



Etude DFT de la compétition entre les réactions du cycloaddition de type [2+2] et [4+2] appliqué sur la molécule du fullerène (DFT Study of the competition between cycloaddition reactions type [2 +2] and [4 +2] applied to the fullerene molecule)

Ayadi Sameh, Abderrabba Manef

Université de Carthage, Laboratoire des Matériaux, Molécules et applications, IPEST, 2070 la Marsa, Tunisie

Received 10 May 2014, Revised 17 June 2014, Accepted 17 June 2014

* Corresponding author. E mail: sameh_ayadi2003@yahoo.fr

Abstract

In this work, we theoretical study the cycloaddition reaction type [2+2] and cycloaddition [4+2] type Diels-Alder between fullerene molecule (C₆₀) and the tetrathiofulvalene (TTF) compounds type **2a-f**. Based on the DFT calculation method with the standard basis set 6-31G* and the two functional bases such as B3PW91 and B3LYP, we discuss, from thermodynamic and orbital points of view, the possibility and the stereoselectivity of these reaction. The transition states of reactions have been calculated and discussed.

Keywords: C₆₀, cycloaddition [4+2] type Diels-Alder, cycloaddition [2+2], B3LYP/6-31G*.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié théoriquement les réactions de cycloaddition de type [2+2] et les cycloadditions [4+2] de type Diels-Alder entre la molécule du fullerène C₆₀ et les dérivés de type **2a-f** de la molécule du tétrathiofulvalène (TTF). En se basant sur la méthode de calcul DFT avec la base standard 6-31G* et les deux fonctionnelles B3PW91 et B3LYP, nous avons discuté de point de vue thermodynamique et orbitaire la possibilité et la stéréosélectivité de ces réactions. Les états de transition de la réaction entre le C₆₀ et les molécules de type **2a-f** ont été déterminés.

Mots clés : C₆₀, cycloaddition [4+2] type Diels-Alder, cycloaddition [2+2], B3LYP/6-31G*.

Introduction

La molécule du tétrathiofulvalène (TTF) possède un intérêt important dans le domaine des matériaux moléculaires précurseur de matériaux conducteurs, et comme unité électroactive dans des systèmes isolés,...) [1-5]. En plus, la molécule du TTF et ses dérivés forment des sels de Bechgaard, qui deviennent supraconducteurs à basse température [6, 7]. Pour la molécule du fullerène C₆₀ plusieurs travaux de recherche ont montré qu'elle est un bon électrophile et elle peut être le siège de plusieurs réactions d'addition nucléophile [8-11]. D'autres travaux de recherche ont montré que cette molécule peut donner des réactions de cycloaddition tels que des cycloadditions [2+2] thermiquement ou photochimiquement induites, des cycloadditions [4+2] de type Diels-Alder ou des cycloadditions [3+2] 1,3-dipolaires [12,13]. Nous avons trouvé intéressant de prévoir par le calcul théorique la possibilité de formation d'un nouveau matériau organique conducteur, à partir de la compétition entre les réactions de cycloadditions [2+2] et [4+2] sur les dérivés du tétrathiofulvalène (TTF) de type **2a-f** et la molécule du C₆₀ (Fig. 1). Nous avons alors étudié de point de vue thermodynamique et cinétique la possibilité et la stéréosélectivité de ces réactions (réaction I et II). Dans chaque cas, nous avons vérifié que ces réactions sont sous le contrôle des orbitales frontières.

