquement favorisée.
- Le faible écart entre les réactions de cycloaddition des produits P_2 et P_3 montre que la formation des régioisomères est possible mais que le produit P_3 (en face α) est majoritaire. Ceci est en accord avec les constatations expérimentales.

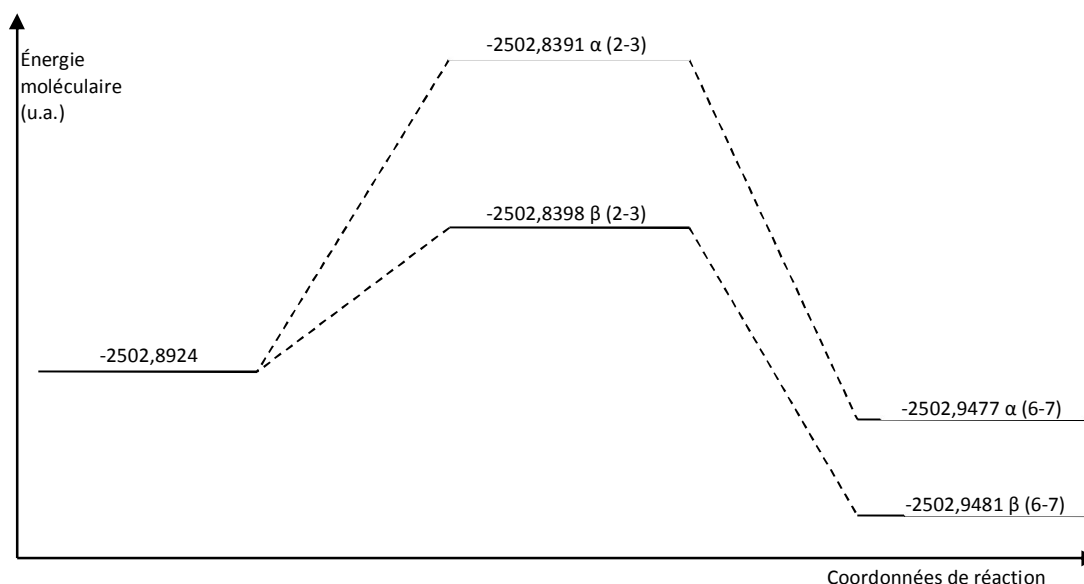


Fig. 8. Profil énergétique de la deuxième condensation entre un équivalent de β -himachalène et deux équivalents de dichlorocarbène

Afin de calculer les distances interatomiques impliquées dans la réaction de cycloaddition entre le produit P_1 et la dichlorocarbène nous avons représenté les structures des états de transition des deux modes de cycloaddition en face α et en face β (Figure 9).

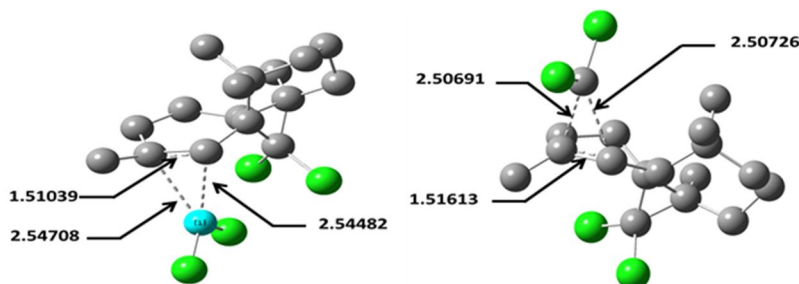


Fig. 9. Représentation des distances interatomiques (Å) des états de transition impliqués dans la réaction de cycloaddition entre P_1 et le dichlorocarbène

Les géométries des états de transition sont représentées dans la Figure 9. Les longueurs des liaisons C_3-CCl_2 , C_3-CCl_2 et C_2-C_3 aux états de transition sont :

- La face α de la liaison $C_2=C_3$: $d(C_2-CCl_2) = 2,54482$ A, $d(C_3-CCl_2) = 2,54708$ A et $d(C_2-C_3) = 1,51039$ A
- La face β de la liaison $C_2=C_3$: $d(C_2-CCl_2) = 2,50726$ A, $d(C_3-CCl_2) = 2,50691$ A et $d(C_2-C_3) = 1,51613$ A

Par conséquent, ces états de transition correspondent à des réactions concertées.

