

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

MÉMOIRE

Présenté par :

Belagraa Salima

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Théorique Et Computationnelle

Thème

*Étude théorique de la réactivité de quelques dérivés de
l'oxadiazole*

Soutenu le 01/10/2020 devant le jury composé de :

Présidente	Dr KADARI Rekia	MCB	Université de Saida
Encadreur	Dr MISSAOUI Djallila	MCB	Université de Saida
Co-encadreur	Dr GUENDOUDI Abdelkrim	MCA	Université de Saida
Examineur	Dr HADJI Djebar	MCA	Université de Saida
Examineur	Dr BRAHIM Houari	MCA	Université de Saida

Année universitaire 2019/2020



REMERCIEMENTS

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Je m'incline devant ALLAH tout puissant qui m'a ouvert La porte du savoir et de m'avoir donner la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

*Je tiens évidemment à remercier en premier lieu Mme. **Djalila Missaoui**, Maître de conférences, à l'université de Saïda, pour le sujet qu'elle ma propose, et pour son aide et son suivi tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Une très grand merci à Mr. **Guendouzi Abdelkrim** Maître de conférences à l'université de SAIDA, pour son aide et son conseil;*

*Et je tiens à remercier très sincèrement les membres de jury président, **Dr KADARI Rekia** et examinateur **Dr HADJI Djebbar** ainsi que **Dr BRAHIM Houari** qui m'ont fait honneur d'accepter de juger mon travail ;*

Je tiens également à exprimer mes remerciements à tous les enseignants du Département des sciences de la matière, qui ont contribué efficacement à notre formation, et mes collègues de la promotion de chimie computationnelle et théorique de SAIDA. J'adresse également remercier toute Personne qui a participé de près ou de loin pour l'accomplissement de ce modeste Travail;

Merci à tous et à toutes.

Dédicace

Grâce à mon Dieu « el Kadir »

Je dédie ce travail à :

De ma part, et avec des grands sentiments et d'une joie immense que je
Dédie ce travail à mes parents surtout,

MA TRÈS CHÈRE MÈRE : Belagraa Fatima

J'ai de la chance d'avoir une mère aussi dévouée et attentionnée que toi, c'est un privilège plus rare qu'on ne le croit. Tu m'as comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études. Par les inestimables sacrifices que tu as consentis pour moi, tu as tant souhaité que je parvienne à ce but.

« J'espère ma mère que je serai toujours à la hauteur de tes attentes »

*A ma chère, seule sœur : Kouloud ;
A toute la famille : Belagraa ;
Sans oublier tous mes amis.*

Tous ce qui aime le bonheur pour tout le monde.

SALIMA

Table des matières

Remerciement

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des schémas

Abréviations

Introduction Générale 01

Chapitre I: Généralité sur l'oxadiazole

I.1 Introduction 05

I.2 Les oxadiazoles 05

I.3 Nomenclature des oxadiazoles 06

I.4 Les méthodes générales de synthèse des oxadiazoles 06

I.4.1 Synthèse du 1, 2, 4-oxadiazole par irradiation micro-ondes 06

I.4.2 Synthèse du 1,2,5-oxadiazole par trans-stilbène 07

I.4.3 Synthèse du 1,2,4-oxadiazole par traitement des anhydrides d'acide
carboxylique avec des amidoximes 08

I.4.4 Synthèse de 1,2,4-oxadiazole par traitement du chlorure de
benzhydroxamyle avec CH_5N_3 08

I.5 Principaux méthodes de synthèse des 1, 3,4 –oxadiazoles 08

I.5.1 A partir d'une cétone 09

I.5.2 A partir d'un aldéhyde 09

I.5.3 A partir de l'acide hydrazide avec POCl_3 09

I.5.4 A partir de condensation de semicarbazide avec des aldéhydes 10

I.5.5	A partir d'un hydrazide hétérocyclique	11
I.5.6	A partir des acides	11
I.5.7	A partir de hydrazide avec acide sulfurique de silice	12
I.5.8	A partir d'alun de potassium $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	12
I.6	Activité pharmacologique des 1,3,4-oxadiazoles	13
I.6.1	L'activité anti-inflammatoire	13
I.6.2	Activité antimicrobienne	13
I.6.3	Activité anti-tumorale et anticancéreuse	14
I.6.4	Activité antifongique	15
I.6.5	Activité antidiabétique	15
I.6.6	Activité anti-tuberculosis	16
I.7	Propriétés physiques de l'oxadiazole	16
I.8	Chimie de 1,3,4-oxadiazole	17
I.9	Réactivité de 1,3,4-oxadiazole	17
	Références bibliographiques	18

Chapitre II: Méthodes de mécanique quantiques

II.1	Les méthodes ab initio	21
II.1.1	Equation de Schrödinger	21
II.1.2	L'approximation Born- Oppenheimer	22
II.1.3	La méthode Hartree-Fock (HF)	23
II.2.2	L'approximation (LCAO) et les équations de Hartree-Fock Roothaan	25
II.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	26
II.2.1	Théorème de Hohenberg et Kohn	26
II.2.2	Méthode de Kohn-Sham	26

II.3	Différents types de fonctionnelles	28
II.3.1	Approximation de la densité locale (LDA)	28
II.3.2	Approximation de la densité locale Spin (LSDA)	29
II.3.3	Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	29
II.3.4	Les fonctionnelles hybrides	30
II.4	Bases d'orbitales atomiques	31
<i>APPROCHES THEORIQUES DE LA REACTIVITE CHIMIQUE</i>		
II.5	Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO	32
II.6	Principe de la FMO	32
II.7	Théorie de l'état de transition TST	34
II.8	Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) global	35
II.9	Les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT	35
II.9.1	Le potentiel d'ionisation (I)	35
II.9.2	L'affinité électronique (A)	36
II.9.3	L'électronégativité (χ)	36
II.9.4	Le potentiel chimique électronique (μ) et la dureté (η)	36
II.9.5	La mollesse (S)	37
II.9.6	L'indice de l'électrophile globale ω	37
II.10	Indices locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle	37
II.10.1	Indices de Fukui	37
II.10.2	Mollesses locales	38
II.10.3	Electrophilicité locale	38
	Références bibliographiques	39

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1	Introduction	43
III.2	Méthodes de calculs utilisés	43
III.3	Optimisation des géométries	44
III.4	Analyse des charges atomiques	48
III.5	Analyse des orbitales moléculaires	50
	a. Diagramme énergétique	52
III.6	Les indice de réactivités	55
	a. Le potentiel d'ionisation (I)	55
	b. L'affinité électronique (A)	56
	c. La dureté globale (η)	56
	d. La mollesse (S)	56
	e. Potentiel chimique (μ)	56
	f. Electronegativité (χ)	57
	g. Electrophilicité (ω)	57
III.7	Indices de Fukui	57
III.8	Propriétés électroniques des différents dérivées du 1,3,4-oxadiazole	59
III.9	Les indice de réactivités des différents dérivées du 1,3,4-oxadiazole	61
	❖ Potentiel d'ionisation (I)	61
	❖ L'affinité électronique (A)	62
	❖ La dureté globale (η)	62
	❖ La mollesse (S)	62
	❖ Potentiel chimique (μ)	63
	❖ Electronegativité (χ)	63

❖ Electrophilicité (ω)	63
III.10 Conclusion	64
Références bibliographiques	65
Conclusion générale	66

Liste des tableaux

Tableau III-1: Energie des structures optimisées des 4 isomères de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p)	45
Tableau III-2: Energies HOMO, LUMO et gaps énergétiques (HOMO/LUMO) des quatre isomères de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p)	52
Tableau III-3: Les paramètres quantique des quatre isomères de l'oxadiazole	55
Tableau III-4: Indice de Fukui des isomères de 1,3,4-Oxadiazoles	58
Tableau III-5: Energies HOMO, .LUMO et gaps énergétiques (HOMO/LUMO) des différents dérivées du 1,3,4-Oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p)	60
Tableau III-6: Les paramètres quantique des différents dérivées du 1,3,4-Oxadiazole	61

Liste des figures

Figure I-1: Structures des quatre isomères de l'oxadiazole	5
Figure I-2: Principaux méthodes de la préparation de 1,3,4-oxadiazole	6
Figure I-3: Structure de 3-(piperazin-1-ylmethyl)-5(1-(<i>p</i> -tolyl) ethyl)-1,3,4 oxadiazole-2(3H)-thione composé avec prop-1-ene	13
Figure I-4: Structure de 2-(3-bromo-2-methylphenyl)-5-(2-fluoro-4- methoxyphenyl) -1,3,4-oxadiazole	14
Figure I-5: Structure de 5-(2-hydroxyphényl)-3-substitué-2,3-dihydro-1,3,4 oxadiazole-2-thione	15
Figure I-6: Structure de 1,3,4-oxadiazole-quinazoline-4 (3H)-one	15
Figure I-7: Structure de 2-[[5-alkyl-1, 3,4-oxadiazol-2-yl] méthyl] sulfanyl } -1H-benzimidazole	16
Figure I-8: S-(pyridin-4-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)2-(phenylamino)ethanethioate	16
Figure II-9: Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières	33
Figure II-10: Les différentes interactions entre les Oms	33
Figure III-11: Les structures optimisées des quatre isomères de l'oxadiazole obtenus par la méthode B3LYP/6-31G (d, p)	44
Figure III-12: Structures des quatre isomères de l'oxadiazole	46
Figure III-13: Longueurs de liaison en Å relatifs aux quatre isomères de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p)	46
Figure III-14: Angles de valence relatifs des différents isomères de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p)	48
Figure III-15: Les Charges NBO des quatre isomères de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).....	49
Figure III-16: Représentations des orbitales HOMO et LUMO des différents isomères de l'oxadiazole.....	51
Figure III-17: Energies HOMO et LUMO du 1,2,3-Oxadiazole (isomère 1) obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p)	53
Figure III-18: Energies HOMO et LUMO du 1,2,4-Oxadiazole (isomère 2) obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).....	53

Figure III-19: Energies HOMO et LUMO du 1,2,5-Oxadiazole (isomère 3) obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).....	53
Figure III-20: Energies HOMO et LUMO du 1,3,4-Oxadiazole (isomère 4) obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).....	54
Figure III-21: Structures des trois dérivés du 1,3,4-oxadiazole étudiées	59

Liste des schémas

Schéma I-1: Synthèse du 1,2,4-oxadiazole par irradiation micro-onde	7
Schéma I-2: Synthèse du 1,2,4-oxadiazole par irradiations micro-ondes	7
Schéma I-3: Synthèse du 1,2,5-oxadiazole par trans-stilbène	7
Schéma I-4: Synthèse du 1,2,4-oxadiazole par traitement des anhydrides d'acide carboxylique avec des amidoximes	8
Schéma I-5: Synthèse de 1,2,4-oxadiazole par traitement du chlorure de benzhydroxamyle avec CH_5N_3	8
Schéma I-6: Synthèse du 1,3,4-oxadiazole par traitement de l'acide hydrazide avec des méthyle-cétone	9
Schéma I-7: Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir d'un aldéhyde	9
Schéma I-8: Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir de l'acide hydrazide avec POCl_3	10
Schéma I-9: Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir de semicarbazide avec des aldéhydes	10
Schéma I-10: Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir d'hétérocyclique hydrazide.....	11
Schéma I-11: Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir des acides	11
Schéma I-12: Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir de hydrazide avec acide sulfurique de silice	12
Schéma I-13: Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir d'alun de potassium $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	12

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, Wilk et Nussair.

LSDA: Approximation de la densité locale Spin.

GGA: Approximation du Gradient Généralisé.

GEA: Approximation de l'Expansion du Gradient.

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

STO : Orbitales de type Slater.

GTO : Orbitales de type Gaussienne.

FMO : Frontier Molecular Orbital.

OM : Orbitale Moléculaire.

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital.

HO : Haute Occupée.

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

BV: Basse Vacante.

ΔE : gap énergétique.

TST: Transition state theory.

K: Constante de vitesse.

K_B : 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.

ΔG[#]: enthalpie libre d'activation.

HSAB: Hard and Soft Acids and Bases.

NBO: Natural Bond Orbitals.

MPA: Mulliken population analysis.

eV: Electron volt.

H: Hamiltonien.

I: Potentiel d'ionisation.

μ: Moments dipolaires.

η: la dureté.

s: Mollesse.

ω: l'indice d'électrophile global.

χ: l'électronégativité.

μ: potentiel chimique électronique.



Introduction générale

Introduction générale

La chimie computationnelle a commencé à prendre forme dans les années 1970. Ainsi, en 1974, l'American Chemical Society crée la division COMP « Computers in chemistry ». [1].

Le fondement de la chimie réside dans les lois formulées par Lavoisier 1777: "**Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme**". La recherche actuelle en chimie ne se concentre plus uniquement sur le changement de la matière, mais aussi compréhension et contrôle ces changements créés de nouvelles molécules ou de nouveaux matériaux avec des caractéristiques adéquates. La recherche théorique est désormais au cœur de cet aspect un dur travail. Ils fournissent un cadre descriptif pour les données expérimentales structure atomique et moléculaire et propriétés des molécules et les matériaux [2].

Les hétérocycles constituent une famille intéressante de composés organiques, avec d'énormes ressources biologiques, industrielles et en fait, cela est vrai pour le fonctionnement de toute société humaine développée. La majorité des médicaments biologiquement actifs et les produits agrochimiques sont hétérocycliques car il existe de nombreux additifs et modificateurs dans l'industrie [3].

Dans ce mémoire où s'inscrit ce travail, nous sommes intéressés à étudier la réactivité de (1,2,3-oxadiazole, 1,2,4-oxadiazole, 1,2,5-oxadiazole et 1,3,4-oxadiazole), ainsi que la réactivité de quelques dérivés du 1,3,4-oxadiazole en basant sur les concepts de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT Density Functional Theory) pour leur bon rapport précision/temps de calcul.

Le manuscrit de cette thèse se compose de trois chapitres :

- ❖ Une introduction générale.

- ❖ Le **premier chapitre** est consacré à une étude bibliographique sur l'oxadiazole et ces dérivés, leurs méthodes de synthèses, ainsi leurs importantes activités.

Introduction générale

- ❖ Le **deuxième chapitre** regroupe les méthodes de calculs de la chimie quantique.
- ❖ Le **troisième chapitre** et le dernier de cette mémoire est consacré à l'interprétation des résultats obtenus par l'utilisation la méthode DFT, les propriétés structurales et thermodynamiques des molécules (les quatre isomères de l'oxadiazole), ainsi que les indices de leurs réactivités.

Et enfin une conclusion générale où les différents résultats intéressants sont récapitulés.

Référence bibliographique

[1]: Frédéric Wieber, Alexandre Hocquet, Méthodes de modélisation en chimie computationnelle : pluralisme et pragmatisme, software et benchmarking, B. Bensaude-Vincent & R.-E. Eastes (Eds.), Philosophie de la Chimie, Paris: De Boeck Supérieur, pp. 170-176.

[2]: Carine Michel. Etudes théoriques de la réactivité chimique : des méthodes statiques à la métadynamique. Autre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français.

[3]: Mino Dabiri, Taylor & Francis Group, LLC, 37: 1201–1209, 2007.



Chapitre I
Généralité sur l'oxadiazole

I.1 Introduction

Les hétérocycles sont des composés cycliques dans lesquels un ou plusieurs atomes de carbone composant le cycle sont remplacés par un hétéroatome, les plus courants sont l'azote, l'oxygène et le soufre. Cependant, les hétérocycles azotés sont intéressants notamment en raison de leurs différents modes de synthèse ainsi que de leurs propriétés remarquables. En effet, de nombreux hétérocycles azotés tels que les triazoles, les thiadiazoles, les oxadiazoles ou les imidazoles sont connus pour leurs diverses vertus, permettant ainsi le développement de l'industrie chimique [1].

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

I.2 Les oxadiazoles

L'oxadiazole est un hétérocycle à cinq chaînons ayant deux atomes de carbone, deux atomes d'azote, un atome d'oxygène et deux doubles liaisons ayant la formule générale $C_2H_2ON_2$. On considère que l'oxadiazole est dérivé du furane en remplaçant le groupe du méthane ($-CH=$) par deux atomes d'azote de type pyridine ($-N=$). Il existe quatre isomères possibles d'oxadiazole (1, 2, 3, 4) en fonction de la position des deux atomes d'azote dans le cycle et sont numérotés comme indiqué dans la (Figure I.1) [2].

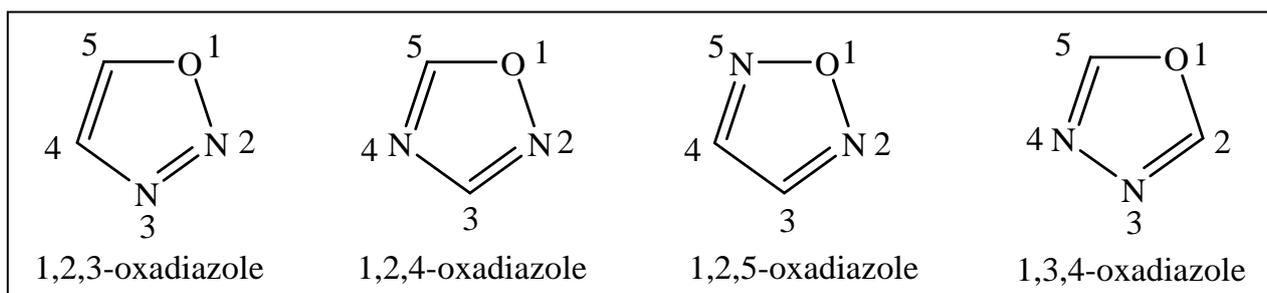


Figure I-1: Structures des quatre isomères de l'oxadiazole.

Cependant, Le 1,3,4-oxadiazole et le 1,2,4-oxadiazole sont mieux connus, et plus largement étudiés par les chercheurs en raison de leurs nombreuses propriétés chimiques et biologiques importantes [3].

Concernant, la préparation des 1,3,4-oxadiazoles; plusieurs méthodes ont été développées. Deux méthodes importantes utilisées pour la synthèse du noyau 1,3,4-oxadiazole soit par

cyclisation oxydative de N-acylhydrazones, soit par déshydratation du cycle N, N-diacylhydrazine (Figure I.2) [4].

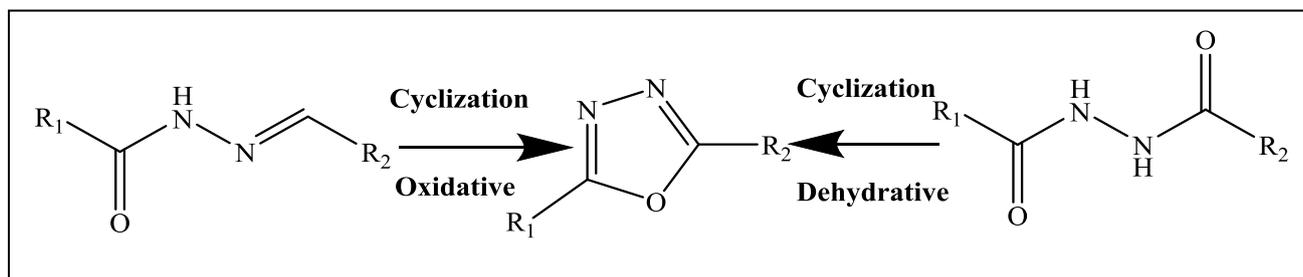
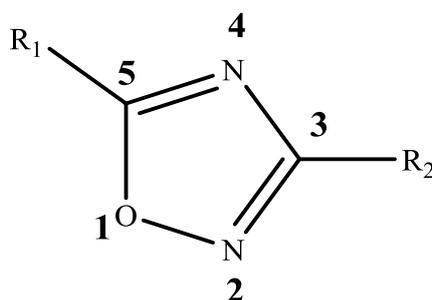


Figure I-2: Principaux méthodes de la préparation de 1,3,4-oxadiazole.