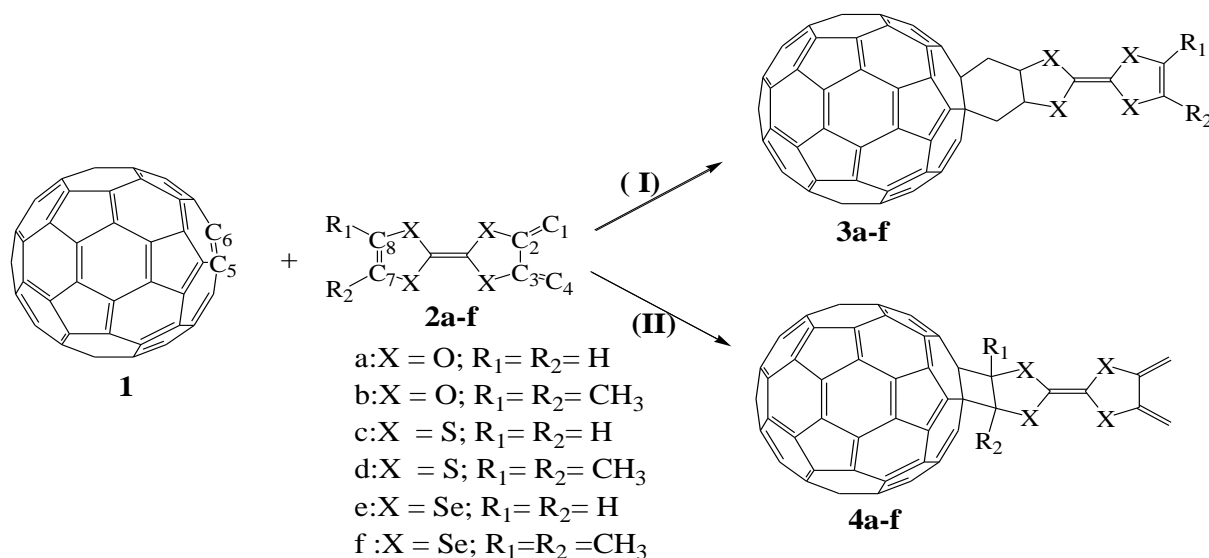


Fig 1. Réaction de cycloaddition entre les molécules 2a-f et la molécule de C60

2. Méthodes de calcul

Cette étude a été réalisée en utilisant le programme GAUSSIAN 03 [14]. Les calculs ont été effectués au niveau DFT « density functional theory » avec la base standard 6-31G (d). Nous avons utilisé deux types de fonctionnelles : une de type GGA tels que B3PW91 [15, 16] et l'autre de type hybride tels que B3LYP [15, 17]. En effet, il a été établi que cette méthode de calcul DFT est une des méthodes de calcul les plus performantes pour ce type de molécules organiques [18]. Les calculs de fréquences vibrationnelles harmoniques ont été exécutés pour vérifier la nature des points stationnaires. Dans le cas d'absence de fréquence imaginaire, les points fixes sont classés comme des minima [19, 20]. Pour chaque état de transition, nous avons trouvé une seule fréquence imaginaire. Afin de nous assurer que les états de transition sont corrects, nous avons déterminé (l'IRC « intrinsic reaction coordinate ») à chaque état de transition de réaction.

3. Résultats et discussion

3.1. Étude thermodynamique

Nous avons étudié de point de vue thermodynamique la possibilité et la stéréosélectivité des réactions (I) et (II) entre la molécule du C60 et les séries des molécules de type **2a-f**. La réaction (I) est une cycloaddition [4+2] de type Diels-Alder, se fait entre la double liaison (C5=C6) de la molécule **1** et les deux doubles (C1=C2) et (C3=C4) des molécules **2a-f** (Fig. 1). La réaction (II) est une cycloaddition [2+2], se fait entre la double liaison (C5=C6) du C60 et la double liaison (C7=C8) des molécules **2a-f** (Fig. 1). Dans chaque cas de ces réactions, nous avons déterminé dans les conditions standard de température et de pression (T = 298,15 K; P = 1 atm (1 atm = 101,325 kPa)) les variations d'énergie réactionnelle (ΔE_r), les variations d'enthalpie réactionnelle (ΔH_r), les variations d'enthalpie libre réactionnelle (ΔG_r) et le zero point energy (ZPE).

Les ΔG_r qui correspondent aux réactions (I) sont toutes négatives (tableau 1), par conséquent ces réactions sont possibles et favorisées thermodynamiquement. De plus, les valeurs absolues ΔG_r correspondant à la formation des produits **3b**, **3d** et **3f**, en valeur absolue, sont plus importantes que celles correspondant à la formation des produits **3a**, **3c** et **3e**. Ces résultats montrent bien que les réactions de type Diels-Alder entre le C60 et les molécules **2b**, **2d** et **2f** sont plus stable de point de vue thermodynamique que les réactions de type Diels-Alder entre le C60 et les molécules **2a**, **2c** et **2e**. Ces résultats sont dû au rôle du motif activant (les deux groupements -CH₃) des réactifs **2b**, **2c** et **2f** dans la réaction de Diels-Alder [21]. De plus, la valeur de ΔG_r qui correspond à la formation du produit **3b** est plus importante en valeur absolue que celle qui correspond à la formation du produit **3d**. Cette dernière est plus importante que celle qui correspond à la formation du

produit **3f**, ce qui montre bien que la réaction de type Diels-Alder entre le C60 et la molécule **2b** est plus favorisée que la réaction entre le C60 et la molécule **2d** qui est plus favorisée que la réaction entre le C60 et la molécule **2f**. Ces résultats ont été confirmés par les valeurs de ΔE_r . En effet, nous avons trouvé que les valeurs ΔE_r qui correspondent à la formation des produits **3b**, **3d** et **3f** sont respectivement plus importantes en valeur absolu à celles qui correspondent à la formation des produits **3a**, **3c** et **3e** confirmant de nouveau que les produits **3b**, **3d** et **3f** sont plus stables thermodynamiquement que les produits **3a**, **3c** et **3e**.

