

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Sciences de la matière

Spécialité : Chimie Théorique et Computationnelle

Étude théorique de la réactivité chimique de quelques oxazolines

Présenté par :

■ Mlle : AMARI Chaimaa

Soutenu le : 20 – 06 – 2023

Devant le jury composé de :

Présidente

Mme. KADARI Rekia

MCB

Université de Saida

Examinateur

Mme.MOSTFAI Asmaa

Professeur

Université de Saida

Encadrante

Mme.MISSAOUI Djallila

MCB

Université de Saida

Année universitaire 2022/2023

Dédicace

Du plus fond du cœur et avec l'intensité de mes émotions, Je dédie ce présent travail :

A mes chers parents ALLAH YRHAMHM

« *وَإِخْفِضْ لَهُمَا جَنَاحَ الذُّلِّ مِنَ الرَّحْمَةِ وَقُلْ رَبِّ ارْحَمْهُمَا كَمَا رَبَّيْتَنِي صَغِيرًا* »

A ma grand sœur « Asmaa » que j'aime au profond de mon cœur. Que dieu te protège.

A ma tante « Fatma » qui m'a élevée et m'encourage et de prier pour moi.

J'aimerais vous remercier pour tous les efforts et les sacrifices que vous avez faits pour moi.

A mes chères cousines « Habiba et Linda » que j'aime trop et ses enfants.

A ma cousine et petite sœur « Mlouka » que j'aime.

A mes chères copines « Amel, Dallel, Souad, Meriem »

A mes chères amies « Fatima, Hadil, Fatima »

Remerciement

Je voudrais dans un premier temps remercier, dieu le tout puissant de ma avoir donné le courage et la patience de mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer mon remercie le plus sincère à mon encadreure madame **MISSAOUI DJALLILA** enseignante dans le département de chimie de l'université de Saïda Dr MOULAY TAHER qui a dirigée ce travail pas à pas avec beaucoup d'attention et d'intérêt et pour sa confiance ses encouragements et ses précieux conseils qu'elle a voulu nous donner au cours de la réalisation de ce travail.

Je dois particulièrement remercier les membres de jury :

Madame **KADARI REKIA** professeur d'informatique dans le département de chimie de l'université de Saïda Dr. MOULAY TAHER qui me fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury.

Madame **MOSTFAI ASMAA** professeur dans le département de chimie de l'université de Saïda Dr. MOULAY TAHER pour m'avoir consacré du temps, et accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également tous ceux qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.

Résumé

L'objectif de ce travail est consacré à une étude théorique de la réactivité chimique des isomères de l'oxazoline (2-oxazoline, 3-oxazoline et 4-oxazoline), ainsi qu'une étude de la tautomérie d'un dérivé d'oxazoline (le passage du tautomère amino-oxazoline au tautomère imino-oxazoline). Différentes approches théoriques ont été utilisées. Tous les calculs ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). L'état de transition a été localisé et confirmé par une analyse de fréquences ainsi qu'un IRC indiquant le chemin réactionnel.

Mots clés : DFT, réactivité, oxazoline, état de transition.

Abstract

The objective of this work is a theoretical study of the chemical reactivity of the isomers of oxazoline (2-oxazoline, 3-oxazoline and 4-oxazoline) and a study of the tautomeria of an oxazoline derivative (the transition from the amino-oxazolinetautomer to the imino-oxazolinetautomer). Different theoretical approaches were used. All calculations were carried out using density functional theory (DFT). The transition state was located and confirmed by frequency analysis and an IRC indicating the reaction path.

Keywords : TDD, reactivity, oxazoline, transition state.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة نظرية للتفاعل الكيميائي لأيزومات الأوكسازولين (أوكسازولين_2، أوكسازولين_3 و أوكسازولين_4) بالإضافة إلى دراسة توتوميريا مشتق أوكسازولين (الانتقال من الامينو_أوكسازولين توتومر إلى إيمينو_أوكسازولين توتومير). تم استخدام مناهج نظرية مختلفة. تم إجراء جميع الحسابات باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) تم تحديد الحالة الانتقالية وتأكيدها من خلال تحليل التردد و IRC يشير إلى مسار التفاعل.

الكلمات المفتاحية: DFT، التفاعلية، الأوكسازولين، الحالة الانتقالية

Table des matières

Dédicace	
Remerciement	
Résumé	
Abstract	
ملخص	
Introduction générale	1
CHAPITRE 1 : Généralités sur l'oxazoline	
1.1 Oxazolines.....	3
1.1.1 Les isomères d'oxazolines.....	4
1.1.1.1 Les 2-oxazolines.....	4
1.1.1.2 Les 3-oxazolines.....	4
1.1.1.3 Les 4-oxazolines.....	4
1.1.2 La synthèse des oxazolines.....	5
1.1.2.1 Synthèse à partir de nitriles	5
1.1.2.2 Synthèse à partir d'acides carboxyliques.....	6
1.1.3 L'utilisation des oxazolines.....	7
1.1.3.1 Revêtements protecteurs.....	7
1.1.3.2 Agent de surface (agent tensioactifs)	8
1.1.3.3 Essence et additifs à l'huile	8
1.1.3.4 Inhibiteurs de corrosion	8
1.1.3.5 Agent nettoyant (anti-mousse)	9
1.1.3.6 Produit chimique textiles	9
1.1.3.7 Produit pharmaceutique (médicaments).....	10
1.1.3.8 Produits adhésif et liants.....	10
1.1.3.9 Agriculture	11
1.1.4 Réactivité des oxazolines.....	11

1.1.4.1 L'oxazoline-5-one	11
1.2 Les équilibres tautomères	12
1.2.1 Généralités sur les équilibres tautomères.....	12
Références bibliographiques	13
CHAPITRE 2 : Méthodologie	
2.1 Les méthodes de la chimie quantique	17
2.1.1 Equation de Schrödinger	17
2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	18
2.1.3 La méthode Hartree-Fock (HF)	19
2.1.4 L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock Roothaan.....	20
2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	20
2.2.2 La fonctionnelle B3LYP	21
2.3 La réactivité chimique	21
2.3.1 Introduction.....	21
2.3.2 Nucléophiles	21
2.3.3 Électrophiles	21
2.3.4 Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO	21
2.3.4.1 Principe de la FMO	22
2.3.5 Les concepts chimiques et les indices de réactivité de la DFT	22
2.3.6 Principe HSAB (Hard and Soft Acid and Bases).....	22
2.3.7 Les indices de la réactivité	23
2.3.7.1 Les indices globaux	23
A. Le potentiel chimique	23
B. Le potentiel d'ionisation.....	23
C. Affinité électronique.....	23
D. La dureté chimique et la mollesse globale.....	24
E. Indices électrophile global.....	24

2.3.7.2 Les indices de Fukui	25
2.3.7.3 Les indices locaux.....	26
A. Mollesses locales	26
B. Le pouvoir électrophile locale	26
2.3.8 Descripteurs duals	26
2.3 Méthodologie.....	26
Références bibliographiques	28
CHAPITRE 3 : Résultats et discussions	
3.1 Introduction.....	31
3.2 Partie 1.....	31
3.2.1 Etude conformationnelle des oxazolines.....	31
3.2.1.1 Analyse énergétique	31
3.2.1.2 Analyse des énergies HOMO/LUMO.....	32
3.2.1.3 Analyse des charges atomiques	33
A. Analyse de charges partielles de type NBO	33
B. La charge partielle de type MK.....	34
3.2.2 Les indices de la réactivité	35
3.2.2.1 Descripteurs globaux de la réactivité.....	35
3.2.2.2 Descripteurs locaux de la réactivité.....	36
3.3 Partie 2.....	39
3.3.1 Etude de la tautomérie des amino-oxazoline et imino-oxazoline tautomères	39
3.3.1.1 Étude énergétique.....	39
3.3.1.2 Analyse des énergies HOMO/LUMO de aminotautomère et iminotautomère.....	40
3.3.2 Localisation de l'état de transition	41
Conclusion générale	43

Table des figures

Figure 1: Structure moléculaire de l'oxazoline	3
Figure 2 : Structures moléculaires des isomères de l'oxazoline	3
Figure 3. Synthèse des 2-aryles/hétéroaryloxazolines et des bis-aryloxazolines utilisant ZrOCl ₂ .8H ₂ O comme catalyseur	5
Figure 4. Utilisation de l'InCl ₃ comme catalyseur dans la synthèse des oxazolines en utilisant trois moyens de chauffage.	6
Figure 5. Synthèse des oxazolines utilisant le carbencuivre-N-hétérocyclique (NHC)	6
Figure 6. Synthèse d'oxazolines à partir d'acides carboxyliques et de 2-chloroéthyle isocyanates.	7
Figure 7. Structure des 3 isomères d'oxazoline	34
Figure 8. Structure et marquage des atomes dans les espèces tautomères étudiées	40
Figure 9. Scan du passage de l'amino-oxazoline à l'amino-oxazolne donné par la DFT	42
Figure 10. Structure de l'état de transition de la tautomérie donnée par la B3LYP/ 6-31G(d)	43
Figure 11. IRC du passage de l'imino-oxazoline à l'amino-oxazoline donné par la B3LYP/6- 31G(d)	43

Liste des tableaux

Tableau 1. Valeurs des énergies des isomères de l'oxazoline données par la B3LYP/6-31G(d):	32
Tableau 2. EnergiesFMO(HOMO/LUMO) et le gap énergétique des isomères d'oxazoline données par la B3LYP/6-31G(d) :	33
Tableau 3. Les charge NBO des atomes des isoméries d'oxasoline donne par la B3LYP/6- 31G(d) :	34
Tableau 4. Les charge MK des atomes des isoméries d'oxazoline donne par la B3LYP/6- 31G(d) :	35
Tableau 5. Les descripteurs globaux de la réactivité chimique des isomères d'oxazoline :	36
Tableau 6. Les descripteurs locaux de la réactivité chimique de la charge NBO de2-oxazoline	37
Tableau 7. Les descripteurs locaux de la réactivité chimique de la charge NBO de oxazoline	37
Tableau 8. Les descripteurs locaux de la réactivité chimique de la charge NBO de oxazoline :	38
Tableau 9. Les descripteurs locaux de la réactivité chimique de la charge MK de oxazoline :	38
Tableau 10. Les descripteurs locaux de la réactivité chimique de la charge MK de 3-oxazoline	39
Tableau 11. Les descripteurs locaux de la réactivité chimique de la charge MK de oxazoline	39
Tableau 12. Valeurs des énergies des deux tautomères de l'amino et l'imino données par la B3LYP/6-31G(d) :	41
Tableau 13. Energie des orbitales moléculaires frontières FMO (HOMO/LUMO) et le gap énergétique des tautoméresamino et imino:	41

Liste des abréviations

DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité

IRC : Intrinsic Reaction Coordinate

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

HF : Hartree-Fock

LCAO : Linear Combination of Atomic Orbital

OFM : les Orbitales Moléculaires Frontières

OF : Orbital Frontière

OH : Haute Occupée

BV : Basse Vacante

B3LYP : Becke 3-Parametre Lee-Yang-Parr

OM : Orbital Moléculaire

NBO : Natural Band Orbital

MK : Merz-Singh-Kollman

EHOMO : Energy of the Highest Occupied Molecular Orbital

ELUMO : Energy of the Lowest Unoccupied Molecular Orbital

eV : Electron volt

H : Hamiltonien

μ : Potentiel chimique électronique

η : La durée

S : mollesse globale

W : Indice d'électrophilie global

f+k et f-k : Les indices de Fukui

s+k et s-k : Indice de mollesse local

w+k et w-k : indice d'électrophile local

$\Delta f(\mathbf{r})$: les descripteurs duals

Introduction générale

La chimie quantique est une discipline essentielle pour comprendre les systèmes chimiques à un niveau fondamental, elle joue un rôle crucial dans la prédiction et la compréhension de la réactivité chimique, ce qui en fait une méthode précieuse dans la planification et la conception de synthèse en chimie organique.