I.3 Nomenclature des oxadiazoles

La nomenclature des atomes du cycle peut clairement spécifier la position du cycle remplacé. Les atomes sont numérotés à partir de l'atome d'oxygène de sorte que trouvez l'atome d'azote le plus proche [5].



I.4 Les méthodes générales de synthèse des oxadiazoles

Les oxadiazoles ont été préparés selon différents procédés. Actuellement de nouvelles techniques méthodologies de préparation des dérivés de l'oxadiazole sont rapidement développées. Un compte rendu des méthodes adoptées pour la synthèse de l'oxadiazole substitution est décrit ci-dessous [6].

I.4.1 Synthèse du 1, 2, 4-Oxadiazole par irradiation micro-ondes

Pour la première fois la synthèse de 1, 2, 4 -oxadiazole par irradiation micro-ondes.

Les 1, 2, 4-oxadiazoles ont été préparé de deux manières :

- Initialement, l'oxime a réagi avec l'acétate d'isopropényle en présence d'argile KSF sous irradiation micro-ondes [7].

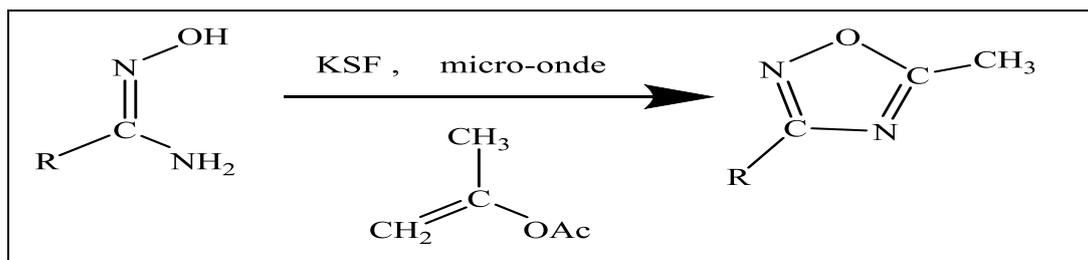


Schéma I-1 : Synthèse du 1, 2, 4-oxadiazole par irradiation micro-ondes.

- Deuxièmement, une irradiation d'une amidoxime O-acétylé adsorbée sur alumine dans un four commercial. 1, 2, 4 des oxadiazoles ont été obtenus avec un rendement de 58 à 95% [7].

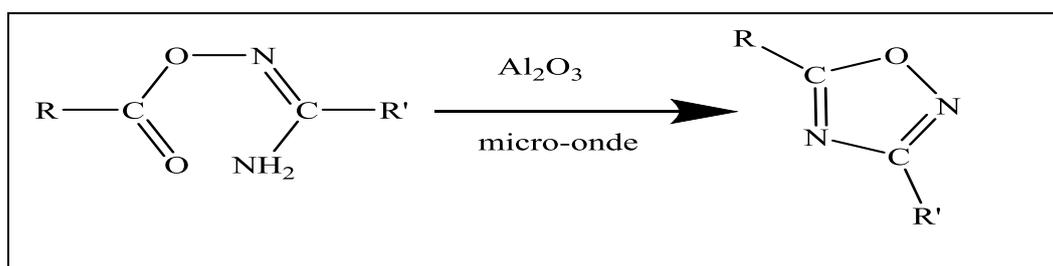


Schéma I-2 : Synthèse du 1, 2, 4-oxadiazole par irradiations micro-ondes.

I.4.2 Synthèse du 1,2,5-oxadiazole par trans-stilbène:

(E)-1,2-diphényléthène (trans-stilbène) réagit avec une solution aqueuse saturée de nitrite de sodium dans un mélange d'acide acétique et de 1,4-dioxane, une modification de la procédure rapportée par Gasco et ses collègues a donné du 3,4-diphényl-1,2,5-oxadiazole-2-oxyde (10,26%) [8].

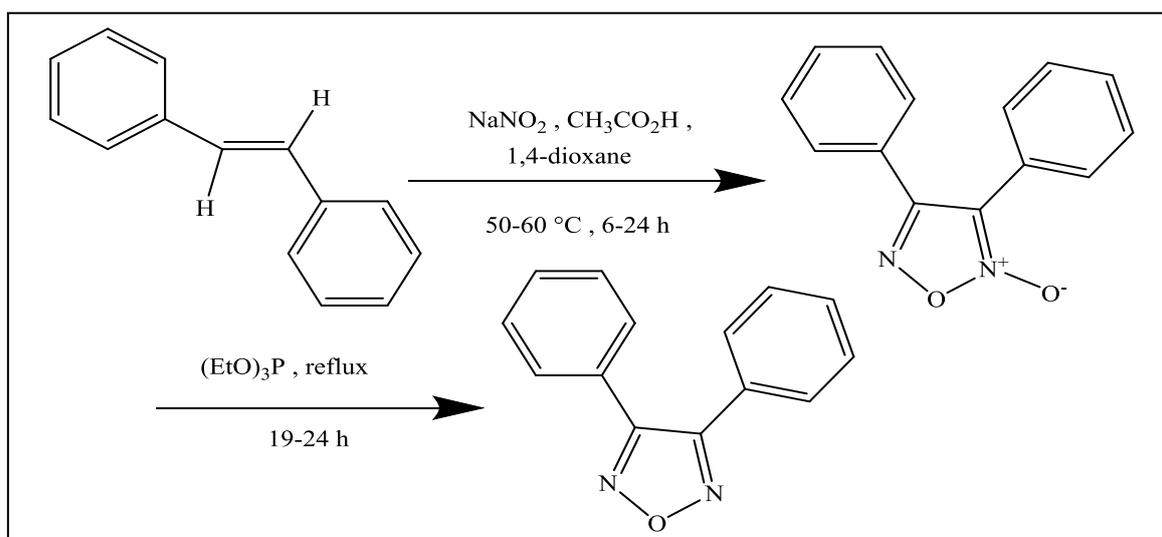


Schéma I-3 : Synthèse du 1,2,5-oxadiazole par trans-stilbène.

I.4.3 Synthèse du 1,2,4-oxadiazole par traitement des anhydrides d'acide carboxylique avec des amidoximes

La méthode générale de préparation des oxadiazoles-1,2,4 disubstitués consiste à condenser des amidoximes avec des chlorures ou des anhydrides d'acide carboxylique. Les acyles intermédiaires se forment à température ordinaire et leur cyclisation est ensuite réalisée par déshydratation à une température plus élevée [9].

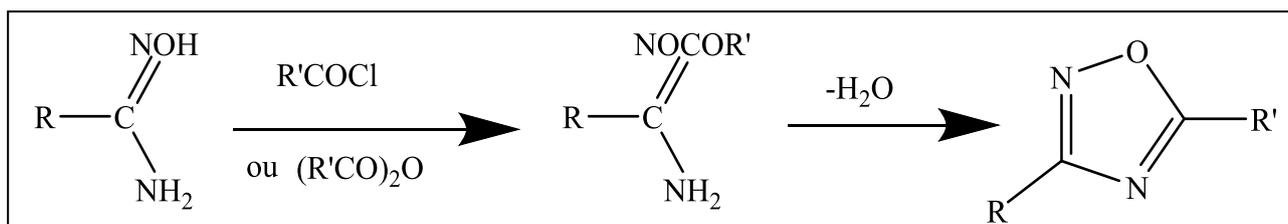


Schéma I-4 : Synthèse du 1,2,4-oxadiazole par traitement des anhydrides d'acide carboxylique avec des amidoximes.

I.4.4 Synthèse de 1,2,4-oxadiazole par traitement du chlorure de benzhydroxamyle avec CH_5N_3

la préparation du phényle-3-amino-5-oxadiazole-1,2,4 avec un rendement de 85% par traitement du chlorure de benzhydroxamyle avec de la guanidine CH_5N_3 [10].

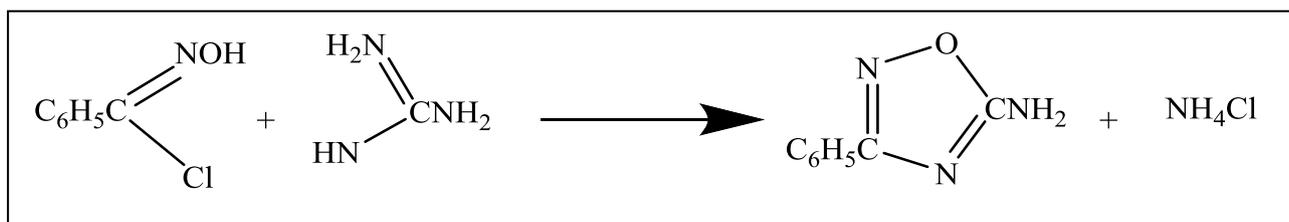


Schéma I-5 : Synthèse de 1,2,4-oxadiazole par traitement du chlorure de benzhydroxamyle avec CH_5N_3 .

I.5 Principales méthodes de synthèse des 1, 3,4 –oxadiazoles

Il existe de nombreuses façons de synthétiser des dérivés de 1,3,4-oxadiazole, mais la méthode la plus connue pour ces hétérocycles est la synthèse par cyclisation d'hydrazide. Nous pouvons donner quelques exemples [11]:

I.5.1 A partir d'une cétone

Dans une annulation directe d'hydrazides avec des méthyle-cétones pour la synthèse de 1,3,4-oxadiazole, l'utilisation de K_2CO_3 comme base permet le clivage des liaisons C-C inattendu est très efficace. Cette réaction est proposée pour passer par le clivage oxydant C liaisons SP^3 -H, suivies d'une cyclisation et d'une dé-acylation [12].

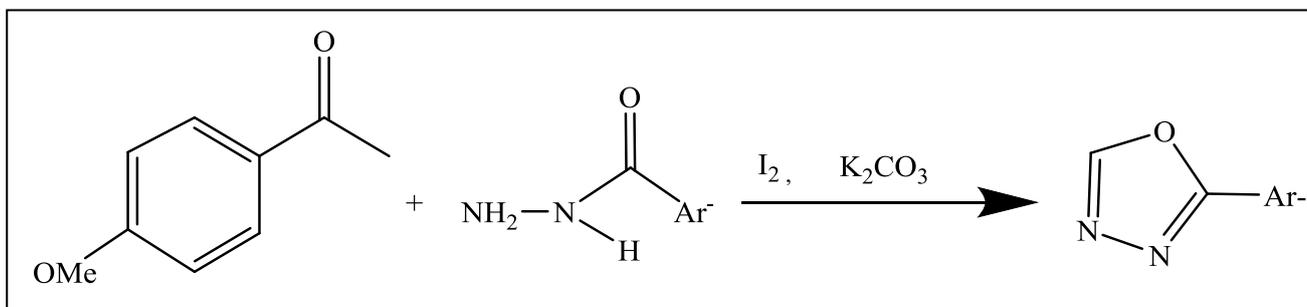


Schéma I-6 : Synthèse du 1,3,4-oxadiazole par traitement de l'acide hydrazide avec des méthyle-cétones.

I.5.2 A partir d'un aldéhyde

Lorsque le carbonate de potassium est utilisé pour traiter divers aldéhydes dans des conditions de transfert de phase, on observe des réarrangements sans précédent conduisant à la production étape par étape du nouvel oxadiazole.

La conversion significative implique l'oxydation formelle de l'aldéhyde de la forme aldéhyde en acide, et du trichlorométhyle en dichlorométhyle [13].

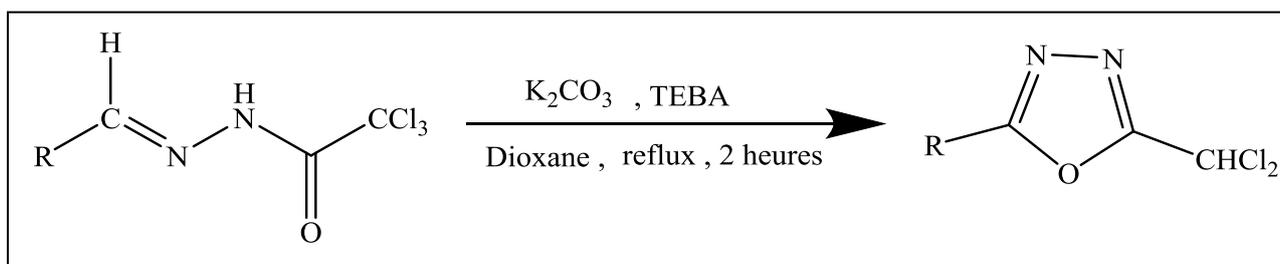


Schéma I-7 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir d'un aldéhyde.

I.5.3 A partir de l'acide hydrazide avec POCl₃

Le composé 2,5-bis-(pyridin-4-yl) -1,3,4-oxadiazole est préparé par réaction de l'acide iso nicotinique avec le di-chlorhydrate d'hydrazine en présence de P₂O₅, POCl₃ et H₃PO₄ [14].

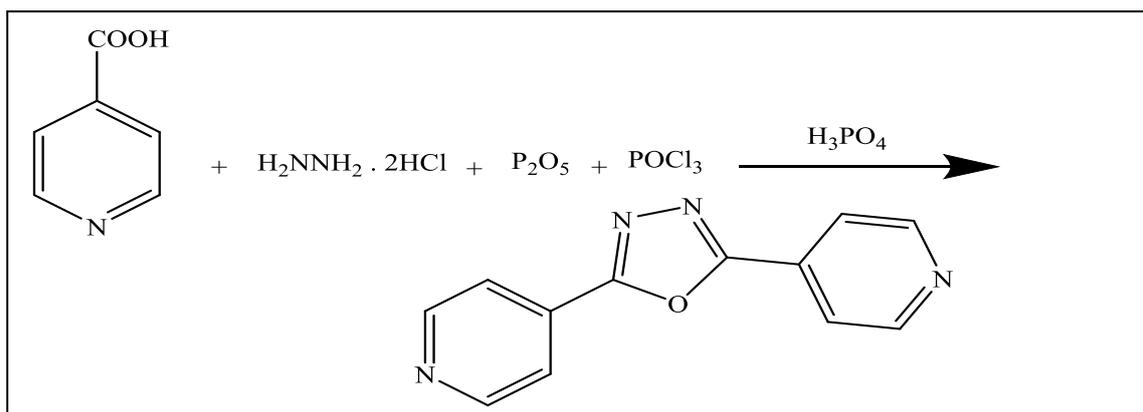


Schéma I-8 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir de l'acide hydrazide avec POCl₃.

I.5.4 A partir de condensation de semicarbazide avec des aldéhydes

Une condensation sans métaux de transition du semicarbazide / thiosemicarbazide avec aldéhydes suivi par I₂ par formation d'oxydation CO / CS de la liaison fournit des 2-amino-1,3,4-oxadiazoles et 1,3,4-thiadiazoles substitués efficacement et mode évolutif [15].

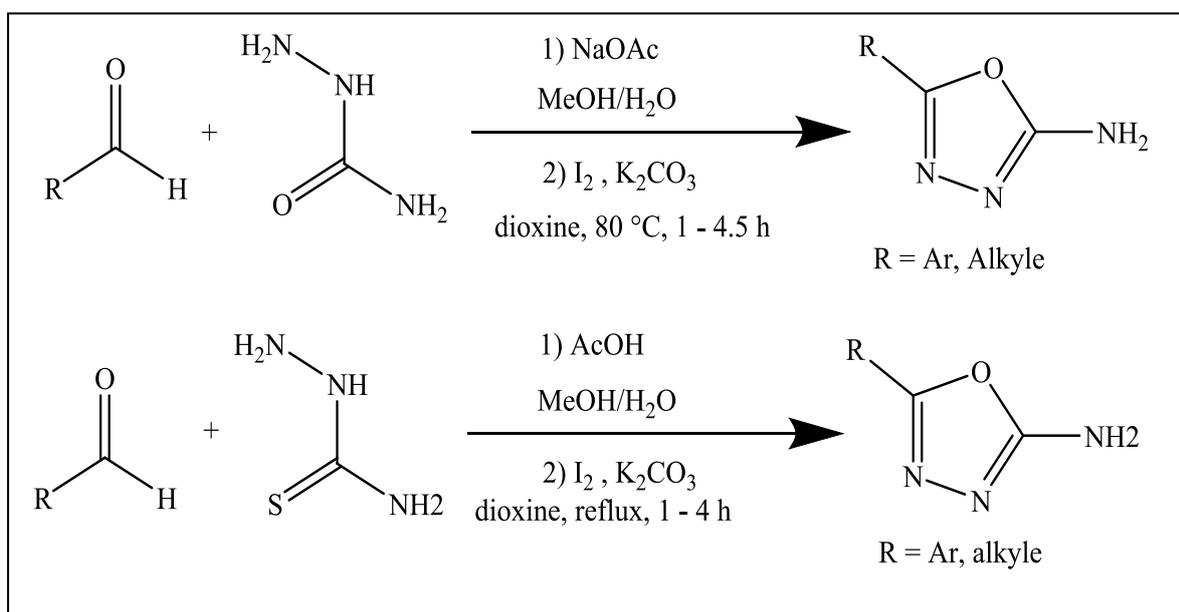


Schéma I-9 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir de semicarbazide avec des aldéhydes.

I.5.5 A partir d'un hydrazide hétérocyclique

Le 5-indolyl-2-mercapto-1,3,4-oxadiazole a été obtenu à nouveau à partir d'hydrazide hétérocyclique et de disulfure de carbone dans de la pyridine bouillante avec un rendement de 87%. Dans cette cyclisation de déshydratation, la potasse est substituée par la pyridine [16].

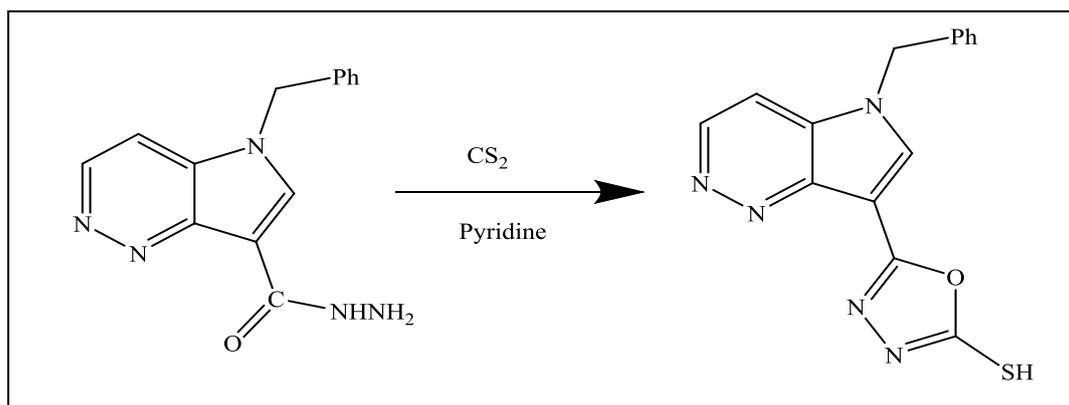


Schéma I-10 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir d'hétérocyclique hydrazide.