Les valeurs de ΔH_r sont toutes positives, d'où le caractère endothermiques de ces réactions (I) sont. Dans le cas de la réaction (II), nous avons trouvé des valeurs négatives des ΔG_r qui correspondent à la formation des produits **4a**, **4c** et **4e** (tableau 1). Donc elle est possible et favorisée thermodynamiquement. De plus, le produit **4a** est plus stable de point de vue thermodynamique que le produit **4c**, qui est plus stable que le produit **4e**. Par contre, nous avons trouvé des valeurs des ΔG_r positives qui correspondent à la formation des produits **4b**, **4d** et **4f** (tableau1). Ce qui montre bien que ces produits **4b**, **4d** et **4f** sont défavorisées thermodynamiquement. De plus, nous avons remarqué que les valeurs des enthalpies libres réactionnelles ΔG_r qui correspondent aux réactions (I), en valeur absolu sont plus importantes que ceux qui correspondent aux réactions (II). Ce qui montre bien que les réactions (II) sont moins stables thermodynamiquement que les réactions (I). Cela est dû à la tension du cycle à quatre formé dans les produits **4a**, **4c** et **4e**. Nous avons aussi remarqué que les deux groupements (CH₃) des molécules **2b**, **2d** et **2f** empêchent la cycloaddition de type [2+2] entre le C60 et ces molécules pour former les produits **4b**, **4d** et **4f**. Par conséquent, la formation des produits **4b**, **4d** et **4f** est défavorisée de point de vue thermodynamique.

3.2. Étude des orbitales frontières

Nous avons déterminé les énergies de la LUMO (moléculaires inoccupées les moins élevés) et de la HOMO (moléculaires occupées les plus élevés) du fullerène C60 ainsi que les énergies de la LUMO et de la HOMO des molécules **2a-f** (voir tableau 2). D'après la théorie des orbitales frontières, lors de l'interaction entre deux molécules, les orbitales frontières à considérer sont la HOMO de l'une et la LUMO de l'autre, choisies de telle sorte que l'écart énergétique ΔE qui les sépare soit le plus faible possible [22-24]. Comme le montre la fig. 2, le diagramme orbitalaire donne une bonne indication qualitative quant à la réactivité de notre système. Nous avons remarqué que l'interaction principale se fait entre l'énergie de la LUMO du C60 et l'énergie de la HOMO des molécules **2a-f**, puisque nous avons observé un recouvrement favorable entre les orbitales de la LUMO du C60 et les orbitales de la HOMO de ces molécules **2a-f**. De plus, nous avons remarqué que la variation d'énergie ΔE entre la LUMO du C60 et la HOMO de la molécule **2b** est inférieure à la variation d'énergie ΔE entre la LUMO du C60 et la HOMO de la molécule **2d**. Ce qui explique bien que la réaction entre le C60 et la molécule **2b** est plus favorisée que dans le cas des réactions entre le C60 et la molécule **2d**. De même, nous avons trouvé que la variation d'énergie ΔE entre la LUMO du C60 et la HOMO de la molécule **2d** est inférieure à la variation d'énergie ΔE entre la LUMO du C60 et la HOMO de la molécule **2f**. Par conséquent, la réaction entre le C60 et la molécule **2d** est plus favorisée que la réaction entre le C60 et la molécule **2f**. Nous avons aussi remarqué que la variation d'énergie ΔE entre la LUMO du C60 et la HOMO des molécules **2b**, **2d** et **2f** sont respectivement inférieures à la variation d'énergie ΔE entre la LUMO du C60 et la HOMO des molécules **2a**, **2c** et **2e**. Ce qui nous a permis de dire que les réactions entre le C60 et les molécules **2b**, **2d** et **2f** sont respectivement plus favorisées que les réactions entre le C60 et les molécules **2a**, **2c** et **2e**.

Nous avons par la suite déterminé les valeurs de l'électrophilicité global $\omega = \mu^2 / (2\eta)$ [24, 25] de ces molécules **2a-f** et le C60 (tableau 2). Pour déterminer cet électrophilicité, nous avons calculé le potentiel chimique ($\mu \approx (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) / 2$) qui est une valeur négative [24, 25] et la dureté chimique $\eta \approx (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ [24,25] pour ces molécules. Comme le montre le tableau 2, nous avons trouvé une valeur impotante de l'électrophilicité pour la molécule du C60 ($\omega = 3,635$; au niveau de calcul B3LYP/6-31G*).