Les hétérocycles sont des composés chimiques très intéressants dans les recherches scientifiques en raison de leurs potentialités d'application dans différents domaines, ils sont une famille de composés organiques qui présente un grand intérêt en raison de leurs vastes applications biologiques et industrielles. En réalité, cela est vrai pour le fonctionnement de toute société humaine développée. La plupart des médicaments biologiquement actifs et des produits agrochimiques sont des composés hétérocycliques, car ils offrent de nombreuses possibilités d'ajouts et de modifications dans l'industrie.

Dans ce travail ou ce mémoire on étudie la stabilité ainsi que la réactivité en utilisant les concepts de la réactivité chimique des trois isomères de l'oxazoline voire la 2-oxazoline, la 3-oxazoline et la 4-oxazoline ainsi qu'une étude de la tautomérie d'un dérivé de l'oxazoline qui est l'amino-oxazoline qui se transforme en imino-oxazoline.

Pour bien présenter les résultats obtenus et les analyser, le mémoire est réparti en trois chapitres :

Chapitre 1 : qui englobe une étude bibliographique sur :

- L'oxazoline et ses isomères.
- Les méthodes de leur synthèse.
- Ainsi que leurs utilisations.
- À la fin un exemple sur la réactivité de dérivé de l'oxazoline.

Le chapitre 2 présente les méthodes de la chimie quantique ainsi que les concepts de la réactivité issue de la DFT.

Chapitre 3 est consacré à une discussion des résultats des trois isomères de l'oxazoline (2-oxazoline, 3-oxazoline et 4-oxazoline) en utilisant la méthode de calcul : la DFT, ainsi que les indices de la réactivité globale et locale. Une étude de la tautomérie de dérivé de l'oxazoline (aminotautomère et iminotautomère).

-conclusion générale.

CHAPITRE1 :
Généralités sur l'oxazoline

1.1 Oxazolines

Les oxazolines sont connus depuis de nombreuses années [1]. Historiquement la première oxazoline a été préparée en 1884 par Andreasch, il soupçonne que le composé résultant de la déshydro-halogenation de l'allylurée bromure contenait une nouvelle structure cyclique mais n'a pas déduit sa formule correcte [2].

Gabriel cinq ans plus tard en 1889, fait le premier rapport sur l'oxazoline lorsque l'imidazolidine-2-un (éthylène-urée) a réagi avec de l'hydroxyde de potassium et de la 2-iminooxazolidine, qui existe en équilibre tautomérique avec la 2-amino-2-oxazoline, a été isolée. Au cours de l'année, de nombreuses méthodologies ont été développées principalement à partir des aminoalcools et les nitriles comme matières premières. Par conséquent, les acides carboxyliques, les esters, les amides sont souvent utilisés au lieu des nitriles. Un large éventail de catalyseurs peut être utilisés, tels que Lewis et Acides de Bronsted résine échangeuse d'ions et bases [3].

En 1949, un excellent article de revue R.H. Wiley and L.L. Bennet, a été publié couvrant la chimie des oxazolines.

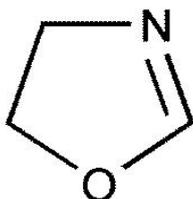
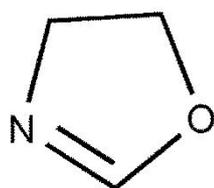
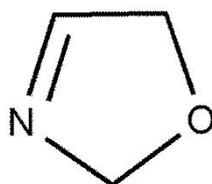


Figure 1. Structure moléculaire de l'oxazoline

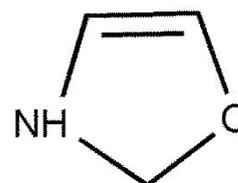
Les oxazolines sont des composés hétérocycliques à cinq membres ayant une double liaison. La double liaison peut être située dans une des trois positions, rendant ainsi possible l'existence de trois différents anneaux d'oxazoline. La 2-oxazoline, la 3-oxazoline et la 4-oxazoline existantes principalement comme composés de recherche en laboratoire[4].



2-oxazoline



3-oxazoline



4-oxazoline

Figure 2 . Structures moléculaires des isomères de l'oxazoline

1.1.1 Les isomères d'oxazolines

1.1.1.1 Les 2-oxazolines

Les 2-oxazolines, disponibles à partir de dérivés N-acyles de l'éthanolamine, ont été utilisés comme agents actifs de surface cationiques. Analogies tirées de la relation entre procaïne et 2-oxazolines ont été utilisées dans la conception des anesthésiques locaux. Les synthèses connues pour les 2-oxazolines suivent le modèle habituel pour la formation de composés cycliques. L'anneau est formé par une réaction de condensation dans laquelle les éléments d'eau ou d'acide halogène sont retirés d'une chaîne ouverte appropriée composé. Les dérivés N-acyles de p-halo- et 8-hydroxy-alkylamines et iminoesters de p-halo- ou p-hydroxy-amines. A quelques types de 2-oxazolines substituées sont également disponibles par des réactions de cyclisation à partir d'amides modifiés. Ainsi, les p-halo et p-hydroxy-alkylureas forment 2-amino-2-oxazolines, et les acides acylamino forment les azlactones ou 5-keto-2-oxazolines.

Les types 2-Mercapto sont disponibles directement à partir du bisulfure de carbone et des éthanolamines[5].

1.1.1.2 Les 3-oxazolines

La 3-Oxazolines peut être obtenu à partir de la réaction de cyanamide aux 4-oxazolidones substitués par le trifluorométhyle, qui sont préparé à partir d'hexafluoroacétone, de NaCN et d'acétonitrile. De plus l'action du NaCN et du sulfate de diéthyle sur l'hexafluoroacétone donne un produit semblable, le 2,2,5,5-tétrakis (tri fluorométhyl)-4-éthoxy-3-oxazoline. 4-Amino-3-oxazolines ayant des hydrocarbures halogénés substituants dans les positions 2 et 5 ont été préparés par l'action de l'hexafluoroacétone sur le NaCN en poudre dans acétonitrile avec ajout d'hexafluoroisopropylidène amine. Un rendement de 37% à 4-amino-2,2,5,5-tétrakis (trifluoro méthyl) -3-oxazoline a été signalé. Une série de 3-oxazolines a été synthétisée l'ajout d'a-hydroxycétone à l'acide acétique et ammoniac et extraction du produit avec de l'éther.

1.1.1.3 Les 4-oxazolines

Très peu de travaux ont été rapportés sur la préparation des 4-oxazolines. Cependant, les revendications sont faites pour d'excellents rendements lorsqu'une 4-oxazoline substituée est préparée à partir de naphthyle isocyanate et un nitrile d'a-méthylaminoalkyle. Par exemple, a-méthylaminovaleronitrile dans l'éther ajouté au 1-naphthyle l'isocyanate dans l'éther donne 100% 1-(1-cyanobutyl) -1-méthyl-3- (1-naphthyl) urée, qui peut être converti quantitativement

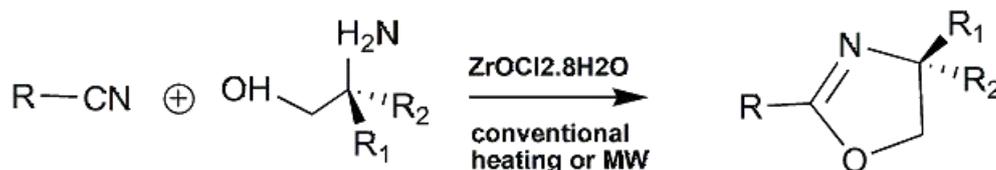
en 5-amino-3-méthyl-2-(1-naphtylamino)-4-propyloxazoline lorsqu'il est réutilisé avec de l'éthoxyde de sodium dans l'éthanol, Réarrangement thermique des 4-isoxazolines en 2-Desacylaziridines et, par la suite, des 4-oxazolines ont été rapportées. Les 4-oxazolines ont été préparées par addition de méthylides azoïques au diphénylscyclopropène[6].

1.1.2 La synthèse des oxazolines

D'un point de vue synthétique, les oxazolines peuvent être utilisées comme auxiliaires chiraux, protégeant les groupes, les ligands pour les composés de coordination, les catalyseurs, les matériaux polymères, nous décrivons plusieurs méthodologies pour synthétiser l'oxazoline, montrant différentes matières premières, catalyseurs, solvants, ainsi que conditions de réaction [7].

1.1.2.1 Synthèse à partir de nitriles

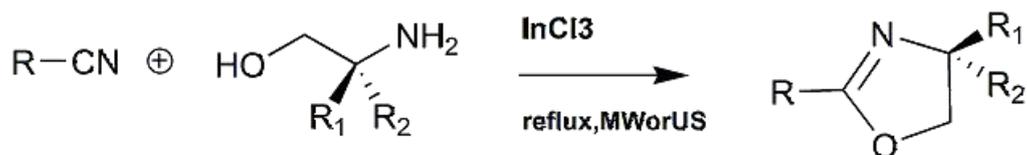
- Pour obtenir l'anneau d'oxazoline, il y a beaucoup de rapports qui incluent un grand nombre de catalyseurs. Parmi ces rapports est l'observation de Mohammed poor et al que la synthèse d'oxazoline à partir de nitrile est stable et disponible facile [8].



- R = Ph, 3-ClPh, 4-ClPh, 4-MePh, pyridin-3-yl, pyridin-4-yl, thiophen-2-yl, 3-CNPh, 4-CNPh
- R₁ = H, Me, iPr.
- R₂ = H, Me

Figure 3. Synthèse des 2-aryles/hétéroaryloxazolines et des bis-aryloxazolines utilisant ZrOCl₂·8H₂O comme catalyseur

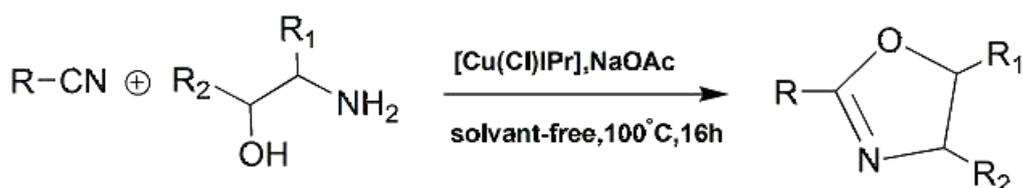
- Moghadam et ses collègues ont étudié le InCl₃ comme catalyseurs dans les réactions oxazolines à partir de dérivées de nitriles et ont évalué diverses méthodologies : chauffage conventionnel, micro-ondes et ultrasons. Chaque méthode a pris du temps à fabriquer l'oxazoline. Bien sûr, il y avait une différence de rendement et l'effet catalytique a été comparé aux catalyseurs de Lewis, les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant InCl₃ [9].



- R = Ph, 4-MePh, 3-ClPh, 4-ClPh, pyridin-3-yl, pyridin-4-yl, thiophen-2-yl ;
- R1 = H, Me;
- R2 = H, Me

Figure 4. Utilisation de l' InCl_3 comme catalyseur dans la synthèse des oxazolines en utilisant trois moyens de chauffage.

- Troz a signalé une procédure du carbène cuivre-N-hétérocyclique (NHC) pour obtenir de l'oxazoline à partir de dérivés nitriles et pour améliorer la réaction le catalyseur $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{IPr})]$ a été choisi en raison de son activité plus élevée[10].