I.5.6 A partir des acides

En général le procédé de préparation du 2,5-disubstitué-1,3,4-oxadiazole implique

Synthétiser d'abord le dihydrazide, puis cyclisation avec de l'acide ou agent déshydratant, le procédé consiste à faire réagir le monoaryl hydrazide approprié le chlorure d'acide donné dans le HMPA utilisé dans tout acide ou déshydratant. La réaction est laissée à la pièce réchauffer pendant environ 1 heure [17].

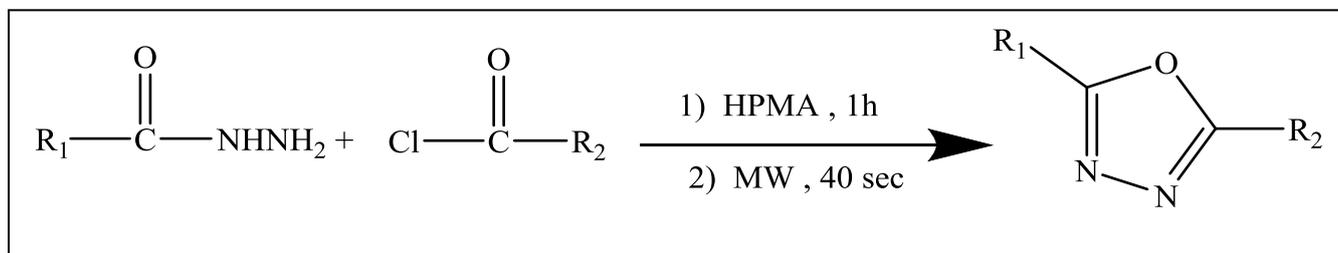


Schéma I-11 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir des acides.

I.5.7 A partir de hydrazide avec acide sulfurique de silice

En mélangeant simplement ortho-ester formé avec de l'hydrazide en présence d'une quantité catalytique de tétrahydrofurane acide sulfurique de silice, immédiatement converti en 1,3,4-oxadiazole 2,5-disubstitué a été observée. Il est à noter que la réponse a été complétée dans 10 minutes [18].

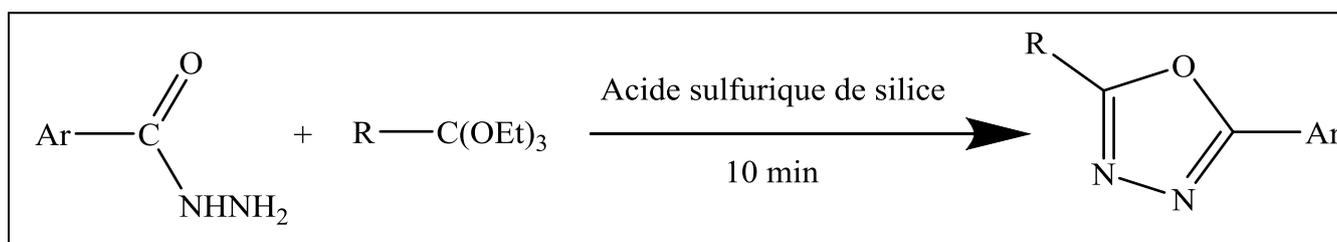


Schéma I-12 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir de hydrazide avec acide sulfurique de silice.

I.5.8 A partir d'alun de potassium $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

L'alun $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ a catalysé l'efficacité synthèse de 1,3,4-oxadiazole mono et disubstitué par condensation d'acylhydrazides avec des ortho-esters sous condition sans solvant à 100 °C [19].

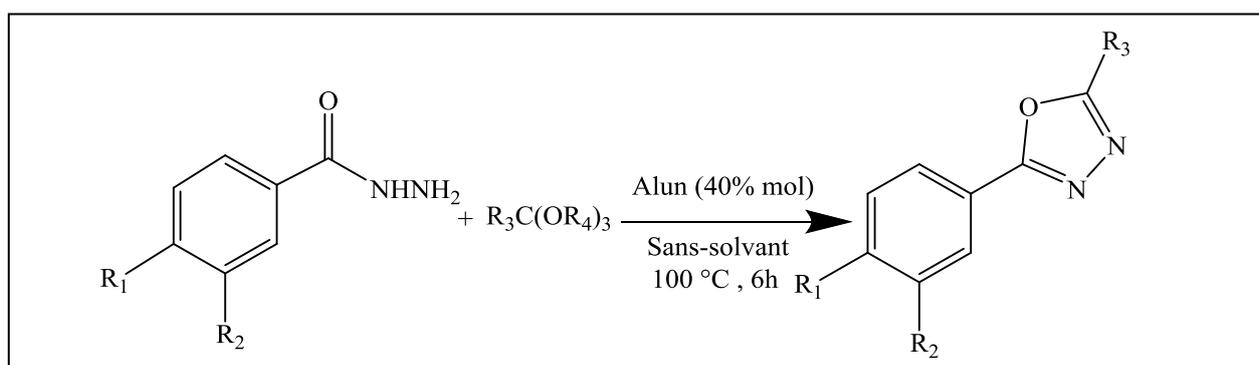


Schéma I-13 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir d'alun de potassium $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

I.6 Activité pharmacologique des 1,3,4-oxadiazoles

1,3,4-oxadiazoles représentent une classe importante de composés hétérocycliques du développement nouveaux médicaments en raison de leur activité biologique tel que, inhibiteurs de la tyrosinase, anti-inflammatoires, anticancéreux, anti-paludisme, médicaments antibactériens, anticonvulsivants, abaissement de la glycémie, analgésique, antituberculeux, vasodilatateur, médicaments hypolipidémiques, anti-œdèmes, antiallergiques, antifongiques et antiémétiques [20].

Oxadiazoles possède diverses activités biologiques qui sont données ci-dessous:

I.6.1 L'activité anti-inflammatoire

Manjunatha et coll. Bases de Mannich oxadiazole et évaluer principalement son activité anti-inflammatoire. Certains l'activité anti-inflammatoire de ces dérivés s'est avérée supérieure à le médicament standard, le diclofénac sodique, se présente sous la forme de 10 mg / kg [21].

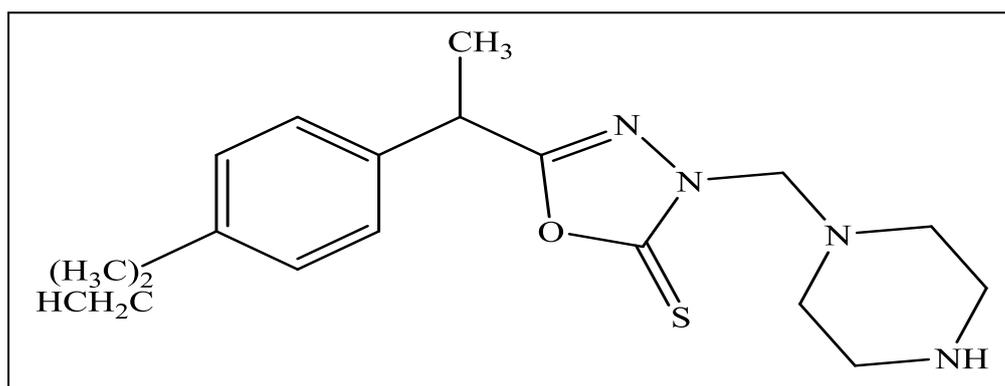


Figure I-3: Structure de 3-(piperazin-1-ylmethyl)-5(1-(*p*-tolyl) ethyl)-1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione composé avec prop-1-ene.

I.6.2 Activité antimicrobienne

Les agents antibactériens peuvent tuer ou inhiber la croissance de micro-organismes, tels que les bactéries, les champignons et les protozoaires. Les médicaments antibactériens sont sélectifs et éliminent les microorganismes (microbicide) ou empêchent leur croissance (bactériostatique).

Les dérivés du 1,3,4-oxadiazole ont montré une activité antimicrobienne significative Divers micro-organismes, tels que les champignons. Dans divers composés Synthétiser une série de nouveaux 1,3,4-oxadiazoles 2,5-disubstitués, puis synthétiser L'activité antibactérienne et antifongique du produit final a été testée. Composé 2- (3- bromo-2-méthylphényl) -5- (2-fluoro-4-méthoxyphényl) -1,3,4-oxadiazole affiche le même à basse température, il a une excellente activité antibactérienne contre (E. coli) et (Pseudomonas Aeruginosa), la concentration est de 3 mg / ml [22].

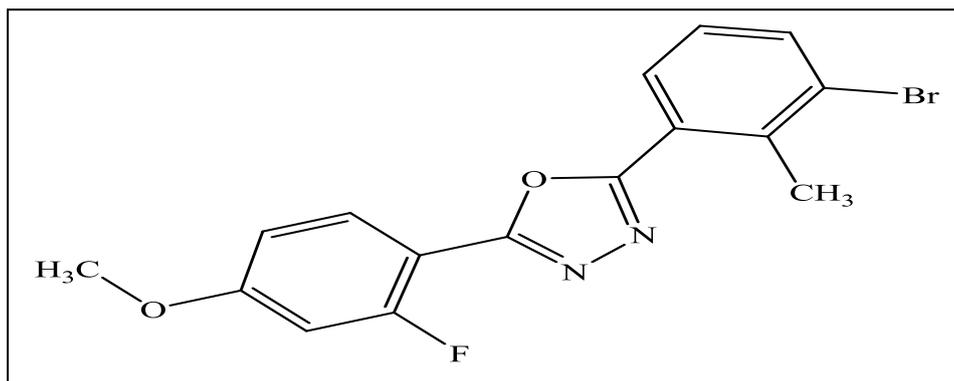


Figure I-4: Structure de 2-(3-bromo-2-méthylphényl)-5-(2-fluoro-4-méthoxyphényl)-1,3,4-oxadiazole.

I.6.3 Activité anti-tumorale et anticancéreuse

Lorsque la division cellulaire n'est pas contrôlée, des tumeurs se développent. Normalement, la division cellulaire est strictement contrôlée. La nouvelle cellule est créée pour remplacer l'ancien ou exécuter de nouvelles fonctions. Ceux endommagés ou inutiles en raison d'un éventuel remplacement. Si cet équilibre est perturbé, des tumeurs peuvent se former. Le traitement varie d'une personne à l'autre. Le type de tumeur (non cancéreuse ou cancéreuse) et sa localisation. Diverses médicaments anti-tumoraux sont actuellement utilisés en clinique. La recherche des médicaments anti-tumoraux a conduit à la découverte de plusieurs dérivés du 1,3,4-oxadiazole possédant une activité anti-tumorale. Tels que le 5- (2-hydroxyphényl) -3-substitué-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazole-2-thione [23].

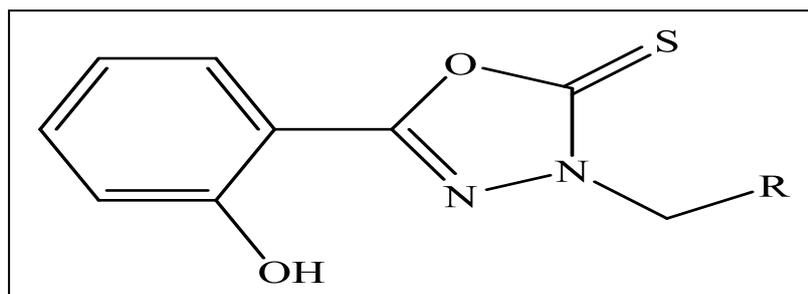


Figure I-5: Structure de 5-(2-hydroxyphényl)-3-substitué-2,3-dihydro-1,3,4 oxadiazole-2-thione.

I.6.4 Activité antifongique

Pour l'activité antifongique in vitro, trois champignons (*Candida albicans* MTCC 227, *A. niger* MTCC 282) et *A. (clavatus* MTCC 1323) respectivement. Le médicament standard griséofulvine. Composé 6-bromo-3- [5- (2-chlorophényl) -1,3,4-oxadiazol-2-yl] -2- (2 - [(2,6-dichlorophényl) amino] -benzyl) quinazoline-4 (3H) -1, avec une très bonne activité à 200-250 μg /m [24].

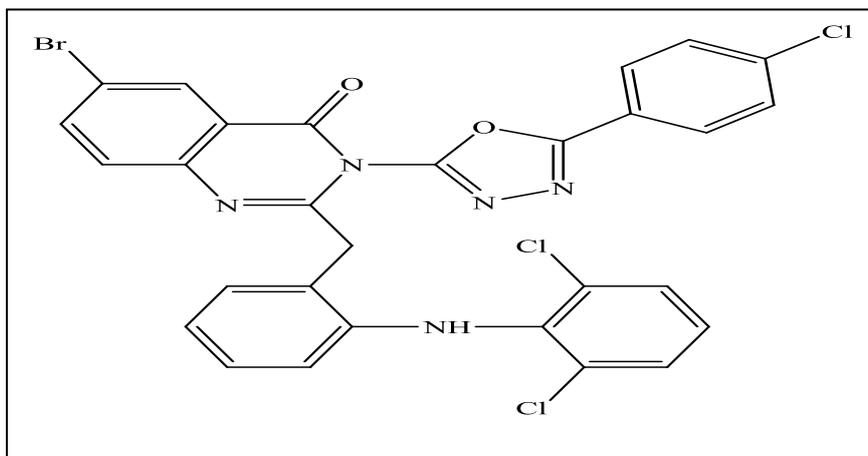


Figure I-6: Structure de 1,3,4-Oxadiazole-quinazoline-4 (3H)-one.

I.6.5 Activité antidiabétique

Le groupe 1,3,4-oxadiazole contenant le groupe 2- mercaptobenzimidazole a été synthétisé mercaptobenzimidazole et utilisé un test de tolérance au glucose pour tester l'activité antidiabétique Orale (OGTT) [25].

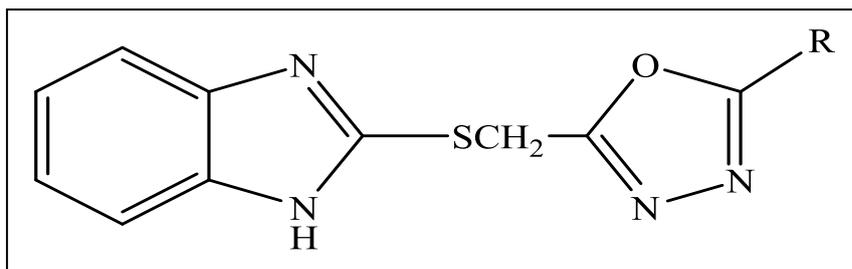


Figure I-7 : Structure de 2-[(5-alkyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl) méthyl] sulfanyl}-1H-benzimidazole.

I.6.6 Activité anti-tuberculosis

Raval et al. ont préparé une série de 2-(4-pyridyl)-5-[(aryl / synthèse de l'hétéroarylamino)-1-oxyéthyl]thio-1,3,4-oxadiazole utilise l'isoniazide et les aryl / hétéroamines substitués la pyridine est le solvant. A une activité anti-mycobactérienne contre mycobacterium tuberculosis H37Rv avec système de mesure du rayonnement BACTEC 460 et isoniazide en tant que médicament standard [21].

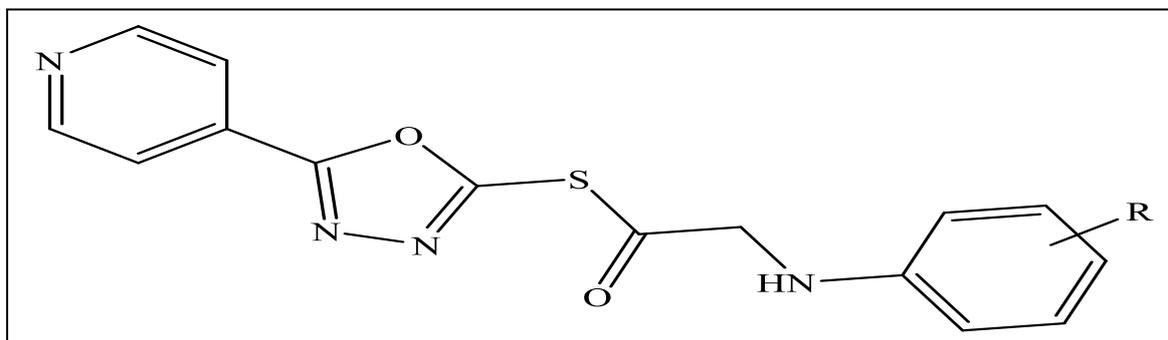


Figure I-8: S-(pyridin-4-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl-2-(phenylamino)ethanethioate.

I.7 Propriétés physiques de l'oxadiazole :

Le 1,3,4-oxadiazole a été préparé pour la première fois par Ainsworth en 1965 [26]. Il est une molécule aromatique neutre thermiquement stable [27] avec de l'énergie de résonance 167,4 kJ /Mol.

Le motif 1,3,4-oxadiazole est de nature liquide [26], avec un point d'ébullition de 150 ° C [28]. Il n'a pas de lien tournant librement. Il a 3 accepteurs de lien hydrogène. Dérivés du 1,3,4-oxadiazole tels que le -1,3,4-oxadiazole-2,5-disubstitué incolore.

Le spectre infrarouge du 1,3,4-oxadiazole est caractérisé par la présence de liaisons à 1645–1660 cm^{-1} (C = N), 1725–1746 cm^{-1} (C=O) et 2933–2960 cm^{-1} (C–H). La position des deux protons en H-RMN est de 2.47 et 3.53 [29]. La solubilité de l'oxadiazole dans l'eau dépend de la présence de substituants : Le 2,5-diméthyl-1,3,4-oxadiazole peut être miscible à l'eau en diverses proportions, et La solubilité du 2,5-diphényl-1,3,4-oxadiazole dans l'eau est inférieure à 11 [30].

I.8 Chimie de 1,3,4-oxadiazole :

En raison de l'induction d'hétéroatomes supplémentaires, l'oxadiazole est une base très faible. Le remplacement de deux groupes -CH = dans le furane par deux azotes de type pyridine (-N =) peut réduire l'aromaticité du cycle oxadiazole produit fait que le cycle oxadiazole présente un certain degré Les caractéristiques des diènes conjugués. La substitution électrophile dans le cycle oxadiazole est très comme la densité électronique sur les atomes de carbone est relativement faible, il est difficile pour les atomes de carbone cela peut être attribué à l'élimination des électrons des atomes d'azote de type pyridine. Cependant, si le cycle oxadiazole est remplacé par de l'azote, l'électrophile sera attaqué par l'azote groupe de libération d'électrons [31].