Tableau 1. Valeurs calculées (kcal.mol⁻¹) des ΔEr, des ΔGr, des ΔHr et le ZPE.

Réactions	Produits	ΔEr +ZPE	ΔGr	ΔHr
B3LYP/6-31G*				
Réaction (I)	<u>3a</u>	-61,47	-59,41	28,36
	<u>3b</u>	-69,37	-67,98	35,52
	<u>3c</u>	-46,01	-43,22	24,10
	<u>3d</u>	-55,22	-53,63	34,85
	<u>3e</u>	-41,38	-38,97	21,93
	<u>3f</u>	-49,02	-46,13	31,44
Réaction (II)	<u>4a</u>	-20,09	-21,63	26,89
	<u>4b</u>	6,18	8,34	37,21
	<u>4c</u>	-16,84	-18,21	23,11
	<u>4d</u>	12,37	15,31	39,17
	<u>4e</u>	-14,91	-14,26	28,73
	<u>4f</u>	13,41	20,03	41,99
B3PW91/6-31G*				
Réaction (I)	<u>3a</u>	-63,51	-60,11	29,51
	<u>3b</u>	-71,23	-69,02	36,72
	<u>3c</u>	-48,97	-44,83	23,21
	<u>3d</u>	-57,34	-54,78	33,84
	<u>3e</u>	-43,05	-40,15	20,31
	<u>3f</u>	-50,97	-48,71	32,16
Réaction (II)	<u>4a</u>	-22,17	-22,98	25,97
	<u>4b</u>	7,42	8,57	38,41
	<u>4c</u>	-18,25	-19,32	23,24
	<u>4d</u>	12,98	15,66	39,51
	<u>4e</u>	-16,37	-15,91	29,11
	<u>4f</u>	12,42	19,72	42,34

Tableau 2. Les énergies (eV) de la (LUMO) et de la (HOMO) des molécules 2a-d et de la molécule du fullerène C60.

	HOMO	LUMO	μ [24,25]	η [24,25]	ω [24,25]
B3LYP/6-31G*					
<u>1</u>	-6,034	-3,140	-4,587	2,894	3,635
<u>2a</u>	-4,601	-0,744	-2,672	3,857	0,925
<u>2b</u>	-4,390	-0,629	-2,5095	3,761	0,837
<u>2c</u>	-4,942	-1,229	-3,0855	3,713	1,282
<u>2d</u>	-4,782	-1,110	-2,946	3,672	1,181
<u>2e</u>	-4,925	-1,343	-3,134	3,582	1,371
<u>2f</u>	-4,826	-1,282	-3,054	3,544	1,315
B3PW91/6-31G*					
<u>1</u>	-6,042	-3,172	-4,607	2,870	3,697
<u>2a</u>	-4,682	-0,801	-2,741	3,881	0,967
<u>2b</u>	-4,553	-0,833	-2,693	3,720	0,974
<u>2c</u>	-4,964	-1,269	-3,116	3,695	1,313
<u>2d</u>	-4,834	-1,193	-3,013	3,641	1,246
<u>2e</u>	-4,981	-1,245	-3,113	3,736	1,296
<u>2f</u>	-4,889	-1,306	-3,097	3,583	1,338

