

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



Faculté des Sciences
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :

Teibi Imane

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Théorique et Computationnelle

Thème

*Étude théorique de la tautomérie des
triazoles*

Soutenu le 27/09/2021 devant le jury composé de :

Présidente	Dr KADARI Rekia	MCB	Université de Saida
Encadrant	Dr MISSAOUI Djallila	MCB	Université de Saida
Examineur	Dr HADJI Djebbar	MCA	Université de Saida

Année universitaire 2020/2021



REMERCIEMENTS

يا رب لك الحمد كما ينبغي لجلال وجهك و عظيم سلطانك

*Tout d'abord et avant tout, nous remercions Allah, le
Tout - Puissant, pour fournir moi avec la volonté, la santé, et le
courage pour accomplir cette tâche.*

*mon reconnaissance va à mon encadreur qui me Facilité le travail de
recherche Mme. Djallila Missaoui, m'a Conseillée, orientée, accompagnée
Et éclairée de ses précieuses Informations à moi ;*

*Je remercie sincèrement les membres du jury qui m'ont accordé
L'honneur d'accepter mon travail en tant que membre du jury ;*

*Une très grand merci à mes collègues de la promotion de chimie
Computationnelle 2020-2021; Cette liste sera incomplète si on ne Mentionne pas*

Nos aimables professeurs durant les années d'étude;

*Un MERCI sans bornes à mes très chers parents que j'adore. Sans leur
Amour, leur Soutien et leurs encouragements, je n'aurai jamais pu accomplir ce
Modeste travail ;*

*A mes frères et sœurs, pour l'aide et le soutien qu'ils m'ont apportés, et
Surtout pour les conseils qui étaient les leurs et auxquels j'avais droit après chaque
Découragement et chaque réticence. Je vous aime tous profondément et vous
Remercie du fond du cœur. MERCI.*

Merci à tous et toutes.

Imane



Dédicace

*De ma part, et avec des grands sentiments et d'une JO
Immense que je Dédie ce Travail à mes très chers
parents Qui ont Sacrifié pour que je réussisse.*

A ma mère et mon père

*Je dédie ma remise de diplôme à celui qui a dosé
La coupe vide pour me donner une goutte d'amour,
À celui qui a récolté les épines de mon chemin, pour
M'ouvrir le chemin de la connaissance "**mon père et ma
Mère**".*

A mes frères et sœurs

*Hassan, Fatah, Mohammed Karima, Fayza. Je vous
dédie diplôme Car vous M'avez aidé dans mon parcours
Académique.*

*A tout **ma famille**.*

*A tous **mes amis**.*

*Cette étape de ma vie est terminée, ce qui m'a fait découvrir
Des gens dont je suis fier et fier de connaître.*

IMANE.

Table des matières

	Page
Remerciement	
Table des matières	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des schémas	
Abréviations	
Introduction Générale	02
Références bibliographique	04
Chapitre I : Étude bibliographique des triazoles.	
I.1 Introduction	06
I.2 Les triazole	06
I.2.1 Les propriétés de triazole	06
I.3 Différents tautomères de triazoles	07
I.4 Méthode de synthèse des composés 1, 2,4-triazoles	07
A) Synthèse des 1, 2,4-triazoles à partir des 1,3 ,4-oxadiazoles	07
B) Synthèse de 1, 2,4-triazoles à partir à la réaction d'acide carboxyliques, des ami dines primaires et hydrazines monosubstituées	08
C) Synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction de l'acétohydrazide avec le diphénylphazoamilide	08
D) Synthèse 1, 2,4-triazoles par réaction de condensation	09
E) Synthèse des 3-N, N-Dialkylamino-1, 2, 4-triazoles	09
F) Synthèse de 1, 2,4-triazoles par 3-mercaptan-1, 2,4-triazoles	09
G) Synthèse de dérivés 1, 2,4-triazole à l'aide de cuivre catalyseur	10
H) Synthèse des bis (1, 2,4-triazoles)	10
I.5 Tautomérie des triazoles	11
A) Tautomérie Thion-thiol du 1, 2,4-triazole-3-Thion et ses dérivés Disubstitués	11
B) Tautomérie des 1, 2,4-triazoles substitués en C5	12
C) Tautomérie du 1, 2,3-triazole, du 3(5)-méthylpyrazole et leurs cations	12
D) La tautomérie et l'analyse des orbitales des liaisons naturelles du 1, 2,4- triazole 4-substitué et de ses dérivés : solvation et effets des substituants	13

E) La tautomérie du 1, 2,3-triazole	14
I.6 Réactivité des triazole	14
I.6.1 Réactivité d'un 1-carboxyméthyl-3-diazonio-5-nitrimino-1, 2,4 triazole	14
I.6.2 Le système cyclique souhaité, où 3-phényl-5,6-dihydro-4H-Pyrrol [1,2,c][2,3]triazole	15
I.6.3 Réactivité des C-Amino-1, 2,4-triazoles	15
I.6.4 Réactions de substitution acyle entre 1-hydroxy-7-azabenzotriazole (HOAt)/1-hydroxybenzotriazole (HOBt)	16
I.7 Étude théorique des triazole	17
I.7.1 La substitution de N-méthyle-halogéné-triazoles-1, 2,4 par les réactifs nucléophiles	17
Référence bibliographique	19
Chapitre II : Méthodes de calculs quanta-chimiques.	
Introduction	22
II.1 Méthode Hartree-fock-Roothaan	23
II.1.1 Approximation du champ moyen de Hartree	23
II.1.2 Méthode Hartree-Fock	23
II.1.3 Méthode Hartree-Fock-Roothaan	24
II.2 Méthodes Post-SCF	24
II.2.1 Méthode d'interaction de configuration (CI)	25
II.2.2 Méthode de 1 Möller-Plesset MP2	25
II.3 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	27
II.3.1 Fondements de la théorie DFT	27
II.3.2 Méthode de Kohn et Sham	29
II.3.3 Approximation de la densité locale LDA	30
II.3.4 Fonctionnelles E_x et E_c	31
II.3.5 Méthode X_a	31
II.3.6 Approximation de la densité de spin locale LSDA	32
II.3.7 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	32
II.3.8 Fonctionnelle hybride B3LYP	33
II.3.8 Processus SCF de résolution des équations de Kohn et Sham	33
II.3.9 Processus SCF de résolution des équations de KOhm et Sham	33
II.4 Bases d'orbitales atomiques	34
II.5 Traitement de la solvatation	36

II.5.1 Généralités sur les modèles de solvation par un continuum diélectrique	36
II.5.2 Quelques modèles particuliers	37
II.5.2.1 Les modèles SCRF	37
II.5.2.2 Les modèles PCM	38
II.6 Analyse topologique de la fonction ELF	38
II.6.1 Attracteurs de la fonction ELF	38
II.6.2 Le bassin Disynaptique $V(X, Y)$ et la liaison chimique	41
II.7 Surface d'énergie potentielle SEP	41
II.7.1 Cinétique chimique	41
II.7.1.1 Vitesse d'une réaction chimique	41
A) Loi de vitesse d'une réaction élémentaire	42
B) Une réaction élémentaire équilibrée	42
II.7.1.2 Loi empirique d'Arrhenius	43
II.7.2 Surface d'énergie potentielle associée à une réaction chimique	44
II.7.2.1 Coordonnées internes	44
II.7.2.2 Points caractéristiques d'une surface d'énergie potentielle	45
II.7.2.3 Exemple d'un SEP de butane	45
II.7.2.4 Chemin d'énergie minimum et coordonnée de réaction	46
II.7.2.5 Etat de transition	46
II.7.3 Théorie de l'état de transition	47
II.7.3.1 Introduction	47
II.7.3.2 Prédiction de la vitesse de réaction par la TST	48
II.7.3.3 Interprétation de l'équation d'Arrhenius sur la base de la TST	50
II.7.4 Exploration de la surface d'énergie potentielle	52
II.7.4.1 Identification des points stationnaires	52
II.7.4.2 Calcul des fréquences	52
A) Coordonnées vibrationnelles normales	53
B) Fréquences vibrationnelle moléculaire	56
II.7.4.3 Réaction de coordonnées intrinsèque (Intrinsic Réaction Coordinat) IRC	57
II. 8 Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO	58
II.8.1 Principe de la théorie FMO	58
II.8.2 Approximations de la théorie FMO	60
II.9 Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT	60
II.9.1 Indices globaux dérivant de la DFT conceptuelle	60
A) Potentiel chimique électronique	61

B) Dureté globale et mollesse globale	61
C) Indice d'électrophile globale	62
D) Indice de nucléophilie globale	63
II.9.2 Indices locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle	63
A) Indices de Fukui	64
B) Mollesses locales	64
C) Electrophile locale	65
D) Nucléophilie locale	65
II.9.3 Modèle polaire de Domingo basé sur l'utilisation des indices ω_k et N_k	65
Références bibliographiques	66
Chapitre III : Résultats et discussions.	
III.1 Introduction	73
III.2 Méthodes de calculs utilisées	73
III.3 Logiciel GAUSSIAN	73
III.3.1 Bases et fonctionnelles utilisés	74
❖ Les bases 6-31G	74
❖ La fonctionnelle B3LYP	74
III.3.2 Méthode DFT	74
III.4 Résultats et discussions	75
III.4.1 Optimisation de géométries des structures	75
III.4.2 Analyse des charges atomiques	82
III.4.3 Analyse des orbitales moléculaires	80
A) Diagramme énergétique	82
III.4.4 Les indice de réactivités	85
A) Potentiel chimique (μ)	85
B) L'affinité électronique (A)	86
C) La dureté globale (η)	86
D) La mollesse (S)	86
E) Nucléophile	86
III.4.5 Indices de Fukui	87
III.5 Étude théorique de la tautomérie du 1H 1.2.3-triazole	91
III.6 Étude théorique de la tautomérie du 1H 1.2.4-triazole	92
Référence	94
Conclusion	97

Liste des tableaux

<i>N°</i>	Titre de Tableaux	<i>Page</i>
<i>01</i>	Tableau II-1 : Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique.	<i>39</i>
<i>02</i>	Tableau II-2 : Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins.	<i>40</i>
<i>03</i>	Le tableau III-3 : Présente les énergies des structures optimisées des différents isomères de triazole.	<i>76</i>
<i>04</i>	Tableau III-4 : Longueurs de liaison relatifs aux quatre isomères de triazole données par la B3LYP/6-31G (d, p).	<i>77</i>
<i>05</i>	Tableau III-5 : Angles de valence relatifs des différents isomères de triazole donnés par la B3LYP/6-31G (d, p).	<i>78</i>
<i>06</i>	Tableau III-6 : Les Charges NBO des quatre isomères de triazole données par la B3LYP/6-31G (d, p).	<i>79</i>
<i>07</i>	Tableau III-7 : Energies HOMO, LUMO et gaps énergétiques (HOMO/LUMO) des quatre isomères de triazole donnés par la B3LYP/6-31G (d, p).	<i>82</i>
<i>08</i>	Tableau III-8 : Les indices de la réactivité globale en eV des quatre isomères de triazole donnés par la B3LYP/6-31G (d, p).	<i>85</i>
<i>10</i>	Tableau III-9 : Indice de Fukui du 1H 1, 2,3-triazoles donnés par la B3LYP/6-31G (d, p).	<i>87</i>
<i>11</i>	Tableau III-10 : Indice de Fukui du 2H 1, 2,3-triazoles donnés par la B3LYP/6-31G (d, p).	<i>88</i>
<i>12</i>	Tableau III-11 : Indice de Fukui du 1H 1, 2,4-triazoles donnés par la B3LYP/6-31G (d, p).	<i>89</i>
<i>13</i>	Tableau III-12 : Indice de Fukui du 2H 1, 2,4-triazoles donnés par la B3LYP/6-31G (d, p).	<i>90</i>

Liste des schémas

N°	Titre de schéma	Page
01	Schéma I-1 : Synthèse des 1, 2,4-triazoles à partir des 1,3 ,4-oxadiazoles.	07
02	Schéma I-2 : Synthèse de 1, 2,4-triazoles à partir à la réaction d'acide carboxylique, des amidines primaires et hydrazines monosubstituées.	08
03	Schéma I-3 : Synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction de l'acétohydrazide avec le diphénylphazoamilide.	08
04	Schéma I-4 : Synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction de condensation.	09
05	Schéma I-5 : Synthèse des 3-N, N-Dialkylamino-1, 2, 4-triazoles.	09
06	Schéma I-6 : Synthèse de 1, 2,4-triazoles par 3-mercaptan-1, 2,4-triazoles.	10
07	Schéma I-7 : Synthèse de dérivés 1, 2,4-triazole à l'aide de cuivre catalyseur.	10
08	Schéma I-8 : Synthèse des bis (1, 2,4-triazoles).	11
09	Schéma I-9: Tautomérie des 1, 2,4-triazoles substitués en C5.	12
10	Schéma I-10: La structure des deux formes tautomères possibles et numérotation du cycle 1, 2,4-triazole.	13
11	Schéma I-11: Tautomérie du 1, 2,3-triazole.	14
12	Schéma I-12 : La conversion quaternaire du 3,5-diamino-1-phényl-1, 2,4-triazole (3a) dans le méthanol, comme indiqué, a donné 16 produits N-2 alkylants.	16
13	Schéma I-13 : Structures des réactifs utilisés dans ce travail.	17

Liste des figures

N°	Titre de figure	Page
01	Figure I-1: Structures des deux isomères des triazoles.	06
02	Figure I-2: Tautomérie des triazole.	07
03	Figure I-3: Tautomérisation du 1, 2,4-triazoles-3thione en 1,2,4-triazoles-3thiol et structure De Transition correspondante.	11
04	Figure I-4: Tautomérie du 1, 2,3-triazole, du 3(5)-méthylpyrazole et leurs cations.	13
05	Figure I-5 : Explosifs secondaires insensibles populaires basés sur la fraction 1, 2,4 triazole : NTO (5 nitro 1, 2,4 triazol 3 one) et ANTA (3 amino 5 nitro 1, 2,4 triazole).	14
06	Figure I-6 : Le système cyclique souhaité, où 3-phényl-5,6-dihydro-4H-pyrrolo [1, 2, c] [, 2, 3]triazole.	15
07	Figure I-7 : Étude quantitatives de N-méthyle-halogénure-azote-1,2	18
08	Figure II-8: Domaine de localisation de la molécule de CO.	40
09	Figure II-9: Énergie électronique (incluant la répulsion nucléaire) pour $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ en fonction de l'angle dièdre CCCC.	45
10	Figure II-10 : Illustration schématique du chemin de la réaction.	48
11	Figure II-11: Illustration de la méthode d'optimisation contrainte de Gonzales-Schlegel pour suivre un IRC.	58
12	Figure III-12: Les structures optimisées des quatre isomères de triazole données par la Méthode B3LYP/6-31G (d, p).	75
13	Figure III-13: Structures des quatre isomères de triazole.	77
14	Figure III-14: Représentations des énergies HOMO et LUMO des différents isomères de triazole.	81
15	Figure III-15: Energies HOMO et LUMO du 1H 1, 2,3- triazole (isomère 1) données par la B3LYP/6-31G (d, p).	83
16	Figure III-16: Energies HOMO et LUMO du 1H 1, 2,4- triazole (isomère 2) données par la B3LYP/6-31G (d, p).	83
17	Figure III-17: Energies HOMO et LUMO du 2H 1, 2,3- triazole (isomère 3) données par la B3LYP/6-31G (d, p).	84
18	Figure III-18: Energies HOMO et LUMO du 4H 1, 2,4- triazole (isomère 3) données par la B3LYP/6-31G (d, p).	84

19	Figure III-19 : Tautomérie du 1H-1, 2,3 triazole en 2H-1, 2,3 triazole.	91
20	Figure III-20 : Scan de la tautomérie du 1H-1, 2,3 triazole donné par la B3LYP/6-31G (d, p)	91
21	Figure III-21 : Scan de la tautomérie du 1H-1, 2,4-triazole donné par la B3LYP/6-31G (d, p).	92
22	Figure III-22 : Structure de l'état de transition de la formation de l'intermédiaire.	92
23	Figure III-23 : Migration du proton de carbone C ₁ vers l'azote N ₂ .	93

Liste des abréviations

HF: Hartree-Fock.

LCAO: Linear Combination Atomic Orbit.

DFT: Théorie de la fonctionnelle de la densité.

KS: Kohn-Sham.

LDA: Local Density Approximation.

VWN: Approximation Vosko, Walk et Nussair.

LSDA: Approximation de la densité locale Spin.

GGA: Approximation du Gradient Généralisé.

B3LYP: Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr.

STO : Orbitales de type Slater.

FMO : Frontier Molecular Orbital.

OM : Orbitale Moléculaire.

OA: Orbitale Atomique.

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital.

HO : Haute Occupée.

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

BV: Basse Vacante.

ΔE : gap énergétique.

K: Constante de vitesse.

KB : Constante de Boltzmann.

E HOMO: Energy of the Highest Occupied Molecular Orbital.

E LUMO: Energy of the Lowest Occupied Molecular Orbital.

h: Constante de Planck.

NBO: Natural Bond Orbital.

EV: Electron volt.

H: Hamiltonien.

I : Potentiel d'ionisation.

μ : Moments dipolaires.

η : la dureté.

S: Mollesse.

(ω): l'indice d'électrophile global.

X: l'électronégativité.

μ : potentiel chimique électronique.

A : Affinité.

CI : Interaction de configuration.

MP2 : möller-Plesset d'ordre 2.

SCIPCM : Self- Consistent Polarisé Continuum mode.

IRC : Intrinsèque Réaction Coordinat.

الملخص :

الهدف من هذه الدراسة هو إجراء دراسة نظرية لتفاعلية الأيزومرات وتوتوميري التريازول بحيث تم إجراء دراسة نظرية لتوتوميري الإيزومرين. النهج النظري المستخدم هو أساساً نظرية ميكانيكا الكم.

تبين أن هذا النهج الأخير ، الذي استخدمته طريقة DFT مع B3LYP/6.31G(d,p) ، مناسب تمامًا لدراسة تفاعل هذه العائلة من الحلقات الحلقية غير المتجانسة. في الواقع ، النتائج التي تم الحصول عليها حاسمة.

Résumé

L'objectif de cette étude est d'effectuer une étude théorique de la réactivité des isomères et des tautomères des triazoles ainsi d'une étude théorique de la tautomérie des deux isomères a été effectué. L'approche théorique utilisée est principalement la théorie de Mécanique quantique.

Cette dernière approche utilisée au moyen de la méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G (d, p), se révèle bien adaptée à l'étude de la réactivité de cette famille d'hétérocycles. En effet, les résultats obtenus sont concluants.

Abstract:

The objective of this study is to carry out a theoretical study of the reactivity of triazoles isomers and tautomer's and à theoretical study of the tautomer of the two isomers was carried out. The theoretical approach used is mainly the theory of quantum mechanics.

This latter approach used using the DFT method with the functional B3LYP and the base 6-31G (d, p), is well suited to the study of the reactivity of this family of heterocyclic. Indeed, the results obtained are conclusive.

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

La chimie hétérocyclique est une partie importante de la chimie organique puisque les hétérocycles sont très présents dans la nature comme par exemple les acides nucléiques ou les alcaloïdes. Quant aux hétérocycles synthétiques, ils sont largement utilisés dans les herbicides, fongicides, insecticides, colorants, conducteurs organiques et, bien sûr, les produits pharmaceutiques.

Les hétérocycles sont des composés chimiques très intéressants dans les recherches scientifiques en raison de leurs potentialités d'application dans différents domaines, pour cela leur synthèse est devenue un sujet très important [1].

Les 1, 2,3-triazoles sont des unités hétérocycliques essentielles avec une large gamme de fonctions biologiques. Ils ont été largement utilisés dans la chimie pharmaceutique, la biochimie, et la science des matériaux [2].

La nomenclature des 1, 2,4-triazoles fut donné pour la première fois par bladin en 1885 aux systèmes cycliques azotés de formule brute $C_2N_3H_3$ [3]. Se sont intéressés à la tautomérie des 1, 2,3-triazoles est 1, 2,4-triazoles, qui sont à l'origine de la plupart de leurs propriétés biologiques, chimiques et physico-chimiques. Ainsi, les 1, 2,3-triazoles existent sous la forme 2H-1, 2,3- triazoles et sous les formes 1H-1, 2,3-triazole et 1, 2,4-triazoles sous les formes 1H-1, 2,4-triazoles et 4H-1, 2,4-triazoles [4].

Le but de cette étude consiste sur valorisation de tautomérie des triazoles.

Le travail présenté dans ce mémoire se répartit en trois chapitres :

- ✓ Introduction générale.
- ✓ Le **premier chapitre** est consacré à une étude bibliographique sur triazoles, leurs méthodes de synthèses, ainsi leur tautomérie, et leur réactivité.
- ✓ Le **deuxième chapitre** regroupe les méthodes de calculs de la chimie quantique.
- ✓ Le **troisième et dernier chapitre** de ces mémoires est consacré à l'interprétation et à l'analyse des résultats obtenus par la méthode DFT à l'aide du logiciel Gaussian,

Introduction générale

Qui simule les propriétés structurales et thermodynamiques des molécules (les quatre triazoles isomère) ainsi que leur activité indicatrice.

- ✓ Enfin, une conclusion générale dans laquelle sont résumés les différents résultats d'intérêt.

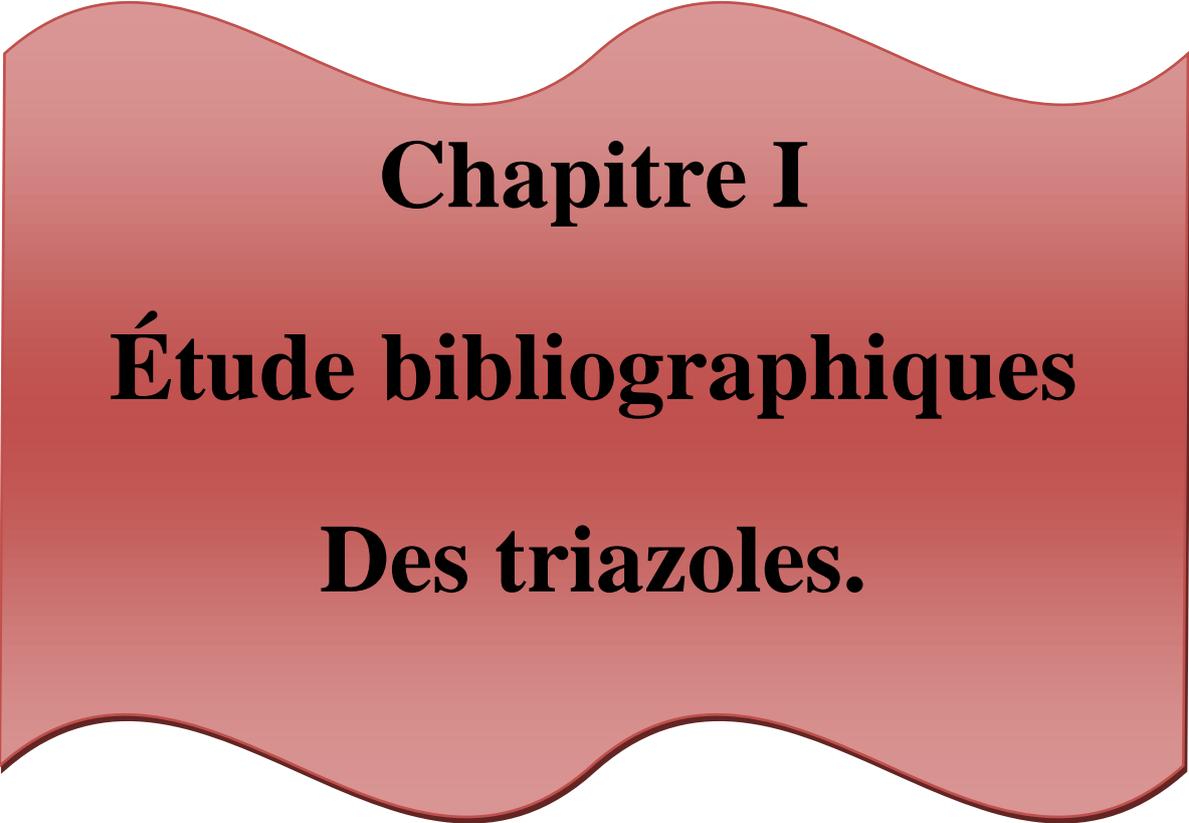
Références bibliographique

[1] Haibaoui.S. Dadda.N. (2017). Synthèse et caractérisations des hétérocycles 1, 3,4-oxadiazole 1, 2,3-triazole à partir de l'acide cinnamique. Diplôme de MASTER. Université d'Adrar, Algérie.

[2] Gevorgyan.V. Chattopadhyay (2012). Transition-metal-catalyzed denitrogenative transannulation converting triazoles into other heterocyclic systems. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 862-872.

[3] Doukhaouche.N. (2017). Activité antibactérienne et anticorrosion de 1, 2,4-triazol. Diplôme de MASTER, Université Abou Bekr Belkaid- Tlemcen, Algérie.

[4] Bakouka. A. (2015). Synthèse de dérivés de 1, 2,3 triazol par la réaction de cyclo-addition 1,3-dipolaire. Diplôme de Master, Université Ziane Achour-Djelfa, Algérie.



Chapitre I
Étude bibliographiques
Des triazoles.

I.1 Introduction

Un hétérocycle est une molécule organique cyclique portant au moins un atome différent du carbone comme l'azote. Il a reçu une attention considérable en raison de son vaste champ d'activité pharmacologique [1].

Le triazole sont connu depuis longtemps. La première synthèse de ces dérivés a été rapportée pour la première fois durant la fin du 19^{ème} siècle par Perchmans [2].

Dans ce chapitre, nous allons rapporter les diverses méthodes utilisées dans la synthèse des composés hétérocycliques tels que les triazole ainsi que leurs propriétés chimiques intéressantes.

I.2 Les triazoles

Les triazoles sont des hétérocycles insaturés à cinq chaînons, contenant trois atomes d'azote, ils sont deux isomères de l'hétérocycle aromatique, 1, 2,3-triazole (A-1) et son isomère 1, 2,4-triazole (A-2) [3].

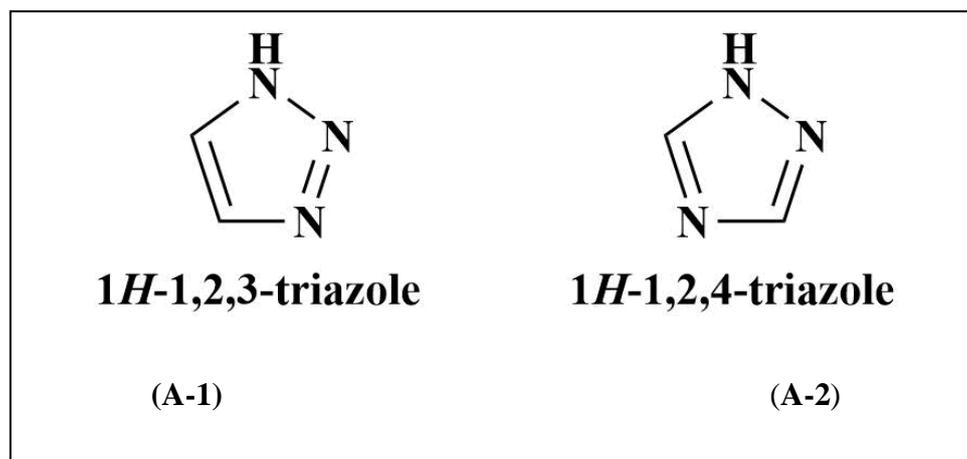


Figure I-1: Structures des deux isomères des triazoles.