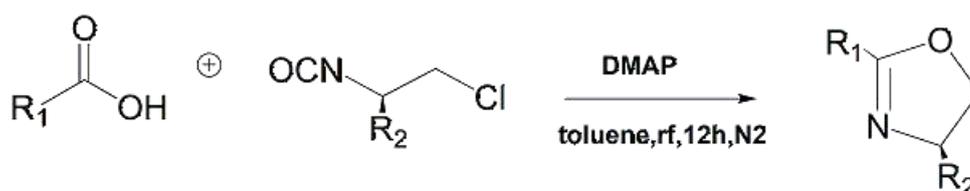


- R = Ph, 4-F3CPh, 4-ClPh, 4-MePh, 4-MeOPh, 3-F3CPh, 3-BrPh, 3,5-(diF)Ph, pyridin-3-yl, pyridin-4-yl, 1,3-(diCN)Ph, 1,4-(diCN)Ph;
- R1 = H, Me ; R2

Figure 5. Synthèse des oxazolines utilisant le carbène cuivre-N-hétérocyclique (NHC)

1.1.2.2 Synthèse à partir d'acides carboxyliques

- Zhu a mis au point un processus de cyclisation en un seul pot entre les acides carboxylique et les isocyanate de chloroéthyl, à l'aide de (DMAP) comme base d'oxazoline. plusieurs régle ont été évaluées comme catalyseur et le meilleurs rendement a été obtenue avec (DMAP) 4-diméthylaminopyridine[11].



- R1 = Bu, undecyl, cyclohexyl, adamantyl, BocNH(CH₂)_n, Ph, 4-CNPh, 4-ClPh, 4-BrPh, 4-MePh, 4-MeOPh, Bn, pyridin-3-yl, furan-2-yl, thiophène-2-yl, 1-naphthylCH₂, CH₃ ;
- R2 = Ph, iPr, H.

Figure 6. Synthèse d'oxazolines à partir d'acides carboxyliques et de 2-chloroéthyle isocyanates.

Plusieurs méthodes ont montré que pour synthétiser les oxazolines par différentes matières premières, comme les nitriles, les aminoalcools, les acides carboxyliques. Un grand nombre de catalyseurs, de solvants ainsi que diverses conditions de réaction ont été basées sur des micro-ondes ou des ultrasons irradiations, qui en général améliorent les temps de réaction et les rendements. La plupart des méthodologies fournies des dérivés de l'oxazoline en bons ou excellents rendements. En raison de la large gamme d'applications comportant un anneau d'oxazoline [12].

1.1.3 L'utilisation des oxazolines

1.1.3.1 Revêtements protecteurs

Les oxazolines sont utilisées en grand volume dans le domaine de la surface de revêtements [13]. Les résines d'oxazolines pouvant être utilisées dans les revêtements de surface sont préparées à partir de 2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol, d'acide gras de l'huile de lin et d'acide itaconique. Ils sont solubles dans l'eau par addition de 2-propanol et neutralisation avec Les polymères utiles comme revêtements [14]thermodurcissants ont été préparés à partir d'un mélange d'acrylates et de vinyloxazolines. Par exemple, l'acrylate de butyle, l'acrylate de méthyle et le 2-isopropénol-2-oxazoline polymérisée dans un mélange de xylène et de butanol contenant de l'azobisisobutyronitrile donnent un produit qui a bonne adhérence au verre et excellente résistance aux solvants [15].

Les résines de polyester thermodurcissables contenant de l'oxazoline sont utiles comme revêtements isolants pour conducteurs électriques [16].

Les esters d'imido polymériques des hétéropolymères maléiques et les 2-alkyles ou 2-alkényl-2-oxazolines [ou bis(oxazolines)] sont abondants en surface et pour le moulage des plastiques [17].

1.1.3.2 Agent de surface (agent tensioactifs)

L'oxazoline-2 est utilisé comme lubrifiant et édition Entre les tubes de forage et les solides du puits. Produits de réaction de l'oxazoline et de l'acrylique Les composés ont été utilisés comme sels de sodium comme détergents Inhibiteurs de corrosion [18].

Les 2-alkyles-2-oxazolines à longue chaîne sont utiles pour la dispersion pigments dans les encres de transfert ou de papier carbone. Les oxazolines préparées à partir de la réaction carboxylique, les résines phénol-aldéhyde avec des acides aminés sont utiles dans la préparation d'agents de dilution pour les émulsions d'eau dans l'huile [19].

1.1.3.3 Essence et additifs à l'huile

L'ajout d'oxazolines substituées, comme le 2-heptadec-ényl-4,4-bis(hydroxyméthyl)-2-oxazoline, à l'essence réduit l'inflammation de surface et l'encrassement et le givrage du carburateur [20]. Les graisses contenant 2-heptyl-4-hydroxyméthyl-4-éthyl-2-oxazoline ont été utilisées pour améliorer l'oxydation et caractéristiques de corrosion [21].

Les polymères de vinyloxazolines de faible poids moléculaire agissent comme suit : dispersants pour impuretés dans les huiles lubrifiantes, comme point d'écoulement et comme améliorations de l'indice de viscosité [22]. Les mercaptooxazolines de type 2-mercapto-4-hydroxy-méthyl-4-méthyl-2-oxazoline sont des inhibiteurs de corrosion efficaces dans les huiles lubrifiantes [23].

1.1.3.4 Inhibiteurs de corrosion

Les oxazolines solubles dans l'huile, en combinaison avec les phosphates organiques et les sels sulfonés, sont efficaces comme inhibiteurs de la rouille lorsque ajoutée aux huiles. La combinaison du 2-heptadécényl-4,4-diméthyl-2-oxazoline et du phosphate de dilauryle avec du sulfonate de pétrole de sodium empêche l'acier de rouiller dans l'atmosphère humide ou l'eau salée [24].

Les produits ayant une excellente action inhibitrice sur la corrosion de métaux peuvent être obtenus par traitement d'une oxazoline du type 2-alkényl ou 2-alkyl-2-oxazolines avec CrO_3 [25]. Les sels acides organiques de certaines oxazolines forment un film anticorrosion

préventif sur les métaux. Les sels de l'acide ricinoléique sont les plus efficaces [26]. La corrosion dans les puits produisant des mélanges huile-saumure est réduite par l'addition d'un composé imidazoline-oxazoline préparé à partir d'un acide dibasique, d'une diamine et d'un alcool [27].

La réaction d'un alcool aminé, l'acide linoléique dimérisé, et P2S5 donne un composé thiazoline-oxazoline qui est efficace pour réduire la corrosion du métal dans la production d'huile et matériel de transmission [28].

1.1.3.5 Agent nettoyant (anti-mousse)

L'oxazoline est un anticorps efficace qui a été utilisé Pour contrôler la mousse pendant la fermentation. Oxazoline substitut contenant C7 à C1, le groupe en position 2 est le plus active.[29] 2-Heptadécényl-4-méthyl-4-hydroxyméthyl-Z-oxazoline Il a un contrôle de la mousse pendant la régénération des solutions d'amine, qui sont utilisés pour éliminer les hydrocarbures et CO₂ à partir du gaz de synthèse [30].

1.1.3.6Produit chimique textiles

Un mélange de 2-heptadécényl-4-méthyl-4-hydroxyméthyl-2- oxazoline, huile minérale, huile de propreté et acide oléique-lactique amide est un bon agent lubrifiant et de conditionnement pour les fils et fibres [31].

Un bon lubrifiant textile ayant des propriétés antistatiques peut être préparé avec un mélange de 2-alkyl-4,4-diméthyl-2-oxazoline, huile minérale, ester phosphate de l'acide laurique et alcool laurylique.[32] Les oxazolinesalkylées ou acylées en combinaison avec des composés hydroxyméthyluriques améliorent la couverture des créatifs aux urées et de fournir un effet adoucissant sur les textiles,il améliore le rétrécissement et la résistance à l'usure des fibres [33].

Une variété d'aminométhylloxazolines sont utiles dans le traitement tissu pour améliorer la douceur pendant le blanchiment, dans le traitement du vinyle acétate et polymères acryliques pour améliorer les propriétés de formation de film, comme agents de réticulation, et d'améliorer l'adhésion de fil de polycaproamide vers caoutchouc [34].

Les diesters d'oxazoline des acides gras saturés à longue chaîne sont utile pour traiter le tissu de cellulose pour donner de l'eau durable répulsif. Les oxazolines peuvent être rendues réactives à la cellulose par addition de formaldéhyde ou en combinaison avec d'autres résines

réactives. L'oxazoline diester 2- L'heptadécyl-4,4-bis(stéroyloxyméthyl)-2-oxazoline est très efficace dans cette application [35].

1.1.3.7 Produit pharmaceutique (médicaments)

La 2-oxazoline substituée a été largement étudiée pour des utilisations pharmaceutiques. Particulièrement utile comme agents tranquillisants. Les oxazolines substituées d'un type légèrement différent, par exemple, le 2-(2-hydroxyphényl) -4,4-bis(hydroxyméthyl)-2-oxazoline, sont pharmaceutiquement utiles et leurs sels sont actifs dans le système nerveux central [36].

Les oxazolines alkylées substituées sont des antimicrobiennes efficaces. La 2-méthyl-2-oxazoline, utilisée sous forme de solution ou de pulvérisation, est particulièrement efficace contre *Staphylococcus aureus* [37]. Autres oxazolines substituées présentant un intérêt comme antibactérien 2-éthyl-4,4-diméthyl-2-oxazoline, 2-(1-méthyl-2-hydroxyéthyl) -4,4-diméthyl-2-oxazoline et 2-(2-phényl-1-méthyléthényl) -4,4-diméthyl-2-oxazoline [38].

Dans une étude de plusieurs analogues de chloramphénicol, L-2- (dichlorométhyle) -5-(p-nitrophényl)-4-hydroxyméthyl-2-oxazoline a été évalué au quart de l'activité du chloramphénicol contre les bactéries à Gram positif et à Gram négatif [39]. L'activité du d-2-(dichlorométhyl)-5-(p-nitrophényl)-4-hydroxyméthyl-2-oxazoline contre la fièvre pourprée des Rocheuses a été signalée. Lorsqu'il est incorporé dans l'alimentation des cobayes à des niveaux de 100-500 mg/jour, il a causé la suppression clinique de la maladie avec le développement de l'immunité [40]. Une série de 3-oxazolines a été étudiée pour ses propriétés pharmacologiques. Lorsqu'ils sont remplacés en position 2 par de longues chaînes aliphatiques, ils présentent des propriétés analgésiques. Lorsque le groupe 2- substitué est n-C₇H₁₅, le composé a un fort effet sédatif. Certains composés montrent une stimulation et une dépression du système nerveux central [41]. La 2-Mercapto 2-oxazoline a été testée en tant que composé antithyroïdien et a été déclarée comme étant trois quarts aussi active que le thiouracile [42].

1.1.3.8 Produits adhésif et liants

Les oxazolines ayant un groupe insaturé à longue chaîne avec un groupe vinylique sur le carbone fixé à la position 2 de l'anneau oxazoline sont utiles en combinaison avec d'autres monomères de vinyle comme liants pour le panneau de fibres. Les oxazolines recommandées comprennent le 2 -[(hexapropényl)éthényl]-4,4-diméthyl-2-oxazoline [43]. Les oxazolines à

longue chaîne, comme le 2-heptadécyl-4,4-bis(hydroxyméthyl)-2-oxazoline, sont efficaces comme agents antidérapants dans les revêtements d'asphalte [44].

Le 2-isopropényl-2-oxazoline polymérisé améliore l'adhérence des cordons de pneus aux compositions de caoutchouc [45]. Les esters d'oxazoline de type 2-alkyl-4-méthyl-4-acyloxyméthyl-2-oxazoline sont de bons plastifiants avant la vulcanisation du caoutchouc butadiène-acrylonitrile. De plus, les bis-(oxazolines), comme le 2,2'-tétraméthylènebis (4,4-diméthyl-2-oxazoline), donnent de meilleures propriétés lorsqu'ils sont utilisés comme agents vulcanisants pour les caoutchoucs [46].