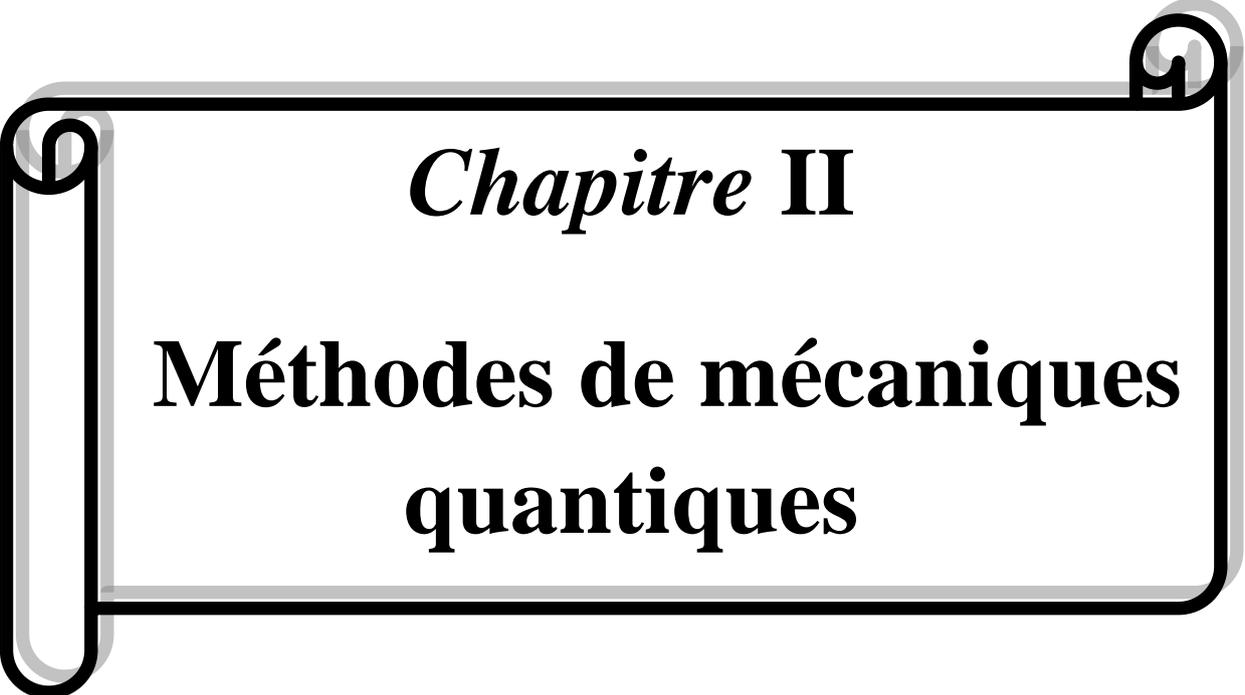
I.9 Réactivité de 1,3,4-oxadiazole :

Le cycle 1,3,4-oxadiazole est différent de sa stabilité thermique élevée. Il s'est avéré extrêmement instable aux réactifs chimiques. Réaction de rupture d'anneau, le 1,3,4-oxadiazole peut être obtenu par action d'agent réducteur et les nucléophiles; dans des cas particuliers, l'ouverture de l'anneau est cela est possible par décomposition thermique ou photolyse. Bien que réduit le clivage de la liaison N-N se produit lors de la formation de l'amide attaque nucléophile de la liaison C-O du 1,3,4-oxadiazole ouvert. Dans les deux réactions d'ouverture de cycle, cette dernière constitue une partie relativement importante du nouvel emploi [32].

Référence bibliographique

- [1]: HAIBAOUI Sultana, DADDA Naima, « Synthèses et caractérisations des hétérocycles 1,3,4-oxadiazole et 1,2,4-triazole a partir de l'acide cinnamique », Diplôme de MASTER en Chimie De l'Environnement, Université d'ADRAR, 2017.
- [2]: Mohammad Asif, Abida, « A mini review on biological potential of 1,3,4-oxadiazole derivatives », 2018; 5(4):179-187.
- [3]: J. Braz. Chem. Soc., Vol. 29, No. 3, 435-456, 2018.
- [4]: Garima Sumrana, Chinu Ranib & Ranjana Aggarwal, Indian Journal of Chemistry Vol. 59B, January 2020, pp. 85-92
- [5]: Ould larbi Salah Eddine, « Synthèse et étude gravimétrique du 5-(2-hydroxyphényl) 1, 3,4-Oxadiazole inhibiteur de la corrosion d'un acier doux dans le HCl 1M », Diplôme de Licence en organique, Université Dr. Moulay Taher-SAIDA-(2014).
- [6]: Bahnes Zohra, « Synthèse, étude antibacterinne de dérivés 1,2,4-triazole ; 4-amino-1,2,4-triazole ; 1,3,4-oxadiazole-S- et N-nucléosides de l'acide valérique », Diplôme de Magister en chimie organique, Université d'ORAN, 2010.
- [7]: Boualem Oussaid a, Leila Moeini a, Benoit Martin b, Didier Villemin b and Bernard Garrigues a*, « IMPROVED SYNTHESIS OF OXADIAZOLES UNDER MICROWAVE IRRADIATION », 25(10), 145 1-1459 (1995).
- [8]: C. Vela´ zquez et al. / Bioorg. Med. Chem. 13 (2005) 2749–2757.
- [9]: R. Lenaers, C. Moussebois et F. Eloy, « Synthèse du dérivé diméthylé et de quelques dérivés monosubstitués de l'oxadiazole-1,2,4 », (1962) - N°. 49-50.
- [10]: F. Eloy et R. Lenaers, « Synthèse d'amino-oxadiazoles - 1,2,4 », Vol.49, (1966) – N°. 163.
- [11]: J. P. Jasinski, et al, J. Chem. Crystallogr; 39, 761–765 (2009).
- [12]: Q. Gao, S. Liu, X. Wu, J. Zhang, A. Wu, Org. Lett., **2015**, 17, 2960-2963.
- [13]: Laurent El Kaim, Isabelle Le Menestrel, Remy Morgentin, Tetradron Letters 39 (1998) 6885-6888.
- [14]: I. L. Karle, Y. B. R. D. Rajesh, S. Ranganathan, J. Chem. Crystallogr ; 39, 201–208 (2009).

- [15]: P. Niu, J. Kang, X. Tian, L. Song, H. Liu, J. Wu, W. Yu, J. Chang, *J. Org. Chem.*, 2015, 80, 1018-1024.
- [16]: Parada, M.R; Fierro, A; Vasquez, P. I; Cassals, B.K; *Curr. Enzym. Inhib*; 2005, 1, 85.
- [17]: Sabir H. Mashraqui, Shailesh G. Ghadigaonkar, and Rajesh S. Kenny, «An Expeditious and Convenient One Pot Synthesis of 2,5-Disubstituted-1,3,4 oxadiazoles », *Vol. 33, No. 14*, pp. 2541-2545, 2003.
- [18]: M. Dabiri et al. «Silica Sulfuric Acid: An Efficient and Versatile Acidic Catalyst for the Rapid and Ecofriendly Synthesis of 1,3,4-Oxadiazoles at Ambient Temperature », 37: 1201–1209, 2007.
- [19]: M. Dabiri et al. « Alum (KAl (SO₄)₂-12H₂O): An Efficient and Inexpensive Catalyst for the One-pot Synthesis of 1,3,4-Oxadiazoles under Solvent-Free Conditions », *Monatshefte für Chemie* 138, 1253–1255 (2007).
- [20]: K. D. Patel et al. *Synthetic Communications* 1, 44: 1859–1875, 2014.
- [21]: VA Kinsalin, PS Kumar, et al, *Asian J Pharm Clin Res*, vol 7, Issue 4, 2014, 11-20.
- [22]: B. Chandrakantha, P. Shetty; V. Nambiyar; N. Isloor; A.M. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45, (2010), 1206-1210.
- [23]: Ahmed S. Aboraia, Hamdy M. Abdel-Rahman, Nadia M. Mahfouz, Mahmoud A. EL-Gendy, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2006, 14, 1236–1246.
- [24]: Patel, N.B.; Patel, J.C. *Sci. Pharm.* 2010, 78, 171–193.
- [25]: Shaoyong Ke, Zhong Li, Xuhong Qian. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2008, 16, 7565-7572.
- [26]: Kinjal D. Patel, Shraddha M. Prajapati, Shyamali N. Panchal, and Hitesh D. Patel, Taylor & Francis Group, LLC, 44: 1859–1875, 2014.
- [27]: A.A. Othman, M. Kihel, S. Amara, « 1,3,4-oxadiazole, 1,3,4-thiadiazole and 1,2,4-triazole derivatives as potential antibacterial agents », *Arabian Journal of Chemistry* (2014).
- [28]: O. John Jacobus, Jerome F. Eastham, *Journal of the American Chemical Society* 87:24 December 20, 1965.
- [29]: A. Husain and M. Ajmal: Synthesis of novel 1,3,4-oxadiazole derivatives and their biological properties, *Acta Pharm.* 59 (2009) 223–233.
- [30]: P. Stabile et al. / *Tetrahedron Letters* 51 (2010) 4801–4805.
- [31]: Rakesh R. Somani et al, *Der Pharma Chemica*; 2009, 1 (1): 130-140.
- [32]: A. HETZHEIM AND K. MOCKEL, *Recent Advances in 1,3,4-Oxadiazole Chemistry*, 183-220.



Chapitre II

**Méthodes de mécanique
quantiques**

II.1 Les méthodes ab initio

Le calcul de la méthode ab initio est basé sur les lois de la mécanique quantique. Le moyen le plus simple de partir de zéro est le schéma de Hartree-Fock. Dans ce schéma, nous ignorons la répulsion des électrons et ne calculons que son effet moyen. Dans cette méthode, la taille du substrat est inversement proportionnelle à l'énergie et à la fonction d'onde, c'est-à-dire que lorsque la taille du substrat augmente, l'énergie et la fonction d'onde tendent vers une limite, appelée limite Hartree-Fock. La méthode de correction de la méthode Hartree-Fock est appelée la méthode post-Hartree-Fock, qui peut corriger la négligence de la répulsion électron-électron par corrélation électronique. L'une d'entre elles est la théorie de la perturbation de Moore-Proton que nous utilisons MPn dans nos calculs [1].

II.1.1 Equation de Schrödinger

La mécanique quantique est basée sur une équation fondamentale, établie par Erwin-Schrödinger (1887-1961) en 1925 [2]. Cette équation décrit la structure électronique d'un système avec les caractéristiques suivantes : plusieurs noyaux et électrons, et leurs propriétés moléculaires. Elle était écrite sous sa forme générale :

$$H\Psi = E\Psi \dots \dots \dots \text{(II.1)}$$

Où Ψ est la fonction d'onde du système, E est l'état d'énergie lié à cette fonction, et H est l'hamiltonien de l'énergie, considérant généralement cinq Contribution énergétique totale : (1) énergie cinétique électronique, (2) énergie cinétique des noyaux, (3) l'attraction d'électrons vers le noyau, (4) la force de répulsion entre les électrons, et (5) les noyaux se repoussent.

Et donc,

$$H = T_e + T_N + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \dots \dots \dots \text{(II.2)}$$

Par conséquent, l'énergie du système peut être déterminée en intégrant l'équation de Schrödinger :

$$E = \frac{\int \psi^* H\Psi}{\int \Psi^* \psi} \dots \dots \dots \text{(II.3)}$$

Nous ne pouvons résoudre l'équation de Schrödinger qu'analytiquement pour le problème très simple, comme des particules dans une boîte de potentiel, un oscillateur harmonique ou

atome d'hydrogène isolé. Pour les autres systèmes, il est nécessaire d'introduire peut se rapprocher de la valeur approximative d'une solution appropriée.

II.1.2 L'approximation Born- Oppenheimer

C'est la première et la plus élémentaire approximation utilisée dans tous les modèles méthode de mécanique quantique. Il ignore le couplage entre les deux mouvements nucléaires et mouvement d'électrons. Par conséquent, l'énergie cinétique du noyau est négligeable par rapport aux électrons (en fait, le noyau est 1836 fois plus lourd que les électrons), donc le potentiel répulsif entre les noyaux pour une forme géométrique donnée, elle est considérée comme une constante (le noyau est fixe).

Une telle approximation équivaut à supposer que la fonction d'onde totale d'une molécule s'exprime sous forme d'un produit des fonctions électroniques Ψ (électrons) et nucléaire Ψ (noyaux) :

$$\Psi_{\text{TOT}} = \Psi_{\text{électrons}} \Psi_{\text{noyaux}} \dots \dots \dots \text{(II.4)}$$

$$E_{\text{TOT}} = E_{\text{électrons}} + E_{\text{noyaux}} \dots \dots \dots \text{(II.5)}$$

Cela équivaut à étudier le mouvement des électrons dans un champ nucléaire fixe. Avec l'équation (II.1) devient :

$$H_{\text{el}} \Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{\text{eff}} \Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \dots \dots \dots \text{(II.6)}$$

$\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$: La fonction d'onde électronique qui dépend des coordonnées des électrons \mathbf{r} aussi bien que des coordonnées des noyaux \mathbf{R} .

$E_{\text{eff}}(\mathbf{R})$: L'énergie effective qui dépend des coordonnées des noyaux \mathbf{R} .

H_{el} : L'hamiltonien électronique pour une molécule contenant n électrons, ayant une masse m_e , et N noyaux avec les indices i et α respectivement comme indices de sommation sur tous les électrons et noyaux.

En introduisant des unités atomiques, l'hamiltonien électronique H_{el} peut être décrit comme un moyen plus simple :

$$H_{el} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla^2 i - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \dots \dots \dots \quad (\text{II.7})$$

Z_{α} : représente la charge nucléaire du noyau α et $r_{i\alpha}$ la distance entre l'électron i et le noyau α .

$\nabla^2 i$: Représente l'opérateur laplacien, décrit par l'équation (II.8) dans l'espace cartésien [3].

$$\nabla^2 i = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \dots \dots \dots \quad (\text{II.8})$$

II.1.3 La méthode Hartree-Fock (HF)

C'est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à N électrons. Dans ces méthodes, nous prenons la fonction d'onde multi-électron (Ψ) comme le produit de la fonction d'onde à un électron comme point de départ (φ) pour se conformer au principe du changement, y compris :

$$\Psi = \Phi_1 (\xi_1) \varphi_2 (\xi_2) \dots \varphi_N (\xi_N) \dots \dots \dots \quad (\text{II.9})$$

Où la fonction d'onde d'une molécule possèdent N électrons dans des orbitales complètes. En d'autres termes, chaque électron occupe une orbite φ comme dans le cas précédent le spin de (ξ_1) est Φ_1 , le spin de l'électron (ξ_2) est φ_2 , et ainsi de suite. Cependant, la fonction d'onde doit être conforme au principe de Pauli et le signe doit être modifié lors de tout arrangement de paires d'électrons. Nous exprimons la fonction ψ comme la somme de toutes les permutations possibles :

$$\Psi = \Phi_1 (\xi_1) \varphi_2 (\xi_2) \dots \varphi_N (\xi_N) - \Phi_1 (\xi_1) \varphi_2 (\xi_2) \dots \varphi_N (\xi_N) + \dots (\text{II.10})$$

Cette somme a ($N!$) termes et peut être écrite comme un déterminant appelé (le déterminant de Slater) :

$$\Psi^{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\xi_1) & \Phi_2(\xi_1) & \dots & \Phi_N(\xi_1) \\ \Phi_1(\xi_2) & \Phi_2(\xi_2) & \dots & \Phi_N(\xi_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(\xi_N) & \Phi_2(\xi_N) & \dots & \Phi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.11})$$

En combinant la fonction d'onde comprenant le déterminant et le principe variationnel, nous obtenons la fonction d'onde optimale correspondant à la fonction d'onde optimale d'énergie la plus basse satisfaisant l'équation de Hartree-Fock, à savoir [1] :

$$\mathcal{F} \Phi_i(\xi_i) = \varepsilon \Phi_i(\xi_i) \dots \dots \dots (\text{II.12})$$

ε = l'énergie minimale de la spin-orbitale

\mathcal{F} = l'opérateur de Fock décrit comme :

$$\mathcal{F} \Phi_i = h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \dots \dots \dots (\text{II.13})$$

$h(1)$ est un opérateur considérant l'énergie cinétique et l'interaction de l'électron 1 noyau électronique. $J_j(1)$ et $K_j(1)$ sont respectivement les opérateurs de Coulomb et d'échange :

$$J_j \Phi_i(\xi_i) = \int \Phi_j^*(\xi) \frac{1}{|\xi - \xi_i|} \Phi_j(\xi) \Phi_i(\xi_i) d\xi \dots \dots \dots (\text{II.14})$$

$$K_j \Phi_i(\xi_i) = \int \Phi_j^*(\xi) \frac{1}{|\xi - \xi_i|} \Phi_j(\xi) \Phi_i(\xi_i) d\xi \dots \dots \dots (\text{II.15})$$

L'opérateur de Coulomb $J_j(i)$ représente le potentiel lié à la distribution de charge moyenne des électrons. L'opérateur d'échange $K_j(i)$ n'a pas d'interprétation physique au sens classique du terme mais il est présent car les particules élémentaires, telles que les électrons, ne sont pas discernables. De plus, une partie importante de l'opérateur d'échange sera une correction à l'erreur d'auto-interaction présente dans le terme de Coulomb [4].

Il sera donc possible d'écrire l'expression de l'énergie électronique en fonction de h , J et K :

$$E^{\text{RHF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \mathcal{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = 2 \sum_{i=1} h_{ii} + \sum_{i,j=1} (2J_{ij} - K_{ij}) \dots (\text{II.16})$$

II.2.2 L'approximation (LCAO) et les équations de Hartree-Fock Roothaan

L'approximation LCAO (Linear Combination Atomic Orbit) proposée par Mulliken. Il s'agit d'établir un ensemble limité d'orbitales atomiques ϕ_μ , qui formeront la base du développement des orbitales moléculaires Ψ_i (seule la partie spatiale des orbitales de spin est considérée).

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \phi_\mu \dots \dots \dots \quad (\text{II.17})$$

Où $c_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires et ϕ_μ est l'ensemble d'orbitales atomiques servant comme base pour le développement de l'orbitale moléculaire $\Psi_i(\mathbf{r})$.

Hall et le Roothaan indépendant l'ont prouvé en introduisant une série de fonctions équations spatiales connues, peuvent convertir les équations HF en équations algèbre, et résolu par la méthode de la matrice standard, très pratique traitement de l'information.

Les équations de Hall-Roothaan sont exprimées sous la forme matricielle suivante :

$$FC = SC \xi \dots \dots \dots \quad (\text{II.18})$$

Où C est la matrice des coefficients du développement et ξ est la matrice diagonale contenant les énergies mono-électroniques de chaque orbitale.

F est la matrice de Fock avec les éléments de matrice suivants :

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_\mu F \phi_\nu d\tau \dots \dots \dots \quad (\text{II.19})$$

S est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants [4] :

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu \phi_\nu d\tau \dots \dots \dots \quad (\text{II.20})$$

II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.2.1 Théorème de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 [5], toutes les propriétés électroniques du système peuvent être calculées à partir de la densité électronique du système.