I.2.1 Les propriétés du triazole

- Formule moléculaire : C₂H₃N₃
- Masse molaire: 69,0654 g/mole
- Point d'ébullition : 260°C
- Densité : 1,394 g/cm-3
- Point de fusion : 120-121°C
- Aspect : blanc solide

- Solubilité dans l'eau : très soluble
- Basicité : $PK_b = 10,3$
- Acidité : $PK_a = 2,2$
- Pression de Vapeur : 0,02 mm Hg

I.3 Différents tautomères de triazoles

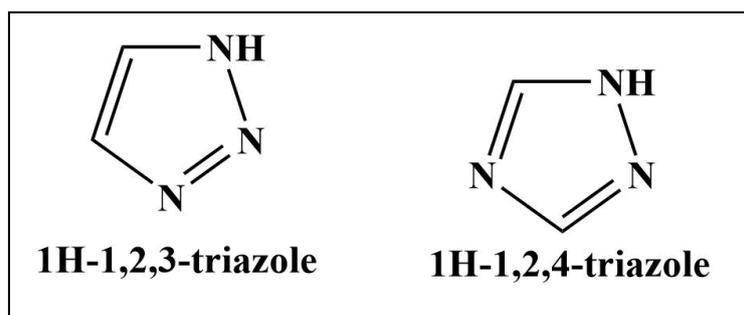


Figure I-2: Tautomérie des triazole.

I.4 Méthode de synthèse des composés 1, 2,4-triazoles

Le composé 1, 2,4-triazole peut être préparé par plusieurs méthodes, parmi ces méthodes il existe :

A) Synthèse des 1, 2,4-triazoles à partir des 1,3,4-oxadiazoles

En présence de l'hydrate d'hydrazine, le 5-substitué-1,3,4-oxadiazole-2-Thion subit un recyclisation pour former le 5-substitué-4-amine-1,2,4-triazole-3-Thion dans la réaction [4].

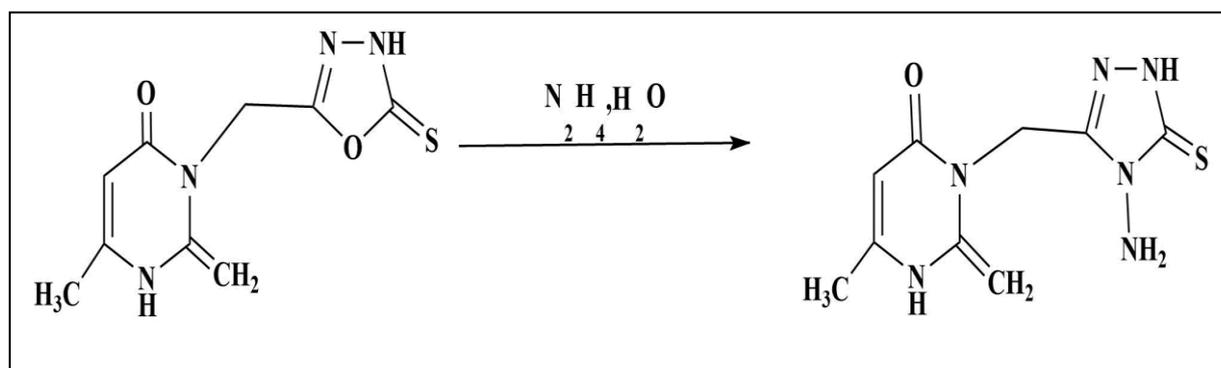


Schéma I-1 : Synthèse des 1, 2,4-triazoles à partir des 1,3,4-oxadiazoles.

B) synthèse de 1, 2,4-triazoles à partir à la réaction d'acide carboxyiques, des amidines primaires et hydrazines monosubstituées

Cette synthèse rapide et hautement réagit sélectivement, permet un accès à une grande diversité 1, 2,4-triazoles 3, 4,5-substitués de la réaction des amidines primaires et hydrazines monosubstituées [5].

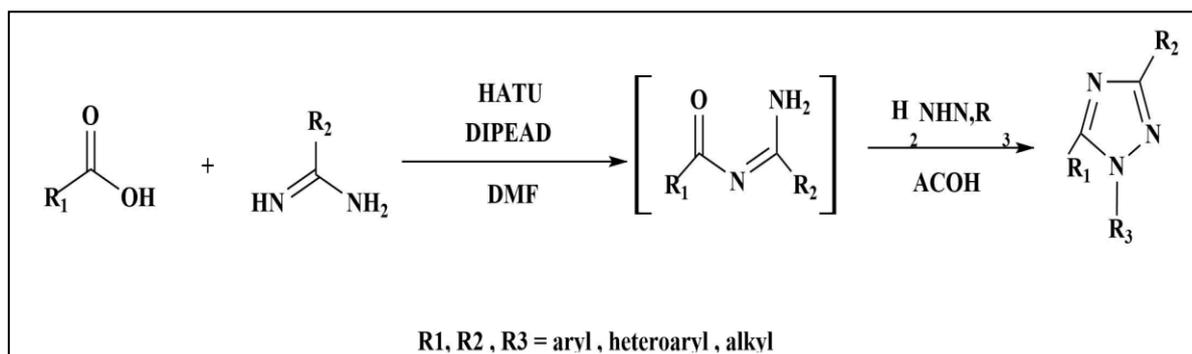


Schéma I-2 : Synthèse de 1, 2,4-triazoles à partir à la réaction d'acide carboxylique des amidines primaires et hydrazines monosubstituées.

C) Synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction de l'acétohydrazide avec le Diphénylphosphazoanilide

Le composé 3,5-di (4-pyridyl)-1, 2,4-triazoles est synthétisés par réaction de Diphénylphosphazoanilide avec N- acétyl -N'-(2-pyridoyl) hydrazine [6].

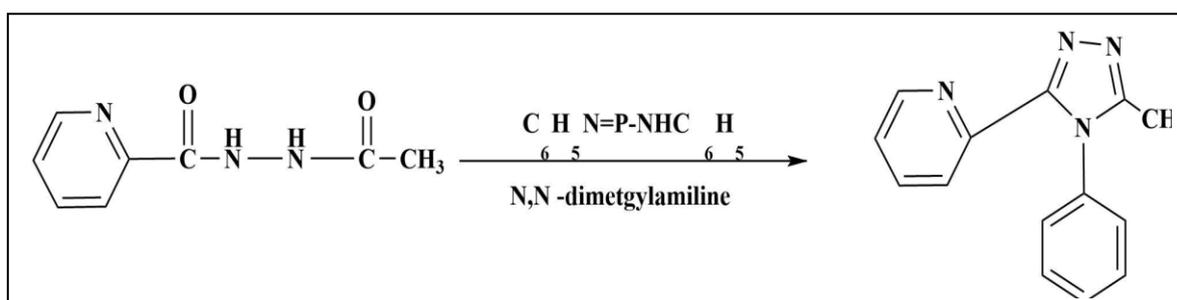


Schéma I-3 : Synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction de l'acétohydrazide avec le Diphénylphosphazoanilide.

D) Synthèse 1, 2,4-triazoles par réaction de condensation

(Z)-3-(3,4-diaryl-1, 2,4-triazole-5-yl) prop-2-énoïque (A-3) est obtenu par réaction de N³-substitués amidrazone (A-1) avec l'anhydride maléique (A-2). Ais l'isomère (E) (A-4) est obtenu par

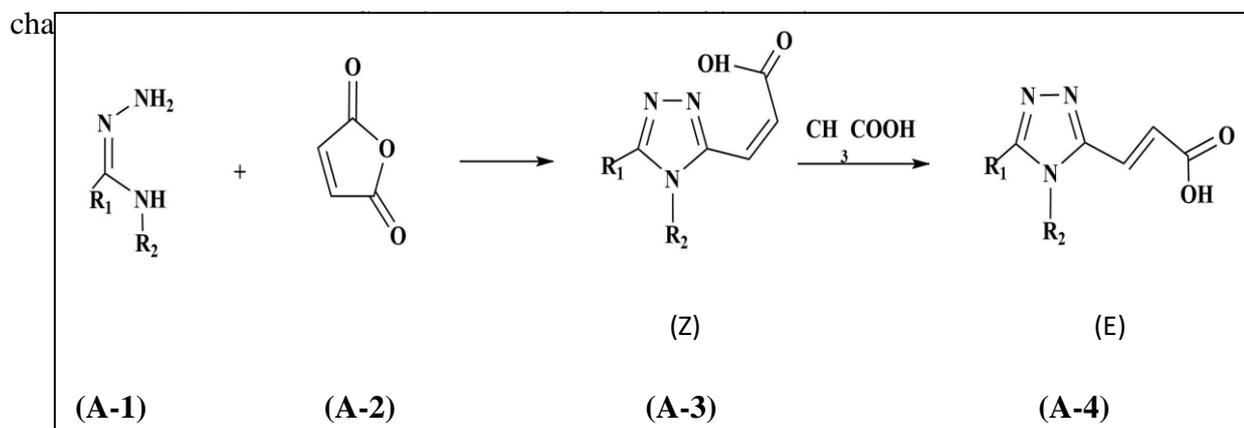


Schéma I-4 : Synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction de condensation.

E) Synthèse des 3-N, N-Dialkylamino-1, 2, 4-triazoles

3-N, N-dialkylamino-1, 2,4-triazoles ; peuvent être préparés à partir de S-méthyl iso-thiourées et d'acyle hydrazides dans les bons rendements. Les conditions de réaction sont relativement douces et tolèrent une large gamme de groupes fonctionnels [8].

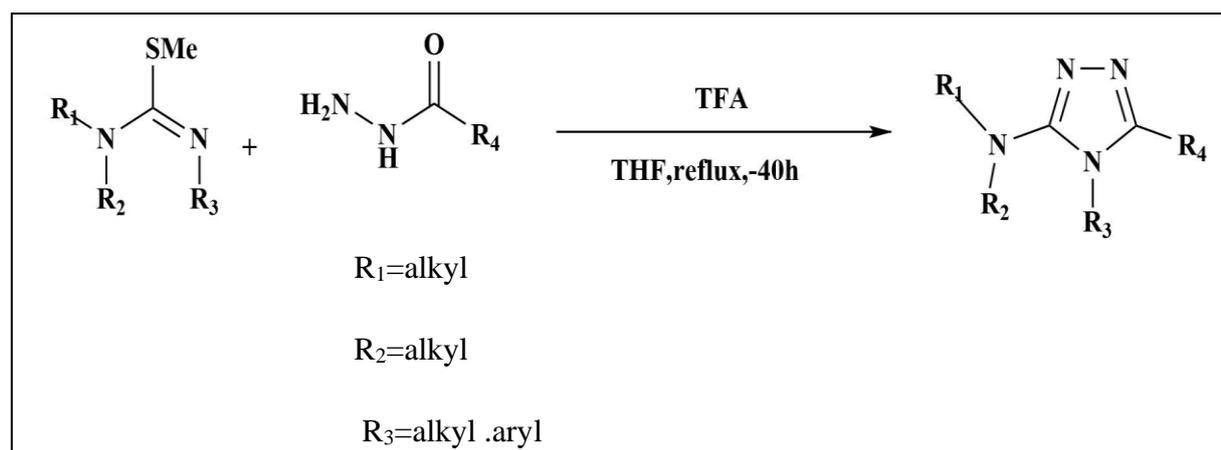


Schéma I-5 : Synthèse des 3-N, N-Dialkylamino-1, 2, 4-triazoles.

F) synthèse de 1, 2,4-triazoles par 3-mercaptan-1, 2,4-triazoles

Le procédé de synthèse des dérivés du 1, 2,4-triazole consiste à combiner des carbohydrazides (A-5) et SC2 (A-6) dans de l'hydroxyde d'éthanoïque de potassium pour produire du dithiocarbazate

(A-7), qui réagit ensuite avec l'hydrate d'hydrazine pour produire 4-Amin-5-aryle-4 H -1, 2, 4-triazole -3-thiol (A-8) [9].

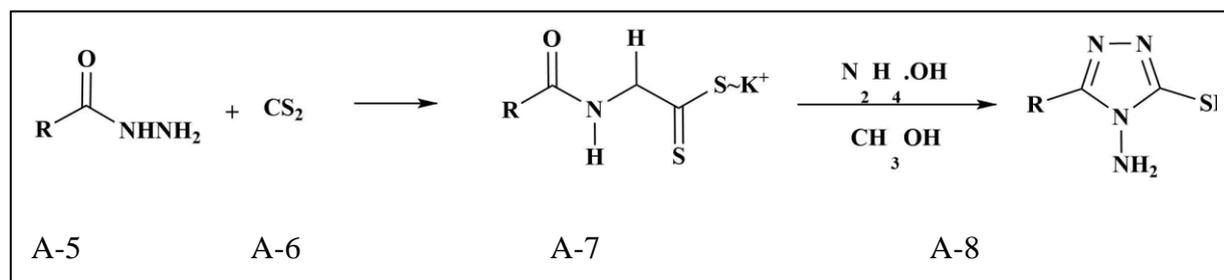


Schéma I-6 : synthèse de 1, 2,4-triazoles par 3-mercaptop-1, 2,4-triazoles.

G) Synthèse de dérivés 1, 2,4-triazole à l'aide de cuivre catalyseur

Les dérivés 1, 2,4-triazol (A-11) sont fabriqués en substituant l'amide (A-9) par le Benz nitrile (A-10) dans une réaction catalysée par le cuivre qui a lieu en présence de carbonate de césium, diméthylsulfoxyde, et une atmosphère d'air. [10].

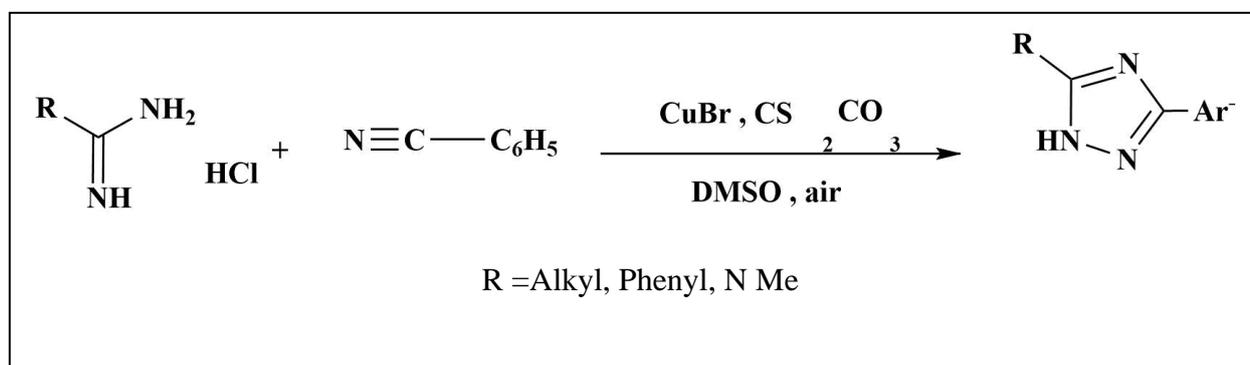


Schéma I-7 : Synthèse de dérivés 1, 2,4-triazole à l'aide de cuivre catalyseur.

H) synthèse des bis (1, 2,4-triazoles)

En présence de thionate d'alkyle, le bis (1, 2,4-triazoles) (A-10) est synthétisé à partir d'adipoldihydrazide (A-9) [11].

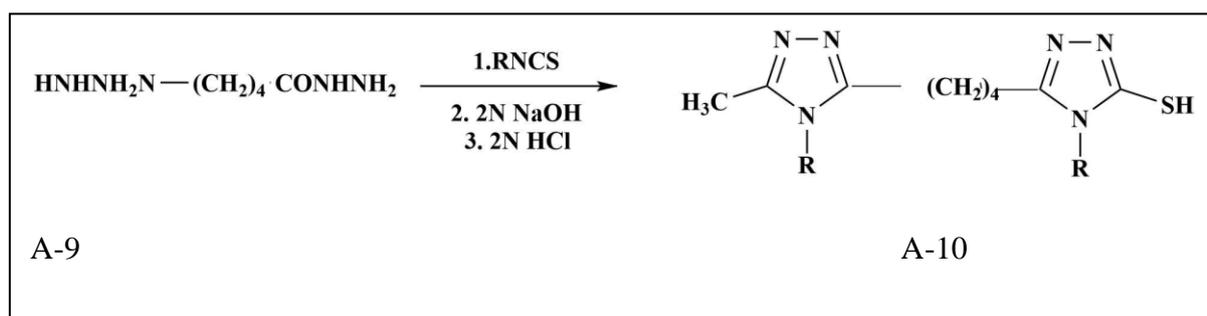


Schéma I-8 : Synthèse des bis (1, 2,4-triazoles).

I.5 Tautomérie des triazoles

A) Tautomérie Thion-thiol du 1, 2,4-triazole-3-Thion et ses dérivés disubstitués

La figure 3 montre la molécule mère du 1, 2,4-triazole-II existe deux formes tautomères de 3-Thion la substance Thion La première a une double liaison $\text{C}_1=\text{S}$, tandis que la seconde a une double liaison thiol $\text{C}_1=\text{N}_2$ est la double liaison endocyclique de cette dernière. L'exactitude d'un calcul est finalement déterminée par l'ensemble de base et la méthode utilisée. Élargir les ensembles de bases pour trouver le meilleur niveau à utiliser et voir comment ajouter à la fois la polarisation et les fonctions diffuses affectent le résultat [12].

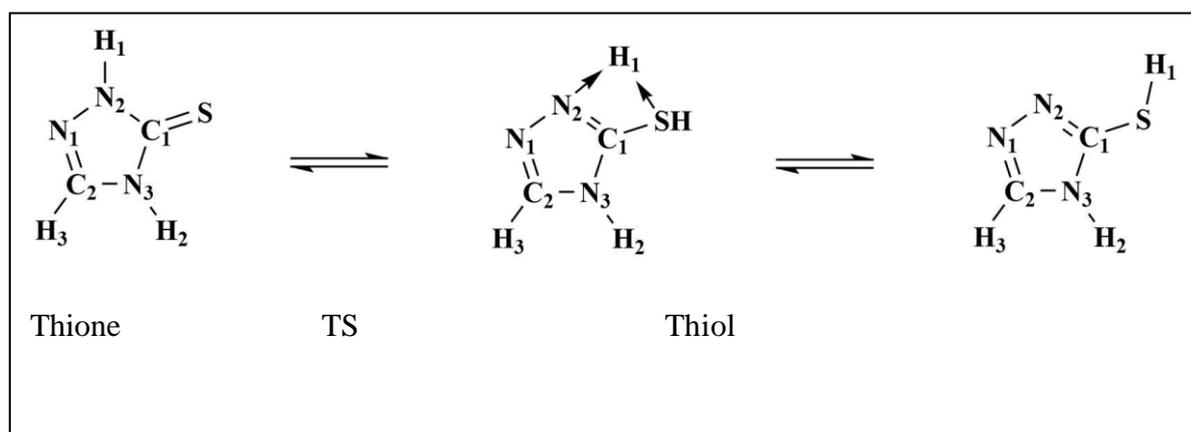


Figure I-3:Tautomérisation du 1, 2,4-triazoles-3thione en 1, 2,4-triazoles-3thiol et structure

De Transition correspondante.

B) Tautomérie des 1, 2,4-triazoles substitués en C5

La molécule de triazole peut présenter une tautomérie : l'H (N) peut être lié soit au N₁, soit au N₂, ou atome (N), l'objet de cette étude investigation théorique du substituant sur la tautomérie du 1, 2,4-triazole substitué en C5 [13].

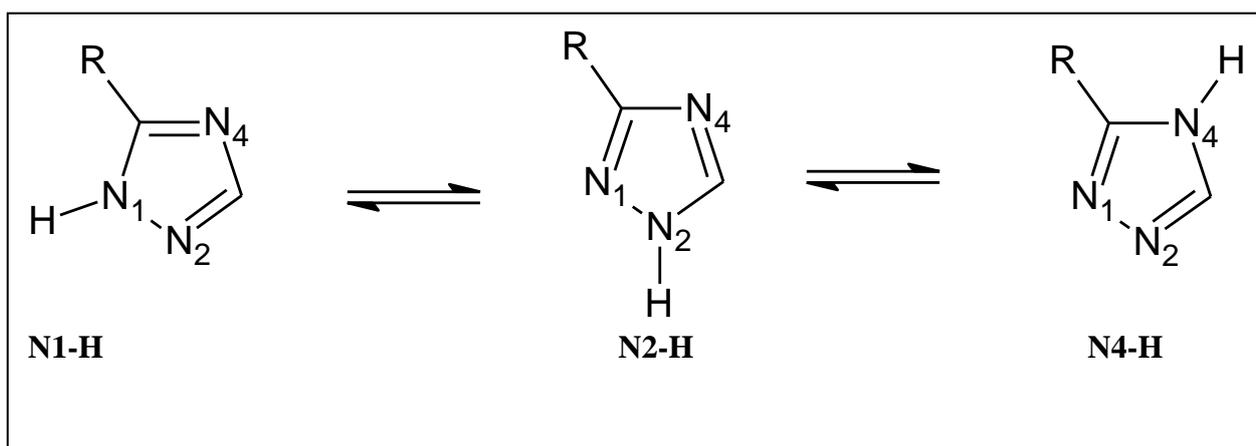


Schéma I-9: Tautomérie des 1, 2,4-triazoles substitués en C₅.

C) Tautomérie du 1, 2,3-triazole, du 3(5)-méthylpyrazole et leurs cations

Le triazole et le tautomère de benzoyl ont fait l'objet de nombreuses études dans le cas du 1,2,3-triazole pour les formes neutres et protonées, les géométries sont améliorées à des teneurs de 6-31G : 1, 2, 3, 4, 5 et 6 composés 1, 3, 5, 6 et 7 retiennent C après optimisation, le groupe méthyle est complètement libre de tourner autour de la liaison C₃-C₈. Dans le 3-méthylpyrazole 5, H₁ est dirigé vers N₂, tandis que dans le 5-méthylpyrazole 6 et le cation pyrazolium 7, il est dirigé vers H₇. [14].

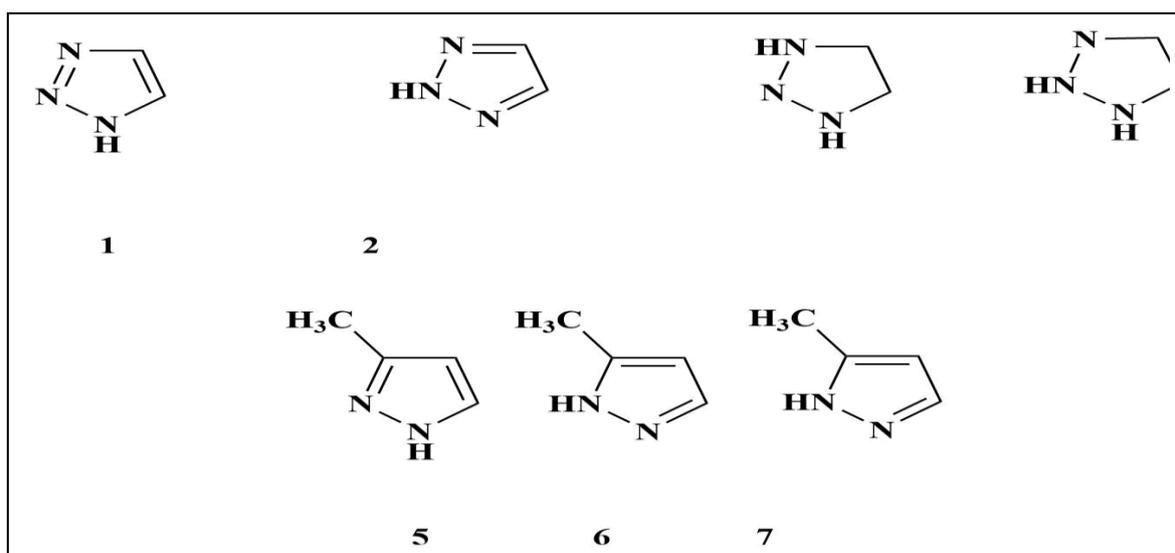


Figure I-4: Tautomérie du 1,2,3-triazole, du 3(5)-méthylpyrazole et leurs cations.

D) La tautomérie et l'analyse des orbitales des liaisons naturelles du 1,2,4-triazole 4-substitué et de ses dérivés : solvatation et effets des substituants

Le schéma (I-10) décrit les structures et les nombres des formes tautomères de 1,2,4-triazole 4-substituées. Les énergies obtenues et les énergies libres de Gibbs pour les deux scénarios les plus probables [15].

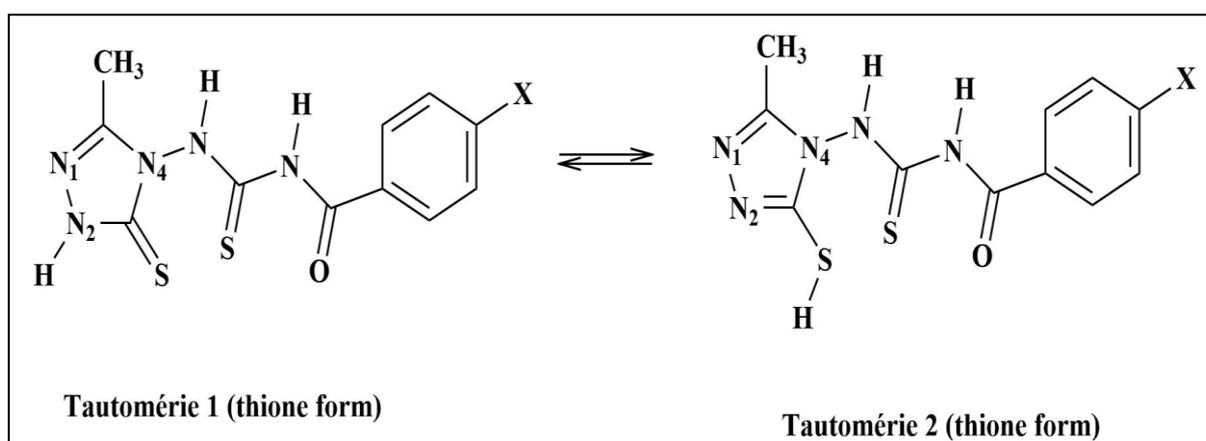


Schéma I-10: La structure des deux formes tautomères possibles et numérotation du cycle 1,2,4-triazole.

E) La tautomérie du 1, 2,3-triazole

La tautomérie du NH dans le 1, 2,3-triazole entre les formes 1H et 2H a été démontrée à l'aide de calculs théoriques, de structures cristallines et d'études de basicité (Schéma I-11) [16].

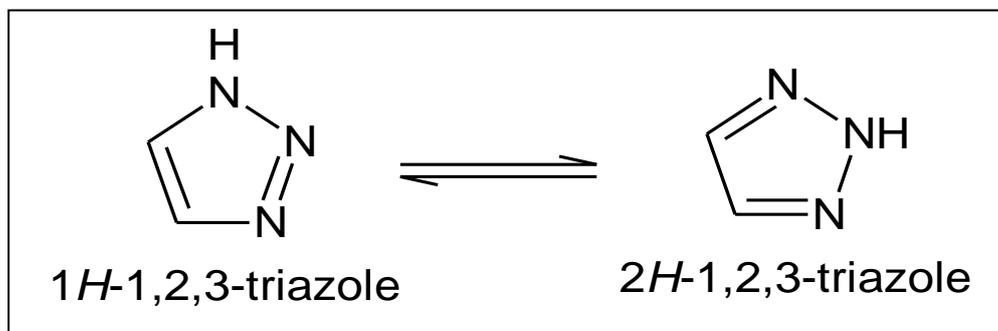


Schéma I-11: Tautomérie du 1, 2,3-triazole.

I.6 Réactivité des triazoles

I.6.1 La réactivité d'un 1-carboxyméthyl-3-diazonio-5-nitrimino-1, 2,4 triazole

Étant donné que de nombreuses nouvelles substances actives telles que NTO 5 et ANTA 6 (fig I-5) sont basées sur le triazole hétérocyclique cycles, nous avons essayé d'associer des groupements carboxyles à des 1, 2,4 triazoles liés à d'autres fonctions énergétiques telles que des groupements azoture, nitro ou nitramine [17].