1.1.3.9 Agriculture

La présence d'une ou de plusieurs liaisons doubles dans la chaîne augmente la toxicité [47].

Esters d'imido aromatiques préparés par traitement substitué oxazolines avec anhydride phtalique ou naphthalique ont été suggéré comme régulateurs de croissance des plantes. Les formulations de 2-éthylthio-2-oxazoline ou de 2-propargylthio-oxazoline sont efficaces pour lutter contre les nématodes infestés de plantes [48].

1.1.4 Réactivité des oxazolines

Les oxazolines sont des molécules très réactives suite à la présence des deux atomes azote et oxygène ainsi que légène stérique qui est due au cycle. Parmi ces molécules on trouve :

1.1.4.1 L'oxazoline-5-one

L'oxazoline-5-one est considéré comme un inhibiteur de la corrosion de surface du fer en acier au carbone. La théorie de la fonction de densité a été utilisée pour l'obtention de la forme sous vide, les propriétés physiques et les pièces d'inhibition chimique [49].

Les paramètres quantiques tels que l'énergie des OMF (HOMO/LUMO) et le gap énergétique (ΔE_{gap}), le ($\Delta H_{\text{OMO-LUMO}}$) est un paramètre important dans la caractérisation de l'activité moléculaire.

La valeur élevée de énergie l'HOMO de la molécule inhibitrice signifie la capacité de la particule à offrir des électrons aux (d) orbital de l'acier métallique et une plus grande efficacité d'inhibition de l'inhibiteur pour l'acier au carbone dans les milieux corrosifs. Les coefficients négatifs de la LUMO signifient que les (d) orbitales de la surface métallique donnent des électrons à (d) orbitale des bases de Schiff conduisant à la présence d'une liaison de rétroaction. La présence de liaisons de rétroaction favorise l'adsorption chimique de la

molécule inhibitrice à la surface du métal, augmentant ainsi l'efficacité de l'inhibition de ce composé [50].

1.2 Les équilibres tautomères

1.2.1 Généralités sur les équilibres tautomères

La tautomérie est un phénomène de nature dynamique qui se produit lorsque plusieurs formes alternatives, appelées tautomères, coexistent pour une même formule brute. Ce processus implique la migration d'un atome ou d'un groupe fonctionnel à l'intérieur de la molécule, entraînant ainsi un changement de la structure, de la distribution de la densité électronique et des propriétés chimiques de la molécule. En d'autres termes, la tautomérie est un cas particulier d'isomérisation structurale qui se caractérise par la présence de formes isomères dynamiques, ayant des propriétés chimiques distinctes [51].

Le terme tautomérie vient du préfixe grec "tauto-", signifiant "le même", et du suffixe "-mérie" qui signifie "partie de". La tautomérie est un phénomène important en chimie organique moderne, en biochimie, en chimie médicinale, en pharmacologie et en biologie moléculaire. Pour comprendre les mécanismes réactionnels organiques et les processus biochimiques, il est nécessaire de bien comprendre les phénomènes de tautomérie. Cependant, étudier ce phénomène peut s'avérer difficile, car les équilibres tautomères sont généralement très rapides. Malgré cela, la variété et l'importance des équilibres tautomères encouragent toujours les chercheurs à développer des études théoriques ou expérimentales sur ce sujet [52].

Références bibliographiques :

[1]:R.Andreach, Monatsh.chem,5,33(1884)

[2]:R.Andreach, Monatsh.chem,5,33-46(1884)

[3]: V. Facchinetti, Claudia RB Gomes et Marcus VN de Souza. "Application des nitriles à la synthèse des 1, 3-oxazoles, 2-oxazolines et oxadiazoles : une mise à jour de 2014 à 2021." *Tétraèdre* 102 :132544, (2021).

[4]:M.Gómez,G.MulleretM.Rocamora. "Chimiedecoordinationdesligandsloxazoline." *Coordination Chemistry Reviews* 193: 769-835 , (1999).

[5]:B.Vebeaken,BD.Monney,K.Lava, R.Hoogen boom. eur.polym.j ;88 :481-469(2017)

[6]:AK.Ghosh,P.Mathivanan ,J.Cappillo . TetrahedronAsymmetry ;09 :01-54(1998)

[7]: Pereira, Cynthia Nathalia, Maurício Silva Dos Santos, and Amanda Cristina Cruz Eschholz. "Synthetic Methodologies of Oxazolines—a Review." *Available at SSRN 4345380*.

[8]:M.poor-baltork ,AR. Khosrpour ,SF.Hojati .catal.commun ;08 :200-204(2007)

[9]:M,Moghadam,V.Mirkhani ,S.Tangestaninejad . M,poor-baltork .H, Kargar .j.Iran.chem.soc ;6 :251-258(2009)

[10]:M.Trose,F.Lazreg ,M.Lesieur .CSJ,Cazin, Complexes de carbène *N* -hétérocycliques de cuivre comme catalyseurs actifs pour la synthèse d'oxazolines 2-substituées à partir de nitriles et d'aminoalcools.j.org.chem ;80 :9910-9914(2015)

[11]: Zhu, Jipeng et al. "Synthèse facile en un seul pot de 2-oxazoline." *Lettres de tétraèdre* 91 (2022): 153637.

[12]:CN.Pereira ,CA.CruzEschholz ,MS.DosSantos.syntheticmethodologies of oxazolines-A riview, laboratoire de sintes de sistilasheterociclics (la SSH), institue of physics and chemestey, FederalUniversity of ITAJUBA,1303BOSavenue,ITAJYBA-MG,BRAZIL

[13]: S. Evans, British Patent 873,232 (1958); Chem. Abstr., 56, 566 (1962)

[14]: W. J. DeJarlais, L. E. Cast, and J. C. Cowan, J. Amer. OilChem. Soc., 43, 41 (1966); Chem. Abstr., 64,9950 (1966)

[15]: F. Riemhofer, W. Seeliger, and F. Stuerzenhofecker, G. Patent, OXAZOLINES. THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, 1,261,261 (1968); Chem. Abstr., 68, 70273 (1968)

[16]: F. Patent .Associated Electrical Industries Ltd, 1,519,168 (1968); Chem. Abstr., 70, 107243 (1969)

[17]: S. P. Rowland, U. S. Patents OXAZOLINES. THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, 2,543,601 and 2,543,602 (1951); Chem. Abstr., 45, 5449, 5450 (1951)

[18]: J. Katz, U. S. Patent, OXAZOLINES. THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, 3,389,145 (1968); Chem. Abstr., 69, 60211 (1968)

[19]: M. DeGroot, U. S. Patent, OXAZOLINES. THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, 2,819,250 (1958); Chem. Abstr., 54, 11059 (1960)

[20]: B. Patent .Standard Oil Co. (Ohio), 846,231 (1960); Chem. Abstr., 55, 6848 (1961)

[21]: H. A. Woods and L. C. Bollinger, U. S. Patent 2,652,361 (1953); Chem. Abstr., 48, 356 (1954)

[22]: P. L. DeBennville and L. S. Luskin, U. S. Patent, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, 2,897,182 (1959); Chem. Abstr., 54, 585 (1960)

[23]: R. J. Harker, U. S. Patent, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, 3,039,961 (1962); Chem. Abstr., 57, 10111 (1962)

[24]: J. W. Bishop, U. S. Patent, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, 2,442,581 (1948); Chem. Abstr., 42, 5408 (1948)

[25]: R. B. Martin and A. Parcell, J. Amer. Échafaudage d'oxazoline dans la synthèse de benzosiloxaborols ET d'hétérocycles à cycle expansé apparentés: diverses réactivités, particularités structurelles ET activité antimicrobienne. Chem. SOC., 83, 4835 (1961)

[26]: E. R. Barnum, U. S. Patent 2,587,955 (1952); Chem. Abstr., 46, 4990 (1952)

[27]: W. B. Hughes, U. S. Patent, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, 2,865,856 (1958); Chem. Abstr., 53, 6597 (1959)

[28]: W. B. Hughes, U. S. Patent, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, 2,911,419 (1959); Chem. Abstr., 54, 6760 (1960)

- [29]: H. G. Johnson, U. S. Patent, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, 2,443,825 (1948); Chem. Absir., 42, 6984 (1948)
- [30]: H. W. Wainwright, G. C. Egleson, C. M. Brock, J. Fisher, and A. E. Sands, U. S'. Bur. Mines, Rep. Incest., No. 4891, 19 pp (1952); Chem. Abstr.. 47, 1357 (1953)
- [31]:V. C. Ester, U. S. Patent, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, 2,622,045 (1952); Chem. Abstr., 47, 4100(1953)
- [32]: H. A. Thompson, R. E. Donaldson, and C. C. White, U. S. Patent, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS 2,976,186 (1961); Chent. Absir., 57, 14022 (1962)
- [33]:H.Praetorius, G.Patent, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS 1,048,862 (1959); Chem. Abstr., 54, 25871 (1960)
- [34]: C. Kapar, U. S. Patent, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, 3,192,224 (1965); Chem. Abstr., 63, 11566 (1965)
- [35]:D.D.Gagliradi,W.J.Jutras,Jr,R.j.cicione,andV.S.Kenney,Amer.Dyest.Rep,56(9),325(196) ;chemabqtr ;67,33768(1967)
- [35]:L. F. Wiggins and J. R. Henderson, British Patent 957,297 (1964); Chem. Abstr., 61, 1720 (1964)
- [36]: C. Woolf, U. S. Patent, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, 3,366,537 (1968); Chem. Abstr., 68, 6269 (1968)
- [38]: H. L. Wehrmeister, French Patent 1,385,727 (1965); Chem. Abstr., 63, 610 (1965)
- [39]: M. Suzuki, Y. Suzuki, and M. Maruyama, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, Ann. Rep.Takamine Lab, 5, 88 (1953); Chem. Absrr., 49, 14895 (1955)
- [40]: L. Anigstein and D. M. Whitney, Tex. Rept. Biol. Med., 10, 768 (1952); Chem. Abstr., 47, 11544(1953)
- [41]:P. L. DeBenneville and L. S. Luskin, U. S. Patent, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, 2,897,182 (1959); Chem. Abstr., 54,585 (1960)
- [42]: M. M. Stanley and E. B. Astwood, Endocrinology, 41, 66 (1947); Chem. Abstr., 43, 9241 (1949).

- [43]: R. F. Purcell, U. S. Patent, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, 3,382,197 (1968); Chem. Abstr., 699 11581 (1968)
- [44]: G. N. Butter, U. S. Patent, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, 3,085,891 (1963); Chem. Abstr., 59, 1429 (1963)
- [45]: G. Berg, H. Bluemel, and W. Seeliger, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, German Patent 1,287,039 (1969); Chem. Abstr., 70,78995 (1969)
- [46]: D. F. Elliott, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS ,Nature, 162, 651 (1948); Chem. Abstr., 43, 3181 (1949)
- [47]: S. E. Allen and F. Skoog, Plant Physiol., 26, 611 (1951); Chem. Abstr., 45, 9790 (1951)
- [48]: S. P. Rowland, U. S. Patent, THEIR PREPARATION, REACTIONS, AND APPLICATIONS, 2,547,542 (1951); Chem. Absrr., 45, 9567 (1951)
- [49]:SM .Shaban. N-(3-(dimethylbenzylammonio) propyl) alkanamidechloridederivatives as corrosion inhibitors for mildsteelin 1 M HCl solution: Experimental and theoretical investigation. RSC Advances, 6, 39784-39800.(2016)
- [50]:R.MajedKubba, N Mohammed Al-jaborry, théoricalstudy a new oxazoline-5-one derivative as a corrosion inhibitor for carbonsteel surface, baghdaduniversity, baghdad,iraq,(2015).
- [51]:L. A. Summers, Experientia 22 (1966) 499–500, <http://dx.doi.org/10.1007/BF01898649>.
- [52]:Ewa. D, Wanda.K, Borys.O and Ryszard.G, Chem. Rev. 105 (2005) 3561.