Hohenberg et Kohn ont adopté cette théorie en 1964-1965 [6,7] et ont prouvé qu'il existe une correspondance biunivoque entre l'énergie du système E et sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie peut donc être calculée comme une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho(\mathbf{r})] \dots \dots \dots \text{(II.21)}$$

Dans le second théorème, Hohenberg et Kohn ont établi le principe variationnel de l'énergie et ont prouvé que la densité électronique du système d'état fondamental ρ_0 est celle qui minimise l'énergie calculée par la même fonction, c'est-à-dire que

$\left(\frac{\delta F}{\delta \rho}\right)_{\rho = \rho_0} = \mathbf{0}$. Le théorème est ensuite généralisé à l'état d'énergie le plus bas pour une symétrie donnée, à condition qu'il ne dégénère pas. Pour un système constitué de N noyaux et n électrons, l'énergie peut donc s'écrire :

$$E = T[\rho] + \int_{\text{exp}} \mathbf{v} N_e(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \dots \dots \dots \text{(II.22)}$$

Où $T[\rho]$ est l'énergie cinétique du système ; $\mathbf{v} N_e(\mathbf{r})$ est l'énergie d'interaction d'un électron avec les N noyaux et $J[\rho]$ est l'intégrale biélectronique décrivant l'interaction coulombienne entre les électrons, qui s'exprime simplement en fonction de la densité $\rho(\mathbf{r})$. $E_{XC}[\rho]$ est une intégrale non classique, appelée « énergie d'échange et de corrélation » [5].

II.2.2 Méthode de Kohn-Sham

La méthodologie de Kohn et Sham peut être simplifiée en un système d'équations à un seul électron, qui peut ensuite être résolu en utilisant le même algorithme que la méthode Hartree-Fock. Il s'agit d'imaginer un système électronique sans interaction, qui aura la même densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ que le système réel. Dans le cas d'un système à couche fermée, la fonction d'onde du système peut être construite comme un déterminant de Slater de n orbitales à un électron ϕ_i . La densité électronique du système s'écrit alors :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i 2/\varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \dots \dots \dots \text{(II.23)}$$

L'énergie cinétique du système fictif est :

$$T_s(\rho) = \sum_i \langle \varphi_i | \frac{\nabla^2}{2} | \varphi_i \rangle \dots \dots \dots \text{(II.24)}$$

Et l'énergie du système réel peut être exprimée de la façon suivante (équation II.26), Où :

$$\tilde{E}_{XC}[\rho] = E_{XC}[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho] \dots \dots \dots \text{(II.25)}$$

Le plus souvent, la différence $T[\rho] - T_s[\rho]$ est négligeable et $\tilde{E}_{XC}[\rho]$ peut être assimilée à l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho]$.

$$E = T_s[\rho] + \int_{\text{exp}} v N_e(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\rho] + \tilde{E}_{XC}[\rho] \dots \dots \dots \text{(II.26)}$$

Ensuite, en utilisant le principe de variation, nous pouvons prouver que l'équation (II.26) peut être transformée en un système d'équations couplées, dont l'inconnue est l'orbite électronique unique φ_i :

$$f^{KS}[\rho] \varphi(\mathbf{r}) = \xi \varphi(\mathbf{r}) \dots \dots \dots \text{(II.27)}$$

Puisque l'opérateur de Kohn-Sham f^{KS} est exprimé en fonction de la densité électronique ρ , et que la densité électronique ρ elle-même est calculée sur la base de l'orbite φ_i , ces équations doivent être résolues de manière itérative comme l'équation de Hartree-Fock. Par conséquent, nous procédons de la même manière en introduisant la base orbitale atomique. La résolution fournit un ensemble d'orbitales à un électron appelé "orbitales de Kohn-Kohn", à partir desquelles nous calculons la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ du système, puis utilisons la formule (II.27) pour calculer l'énergie du système réel.

Dans le cas des systèmes à couches ouvertes, le formalisme UDFT peut appliquer la méthode de Kohn-Sham en définissant les densités de spin $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ et $\rho^\beta(\mathbf{r})$. Il faut se rappeler que l'orbite à un électron de Kohn-Sham n'est qu'un médium mathématique pour décrire un système virtuel. Cependant, elles présentent généralement de nombreuses similitudes avec les orbitales obtenues par les méthodes Hartree-Fock ou post-Hartree-Fock, elles sont donc parfois utilisées pour une interprétation qualitative [8].

II.3 Différents types de fonctionnelles

II.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation locale de la densité ou LDA (Local Density Approximation) est la plus simple qui présente la continuité de la méthode Kohn et Sham. L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r .

Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut-être définie comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \xi_{XC}(\rho(r)) dr \dots \dots \dots (II.28)$$

C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue. L'approximation de $E_{XC}[\rho]$ est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\xi_{XC}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(r)$. De plus, $\xi_{XC}(\rho(r))$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\xi_{XC}(\rho(r)) = \xi_X(\rho(r)) + \xi_C(\rho(r)) \dots \dots \dots (II.29)$$

Le terme échange, généralement appelé « échange de Dirac » [9] (désigné par S due à un fait que Cette expression a été acceptée par Slater) est bien connue :

$$\xi_X^S(\rho(r)) = -3/4 \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \dots \dots \dots (II.30)$$

La partie corrélation $\xi_C(\rho(r))$ ne peut pas être exprimée avec précision. Approximation Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [10] ont établi ce terme avec le plus grand succès. Elle est Interpolation des résultats de calculs quantiques Monte Carlo très précis basés sur l'interpolation Ceperley et Alder ont réalisé un gaz uniforme d'électrons [11].

II.3.2 Approximation de la densité locale Spin (LSDA)

Khon et Sham utilisent le LSDA pour le système magnétique du spin électronique. Introduit des degrés de liberté supplémentaires, puis LDA doit être étendu à LSDA afin de considérer l'énergie échangée et associée. Il faut distinguer deux électrons La même énergie, où l'énergie échangée et associée fonctionne pour les deux Densité de spin: haute et basse, à savoir spécifier la densité électronique respectivement Associé à l'état de rotation. La formule (II.28) prend la forme suivante [3] :

$$E_{xc}^{\text{LSDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \xi_{xc}[\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r})] d^3r \dots \dots \dots \text{(II.31)}$$

Avec : $\rho = \rho\uparrow + \rho\downarrow$

Où $\xi_{xc}[\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

En général, les valeurs approximatives de LDA et LSDA sont décrites dans les caractéristiques structurelles peuvent être déterminées avec Structure cristalline,

Bien qu'elle surestime la cohésion, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité de solides et de bonnes valeurs des constantes élastiques comme le module de compressibilité isotrope. Mais le modèle est encore insuffisant dans le système inhomogène.

II.3.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

La plus grande source d'erreur dans le LDA provient de l'énergie d'échange, et l'énergie d'échange est généralement sous-estimée et l'énergie associée est souvent surestimée, même en valeur absolument, sa contribution à l'énergie totale est faible. Ces deux erreurs tendent à annuler. Afin d'améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de échanger l'approximation de la fonction de corrélation. Cette technique est appelée « approximation de l'expansion du gradient » (GEA). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, les fonctions ci-dessus ont été modifiées pour le forcer à se conformer aux principales conditions aux limites. Ensuite, nous obtenons Approximation de Gradient Généralisée (GGA). La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \xi_{XC}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \dots \dots \dots \text{(II.32)}$$

Ces fonctionnelles améliorent dans de nombreux cas les résultats structuraux et énergétiques. Les plus utilisées sont celles proposées par les fonctions de Becke (B88) [12], celle de Perdew (PW86) [13] et celle de Handy et Cohen (OPTX) [14].

II.3.4 Les Fonctionnelles hybrides

La fonction hybride vise à corriger l'auto-interaction (la mauvaise représentation de l'électron lui-même) et les phénomènes non liés localement approximation "classique" de DFT (LDA et GGA), là où elles ne sont pas non pris en compte. Les deux derniers mènent à une relocalisation électronique trop élevé, entraînant de mauvaises performances de certains matériaux comme les oxydes de transition.

La raison de cet échec est le caractère artificiel de la séparation des termes d'échange et de corrélation : en combinant un trou d'échange non local (Hartree-Fock) avec un trou de corrélation local (LDA), l'autocohérence de la description du trou local a été perdu [15]. Par conséquent, Becke a choisi de n'inclure qu'une partie du contenu afin que les informations d'échange exactes soient utilisées d'une manière différente. Dans l'échange d'énergie connexe. À cette fin, il a proposé une expression B3 [16] spécifiera trois paramètres:

$$E_x = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_x^{\text{exact}} - E_x^{LDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \dots \text{(II.33)}$$

Où les coefficients a_0 , a_x et a_c sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales. E_x^{exact} représente ici l'énergie d'échange exacte obtenue à partir d'un calcul Hartree-Fock.

Aujourd'hui, c'est une variante de cette méthode, utilisant l'approximation de Li, Yang et Parr (LYP), pas Perdew et Wang [17], qui est B3LYP, Le plus populaire.

$$E_x^{B3LYP} = a_0 E_x^{LDA} + (1 - a_0) E_x^{\text{exact}} + a_1 \Delta E_x^{B88} + E_c^{LDA} + a_2 (E_c^{LYP} + E_c^{LDA}) \dots \dots \dots \text{(II.34)}$$

Où $a_0 = 0.80$, $a_1 = 0.72$ et $a_2 = 0.81$.

II.4 Bases d'orbitales atomiques

La méthode *ab initio* peut obtenir des informations de la résolution Equation de Schrödinger sans paramètres de lissage ni données expérimentales. Cependant, une approximation inhérente à ces méthodes est l'introduction d'ensemble de fonctionnalités de base. L'orbitale moléculaire Hartree-Fock est définie par les équations (II.14 et II.15) En tant que combinaison linéaire de fonctions électroniques uniques prédéfinies. Le choix de ces fonctions est issu d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs. Il y a quatre types de fonctions de base (également nommées orbitales atomiques) communément utilisées pour le calcul de structure électronique [18] :

- ❖ Les orbitales de type Slater (en anglais Slater-Type Orbitals, STO).
- ❖ Les orbitales de type Gaussienne (en anglais Gaussian Type Orbitals, GTO).
- ❖ Les fonctions de base numérique.
- ❖ Les ondes planes.

Les orbitales de type Slater, sont des fonctions portent le nom du physicien John Slater, qui les a introduites en 1930 [19], utilisées comme orbitales atomiques dans les méthodes de combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

Orbitales de type Slater, forme des harmoniques sphériques est généralement utilisée selon les coordonnées polaires θ et ϕ , donnée par :

$$\chi_{\zeta, n, l, m}(r, \theta, \phi) = N Y_{lm}(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \dots \dots \dots \text{(II.35)}$$

Où n est le nombre quantique principal, N est une constante de normalisation, ζ paramétrise la décroissance radiale de $\chi_{\zeta, n, l, m}$, et Y_{lm} est l'harmonique sphérique.

Les orbitales de type Gaussienne, sont des fonctions utilisées comme orbitales atomique, peuvent s'écrire :

$$g_{\zeta, n, l, m}(r, \theta, \phi) = N Y_{lm}(\theta, \phi) r^{2n-1} e^{-\zeta r^2} \dots \dots \dots \text{(II.36)}$$

Où la dépendance en r^2 du terme exponentiel rend les fonctions gaussiennes moins efficace que les orbitales de type Slater (STO) [20].

Les ondes planes sont utilisées pour décrire les fonctions d'ondes périodiques tels que solide ou liquide. A l'opposé orbitales locales, elles ne sont pas centrées sur l'atome. Elles s'écrivent :

$$\frac{1}{2} \hbar^2 G^2 \leq E_{\text{cut-off}} \dots \dots \dots \text{(II.37)}$$

Avec G un vecteur de l'espace réciproque, $E_{\text{cut-off}}$ est appelée énergie de coupure et est donné ici en unités atomiques. L'onde plane considérée dans la base a de l'énergie cinétique est inférieure à $E_{\text{cut-off}}$ [20].

APPROCHES THEORIQUES DE LA REACTIVITE CHIMIQUE

II.5 Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO

Dans les années 1950, la théorie orbitale moléculaire frontière FMO était Développée par Fukui pour expliquer la régiosélectivité observée dans les processus impliquant les réactions suivantes Impliquant des composés aromatiques. Ensuite, son champ d'application a été considérablement élargi, d'abord a l'ensemble des systèmes π , puis aux systèmes σ .

La théorie FMO joue un rôle primordial dans la rationalisation de la réactivité chimique. Cependant, cela a échoué dans certains cas. La raison principale est Plage, correctement établie uniquement selon l'équation de Klopman Salem a proposé en 1968 et a été critiqué par Dewar dans le 1989 [21].

II.6 Principe de la FMO

Les orbitales frontières sont deux types particuliers d'orbitales moléculaires (OM): l'orbitale **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital), en français **HO** (Haute Occupée) qui est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron, et l'orbitale **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), en français **BV** (Basse Vacante) qui est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron.

La figure suivante représente diagramme énergétique des deux types orbitaux moléculaires :

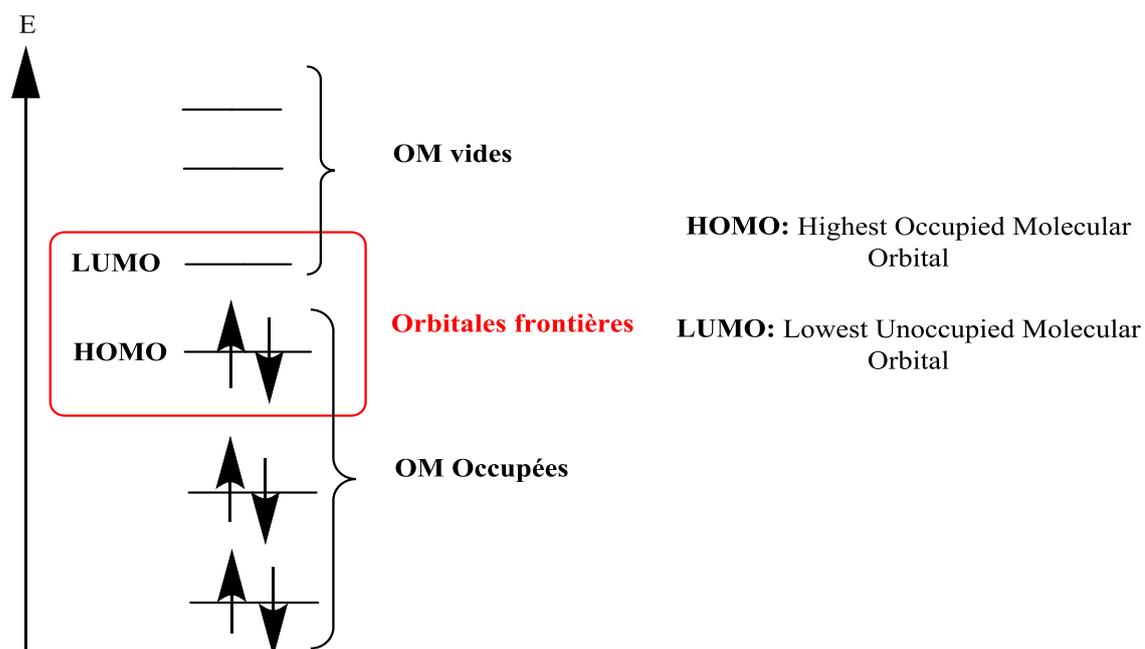


Figure II-9: Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières.

Ces deux orbitales jouent un rôle particulier dans le mécanisme de réaction. Dans réaction polaire ou ionique, l'interaction principale se produit entre le HOMO du donneur (Nucléophile) et LUMO (de l'électrophile).

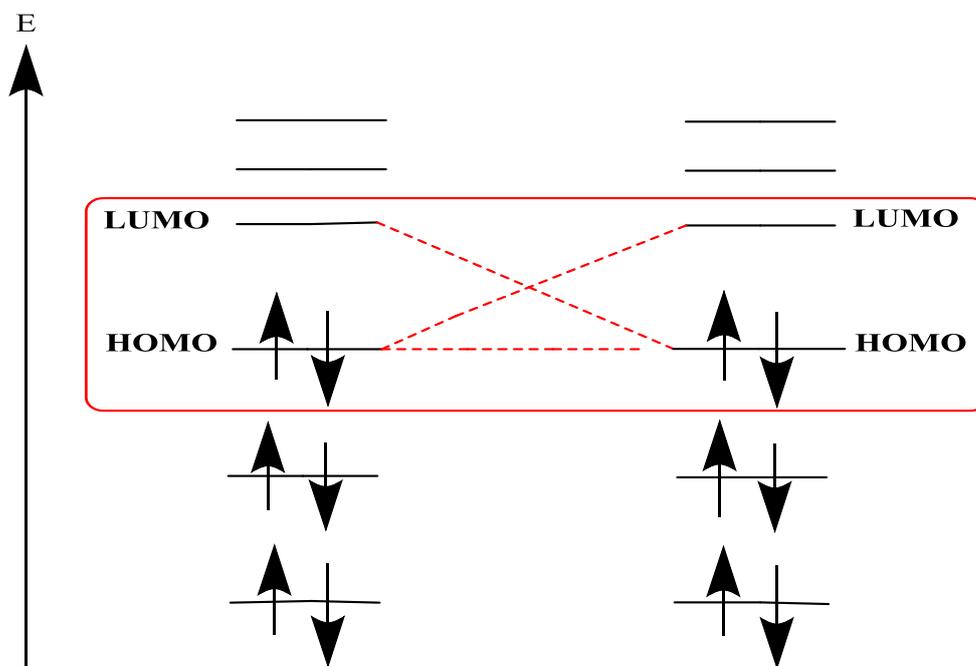


Figure II-10: Les différentes interactions entre les OM.

Les orbitales moléculaires (HOMO-LUMO) et ses propriétés, telles que E_{HOMO} , E_{LUMO} et le gap énergétique (ΔE) sont très utiles pour les physiciens et les chimistes et sont des paramètres très importants pour la chimie quantique. Les orbitales moléculaires (HOMO) et (LUMO) sont la voie principale impliquée dans la stabilité chimique.

La différence entre E_{HOMO} et E_{LUMO} est appelée écart d'énergie (ΔE), qui est un paramètre de déterminant important de la réactivité structurelle et de la stabilité. La réponse la plus probable est L'énergie correspondant à la plus faible différence d'énergie entre HOMO et LUMO, à savoir Écart d'énergie inférieur (ΔE) [22].

II.7 Théorie de l'état de transition TST

La théorie de l'état de transition (en anglais transition state theory, TST) a été fondé presque simultanément en 1935 par Henry Eyring, M.G. Evans et Michael Polanyi [23] a pour expliquer les cinétiques des réactions élémentaires. Elle est basée sur des idées sont les suivants [24]:

- La cinétique de la réaction a été étudiée par le complexe activé au niveau du cou (pointe-selle) sur la surface potentielle. Les détails de la formation de ce complexe ne sont pas importants.
- Le complexe activé et la molécule réactive sont dans un état d'équilibre particulier (quasi-équilibre).
- Les complexes activés peuvent évoluer en produits, ce qui permet à la théorie cinétique de calculer la cinétique de cette transformation.

Dans ces conditions, la théorie des états de transition correspond à une équation appelée équation d'Eyring, qui a un modèle théorique basé sur la thermodynamique statistique, possède la structure suivante [25]:

$$K = K_B T / h \exp (-\Delta G^\# / RT) \dots \dots \dots \text{(II.38)}$$

- ✓ K désigne la constante de vitesse,
- ✓ K_B la constante de Boltzmann,
- ✓ T la température,
- ✓ h la constante de Planck,

- ✓ $\Delta G^\#$ l'enthalpie libre d'activation,
- ✓ R la constante des gaz parfaits.

II.8 Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) global

La théorie HSAB ou concept acide-base proposé par Pearson en 1963 [26], elle est largement utilisée en chimie pour expliquer la stabilité et la vitesse de réaction des composés. Le concept a été introduit en relation avec le comportement des acides de Lewis (A) et des bases (B).