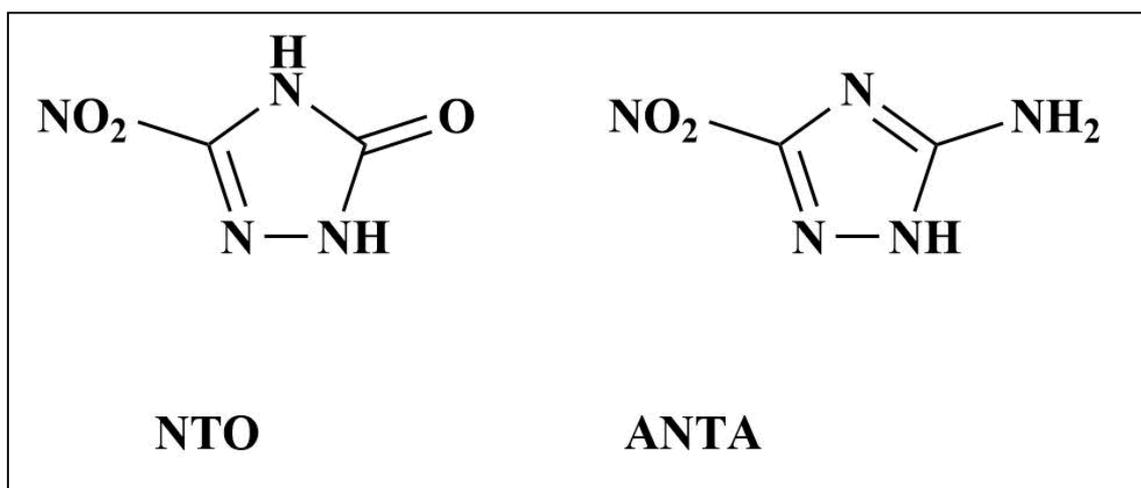


Figure I-5 : Explosifs secondaires insensibles populaires basés sur la fraction 1, 2,4 triazole NTO (5 nitro 1, 2,4 triazol 3 one) et ANTA (3 amino 5 nitro 1, 2,4 triazole).

I.6.2 Le Système cyclique souhaité, où 3-phényl-5,6-dihydro-4H-Pyrrol [1, 2, c] [2,3]triazole

Le placement de carbones cycliques aromatiques supplémentaires avec de l'azote réduit la nucléophilie de ces composés en abaissant la réactivité du groupe benzyle, évitant l'utilisation de dérivés de triazole. Sush car (**fig-6**) pourrait être un analogue utile pour les alcaloïdes de déhydropyrrolizidine car le cycle 1, 2,3-triazole est moins nucléophile que le cycle du pyrrole .De plus, nous Nous pourrions être en mesure de manière sélective manipuler des groupes à la de la molécule primaire et secondaire électrophile des sites, résultant en une différenciation réponse [18].

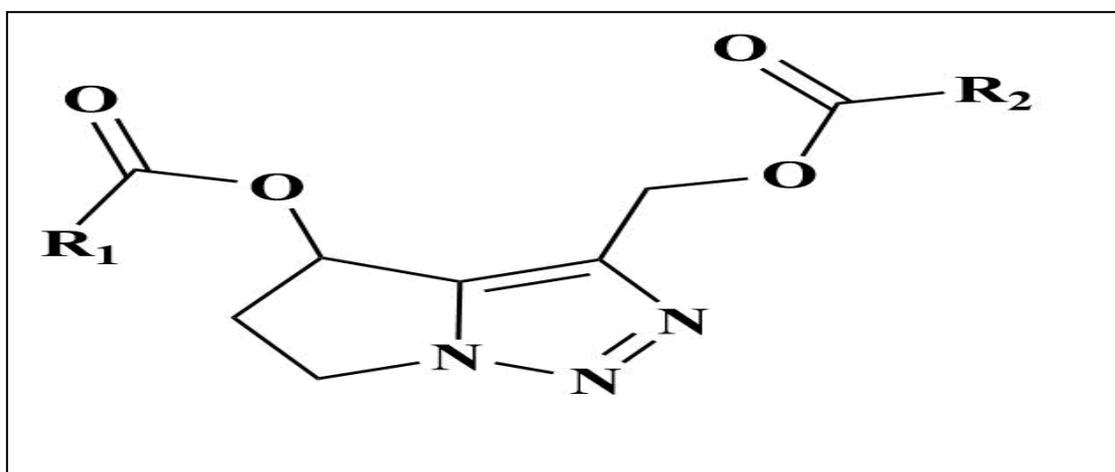


Figure I-6 : Le système cyclique souhaité, où 3-phényl-5,6-dihydro-4H-pyrrolo [1, 2, c][2,3]triazole.

I.6.3 Réactivité des C-Amino-1, 2,4-triazoles

Les molécules de c-amino-1,2,4-triazole contiennent de nombreux centres nucléophiles, qui sont un groupe NH₂ et l'un des atomes d'azote cycliques, l'alkylation des C-amino-1,2,4-triazoles est utilisée par les halogénures d'alkyle N-aminotriazole alkyle , donnant La réaction alkyle les atomes d'azote du cycle triazole tandis que le groupe nucléaire inférieur NH₂ n'est pas alkyle, même dans le cas du 1,2-triazole, et 3a, qui sont remplacés au niveau des atomes N-1 ou N-2 (Schéma I-12). Ainsi, les produits 4 et 5, au carré dans le N-4 du cycle triazole, ont été obtenus par alkylation de la 1-substitution de 5-amino-(1) et 3-amino-1, 2,4-triazole (2) application de ces composés comme réactifs est largement basée sur leur grande réactivité envers les électrophiles [19].

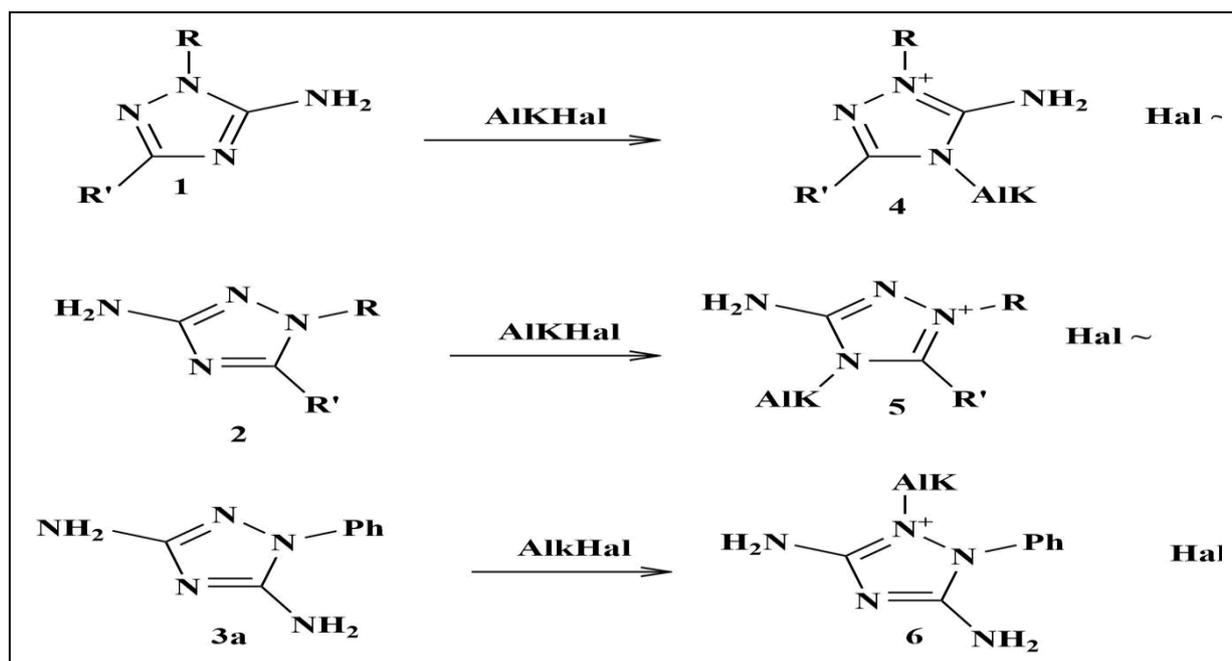


Schéma I-12 : La conversion quaternaire du 3,5-diamino-1-phényl-1, 2,4-triazole (3a) dans le méthanol, comme indiqué, a donné 16 produits N-2 alkylants.

I.6.4 Réactions de substitution acyle entre 1-hydroxy-7-azabenzotriazole (HOAt)/1-hydroxybenzotriazole (HOBt)

Il a été démontré que les amines et les guanidines sont très réactives avec les réactifs à base de NHS, ce travail compare l'utilisation des réactifs HOAt-ester et HOBt-ester avec un réactif NHS ester similaire. Les structures des réactifs à base de HOAt/HOB et du NHS correspondant -ester réactif utilisé dans ce travail sont présentés dans le schéma 13 [20].

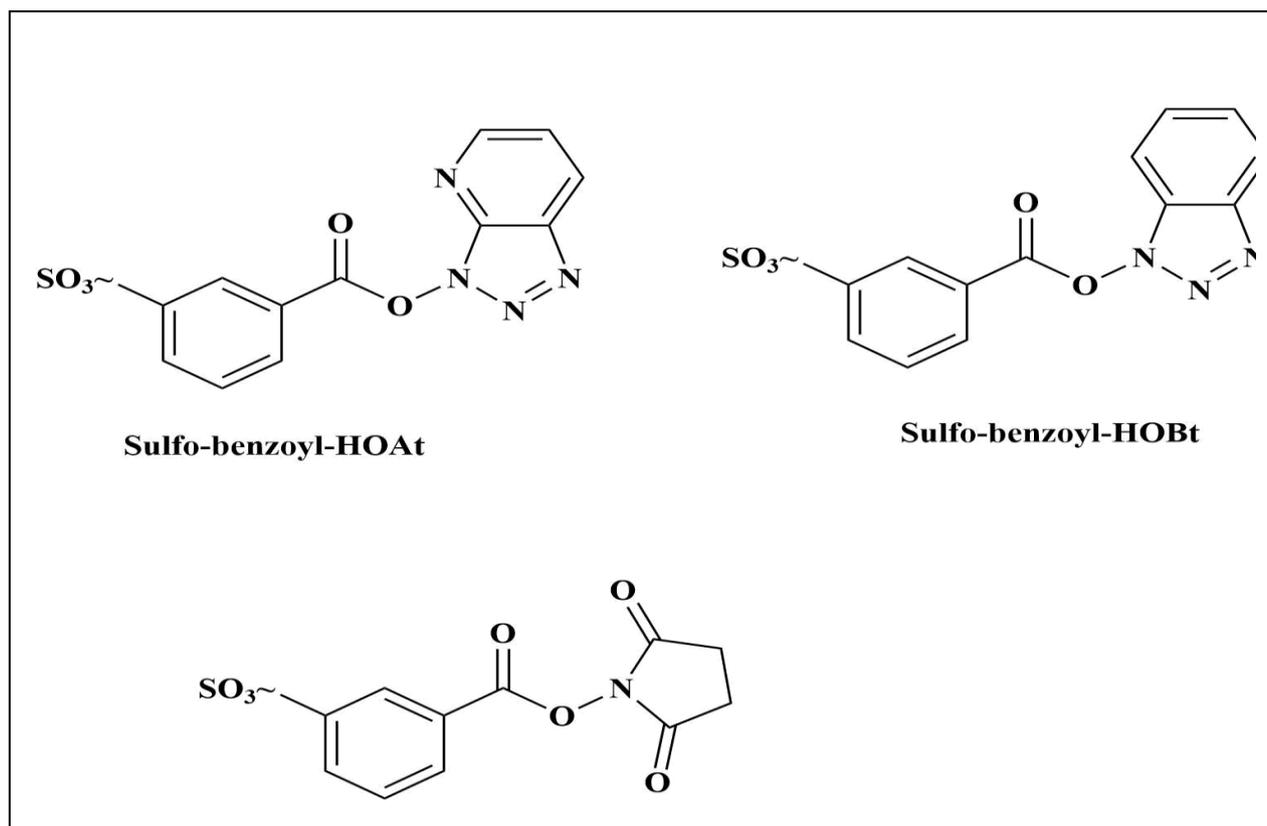


Schéma I-13 : Structures des réactifs HOAt-ester et HOBt-ester.

I.7 Étude théoriques sur les triazole

I.7.1 La substitution de N-méthyle-halogéné-triazoles-1, 2,4 par les réactifs nucléophiles

Les études quantitatives de N-méthyle-halogénure-azote-1,2,4 impliquent principalement des noyaux substituant à l'échelle du carbone atomique unique. La présence de ce substituant, souvent un groupe nitro (1), rend difficile la comparaison de l'activité du triazole avec celle d'autres N-méthyle-halogène triazoles non substitués. 1-méthyl-halotriazoles-1, 2,4 liés à la substitution du 1-méthyle-5-bromo-1,2-triazole-1, 2,4 par la pipéridine (2). Ils contiennent 1 à 6 N-méthyl-halogène triazoles (3) [21]

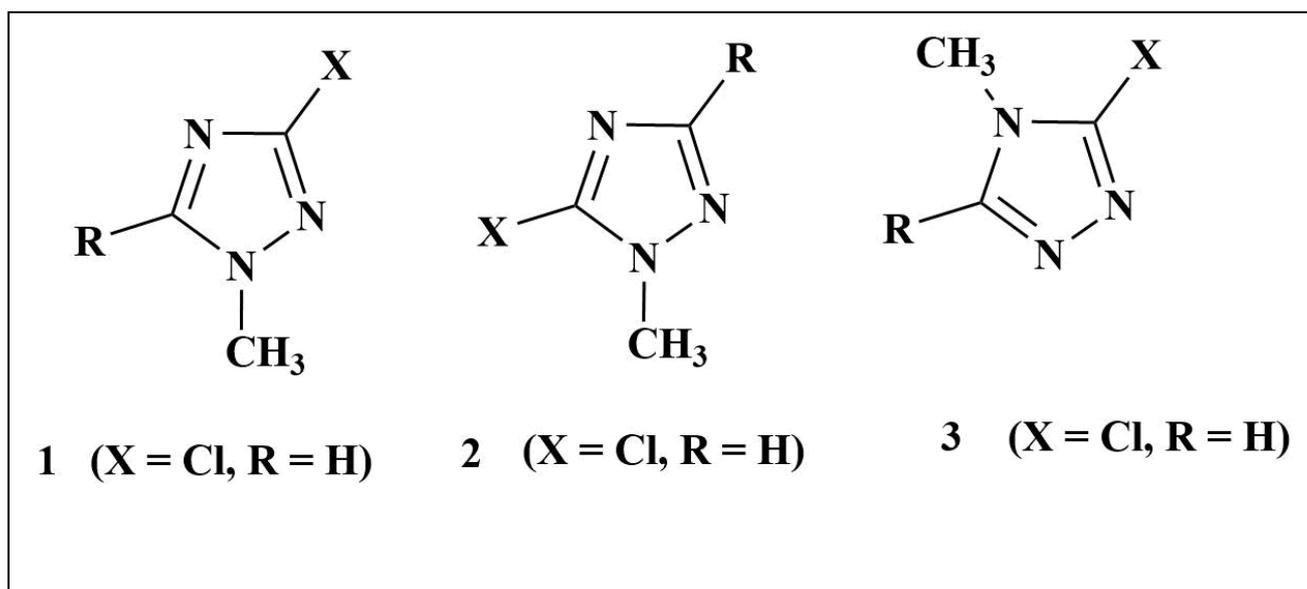


Figure I-7 : Étude quantitative de N-méthyle-halogénure-azote-1,2.

Référence bibliographique

- [1] Lee. C.H. Cho. H. I. Lee. K.J. (2001), Bull. Korean Chem. Soc, 22, 1153.
- [2] KheddamLabair. N. (2012). Nouveaux mesogenesheterocycliques :synthese et etude de leurs proprietescristallliques.
- [3] B.N.Goswami, J.C. Katakya, M.M. Datta , (1984)Ind.J. Chem, 23B, 796-797.
- [4] P. Vainilavicius et al, Monatsh, (2001) Chem., 132, 825-831 .
- [5] GM Castanedo, PS Seng, N. Blaquiere, S. Trapp, ST Staben,(2011), J. Org. Chem. , 76 , 1177-1179.
- [6] C. Liu. X. Li. S. Wang. J. Tang. Z. Chen,(2009), J ChemCrystallogr 39:881–884.
- [7] B. Modzelewska-Banachiewicz, et al, Monatsh, (2009), Chem., 140, 439–444 .
- [8] Batchelor DV ET Beal, (2008). A convenient synthesis of highly substituted N- Dialkylamino-1, 2, 4- triazoles.No,pp 2421-2424.
- [9] Namratha B., Santosh L. (2014).1, 2, 4-triazoles: synthetic strategies and pharmacological profiles. Int J Pharm PharmSci, Vol 6, Issue 8, 73-80.
- [10] Ueda S. Nagasawa H. (2009).Facile Synthesis of 1, 2, 4-Triazoles via a Copper-Catalyzed Tandem Addition-Oxidative Cyclization.9 J. AM. Chem. Soc.15080–1508.
- [11] M. Purohit. Y. C. Mayur. (2010).Synthesis, in vitro cytotoxicity, and anti-microbial studies of 1, 4-bis (4-substituted-5-mercapto-1, 2,4-triazol-3-yl)butanes.Med Chem Res.174–184.
- [12] M. D. Davari : H. Bahrami : Z. Z. Haghghi : M. Zahedi.(2009).Quantum chemical investigation of intramolecularthione-thioltautomerism of 1, 2, 4- triazole-3- thione and its disubstituted derivatives.J Mol Model.
- [13] Wojciech P. Jan CZ. Aleksander P. (2004).DFT studies on tautomerism of C5-substituted 1, 2, 4-triazoles.Journal of Molecular Structure.107–115.

- [14] Javier C. Marta S. José L. (1988). The Tautomerism of 1, 2, 3-Triazole, 3(5)-Methylpyrazole and Their Cations. Vol. 10, No. 3, 426-433.
- [15] Shiroudi A. Safaei Z. Kazeminejad Z. Repo E. Pourshamsian Kh. (2021) 56-1590. DFT study on tautomerism and natural bond orbital analysis of 4-substituted 1, 2, 4-triazole and its derivatives: solvation and substituent effects. Journal of Molecular Modeling.
- [16] Chihiro M. Shigeru Y. Chusaku I. Hiroshi S. Atsuhiko O. (2007). Dimeric Assemblies from 1, 2, 3-Triazole-Appended Zn (II) Porphyrins with Control of NH-Tautomerism in 1, 2, 3-Triazole. Vol. 10, No. 4, 549-552.
- [17] Thomas M. Andreas N. Jorg S. (2012). Synthesis and reactivity of an unexpected highly sensitive 1-carboxymethyl-3-diazonio-5-nitrimino-1, 2, 4-triazole. New J. Chem. 1463-1468.
- [18] William H. Stephen B. Jayne A. (1990). The synthesis of triazole analogues of antitumor dehydropyrrolizidine alkaloids. 156-159.
- [19] Victor M. Anna G. Alexander V. Svetlana V. (2014). Reactivity of C-Amino-1, 2, 4-triazoles toward Electrophiles: A Combined Computational and Experimental Study of Alkylation by Halogen Alkanes. J. Org. Chem. 80, 375-385.
- [20] Jiexun Bu, Zhou Peng, Feifei Zhao, Scott A. (2017). Enhanced Reactivity in Nucleophilic Acyl Substitution Ion/Ion Reactions Using Triazole-Ester Reagents. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1254-1261.
- [21] Maury G. Fkih Tétouani S. Arriau J. Sauvaitre H. (1977). Etude expérimentale et théorique de la substitution de N-méthyl-halogéno-triazoles -1, 2, 4 par les réactifs nucléophiles. J Heterocyclic Chem., 14, 1311-1315.

Chapitre II

Méthode de mécanique

Quantiques

Introduction

L'état d'un système à N noyaux et n électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde Ψ satisfaisant l'équation de Schrödinger [1].

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Ψ : sont les fonctions propres de H

E : sont les valeurs propres de H

L'hamiltonien H total d'une molécule comportant N noyaux et n électrons, 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).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_k^N \Delta_k + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k>L}^N \frac{Z_k Z_L e^2}{r_{kL}} - \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_k e^2}{R_{kj}} \quad (2)$$

Born et Oppenheimer [2] ont proposé l'approximation des noyaux fixes qui consiste à séparer l'hamiltonien électronique de l'hamiltonien nucléaire. Dans le cadre de cette approximation (et en se plaçant dans le cadre non relativiste), l'hamiltonien H peut se réduire à la forme suivante :

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k e^2}{R_{ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3)$$

La résolution exacte de l'équation (1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoducs. Pour les systèmes poly-électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont multiples. On peut citer entre autres :

- Structures et énergies moléculaires
- Energies et structures des états de transition
- Fréquences de vibration, spectres IR et Raman
- Propriétés thermochimiques
- Energies de liaison
- Chemins réactionnels

- Orbitales moléculaires
- Charges atomiques
- Moments multipolaires
- Déplacements chimiques RMN et susceptibilités magnétiques
- Affinités électroniques et potentiels d'ionisation
- Polarisabilités et hyper polarisabilités
- Potentiels électrostatiques et densités électroniques
- etc.

II.1 Méthode Hartree-fock-Roothaan

II.1.1 Approximation du champ moyen de Hartree

L'approximation du champ moyen, proposée par Hartree [3] en 1927, consiste à remplacer l'interaction d'un électron avec les autres électrons par l'interaction de celui-ci avec un champ moyen créé par la totalité des autres électrons ; ce qui permet de remplacer le potentiel bioélectronique $\sum_i e^2 / r_{ij}$ qui exprime la répulsion instantanée entre l'électron i et les autres électrons $j \neq i$ par un potentiel monoélectronique moyen de l'électron i de la forme $U(i)$. Par conséquent et en se basant sur le théorème des électrons indépendants, nous pouvons écrire la fonction d'onde totale comme le produit de fonctions d'onde mono-électroniques:

$$\Psi = \Psi_1(1) \cdot \Psi_2(2) \cdot \Psi_3(3) \dots \Psi_n(n) \quad (4)$$

II.1.2 Méthode Hartree-Fock

La fonction d'onde poly électronique de Hartree (Eq. 4) ne vérifie ni le principe d'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli. Pour tenir-compte de ces deux principes, Fock [4] a proposé d'écrire la fonction d'onde totale Ψ sous forme d'un déterminant, appelée déterminant de Slater [5], dont la forme abrégée pour un système à couches fermées est:

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{(n!)^{1/2}} |\Phi_1(1)\overline{\Phi}_1(2)\dots\Phi_m(2m-1)\overline{\Phi}_m(2m)| \quad (5)$$

$$\Phi_1(1) \equiv \Phi_1(1)\alpha(1) \quad (6)$$

$$\overline{\Phi}_1(2) \equiv \Phi_1(2)\beta(2) \quad (7)$$

Φ Est une orbitale moléculaire mono électronique. α Et β et sont les fonctions de spin.

II.1.3 Méthode de Hartree-Fock-Roothaan

Les expressions analytiques des orbitales moléculaires Φ_i n'ont pas été définies dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock. C'est Roothaan [6] qui a utilisé la technique OMCLOA pour construire les OM. Cette méthode consiste à exprimer l'orbitale moléculaire Φ_i par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques φ_i :

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{i\mu} \phi_{\mu} \quad (8)$$

$C_{i\mu}$ Sont les coefficients à faire varier. N étant le nombre d'OA combinées.

Les meilleurs coefficients sont ceux qui minimisent l'énergie. En procédant par la méthode des variations et après certaines manipulations algébriques, on aboutit aux équations de Roothaan définies par le système séculaire suivant [6] :

$$\sum_{r=1}^N C_{kr} (F_{rs} - \epsilon_k S_{rs}) = 0 \quad S = 1, 2, \dots, N \quad (9)$$

Avec :

$$\begin{cases} F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n P_{pq} \{2\langle rs|pq\rangle - \langle rq|ps\rangle\} \\ S_{rs} = \langle \phi_r | \phi_s \rangle \\ h_{rs}^c = \int \phi_r^*(i) h^c \phi_s(i) d\tau_i \end{cases} \quad (10)$$

Où r, s, p et q symbolisent les OA. P_{pq} L'élément de la matrice densité. Les termes $\langle rs|pq\rangle$ représentent les représentations bioélectroniques coulombiennes et d'échange respectivement. S_{rs} est une intégrale de recouvrement. Ainsi, il est possible d'écrire l'expression de l'énergie électronique en fonction de h, J, et K :

$$(11) E = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_{ij}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

II.2 Méthodes Post-SCF

La méthode Hartree-Fock-Roothaan présente l'inconvénient majeur de ne pas tenir compte de la **corrélacion électronique** qui existe entre le mouvement des électrons. Ceci rend cette méthode

Relativement restreinte dans le calcul quantitatif des propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie d'activation, l'énergie de Gibbs de réactions, énergies de dissociation,...

Ces propriétés peuvent être calculées d'une manière efficace par les méthodes Post SCF en tenant compte de la corrélation électronique. Les deux familles importantes de méthodes qui ont été développées sont celles d'interaction de configurations (CI) et la théorie des perturbations Muller-Plesset d'ordre n (MPn) et les méthodes DFT.

II.2.1 Méthode d'interaction de Configuration (CI)

La méthode CI [7,8], utilise une combinaison linéaire de déterminants de Slater pour décrire l'état fondamental. Cette combinaison représente les différentes excitations d'un ou plusieurs électrons des orbitales moléculaires occupées vers les orbitales moléculaires vides

Où les déterminants Φ_k , $K = 1,2,3 \dots$ décrivent respectivement l'état fondamental et les états mono, bis et tri excités, ..., etc. A est le nombre de configurations prises en considération. Pour obtenir un résultat satisfaisant, il est nécessaire d'avoir une combinaison très étendue des déterminants. Une valeur exacte de l'énergie demandera, à priori, une infinité de déterminants.

L'état correspondant à $k = 0$ ou état fondamental dans les méthodes CI, représente en fait le niveau HF. L'énergie du système et les coefficients sont obtenus par la méthode variationnelle.

$$\sum_k^A C_k (H_{kl} - e S_{kl}) = 0 \quad (12)$$

II.2.2 Méthode de Möller-Plesset (MP2)

Cette approche, proposée par Möller-Plesset [9], tient compte de la corrélation électronique en utilisant la théorie des perturbations. L'hamiltonien poly électronique s'écrit :

$$H = H^0 + \lambda V \quad (13)$$

H^0 , représente l'hamiltonien d'ordre zéro, pris comme une somme d'opérateurs mono électroniques de Fock :

$$H^0 = \sum_i F(i) = \sum_i \left\{ h^c(i) + \sum_j [j_i(i) - K_j(i)] \right\} \quad (14)$$

λV est la perturbation (λ est un paramètre qui varie entre 0 et 1) définie par :

$$\lambda V = \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_j [J_j(i) - K_j(i)] \quad (15)$$

La fonction d'onde et l'énergie du n^{ème} état du système ont la forme :

$$E = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \quad (16)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 + \dots \quad (17)$$

ou E_0^1, E_0^2 Et E_0^3 sont respectivement les corrections énergétiques au premier, second et troisième ordre. La correction énergétique d'ordre n s'obtient en appliquant la méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger. Celle d'ordre 1 et qui correspond à l'énergie Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{HF} = E_0^0 + E_0^1 \quad (18)$$

L'énergie de corrélation est donnée par la somme des corrections énergétiques d'ordre supérieur à un. Celle du deuxième ordre est définie par [10] :

$$E_n^2 = \frac{1}{4} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \frac{\langle rs|tu \rangle^2}{e_r + e_s + e_t + e_u}$$

$$E_{MP2} = E_n^{HF} + E_n^2 \quad (19)$$

$$\Rightarrow E_{MP2} = \sum_k e_k - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{1}{4} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \frac{\langle rs|tu \rangle^2}{e_r + e_s + e_t + e_u}$$

$$\langle rs|tu \rangle = \iint \phi_r(1) \phi_s(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_t(2) \phi_t(2) d\tau_1 d\tau_2$$

où :

$$- \iint \phi_r(1) \phi_s(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_u(1) \phi_t(2) d\tau_1 d\tau_2$$

De la même manière, on obtient les autres ordres de perturbation.

La fonction d'onde électronique de n électrons dépend de $3n$ coordonnées d'espace et de n coordonnées de spin. L'opérateur hamiltonien est constitué de termes mono et bioélectroniques, par conséquent, l'énergie moléculaire est développée en termes d'intégrales introduisant 6 coordonnées d'espace. En d'autres termes, la fonction d'onde électronique devient de plus en plus complexe avec l'augmentation du nombre d'électrons, ceci a inspiré la recherche de fonctions qui mettent en jeu moins de variables que la fonction d'onde.