CHAPITRE 02 :

Méthodologie

2.1 Les méthodes de la chimie quantique

Les méthodes de chimie quantique permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Ces méthodes permettent à la fois d'interpréter les résultats expérimentaux et de prédire les propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a encore été en mesure de fournir des informations [1].

2.1.1 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est une équation fondamentale de la mécanique quantique qui décrit l'évolution temporelle des systèmes quantiques, elle a été formulée par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925. C'est une équation aux dérivées partielles qui décrit l'évolution d'une fonction d'onde Ψ en fonction du temps t . Cette fonction décrit l'état quantique d'une particule ou d'un système quantique. L'équation de Schrödinger est utilisée pour résoudre un grand nombre de problèmes en mécanique quantique [2].

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

Où :

Ψ : est la fonction d'onde du système

E : est l'état d'énergie lié à cette fonction

H : est l'hamiltonien de l'énergie

L'hamiltonien est un opérateur linéaire qui agit sur la fonction d'onde du système et qui décrit l'énergie totale du système :

$$H = T_e + T_N + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad (2)$$

1 2 3 4 5

1 → le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (3)$$

2 → énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = - \sum_{I=1}^a \frac{1}{2} M_I \nabla_I^2 \quad (4)$$

3 → énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux :

$$V_{ne} = - \sum_{I=1}^Q \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (5)$$

4 → énergie de répulsion électrostatique entre électrons :

$$V_{ee} = \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (6)$$

5 → énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux :

$$V_{NN} = \sum_{I \neq J}^Q \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (7)$$

2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est l'hypothèse fondamentale en chimie théorique qui permet de simplifier résolution de l'équation de Schrödinger que le mouvement électronique et le mouvement nucléaire dans les molécules peuvent être séparés. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux.[3] De cette façon l'équation de Schrödinger peut être divisée en une partie nucléaire et une partie électronique, parce que la fonction d'onde nucléaire dépend seulement des coordonnées des noyaux, sa fonction d'onde d'électrons sera ensuite calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra des paramètres relatifs aux coordonnées nucléaires.

La fonction d'onde du système, la solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut ainsi être écrite sous la forme d'un produit de deux fonctions.

$$\Psi_{(r,R)} = \Psi_R(r) \cdot \Phi(R) \quad (8)$$

$\Phi(R)$: est la fonction d'onde nucléaire.

$\Psi_R(r)$: est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R des noyaux fixes.

Ecrire l'Hamiltonien H sous forme d'unité atomique :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (9)$$

Lorsque $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$: est un potentiel selon la position des électrons et des noyaux.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation de Schrödinger pour les électrons est écrite :

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (10)$$

$\Psi_e(\mathbf{r})$: est une fonction propre de l'opérateur électronique H

$E(\mathbf{R})$: la valeur propre (R), pour des positions R des noyaux figées [4].

2.1.3 La méthode Hartree-Fock (HF)

La méthode Hartree-Fock est une méthode computationnelle en chimie quantique qui décrit les propriétés électroniques des molécules et des atomes. Elle utilise l'approximation d'orbitales moléculaires pour décrire la fonction d'onde électronique d'une molécule. Cette méthode suppose que la fonction d'onde totale de la molécule puisse être représentée comme une combinaison linéaire d'orbitales moléculaires, chacune étant une combinaison linéaire d'orbitale atomique. Les orbitales moléculaires sont construites en résolvant l'équation de Schrödinger pour les électrons dans le champ électrostatique des noyaux et des autres électrons.

La méthode Hartree-Fock permet de calculer l'énergie et la structure électronique des molécules, elle consiste à résoudre l'équation de Schrödinger pour une fonction d'onde électronique antisymétrique :

$$\Psi = \varphi_1(\varepsilon_1) \varphi_2(\varepsilon_2) \dots \varphi_N(\varepsilon_N) \quad (11)$$

Appelée fonction d'onde de Slater. Cette fonction d'onde est construite en prenant un déterminant de Slater à partir des orbitales moléculaires.

$$\Psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\varepsilon_1) & \varphi_2(\varepsilon_1) & \dots & \varphi_N(\varepsilon_1) \\ \varphi_1(\varepsilon_2) & \varphi_2(\varepsilon_2) & \dots & \varphi_N(\varepsilon_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(\varepsilon_N) & \varphi_2(\varepsilon_N) & \dots & \varphi_N(\varepsilon_N) \end{vmatrix} \quad (12)$$

φ : Est le spin d'électrons

ε : L'énergie minimale de la spin-orbitale [5].

2.1.4 L'approximation LCAO et les équations de Hartree-FockRoothaan

L'approximation LCAO (LinearCombination of Atomic Orbitals) est une méthode utilisée en chimie quantique pour décrire les orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques des atomes constituant la molécule, cette approximation est proposée par Mulliken en 1941[6]. Il s'agit d'établir un ensemble limité d'orbitales atomiques \varnothing_{μ} , qui formeront la base du développement des orbitales moléculaires Ψ_i :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \varnothing_{\mu} \quad (13)$$

$C_{\mu i}$: sont les coefficients des orbitales moléculaires

\varnothing_{μ} : est l'ensemble d'orbitales atomiques

Hall et le Roothaan ont prouvé qu'on peut convertir les équations HF en équations algèbre, Les équations Hall-Roothaan sont exprimées sous la forme matricielle suivante :

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}_{\varepsilon} \dots \quad (14)$$

\mathbf{C} : est la matrice des coefficients du développement

ε : est la matrice diagonale contenant les énergies mono-électroniques de chaque orbitale.

\mathbf{F} : est la matrice de Fock

\mathbf{S} : est la matrice de recouvrement [7].

2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

À la fin des années 1920 THOMAS et FERMI sont proposé un postulat sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [8].

La DFT est une méthode basée sur les principes de la physique quantique. Cette méthode est bien connue dans le domaine de la chimie quantique et de la physique des solides. Le but de la DFT est de déterminer les grandeurs physiques et quantiques d'un système donné (solide, molécule...), pour définir sa structure électronique, son énergie d'ionisation, son gap...etc., et ainsi de suite qui sont similaires à Hartree-Fock. La DFT exprime l'énergie comme une

fonctionnelle de densité électronique, simplifiant ainsi l'équation de Schrödinger. La base de la théorie est de réécrire le problème quantique avec N particules dans un problème mono-particule, qui est : dépendante des variables d'une seule particule [9].

2.2.1 La fonctionnelle B3LYP

La B3LYP est une fonctionnelle hybride GGA, c'est une combinaison entre la fonctionnelle d'échange B88 proposé par Becke en 1988[10] et la fonctionnelle de corrélation LYP développée par Lee, Yang et Parr [11] d'où l'acronyme BLYP. Stephens et coll proposent la B3LYP qui inclut 20% de l'énergie Hartree-Fock dans la fonctionnelle d'échange.

2.3 La réactivité chimique

2.3.1 Introduction

L'une des principales propriétés d'une molécule, c'est sa réactivité chimique, l'étude de cette réactivité et surtout sa prédiction permet de faciliter et d'orienter les expérimentateurs pour leurs synthèses. Les théories les plus utilisées pour l'étude de la réactivité chimique sont :

La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO).

Les concepts chimiques et les indices de réactivité de la DFT [12].

2.3.2 Nucléophiles

Les nucléophiles sont des espèces chargées négativement ou neutres ayant dans une orbitale pleine de haute énergie un doublet électronique qu'ils peuvent donner à des électrophiles.

2.3.3 Électrophiles

Les électrophiles sont des espèces neutres ou chargées positivement ayant une orbitale vide (le contraire d'un doublet libre) ou une orbitale anti-liante de basse énergie [13].

2.3.4 Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO

En 1950, *Fukui* a développé la théorie orbitale moléculaire frontière (FMO) pour expliquer la régiosélectivité observée dans les réactions impliquant des composés aromatiques. Par la suite, son champ d'application a été considérablement élargi, englobant d'abord l'ensemble des systèmes π , puis les systèmes σ . La théorie FMO joue un rôle central dans la compréhension de la réactivité chimique. Cependant, elle présente des limites dans certains cas,

principalement en raison d'une pléiade de règles correctement établies uniquement selon l'équation de Koopmans proposée en 1968 et critiquée par Dewar en 1989 [14].

2.3.4.1 Principe de la FMO

Les orbitales frontières se réfèrent à deux types spécifiques d'orbitales moléculaires (OM) :

- L'orbitale HOMO : (Highest Occupied Molecular Orbital) qui est l'orbitale moléculaire la plus énergétique occupée par au moins un électron.
- L'orbitale LUMO : (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) qui est l'orbitale la moins énergétique non occupée par un électron.

Tel que E_{HOMO} , E_{LUMO} est le gap énergétique (ΔE) défini comme la différence entre l'énergie de l'HOMO et l'énergie de la LUMO, les OMF impliquée dans la stabilité chimique [15].

2.3.5 Les concepts chimiques et les indices de réactivité de la DFT

La théorie de densité de frontière d'électron de la réactivité chimique introduite par *Fukui* a expliqué l'importance de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) dans les réactions chimiques. Parr et Yang ont démontré que la majeure partie de la théorie frontière d'électron de réactivité chimique peut être rationalisée par DFT. L'atome avec la plus grande fonction de *Fukui* est fortement réactif comparé aux autres atomes dans la molécule. Pour cette raison, les fonctions de Fukui $f(r)$ et la mollesse globale $s(r)$ sont des quantités locales de grand intérêt dans les réactions chimiques [16].

2.3.6 Principe HSAB (Hard and Soft Acid and Bases)

En 1963 Pearson propose une théorie ou concept acide-base qui s'appelle HSAB, elle explique la vitesse et la stabilité de réaction de composés. Il a proposé de classer les acides et les bases en quatre catégories :

- Les acides durs qui regroupent les électrophiles de petite taille, très positivement chargés, et faiblement polarisables,
- Les acides mous qui regroupent les électrophiles de grosse taille, faiblement positivement chargés, et fortement polarisables.
- Les bases dures qui regroupent les nucléophiles peu polarisables.
- Les bases molles qui regroupent les nucléophiles très polarisables [17].

2.3.7 Les indices de la réactivité

2.3.7.1 Les indices globaux

A. Le potentiel chimique

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques comme le potentiel chimique électronique, la dureté, la mollesse... etc. La DFT est fondée sur le principe variationnel. En effet, l'énergie d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. Pour obtenir la densité optimale, on minimise l'énergie E .

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

$$\delta[E - \mu\rho] = 0 \quad (15)$$

Où μ est le multiplicateur de Lagrange :

$$V_{(r)} + \frac{\partial F}{\partial \rho} = \mu \quad (16)$$

$V(r)$ est le potentiel externe (i.e. du aux noyaux) et F est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contenant les opérateurs de l'énergie cinétique des électrons et des répulsions inter électroniques [18].

$$\mu = \frac{\partial E}{(\partial N)_{v=-x}} \quad (17)$$

Où x est l'électronégativité.

B. 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) : ($M+I \rightarrow M^+$)

$$I = E(N - 1) - E(N) \quad (18)$$

C. Affinité électronique A

C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion ($M + A \rightarrow M^-$)

$$A = E(N) - E(N + 1) \quad (19)$$

D. La dureté chimique(η) et la mollesse globale(S)

La dureté η est la dérivée seconde de l'énergie E d'une molécule par rapport au nombre d'électrons, à un potentiel externe fixe ce qui est interprété comme la résistance du potentiel chimique μ aux changements de nombre d'électrons N .