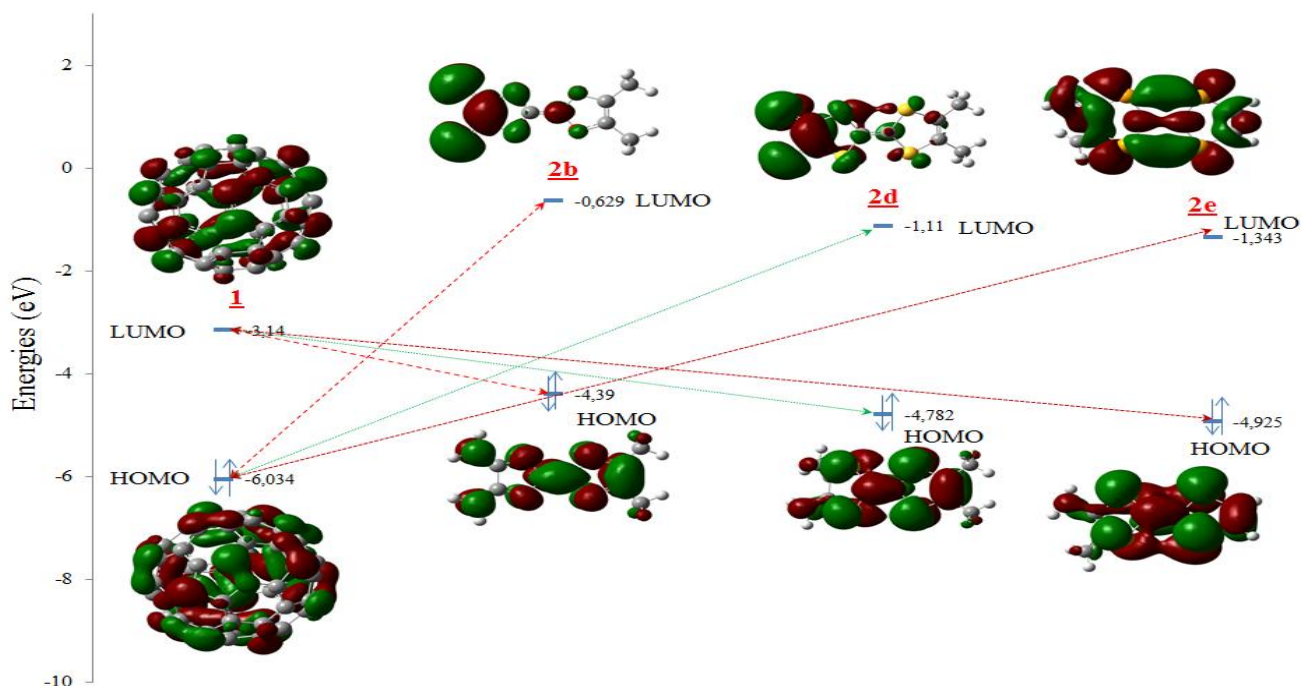


Fig. 2. Diagramme orbitalaire entre le fullerène C60 les molécules **2b**, **2d** et **2e**. Énergies en eV, la valeur de l'isocontour = (0,02 unités atomiques).

Par contre, les valeurs de l'électrophilicité des molécules **2a-f** sont moins importantes que celle du C60. Nous avons aussi remarqué que les valeurs de l'électrophilicité des molécules **2b**, **2d** et **2f** sont respectivement moins importantes que celle des molécules **2a**, **2c** et **2e**. Ces résultats nous ont permis de dire que les réactions entre le C60 et les molécules **2b**, **2d** et **2f** sont respectivement plus favorisées que les réactions entre le C60 et les molécules **2a**, **2c** et **2e**. De plus, la valeur de l'électrophilicité de la molécule de **2b** est moins importante que la valeur de l'électrophilicité de la molécule de **2d** qui est moins importante que celle du **2f**. Ces résultats, nous ont permis de dire que la réaction d'addition du C60 sur la molécule **2b** est plus favorisée que la réaction entre le C60 et la molécule **2d**, qui est plus favorisée que la réaction entre le C60 et la molécule **2f**. De même, nous avons trouvé que la valeur de l'électrophilicité de la molécule **2a** est moins importante que la valeur de l'électrophilicité de la molécule **2c** qui est moins important que celle de la molécule **2e**. Ce qui montre bien que la réaction entre le C60 et la molécule **2a** est plus favorisée que la réaction entre le C60 et la molécule **2c**, qui est plus favorisée que la réaction entre le C60 et la molécule **2e**. Ces résultats confirment bien les résultats trouvés précédemment par l'étude thermodynamique.

3.3. Calcul des états de transition

Nous avons optimisé les états de transition de la réaction entre la molécule **2a** et le C60. Nous avons obtenu deux composés **3a1** et **4a1**. Le complexe **3a1** est obtenu avec une approche des deux doubles liaisons C1=C2 et C3=C4 de la molécule **2a1** sur la double liaison (C5=C6) du C60. Après optimisation du complexe **3a1**, nous avons déterminé les états de transition **3a*** correspondant (Fig 3). Le complexe **4a1** est obtenu avec une approche de la double liaison C7=C8 de la molécule **2a** sur la double liaison (C5=C6) du C60. Nous avons par la suite optimisé l'état de transition **4a*** à partir du complexe **4a1** (Fig 3). En utilisant la méthode de calcul DFT/B3LYP avec la base standard 6-31G*, nous avons trouvé pour la formation du produit **4a** une grande énergie d'activation de l'ordre de 27,8 kcal/mol. Par contre, l'énergie d'activation qui correspond à la formation du produit **3a** est de l'ordre de 18,6 kcal/mol. Ce qui nous a permis de dire que la formation du régioisomère **3a** est plus favorisée par rapport à la formation du régioisomère **4a**. De même, nous avons trouvé que les états de transitions **3c***, **3e***, **4c*** et **4e*** obtenus respectivement après optimisation des complexes **3c1**, **3e1**, **4c1** et **4e1**.