Dans les méthodes décrites précédemment (HF, CI et MP2), un système à n électrons est décrit par une fonction d'onde qui dépend de $4n$ variables ($3n$ variables d'espace et n variables de spin). De plus, ces méthodes sont très coûteuses en temps de

Calcul et en mémoire CPU, en particulier pour des systèmes de grandes tailles. L'idée fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de réduire le nombre de variables en remplaçant la fonction d'onde par une fonctionnelle qui est 'la densité électronique' $\rho(x,y,z)$ qui ne dépend de 3 variables seulement.

II.3 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

II.3.1 Fondement de la théorie DFT

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas (1927), Fermi (1927, 1928) et Dirac (1930) sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de relier la densité électronique à l'énergie [11]. Cependant, la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [12] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

▪ 1^{er} théorème de Hohenberg et Kohn

Enoncé : « L'énergie moléculaire, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(x, y, z)$ ». [12].

Rappelons l'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système poly électronique :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^n v(r_i) \quad (21)$$

avec

$$v(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (22)$$

$v(r_i)$: Potentiel externe de l'électron i :

Ce potentiel correspond à l'attraction de l'e- (i) avec tous les noyaux qui sont externes par rapport au système d'électrons.

$\rho_o(r)$: exprime la densité électronique au point r (nombre d'électrons). En intégrant cette densité ponctuelle sur toute l'espace, on obtient le nombre total d'électrons :

$$\int \rho_o(r) dr = n \quad (23)$$

L'énergie totale peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles :

$$E_o[\rho_o] = V_{ne}[\rho_o] + T[\rho_o] + V_{ee}[\rho_o] \quad (24)$$

avec

$$V_{ne}[\rho_o] = \int \rho_o(r)v(r)dr \quad (25)$$

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut s'écrire :

$$E_o[\rho] = \int \rho_o(r)v(r)dr + F[\rho_o] \quad (26)$$

$$F[\rho_o] = T[\rho_o] + V_{ee}[\rho_o] \quad (27)$$

La fonctionnelle $F[\rho_o]$ est inconnu

▪ 2^{ème} théorème de Hohenberg et Kohm

Enoncé : « Pour une densité d'essai $\tilde{\rho}(r)$, telle que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(r)dr = n$, l'inégalité suivante est vérifiée » : Ce théorème est l'équivalent du principe vibrationnel.

$$E_o \leq E[\tilde{\rho}] \quad (28)$$

II.3.2 Méthode de Kohm et Sham

Le théorème de Hohenberg et Kohm ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie E_0 à partir de D_0 , ni comment déterminer D_0 sans déterminer, au préalable, la fonction d'onde. C'est Kohm et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver E_0 à partir de D_0 [13]. Ils ont considéré un système fictif de référence, noté s , constitué par les n électrons non interagissant.

Le système de référence est choisi de telle façon à avoir :

$$\rho_s(r) = \rho_o(r) \quad (29)$$

Etant donné que les électrons n'interagissent pas entre eux dans le système de référence, l'hamiltonien de système de référence s'écrit

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n [-1/2\nabla_i^2 + v_s(r_i)] = \sum_{i=1}^n h_i^{ks} \quad (30)$$

$$h_i^{ks} = -1/2\nabla_i^2 + v_s(r_i) \quad (31)$$

Par conséquent, les équations de Kohm et Sham, pour l'électron i , peuvent s'écrire comme suit :

$$h_i^{ks} \theta_i^{ks} = \epsilon_i^{ks} \theta_i^{ks} \quad (32)$$

θ_i^{ks} : Orbitale de Kohm et Sham de l'électron i .

▪ Terme d'échange-corrélation

Soit ΔT la différence de l'énergie cinétique entre le système réel (électrons interagissant) et le système fictif (électrons non-interagissant)

$$\Delta T = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (33)$$

$$\text{Et } \Delta v_{ee} = v_{ee}[\rho] - 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (34)$$

Δv_{ee} Est la différence entre la vraie répulsion électron-électron et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charge ponctuelle. L'énergie s'écrit alors :

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s(\rho) + 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta v_{ee}[\rho] \quad (35)$$

La fonctionnelle d'énergie d'échange- corrélation est définie comme suit :

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (36)$$

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (37)$$

Le problème majeur pour les calculs DFT, selon le schéma de KOhm et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie échange- corrélation E_{xc} .

Les orbitales de KS permettent de calculer la densité électronique ρ_0 à l'aide de la formule suivante :

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{ks}|^2 \quad (38)$$

Les orbitales de KS permettent également de calculer le terme cinétique du système de référence T_s . De cette manière, l'énergie E_0 peut s'écrire :

$$E_0 = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1 - 1/2 \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{ks}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{ks}(1) \rangle + 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (39)$$

L'équation aux valeurs propres correspondante est de la forme :

$$\left[-1/2\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{ks}(1) = \epsilon_i^{ks} \theta_i^{ks}(1) \quad (40)$$

Le potentiel d'échange-corrélation v_{xc} est défini comme la dérivée de l'énergie échange-corrélation E_{xc} par rapport à la densité électronique :

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (41)$$

Il existe plusieurs approximations de ce potentiel d'échange-corrélation.

II.3.3 Approximation de la densité locale LDA

Hohenberg et KOhm ont montré que si ρ varie extrêmement lentement avec la position, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho_s]$ peut s'écrire comme suit :

$$E_{xc}^{LDK}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr \quad (42)$$

ε_{xc} : étant l'énergie d'échange-corrélation par électron. Cette quantité est exprimée comme la somme des deux contributions :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (43)$$

Avec
$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (44)$$

$$E_x^{LDK} = \int \rho \varepsilon_x dr = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho(r)]^{1/3} dr \quad (45)$$

Le terme de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ est exprimé par la formule de Vos ko, Wilk, et Nusair (VWN) [14].

Cette formule assez compliquée est donnée dans la référence [15].

II.3.4 Fonctionnelles E_x et E_c

La fonctionnelle E_x peut s'écrire comme la somme de deux fonctionnelles d'échange E_x et de corrélation E_c :

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (46)$$

E_x est défini par la même formule utilisée pour l'énergie d'échange dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock en remplaçant les orbitales de Hartree Fock par les orbitales de KOhm et Sham.

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_i^{ks}(1) \theta_j^{ks}(2) | 1/r_{12} | \theta_j^{ks}(1) \theta_i^{ks}(2) \rangle \quad (47)$$

L'énergie de corrélation est calculée comme la différence entre E_{xc} et E_c .

$$E_c = E_{xc} - E_x \quad (48)$$

II.3.5 Méthode X_α

Dans cette méthode, développée par Slater en 1951 [16], E_{xc} est exprimée par la seule contribution de l'échange. Cette méthode néglige donc la contribution de la corrélation.

$$E_{xc} \approx E_x^{\alpha} = -\frac{9}{8}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \alpha \int [\rho(r)]^{4/3} dr \quad (49)$$

α Ets un paramètre ajustable, compris entre 2/3 et 1.

II.3.6 Approximation de la densité de spin locale LSDA

Pour les molécules à couches ouvertes et les géométries des molécules près de leur état de dissociation, l'approximation LSDA donne des résultats meilleurs que l'approximation LDA. Dans LDA, les électrons ayant des spins opposés ont les mêmes orbitales KS spatiales. En revanche, LSDA distingue entre les orbitales des électrons de spins opposés ($\theta_{i\alpha}^{\text{ks}}$ pour les e – de spin α et $\theta_{i\beta}^{\text{ks}}$ pour les e – de spin β). Par conséquent, on aura :

$$E_{\text{xc}} = E_{\text{xc}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (50)$$

C'est l'équivalent de la méthode UHF (Unrestricted Hartree-Fock) pour les chaînes ouvertes.

II.3.7 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Les approximations LDA et LSDA sont basées sur le modèle du gaz électronique uniforme dans lequel la densité électronique (varie très lentement avec la position. La correction de cette approximation, plus au moins grossière, nécessite l'inclusion des gradients des densités des spins ρ^α et ρ^β . L'énergie d'échange-corrélation, dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized –gradient approximation), s'écrit alors:

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad (51)$$

Où f est une fonction des densités de spin et de leurs gradients.

$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}$ est divisé en deux contributions : échange et corrélation.

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}} = E_{\text{x}}^{\text{GGA}} + E_{\text{c}}^{\text{GGA}} \quad (52)$$

Terme d'échange

En 1988, Becke a utilisé le terme d'échange pour apporter une correction de l'approximation LSDA [17]:

$$E_{\text{x}}^{\text{B88}} = E_{\text{x}}^{\text{LSDA}} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} \quad (53)$$

$$\text{Avec } \chi_\sigma = |\nabla\rho^\sigma|/(\rho^\sigma)^{4/3} \sinh^{-1} X = \ln[x + (x^2 + 1)^{1/2}] \quad (54)$$

$$\text{et } E_{\text{x}}^{\text{LSDA}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] dr \quad (55)$$

Terme de corrélation

La fonctionnelle de l'énergie de corrélation $E_c[\rho]$, corrigé à l'aide de l'approximation GGA, est exprimée à l'aide de la formule de Lee-Yang-Parre [18] :

$$E_c^{GGA} = E_c^{LYP} \quad (56)$$

Cette formule assez compliquée est donnée également dans Réf. [15].

Il est fort intéressant de noter que n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une méthode peut être combinée avec n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une autre méthode. Par exemple, la notation BLYP/6-31G.

Indique qu'il s'agit d'un calcul DFT avec la fonctionnelle d'échange de Becke 1988 et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parre, avec les orbitales de KOhm et Sham (KS) développées sur base gaussienne de type 6-31G.

II.3.8 Fonctionnelle hybride B3LYP

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parre) consiste à une hybridation (mélange) de plusieurs fonctionnelles de différentes méthodes comme le montre l'expression suivante :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{exact} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (57)$$

E_x^{exact} Est donnée par l'équation (47).

Les valeurs des 3 paramètres d'ajustement sont [19] :

$$a_0 = 0.20 ; a_x = 0.72 ; a_c = 0.81$$

II.3.9 Processus SCF de résolution des équations de Kohm et Sham

Etape 1 : La densité initiale est prise usuellement comme la superposition de densités électronique des atomes individuels pour une géométrie bien choisie. Cette densité initiale permet d'obtenir le terme d'échange-corrélation et résoudre les équations de KOhm et Sham (eq. 40). On note que les

Orbitales moléculaires de Kohn et Sham θ_i^{KS} sont généralement exprimées à l'aide d'orbitales atomiques χ_r :

$$\theta_i^{KS} = \sum_{r=1}^b C_{ri} \chi_r \quad (58)$$

En procédant par la méthode de variation, on obtient un système séculaire qui ressemble à celui de Rothen.

$$\sum_{s=1}^b C_{si} (h_{rs}^{KS} - \epsilon_i^{KS} S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (59)$$

Etape 2 : Les orbitales KS obtenues à l'étape 1 sont utilisées pour calculer la nouvelle densité donnée par la formule (38).

Les itérations (étapes 1 et 2) seront répétées jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'un champ auto-cohérent soit obtenu.

En conclusion, on peut dire que le succès des méthodes DFT est justifié par le fait que ces méthodes permettent souvent d'obtenir, à moindre coût, des résultats de précision similaires à ceux obtenus avec les calculs post-Hartree-Fock tels que CI ou MP2. D'autre part, les méthodes DFT ont commencé à être utilisées avec des méthodes de niveau inférieur pour les grands systèmes et les molécules biologiques. C'est le cas de la méthode ONIOM [20-25]. Par exemple, dans un calcul monotype (B3LYP/6-31G (d, p) : AM1:AMBER), trois méthodes AMBER, AM1 et B3LYP sont combinées lors du traitement de la molécule.

II .4 Bases d'orbitales atomiques

Les éléments de la matrice de Fock sont des fonctions de variables C_{Kr} . C'est pourquoi la solution des équations de Roothan (Eqs. (9 – 10)) implique une procédure itérative pour laquelle il faut définir les coefficients C_{Kr} de départ.

La première étape qui précède le déclenchement de ce processus consiste à calculer toutes les intégrales moléculaires mono et bioélectroniques sur une base d'orbitales atomiques (OA). Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant. Le premier type de bases sont les orbitales de type Slater STO [26] qui sont Les meilleures OA analytiques définies par:

$$\Psi_{nlm} = N_n r^{n^*-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (60)$$

Où N_n est le facteur de normalisation et ζ est l'exponentielle orbitale (exposant de Slater, déterminant la taille de l'orbitale.), $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques.

Les fonctions de types Slater (STOs) présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires ab initio. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO.

Les programmes ab initio de chimie quantique (Gaussian par exemple), utilisent les le second type de bases, fonctions gaussiennes (GTO) proposées par Boys [27].

$$g(a, \vec{r}) = C X^n Y^l Z^m \exp(-ar^2) \quad (61)$$

Dans cette équation, a est une constante déterminant la taille de la fonction. La somme $(n + l + m)$ définit le type de l'orbitale atomique.

$$n+l+m = 0 \text{ (OA de type s)}$$

$$n+l+m = 1 \text{ (OA de type p)}$$

$$n+l+m = 2 \text{ (OA de type d)}$$

Les fonctions gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs ab initio [28]. Cela peut être justifié par le fait que « Le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée au point C ». Cette propriété mathématique permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques.

En pratique les orbitales atomiques OA de Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs OA gaussiennes (GTO).

La plus simple est la base STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Dans la base minimale STO-3G, on utilise 3 gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type Slater.

Si cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances Par exemple la base 6-31G.

Désigne une base SV-DZ 6-31G avec des orbitales diffuses, et de polarisation sur les atomes lourds 6-31G est une base SV-TZ 6-311G avec des orbitales diffuses sur tous les atomes, et des

Orbitales de polarisation uniquement sur les atomes lourds. D'autres bases gaussiennes ont été proposées par Dunning et Huizinga [29,30]. Malgré les divers perfectionnements apportés à la base gaussienne, l'utilisation de ces bases présente plusieurs inconvénients [31]. Pour cette raison, la recherche d'une base plus fiable et plus pratique reste toujours un centre d'intérêt de première

Importance des chimistes théoriciens, et on assiste ces dernières années à un retour, même s'il est un peu timide, vers les orbitales de Slater de qualité supérieure à celle des GT Os [32]. On note également que plusieurs programmes moléculaires utilisant les STOs commencent à faire leur apparition. A titre d'exemple, nous citons les programmes ALCHEMY [31], STOP [33] et ADF (Amsterdam Fonctionnel Théorie) [34].

II.5 Traitement de la solvation

Dans tout ce qui a été décrit jusqu'à présent, l'énergie et la structure électronique d'un système moléculaire sont déterminées dans le vide puisqu'aucune interaction autre

Qu'interne au système n'a été prise en compte. Or dans la réalité, les molécules sont rarement isolées mais plutôt en interaction avec des molécules de solvant ou autres avec lesquelles elles ne réagissent pas forcément mais qui peuvent avoir une influence sur leur structure électronique et leur énergie. En particulier, la nature du solvant, cela a pu être observé expérimentalement à maintes reprises, peut avoir une grande influence sur l'énergie d'activation d'une réaction chimique, voire sur la nature du mécanisme réactionnel mis en jeu. En d'autres termes, la solvation peut modifier de façon considérable la topologie de la surface d'énergie potentielle. Pour tenir compte de la présence d'un solvant, deux stratégies peuvent être adoptées : soit des molécules de solvant sont explicitement incluses dans le système moléculaire à modéliser, soit le solvant est traité comme un continuum diélectrique [35,36]. Dans ce dernier cas, différents modèles ont été élaborés.

II.5.1 Généralités sur les modèles de solvation par un continuum diélectrique

Ces modèles modélisent tous la solvation de la même façon :

1. Une cavité est créée dans un continuum diélectrique.
2. Le système moléculaire à solvater est placé dans cette cavité.

De cette façon, l'enthalpie libre de solvation peut s'écrire comme la somme de trois termes :

$$\Delta G_{\text{solvation}} = \Delta G_{\text{cavité}} + \Delta G_{\text{dispersion/répulsion}} + \Delta G_{\text{électrostatique}} \quad (62)$$

Où $\Delta G_{\text{cavité}}$ est la variation d'enthalpie libre due à la formation de la cavité en 1.

$\Delta G_{\text{dispersion/répulsion}}$ est la variation d'enthalpie libre due à l'établissement d'interactions de dispersion et de répulsion entre le continuum et le système en 2. Enfin

$\Delta G_{\text{électrostatique}}$ Traduit le fait que la distribution de charges du système polarise le continuum, ce qui a tendance en retour à produire une stabilisation électrostatique du système. La façon dont est définie la cavité et dont est calculée la contribution électrostatique donne lieu à différentes classes de modèles. Ainsi on trouve des modèles où la cavité a une forme géométrique simple (sphérique ou ellipsoïdale) et d'autres où elle a une forme semblable à celle du système moléculaire. Quant à la contribution électrostatique à l'enthalpie libre de solvation elle peut être calculée à partir de la distribution de charges du système dans le vide ou à partir de la distribution de charges dans le solvant.

II.5.2 Quelques modèles particuliers

II.5.2.1 Les modèles SCRF

L'origine de la contribution électrostatique à l'enthalpie libre de solvation vient de ce que les moments électriques dans le système induisent des charges dans le solvant qui modifient à leur tour les moments électriques du système. Pour pouvoir décrire correctement la distribution de charges dans le système solvate, il est donc nécessaire de procéder par itération à partir de la distribution de charges dans le vide. Les méthodes basées sur ce schéma sont appelées les méthodes SCRF pour Self-Consistent Réaction Field. Dans ces méthodes, la fonction d'onde électronique du système est déterminée à partir d'un hamiltonien électronique modifié par addition d'un terme électrostatique ϕ_{σ} dû à la présence de charges surfaciques $\sigma_s(\vec{r}_s)$ à l'interface entre le système et le solvant.

$$\hat{H}_{\text{elect}} = \hat{H}_0 + \phi_{\sigma} \quad (63)$$

$$\phi_{\sigma}(\vec{r}) = \int \frac{\sigma_s(\vec{r}_s)}{|\vec{r} - \vec{r}_s|} d\vec{r}_s \quad (64)$$

Où \hat{H}_0 est l'hamiltonien électronique dans le vide.

Les charges surfaciques sont déterminées à partir du potentiel électrostatique, qui est lui-même déterminé à partir de densité électronique du système selon l'équation de Poisson.

$$4\pi(\varepsilon - 1)\nabla\phi(\vec{r}_s) \quad (65)$$

L'hamiltonien dépend donc de ses fonctions propres, d'où une résolution par itération. Selon la façon dont est construite la cavité, différents types de modèles SCRF sont définis. Lorsqu'elle est construite comme l'union de sphères centrées sur les atomes du système, avec pour rayons les

Rayons de Van der Waals de ces derniers, on obtient le modèle SCRF PCM [37] (PCM pour Polarisé Continuum Model). C'est celui qui a été utilisé dans ce travail. Alternativement, la cavité peut être définie à partir d'une iso densité électronique. Selon la méthode dont ce dernier est Déterminée, on obtient le modèle SCRF IPCM [38] (IPCM pour Iso densité Polarisé Continuum Model) ou le modèle SCRF SCIPCM (SCIPCM pour Self-Consistent Polarisé Continuum Model).

II.5.2.2 Les modèles PCM

Le modèle Polarisé Continu de Tomas (PCM) définit la cavité comme une union d'une série de sphères atomiques assemblées. L'effet de polarisation continu du solvant est représenté numériquement : Il est calculé par une intégration numérique plutôt que par une approximation analytique utilisée dans le modèle Onsager.

Le modèle iso densité PCM (IPCM) définit la cavité comme une surface d'iso densité de la molécule. Cette iso densité est déterminée par un processus itératif dans lequel un cycle SCF est effectué et convergé en utilisant cette cavité iso densité. La résultante est alors utilisée pour calculer une nouvelle surface iso densité et le cycle est répété jusqu'à ce que la forme de cavité ne change plus sur le résultat du SCF. Une surface iso densité est une forme très naturelle, elle correspond à la forme réactive de la molécule (plutôt d'être une forme plus simple, prédéterminée comme une sphère ou un jeu de sphères qui se répètent). Une cavité définie comme une iso surface et la densité électronique est nécessairement couplé. SCI-PCM représente ainsi l'accouplement plein (complet) entre la cavité et la densité électronique et inclut des termes d'accouplement cela des négligences d'IPCM.

II.6 Analyse topologique de la fonction ELF

Développée par B. Silvie et A. Savina [39], l'analyse topologique de la fonction de localisation électronique ELF propose une base rigoureuse à la notion de liaison chimique [40]. Depuis quelques années, l'analyse topologique ELF est largement utilisée en chimie que ce soit pour la description de la liaison chimique [41] ou en réactivité [42].

II.6.1 Attracteurs de la fonction ELF

Les attracteurs *ELF* identifient les domaines de répulsion de Pauli minimale, c'est à dire un maximum pour la fonction *ELF*, ce qui localise les zones d'appariement électronique dans l'espace. Ainsi, l'espace moléculaire est partagé en différents domaines caractérisés par un bassin. Les

Attracteurs sont la plupart du temps ponctuels mais une symétrie moléculaire appartenant à un groupe continu engendre une déformation de ces attracteurs. Ainsi, pour les molécules linéaires, tout attracteur en dehors de l'axe moléculaire sera déformé suivant un tore centré sur l'axe. Ce type

D'attracteur est logiquement dit torique. Pour les atomes, les attracteurs sont des sphères concentriques centrées autour du noyau. Ils caractérisent les diverses couches atomiques exceptées pour la couche K où l'attracteur est ponctuel.

Les bassins se répartissent en bassins de cœur (ceux qui contiennent les noyaux) et les bassins de valence [43]. Un bassin est proton s'il englobe un atome d'hydrogène. Un bassin de valence est connecté à un cœur si, d'une part les deux attracteurs sont limités par une séparatrice commune et, d'autre part, si le domaine qui entoure l'attracteur de cœur entoure aussi celui de valence. D'autre part, les bassins de valence sont répartis selon leur connectivité à un attracteur de cœur défini par un **ordre synaptique** [44]. Par exemple un bassin di synaptique est un bassin de valence connecté à deux attracteurs de cœur. Le **tableau 1** présente la nomenclature des bassins suivant l'ordre synaptique.

Tableau II-1: Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique

Ordre Synaptique	Nomenclature	Symbole du bassin
0	A synaptique	V
1	Monosynaptique	V(X)
2	Disynaptique	V(X, Y)
≥ 3	Poly synaptique	V(X, Y)

Nous pouvons considérer à titre d'exemple, la molécule de carbonyle CO qui possède cinq bassins répartis de la manière suivante :

Basin	Ordre Synaptique	Signification Chimique
C(O)	-	Cœur Oxygène
C(C)	1	Cœur Carbone
V (O)	1	Paire Libre Oxygène
V(C)	2	Paire Libre Carbone
V(C, O)		Liaison C-O

Un code couleur est assigné à chaque point de la fonction ELF suivant le bassin auquel ce point est attribué (**tableau-2**).

Tableau II-2: Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins

Notation du Bassin	Type du bassin	Code Couleur du domaine
C(X)	Cœur	-Magenta
V(X, Y)	Disynaptique-Vert-	
V(X, H)	Disynaptique Protomé	-Bleu-
V(X)	Monosynaptique	-Rouge-
V(H)	Monosynaptique protomé	-Jaune-

A titre d'illustration, nous montrons les domaines de localisation du carbonyle sur la

Figure II-8 Les paires libres ainsi que la liaison C–O sont clairement mises en évidence.

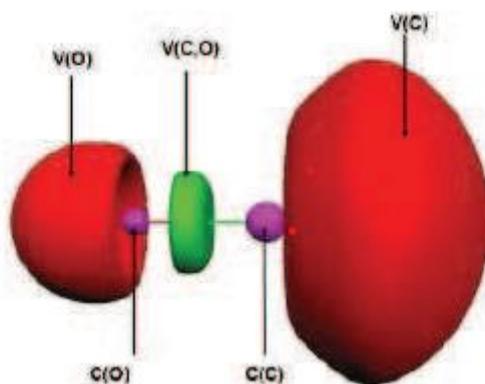


Figure II-8: Domaine de localisation de la molécule de CO.

II.6.2 Le bassin Disynaptique $V(X, Y)$ et la liaison chimique

La présence ou l'absence d'un bassin di- ou poly synaptique dans une molécule est un élément fondamental puisqu'un tel bassin est un indicateur de l'existence d'une zone d'appariement entre les noyaux. Ceci correspond traditionnellement à la définition de la liaison covalente ou dative.

L'absence d'un tel bassin est donc, à contrario, indicateur de liaison sans partage d'électrons

(Par exemple ionique). L'exploitation du Laplace de la densité au point critique de liaison (position proche d'un attracteur de la fonction ELF) couplée à l'analyse topologique de la fonction ELF est donc fondamentale pour déterminer la nature des liaisons.

II.7. Surface d'énergie potentielle SEP

C'est probablement à René Marcelin [45,46] que l'on doit l'utilisation de surfaces d'énergie potentielle en cinétique chimique. Sous cette appellation se cache la surface décrite par l'énergie totale d'un système moléculaire dont les noyaux seraient immobiles, lorsqu'elle est exprimée comme une fonction des positions relatives de ces derniers. Un point de la surface correspond à une géométrie donnée du système. Par conséquent, une réaction chimique se traduit par un déplacement du point représentatif du système au cours

De l'évolution de sa géométrie vers celle du ou des produit(s) à partir de celle du ou des réactif(s)

II.7.1 Cinétique chimique

Parmi les réactions chimiques, il est usuel de distinguer les réactions dites « élémentaires » qui permettent de transformer réactifs en produits sans passage par un intermédiaire réactionnel, des réactions dites « complexes » qui correspondent à la coexistence de plusieurs étapes élémentaires [47,48]. La façon dont ces dernières s'organisent entre elles détermine alors ce que l'on appelle le **mécanisme réactionnel**. La détermination de ce dernier constitue un véritable défi pour les chimistes, qu'ils abordent le problème du point de vue expérimental ou théorique. Ce n'est d'ailleurs souvent qu'en croisant résultats expérimentaux et résultats théoriques qu'il est possible de proposer un modèle acceptable au déroulement d'une réaction chimique.

II.7.1.1 Vitesse d'une réaction chimique

Toute proposition de mécanisme réactionnel pour une réaction chimique particulière se doit d'être en accord avec les données expérimentales à disposition la concernant, parmi lesquelles sa

Stœchiométrie, sa stéréochimie ou encore sa cinétique. Ainsi l'étude expérimentale d'un mécanisme réactionnel passe très souvent par une étude de sa cinétique.

A) Loi de vitesse d'une réaction élémentaire

Les lois de vitesse des réactions élémentaires sont simples. Ce sont des réactions ordonnées, avec un ordre partiel par rapport à chaque réactif égal à son coefficient stœchiométrique, de sorte

Que l'ordre global est donné par la molécularité de la réaction. Ceci signifie que pour une réaction chimique élémentaire schématisée par l'équation (66), la vitesse de réaction s'écrit selon l'équation (67) :



$$V = K[A]^{V_A}[B]^{V_B} \quad (67)$$

Le paramètre k , indépendant de la concentration en réactifs, est appelé constante de vitesse. Sa dimension varie selon l'ordre de la réaction. Ainsi pour une réaction d'ordre 1, elle est homogène à une fréquence, alors que pour une réaction biomoléculaire, elle est homogène au rapport d'une fréquence et d'une concentration.

B) Une réaction élémentaire équilibrée

Considérons l'équilibre pour la réaction élémentaire suivante :



La vitesse d'apparition dans le sens direct est exprimée par l'équation (68)

$$V_1 = k_1[A][B] \quad (69)$$

La vitesse d'apparition dans le sens inverse est exprimée par l'équation (69)

$$V_2 = K_2[C][D] \quad (70)$$

A l'équilibre la vitesse nette, $V_1 - V_2$ est nulle, donc on obtient

$$K_1[A][B] = K_2[C][D] \quad (71)$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K_c \quad (72)$$

k_c est la constante d'équilibre définie par la loi d'action de masse.