En 1983, Parr et Pearson [19] identifient la dureté seconde de l'énergie par rapport au nombre d'électrons :

$$\eta = \frac{\partial^2 E}{(\partial^2)_{v(r)}} = \frac{\partial \mu}{(\partial N)_{v(r)}} \quad (20)$$

L'application de l'approximation des différences finies à l'équation (20) conduit à une expression approximative de la dureté :

$$\eta = I - A \quad (21)$$

Le potentiel chimique électronique μ et la dureté globale η peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales frontières ϵ_{HOMO} et ϵ_{LUMO} .

Le potentiel d'ionisation (I) d'une molécule diamagnétique correspond à l'énergie de l'orbitale HOMO avec changement de signe, et l'affinité électronique (A) est l'énergie de l'orbitale LUMO avec changement de signe [20].

$$\mu = \frac{(\epsilon_{HOMO} + \epsilon_{LUMO})}{2} \quad (22)$$

$$\eta = (\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}) \quad (23)$$

η et S peuvent être écrits comme suit :

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (24)$$

$$S = \frac{1}{I - A} \quad (25)$$

E. Indiceselectrophileglobal (ω)

Parr et al. ont défini un indice pour la puissance globale d'électrophilicité d'un système en termes de sa potentiel chimique μ et la dureté chimique η

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (26)$$

2.3.7.2 Les indices de Fukui

L'atome avec la plus grande fonction de Fukui est fortement réactif comparé aux autres atomes dans la molécule. Pour cette raison, les fonctions de Fukui $f(r)$ et la mollesse globale $S(r)$ [21] sont des quantités locales de grand intérêt dans les réactions chimiques. La $f(r)$ peut être défini comme.

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right) V(r) \quad (27)$$

La densité $\rho(r)$ est fonction de N , la dérivée de $\rho(r)$ varie si l'on ajoute ou l'on soustrait un électron. Ainsi suivant la direction de transfert d'électrons, on peut avoir trois types de fonctions de Fukui [22] :

$$f^+(r) = \rho_{n+1}(r) - \rho_n(r) \quad (28)$$

Attaque nucléophile

$$f^-(r) = \rho_n(r) - \rho_{n-1}(r) \quad (29)$$

Attaque électrophile

$$f^0(r) = \frac{1}{2} (\rho_{n+1}(r) - \rho_{n-1}(r)) \quad (30)$$

Attaque radicalaire

L'évaluation de ces valeurs de $f(r)$ est complètement compliquée. Yang et Mortier [23] ont donné un simple procédé pour calculer f_k (fonction condensée de Fukui). Les valeurs de f_k sont données par :

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (31)$$

Attaque nucléophile

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (32)$$

Attaque électrophile

$$f_k^0 = q_k(N + 1) - q_k(N - 1) \quad (33)$$

Attaque radicalaire

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

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

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

2.3.7.3 Les indices locaux

A. Mollesses locales

La mollesse locale S_k est définie par :

$$S_k = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right] \left[\frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = S f_k \quad (34)$$

Les mollesses locales condensées S_k^+ peuvent être facilement calculées à partir des fonctions de Fukui condensées f_k^+ et de la mollesse globale S

$$S_k^- = S[q_k(N) - q_k(N-1)] = S f_k^- \quad (35)$$

$$S_k^+ = S[q_k(N+1) - q_k(N)] = S f_k^+ \quad (36)$$

S : c'est la mollesse globale

f_k : c'est l'indice de Fukui

B. Le pouvoir électrophile locale

Le pouvoir électrophile local d'un site particulier est défini par :

$$\omega(r) = \overline{\omega f}(r) \quad (37)$$

Où ω est l'indice d'électrophilicité globale.

L'indice d'électrophilicité local peut toujours être écrit en termes de contributions des quantités électrophiles locales f_k [24].

2.3.8 Descripteurs duals

Les descripteurs duals $\Delta f(r)$ est la différence entre les fonctions de Fukui nucléophile $f^+(r)$ et électrophile $f(r)$ [25].

$$\Delta f(\mathbf{r}) = f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r}) \quad (38)$$

2.3 Méthodologie

Dans ce travail nous avons utilisé logiciel le gaussian09 pour tous les calculs qui ont été opérés par la méthode DFT, le niveau de la théorie utilisé est la B3LYP/6-31G(d) et la visualisation des structures et l'analyse des résultats des calculs été faire à l'aide du programme de visualisation gaussview05.

- Une analyse d'étude énergétique des 3 isomères.
- Une analyse de charge nette a été effectuée en utilisant les populations NBO et les populations MK.
- Une analyse les indices de la réactivité tels que la dureté(η), la mollesse(S) et le potentiel chimique(μ) (descripteurs globaux). Un calcul des indices de la réactivité tels que les indices de Fukui (f_k), l'électrophilicite local (w_k) et la mollesse locale(s_k) (descripteur locaux).
- Une analyse d'étude énergétique de l'aminotautomere et l'iminoautomere.
- Effectuer un scan afin de localisation de l'état de transition.
- Une analyse de fréquence qui confirme l'état de transition.

Références bibliographiques

- [1] : Histoire de la Chimie, B .Vidal, Collection, Que sais-je , presses Universitaire de France.
- [2]: E. Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules », Phys. Rev., vol. 28, N° 6, 1926, p. 1049-1070
- [3]: D.Born ; Oppenheimer, La genèse de la théorie quantique de la liaison chimique, J.R. Ann .Phys. Rev , 84 ,457(1927)
- [4]: W.Pauli. Phys. Rev.58, 719, (1940).
- [5]: A.SZABO et N.S. ostlund, modern quantum chemistry.mc graw-hill, New York, (1982).
- [6]: (a) Mulliken R.S. Phys. Rev, 32, 186(1928).
(b) Mulliken R.S. Phys. Rev, 32, 761(1928).
(c) Mulliken, R.S. Phys. Rev, 33, 730(1928).
- [7]: M.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).
- [8]: S. DAOUD, modélisation de l'interaction des ions de métaux lourds avec des colorant, thèse doctorat en chimie-physique, université Abou Belkaid de Tlemcen, (2015).
- [9]: J.C .Slater.quantum theory of molecular and solids.the self-consistent field for molecular and solids,4(1974).
- [10]: C.Lee,W.Yang, La poursuite de l'erreur dans la théorie fonctionnelle de la densité : la quête de l'échange et de la corrélation, le traitement rigoureux de l'échange dans le formalisme de Kohn-Sham et la recherche continue de la corrélation,Parr.R.G.phys.rev.B,37,785,(1988).
- [12]: H. Chermette : ''Chemical reactivity indexes in densityfunctionaltheory'', J. Comp. Chem., 129-154, 1999, 20
- [13]: N. BOUREGA, Prédiction théorique de la Réactivité Chimique des Composés Carbonylés Conjugués vis-à-vis d'attaques électrophile et nucléophile, université Dr Moulay Taher de Saida (2016)

[14]: Ismail DAOUD, « Modélisation de l'interaction des ions de métaux lourds avec des colorants », Thèse Doctorat en Chimie-Physique, Université Abou BekrBelkaid De Tlemcen, 2015.

[15]: A.Rauk, « Orbital interaction theory of organicchemistry », John Wiley and sons, 73, 1994.

[16]:http://elerning.univmsila.dz/moodle/pluginfile.php/206271/mod_resource/content/1/cours%202.pdf

[17]: R.G.Pearson, « Chemical Hardness », Wiley-VCH, Weinheim (1997)

[18]: R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, Étude théorique par la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) de la stabilité, de la tautomérie, de la réactivité et de la prédiction de l'acidité des dérivés de la quinoléine-4-one W. E. Palk. J. Chem. Phys. (1978), 68,3801

[19]: parr, R.G ; Pearson,Étude expérimentale et computationnelle combinée des dérivés phénoliques 2-(2-hydroxyphénylimino) : synthèse, structure moléculaire et études NLO, R. J. Am. Chem. Soc.1983, 105,7512

[20]: R.G .Parr, W. Wang, Density Theory for atoms and Molecules, Oxford Universitypress : Oxford, (1989)

[21]: R.G. Parr, Approche fonctionnelle de la densité de la théorie des électrons frontières de la réactivité chimique,W. Yang, J. Am. Chem. Soc. 106, 4049, 1984.

[22]: C .Lee, W Yang, RG Parr, J MolStuct (Theochem), 1988, 163, 305.

[23]: W.Yang, et W.J. Mortier. "L'utilisation de paramètres moléculaires globaux et locaux pour l'analyse de la basicité en phase gazeuse des amines." *Journal of the American Chemical Society* 108.19 (1986): 5708-5711.

[24]: See for instance :Fuentealba, P .Contreras,R .In ReViews in Modern Quantum Chemistry : A Celebration of the Contributions of Robert G . Parr, Sen, K. D. Ed. Word Scientific : River Edge , NJ, 2002 ; P 1013.Domingo, L. R, Aurell, M. J.

- [25]: Morell, C. Grand, A. Toro-Labbé, New Dual Descriptor for Chemical Reactivity,A. J. Phys. Chem. A. 2005, 109, 205.

CHAPITRE 3 :
Résultats et discussions

3.1 Introduction

Le but de ce travail est en premier lieu l'étude conformationnelle des oxazolines. Pour cela, une optimisation de géométrie des trois isomères de l'oxazoline qui sont la 2-oxazoline, la 3-oxazoline et la 4-oxazoline en utilisant la DFT comme méthode de calcul avec la base B3LYP/6-31G(d) a été établie. Une analyse des indices de la réactivité globale et locale a été effectuée avec le même niveau de calcul. Ensuite on a effectué une étude de la tautomérie d'un dérivé de l'oxazoline qui est l'amino-oxazoline qui se transforme en imino-oxazoline.

Pour cette étude on a effectué un scan afin de localiser l'état de transition. Cet état de transition a été confirmé par une analyse de fréquences.

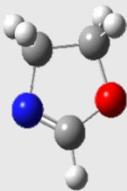
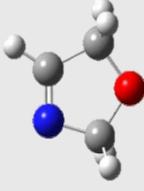
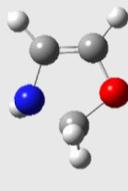
3.2 Partie 1

3.2.1 Etude conformationnelle des oxazolines

3.2.1.1 Analyse énergétique

Le tableau suivant présente les énergies des structures optimisées des différents isomères de l'oxazoline.

Tableau 1. Valeurs des énergies des isomères de l'oxazoline données par la B3LYP/6-31G(d):

Les isomères			
	2-oxazoline	3-oxazoline	4-oxazoline
Énergie (eV)	-6728.6305	-6728.2710	-6727.7511

Les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus sont les valeurs d'énergie des isomères de l'oxazoline. Le classement est par ordre décroissant :

Où : 4-oxazoline > 3-oxazoline > 2-oxazoline

Avec : -6727.7512 > -6728.2710 > -6728.6305

Les résultats obtenus révèlent que la 2-oxazoline est la plus stable des trois isomères suite à la mésomérie établie entre le doublet de l'atome d'azote, la double liaison C=C et les

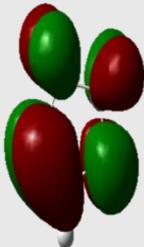
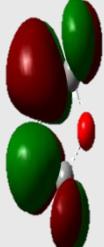
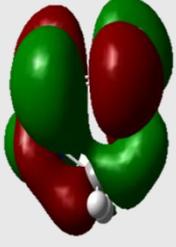
doublets de l'atome d'oxygène. Cependant l'effet mésomère s'est affaibli suite à la présence du carbone adjacent hybridé en sp^3 dans la 4-oxazoline ce qui rend cet isomère moins stable.