5 CONCLUSION

Le calcul théorique par la méthode DFT au niveau B3LYP/6-31(d) de la carte d'isodensité de l'orbitale HOMO du β -himachalène, des énergies totales et relatives, des énergies des états de transition, et des distances interatomiques de la cycloaddition résultant de l'interaction entre le β -himachalène et le dichlorocarbène à température ambiante nous a permis de conclure que:

- Au cours de la première condensation l'attaque se fait uniquement en position α de la double liaison $C_6=C_7$. Cette réaction est chimiospécifique et stéréosélective.

- Au cours de la deuxième condensation du produit P_1 avec un équivalent de dichlorocarbène, l'attaque se fait au niveau de la double liaison $C_2=C_3$ en face α et en face β simultanément et donne naissance à deux produits notés P_2 ((1S,3R,8R,9S,11R)-2,2,10,10-tetrachloro-3,7,7,11-tetramethyltetracyclo[6,5,0,0^{1,2},0^{9,11}]tridecane) et P_3 ((1S,3R,8R,9R,11S)-3,7,7,11-tetrachloro-3,7,7,11-tetramethyltetracyclo[6,5,0,0^{1,2},0^{9,11}]tridecane). Le produit P_3 (face β) est majoritaire. Ce résultat est en accord avec l'expérience.
- Les valeurs des énergies totales et relatives des deux réactions sont négatives, ce qui implique que les réactions sont exothermiques.

REFERENCES

- [1] T. C. Joseph and S. Dev, "Structure of himachalene monohydrochloride and the preparation of *trans*-himachalenes," *Tetrahedron*, vol. 24, pp. 3853-3859, 1968.
- [2] K. M. Plattier and P. Teisseire, "Essential oil of the Atlas Cedar," *Recherches*, vol. 19, pp. 131-144, 1974.
- [3] E. Lassaba, H. Eljamili, A. Chekroun, A. Benharref, A. Chiaroni, C. Riche and J-P. Lavergne, "Regio and Stereoselective Epoxidation of Cis-himachalenes and Trans-himachalenes," *Lavergne Synthetic Communications*, vol. 28, no. 2, pp. 2641-2651, 1998.
- [4] A. Chekroun, A. Jarid, A. Benharref and A. Boutalib, "Regio- and Stereoselectivity of β -Himachalene Epoxidation by m-CPBA. A Theoretical Study," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 65, no. 1, pp. 4431-4434, 2000.
- [5] A. Chekroun, A. Jarid, A. Benharref and A. Boutalib, "Computational study of chemo- and stereoselectivity of α -cis, α -trans and α' -trans-himachalene epoxidation by MCPBA," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 588, pp. 201-210, 2002.
- [6] A. Auhmani, E. Kossareva, H. Eljamili, M. Reglier, M. Pierrot and A. Benharref, "Regiospecific Synthesis of a new chiral N-Substituted Pyrazole using a Sesquiterpene Hydrocarbon," *Synthetic Communications*, vol. 32, no. 5, pp. 699-715, 2002.
- [7] M. Dakir, A. Auhmani, M. Y. Ait Itto, N. Mazoir, M. Akssira, M. Pierrot and A. Benharref, "Optimisation of Allylic Oxidation of (1S,3R,8R)-2,2-Dichloro-3,7,7,10-tetramethyltricyclo-[6.4.0.0^{1,3}]dodec-9-ene," *Synthetic Communications*, vol. 34, no. 11, pp. 2001-2008, 2004.
- [8] H. Eljamili, A. Auhmani, M. Dakir, E. Lassaba, A. Benharref, M. Pierrot, A. Chiaroni and C. Riche, "Oxydation et addition des dihalocarbènes sur le β -himachalène," *Tetrahedron Letters*, vol. 43, pp. 6645-6648, 2002.
- [9] A. Auhmani, E. Kossareva, E. Lassaba, M. Réglier, M. Pierrot and A. Benharref, "Cyclopropanation reactions on α -cis-himachalene and a β -himachalene," *Acta Crystallographica Section C*, vol. 55, issues. 6, pp. IUC9900055, 1999.
- [10] N. Ourhiss, A. Benharref, M. Saadi, L. El Ammari and M. Berraho, "(1S,3R,8R,9S,11R)-2,2,10,10-Tetrachloro-3,7,7,11-tetramethyltetracyclo-[6.5.0.0^{1,3}.0^{9,11}]tridecane," *Acta Crystallographica Section E*, vol. 69, pp. o275, 2013
- [11] R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, Oxford, 1989.
- [12] R. G. Parr and R. G. Pearson, "Absolute hardness: comparison parameter to absolute electronegativity," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 105, pp. 7512-7516, 1983.
- [13] L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Pérez, R. Contreras, "Quantitative characterization of the local electrophilicity of organic molecules. Understanding the regioselectivity on Diels–Alder reactions," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 106, pp. 6871–6875, 2002.
- [14] L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Pérez, R. Contreras, "Quantitative Characterization of the Global Electrophilicity Power of Common Diene/Dienophile Pairs in Diels-Alder Reactions," *Tetrahedron*, vol. 58, pp. 4417-4423, 2002.
- [15] R. G. Pearson, J. Songstad, "Application of the Principle of Hard and Soft Acids and Bases to Organic Chemistry," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 89, pp. 1827-1836, 1967.
- [16] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, and W. E. Palke, "Electronegativity: The density functional viewpoint," *Journal of Chemical Physics*, vol. 68, pp. 3801-3807, 1978.
- [17] P. Pérez, L. R. Domingo, M. Duque-Noreña, E. Chamorro, "A condensed-to-atom nucleophilicity index. An application to the director effects on the electrophilic aromatic substitutions," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 895 pp. 86–91, 2009.
- [18] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, "Conceptual density functional theory," *Chemical Reviews*, vol. 103, no. 5, pp. 1793-1874, 2003.
- [19] A. K. Chandra, M. T. Nguyen, "Use of Local Softness for the Interpretation of Reaction Mechanisms," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 3, pp. 310-323, 2002.
- [20] M. J. Frisch et al., Gaussian 09, *Gaussian Inc.*, Wallingford CT, 2009.
- [21] C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr, "Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior," *Physical Review B*, vol. 37, pp. 785-789, 1988.