En 1887, Van 't Hauff [49] a donné une équation qui exprime l'influence de la température sur la constante d'équilibre en utilisant la chaleur de la réaction U à volume constant, on obtient l'isochore Van 't Hauff

$$\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (73)$$

II.7.1.2 Loi empirique d'Arrhenius

Dès 1878, J. J. Hood [50,51] remarquait que la constante de vitesse apparente

K_{app} des réactions chimiques qu'il étudiait dépendait de la température T selon une loi du type :

$$\ln \left(\frac{K_{app}}{A} \right) = \frac{E_a}{RT} \quad (74)$$

Où A et E_a sont des constantes, et R la constante des gaz parfaits. Cette loi empirique est aujourd'hui connue sous le nom de loi d'Arrhenius [52], du nom du scientifique suédois qui le premier tenta de donner un sens physique aux constantes A et E_a , en s'inspirant des travaux de J. H. van 't Hauff [49] en thermodynamique chimique. La constante A qui a la même dimension que K_{app} qu'est appelé facteur de fréquence, et E_a qui a la dimension d'une énergie d'activation. Le premier est en quelque sorte une mesure de la vitesse à laquelle les collisions entre les réactifs ont lieu et représente la valeur de K_{app} à température infinie. Le second peut être vu comme l'énergie minimale que doivent posséder les réactifs pour être transformés en produits. Derrière ce second paramètre se cache l'idée que la réaction chimique est un événement rare, activé thermiquement.

Pour déterminer le mécanisme réactionnel d'une réaction, les chimistes expérimentateurs disposent donc de plusieurs outils: d'une part l'identification par des méthodes spectroscopiques par exemple, des éventuels intermédiaires réactionnels, et d'autre part la détermination des paramètres A et E_a de la loi d'Arrhenius à travers l'étude de l'évolution de la constante de vitesse apparente de la réaction en fonction de la température. Les chimistes théoriciens disposent quant à eux d'un outil complémentaire :

La possibilité de construire la «**surface d'énergie potentielle**» associée à la réaction chimique étudiée.

II.7.2 Surface d'énergie potentielle associée à une réaction chimique

Les électrons se déplacent beaucoup plus vite que les noyaux. Lorsque les noyaux changent un peu leur configuration, disons de q'_a à q''_a les électrons s'ajustent immédiatement à la variation, avec un changement de la fonction d'état électronique de $\Psi_{el}(q_i; q'_a)$ à $\Psi_{el}(q_i; q''_a)$ et un changement de l'énergie électronique de $U(q'_a)$ à $U(q''_a)$ [53]. Ainsi, pour le mouvement des noyaux, l'énergie électronique varie légèrement en fonction des paramètres définissant la configuration nucléaire, et $U(q_a)$ devient, en effet, une énergie potentielle pour le mouvement nucléaire. Par conséquent l'équation de Schrödinger pour le mouvement nucléaire est :

$$\hat{H}_N \Psi_N = E \Psi_N \quad (75)$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla^2 + U(q_a) \quad (76)$$

Les variables dans l'équation de Schrödinger nucléaire sont les coordonnées nucléaire, symbolisées par q_a . L'énergie E en équation (74) est l'énergie totale de la molécule, puisque l'hamiltonien, de l'équation (75), inclue les opérateurs pour l'énergie nucléaire et l'énergie électronique. E est simplement un nombre et ne dépend d'aucunes coordonnées.

La fonction U donne ce qu'on appelle **la surface d'énergie potentielle (SEP)** [53] pour la molécule, parce que U est une énergie potentielle dans l'équation de Schrödinger (74).

II.7.2.1 Coordonnées internes

La géométrie d'une molécule non-linéaire avec N noyaux est définie par $3N-6$ coordonnées nucléaires indépendantes $q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}$ et son énergie électronique U est une fonction de ces coordonnées [53]. Le nombre 6 est soustrait du nombre total de

Coordonnées nucléaires, trois degrés de liberté de translation et trois degrés de liberté de rotation ne changent pas l'énergie U . Par exemple, une molécule diatomique a seulement

Deux degrés de liberté de rotation, les angles θ et ϕ donc l'énergie U est en fonction d'une seule variable, la distance internucléaire R .

Si U dépend de deux variables, donc la courbe $U(q_1, q_2)$ dans trois dimensions donnerait une surface dans l'espace tridimensionnel ordinaire. À cause du grand nombre de variables, U est "une surface" en résumant c'est "un espace" de dimensions $3N-5$. Pour trouver U , nous devons résoudre l'équation électronique de Schrödinger pour beaucoup de configurations nucléaires, ce qui est difficile pour une grande molécule.

Le calcul de U pour un arrangement particulier des noyaux est appelé un calcul single point (**single-point calculations**), puisqu'il donne un point sur la SEP moléculaire [53] Une grande molécule peut avoir beaucoup de minimums sur sa SEP.

II.7.2.2 Points caractéristiques d'une surface d'énergie potentielle

Comme toute surface, la surface d'énergie potentielle peut présenter différents types de points critiques au sens topologique du terme :

- minimum local ou global
- maximum local ou global
- point de selle d'ordre 1, 2, 3..... ou $3N-7$.

Les minima, globaux ou locaux, correspondent à des géométries « stables » du système moléculaire. Typiquement, les points représentatifs des réactifs, des produits et des intermédiaires réactionnels correspondent à des minima de la surface d'énergie potentielle.

II.7.2.3 Exemple d'un SEP de butane

La **figure II-9** illustre la variation d'énergie électronique U pour le butane, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, en fonction de l'angle dièdre CCCC [53].

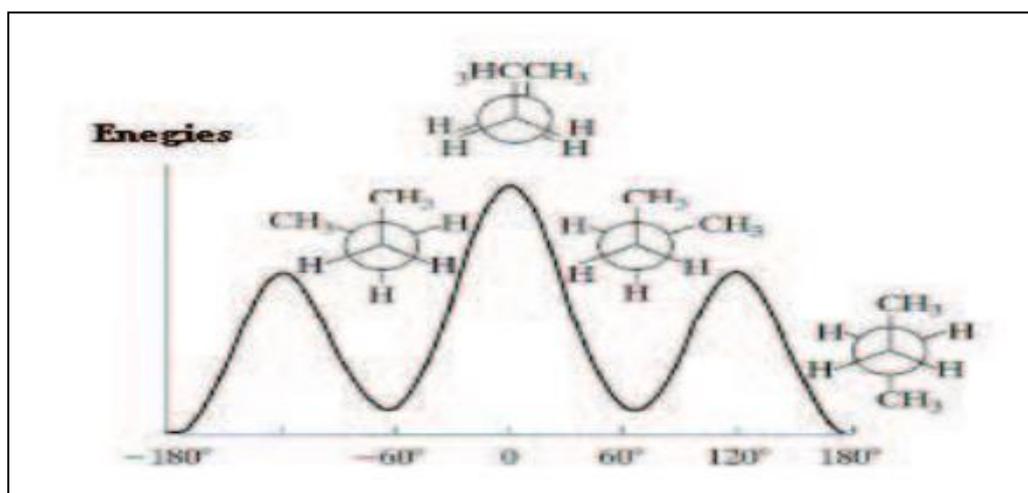


Figure II-9: Énergie électronique (incluant la répulsion nucléaire) pour $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ en fonction de l'angle dièdre CCCC.

À chaque point sur cette courbe, toutes les coordonnées géométriques, sauf l'angle dièdre CCCC, ont été variées pour rendre l'énergie au minimum pour un angle dièdre CCCC fixe. L'angle dièdre 0° représente un maximum d'énergie en ce qui concerne la variation de l'angle dièdre. Cependant, le point 0° correspond à un minimum d'énergie pour $3N-7$ variables restantes, parce que la géométrie a été optimisée pour toutes les variables sauf l'angle dièdre. Le 0° est un point de selle de premier ordre (**first-order Sade point**), signifiant que c'est un maximum d'énergie pour une variable et un minimum d'énergie pour les variables restantes. Le minimum à 180° est le point d'énergie plus basse sur la SEP de butane, le **minimum global**. Le minimum à 60° est un **minimum local**,

Signifiant que c'est inférieur dans l'énergie comparant à tous les points de SEP dans son voisinage immédiat.

II.7.2.4 Chemin d'énergie minimum et coordonnée de réaction

Il existe une infinité de chemins sur la surface d'énergie potentielle permettant de relier le point représentatif du ou des réactif(s) et le point représentatif du ou des produit(s). Tous sont appelés « **chemins de réaction** » et leurs abscisses curvilignes correspondent à autant de « **coordonnées de réaction** ». Selon les barrières d'énergie à franchir, le fait que le système suive tel ou tel chemin est plus ou moins probable. Bien que dans la réalité toutes les molécules de réactifs se transformant en produits ne le fassent pas obligatoirement en suivant le même chemin, on recherche les « chemins d'énergie minimum », définis comme ceux le long desquels chaque géométrie correspond à un minimum d'énergie selon toutes les coordonnées autres que la coordonnée de réaction. Si la plus haute barrière d'énergie d'un chemin d'énergie minimum est en accord avec l'énergie d'activation déterminée expérimentalement, la coordonnée de réaction associée permet de proposer un mécanisme réactionnel acceptable pour la réaction chimique étudiée.

II.7.2.5 Etat de transition

Les maxima d'énergie potentielle selon les chemins d'énergie minimum correspondent en réalité à des points de selle d'ordre 1 de la surface d'énergie potentielle. Ils correspondent à un maximum d'énergie potentielle selon la coordonnée de réaction, et à un minimum d'énergie selon les $3N-7$ autres coordonnées. On les appelle « **états de transition** ». Ils jouent un rôle particulier au regard d'une théorie qui sera développée plus tard.

Les surfaces d'énergie potentielle peuvent être construites par les méthodes de chimie quantique. On comprend aisément que si l'on est capable de construire complètement la surface d'énergie potentielle associée à une réaction chimique, il sera possible de déterminer le mécanisme réactionnel le plus probable. C'est en quelque sorte ce que proposent les méthodes dites de « dynamique ab initio ». Cependant, ce sont des méthodes très coûteuses en temps de calculs, et dans certains cas, il est possible d'obtenir des informations sur la vitesse d'un mécanisme réactionnel en ne calculant que certains points bien particuliers de la surface d'énergie potentielle. On parle alors de méthodes statiques. Ces dernières sont basées sur la théorie de l'état de transition développée au début

Du XX^{ème} siècle de façon simultanée par H. Eyring et par M. G. Evans et M. Polanyi [54, 55,56].

II.7.3 Théorie de l'état de transition

II.7.3.1 Introduction

La théorie de l'état de transition est la plus importante et fructueuse théorie à partir de laquelle on peut fonder une compréhension sur la dynamique de la réaction chimique [54]. Pour les chimistes, elle est connue comme la TST (transition state théorie), d'autres noms ont été proposés pour cette théorie, comme la théorie du complexe activé, la théorie de vitesse absolue et TST classique [55,56].

La réaction avance via une « **coordonnée de réaction** », généralement considérée comme étant négatif au réactif, nul au TS et positif au produit [57]. La coordonnée de réaction conduit le réactif au produit le long d'un chemin où l'énergie est aussi faible que possible, et le TS est le point où l'énergie est au maximum. Dans le cas multidimensionnel c'est donc un premier point selle sur la surface d'énergie potentielle, un maximum dans la direction de coordonnée de réaction et un minimum le long de toutes les autres coordonnées (**figure II-10**).

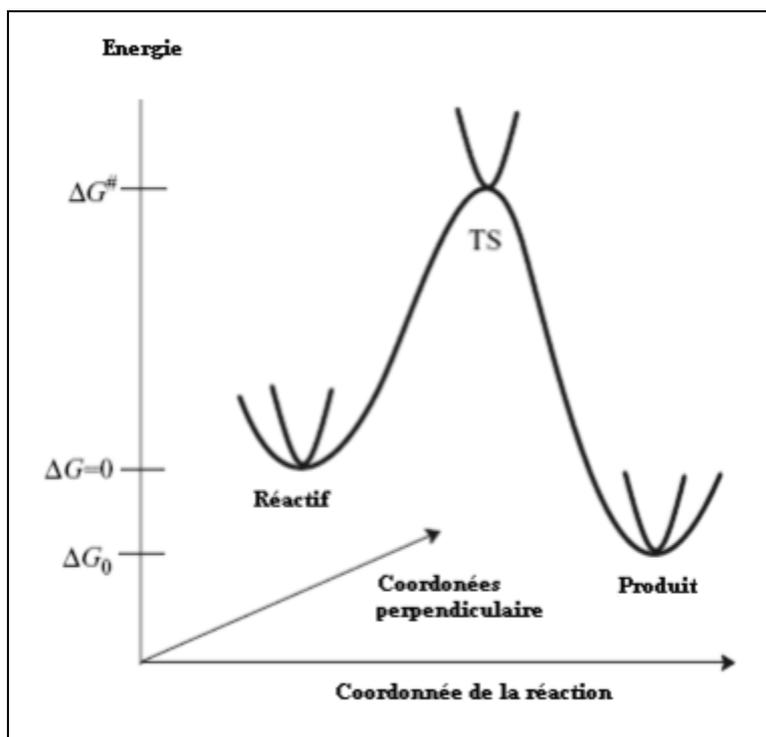


Figure II-10 : Illustration schématique du chemin de la réaction.

II.7.3.2 Prédiction de la vitesse de réaction par la TST

La théorie de l'état de transition vise à fournir une expression mathématique pour les constantes de vitesse des réactions élémentaires. Elle est basée sur quatre hypothèses

[58,59,60] :

- Il existe une surface, située au niveau de l'état de transition, divisant la surface d'énergie potentielle entre la région des réactifs et la région des produits. Les trajectoires traversant cette surface en provenance de la réaction des réactifs et en direction de la région des produits ne peuvent conduire qu'à la formation des produits.
- Même lorsque réactifs et produits ne sont pas à l'équilibre chimique, les réactifs sont en équilibre avec les complexes activés (systèmes moléculaires à l'état de transition).
- Dans leur région, les molécules de réactifs sont à l'équilibre thermique
- La réaction chimique est électroniquement adiabatique, et ceci même au voisinage de l'état de transition.

Dans ces conditions, la constante de vitesse k est donnée par l'équation d'Eyring :

$$K = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger H}{RT}\right) = \frac{k_B T}{RT} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}\right) \quad (77)$$

k_B : constante de Boltzmann,

h : constante de Planck,

R : constante des gaz parfaits,

T : température,

ΔS^\ddagger : Entropie libre d'activation

ΔH^\ddagger : Enthalpie d'activation

ΔG^\ddagger : Enthalpie libre d'activation

Les valeurs d'activation des grandeurs thermodynamiques correspondent à leurs variations molaires pour aller des réactifs aux complexes activés.

Il est intéressant de remarquer que dans le cadre de la théorie de l'état de transition, pour connaître la constante de vitesse d'une réaction élémentaire, il suffit de connaître les

Paramètres thermodynamiques du ou des réactif(s) et ceux de l'état de transition. Il est donc tout à fait possible de ne caractériser que certains points de la surface d'énergie potentielle pour avoir accès à la vitesse d'une réaction chimique.

L'équation d'Erin introduit le même type de dépendance entre constante de vitesse d'une réaction élémentaire et température que la loi empirique d'Arrhenius. Cependant, l'énergie d'activation E_a 5 4H que l'on peut déduire d'une étude cinétique expérimentale et l'enthalpie d'activation que l'on peut tirer du calcul de la surface d'énergie potentielle n'ont pas exactement la même signification physique. Il est important d'arriver à relier les deux afin de pouvoir établir une comparaison expérience/calcul. Ce lien dépend de la moléularité de la réaction élémentaire, ainsi que du milieu dans lequel elle se déroule (phase gazeuse/phase liquide). Ainsi, en phase gazeuse, il est clairement établi que :

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT(1 - \Delta n^\ddagger) \quad (78)$$

Où $(1 - \Delta n^\ddagger)$ est défini comme la moléularité du processus.

En phase liquide, on considère généralement que le lien entre énergie d'activation et enthalpie d'activation est donnée par :

$$E_a \approx \Delta H^\ddagger + RT \quad (79)$$

Les états de transition ne peuvent pas être directement observés expérimentalement car ses mouvements relatifs ne peuvent pas être déterminés. Cela est dû en partie au moins des règles de la théorie quantique. Mais également, en raison de la difficulté à faire des mesures pour un système de très courte durée. Les techniques spectroscopiques modernes sont utiles pour les investigations de l'état de transition. Particulièrement, la spectroscopie IR-femto seconde a été développée précisément pour avoir accès à des structures très proches de la transition.

Comme chaque théorie, la TST a des limitations. C'est la raison pour laquelle il existe de nombreuses améliorations comme ; TST variationnelle (VTST), TST quantique à effet tunnel et d'autres.

II.7.3.3 Interprétation de l'équation d'Arrhenius sur la base de la TST

Considérant la réaction élémentaire suivante:



La vitesse pour cette réaction biomoléculaire peut s'écrire comme :

$$V = K[A][B] \quad (81)$$

Selon la théorie du complexe activé, une réaction peut être représentée comme ceci ;



La vitesse pour cette réaction peut s'écrire comme

$$V = K^*[AB^*] \quad (83)$$

La réaction décrite par l'équation (82) est une réaction à deux étapes. La première étape de cette réaction est réversible et la deuxième étape est irréversible. On note que les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} utilisées dans la théorie TST ne sont pas les mêmes que les constantes de vitesse k_1 et k_2 pour

Les réactions directe et inverse (voir les équations (69) et (70)) [61]. Les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} de l'équation (82) décrivent la réaction $A+B \rightarrow AB^*$, plutôt que la réaction $A+B \rightarrow AB$. La constante de vitesse K_1 est une constante à laquelle les molécules de réactifs sont activées à AB^* . Pour la désactivation de AB^* (pour donner les réactifs), la constante de vitesse est exprimée par k_{-1} . Par contre, la constante de vitesse k^* est associée à la réaction irréversible pour produire AB . La première étape de la réaction peut être décrite comme une réaction régulière, dont la constante d'équilibre k_c est décrite comme ;

$$k_c = \frac{[AB^*]}{[A][B]} \quad (84)$$

L'isochore Van 't Hauff pour cette réaction est donnée par

$$\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (85)$$

E est la chaleur de formation du complexe activé. En combinant les équations (83) et (84),

On obtient

$$V = K^* K_c [A][B] \quad (86)$$

On comparant avec l'équation cinétique (81) pour la réaction $A + B \rightarrow AB$, on a donc

$$K = K^* K_c \quad (87)$$

D'après l'équation (87), on peut écrire

$$\ln K = \ln K^* + \ln K_c \quad (88)$$

La constante d'équilibre K_c dépend de la température suivant l'équation d'Arrhenius. Sa dépendance en température est beaucoup plus importante que la dépendance pour la constante K^* . On suppose que la constante K^* est indépendante de la température, et on dérive ce qui est en fonction de la température, on a

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} \quad (89)$$

On insérant cette relation dans l'équation (85), on obtient la loi d'Arrhenius.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (90)$$

En conclusion, l'énergie d'activation de la réaction directe n'est que la chaleur de réaction de la formation du complexe activé à partir des réactifs [61].

II.7.4 Exploration de la surface d'énergie potentielle

II.7.4.1 Identification des points stationnaires

D'après la théorie de l'état de transition, les constante de vitesse d'une étape élémentaire se déduit de la différence d'énergie entre le(s) réactif(s) et l'état de transition. Il faut donc être en mesure d'identifier sur la surface d'énergie potentielle les positions relatives des noyaux correspondant à des réactifs, et celles correspondant à des états de transition. Pour cela, il suffit d'explorer leurs caractéristiques topologiques :

- les réactifs sont des minima globaux ou locaux de la SEP.
- les états de transition sont des points de selle d'ordre 1 de la SEP.

Les réactifs et états de transition correspondent donc à un gradient nul de l'énergie potentielle par rapport aux coordonnées nucléaires. Par contre, dans le cas d'un réactif, la matrice hessienne de l'énergie potentielle ne doit avoir que des valeurs propres positives ; alors que dans le cas d'un état de transition, une et une seule de ces valeurs propres doit être négative. Des algorithmes d'optimisation de géométrie sont utilisés afin de localiser ces deux types de points critiques sur la SEP. Il en existe de plusieurs sortes, que l'on peut classer en trois catégories :

- ceux qui n'utilisent que l'énergie potentielle,
- ceux qui utilisent l'énergie potentielle et son gradient,
- ceux qui utilisent l'énergie potentielle, son gradient et sa matrice hessienne.

II.7.4.2 Calcul des fréquences

Le calcul des fréquences permet d'accéder à l'énergie totale du système à 0 K (somme de l'énergie potentielle et de l'énergie de vibration de point zéro), ainsi qu'aux propriétés thermodynamiques du système, en particulier l'énergie libre de Gibbs [57].

A) Coordonnées vibrationnelles normales

L'énergie potentielle est approchée à l'aide d'un développement de deuxième ordre en série de Taylor autour du point x_0 correspondant à la géométrie stationnaire.

$$U(x) \approx U(X_0) + \left(\frac{dU}{dX}\right)^t (X - X_0) + \frac{1}{2}(X - X_0)^t \left(\frac{d^2U}{dX^2}\right) (X - X_0) \quad (91)$$

L'énergie pour un point stationnaire X_0 , $U(X_0)$ peut être choisie comme zéro et la première dérivée sera nulle.

$$U(\Delta x) = \frac{1}{2} \Delta x^t F \Delta x \quad (92)$$

La matrice F est une matrice de $3N_{\text{atomes}} \times 3N_{\text{atomes}}$ (constante de force) contenant les deuxièmes dérivées de l'énergie. L'équation nucléaire de Schrödinger pour un système de

N_{atomes} Est donnée par l'équation (93)

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atomes}}} \left(\frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) + \frac{1}{2} \Delta x^t F \Delta x \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (93)$$

La matrice gessienne $F_{\text{CART } ij}$ possède les dérivées secondes partielles du potentiel U par rapport au déplacement des atomes en *coordonnées cartésiennes* (CART) :

$$F_{\text{CART } ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \xi_1 \partial \xi_2} \right)_0 \quad (94)$$

Il s'agit d'une matrice $3N \times 3N$ (N est le nombre d'atomes), où $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{3N}$ sont utilisés pour les déplacements en coordonnées cartésiennes $\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \dots, \Delta z_N$. Le $()_0$

Indique-le fait que les dérivés sont pris à la position d'équilibre des atomes, et que les premières dérivées sont nulles. La première des choses que le programme **Gaussien fait** avec ces constantes de force est de les convertir en **coordonnées cartésiennes pondérées de masse** (MWC) (mass-eighties cartésien coordinats).

$$F_{MWC\ ij} = \frac{F_{CART\ ij}}{\sqrt{m_i m_j}} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial Y_i \partial Y_j} \right)_0 \quad (95)$$

Où $Y_1 = \sqrt{m_1} \xi_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1$, $Y_2 = \sqrt{m_1} \xi_2 = \sqrt{m_1} \Delta Y_1$ et ainsi de suite, sont les coordonnées cartésiennes pondérées de masse.

Par conséquent, l'équation (95) est d'abord transformée aux coordonnées massives pondérés par une matrice \mathbf{G} contenant la racine carrée inverse des masses atomiques (on note que les masses atomique, non nucléaire, sont utilisées, suivant l'approximation de Born-Oppenheimer que les électrons suivent les noyaux).

$$Y_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i \quad (96)$$

On dérivant deux fois l'équation (97), on obtient

$$\frac{\partial^2}{\partial Y_i^2} = \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial X_i^2} \quad (97)$$

On pose la matrice \mathbf{G} comme suit

$$G_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (98)$$

Donc, d'après les équations (94), (97) et (98) on obtient alors l'équation (99) ;

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{atom}} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Y_i^2} \right) + \frac{1}{2} Y^t (F \cdot G) Y \right] \Psi_{nuc} = E_{nuc} \Psi_{nuc} \quad (99)$$

Ensuite, pour diagonaliser la matrice $\mathbf{F \cdot G}$, on introduit une transformation unitaire \mathbf{U} (la matrice unitaire peut s'écrire comme $\mathbf{U}^{-1} \mathbf{U} = \mathbf{U}^t \mathbf{U}$), produisant ainsi les **valeurs propres** (Eigen values) $\mathbf{\epsilon}_i$ et les **vecteurs propres** (Eigen vecteurs) \mathbf{q}_i .

$$\mathbf{q} = \mathbf{U} \mathbf{y} \quad (100)$$

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{atom}} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + \frac{1}{2} \mathbf{y}^t (\mathbf{U}^t \mathbf{U}) (\mathbf{F \cdot G}) (\mathbf{U}^t \mathbf{U}) \mathbf{y} \right] \Psi_{nuc} = E_{nuc} \Psi_{nuc} \quad (101)$$

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} [\mathbf{Uy}]^t [\mathbf{U}(\mathbf{F} \cdot \mathbf{G}) \mathbf{U}^t] (\mathbf{Uy}) \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (102)$$

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^t [\mathbf{U}(\mathbf{F} \cdot \mathbf{G}) \mathbf{U}^t] \mathbf{q} \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (103)$$

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^t \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{q} \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (104)$$

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_i q_i^2 \right) \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (105)$$

$$\left[- \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \varepsilon_i q_i^2 \right) \right] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (106)$$

$$- \sum_{i=1}^{3N_{\text{atom}}} [h_i(q_i)] \Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (107)$$

Dans ce système de coordonnées \mathbf{q} , **les coordonnées vibrationnelles normales**, l'équation Schrödinger de dimension $3N$ peut être séparé pour avoir $3N$ équations de Schrödinger, qui est juste en forme d'un **oscillateur harmonique standard**, avec les solutions étant des polynômes d'Hermite en coordonnées q . **Les vecteurs propres de la matrice $\mathbf{F} \cdot \mathbf{G}$ sont les coordonnées normales vibrationnelles** (massives-pondérées) et **les valeurs propres ε_i est en relation avec les fréquences vibrationnelles** comme indiqué dans l'équation (108).

$$\mathbf{v}_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\varepsilon_i} \quad (108)$$

Les racines des valeurs propres sont les fréquences fondamentales de la molécule. Le programme **Gaussien** les convertit en cm^{-1} , puis affiche le $3N$ (jusqu'à 9) les plus bas.

Six (6) valeurs de λ seront nulles et elles correspondent à trois degrés de liberté de translation et à trois degrés de rotation de la molécule. En pratique, du fait que la géométrie d'équilibre ne peut pas

Être déterminée avec une parfaite précision, on trouve dans la matrice gessienne six fréquences avec des valeurs proches de zéro ($|\overline{V}_k| < 50 \text{ cm}^{-1}$).

Les $3N-6$ fréquences restantes sont les fréquences vibrationnelles harmoniques moléculaires.

Si le point stationnaire est un minimum sur la surface d'énergie, les valeurs propres des matrices F et $F \cdot G$ sont tous positives. Les points de selle sont caractérisés par une matrice hessienne ayant des valeurs propres négatives et positives. Le nombre de valeurs propres négatives donne l'ordre du point de selle. Si, cependant, le point stationnaire est un état de transition (**TS**), une (et seulement une seule) des valeurs propres est **négatif**. Cela

Correspond à l'énergie étant un maximum dans une direction et un minimum dans toutes les autres directions. "La fréquence" pour "la vibration" le long du vecteur propre pour la

Valeur propre *négative* sera formellement *imaginaire*, comme c'est la racine carrée d'un nombre négatif (équation (109)). Ce vecteur propre correspondant suit la direction de la descente principale du TS vers le réactif et le produit. **Au TS, le vecteur propre pour la fréquence imaginaire est la coordonnée de réaction.**

Il convient de noter que la matrice de constante de force peut être calculée à toutes les géométries, mais la transformation de coordonnées normales ne vaut que pour un point fixe, c'est à dire où la première dérivée est nulle.

B) Fréquences vibrationnelle moléculaire

Le calcul des fréquences vibrationnelles a permis de classier un point stationnaire sur la SEP trouvée par une méthode d'optimisation de géométrie comme [53].

- un minimum local (toutes les fréquences vibrationnelles sont réelles).
- un point de selle d'ordre n (n fréquences imaginaires).