En utilisant la méthode de calcul DFT/ B3PW91 avec la base standard 6-31G*, nous avons trouvé pour la formation des composés **4c** et **4e** une grande énergie d'activation respectivement 29,4 kcal/mol et 30,2 kcal/mol aux niveaux de calcul cités précédemment (tableau 3). Ce qui explique bien que la formation des régioisomères **3c** et **3e** est plus favorisée par rapport aux régioisomères **4c** et **4e**.

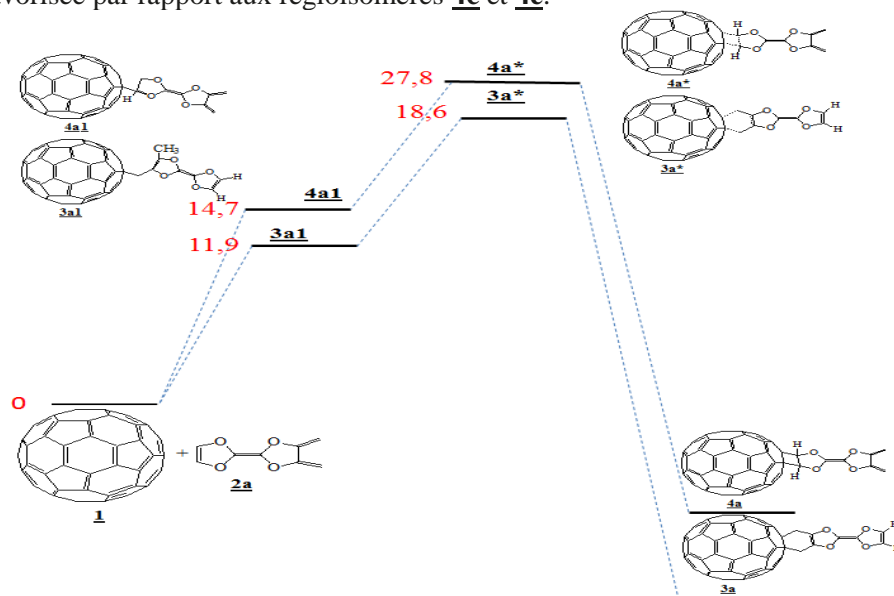


Fig 3. Profil énergétique des réactions conduisant aux composés **3a** et **4a** ; B3LYP/6-31G* (énergie en kcal. mol⁻¹).

Les résultats de l'étude thermodynamique citées précédemment ont montré qu'il y a seulement les réactions de cycloaddition de type [2+4] entre le C60 et les molécules **2b**, **2d** et **2f** qui sont possibles et favorisées thermodynamiquement. Par contre, les réactions de cycloaddition de type [2+2] entre le C60 et ces molécules **2b**, **2d** et **2f** sont défavorisées. Nous avons alors optimisé les états de transition de la réaction entre le C60 et les molécules **2b**, **2d** et **2f**. Nous avons obtenu dans un premier temps les trois composés **3b1**, **3d1** et **3f1**. Les complexes **3b1**, **3d1** et **3f1** sont obtenus respectivement avec une approche des deux doubles liaisons (C1=C2) et (C3=C4) des molécules **3b1**, **3d1** et **3f1** sur la double liaison (C5=C6) de la molécule du C60. Après optimisation de ces complexes cités précédemment, nous avons déterminé les états de transition correspondant **3b***, **3d*** et **3f*** (tableau 3). La géométrie des états de transition **3c*** et **4c*** est présentée sur la fig. 4.

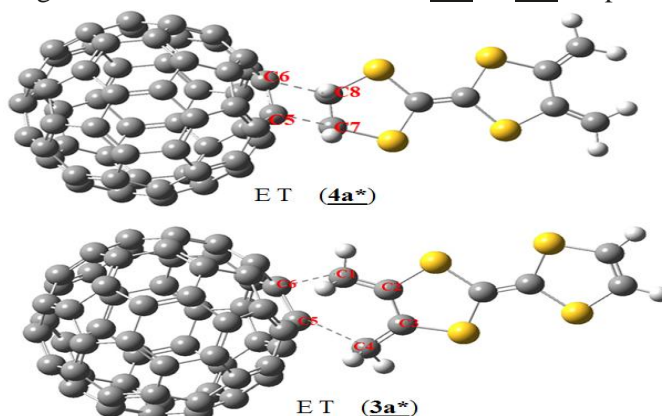


Fig 4. Géométrie des états de transition pour la formation des composés **3c** et **4c**.