Tel que,
$$\mathbf{A} + \mathbf{:B} \rightarrow \mathbf{A:B} \dots \dots \dots \text{(II.39)}$$

Puisque molécules ou ions complexes, $\mathbf{A:B}$, ont été considérés comme formés d'un accepteur d'électrons A et d'un donneur d'électrons B, puisque le complexe acide-base, $\mathbf{A:B}$, peut être une molécule organique, une molécule inorganique

Ou un ion complexe. La stabilité de $\mathbf{A:B}$ c'est le résultat de l'interaction acide-base entre les deux parties. Tout aperçu des propriétés de A et de B qui conduit à la formation d'une forte liaison, serait très utile. Il était bien connu qu'il n'y ait pas un ordre unique de force acide, ou de force basique, qui serait vigoureux dans tous les cas. La "force" ici est utilisée dans le sens de la force de connexion Formation: c'est-à-dire qu'un acide fort et une base forte formeront la même liaison forte.

En se basant sur cette classification, Pearson [27] a formulé son principe HSAB (hard and soft acids and bases principal HSAB) comme suit :

« Les acides durs préfèrent de réagir avec les bases dures et les acides mous préfèrent de réagir avec les bases molles ».

II.9 Les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT

II.9.1 Le potentiel d'ionisation (I)

C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un système. C'est-à-dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre (N électrons) au cation (N-1 électrons) a été emmenée à l'état gazeux.

Le potentiel d'ionisation (I) des molécules diamagnétiques correspond à l'orbitale HOMO avec changement de signe est calculée par la formule suivante [22] :

$$I = - E_{\text{HOMO}} \dots \dots \dots (\text{II.40})$$

II.9.2 L'affinité électronique (A)

C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est-à-dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion. L'affinité électronique (A) des molécules correspond à l'orbitale LUMO avec changement de signe est calculée par la formule suivante [28] :

$$A = - E_{\text{LUMO}} \dots \dots \dots (\text{II.41})$$

II.9.3 L'électronégativité (χ)

L'électronégativité mesure la capacité des atomes d'une molécule à attirer les atomes électronique. Il existe plusieurs types d'échelles d'électronégativité: Pauling, Mulliken, Gordi...etc, toutes Selon différentes normes, basées sur l'énergie de liaison. L'électronégativité, exprimée en (eV), est définie comme l'écart entre l'énergie d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A), les deux sont également exprimés en (eV) est calculée par la formule suivante [29] :

$$\chi = \frac{I+A}{2} \dots \dots \dots (\text{II.42})$$

II.9.4 Le potentiel chimique électronique (μ) et la dureté (η)

Le potentiel chimique électronique μ et la dureté totale η peuvent être calculés à partir de l'énergie des orbitales moléculaires avant E_{HOMO} et E_{LUMO} , comme indiqué ci-dessous [30] :

$$\mu = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) / 2 \dots \dots \dots (\text{II.43})$$

$$\eta = (E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}) / 2 \dots \dots \dots (\text{II.44})$$

D'autre part, En utilisant l'approximation des différences finies, la dureté globale et le potentiel chimique peut être estimé comme :

$$\mu = (\mathbf{I} + \mathbf{A}) / 2 \dots \dots \dots (\text{II.45})$$

$$\eta = (\mathbf{I} - \mathbf{A}) / 2 \dots \dots \dots (\text{II.46})$$

II.9.5 La mollesse (S)

La mollesse globale S de la molécule est exprimée par l'inverse de la dureté, elle calculée par la formule [31] :

$$\mathbf{S} = 1 / 2\eta \dots \dots \dots (\text{II.47})$$

Par ailleurs, En utilisant l'approximation des différences finies pour obtenir S peut être écrit comme suit [24] :

$$\mathbf{S} = 1 / \mathbf{I} - \mathbf{A} \dots \dots \dots (\text{II.48})$$

II.9.6 L'indice de l'électrophile globale ω

Plus la stabilité est élevée, plus le système est électrophile, donc la mesure électrophile du système peut être passée :

$$\omega = \mu^2 / 2 \eta \dots \dots \dots (\text{II.49})$$

ω est appelé « indice globale d'électrophile ». C'est une fourchette positive. Plus la valeur de ω plus le système est haute, plus le système est électrophile.

En fait, Maynard et al, ont mené une étude expérimentale en 1998, Parr et coll, pensez que ω peut être un bon signe d'électrophile [32].

II.10 Indices locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle

II.10.1 Indices de Fukui

La fonction frontière ou fonction Fukui de la molécule reflète la réactivité du site, est définie comme le dérivé fonctionnel du potentiel chimique par rapport à un changement de la potentielle externe ou dus à Maxwell relation, la même que le changement de densité électronique qui l'accompagne Changements dans le nombre d'électrons [34]:

$$f_k = \left[\frac{\delta\mu}{\delta v(r)} \right]_N = \left[\frac{\partial\rho}{\partial N} \right]_{v(r)} \dots \dots \dots \text{(II.50)}$$

Dans une approximation aux différences finies, les fonctions Fukui "condensées" dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier [33]:

$$f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \dots \dots \dots \text{(II.51)} \quad \text{pour une nucléophile}$$

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \dots \dots \dots \text{(II.52)} \quad \text{pour une attaque électrophile}$$

$$f_k^0 = [q_k(N+1) - q_k(N-1)] / 2 \dots \dots \dots \text{(II.53)} \quad \text{pour une attaque radicalaire}$$

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

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

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

II.10.2 Molleses locales

La mollesse locale S_k est définie par [34]:

$$S_k = \left[\frac{\partial\rho(r)}{\partial\mu} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\partial\rho(r)}{\partial N} \right] \left[\frac{\partial N}{\partial\mu} \right]_{v(r)} = S f_k \dots \dots \dots \text{(II.54)}$$

Les molleses locales condensées S_k^+ peuvent être facilement calculées à partir des fonctions de Fukui condensées f_k^+ et de la mollesse globale S [35]:

$$S_{k^-} = S [k_q(N) - k_q(N-1)] = S f_k^- \dots \dots \dots \text{(II.55)}$$

$$S_{k^+} = S [k_q(N+1) - k_q(N)] = S f_k^+ \dots \dots \dots \text{(II.56)}$$

II.10.3 Electrophilicité locale

L'électrophilicité locale ω_k^+ est définie par [35]:

$$\omega_k^+ = \omega f_k^+ \dots \dots \dots \text{(II.57)}$$

Avec,

ω : indice d'électrophilicité globale.

f_k^+ : indice de Fukui électrophilique.

Références bibliographiques

[1]: Bouchlaghem Samira, « Etude *ab initio* des propriétés vibrationnelles de la liaison hydrogène dans le dimère d'imidazole », Diplôme de MASTER en Chimie, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, 2015.

[2]: E. Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules », Phys. Rev., vol. 28, N° 6, **1926**, p. 1049-1070.

[3]: Born M., Oppenheimer R., Annalen der Physik, **1927**, 84, 457-484.

[4]: Maylis Orio, « Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité de propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre », Thèse de Doctorat en Chimie Physique Moléculaire et Structurale, Université Joseph Fourier, 2007.

[5]: P. HOHENBERG, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev, N° 3 B, 136, (1964).

[6]: P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.

[7]: W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.

[8]: Houari Brahim, « Spectroscopie Electronique et Couplage Spin-Orbite de Composé Organometallique » Thèse de Doctorat en cotutelle entre Université d'Oran et l'Université de Strasbourg, 2013.

[9]: J. C. Slater, « A simplification of the Hartree-Fock Method », Phys. Rev. Vol. 81, N° 385 (1951).

[10]: S. J. Vosko, L. Wilk, et M. Nussair, « Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis », Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).

[11]: D. M. Ceperley et B. J. Alder, « Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method », Phys. Rev. vol.45, N° 7 (1980).

[12]: A. D. Becke, Phys. Rev. A38, 3098 (1988).

[13]: J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B33, 8800 (1986).

- [14]: N. C. Handy et A. J. Cohen, Mol. Phys. 99, 403 (2001).
- [15]: Herouz Ouissam Amina, « Prédiction quantico-chimique des pKa de quelques acides organiques », Diplôme de MASTER en Chimie, Université Dr Moulay Taher, Saida, 2017.
- [16]: P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, et M. J. Frisch, « Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields », J. Phys. Chem., Vol. 98, N°. 45, 1994.
- [17]: Roland H. Hertwig, Wolfram Koch, chemical physics Letters 268 (1997) 345-351.
- [18]: OULD KADA MOHAMED, « Etude Structurale et Vibrationnelle d'un Deux Nouveaux Composés ($C_{14}H_{12}ClNO$ à Propriétés Optiques Non Linéaires », Diplôme de MASTER en Physique, Université Dr Moulay Taher, Saida, 2014.
- [19]: J.C. Slater, Atomic Shielding Constants, Phys. Rev. vol. 36, p. 57 (1930).
- [20]: Carine MICHEL, « Etudes théoriques de la réactivité chimique : des méthodes statiques à la métadynamique ». Université Joseph-Fourier - Grenoble I, (2007).
- [21]: Ismail DAOUD, « Modélisation de l'interaction des ions de métaux lourds avec des colorants », Thèse Doctorat en Chimie-Physique, Université Abou Bekr Belkaid De Tlemcen, 2015.
- [22]: A. Rauk, « Orbital interaction theory of organic chemistry », John Wiley and sons, 73, 1994.
- [23]: 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, vol. 31, 1935, p. 875-894.
- [24]: BOUACHA SAMIR, « Etude théorique et expérimentale des réactions de cycloaddition Diels&Alder et 1,3- dipolaire », Thèse Doctorat en Chimie, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2014.
- [25]: H. Eyring et M. Polanyi, « Uber Einfache Gasreaktionen », Phys. Vol. 12, 1931, p. 279-311.
- [26]: M. Wiśniewski and P.A. Gauden/Adsorption Science & Technology Vol. 24, N°. 5, (2006).
- [27]: R. G. Pearson, « Chemical Hardness », Wiley-VCH, Weinheim 1997.

[28]: BOUAZGHI Bouchra, BENYOUCEF MOSBAH Hadia, « Préparation des microsphères à base de chitosane modifié par phosphorylation », Diplôme de MASTER en Sciences et de la Technologie, Université de DJILALI BOUNAAMA DE KHEMIS MILIANA, 2018.

[29]: Frédéric ELIE, « Électronégativité des atomes », 2004.

[30]: I.B. Obot, Z.M. Gasem / Corrosion Science 83 (2014) 359–366.

[31]: J. Am. Chem. SOC. 1991, 113, 1854-1855.

[32]: Vanessa Labet. « Etude Théorique de Quelques Aspects de la Réactivité des Bases de l'ADN - Définition de nouveaux outils théoriques d'étude de la réactivité chimique ». Chimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français.

[33]: Weitao. Yang and Wilfried J. Mortier, J. Am. Chem. SOC. 1986, 108, 5708-5711

[34]: MEDJDOUB née GHOMRI Amina, « CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE A L'AIDE DE LA DFT CONCEPTUELLE. APPLICATIONS A LA CHIMIE HÉTÉROCYCLIQUE », Thèse Doctorat en Chimie Physique, Université Abou BEKR BELKAÏD DE TLEMCEM, 2012.

[35]: Zouhair Lakbaibi¹, Hassna Abou El Makarim², Mohamed Tabyaoui², and Abdeslam El Hajbi¹, « Etude théorique par la méthode quantique DFT B3LYP/6 311G (d, p) de la réaction de formation des esters glucidiques α -chlores en série aliphatique », Université Chouaib Doukkali, El Jadida, Maroc, Vol. 7 No. 2 Aug. 2014, pp. 602-616.



Chapitre III
Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, on propose d'étudier la réactivité des isomères de l'oxadiazole tels que (1) 1,2,3-oxadiazole, (2) 1,2,4-oxadiazole, (3) 1,2,5-oxadiazole et (4) 1,3,4-oxadiazole, en se basant sur les concepts de la réactivité découlant de la DFT conceptuelle ainsi que la clarification Certains dérivés du 1,3,4-oxadiazole comme (le 2,5-diméthyl-1,3,4-Oxadiazole, le 2-méthyl-5-phényl-1,3,4-Oxadiazole et le 2,5-diphényl-1,3,4-Oxadiazole) afin d'étudier leur réactivité globale.

III.2 Méthodes de calculs utilisées :

Nous avons utilisé la méthode DFT (Density Fonctionnel Theory). 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.

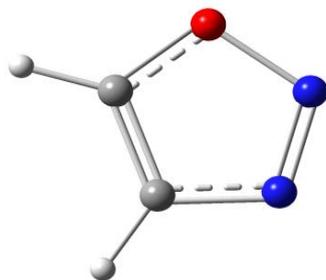
Les géométries des molécules ont été optimisées au niveau de calcul DFT/B3LYP/6-31G (d, p) en utilisant le programme GAUSSIAN 09. La construction des différentes configurations des géométries ont été visualisées à l'aide du programme GaussView 5.0 [1].

Le calcul fait intervenir les caractéristiques suivantes :

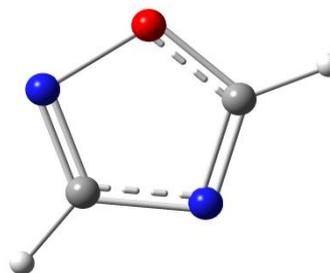
- Les longueurs des liaisons.
- Les angles de valence formée par trois atomes liés.
- Les angles dièdres formés par quatre atomes successifs.
- Les indices de la réactivité globale et locale.
- Les indices de *Fukui*.

III.3 Optimisation des géométries

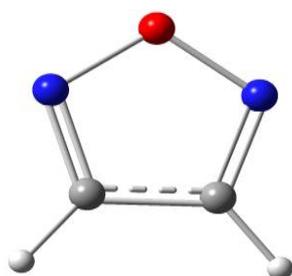
Dans cette étude, nous avons commencé par l'optimisation de géométrie moléculaire. Afin d'effectuer des calculs de différents paramètres géométriques (longueurs des liaisons, les angles et les angles dièdres), en utilisant la méthode DFT /6-31G (d p), la charge et la multiplicité sont de 0 et 1 respectivement. Les différentes configurations des quatre molécules ont été construites à l'aide du logiciel GAUSSVIEW. Les géométries optimisées sont schématisées dans la *figure III.11*.



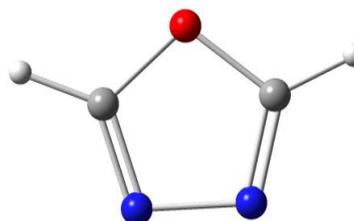
(1) 1,2,3-Oxadiazole



(2) 1,2,4-Oxadiazole



(3) 1,2,5-Oxadiazole



(4) 1,3,4-Oxadiazole

Figure III -11: Les structures optimisées des quatre isomères de l'oxadiazole obtenus par 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-1 présente les énergies des structures optimisées des différents isomères de l'oxadiazole.

Tableau III-1: Energie des structures optimisées des 4 isomères de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).

Isomères	1	2	3	4
Energies (u. a)	-262.0476	-262.0585	-262.0272	-262.0741

- ✓ Les résultats obtenus révèlent que les valeurs de ces molécules est classé par ordre décroissant où **3>1>2>4**.

Avec **-262.0272 u. a > -262.0476 u. a > -262.0585 u. a > -262.0741 u. a**, à travers ces données on remarque que le quatrième isomère possède la plus basse énergie et le troisième isomère possède la plus haute énergie et donc c'est le moins stable.

- ✓ Le 1,3,4-Oxadiazole est le plus stable, l'écart énergétique étant de l'ordre de 1.275 eV par rapport au troisième isomère [ΔE (u. a) * 27.21], de 0.425 eV par rapport au deuxième isomère et de 0.722 eV par rapport au premier isomère. La stabilité de l'isomère 1 est due aux faibles interactions des doublets électroniques de l'atome d'azote et des deux atomes d'oxygène qui sont en position β les unes par rapport aux autres.
- ✓ Concernant le troisième isomère (1,2,5-Oxadiazole) qui est l'isomère le moins stable. Son instabilité est due aux interactions électroniques des doublets électroniques de l'atome d'oxygène et des deux atomes d'azotes qui sont directement liés. On conclut donc que la position des deux atomes d'azote par rapport à l'atome d'oxygène joue un rôle primordial sur la stabilité de l'oxadiazole.

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

Les résultats donnés par la DFT révèlent que :

- ✓ La liaison O-N₁ est importante dans l'isomère 1 et l'isomère 2, alors qu'elle faible de 0.082 Å dans l'isomère 3 cela est due essentiellement à l'effet mésomère qui se présente entre les trois atomes N₂-O-N₁ dans l'isomère 3 suite aux doublets électroniques des deux atomes d'azote et celle de l'atome d'oxygène.
- ✓ Concernant la longueur de la double liaison N₁=N₂, cette longueur de liaison est petite (1.255 Å) comparé à la longueur de la double liaison C=N qui est plus importante (1.306 Å). Cela est dû à l'effet mésomère entre les deux atomes d'azote qui porte chacun un doublet électronique.
- ✓ Pour la longueur de la liaison N₂-C₂, elle est de 1.378 Å dans les deux isomères 1 et 2 alors que la longueur de la liaison C₁-C₂ elle est de 1.422 Å, cette différence est due à la valeur de l'électronégativité de l'azote comparé à celle du carbone qui est plus importante.
- ✓ Concernant la longueur de la liaison C₁-O, elle est identique pour les deux isomères 1 et 2 ce qui implique que la position de l'atome d'azote N₂ ne porte aucun effet sur cette longueur de liaison.

La figure III-14 présente les valeurs des angles de valence des quatre isomères de l'oxadiazole données par la DFT.

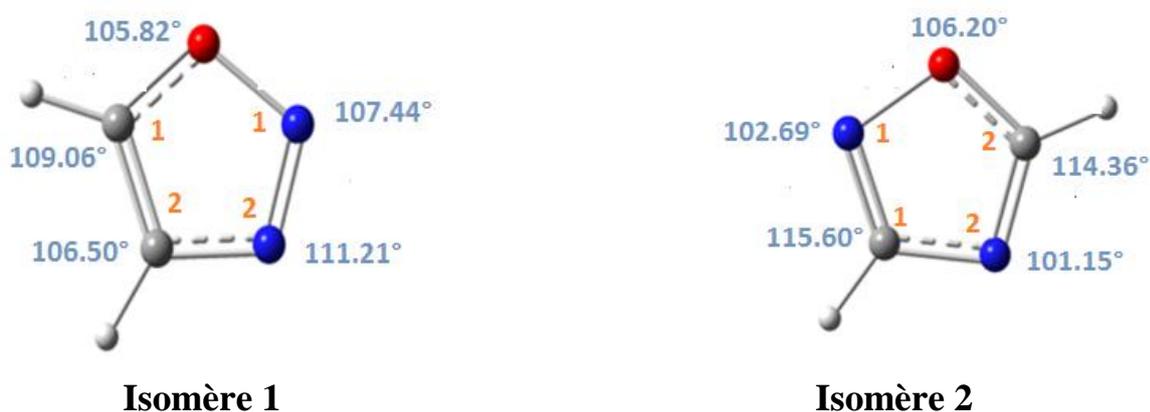




Figure III -14: Angles de valence relatifs des différents isomères de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).