L'équation de Schrödinger pour le mouvement nucléaire dans une molécule est

$$\hat{H}_N \Psi_N = (\hat{T}_N + U) \Psi_N = E \Psi_N \quad \text{Avec} \quad \hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{1}{m_a} \nabla_a^2 + U(q_a) \quad (109) .$$

L'énergie moléculaire totale E est approximativement la somme des énergies de translation, rotation, vibration et électronique. Dans l'approximation d'oscillateur harmonique, l'énergie

vibrationnelle, d'une molécule à N atomes, est la somme des énergies vibrationnelles pour $3N - 6$ mode normal ($3N - 5$ pour une molécule linéaire) :

$$E_{\text{vib}} \approx \sum_{k=1}^{3N-6} (v_k + 1/2) h\nu_k \quad (110)$$

Où ν_k est la **fréquence vibrationnel harmonique** pour le $k^{\text{ième}}$ mode normal et chaque nombre quantique vibrationnel v_k possède des valeurs possibles 0, 1, 2, ..., indépendant des valeurs des nombres quantiques vibrationnel.

Pour le premier état vibrationnel, chaque des $3N-6$ nombres quantiques vibrationnels égalent à zéro, et l'énergie au point zéro dans l'approximation d'oscillateur harmonique est

$$E_{\text{ZPE}} \approx 1/2 \sum_{k=1}^{3N-6} h\nu_k \quad (111)$$

II.7.4.3 Réaction de coordonnées intrinsèque (*Intrinsic Reaction Coordinat*) IRC

Une fois que l'état de transition d'une étape élémentaire a été localisé sur la SEP, il serait peut être intéressant d'étudier l'évolution du système moléculaire pour se transformer en produit(s) à partir du ou des réactif(s), i.e. son évolution le long du chemin de réaction. Ceci peut par exemple permettre d'identifier un intermédiaire réactionnel.

On s'intéresse en particulier au chemin de réaction d'énergie minimale. En général, il est obtenu dans un système de coordonnées nucléaires pondérées en masse. La coordonnée de réaction Associée à ce chemin, s , est alors appelée coordonnée de réaction intrinsèque (IRC pour *Intrinsic Reaction Coordinat*) [62,63] et répond à l'équation suivante :

$$\frac{d\vec{x}}{ds} = \frac{\text{grad } E}{|\text{grad } E_{\text{potentielle}}(\vec{x})|} = t \quad (112)$$

\vec{x} : Coordonnées nucléaires pondérées en masse

S : longueur du chemin

T : gradient normalisé (négatif).

La méthode de Gonzales-Schlegel peut être utilisée pour suivre l'IRC (en utilisant le mot clé IRC sur **Gaussian**). L'algorithme est illustré dans la **figure II-11**. La méthode Gonzales Schlegel semble à présent être une de meilleures méthodes pour le chemin IRC. Pour l'utilisation

Dans les méthodes de chemin de réaction, l'IRC, avec une exigence d'un pas faible, peut être une méthode très sophistiquée.

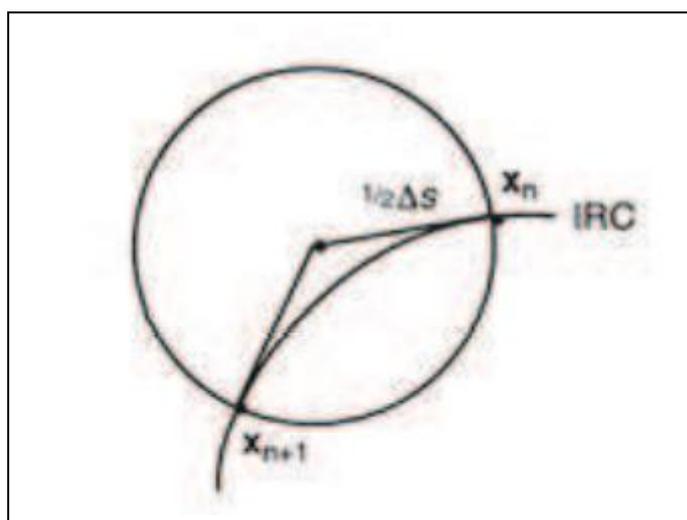


Figure II-11: Illustration de la méthode d'optimisation contrainte de Gonzales-Schlegel pour suivre un IRC.

Physiquement, le chemin de réaction d'énergie minimale est le chemin de réaction que suivrait le système pour aller des réactifs aux produits avec une énergie cinétique constamment nulle. Autant dire que ce chemin est loin de représenter ce qui se passe en réalité. Néanmoins, il est conceptuellement intéressant de le déterminer.

II. 8. Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO

II.8.1 Principe de la théorie FMO

La théorie des orbitales frontières (FMO) est basée sur l'approche de Coulson, et de Longuet-Higgins [64]. En utilisant la théorie de perturbation, Koopmans [65] et Salem [66] ont donné une équation déterminant ainsi l'énergie gagnée ou perdue lors de l'interaction entre deux molécules. Elle s'écrit comme:

$$\Delta E = \underbrace{\sum (q_a + q_b)\beta_{ab}S_{ab}}_{1^{\text{er}}\text{er terme}} + \underbrace{\sum \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}}}_{2^{\text{eme}}\text{er terme}} + \underbrace{\sum_r^{\text{occ}} \sum_s^{\text{unocc}} - \sum_r^{\text{occ}} \sum_s^{\text{unocc}} \frac{2(\sum_{ab} C_{ra} C_{sb} \beta_{sb})^2}{E_r - E_s}}_{3^{\text{em}}\text{r}} \quad (113)$$

Tel que :

q_a, q_b : populations électroniques des orbitales a et b respectivement.

β Et S : intégrales de résonance et de recouvrement.

Q_k Et Q_l : charges totales des atomes k et l.

ϵ : Constante diélectrique locale.

R_{kl} : Distance entre l'atome k et l'atome l ($k < l$).

C_{ra} Et C_{ab} : coefficients des orbitales atomiques a et b dans l'orbitale moléculaire r et s respectivement ($s \neq r$ et $a \neq b$).

E_r Et E_a : énergies des orbitales moléculaires r et s respectivement.

Le premier terme est le terme de répulsion lors de l'interaction entre les orbitales occupées de la première molécule avec les orbitales occupées de la deuxième molécule.

- Le deuxième terme représente simplement la répulsion ou l'attraction coulombienne. Ce terme est évidemment important lorsque les ions ou molécules polaires réagissent ensemble.
- Le troisième terme représente l'interaction entre toutes les orbitales occupées avec toutes les orbitales virtuelles, c'est la perturbation du second ordre et l'interaction la plus importante correspond au écart $E_r - E_s$ minimal, et à partir de ce terme on peut déduire que l'interaction entre la HOMO et la LUMO correspond à la plus faible valeur de $E_r - E_s$ et par conséquent une grande contribution du troisième terme pour l'équation (113).

D'après Fukui, lorsqu'on étudie une réaction chimique à contrôle frontalier, seules deux orbitales moléculaires présentent un réel intérêt : la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO). Ces deux orbitales, qualifiées de "frontières", jouent le même rôle que les orbitales de valence chimique ;

- 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.

Comme une réaction chimique n'est rien d'autre qu'un échange d'électrons entre les réactifs, on conçoit l'importance de l'hypothèse de Fukui, qui permet d'avoir un aperçu de la réactivité moléculaire.

II.8.2 Approximations de la théorie FMO

La théorie FMO est basée sur les approximations suivantes :

1. Toutes les interactions entre OM occupées peuvent être négligées.
2. Toutes les interactions occupée-vacante, à l'exception des interactions frontalières HOMO-LUMO, peuvent être négligées.
3. Le système est correctement décrit par une seule configuration électronique.
4. Les OF utilisées dans le traitement standard sont celles des réactifs de départ.
5. La théorie des OF ne s'applique qu'aux réactions biomoléculaires. Les systèmes unimoléculaires sont formellement découpés en fragments appropriés, dont la recombinaison est ensuite traitée comme une réaction biomoléculaire

II.9. Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT

II.9.1 Indices globaux dérivant de la DFT conceptuelle

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est beaucoup développée ces dernières années. Dans cette approche l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle d'une densité électronique tridimensionnelle. L'application du principe variationnelle donne les équations appelées équations de Kohn-Sham qui sont similaires aux équations de Hartree-Fock. En principe, il suffit de remplacer la contribution d'échange de l'opérateur de Fock par un potentiel d'échange et de corrélation qui correspond à la dérivation de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité. Le point crucial en DFT est que l'énergie d'échange et de corrélation n'est pas connue de façon exacte. Néanmoins les formules approchées pour cette énergie donnent des résultats qui sont comparables ou meilleurs que ceux donnés par MP2 à un moindre coût de ressource informatique. Les premières approximations de la DFT sont similaires à celles appliquées aux méthodes HF. L'équation de Schrödinger est non-dépendante du temps et non-relativiste. A partir de l'approximation de Born-Oppenheimer le formalisme et les approximations divergent. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques comme le potentiel chimique électronique, l'électronégativité, la dureté, la mollesse, l'électrophile, ...etc. La DFT est fondée sur le principe variationnelle. En effet, l'énergie d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

$$E = E[\rho]$$

Pour obtenir la densité optimale, on minimise l'énergie E en tenant compte de la contrainte suivante :

$$\int \rho(r) dr = n$$

En se basant sur la méthode de variations, cette contrainte est introduite via la méthode de multiplicateur de Lagrange conduisant à la condition variationnelle suivante.

$$\delta \left\{ E[\rho(r)] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0$$

Où μ est le multiplicateur de Lagrange :

$$V(r) + \frac{\delta F_{\text{HK}}}{\delta \rho} = \mu \quad (114)$$

$V(r)$: potentiel externe (i.e. du aux noyaux)

F_{HK} : Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contenant les opérateurs de l'énergie cinétique des électrons et des répulsions inter électroniques [67].

A) Potentiel chimique électronique

Selon Parre [68], le multiplicateur de Lagrange peut être défini comme le **potentiel chimique** électronique μ . Cette définition est exactement la même déduite par Pearson.

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v = -x \quad (115)$$

B) 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 :

$$dE = \mu dN + \int \rho(r) \delta v(r) dr \quad (116)$$

μ :: Potentiel chimique,

$\rho(r)$: Densité électronique

$V(r)$: potentiel externe du système

Les quantités μ et $\rho(r)$ peuvent être considérées comme la fonction de réponse aux perturbations dN et $\delta v(r)$ respectivement. La première dérivée partielle de μ par rapport à N (le nombre total d'électrons) est définie comme la dureté (**Harkness**) globale S du système [69] avec la quantité S étant la mollesse (**soft Ness**) globale du système.

$$2\mu = \left[\frac{\partial \mu}{\partial N} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_{v(r)} = \frac{1}{S} \quad (117)$$

Le potentiel chimique électronique μ et la dureté globale peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières ϵ_{HOMO} et ϵ_{LUMO} comme suit [68,69] :

$$\mu = (\epsilon_{HOMO} + \epsilon_{LUMO})/2 \quad (118)$$

$$\eta = (\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}) \quad (119)$$

C) Indice d'électrophile globale

La question posée est ainsi de savoir combien un électrophile pouvait acquérir d'électrons, s'il était immergé dans une mer d'électron libre. La valeur du nombre d'électrons acquis et la stabilisation énergétique qui en découlerait, permettrait de comparer le pouvoir électrophile de deux espèces [70-72]. Soit donc un électrophile, la variation de son énergie électronique lors d'un transfert de charge à potentiel externe constant peut s'écrire :

$$\Delta E = \mu^0 \Delta N + \frac{1}{2} \eta \Delta N^2$$

La stabilisation énergétique optimale sera atteinte lorsque la dérivée par rapport au transfert de charge est nulle, soit pour :

$$\Delta N_{max} = -\frac{\mu^0}{\eta}$$

La variation d'énergie devient

$$\Delta E = -\frac{\mu^2}{2\eta}$$

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

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

D) *Indice de nucléophilie globale*

On note que l'indice de nucléophilie ne peut pas être définie par une procédure variationnelle, parce qu'il n'y a pas une 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. [73] ont proposé que le fait que si une molécule est faiblement électrophile, alors elle est systématiquement fortement nucléophile ne soit vrai que pour des molécules simples. Par contre, les éthylènes capto-donneurs (CD) et les molécules complexes portant plusieurs groupements fonctionnels, peuvent être à la fois de bons nucléophiles et de bons électrophiles [74]. Par conséquent, l'indice de nucléophilie ne peut pas être défini comme l'inverse de l'électrophile.

Très récemment, Domingo et al. [75].ont prouvé que le caractère nucléophile d'une molécule peut être relié à l'aptitude de supprimer sa densité électronique. La plus simple approche de nucléophilie Est de la considérer comme une valeur négative des potentiels d'ionisation de la phase gazeuse (intrinsèque), IP, à savoir $N = -IP$. Pour des valeurs élevées de nucléophilies correspondent des valeurs faibles de potentiels 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 [75] :

$$N = \varepsilon_{\text{HOMO}(\text{Nu})} - \varepsilon_{\text{HOMO}(\text{TCE})} \quad (120)$$

On note que l'échelle de la nucléophilie est référencié par rapport à la molécule tétracyano éthylène (TCE) prise comme une référence car elle présente la plus basse énergie HOMO dans une grande série de molécules déjà étudiées dans le cadre des cyclo additions polaires de Diels-Alder. Ce choix permet de gérer facilement une échelle nucléophile des valeurs positives.

II.9.2. *Indices locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle*

Le principe HSAB appliqué dans un sens global nous permet de calculer le potentiel chimique électronique μ , l'électronégativité χ , la dureté globale η et la mollesse globale S d'une molécule. Toutes ces propriétés caractérisent le système moléculaire à l'état isolé. Cependant, les chimistes s'intéressent surtout aux interactions entre molécules, c'est à dire à la réactivité chimique. 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 les charges nettes calculées sur les différents sites d'une molécule ne sont pas un bon descripteur pour décrire les interactions entre molécules, particulièrement, pour les réactions contrôlées par les frontières c'est à dire les

Interactions soft-soft. En, la prédiction de la réactivité à l'aide des charges nettes peut conduire à des prédictions contradictoires avec l'expérience [76,77].

Comme alternative au calcul des charges, les études récentes [78,80] ont bien montré l'utilité d'appliquer le principe HSAB dans un sens local pour l'étude des interactions entre molécules. Dans ce qui suit, nous présentons succinctement le fondement théorique des principaux indices locaux utilisés actuellement pour la prédiction des sites réactifs d'une molécule, en l'occurrence : les indices de Fukui et les molleses locales.

A) Indices de Fukui

La fonction de Fukui f_k , correspondant au site k d'une molécule, est définie comme la première dérivée de la densité électronique $\rho(r)$ d'un système par rapport au nombre d'électrons N à un potentiel externe $v(r)$ constant [81] :

$$f_k = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)} \quad (121)$$

La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier [82] :

$$f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \text{ Pour une attaque nucléophile} \quad (122)$$

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \text{ Pour une attaque électrophile} \quad (123)$$

$q_k(N)$: 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.

Il a été montré [83], pour les réactions contrôlées par les frontières, qu'une grande valeur de l'indice de Fukui signifie une grande réactivité du site.

B) Molleses locales

La mollesse locale S_k est définie par [84] :

$$S_k = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right] \left[\frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = S f_k \quad (124)$$

Les molleses locales condensées S_k^\pm peuvent être facilement calculées à partir des fonctions de Fukui condensées f_k^\pm et de la mollesse globale S :

$$S_k^- = S[q_k(N) - q_k(N - 1)] = S f_k^- \quad (125)$$

$$S_k^+ = S[q_k(N + 1) - q_k(N)] = S f_k^+ \quad (126)$$

C) *Electrophile locale*

Le site le plus électrophile peut être facilement identifié par l'indice de l'électrophile locale, ω_k [85] ; défini comme le produit de l'indice d'électrophile globale ω et l'indice de Fukui électrophilique, f_k^+ .

$$\omega_k = \omega f_k^+ \quad (127)$$

$$\text{avec } \sum \omega_k = \omega \quad (128)$$

D) *Nucléophilie locale*

Le site le plus nucléophile peut être facilement identifié par l'indice de la nucléophilie locale, N_k [86]; défini comme le produit de l'indice de nucléophile globale N et l'indice de Fukui nucléophile f_k^- .

$$N_k = N f_k^- \quad (129)$$

$$\text{avec } N = \sum N_k \quad (130)$$

II.9.3 *Modèle polaire de Domingo basé sur l'utilisation des indices ω_k et N_k*

Dans ce modèle proposé par Domingo en 2009 [86], la formation de la liaison chimique est due à l'interaction électrophile-nucléophile la plus favorable. Elle a lieu entre le site le plus électrophile (caractérisé par la plus grande valeur de ω_k) de la molécule électrophile et le site le plus nucléophile (caractérisé par la plus grande valeur de N_k) de la molécule nucléophile.

Références bibliographiques

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. Leipzig., 76 (1926) 361.
- [2] M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Phys., 84 (1927) 457.
- [3] V. Minkine, B. Simkine, R. Minaev, Théorie de la structure moléculaire, Edition Mir, Moscou, 1982.
- [4] V. Fock, Z. Physik., 61 (1930)126.
- [5] J. C Slater, Phys. Rev., 34 (1929) 1293; 38 (1931) 38.
- [6] C. C. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23 (1951) 69.
- [7] I. Shavitt, « *Methods of Electronic Structure Theory* », H. F. Shaefer, Ed., Plenum Press, New York, 1977, 189.
- [8] A., « Chimie Quantique Structurale et Eléments de Spectroscopie Théorique », 1978.
- [9] C. Moller et M. S. Plesset, Phys. Rev., 46 (1934) 618.
- [10] J. L. Rivail, Eléments de chimie quantique, Inter Editions/CNRS Editions, Paris, 1994.
- [11] (a) R. G. Parr and W. Yang «Density Functional Theory», Oxford University Press, 1989;
(b) L. J. Bartolotti and K. Flurchick, Rev. Comput. Chem., 7 (1996) 187;
(c) St-Amant. Rev. Comput. Chem., 7 (1996) 217;
(d) T. Ziegler. Chem. Rev., 91 (1991) 651;
(e) E. J. Baerends et O. V. Gritsenko. J. Phys. Chem., 101 (1997) 5383.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., 136 (1964) B846.
- [13] W. Khon and L. J. Sham, Phys. Rev., 140 (1965) A1133.
- [14] S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys., 58 (1980) 1200.
- [15] F. Jensen « Introduction to Computational Chemistry », John Wiley J Sons, 1999.
- [16] J. C. Slater, Phys. Rev., 81 (1951) 385.
- [17] A. D. Becke, Phys. Rev., B, 38 (1988) 3098.
- [18] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37 (1988) 785.
- [19] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 98 (1993) 5648.
- [20] S. Dapprich, I. Komaromi, K. S. Byun, K. Morokuma and M. J. Frisch, "A New ONIOM Implementation for the Calculation of Energies, Gradients and Higher Derivatives Using Mechanical and Electronic Embedding I," Theo. Chem. Act., in prep. 1998.
- [21] I. Komaromi, S. Dapprich, K. S. Byun, K. Morokuma and M. J. Frisch, "A New ONIOM Implementation for the Calculation of Energies, Gradients and Higher Derivatives Using Mechanical and Electronic Embedding II," Theo. Chem. Act., in prep. 1998.

- [22] S. Humbel, S. Sieber and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 105 (1996) 1959.
- [23] F. Maseras and K. Morokuma, *J. Comp. Chem.*, 16 (1995) 1170.
- [24] T. Matsubara, S. Sieber and K. Morokuma, "A Test of the New "Integrated MO + MM" (IMOMM) Method for the Conformational Energy of Ethane and n-Butane," *Journal of Quantum Chemistry*, 60 (1996) 1101.
- [25] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber and K. Morokuma, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 19357.
- [26] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, 36 (1930) 57.
- [27] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, A200 (1950) 542.
- [28] E. Clementi, Ed., «Modern Techniques in Computational Chemistry», MOTTECC™, (ESCOM, Leiden), 1989.
- [29] S. Huzinaga, *J. Phys.*, 42 (1965) 1293.
- [30] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 55 (1971) 716.
- [31] M. Yoshimine, B. H. Lengsfeld, P. S. Bagus, McLean, and B. Liu, *Alchemy II* (IBM, Inc., 1990) from MOTTECC-90.
- [32] S. M. Mekelleche, Thèse de doctorat d'état, Université de Tlemcen, 2000.
- [33] A. Bouferguène, M. Fares, and p. E. Hoggan, *Int. J. Quant. Chem.*, 57 (1996) 810.
- [34] E. Van Lenthe, R. Van Leeuwen, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, «in New challenges in Computational Quantum Chemistry», (Ed Bagus, Groningen, 1994, 93.
- [35] B. Roux, T. Simonson, «Implicit solvent models», *Biophys. Chem.*, 78 (1999) 1-20.
- [36] J. Tomasi, M. Persico, «Molecular interactions in solution: On overview of methods based on continuous distributions of the solvent», *Chem. Rev.*, 94 (1994) 2027-2094.
- [37] (a) M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, et J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.*, 255 (1996) 327-335 ;
- (b) E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 107 (1997) 3032-3041 ;
- (c) V. Barone, M. Cossi, et J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 107 (1997) 3210-3221 ;
- (d) M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci et J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.*, 286 (1998) 253-260;
- (e) V. Barone, M. Cossi, et J. Tomasi, *J. Comp. Chem.*, 19 (1998) 404-417 ;
- (f) V. Barone et M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 1995.
- [38] J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, et M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 16098-16104.

- [39] B. Silvi and A. Savin. *Nature*, 371(1994) 683.
- [40] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, and H. G. von Schnering. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 409.
- [41] a) M. E. Alikhani, Y. Bouteiller, and B. Silvi. *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 16092;
- (b) M. Catalayud, J. Andrés, A. Beltrán, and B. Silvi. *Theor. Chem. Acc.*, 105 (2001) 299;
- (c) R. Choukroun, B. Donnadiou, J-S. Zhao, P. Cassoux, C. Lepetit, and B. Silvi. *in Organometallics*, 19 (2000) 1901;
- (d) S. Noury, F. Colonna, and B. Silvi. *J. Mol. Struct.*, 59 (1998) 450;
- (e) R. Llusar, A. Beltrán, J. Andrés S. Noury, and B. Silvi. *J. Comput. Chem.*, 20 (1999) 1517;
- (f) A. Beltrán, J. Andrés, S. Noury, and B. Silvi. *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 3078;
- (g) D. B. Chesnut and L. J. Bartolotti. *Chem. Phys.*, 257 (2000) 175;
- (h) J. A. Dobado, J. Molina, R. Ugglá, and M R. Sundberg. *Inorg. Chem.*, 39 (2000) 2831.
- [42] (a) F. Fuster and B. Silvi. *Chem. Phys.*, 252 (2000) 279;
- (b) F. Fuster, B. Silvi, S. Berski, and Z. Latajka. *J. Mol. Struct.*, 555 (2000) 75.
- [43] U. Häussermann, S. Wengert, and R. Nesper. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33(1994) 2069;
- [44] B. Silvi. *J. Mol. Struct.*, 614 (2002) 3.
- [45] R. Marcelin, C. R. Hebd. *Seances Acad. Sci.*, 158 (1914) 116.
- [46] R. Marcelin, These intitulée « Contributions a la cinétique physico-chimique », Gauthier-Villars, Paris, 1914
- [47] IUPAC, “Glossary of terms used in physical organic chemistry”, *Pure & Appl. Chem.*, 66 (1994) 1077-1184.
- [48] IUPAC, “A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics”, *Pure & Appl. Chem.*, 68(1996) 149-192.

- [49] J. H. van't Hoff, « Etudes de dynamique chimique », F. Muller and Company, Amsterdam, 1884.
- [50] J. J. Hood, *Phil. Mag.*, 6 (1878) 371.
- [51] J. J. Hood, *Phil. Mag.*, 20 (1885) 323.
- [52] S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.*, 4 (1889) 226, "Selected Readings in Chemical Kinetics", M. H. Back, K. J. Laidler, Eds. Pergamon: Oxford, (1967) 31-35.
- [53] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Fifth Edition, Prentice-Hall, (2000).
- [54] H. Eyring, "The Activated Complex in Chemical Reactions", *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 107.
- [55] M. G. Evans et M. Polanyi, "Some applications of the transition state method to the Calculation of reaction velocities, especially in solution", *Trans. Faraday Soc.*, 31 (1935) 875.
- [56] H. Eyring, "The Activated Complex and the Absolute Rate Of Chemical Reactions", *Chem. Rev.*, 17 (1935) 65-77.
- [57] (a) F. Jensen; *Introduction to Computational Chemistry*, first Edition, Wiley, (1999);
(b) F. Jensen; *Introduction to Computational Chemistry*, Second Edition, Wiley, (2007).
- [58] D. G. Truhlar, B. C. Garrett et S. J. Klippenstein, "Current status of Transition-State Theory", *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 12771.
- [59] E. Wigner, "The transition state method", *Trans. Faraday Soc.*, 34 (1938) 29-41.
- [60] K. J. Laidler, "Theories of chemical reaction rates", McGraw-Hill series in advanced chemistry, McGraw-Hill Inc., 1969.
- [61] Carl S. Helrich, «Modern Thermodynamics with Statistical Mechanics», Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2009).
- [62] K. Fukui, "The path of chemical reactions – The IRC approach", *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 363.

- [63] C. Gonzalez ET H. B. Schlegel, "Reaction path following in mass-weighted internal Coordinates", J. Phys. Chem., 94 (1990) 5523-5527.
- [64] M. J. S. Dewar, J. Mol. Struct. (Theochem), 200 (1989) 301.
- [65] G. Klopman. J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 223.
- [66] L. Salem. J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 543.
- [67] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palk. J. Chem. Phys., 68 (1978) 3801.
- [68] R. G. Parr, W. Wang, Density Theory for atoms and Molecules, Oxford University Press: Oxford, (1989).
- [69] R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 7512.
- [70] R G. Parr, L V .Szentpaly , S Liu, J. Am.Chem. Soc., 121 (1999) 1922.
- [71] P. Perez, L .R Domingo, M J Aurell R .Contreras, Tetrahedron, 59 (2003) 3117.
- [72] L R. Domingo, M Arno, R .Contreras , P. Perez J. Phys. Chem., A106 (2002) 952.
- [73] L. R. Domingo, M.J. Aurell, P. Perez, R. Contreras, Tetrahedron, 58 (2002) 4417.
- [74] (a) L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Pérez, J. Org. Chem., 73 (2008) 4615.
- (b) P. Jaramillo, L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Pérez, J. Mol. Struct., 865 (2008) 68.
- [75] L. R. Domingo, M. Duque-Noreña, E. Chamorro, J. Mol. Struct., 895 (2009) 86.
- [76] R. G. Pearson, J. Songstad, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 1827.
- [77] R. G. Pearson, «Hard and Soft Acids and Bases». Dowden. Hutchinson et Ross:Stroudenburg, PA, (1973).
- [78] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, Chem. Rev., 103 (2003) 1793.
- [79] P. Geerlings, F. De Proft, Int. J. Mol. Sci., 3 (2002) 276.

- [80] A. K. Chandra, M. T. Nguyen, *Int. J. Mol. Sci.*, 3 (2002) 310.
- [81] R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4049.
- [82] W. Yang, W. J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5708.
- [83] P. K. Chattaraj, S. Nath, A. B. Sannigrahi, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 9143.
- [84] W. Yang, R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 82 (1985) 6723.
- [85] (a) L.R. Domingo, M.J. Aurell, P. Perez, R. Contreras, *Tetrahedron*, 58 (2002) 4417 ;
(b) P. Perez, L.R. Domingo, A.J. Aurell, R. Contreras, *Tetrahedron*, 59 (2003) 3117 ;
(c) P. Pérez, L.R. Domingo, A. Aizman, R. Contreras, « The electrophilicity index in organic Chemistry. In *Theoretical Aspects of Chemical Reactivity*”, Toro-Labbé, A. Ed. Elsevier Science: Oxford, 2007; Vol. 19, pp 139.
- [86] L. R. Domingo, J. A. Saez, *Org. Biomol. Chem* , 7, (2009), 3576.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions la réactivité des isomères de triazole tels que (1) le 1H 1, 2,3-triazole, (2) le 1H 1, 2,4-triazole, (3) le 2H 1, 2,3-triazole, (4) le 4H 1, 2,4-triazole, en se basant sur les concepts du caractère électrophile /nucléophile

III.2 Méthodes de calculs utilisées

Nous avons utilisé la méthode DFT (Densité Fonctionnel Théorie). L'avantage de cette méthode par rapport aux méthodes HF (Hartree-Fock) réside dans le fait qu'elle tient compte la corrélation électronique. D'autre part, cette méthode est moins coûteuse en temps de calcul en comparant avec les autres méthodes.