Nous avons comparé les longueurs de liaisons en formation; dans le cas des réactions (I), on constate que la liaison (C1-C6) est plus courte que la liaison (C4-C5) (Tableau 4). Ces distances sont assez proches de celles trouvées pour les Diels sans hétéroatomes (de 2,2 à 2,3Å) [18, 21]. Dans le cas des réactions (II), nous avons trouvé que la liaison (C5-C7) est plus courte que la liaison (C6-C8) (Tableau 4).

Tableau 3. Energies relatives E* (kcal.mol⁻¹) des états de transition par rapport aux énergies des réactifs et énergies des complexes formés par rapport aux énergies des réactifs (calculée avec la méthode DFT).

	Energies des complexes		Etats de transition (E*)	
	B3LYP/6-31G*	B3PW91/6-31G*	B3LYP/6-31G*	B3PW91/6-31G*
<u>1</u>				
<u>2a</u>				
<u>2c</u>				
<u>2e</u>				
<u>3a</u>			18,6	17,2
<u>3c</u>			19,5	18,4
<u>3e</u>			20,1	19,2
<u>4a</u>			27,8	27,5
<u>4c</u>			28,1	29,4
<u>4e</u>			28,9	30,2
<u>3a1</u>	11,9	11,3		
<u>3c1</u>	12,3	12,1		
<u>3e1</u>	13,4	13,7		
<u>4a1</u>	14,7	14,1		
<u>4c1</u>	15,1	14,9		
<u>4e1</u>	15,8	15,2		
<u>1</u>				
<u>2b</u>				
<u>2d</u>				
<u>2f</u>				
<u>3b</u>			17,4	16,7
<u>3d</u>			18,9	17,9
<u>3f</u>			19,7	18,6
<u>3b1</u>	10,7	10,1		
<u>3d1</u>	11,2	10,9		
<u>3f1</u>	11,8	11,2		

Tableau 4. Longueurs des liaisons en formation dans l'état de transition pour la cycloaddition de la molécule du C60 avec les molécules 2a-f.

	B3LYP/6-31G*		B3PW91/6-31G*	
	C1-C6	C4-C5	C1-C6	C4-C5
<u>3a</u>	2,16	2,21	1,98	2,19
<u>3b</u>	2,17	2,24	2,10	2,25
<u>3c</u>	2,18	2,26	2,12	2,27
<u>3d</u>	2,21	2,27	2,11	2,23
<u>3e</u>	2,17	2,29	2,17	2,24
<u>3f</u>	2,15	2,28	2,18	2,29
	C5-C7	C6-C8	C5-C7	C6-C8
<u>4a</u>	1,99	2,13	1,87	1,99
<u>4c</u>	2,01	2,15	1,97	2,02
<u>4e</u>	1,98	2,11	2,01	2,11

Conclusion

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude théorique sur les réactions de cycloaddition de type [2+2] et de type Diels - Alder [4+2], entre la molécule de fullerène et les séries des molécules **2a-f**. Les résultats de calcul par la méthode DFT avec les deux fonctionnelles B3LYP et B3PW91 et la base standard 6-31G* montrent que les réactions de cycloaddition de type [4+2] sont possibles et favorisées thermodynamiquement. Par contre, les réactions de cycloaddition de type [2+2] sont défavorisées thermodynamiquement dans le cas de l'addition du fullerène sur les molécules **2b**, **2d** et **2f**.

Nos résultats montrent aussi que les réactions de cycloaddition de type [2+2] sont possibles et favorisées thermodynamiquement dans le cas de l'addition du C60 sur les molécules **2a**, **2c** et **2e**. De plus, nous avons trouvé que les produits majoritaires de la réaction entre le C60 et les molécules **2a-f** sont les produits obtenus par la réaction de cycloaddition de type [4+2]. Les calculs des états de transition montrent que les produits cinétiques de la réaction sont les produits donné par la réaction de cycloaddition de type [4+2].