3.2.1.2 Analyse des énergies HOMO/LUMO

Une analyse des énergies HOMO/LUMO a été effectuée, les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

- **HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)** : est la plus haute orbitale d'énergie encore occupée.
- **LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)** : est l'orbitale la plus basse vide.
- **Le gap HOMO/LUMO**, on sait bien que la réactivité d'une molécule est directement liée au gap entre l'énergie de l'orbitale moléculaire occupée et l'énergie de l'orbitale moléculaire vacante.

Tableau 2. Energies FMO(HOMO/LUMO) et le gap énergétique des isomères d'oxazoline données par la B3LYP/6-31G(d) :

Les isomères			
	2-oxazoline	3-oxazoline	4-oxazoline
HOMO (eV)	-6.7648	-6.8380	-5.3033
LUMO (eV)	0.6580	-0.2642	0.9893
Gap énergétique (eV)	7.4228	6.5738	6.2927

Les résultats donnés par DFT des énergies FMO et gaps énergétiques indiquent que :

- La 4-oxazoline (isomère 3) a une énergie HOMO la plus importante ($E_{HOMO} = -5.303$ eV), donc c'est l'isomère le plus nucléophile (cède plus facilement ses électrons)
- La 3-oxazoline (isomère 2) a une énergie LUMO la plus basse avec une valeur de $E_{LUMO} = -0.2642$ eV, donc c'est l'isomère le plus électrophile (acceptera facilement des électrons)
- La valeur de gap énergétique du troisième isomère (4-oxazoline) est très petite par rapport à les autres isomères (2-oxazoline et 3-oxazoline) donc le plus réactif est le premier isomère en

raison de sa faible valeur, et le troisième isomère (3-oxazoline) est plus réactif par rapport au quatrième isomère 4-oxazoline.

3.2.1.3 Analyse des charges atomiques

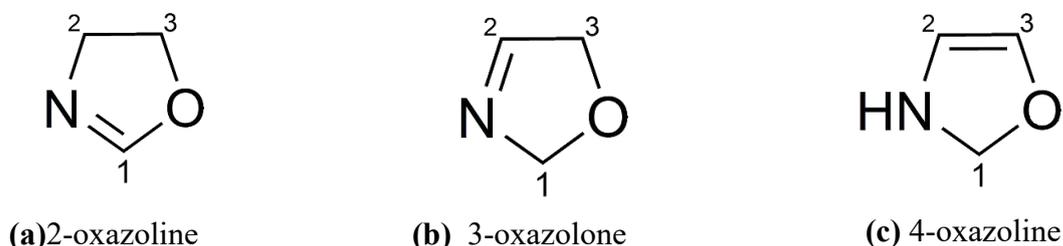


Figure 7. Structure des 3 isomères d'oxazoline

A. Analyse de charges partielles de type NBO

On a déterminé la charge partielle de type NBO (Natural Bond Orbital) des isomères d'oxazoline par la méthode DFT/ B3LYP/ 6-31G(d). Le tableau 3 regroupe les résultats.

Tableau 3. Les charge NBO des atomes des isoméries d'oxasoline donne par la B3LYP/6-31G(d) :

Les atomes	Les isomères		
	2-oxazoline	3-oxazoline	4-oxazoline
C1	0.376	0.055	-0.156
C2	-0.325	0.043	0.064
C3	-0.139	-0.166	0.074
N	-0.509	-0.440	-0.697
O	-0.542	-0.587	-0.554

Les résultats présentés dans le tableau 3 indiquent que :

- ❖ La charge de C1 de 2-oxazoline et de 3-oxazoline plus grande que la charge du carbone C1 de 4-oxazoline ainsi ces sites sont alors électrophiles et donc plus favoriser à des attaques nucléophiles.
- ❖ Le C2 et le C3 de 4-oxazoline possèdent plus gros charge comparés aux carbones des isomères 2-oxazoline et 3-oxazoline. Ce site est alors électrophile et donc plus favoriser à des attaques nucléophiles.
- ❖ La charge de l'atome N plus grande dans 3-oxazoline ainsi ce site est alors nucléophile et donc plus favoriser à des attaques électrophiles.

- ❖ Le coefficient de O et plus grand dans 2-oxazoline ainsi ce site est alors nucléophile et donc plus favoriser à des attaques électrophiles.

On conclut donc que les atomes C1, C2 et C3 ce sont des sites d'attaques nucléophile et N, O ce sont des sites d'attaques électrophile.

B. La charge partielle de type MK

On a déterminé la charge partielle de type mk (Merz-Singh-Kollman) des isomères d'oxazoline par la méthode DFT/ B3LYP/ 6-31G(d).

Tableau 4. Les charge MK des atomes des isoméries d'oxazoline donne par la B3LYP/6-31G(d) :

Les atomes	Les isomères		
	2-oxazoline	3-oxazoline	4-oxazoline
C1	0.506	0.582	0.226
C2	0.357	0.223	0.000
C3	0.099	0.398	-0.078
N	-0.635	-0.550	-0.610
O	-0.379	-0.531	0.222

Les résultats présentés dans le tableau 4 indiquent que :

- ❖ La charge positive de C1 de la 3-oxazoline est plus importante ainsi ce site est alors électrophile et donc plus favoriser à des attaques nucléophiles.
- ❖ La charge positive de C2 de 2-oxazoline et de 3-oxazoline sont plus grandes par rapport à celle de la 4-oxazoline ainsi ces sites sont alors électrophiles et donc plus favoriser à des attaques nucléophiles.
- ❖ La charge positive de la C3 du 3-oxazoline est plus grande coefficient comparée au les isomères de 2-oxazoline et 4-oxazoline se site est alors électrophile et donc plus favoriser à des attaques nucléophiles.
- ❖ La charge de l'atome N plus grande dans 4-oxazoline ainsi ce site est alors nucléophile et donc plus favoriser à des attaques électrophiles.
- ❖ Le charge de O et plus grande dans 2-oxazoline ainsi ce site est alors électrophile et donc plus favoriser à des attaques nucléophiles.

On conclut que les atomes C1, C2 et C3, O ce sont des sites d'attaques nucléophile et N est un site d'attaques électrophile.

3.2.2 Les indices de la réactivité

3.2.2.1 Descripteurs globaux de la réactivité

Tableau 5. Les descripteurs globaux de la réactivité chimique des isomères d'oxazoline :

Les isomères	Potentiel chimique(eV)	Mollesse (eV)	Dureté (eV)	Electrophilicite(eV)
2-oxazoline	-3.0534	0.0674	7.4228	0.6280
3-oxazoline	-3.5511	0.0761	6.5738	0.9591
4-oxazoline	-2.1570	0.0795	6.2928	0.3697

D'après les résultats du tableau 5 :

Le potentiel chimique : La 4-oxazoline c'est l'isomère qui possède le potentiel le plus important avec un potentiel de (-2.1570 eV), donc elle est moins stable et donc plus réactive.

La variation est suivant l'ordre de la réactivité de ces molécules vis-à-vis d'une attaque électrophile.

4-oxazoline > 2-oxazoline > 3-oxazoline

-2.1570eV > -3.0534eV > -3.5511eV

LA mollesse : La valeur relative à la mollesse chimique indique que le 4-oxazoline est très molle et réactive par rapport aux autres isomères.

Ces molécules sont classées suivant l'ordre de la réactivité vis-à-vis d'une attaque nucléophile

4-oxazoline > 3-oxazoline > 2-oxazoline

0.0795eV > 0.0761eV > 0.0674eV

La dureté : L'isomère 1 (2-oxazoline) est considéré le plus dur ce qui confirme sa stabilité avec une valeur de (7.4228 eV). Ces molécules sont classées suivant l'ordre de la réactivité. Vis-à-vis d'une attaque nucléophile

2-oxazoline > 3-oxazoline > 4-oxazoline

7.4228eV > 6.5738eV > 6.2928eV

L'électrophilicité : La valeur la plus faible de l'électrophilicité des trois isomères est celle de l'isomère 3 (0.3697 eV). Ce qui indique que l'isomère 3 est donc plus réactif comparés aux autres isomères.

Donc attaque nucléophile se fait préférentiellement suivant l'ordre de la réactivité.

3-oxazoline > 2-oxazoline > 4-oxazoline

0.9591eV > 0.6280eV > 0.3697eV

3.2.2.2 Descripteurs locaux de la réactivité

Tableau 6. Les descripteurs locaux de la réactivité chimique de la charge NBO de 2-oxazoline

Les atomes	f^+	f^-	s^+	s^-	w^+	w^-	Δf
C1	0.064	0.346	0.0043	0.0233	0.0401	0.2172	-0.282
C2	-0.035	-0.03	-0.0023	-0.0020	-0.0219	-0.0188	-0.005
C3	-0.015	-0.014	-0.0010	-0.0009	-0.0094	-0.0087	-0.001
N	0.301	0.22	0.0207	0.0142	-0.1890	0.1381	0.081
O	0.26	0.062	0.0175	0.0041	0.1632	0.3893	0.198

Tableau 7. Les descripteurs locaux de la réactivité chimique de la charge NBO de 3-oxazoline

Les atomes	f^+	f^-	s^+	s^-	w^+	w^-	Δf
C1	-0.062	-0.015	-0.0047	-0.0011	-0.0594	-0.0143	-0.077
C2	0.085	0.343	0.0064	0.0260	0.0815	0.3289	-0.258
C3	-0.046	-0.042	-0.0034	-0.0031	-0.0441	-0.0402	0.088
N	0.11	0.249	0.0083	0.0183	0.1055	0.2388	-0.139
O	0.389	0.042	0.0296	0.0031	0.3739	0.0402	0.347

Tableau 8. Les descripteurs locaux de la réactivité chimique de la charge NBO de 4-oxazoline :

Les atomes	f^+	f^-	s^+	s^-	w^+	w^-	Δf
C1	0.185	-0.224	0.0146	-0.0177	0.0683	-0.0828	0.409
C2	-0.039	-0.438	-0.0030	-0.0348	-0.0144	-0.1619	0.399
C3	0.148	-0.278	0.0117	-0.0220	0.0547	-0.1027	0.426
N	0.164	-0.011	0.0130	-0.0008	0.0606	-0.0040	0.175
O	0.239	-0.059	0.0189	-0.0046	0.0883	-0.0218	0.298

Résultats obtenus dans les tableaux précédents les descripteurs locaux de la réactivité chimique de la charge NBO des isomères d'oxazoline :

2-oxazoline : Les descripteurs duals de la réactivité s'accord sur le fait que les sites N et O sont plus électrophile et ils réagissent avec des nucléophile

Les sites C1 et C2,C3 sont l'inverse plus nucléophile et donc plus favorisé à des attaques électrophiles

3-oxazoline : Le site O et C3 sont chargé positivement donc il est plus électrophile et il réagisse avec des nucléophile

Les sites C1, C2 et N sont chargé négativement plus nucléophile et donc plus favorisé à des attaques électrophiles.

4-oxazoline : Tous les sites C1, C2, C3, N et O sont plus électrophiles et ils réagissent avec des nucléophile.