Les géométries des molécules ont été optimisées au niveau de calcul DFT/B3LYP/6-31G (d, p) en utilisant le programme GAUSSIAN 09. La construction des différentes configurations des géométries ont été visualisées à l'aide du programme GaussView 5.0 [1].

Le calcul fait intervenir les caractéristiques suivantes :

- Les longueurs des liaisons.
- Les angles de valence formée par trois atomes liés.
- Les angles dièdres formés par quatre atomes successifs.
- Les indices de la réactivité globale et locale.
- Les indices de *Fukui*.

III.3 Logiciel GAUSSIAN

GAUSSIAN est un logiciel de chimie numérique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70) [2]. Il a été depuis sans cesse mis à jour [3,4]. Le nom vient de l'utilisation par Pople des orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie numérique, en particulier les méthodes ab initiaux comme Hartree-Fock. Les droits de Gaussian étaient initialement détenus par l'université Carnegie-Mellon, et plus tard Gaussian, Inc.

Gaussian est un logiciel de modélisation moléculaire. Il se base sur les lois basiques de La mécanique quantique, Gaussian prédit de nombreuses propriétés électroniques et Moléculaires d'atomes, de molécules et aussi de réactions chimiques. Ces propriétés sont Principalement : les énergies, la structure et les différents paramètres géométriques, les Fréquences, les charges atomiques et les symétries des vibrations des systèmes moléculaires. Ce logiciel sont utilisé pour étudier les molécules et les réactions dans une large gamme De conditions. Incluant à la fois les espèces stables et les composés difficiles ou impossibles à Observer expérimentalement (intermédiaires à courte durée de vie ou des états de transition), Ainsi l'étude de la réactivité et l'effet du solvant (constante d'équilibre,...), la prédiction des Spectres IR et Raman. Gaussian peut utiliser plusieurs méthodes de calculs tels que les Méthodes semi-empiriques (AM1, PM3, ...), les méthodes ab initiaux (Hartree-Fock) et celles De la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec différentes bases et fonctionnelles [5].

III.3.1 Bases et fonctionnelles utilisés

❖ *Les bases 6-31G :*

Dans la base 6-31G, chaque orbitale de cour est représentée par six gaussiennes, mais Celles des orbitales de valence sont réparties en deux groupes : trois gaussiennes « internes » Pour décrire la région proche du noyau et une « externe » pour les régions plus éloignées. La Raison est que les coefficients des orbitales de valence sont optimisés séparément, ce qui Donne plus de souplesse à la description du nuage électronique [6].

❖ *La fonctionnelle B3LYP*

La fonctionnelle de corrélation B3LYP la plus utilisée est celle proposée par Lee, Yang et Par (LYP) [7]. En1994, Stephens et collaborateurs ont abouti à une autre fonctionnelle qui Est très utilisée, c'est la fonctionnelle hybride B3LYP. Celle-ci n'est pas basée sur le modèle De gaz d'électrons uniforme et elle est dérivée d'une expression d'énergie de corrélation pour L'atome d'hélium donné par Colle et Salvetti.

III.3.2 Méthode DFT

La DFT (Densité Fonctionnel Théorie) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps avec pour paramètre la densité électronique. Elle a été développée par Hohenberg, Kohn et Sham pour le calcul de la structure électronique

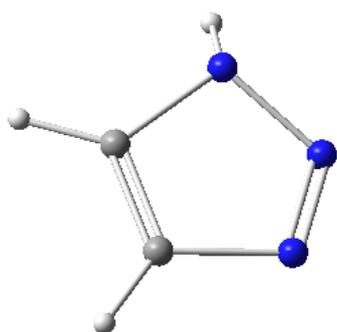
De la matière dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste [8,9]. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme l'énergie, par exemple [10,11].

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique en chimie quantique et en physique de la matière condensée. La DFT a été étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps et au domaine relativiste [12]. Elle est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides Classiques. Notons que le temps du calcul est principalement déterminé par le niveau de la Théorie utilisée (Hartree- Fock ou DFT).

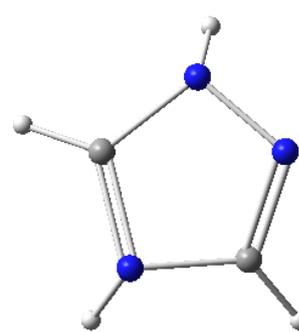
III.4 Résultats et discussions

III.4.1 Optimisation de géométries des structures

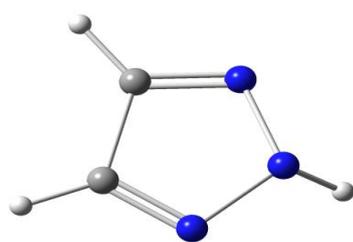
Dans cette étude, nous avons commencé par l'optimisation de géométrie moléculaire. Afin d'effectuer des calculs des différents paramètres géométriques (longueurs des liaisons, les angles et les angles dièdres), en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G (d p), la charge et la multiplicité sont de 0 et 1 respectivement. Les différentes configurations des quatre molécules ont été construites à l'aide du logiciel GAUSSVIEW. Les géométries optimisées sont schématisées dans la **figure III-12**.



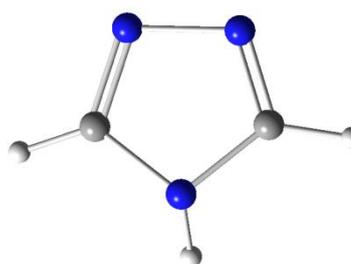
(1) 1H 1, 2,3-triazole



(2) 1H 1, 2,4-triazole



(3) 2H 1, 2,3-triazole



(4) 4H 1, 2,4-triazole

Figure III-12 : Les structures optimisées des quatre isomères de triazole données par la Méthode B3LYP/6-31G (d, p).

Cette étude nous permet de fournir des résultats sur l'optimisation des paramètres structuraux, donnant des informations sur la distance entre les atomes (en Å), et les angles de valence ainsi que les angles dièdres (en °).

Le tableau III-3: présente les énergies des structures optimisées des différents isomères de triazole.

Isomère	1	2	3	4
Energie (au)	-242.229	-242.255	-242.236	-242.245

Les résultats obtenus révèlent que la stabilité de ces molécules est classé par ordre décroissant où **1>3>4>2** :

Avec **-242.229 > -242.236 > -242.245 > -242.255 u. a.**

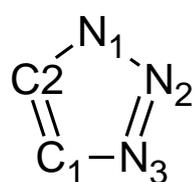
À travers ces données on remarque que le deuxième isomère possède la plus basse énergie et le premier isomère possède la plus haute énergie et donc c'est le moins stable.

- Le 1H 1, 2,4-triazole est le plus stable, l'écart énergétique étant de l'ordre de **0.707 eV** Par rapport au premier isomère [ΔE (u. a) * 27.2114], **0.272 eV** par rapport au quatrième isomère et de **0.517 eV** par rapport au troisième isomère. La stabilité de l'isomère 3 est due aux faibles interactions des doublets électroniques de l'atome d'azote et des deux atomes de carbone qui sont en position β et α les unes par rapport aux autres.

- Concernant le 1 isomère (1, 2,3-triazole) qui est l'isomère le moins stable.

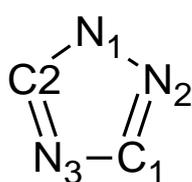
Son instabilité est due aux interactions électroniques des doublets électroniques des deux atomes de carbone qui sont directement liés. On conclut donc que la position des deux atomes de carbone par rapport à l'atome d'azote joue un rôle primordial sur la stabilité de triazole.

Les longueurs de liaisons des différentes structures optimisées des isomères de triazole données par la B3LYP/6-31G (d, p) sont présentées dans le tableau suivant:



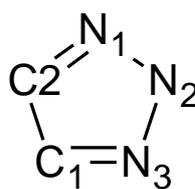
1H 1, 2, 3-triazole

(Isomère 1)



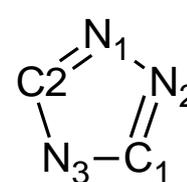
1H 1, 2, 4-triazole

(Isomère 2)



2H 1, 2, 3-triazole

(Isomère 3)



4H 1, 2, 4-triazole

(Isomère 4)

Figure III-13: Structures des quatre isomères de triazole.

Tableau III-4: Longueurs de liaison relatifs aux quatre isomères de triazole données par La B3LYP/6-31G (d p).

(Isomère 1)		(Isomère 2)		(Isomère 3)		(Isomère 4)	
Liaison	Longueur(Å)	Liaison	Longueur(Å)	Liaison	Longueur(Å)	Liaison	Longueur(Å)
N ₁ -N ₂	1.294	N ₁ -N ₂	1.389	N ₁ -N ₂	1.416	N ₁ -N ₂	1.412
N ₂ -N ₃	1.401	N ₂ -C ₁	1.339	N ₂ -N ₃	1.416	N ₂ -C ₁	1.297
N ₃ -C ₁	1.318	C ₁ - N ₃	1.348	N ₃ -C ₁	1.331	C ₁ - N ₃	1.327
C ₁ -C ₂	1.341	N ₃ -C ₂	1.299	C ₁ -C ₂	1.380	N ₃ -C ₂	1.327
C ₂ - N ₁	1.348	C ₂ - N ₁	1.330	C ₂ - N ₁	1.331	C ₂ - N ₁	1.297

Les résultats données par la DFT révèlent que :

- La liaison N₁-N₂ est importante dans l'isomère 2 et l'isomère 3 et 4, alors qu'elle faible de 0.122 Å dans l'isomère 4 cela est due essentiellement à l'effet mésomère qui se

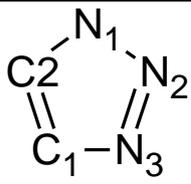
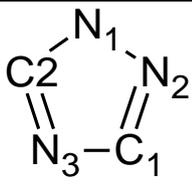
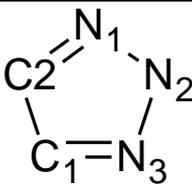
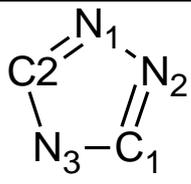
Présente entre les quatre atomes N₂-C₁ et C₂- N₁ dans l'isomère 3 suite aux doublets

Électroniques des deux atomes d'azote et deux atomes de carbone.

- Concernant la longueur de la liaison N_1-N_2 cette longueur de liaison est petite (1.294) Comparé à la longueur de la double liaison C-N qui est plus importante (1.297)
- Pour la longueur de la liaison C_2-N_1 et C_1-N_3 elle est de 1.348 Å dans les deux isomère 1 et 2 alors que la longueur de la liaison C_1-C_2 elle est de 1.380 Å Cette différence est due à la valeur de l'électronégativité de l'azote comparé à celle du Carbone qui est plus importante.

Le tableau III-5 présente les valeurs des angles de valence des quatre isomères de triazole données par la DFT.

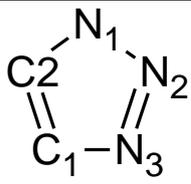
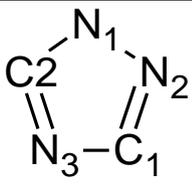
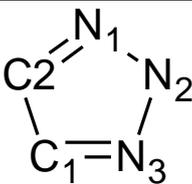
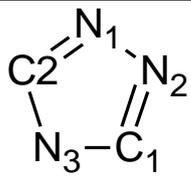
Tableau III-5: Angles de valence relatifs des différents isomères de triazole donnés par la B3LYP/6-31G (d, p).

 (Isomère 1)		 (Isomère 2)		 (Isomère 3)		 (Isomère 4)	
Angle	Angle (°)	Angle	Angle(°)	Angle	Angle (°)	Angle	Angle(°)
$\angle N_1 N_2 N_3$	107.279	$\angle N_1 N_2 C_1$	103.730	$\angle N_1 N_2 N_3$	104.378	$\angle N_1 N_2 C_1$	106.565
$\angle N_2 N_3 C_1$	108.338	$\angle N_2 C_1 N_3$	110.917	$\angle N_2 N_3 C_1$	107.923	$\angle N_2 C_1 N_3$	109.316
$\angle N_3 C_1 C_2$	109.406	$\angle C_1 N_3 C_2$	107.008	$\angle N_3 C_1 C_2$	108.786	$\angle C_1 N_3 C_2$	108.235
$\angle C_1 C_2 N_1$	106.871	$\angle N_3 C_2 N_1$	109.853	$\angle C_1 C_2 N_1$	108.786	$\angle N_3 C_2 N_1$	109.316
$\angle C_2 N_1 N_2$	108.104	$\angle C_2 N_1 N_2$	109.853	$\angle C_2 N_1 N_2$	107.923	$\angle C_2 N_1 N_2$	106.565

- Expérimentalement l'angle $\angle C$ hybridé en sp^2 est de 120° , cependant les valeurs des Angles $\angle C_1 C_2 N_1$ et $\angle C_1 N_3 C_2$ donnés par la DFT sont tous inférieurs à 120° ce qui engendre un gêne stérique dans les différents isomères de triazole Ce gêne stérique engendre une réactivité importante pour ces hétérocycles.

On a déterminé la charge partielle de type NBO (Natural Bond Orbital) des quatre isomères de triazole par la méthode DFT/B3LYP / 6-31G (d, p). Les résultats sont présentés dans le **tableau III-6** ci-dessous.

Tableau III-6: Les Charges NBO des quatre isomères de triazole données par la B3LYP/6-31G (d, p).

 (Isomère 1)		 (Isomère 2)		 (Isomère 3)		 (Isomère 4)	
Atome	La charge	Atome	La charge	Atome	La charge	Atome	La charge
N ₁	-0.379	N ₁	-0.394	N ₁	-0.266	N ₁	-0.302
N ₂	-0.069	N ₂	-0.307	N ₂	-0.178	N ₂	-0.302
N ₃	-0.260	N ₃	-0.514	N ₃	-0.266	N ₃	-0.604
C ₁	-0.131	C ₁	0.134	C ₁	-0.111	C ₁	0.146
C ₂	-0.101	C ₂	0.171	C ₂	-0.111	C ₂	0.146
H ₁	0.445	H ₁	0.444	H ₁	0.443	H ₁	0.447
H ₂	0.245	H ₂	0.232	H ₂	0.244	H ₂	0.235
H ₃	0.250	H ₃	0.234	H ₃	0.244	H ₃	0.235

- L'analyse des résultats présentés dans le **tableau III-6** indiquent que l'atome d'azote Possède la valeur de charge négative la plus importante par rapport aux autres atomes et cela pour les quatre isomères de triazole. Ces résultats indiquent que l'azote est le Site le plus réactif par rapport aux attaques nucléophiles.
- Concernant l'atome d'azote N₁, il possède la plus forte charge électronique dans l'isomère 2 est l'isomère 2 cela est due à la présence de l'atome de carbone et l'atome d'azote comme atome adjacents comparés aux autres isomères ou l'atome N₁ est entourés avec une double liaison d'un atome de carbone et d'un atome d'azote. On conclut que la double liaison diminue la charge de l'azote N₁.

- De même pour l'atome d'azote N₂ il possède la plus forte charge électronique dans l'isomère 2 cela est due à la présence de l'atome de carbone et l'atome d'azote comme atome adjacents.
- Pour l'atome N₃ il possède la charge la plus importante (-0.604) dans l'isomère 4 Suite aux deux carbones adjacents.
- Le carbone C₁ se comporte comme site nucléophile avec une charge de (-0.131) dans l'isomère 1 suite à l'effet d'atome d'azote est atome de carbone adjacents qui possèdent une source importante de charge électronique.
- Concernant l'atome C₂, il possède la charge électronique positive dans l'isomère 2 et se présente comme site électrophiles. Cela est dû à l'effet de l'électronégativité de l'atome de carbone et l'atome d'azote qui sont des atomes adjacents.

III.4.3 Analyse des orbitales moléculaires

Les orbitales frontières hautes occupées (HOMO) et basses vacantes (LUMO) jouent un rôle fondamental dans l'interprétation qualitative de la réactivité chimique. Les valeurs et les signes des coefficients des OF constituent un indice important pour favoriser le mode d'attaque. Ainsi, l'attaque du réactif électrophile se produira préférentiellement sur le site ayant le plus gros coefficient dans la HOMO. Alternativement, une attaque nucléophile aura lieu de préférence sur les sites moléculaires ayant les plus grandes valeurs de la densité LUMO.

Les orbitales moléculaires « HOMO-LUMO » et leurs propriétés, tel qu' E_{HOMO} , E_{LUMO} et le gap énergétique (ΔE), sont des paramètres importants qui déterminent la réactivité et la stabilité de la structure.

Les valeurs des énergies des orbitales HOMO, LUMO et l'écart énergétique

[$\text{Gap} = |E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$] des quatre isomères de triazole ont été calculés avec la B3LYP/ 6-31G (d, p).

Les représentations des orbitales moléculaires frontières pour les structures optimisées sont illustrées dans **Figure III-14**.

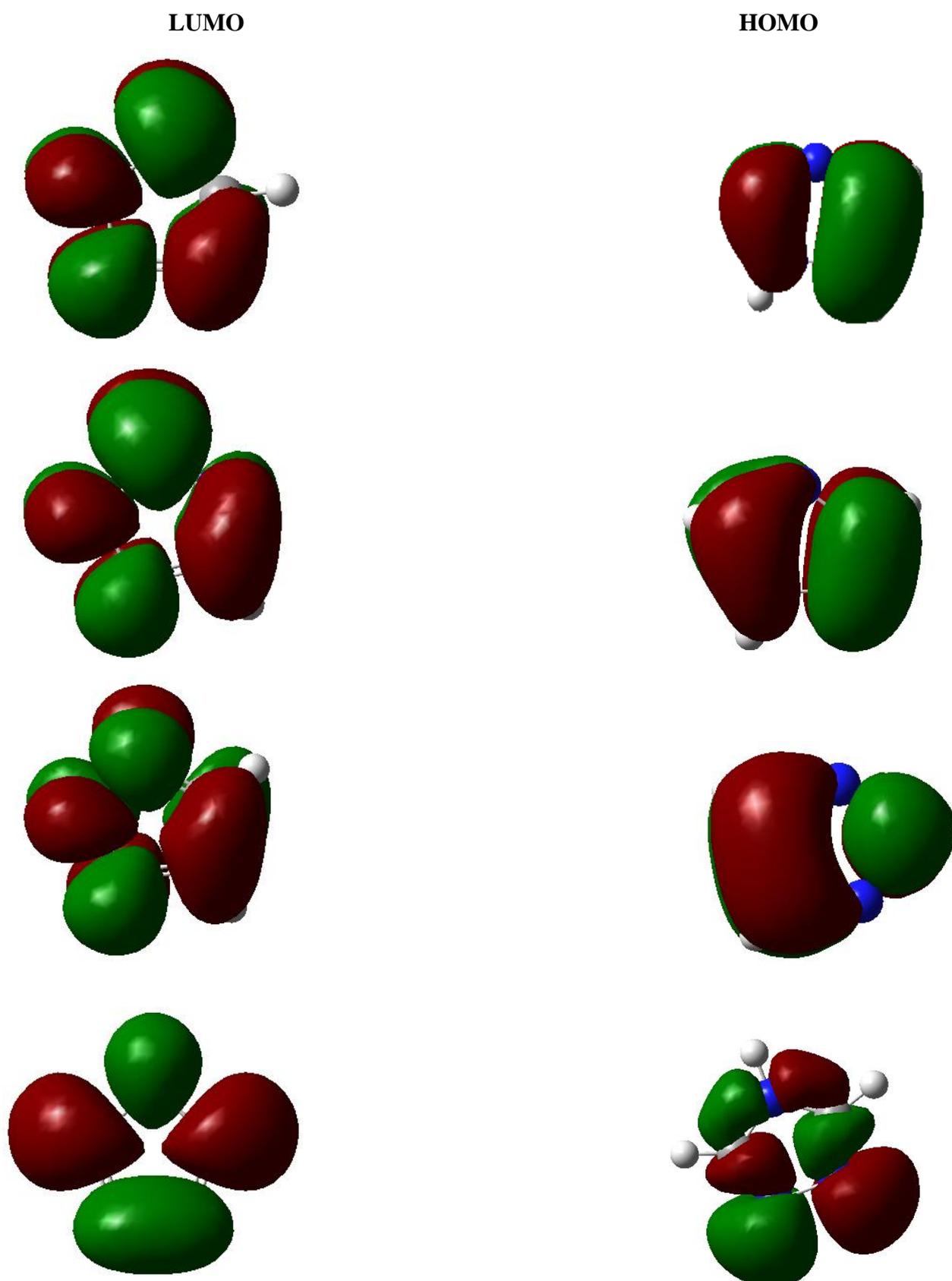


Figure III-14: Représentations des énergies HOMO et LUMO des différents isomères de Triazole.

Cette étude électronique et énergétique de ces orbitales permet de localiser les sites électrophiles et les sites nucléophiles. Les zones vertes et rouges de la figure indiquent l'OM avec des étapes complètement opposé. La phase positive de la molécule est indiquée en rouge et la phase négative en vert.

- Les orbitales HOMO des quatre composés sont principalement situés le long du cycle des différents isomères de triazole délocalisés sur les deux atomes de carbone C₁, C₂ et les trois atomes d'azote N₁, N₂ et N₃. Ceci présente les sites électrophiles de la molécule.
- Les orbitales LUMO sont principalement situées sur les mêmes atomes que les orbitales HOMO, tel que les atomes de carbone C, ainsi que sur les atomes d'azote N₁, N₂ et N₃; c'est-à-dire, ce sont des sites d'interaction et de réactivité à des molécules électrophiles.

A) Diagramme énergétique

Les valeurs d'énergies HOMO et LUMO ainsi que le gap énergétique E pour chaque isomère (exprimés en eV) sont portées sur le **tableau III.7**.

Tableau III.7: Energies HOMO, LUMO et gaps énergétiques (HOMO/LUMO) des quatre isomères de triazole donnés par la B3LYP/6-31G (d, p).

Energie (eV)	Isomère 1	Isomère 2	Isomère 3	Isomère 4
E _{HOMO}	-7.208	-7.388	-7.484	-6.955
E _{LUMO}	-0.109	0.110	-0.190	0.395
Gap énergétique (E)	7.099	7.498	7.294	7.350

Il a été déterminé que la différence HOMO / LUMO est une donnée importante pour assurer la stabilité thermodynamique des molécules.

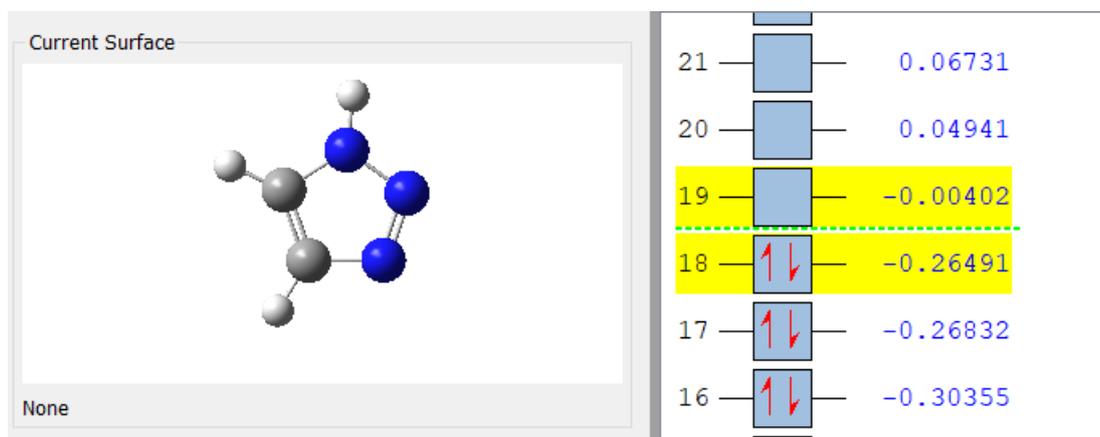


Figure III-15: Energies HOMO et LUMO du 1H 1,2,3- triazole (isomère 1) données par la B3LYP/6-31G (d, p).

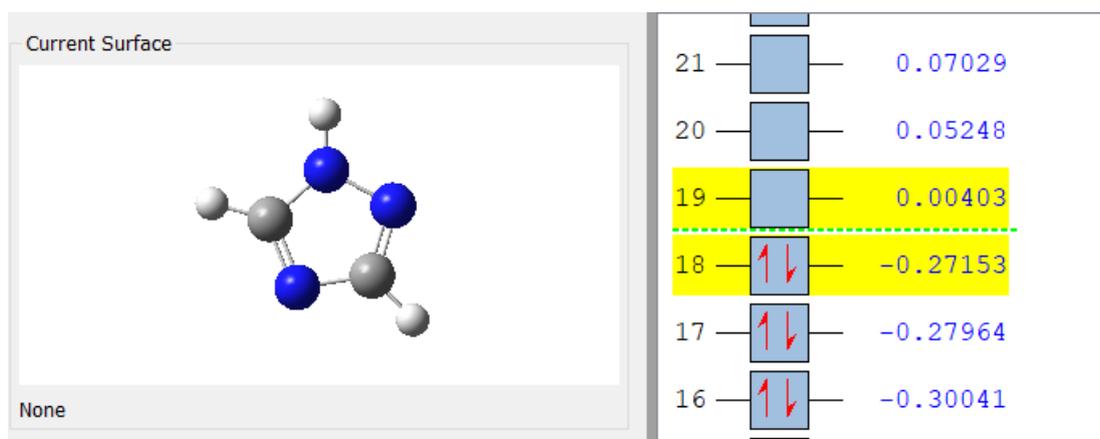


Figure III-16: Energies HOMO et LUMO du 1H 1,2,4- triazole (isomère 2) données par la B3LYP/6-31G (d, p).

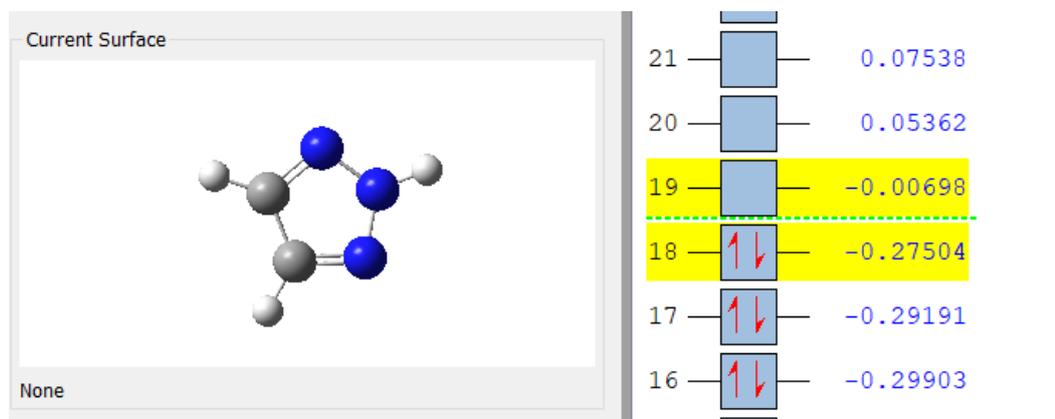


Figure III-17: Energies HOMO et LUMO du 2H 1, 2,3- triazole (isomère 3) données par la B3LYP/6-31G (d, p).