References

1. Coronado. E, Galan-Mascaros. J. R, *J.Mater.Chem.* 15 (2005) 66.
2. Wagnière. G. H, on chiality and the universal asymmetry wiley-VCH, Zurich. (2007).
3. (a) Krstic. V, Rikken. G. L. J. A, *chem. Phys. Lett* . 364 (2002) 51. (b) Krstic. V, Roth. S, Burghard. M, Kem. K, Rikken.G. L. J. A, *J.Chem.Phys.* 117 (2002) 11315.
4. Avarvari. N, Wallis. J. D, *J. Matter. Chem.* 19 (2009) 4061.
5. Shinji. H, Masaki. M, Atsushi. K, *Crystals.* 12 (2012) 1034.
- 6 The physics of organic superconductors and conductors, A.G.Lebed (Ed), Spring series in materials science 110, (2008).
7. Jérôme. D, Mazaud. A, Ribault. M, Bechgard. K, *Journal de physique Lett* 41 (1980) 4.
8. La découverte des fullerènes a valu à ses auteurs, H.Kroto, R.Curl et R. Smalley, l'attribution du prix Nobel de chimie en (1996).
9. Kroto. H.W, Heath. J. R, O'Brien. S. C, Curl. R. F, Smalley. R. E, *Nature.* 318 (1985) 162.
10. Krätschmer. W, Lamb. L. D, Fostiropoulos. K, Huffman. D. R, *Nature.* 347 (1990) 354.
11. Cet extrait contient essentiellement du C60 (environ 60%) et du C70 (environ 20%) ; les autres fullerènes (C76,C78, C82, C84, C90, C94 et C96) sont nettement moins abondants.
12. Fowler. P. W, *Chem.Phys.Lett.* 131 (1986) 444 ; Fowler. P. W and Quinn. C. M, *Theor. Chim.Acta*, 70 (1986) 333.
13. Hirsch. A, the chemistry of the fullerenes, Thieme, *Stuttgart* (1994).
14. a) Yun Hang. H, *Theochem.* 865 (2008) 94. b) Hameed. A. J, Ibrahim M, ElHaes. H, *Theochem.* 809 (2007) 131.
15. Frisch. M. J, Trucks. G. W, Schlegel. H. B, Scuseria. G. E, Robb M. A, Cheeseman J. R, Montgomery. J. A, Jr., Vreven. T, Kudin. K. N, Burant. J. C, Millam J. M, Iyengar. S. S, Tomasi J, Barone. V, Mennucci. B, Cossi. M, Scalmani. G, Rega N, Peterson G. A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota Fukuda K. R, Hasegawa. J, Ishida. M, Nakajima. T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J.E, Hratchian. H. P, Cross.J. B, Adamo. C, Jaramillo. J, Gomperts. R, Stratmann. R. E, Yazyev. O, Austin. A. J, Cammi. R, Pomelli. C, Ochterski. J. W, Ayala. P. Y, Morokuma. K, Voth. G. A, Salvador. P, Dannenberg. J. J, Zakrzewski. V. G, Dapprich. S, Daniels. A. D, Strain. M. C, Farkas. O, Malick. D. K, Rabuck. A. D, Raghavachari. K, Foresman. J. B, Ortiz. J. V, Cui. Q, Baboul. A. G, Clifford. S, Cioslowski. J, Stefanov. B. B, Liu. G, Liashenko. A, Piskorz. P, Komaromi. I, Martin. R. L, Fox. D. J, Keith. T, Al-Laham. M. A, Peng. C. Y, Nanayakkara. A, Challacombe. M, Gill. P. M. W, Johnson. B, Chem. W, Wong. M. W, Gonzalez. C, and Pople. J. A ; Gaussian 03, Revision A1 ; Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (2003).
15. a/ Becke. A. D, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648; b/ Frisch. P. J, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623.
16. Perdew. J. P, Burke. K, Wang. Y, *Phys. Rev. B.*54 (1996) 16533.
17. Lee. C, Yang. W, Parr. R. G, *Phys. Rev.B.* 37-2 (1988) 785.
18. Goldstein. E, Beno. B, Houk. N. K, *J. Am. Chem. Soc.* 118-25 (1996) 6036.
19. Schlegel. H. B, *J. Comput. Chem.* 2 (1982) 214.
- 20 a/ Gonzalez. C, Schlegel. H. B, *J. Chem. Phys.* 90-4 (1989) 2154. b/ Gonzalez. C, Schlegel. H. B, *J. Chem. Phys.* 94-14 (1990) 5523.
21. Ayadi. S, Abderrabba. M, *Can. J. Chem.* 85 (2007) 331.
22. Rivail, J. Louis; éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes C.N.R.S éditions (1994).
23. Ayadi. S, Abderrabba. M, *Can. J. Chem.* 88 (2010) 631.
24. Ayadi. S, Abderrabba. M, *Can. J. Chem.* 89 (2011) 703.
25. Domingo. L. R, Aurell. M. J, Perez. P, Contreras. R. R, *J. Phys. Chem. A.* 106- 29 (2002) 6871.

(2014) <http://www.jmaterenvironsci.com>