Tableau 9. Les descripteurs locaux de la réactivité chimique de la charge MK de 2-oxazoline :

Les atomes	f^+	f^-	s^+	s^-	w^+	w^-	Δf
C1	0.149	0.436	0.0100	0.0293	0.0935	0.2738	-0.287

C2	-0.181	-0.251	-0.0121	-0.0169	-0.1136	-0.1576	0.07
C3	-0.013	0.121	-0.0008	0.0081	-0.0081	0.0759	-0.134
N	0.285	0.195	0.0191	0.0131	0.1789	0.1224	0.09
O	0.202	0.056	0.0136	0.0037	0.1268	0.0351	0.146

Tableau 10. Les descripteurs locaux de la réactivité chimique de la charge MK de 3-oxazoline

Les atomes	f^+	f^-	s^+	s^-	w^+	w^-	Δf
C1	-0.155	-0.288	-0.0117	-0.0219	-0.1486	-0.2762	0.133
C2	0.096	0.45	0.0073	0.0342	0.0920	0.4316	-0.354
C3	-0.172	-0.276	-0.0130	-0.0209	-0.1649	-0.2647	0.104
N	0.14	0.264	0.0106	0.0200	0.1342	0.2532	-0.124
O	0.331	0.139	0.0251	0.0105	0.3174	0.1333	0.192

Tableau 11. Les descripteurs locaux de la réactivité chimique de la charge MK de 4-oxazoline

Les atomes	f^+	f^-	s^+	s^-	w^+	w^-	Δf
C1	-0.024	-0.11	-0.0019	-0.0087	-0.0088	-0.0406	0.086
C2	0.127	0.162	0.0100	0.0128	0.0469	0.0598	-0.035
C3	0.222	0.326	0.0176	0.0259	0.0820	0.1205	-0.104
N	0.226	0.06	0.0179	0.0047	0.0835	0.0221	0.166
O	-0.378	-0.113	-0.0300	-0.0089	-0.1397	-0.0417	-0.265

Résultats obtenus dans les tableaux précédents les descripteurs locaux de la réactivité chimique de la charge MK des isomères d'oxazoline :

2-oxazoline : La Δf du 2-oxazoline s'accord sur le fait que les sites C1,C2 sont plus nucléophile et donc plus favorisé à des attaques électrophile. Les sites C2,C3 sont l'inverse plus électrophile et ils réagissent avec des attaques nucléophile.

3-oxazoline : Les sites C2, N sont plus nucléophile et ils réagissent avec des électrophile. Les sites C1, C3 et O sont l'inverse plus électrophile et donc favorisé à des attaque nucléophile.

4-oxazoline : Les descripteurs dual de 4-oxazoline est sur le fait que C2, C3 et O se sont des sites nucléophiles ils réagissent avec des attaques électrophiles. Les sites C1, N sont plus électrophile et donc plus favorise à des attaques nucléophiles.

En effet l'attaque électrophile se fait sur les sites ayant le plus gros charge dans l'HOMO et l'attaque nucléophile se fait sur les sites ayant le plus gros coefficient dans LUMO.

Partie 2

Une étude théorique du passage du tautomère amino-oxazoline au tautomère imino-oxazoline a été effectuée en utilisant la DFT. Pour cela une localisation de l'état de transition a été effectuée ainsi qu'un profil énergétique.

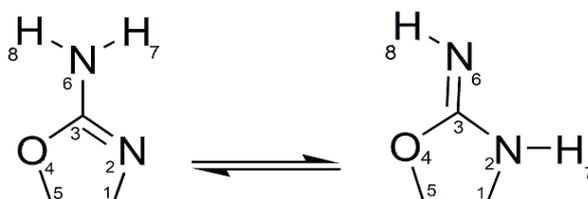


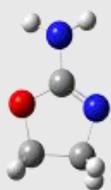
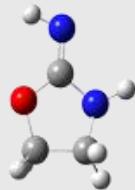
Figure 8. Structure et marquage des atomes dans les espèces tautomères étudiées

3.3.1 Etude de la tautomérie des amino-oxazoline et imino-oxazoline tautomères

3.3.1.1 Étude énergétique

Le tableau suivant Présente les énergies des structures optimisées des deux tautomères amino et imino :

Tableau 12. Valeurs des énergies des deux tautomères de l' amino et l'imino données par la B3LYP/6-31G(d) :

Tautomères		
	Aminotautomère	Iminotautomère
Energie (eV)	-8235.1773	-8235.0940

Les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus indiquent que l'aminotautomère est plus stable que l'iminoautomère de -0.0833 eV.

3.3.1.2 Analyse des énergies HOMO/LUMO de l' amino-tautomère et l'imino-tautomère

Tableau 13. Energie des orbitales moléculaires frontières FMO (HOMO/LUMO) et le gap énergétique des tautomères amino et imino:

Tautomères	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap énergétique (eV)
 aminotautomère	-6.00485	0.158992	6.16384
 Iminotautomère	-6.25301	1.65168	7.90469

Analyse les résultats précédents dans le tableau note :

- L'imino-tautomère possède la plus importante énergie HOMO (-6.2530 eV), donc c'est le plus nucléophile (cède plus facilement ses électrons)
- L'amino-tautomère possède l'énergie LUMO la plus basse énergie avec une valeur de 0.15899eV, donc c'est le plus électrophile (accepte facilement des électrons)
- La valeur du gap énergétique de l'amino-tautomère est très petite par rapport à celle de l'imino-tautomère, donc le plus réactif c'est l'amino-tautomère en raison de sa faible valeur.

3.3.2 Localisation de l'état de transition

Un scan a été effectué en utilisant la méthode B3LYP/6-31G(d) afin de localiser l'état de transition. La figure suivante a été donnée par le logiciel Gaussian.

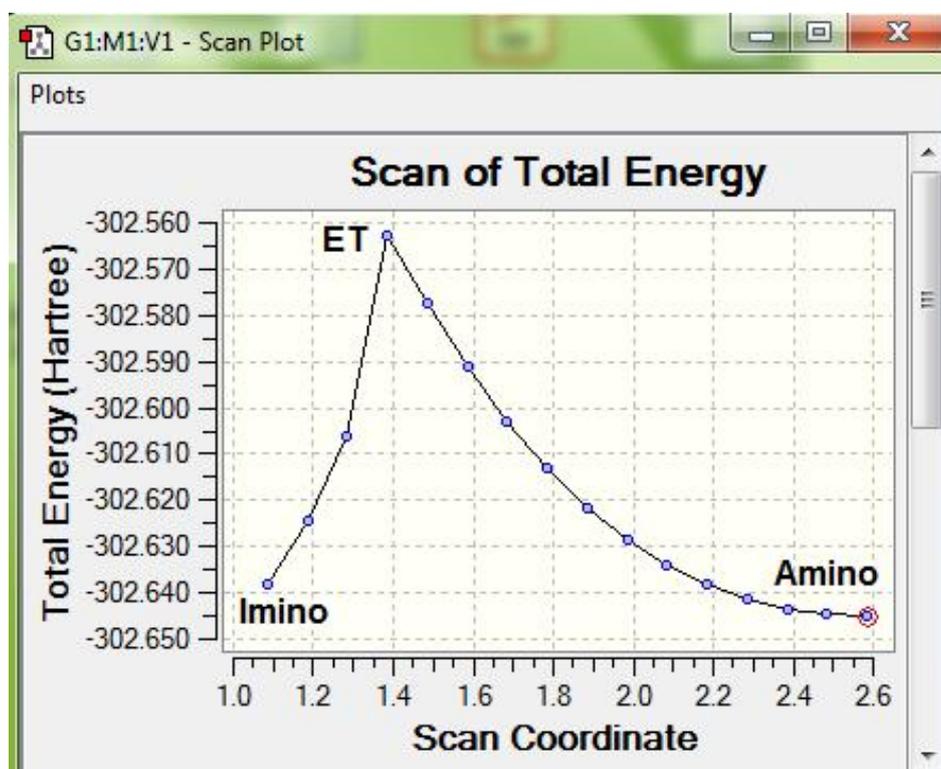


Figure 9. Scan du passage de l'amino-oxazoline à l'amino-oxazolne donné par la DFT

L'état de transition a été localisé et confirmé par un calcul de fréquences on note qu'on a obtenu une seule fréquence négative de l'ordre de -1972.36 HZ et sa vibration est conforme à la rupture de la liaison N₁-H et la formation de la liaison N₂-H. La figure suivante représente la structure de l'état de transition

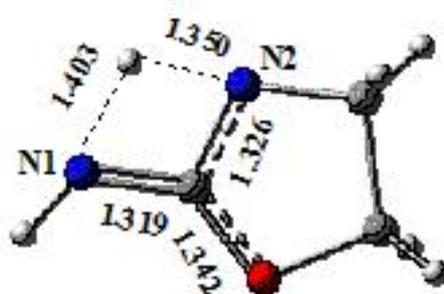


Figure 10. Structure de l'état de transition de la tautomérie donnée par la B3LYP/ 6-31G(d)

L'analyse de la structure de l'état de transition donnée par la DFT révèle que la distance entre l'azote N₁ et l'atome d'hydrogène est de 1.403 Å. On note que la longueur de la liaison N-H donnée par l'expérience est de 0.99 Å. Cette liaison se dissocie alors que la liaison N₂-H se forme. La longueur de la liaison N₂-H est de 1.350 Å. Cependant la longueur de la liaison N₂-C est de 1.326 Å cette longueur est intermédiaire entre la simple liaison N-C qui est de 1.479 Å et la double liaison N=C qui est de 1.352 Å expérimentalement. On conclut donc que cette liaison est intermédiaire entre la simple et la double liaison.

La figure suivante représente l'IRC de cette tautomérie :

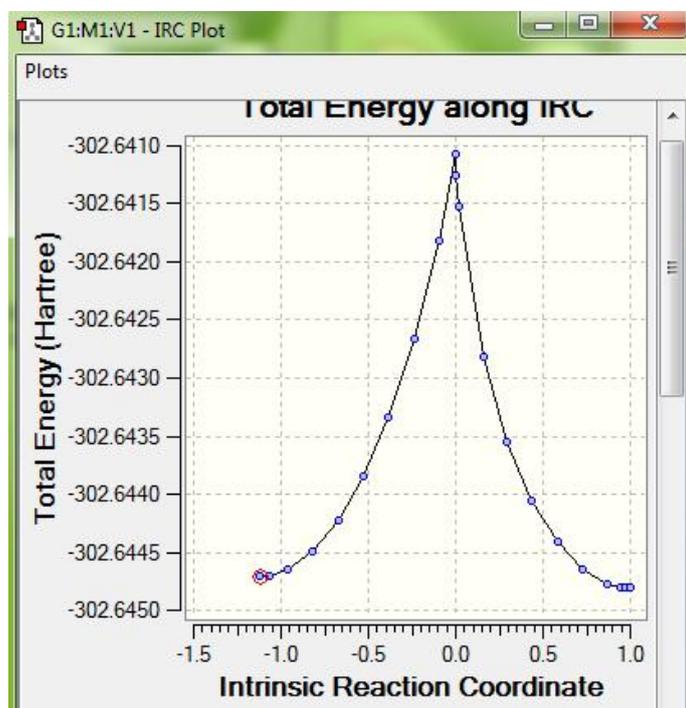


Figure 11. IRC du passage de l'imino-oxazoline à l'amino-oxazoline donné par la B3LYP/6-31G(d)

D'après le graphe de l'IRC donné par la DFT, on conclut que le produit est plus stable que le

réactif, on déduit que la réaction est exothermique. (On partant de l' amino-oxazoline et on arrivant à l' imino-oxazoline). On note aussi que l'énergie d'activation est de 51,40 Kcal/mol.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail consiste à l'étude de la réactivité chimique des trois isomères de l'oxazoline, ainsi que l'étude de la tautomérie d'un dérivé de l'oxazoline en indiquant le chemin réactionnel et en localisant la structure de l'état de transition.

Les résultats indiquent que le 1er isomère (2-oxazoline) est l'isomère le plus stable alors que le 3eme isomère (4-oxazoline) est le plus réactive et le plus nucléophile. Pour la deuxième partie, on a choisi un dérivé de l'oxazoline et on a effectué une étude théorique de la tautomère en passant de l'amino-oxazoline au tautomère imino-oxazoline, on a obtenu la structure de l'état de transition qui a été confirmé par une analyse de fréquences. Un IRC a été effectué afin de déterminer le chemin réactionnel.

Ce travail peut être appliqué en l'intelligence artificiel.