- [22] A.D. Becke, "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories," *Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 1372–1377, 1993.
- [23] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, and L. A. Curtiss, "6-31G* Basis Set for Third-Row Atoms," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 22, pp. 976-984, 2001.
- [24] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, and T. L. Windus, "6-31G* basis set for atoms K through Zn," *Journal of Chemical Physics*, vol. 109, pp. 1223-1229, 1998.
- [25] A. E. Reed, F. Weinhold, "Natural Atomic Orbitals and Natural Population Analysis," *Journal of Chemical Physics*, vol. 78, pp. 4066-4073, 1983.
- [26] H.B. Schlegel, "Optimization of Equilibrium Geometries and Transition States," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 3 pp. 214-218, 1982.
- [27] M. Rahal, N. El Moohalhal, A. El Hajbi, "Détermination des grandeurs thermodynamiques par les méthodes semi-empiriques (AM1, PM3 et MNDO)," *Annales de Chimie – Science des Matériaux*, vol 31(1), pp. 103-112, 2006.
- [28] M. Rahal, M. Hilali, A. EL Hamadi, M. EL Mouhtadi, A. EL Hajbi, "Calculation of Vibrational Zero-point Energy," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 572, pp. 73-80, 2001.
- [29] M. Rahal, I. Bouabdallah, A. El Hajbi "Rapid estimation of vibrational zero-point energies of silicon compounds," *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1017, pp. 182–187, 2013.
- [30] M. Head-Gordon, J. A. Pople, "A method for two-electron Gaussian integral and integral derivative evaluation using recurrence relations," *Journal of Chemical Physics*, vol. 89, pp. 5777-5786, 1988.
- [31] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, "Reaction Path Following in Mass-Weighted Internal Coordinates," *Journal of Chemical Physics*, vol. 94, pp. 5523-5527, 1990.