- ✓ Généralement l'angle $\angle C$ hybridé en sp^2 est de 120° , cependant les valeurs des angles $\angle N_2C_2C_1$ et $\angle C_2C_1O$ donnés par la DFT sont tous inférieurs à 120° ce qui engendre une gêne stérique dans les différents isomères de l'oxadiazole. Cette gêne stérique engendre une réactivité importante pour ces hétérocycles.

III.4 Analyse des charges atomiques

On a déterminé la charge partielle de type NBO (Natural Bond Orbital) des quatre isomères de l'oxadiazole par la méthode DFT/B3LYP / 6-31G (d, p). Les résultats sont présentés dans la figure III-15 ci-dessous.



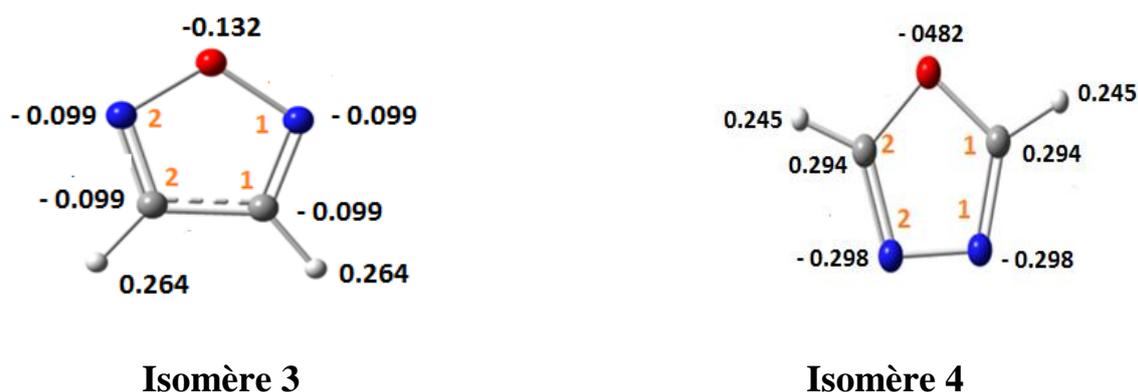


Figure III -15: Les Charges NBO des quatre isomères de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).

- ✓ L'analyse des résultats présentés dans la figure III-15 indiquent que l'atome d'oxygène possède la valeur de charge négative la plus importante par rapport aux autres atomes et cela pour les quatre isomères de l'oxadiazole. Ces résultats indiquent que l'oxygène est le site le plus réactif par rapport aux attaques nucléophiles.
- ✓ Cependant l'atome d'oxygène porte la charge électronique la plus importante dans l'isomère 4 étant donné que les atomes directement liés à l'atome d'oxygène sont des carbones comparés à l'isomère 3 qui sont entourés par deux atomes d'azote, et d'un carbone et un azote (isomère 1 et 2). cela est due à la faible électronégativité du carbone (2.55 eV) par rapport à celle de l'azote (3.04 eV).
- ✓ Concernant l'atome d'azote N₁, il possède la plus forte charge électronique dans l'isomère 4 cela est due à la présence de l'atome de carbone et l'atome d'azote comme atomes adjacents comparés aux autres isomères ou l'atome N₁ est entourés d'un atome d'oxygène et d'un atome d'azote ou d'un atome oxygène et d'un atome de carbone. On conclut que la présence de l'atome d'oxygène diminue la charge de l'azote N₁ suite à son électronégativité.
- ✓ Le carbone C₁ se comporte comme site nucléophile avec une charge de -0.139 dans l'isomère 2 suite à l'effet des deux atomes d'azote adjacents qui possèdent une source importante de charge électronique.
- ✓ De même pour l'atome d'azote N₂, il possède la charge la plus importante (-0.520) dans l'isomère 2 suite aux deux carbones adjacents qui sont moins électrophiles que l'atome d'azote et l'atome d'oxygène.

- ✓ Concernant l'atome de carbone C₂, il possède la charge électronique positive la plus importante dans l'isomère 2 et se présente comme site électrophile. Cela est dû à l'effet de l'électronégativité de l'atome d'oxygène et l'atome d'azote qui sont des atomes adjacents.

III.5 Analyse des orbitales moléculaires

Il est logique que la HOMO et la LUMO soient les orbitales les plus susceptibles de participer à des réactions chimiques.

HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) est la plus haute orbitale d'énergie encore occupée, donc en termes d'énergie, il est plus facile d'éliminer les électrons de cette orbitale.

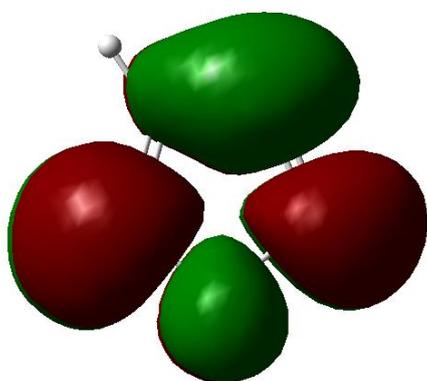
LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) est l'orbitale la plus basse vide, il est donc plus facile d'ajouter plus d'électrons à cette orbitale en termes d'énergie.

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

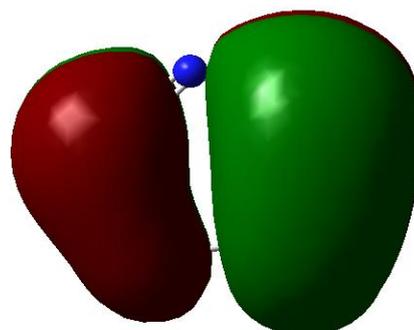
Les valeurs des énergies des orbitales HOMO, LUMO et l'écart énergétique

[$\text{Gap} = |E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$] des quatre isomères de l'oxadiazole 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 -16*.



HOMO 1,2,3-Oxadiazole



LUMO 1,2,3-Oxadiazole

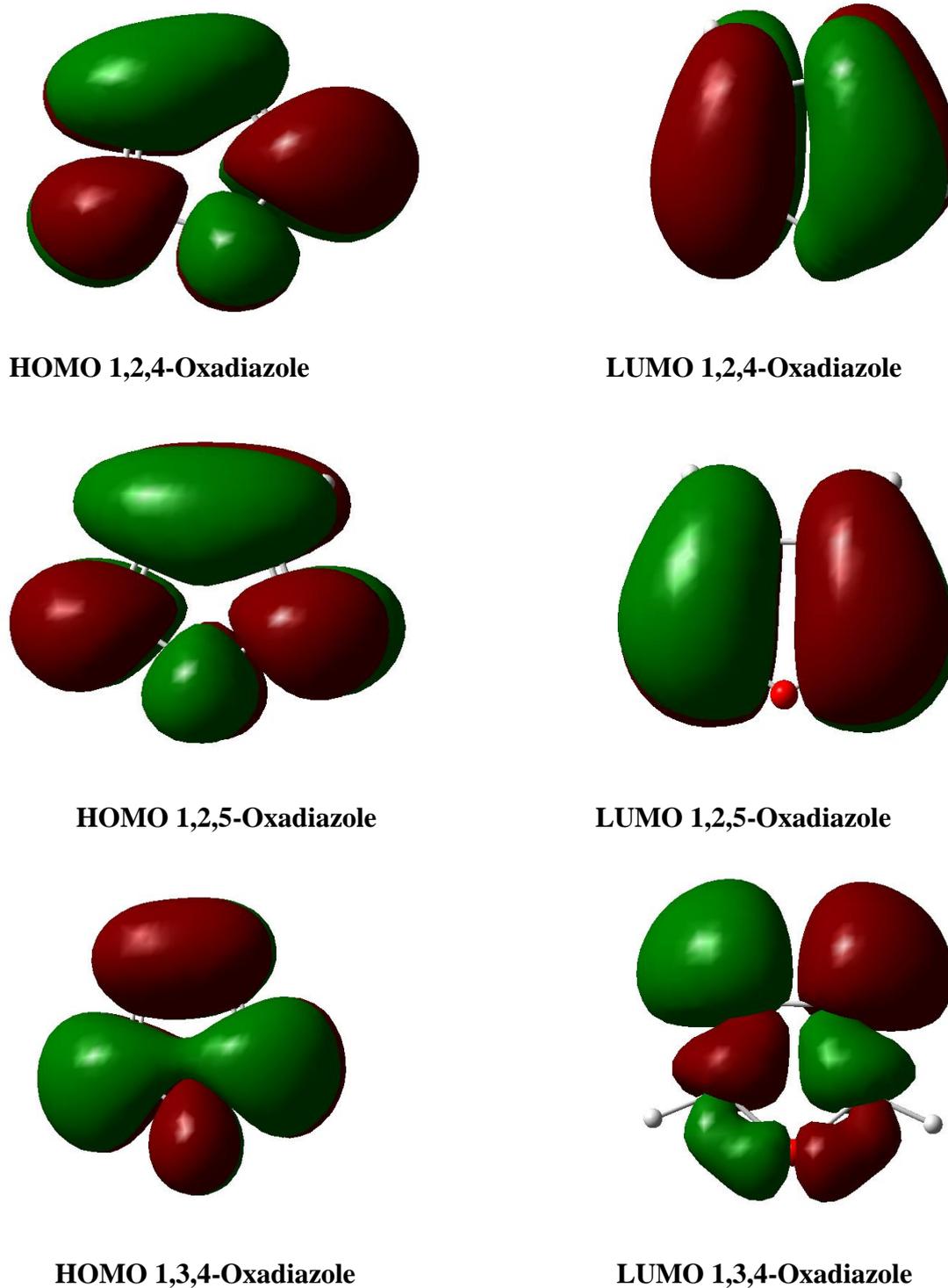


Figure III -16: Représentations des orbitales HOMO et LUMO des différents isomères de l'oxadiazole.

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 opposés. La phase positive de la molécule est indiquée en rouge et la phase négative en vert.

- ✓ Les HOMO des quatre composés sont principalement sur le cycle des différents isomères de l'oxadiazole délocalisé sur les atomes d'oxygène O et les deux atomes d'azote N₁, N₂. Ceci présente les sites électrophiles de la molécule.
- ✓ Les LUMO sont principalement situées sur les mêmes atomes que les orbitales HOMO tel que les atomes d'oxygène O, ainsi que sur les atomes d'azote N₁ et N₂; 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 ΔE pour chaque isomère (exprimés en eV) sont portées sur le tableau III-2.

Tableau III-2: Energies HOMO, LUMO et gaps énergétiques (HOMO/LUMO) des quatre isomères de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).

Energie (eV)	Isomère 1	Isomère 2	Isomère 3	Isomère 4
E _{LUMO}	-1.286	-1.00	-1.4802	-0.566
E _{HOMO}	-7.825	-8.379	-8.801	-7.906
Gap énergétique (ΔE)	6.539	7.377	7.321	7.340

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

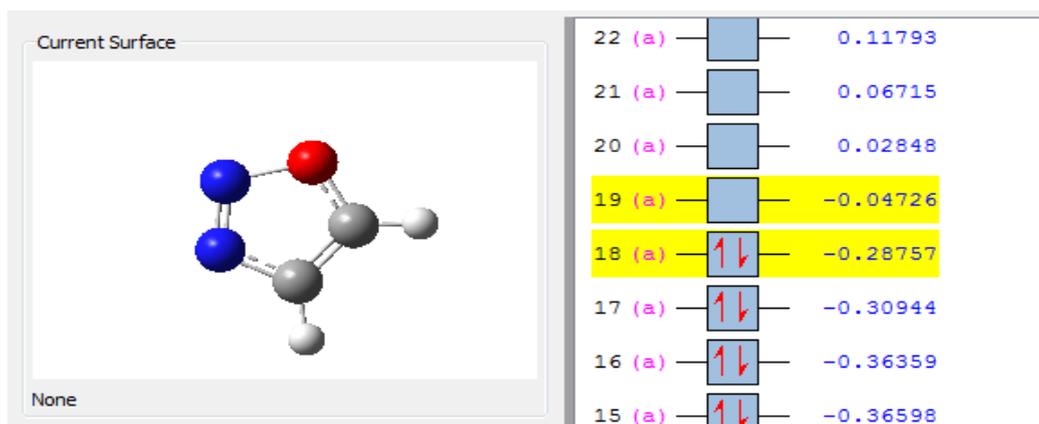


Figure III -17: Energies HOMO et LUMO du 1,2,3-Oxadiazole (isomère 1) obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).

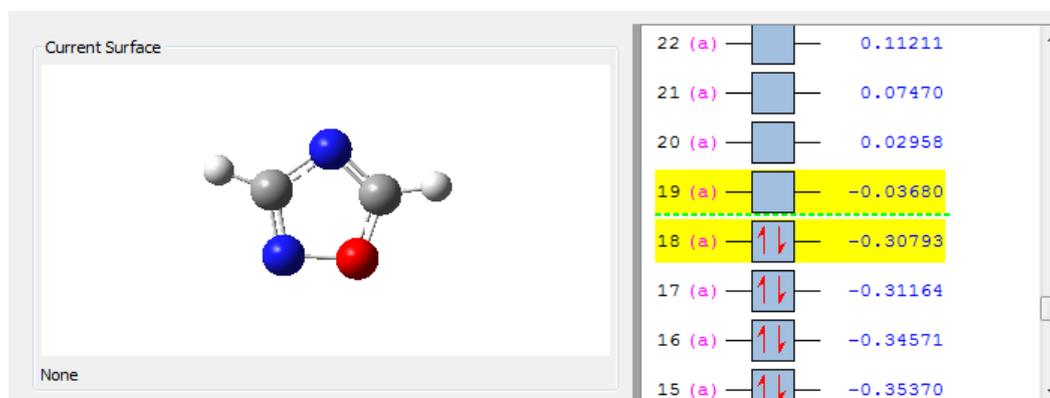


Figure III -18: Energies HOMO et LUMO du 1,2,4-Oxadiazole (isomère 2) obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).

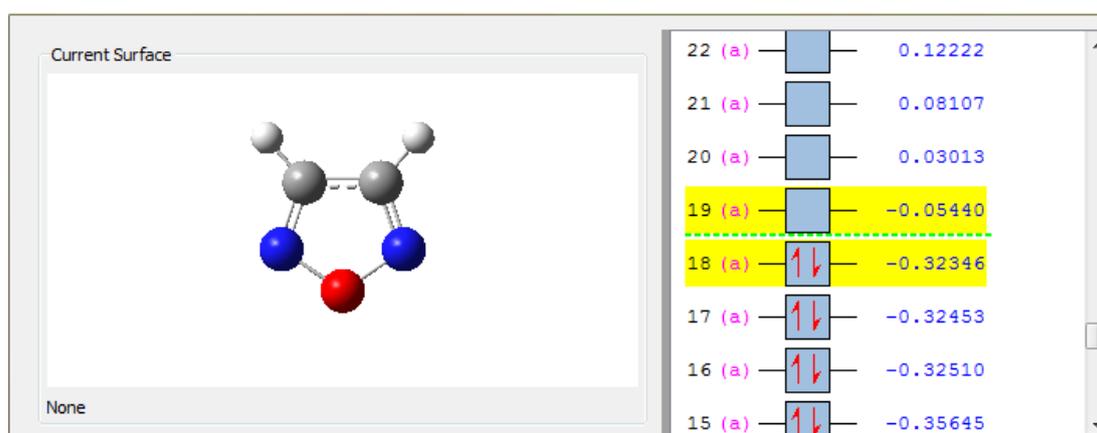


Figure III -19: Energies HOMO et LUMO du 1,2,5-Oxadiazole (isomère 3) obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).

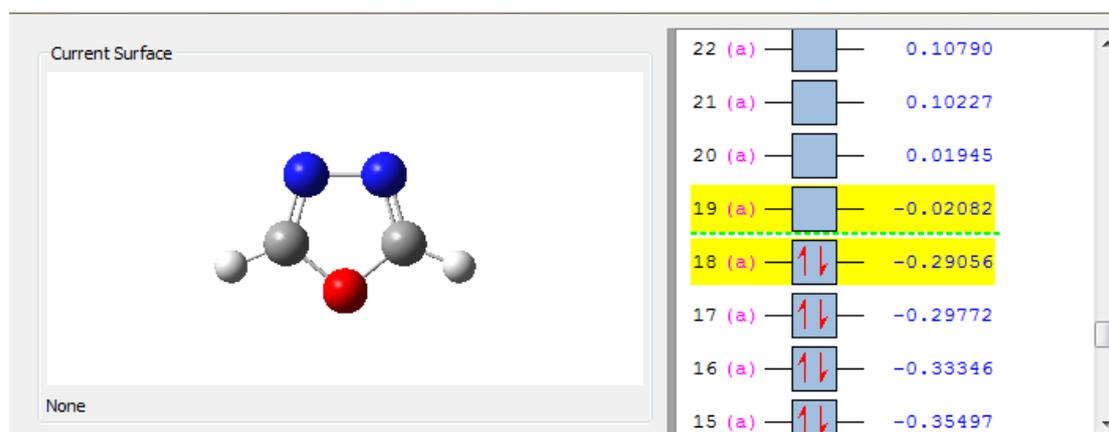
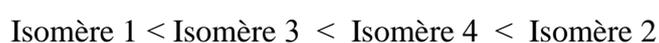


Figure III -20: Energies HOMO et LUMO du 1,3,4-Oxadiazole (isomère 4) obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).

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 1,2,3-Oxadiazole (isomère 1) a une énergie HOMO la plus importante ($E_{\text{HOMO}} = -7.825$ eV), donc c'est l'isomère le plus nucléophile (cède plus facilement ses électrons).
- ✓ Le 1,2,5-Oxadiazole (isomère 3) a une énergie LUMO la plus basse avec une valeur de $E_{\text{LUMO}} = -1.480$ eV, donc c'est l'isomère le plus électrophile (acceptera facilement des électrons).
- ✓ La différence d'énergie 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 (1,2,4-Oxadiazole) avec une valeur de 7.377 eV, Cela nous permet de dire que cette molécule est la moins réactive par rapport à autres isomères.
- ✓ L'écart ΔE avec une valeur de (6.539 eV) relatif à la molécule 1,2,3-Oxadiazole (isomère 1) conduit à dire qu'elle est la plus réactive.
- ✓ L'ordre de réactivité des isomères est le suivant :



III.6 Les indices de réactivités

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-3 présente les valeurs des indices de la réactivité globale quatre isomères de la molécule.

Tableau III-3: Les indices de la réactivité globale en eV des quatre isomères de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).

Energie moléculaire	Isomère 1	Isomère 2	Isomère 3	Isomère 4
Potentiel d'ionisation (I)	7.825	8.379	8.801	7.906
Affinité électronique (A)	1.286	1.002	1.480	0.566
Dureté global (η)	3.269	3.689	3.661	3.670
Mollesse (S)	0.154	0.136	0.137	0.136
Potentiel chimique (μ)	-4.555	-4.690	-5.141	-4.236
Electronégativité (χ)	4.555	4.690	5.141	4.236
Electrophilicité (ω)	3.174	2.982	3.610	2.445

a. Le potentiel d'ionisation (I)

Plus le potentiel d'ionisation est élevé, plus la molécule est dure, donc stable et moins réactif.