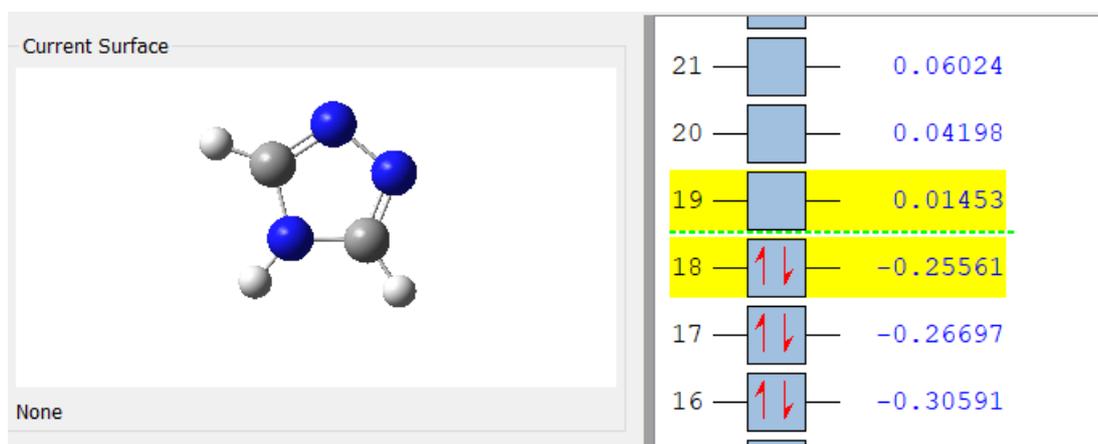


Figure III-18: Energies HOMO et LUMO du 4H 1, 2,4- triazole (isomère 3) données par la B3LYP/6-31G (d, p).

Une valeur d'une énergie HOMO élevée indique que la molécule cédera facilement des électrons, et plus l'énergie LUMO est faible plus la molécule acceptera facilement des électrons.

On peut déduire:

- Le 4H 1, 2,4-triazole (**isomère 4**) a une énergie HOMO la plus importante ($E_{\text{HOMO}} = -6.955$), donc c'est l'isomère le plus nucléophile (cède plus facilement ses électrons).
- La différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO est appelée gap énergétique, c'est un indicateur important de la stabilité structurelle. L'écart HOMO- LUMO est faible impliquant la faible stabilité dynamique, car l'énergie est propice à l'ajout des électrons entrent dans LUMO et / ou extraient des électrons de HOMO.

- Donc, on constate que le gap énergétique le plus important est celui de l'isomère 2 (1H 1, 2,4-triazole) avec une valeur de 7.498eV, cela nous permet de dire que cette molécule est la moins réactive par rapport à autre isomères.
- L'écart ΔE avec une valeur de (7.099eV) relatif à la molécule 1H 1.2.3-triazole (isomère 1) conduit à dire qu'elle est la plus réactive.
- L'ordre de réactivité des isomères est le suivant :

Isomère 1 < isomère 3 < isomère 4 < isomère 2.

III.4.4 Les indice de la réactivité

De nombreux paramètres sont considérés comme des descripteurs de la réactivité des réactions chimiques tels que le potentiel chimique (μ), l'affinité électronique (A), le potentiel d'ionisation (I) et de la dureté (η). Le **tableau III-8** présente les valeurs des indices de la réactivité globale quatre isomères de la molécule.

Tableau III-8: Les indices de la réactivité globale en eV des quatre isomères de triazole

Donnés par la B3LYP/6-31G (d, p).

Isomère	Isomère 1	Isomère 2	Isomère 3	Isomère 4
LUMO	-0.004	0.004	-0.006	0.014
HOMO	-0.264	-0.271	-0.275	-0.255
Gap énergétique (ΔE)	7.099	7.498	7.294	7.350
Potentiel chimique (μ)	-3.658	-3.639	-0.837	3.280
Dureté (η)	-3.549	-3.749	-3.647	-3.675
nucléophile	2.160	1.980	1.884	2.413
Affinité électronique (A)	0.109	-0.110	0.190	-0.395
Mollesse(s)	0.140	0.133	0.137	0.136

A) Potentiel chimique (μ)

- A partir des résultats l'isomère qui a le potentiel le plus important est 2H 1, 2,3-triazole avec un potentiel de -0.837eV, donc elle est moins stable et donc plus réactive.
- L'ordre décroissant des potentiels d'ionisation des isomères de triazole est le suivant :

Isomère 4 > isomère 3 > isomère 2 > isomère 1.

Où

$3.280 > -0.837 > -3.639 > -3.658 \text{ eV}$.

B) L'affinité électronique (A)

- D'après les valeurs mentionnées dans le tableau III-6, on peut conclure que l'isomère 3 (2H 1, 2,3 triazole) présente plus d'affinité pour accepter des électrons par rapport aux autres isomères avec une valeur d'affinité électronique de 0.190eV .
- L'ordre décroissant d'affinité électronique est :
Isomère 3 > isomère 1 > isomère 2 > isomère 4.

Où

$0.190 > 0.109 > -0.110 > -0.395$.

C) La dureté globale (η)

- D'après les valeurs relatives à la dureté chimique déterminées, le composé 1H 1, 2,3-triazole est considéré comme le plus dur. Ce qui confirme sa stabilité avec une valeur de -3.549 eV .
- L'ordre de la dureté globale des isomères est :
Isomère 1 > isomère 3 > isomère 2 > isomère 4.

Où

$-3.549 > -3.647 > -3.749 > -3.675$.

D) La mollesse (S)

- Les valeurs relatives à la mollesse chimique confirment que le 1H 1, 2,3-triazole est très molle et réactive (0.140 eV) par rapport aux autres isomères.
- L'ordre de la mollesse est :
Isomère 1 > isomère 3 > isomère 4 > isomère 2.
 $0.140 > 0.137 > 0.136 > 0.133$.

E) nucléophile

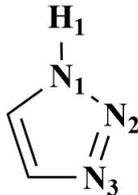
- Les valeurs relatives à la nucléophile chimique confirment que le 4H 1, 2,4-triazole Est un nucléophile est le plus donneur des électrons par rapport aux autres isomères avec une valeur électronique de 2.413eV .

III.4.5. Indices de Fukui

Nous avons choisie d'étudier les indices de la réactivité de l'isomère des triazoles locale tels que les indices de *Fukui* pour les 4 isomères.

Nous avons calculés les indices de *Fukui* de l'isomère 1 «1, 2,3-triazoles». Les résultats sont représentées dans le tableau suivant:

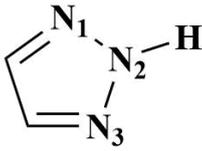
Tableau III-9: Indice de *Fukui* du 1H 1, 2,3-triazoles donnés par la B3LYP/6-31G (d, p).

 1H-1,2,3-triazole						
Atome	q (N)	q (N+1)	q (N-1)	f^+	f^-	f^0
H ₁ (N)	0.289	0.380	0.185	0.091	0.104	0.097
N ₁	-0.309	-0.299	-0.405	0.01	0.096	0.053
N ₂	-0.078	0.118	-0.292	0.196	0.214	0.205
N ₃	-0.272	-0.129	-0.374	0.143	0.102	0.122
C ₁	0.042	0.166	0.038	0.124	0.004	0.064
C ₂	0.082	0.236	-0.116	0.154	0.198	0.176
H ₂ (C ₁)	0.114	0.257	-0.018	0.143	0.132	0.137
H ₃ (C ₂)	0.132	0.271	-0.019	0.139	0.151	0.145

- Indices de *Fukui* ont été calculés en utilisant les populations électroniques obtenues Par l'analyse des populations de Mulliken (MPA).
- Le **tableau III-9** représente charges de Mulliken (q (N), q (N+1), q (N-1)) des huit atomes O, N1, C1, N2, C2, H1 et de H2 dans les systèmes neutres, anioniques et cationique respectivement pour l'isomère (1H 1, 2,3-triazoles).
- L'analyse de ces résultats montre que les hétéroatomes (N₁, N₂, N₃) sont chargés négativement, tandis que les atomes (H₁, H₂, H₃, C₁, C₂) sont chargés positivement. Ces atomes se comportent donc comme des sites électrophiles et nucléophiles.

- L'atome de carbone N₂ détient la valeur la plus haute (0.196) concernant l'indice de Fukui f^+ . Alors que les autres atomes sont C₂ > N₃=H₂ > H₃ > C₁ > H₁ > N₁, sont de l'ordre 0.154 > 0.143 > 0.139 > 0.124 > 0.091 > 0.01.
- Pour les valeurs des indices de Fukui f^- sont aussi identiques que N₂ qui prend la valeur la plus importante (0.214), C₁ de l'ordre (0.004) qui représente la valeur la plus petite et C₂, H₃, H₂, H₁, N₃, N₁ qui est de l'ordre (0.198, 0.151, 0.132, 0.104, 0.102, 0.096).
- Et pour les valeurs des indices de Fukui f^0 , l'atome N₂ possède la valeur maximale (0.205) et autre atome N₁ de l'ordre (0.053) cette indice la plus basse.

Tableau III-10: Indice de Fukui du 2H 1, 2,3-triazoles donnés par la B3LYP/6-31G (d, p).

 2H-1,2,3-triazole						
Atome	q (N)	q (N+1)	q (N-1)	f^+	f^-	f^0
H ₁ (N)	0.303	0.404	0.186	0.101	0.117	0.109
N ₁	-0.268	-0.127	-0.458	0.141	0.19	0.165
N ₂	-0.106	0.014	-0.261	0.12	0.155	0.137
N ₃	-0.268	-0.167	-0.458	0.101	0.19	0.145
C ₁	0.056	0.178	0.020	0.234	0.036	0.079
C ₂	0.056	0.189	0.020	0.133	0.036	0.084
H ₂ (C ₁)	0.113	0.251	-0.025	0.138	0.138	0.138
H ₃ (C ₂)	0.113	0.259	-0.025	0.146	0.138	0.142

- L'analyse de ces résultats montre que les hétéroatomes (N₁, N₂, N₃) sont chargés négativement, tandis que les atomes (H₁, H₂, H₃, C₁, C₂) sont chargés positivement. Ces atomes se comportent donc comme des sites électrophiles et nucléophiles.
- L'atome de carbone C₁ détient la valeur la plus haute (0.234) concernant l'indice de Fukui f^+ . Alors que les autres atomes sont H₃ > N₁ > H₂ > C₂ > H₁=N₃ > N₂ sont de l'ordre 0.146 > 0.141 > 0.138 > 0.133 > 0.101 > 0.12.

- Pour les valeurs des indices de Fukui f^- sont aussi identiques que N_2 qui prend la valeur la plus importante (0.155), $C_1=C_2$ de l'ordre (0.036) qui représente la valeur la plus petite et $H_2=H_3$ qui est de l'ordre (0.138) et $N_1=N_3$ de l'ordre (0.19).
- Et pour les valeurs des indices de Fukui f^0 , l'atome N_1 possède la valeur maximale (0.165) et autre atome C_1 de l'ordre (0.079) cette indice la plus basse.

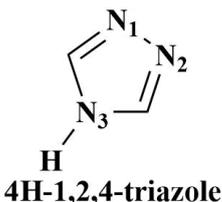
Tableau III-11: Indice de Fukui du 1H 1, 2,4-triazoles donnés par la B3LYP/6-31G (d, p).

 1H-1,2,4-triazole						
Atome	q (N)	q (N+1)	q (N-1)	f^+	f^-	f^0
H ₁ (N)	0.287	0.384	0.167	0.097	0.12	0.108
N ₁	-0.321	-0.233	-0.397	0.088	0.076	0.082
N ₂	-0.272	-0.070	-0.450	0.202	0.178	0.19
N ₃	-0.442	-0.327	-0.529	0.115	0.087	0.101
C ₁	0.219	0.333	0.200	0.114	0.019	0.066
C ₂	0.281	0.390	0.056	0.109	0.225	0.167
H ₂ (C ₁)	0.117	0.258	-0.014	0.141	0.131	0.136
H ₃ (C ₂)	0.138	0.264	-0.038	0.126	0.176	0.151

- L'analyse de ces résultats montre que les hétéroatomes (N_1, N_2, N_3) sont chargés négativement, tandis que les atomes (H_1, H_2, H_3, C_1, C_2) sont chargés positivement. Ces atomes se comportent donc comme des sites électrophiles et nucléophiles.
- L'atome de carbone N_1 détient la valeur la plus haute (0.202) concernant l'indice de Fukui f^+ . Alors que les autres atomes sont $H_2 > H_3 > N_3 > C_1 > C_2 > H_1 > N_1$ sont de l'ordre $0.141 > 0.126 > 0.115 > 0.114 > 0.109 > 0.097 > 0.088$.
- Pour les valeurs des indices de Fukui f^- sont aussi identiques que C_2 qui prend la valeur la plus importante (0.225), C_1 de l'ordre (0.019) qui représente la valeur la plus petite et $N_2, H_3, H_2, H_1, N_3, N_1$ qui est de l'ordre (0.178, 0.176, 0.131, 0.12, 0.087, 0.076).

- Et pour les valeurs des indices de Fukui f^0 , l'atome C_2 possède la valeur maximale (0.167). et autre atome C_1 de l'ordre (0.066) cette indice la plus basse

Tableau III-12: Indice de *Fukui* du 2H 1, 2,4-triazoles donnés par la B3LYP/6-31G (d, p).

						
Atome	q (N)	q (N+1)	q (N-1)	f^+	f^-	f^0
H ₁ (N)	0.277	0.362	0.097	0.085	0.18	0.132
N ₁	-0.299	-0.077	-0.366	0.376	0.067	0.144
N ₂	-0.299	-0.077	-0.366	0.376	0.067	0.144
N ₃	-0.495	-0.476	-0.505	0.019	0.01	0.014
C ₁	0.275	0.373	0.089	0.098	0.186	0.142
C ₂	0.275	0.373	0.088	0.098	0.187	0.142
H ₂ (C ₁)	0.132	0.261	-0.018	0.129	0.15	0.139
H ₃ (C ₂)	0.132	0.261	-0.018	0.129	0.15	0.139

- L'analyse de ces résultats montre que les hétéroatomes (N₁, N₂, N₃) sont chargés négativement, tandis que les atomes (H₁, H₂, H₃, C₁, C₂) sont chargés positivement. Ces atomes se comportent donc comme des sites électrophiles et nucléophiles.
- l'atome d'azote détient la valeur la plus haute N₁=N₂ (0.376) concernant l'indice de Fukui f^+ . Alors que les autres atomes sont égaux deux à deux tels que H₂=H₃, C₁=C₂ et H₁, N₃ sont de l'ordre de 0.129, 0.098 et 0.085, 0.019.
- Pour les valeurs des indices de Fukui f^- sont aussi identiques que C₂ qui prend la valeur la plus importante (0.187), N₃ de l'ordre (0.01) qui représente la valeur la plus petite et H₂=H₃ qui est de l'ordre (0.15) et N₁=N₂ de l'ordre (0.067) C₁=0.187 H₁=0.18.
- Et pour les valeurs des indices de Fukui f^0 , l'atome N₁=N₂ possède la valeur maximale (0.144). et autre atome C₁ de l'ordre (0.014) cette indice la plus basse, les autres atomes sont égaux deux à deux lequel C₁=C₂ de l'ordre (0.142) et H₂=H₃ de l'ordre (0.139) et H₁=0.132.

III.5 Etude théorique de la tautomérie du 1H 1,2,3-triazole

Les tautomères sont des couples d'isomères de constitution inter convertibles par la réaction chimique réversible appelée tautomèristion. Dans la plupart des cas, la réaction se produit par migration d'un atome d'hydrogène accompagnée d'un changement de localisation d'une double liaison.

Tautomérie des triazoles Nous allons commencer par l'étude de la tautomérie de l'isomère 1H-1, 2,3 triazole qui se transforme en 2H-1, 2,3 triazole.

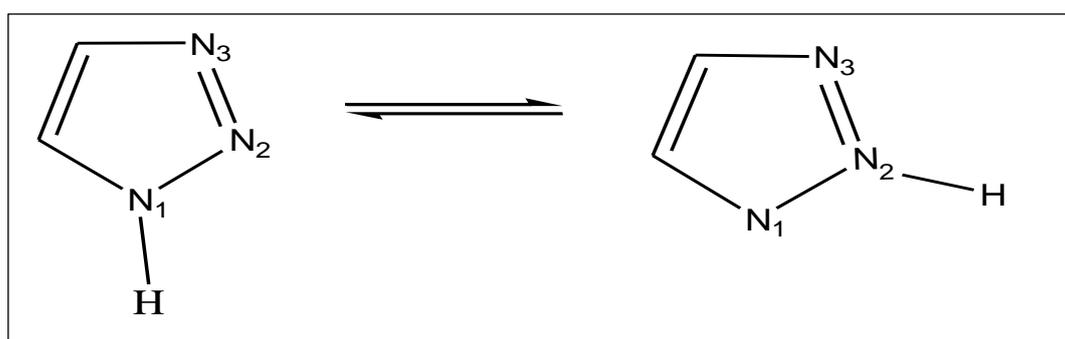


Figure III-19 : Tautomérie du 1H-1, 2,3 triazole en 2H-1, 2,3 triazole.

Un scan rigide en utilisant la méthode de calcul B3LYP/6-31G (d, p) afin de voir l'allure de cette transformation et déterminer le produit thermodynamiquement ou cinétiquement stable. La figure suivante représente le scan obtenu.

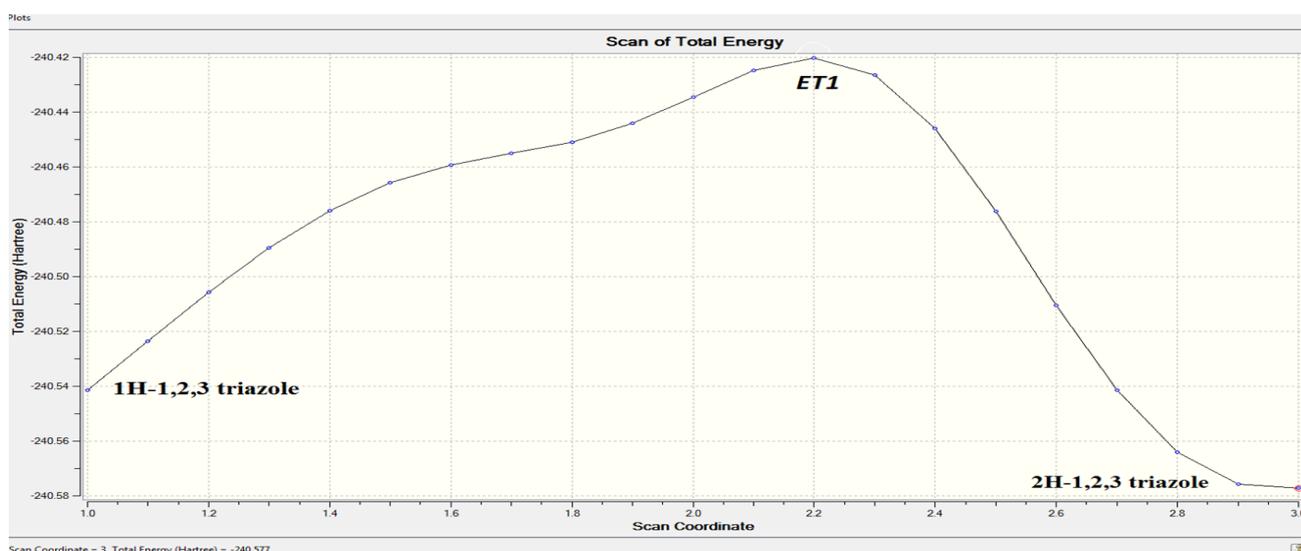


Figure III-20 : Scan de la tautomérie du 1H-1, 2,3 triazole donné par la B3LYP/6-31G (d, p)

Les résultats obtenus révèlent que le 2H-1, 2,3 triazole est le tautomère thermodynamiquement obtenu étant donné que c'est le composé le plus stable.

III.6 Etude théorique de la tautomérie du 1H 1.2.4-triazole

Un scan rigide a été effectué pour l'étude de la tautomérie du 1H 1, 2,4-triazole qui représente le passage du proton de l'azote N₁ vers l'azote N₂ est représentée par la figure suivante :

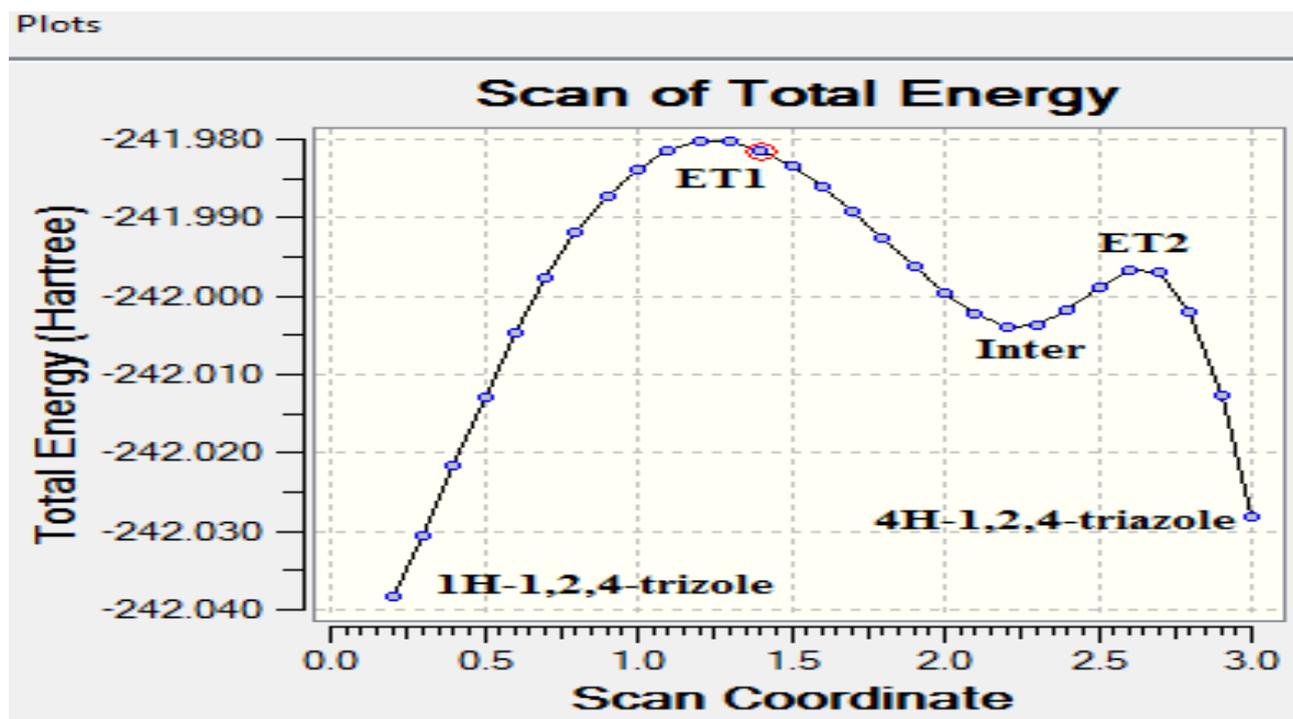


Figure III-21 : Scan de la tautomérie du 1H-1, 2,4-triazole donné par la B3LYP/6-31G (d, p).

D'après la figure précédente, on remarque la présence d'un intermédiaire qui caractérise par la migration du proton vers le carbone C₁ situé entre les deux atomes d'azote.

Ce carbone est hybridé en SP² il capte donc le proton pour former un intermédiaire stable représenté par la figure suivante :

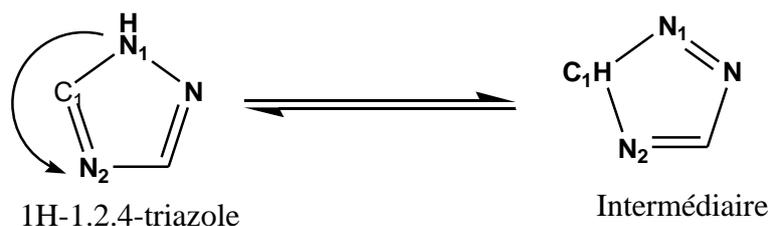


Figure III-22 : Structure de l'état de transition de la formation de l'intermédiaire.

La deuxième partie du scan représente la migration du proton du carbone C₁ vers l'azote N₂ formant ainsi le 4H-1, 2,4-triazole. Ce passage est aussi caractérisé par la présence d'un état de transition. On note que l'énergie d'activation de ce passage est de 4.55 Kcal/mole.

Figure suivante représente la structure de l'état de transition du passage de l'intermédiaire au 4H-1, 2,4-triazole.

Les calculs effectués indiquent que le 4H-1, 2,4-triazole est plus stable que l'intermédiaire

On note aussi que le 1H-1, 2,4-triazole est plus stable que le 1H-1, 2,4-triazole

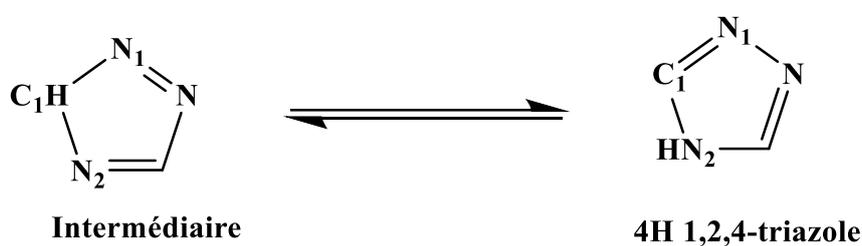


Figure III-23 : Migration du proton de carbone C₁ vers l'azote N₂.

On remarque lors de ce passage la transformation de la double liaison C₂-N₂ en simple liaison et de la liaison N₁-C₁ en double liaison.

Références bibliographique

- [1] Taib Nabila, « Contribution théorique des bastadines: Molécules d'intérêt biologique », mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran; 2016.
- [2] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton and J. A. Pople, Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange, Program No 237, **1970**.
- [3] David Young, Computational Chemistry, Wiley-Interscience, Appendix A.2.4, p 336, Gaussian, **2001**.
- [4]: Sir John A. Pople, *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Interscience, vol. 25 n° 9, **2004**.
- [5] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004, <http://www.gaussian.com>.
- [6] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37, 785, **1988**.
- [7] S. Huzinaga, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [8] D. Hartree, R. Proc., Cambridge Philos., 24, 89, **1928**; V.Z. Fock, Phys., 61, 126, **1930**.
- [9] J. Slater, C. Phys. Rev., 48, 35, **1930**; C. Roothaan, C. J. Rev. Mod. Phys, 23, 69, **1951**.

-
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, *136*, B864, **1964**; W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, *140*, A1133, **1965**.
- [11] R. G. Parr, W. Yang, 1990, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, UK, **1989**; R. M. Dreizler, E. K. V. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Manybody Problem*, Springer, Berlin Heidelberg, New York; W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [12] Cyril Colas, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique-Chimie, Paris, p. 130, 2006.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de ce travail est de déterminer la réactivité des triazoles et de leurs tautomères ainsi qu'étudier le phénomène de tautomérie présent dans ce genre de molécules. Pour cela nous avons effectué une optimisation de géométrie en utilisant la DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G (d, p) en premier lieu. Les résultats révèlent que l'isomère le plus stable est le 1H 1, 2,4-triazole .alors que le tautomère le plus stable est le 4H 1, 2,4-triazole.

La deuxième étape de ce travail est l'étude de la réactivité globale de ces molécules, pour cela les concepts de la réactivité issue de la DFT ont été utilisés.

Les résultats obtenus indiquent que l'isomère le plus réactif est le 1H 1, 2,3-triazole car il possède le plus faible gap énergétique. Concernant le potentiel chimique, l'isomère qui a le potentiel le plus important est 2H 1, 2,3-triazole avec un potentiel de -0.837 eV, donc elle est moins stable et donc plus réactif. A propos de la nucléophilie, Les valeurs relatives à la nucléophile chimique confirment que le 4H 1, 2,4-triazole est une nucléophile est le plus donneur des électrons par rapport aux autres isomères avec une valeur électronique de 2.413eV.

Pour l'étude de la tautomérie des deux isomères, un scan rigide a été effectué en utilisant la DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G (d, p). Les résultats obtenus révèlent la présence d'un état de transition pour l'isomère 1, 2,3-triazole. Alors que pour l'isomère 1, 2,4+triazole la tautomérie passent d'abord par un intermédiaire ou l'atome d'hydrogène s'attache à l'atome de carbone adjacent. Un calcul de scan relaxé doit être effectué avec la localisation et la confirmation d'un état de transition doit être effectuée par un calcul de fréquences.