A partir des résultats :

- ✓ On constate que l'isomère qui nécessite une grande énergie pour être ionisé est l'isomère 3 (1,2,5-Oxadiazole) avec une énergie de 8.801 eV.
- ✓ L'isomère qui donne les électrons facilement (plus réactif pour les attaques électrophiles) est le 1,2,3-Oxadiazole avec une valeur de 7.825 eV.
- ✓ L'ordre décroissant des potentiels d'ionisation des isomères de l'oxadiazole est le suivant :

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

Où $8.801 \text{ eV} > 8.379 \text{ eV} > 7.906 \text{ eV} > 7.825 \text{ eV}$

b. L'affinité électronique (A)

- ✓ D'après les valeurs mentionnées dans le tableau III-6, on peut conclure que l'isomère 3 (1,2,5-Oxadiazole) présente plus d'affinité pour accepter des électrons par rapport aux autres isomères avec une valeur d'affinité électronique de 1.480 eV.
- ✓ L'ordre décroissant d'affinité électronique est :

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

Où $1.48022 > 1.28594 > 1.0016 > 0.56651$.

c. La dureté globale (η) :

- ✓ D'après les valeurs relatives à la dureté chimique déterminées, le composé 1,2,4-Oxadiazole est considéré comme le plus dur. Ce qui confirme sa stabilité avec une valeur de 3.689 eV.
- ✓ L'ordre de la dureté globale des isomères est :

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

Où $3.689 > 3.670 > 3.661 > 3.269$.

d. La mollesse (S) :

- ✓ Les valeurs relatives à la mollesse chimique confirme que le 1,2,3-Oxadiazole est très molle et réactive (0.154 eV) par rapport aux autres isomères.
- ✓ L'ordre de la mollesse est :

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

e. Potentiel chimique (μ) :

- ✓ A partir des résultats l'isomère qui a le potentiel le plus important est 1,3,4-Oxadiazole avec un potentiel de - 4.236 eV, donc elle est moins stable et donc plus réactive.

- ✓ L'ordre du potentiel chimique des molécules est :

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

f. Electronégativité (χ) :

- ✓ La valeur d'électronégativité (χ) indique que les composés 1,2,3-Oxadiazole, 1,2,4-Oxadiazole, 1,2,5-Oxadiazole et 1,3,4-Oxadiazole sont cohérents avec la valeur du potentiel d'ionisation (I). Par conséquent, on peut conclure que le composé 1,2,5-Oxadiazole a la meilleure électronégativité (χ) avec une électronégativité de 5.141 eV.
- ✓ L'ordre d'électronégativité des molécules est :

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

g. Electrophilicité (ω) :

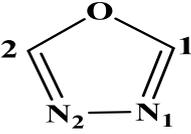
- ✓ D'après les résultats d'électrophilicité obtenus dans le tableau III-6, le 1,3,4-Oxadiazole présente une valeur plus faible (2.445 eV). Elle est donc plus réactive que les autres isomères.

III.7 Indices de Fukui :

Nous avons choisie d'étudier les indices de la réactivité locale tels que les indices de *Fukui* seulement pour l'isomère 4. Étant donné que cet isomère 4 (1,3,4-Oxadiazole) est l'isomère le plus stable thermiquement et ses dérivés possèdent des activités biologiques très intéressantes.

Nous avons calculés les indices de *Fukui* de l'isomère 4 « 1,3,4-Oxadiazole ». Les résultats sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau III-4: Indice de *Fukui* du 1,3,4-Oxadiazoles obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).

 1,3,4-Oxadiazole						
Atome	q (N)	q (N+1)	q (N-1)	f^+	f^-	f^0
O	-0.381	-0.093	-0.509	0.288	0.128	0.208
N ₁	-0.276	-0.043	-0.377	0.233	0.101	0.167
C ₁	0.314	0.332	0.137	0.018	0.177	0.098
N ₂	-0.276	-0.043	-0.377	0.233	0.101	0.167
C ₂	0.314	0.332	0.137	0.018	0.177	0.098
H ₁	0.153	0.258	-0.005	0.104	0.159	0.132
H ₂	0.153	0.258	-0.005	0.104	0.159	0.132

- ✓ Indices de *Fukui* ont été calculés en utilisant les populations électroniques obtenues par l'analyse des populations de Mulliken (MPA) [2].
- ✓ Le tableau III-7 représente charges de Mulliken (q (N), q (N+1), q (N-1)) des sept atomes O, N₁, C₁, N₂, C₂, H₁ et de H₂ dans les systèmes neutres, anioniques et cationique respectivement pour l'isomère 4 (1,3,4-Oxadiazole).
- ✓ L'analyse de ces résultats montre que les hétéroatomes (O, N₁ et N₂) sont chargés négativement, tandis que les atomes (C₁, C₂, H₁ et H₂) sont chargés positivement. Ces atomes se comportent donc comme des sites électrophiles et nucléophiles.
- ✓ l'atome d'oxygène détient la valeur la plus haute (0.288) concernant l'indice de *Fukui* f^+ . Alors que les autres atomes sont égaux deux à deux tel que N₁=N₂, C₁=C₂ et H₁=H₂ sont de l'ordre de 0.233, 0.018 et 0.104.

- ✓ Pour les valeurs des l'indices de *Fukui* f^- sont aussi identiques deux à deux tels que $C_1=C_2$ qui sont prend la valeur la plus importante (0.177), $N_1=N_2$ de l'ordre (0.101) qui représente la valeur la plus petite et $H_1=H_2$ qui est de l'ordre (0.159).
- ✓ Et pour les valeurs des indices de *Fukui* f^0 , l'atome d'oxygène possède la valeur maximale (0.209). Les autres atomes sont égaux deux à deux, lequel $C_1=C_2$ de l'ordre (0.098), c'est l'indice la plus basse et $N_1=N_2$, $H_1=H_2$ de l'ordre 0.167 et 0.132.

III.8 Étude de la réactivité de quelques dérivées du 1,3,4-Oxadiazole :

Les dérivés du 1,3,4-Oxadiazole (isomère 4) sont très connues pour leurs activités anti-inflammatoires, biologiques, anticancéreuses, fongicides, herbicides, anti convulsives. pour cela nous avons choisie d'étudier la réactivité globale du 2,5 diméthyl-1,3,4-Oxadiazole (composé 1), du 2-méthyl-5-phényl-1,3,4-Oxadiazole (composé 2) et du 2,5-diphényl-1,3,4-Oxadiazole (composé 3).

Nous avons effectué une optimisation géométrique en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G (d, p) à l'aide du programme Gaussian 09 des trois dérivées du 1,3,4-Oxadiazole présentés dans la figure III -18.

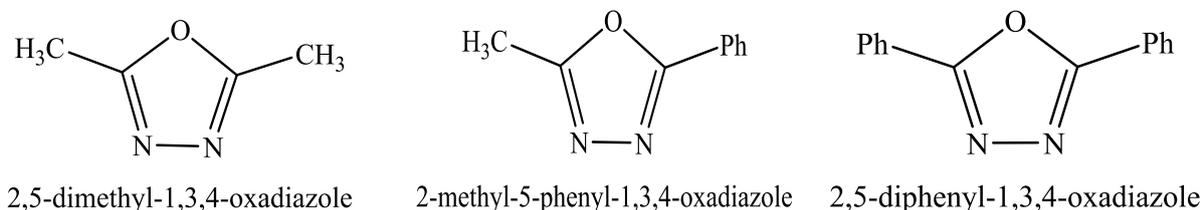
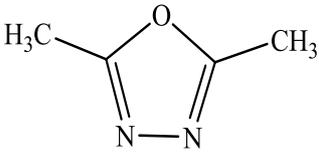
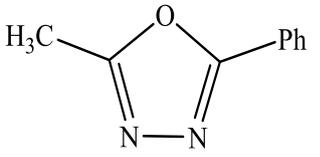
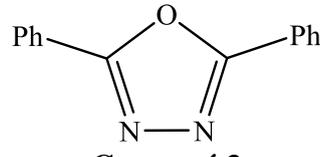


Figure III -21: Structures des trois dérivés du 1,3,4-oxadiazole étudiées.

Les valeurs d'énergies HOMO et LUMO ainsi que le gap énergétique ΔE pour chaque composé (exprimés en eV) sont portées sur le tableau III-5.

Tableau III-5: Energies HOMO, LUMO et gaps énergétiques (HOMO/LUMO) de quelques dérivées du 1,3,4-Oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).

Energie (eV)	 Composé 1	 Composé 2	 Composé 3
E_{LUMO}	-7.188	-6.454	-6.162
E_{HOMO}	-0.101	-1.300	-1.625
Gap énergétique (ΔE)	7.09	5.153	4.538

Les valeurs indiquées dans le tableau nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Le 2,5-diméthyl-1,3,4-Oxadiazole (**composé 1**) a une énergie HOMO la plus élevée ($E_{HOMO} = -0.101$ eV), C'est donc le composé le plus nucléophile (facile à abandonner des électrons).
- ✓ Le 2,5-diméthyl-1,3,4-Oxadiazole (**composé 1**) a une énergie LUMO la plus basse avec une valeur de $E_{LUMO} = -7.188$ eV, C'est donc le composé le plus électrophile (facile à accepter des électrons).
- ✓ Nous voyons que la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO est la différence d'énergie de composé 1 (2,5-diméthyl-1,3,4-Oxadiazole), qui a une valeur de 7.088 eV, ce qui nous permet de dire que cette molécule est la plus stable et la moins réactive par rapport aux autres composés.
- ✓ La valeur de ΔE liée à la composé 3 (2,5-diphényl-1,3,4-Oxadiazole) est de 4.534 eV. Ce qui implique est qu'il est moins stable et le plus réactif.

III.9 Les indices de la réactivité globale de quelques dérivées du 1,3,4-Oxadiazole :

Le tableau III-6 rassemble les valeurs des indices globaux de la réactivité des différents dérivées du 1,3,4- Oxadiazole : (le 2,5-diméthyl-1,3,4-Oxadiazole, le 2-méthyl-5-phényl-1,3,4-Oxadiazole et le 2,5-diphényl-1,3,4-Oxadiazole) comme le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), la dureté global (η), mollesse (S), le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ) et l'électrophilicité (ω).

Tableau III-6: Les indices de la réactivité globale en eV des différents dérivées du 1,3,4-Oxadiazole donnés par la B3LYP/6-31G (d, p).

Energie moléculaire	Composé 1	Composé 2	Composé 3
Potentiel d'ionisation (I)	0.101	1.300	1.625
Affinité électronique (A)	7.188	6.454	6.162
Dureté global (η)	-3.544	-2.577	-2.269
Mollesse (S)	-1.772	-1.288	-1.134
Potentiel chimique (μ)	3.645	3.877	3.893
Electronégativité (χ)	3.645	3.877	3.894
Electrophilicité (ω)	-1.874	-2.917	-3.341

D'après les résultats obtenus (tableau III-6), nous remarquons :

❖ Le potentiel d'ionisation (I) :

- ✓ On peut voir que le composé qui demande beaucoup d'énergie pour être ionisé est le **composé 3** (2,5-diphényl-1,3,4-Oxadiazole), avec une énergie est de 1.625 eV.
- ✓ le composé qui a tendance à donner des électrons (plus réactif envers les attaques électrophiles) est le 2,5-diméthyl-1,3,4-Oxadiazole avec une valeur de 0.101 eV.

- ✓ L'ordre décroissant du potentiel d'ionisation des dérivés d'oxadiazole est le suivant:

Composé 3 > Composé 2 > Composé 1.

Où $1.625 \text{ eV} > 1.300 \text{ eV} > 0.101 \text{ eV}$.

❖ **L'affinité électronique (A) :**

- ✓ On peut conclure que le composé 1 (2,5-diméthyl-1,3,4-oxadiazole) possède une plus grande affinité pour les électrons que les autres composés d'une valeur de 7,188 eV.
- ✓ L'ordre décroissant d'affinité électronique est :

Composé 1 > Composé 2 > Composé 3.

Où $7.188 \text{ eV} > 6.454 \text{ eV} > 6.162 \text{ eV}$.

❖ **La dureté globale (η) :**

- ✓ Le composé 2,5-diphényl-1,3,4-oxadiazole est considéré comme le plus dur. Cela confirme sa stabilité avec une valeur de -2,269 eV.
- ✓ L'ordre de la dureté totale du composé est :

Composé 3 > Composé 2 > Composé 1.

Où $-2.269 \text{ eV} > -2.577 \text{ eV} > -3.544 \text{ eV}$.

❖ **La mollesse (S) :**

- ✓ Les valeurs relatives à la mollesse chimique confirme que le composé 2,5-diphényl-1,3,4-oxadiazole est très molle et plus réactive (-1.1344 eV).
- ✓ L'ordre de la mollesse est :

Composé 3 > Composé 2 > Composé 1.

Où $-1.134 \text{ eV} > -1.288 \text{ eV} > -1.772 \text{ eV}$.

❖ **Potentiel chimique (μ) :**

- ✓ Le composé avec le potentiel le plus élevé est le 2,5-diphényl-1,3,4-oxadiazole avec un potentiel de 3,894 eV, il est donc instable et possède l'activité la plus élevée.
- ✓ L'ordre du potentiel chimique moléculaire est :

$$\text{Composé 3} > \text{Composé 2} > \text{Composé 1.}$$

Où
$$3.894 \text{ eV} > 3.877 \text{ eV} > 3.645 \text{ eV.}$$

❖ **Electronégativité (χ) :**

- ✓ La valeur d'électronégativité (χ) représente le 2,5-diméthyl-1,3,4-oxadiazole, le 2-méthyl-5-phényl-1,3,4-oxadiazole et le 2,5 -Diphényl-1 3,4-oxadiazole est compatible avec la valeur du potentiel d'ionisation (I). Par conséquent, on peut conclure que le composé 2,5-diphényl-1,3,4-oxadiazole a la meilleure électronégativité (χ), qui est de 3,894 eV.
- ✓ La séquence d'électronégativité des molécules est :

$$\text{Composé 3} > \text{Composé 2} > \text{Composé 1.}$$

Où
$$3.894 \text{ eV} > 3.877 \text{ eV} > 3.645 \text{ eV.}$$

❖ **Electrophilicité (ω) :**

- ✓ Selon les résultats d'électrophilicité obtenus dans le tableau III-9, le 2,5-diphényl-1 3,4-oxadiazole a une valeur inférieure (-3,341 eV). Par conséquent, il est le plus actif que les autres composés.
- ✓ L'ordre d'électrophilicité est :

$$\text{Composé 1} > \text{Composé 2} > \text{Composé 3.}$$

Où
$$-1.874 \text{ eV} > -2.917 \text{ eV} > -3.341 \text{ eV.}$$

III.10 Conclusion:

Les résultats obtenus révèlent que le composé le plus nucléophile est le 2,5-diméthyl-oxadiazole et le composé le plus nucléophile est le 2,5diphényl-oxadiazole cela est due la source électronique des deux cycles aromatiques du composé 3. Cependant ces deux cycles aromatiques donnent plus de stabilité au composé 3 avec une valeur d'indice de dureté importante.

Références bibliographique

[1] : Taib Nabila, « Contribution théorique des bastadines: Molécules d'intérêt biologique », mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran; 2016.

[2]: J. Li, H. Li, M. Jakobsson, S. Sjödin, P. Li, M. Lascoux: « Joint analysis of demography and selection in population genetics: where do we stand and where could we go? », *Molecular Ecology* (2012) 21, 28–44.



Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire vise à étudier la réactivité de quelques dérivés de l'oxadiazole, pour cela nous avons effectués une étude sur la réactivité de l'oxadiazole comme premier pas. Étant donné que l'oxadiazole possède quatre isomères, nous avons effectués une étude théorique de la réactivité des quatre isomères afin de localiser l'isomère le plus stable et donc qui présente un pourcentage d'existence important.

Cette étude nous à mener à trouver que c'est l'isomère 4 (1,3,4-oxadiazole qui est le plus stable et donc le plus existant. Ces résultats sont conformés aux études bibliographiques effectuées étant donnés que ces les dérivés u 1,3,4-oxadiazole qui sont les plus utilisées suites à leurs réactivités biologiques, anti-inflammatoires, anticancéreuses, fongicides, herbicides, anti convulsives.....

La deuxième étape été de choisir quelques dérivés du 1,3,4-oxadiazole et d'effectuer une étude sur leurs réactivité globale. Les molécules que nous avons choisie sont les suivantes: le 2,5-diméthyl-1,3,4-Oxadiazole, le 2-méthyl-5-phényl-1,3,4-Oxadiazole et le 2,5-diphényl-1,3,4-Oxadiazole.

Les résultats obtenus indiquent que le composé le plus stable et le plus nucléophile est le composé 3 (le 2,5-diphényl-1,3,4-Oxadiazole) suite à la présence des deux phényles, source électronique importante comparés aux deux autres composés.

Comme perspectives, notre étude se basera sur la localisation des sites électrophiles et nucléophiles des dérivés du 1,3,4-oxadiazole étudiées en basant sur les indices de la réactivité locales issue de la DFT.

الملخص :

الهدف من هذه الدراسة هو إجراء دراسة نظرية لتفاعلية مركبات الأوكساديازول (1,2,3)-أوكساديازول ، 1,2,4- ، 1,2,5- ، 3,1- أوكساديازول و 3,1 ، 4- أوكساديازول وبعض مشتقات 3,1 ، 4- أوكساديازول مثل 3,1-ثنائي المثل الأوكساديازول ، 2 ، 5-ثنائي المثل 3,1 ، مثل فنيل الأوكساديازول و 3,1 ثنائي فنيل الأوكساديازول. النهج النظري المستخدم هو أساساً نظرية ميكانيكا الكم.

أثبت هذا النهج الأخير ، المستخدم عن طريق طريقة DFT مع B3LYP الوظيفية و القاعدة-6 31G (d, p) أنه مناسب تماماً لدراسة المواقع الالكتروفيلية و النكليوفيلية التي لوحظت تجريبياً في الأنظمة المدروسة في الواقع

الكلمات المفتاحية : DFT ، التفاعلية ، أوكساديازول ، ميكانيكا الكم.

Résumé :

L'objectif de cette mémoire est d'effectuer une étude théorique de la réactivité des isomères de l'oxadiazole (1,2,3-oxadiazole, 1,2,4-oxadiazole, 1,2,5-oxadiazole et 1,3,4-oxadiazole) et de quelques dérivés du 1,3,4-oxadiazole tels que le 2,5-diméthyl-1,3,4-oxadiazole, 2-méthyl-5-phényl-1,3,4-oxadiazole et 2,5-diphényl-1,3,4-oxadiazole. 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 localisation des sites électrophiles et nucléophiles observées expérimentalement dans les systèmes étudiés. En effet, les résultats obtenus sont concluants.

Mots clés : DFT, réactivité, l'oxadiazole, mécanique quantique.

Abstract:

The objective of this memoir is to present theoretical study of the reactivity of the oxadiazole isomers (1,2,3-oxadiazole, 1,2,4-oxadiazole, 1,2,5-oxadiazole and 1,3,4-oxadiazole) and some derivatives of 1,3,4-oxadiazole as like as 2,5-dimethyl-1,3,4-oxadiazole, 2-methyl-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole and 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole. The theoretical approach used is mainly the theory of Quantum Mechanics.

This latter approach, used by means of the DFT method with the B3LYP functional and the 6-31G (d, p) base, proves to be well suited to the study of localization of electrophilic and nucleophilic sites observed experimentally in the systems studied. Indeed, the results obtained are conclusive.

Keywords: DFT, reactivity, oxadiazole, quantum mechanics.