



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de Recherche Scientifique
Université : Abbes Laghrou - Khenchela -
Faculté des Sciences et technologie
Département des Sciences de la Matière



Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Mémoire présenté au département de des Sciences de la Matière pour l'obtention du
diplôme de master 2

Thème

ÉTUDE THEORIQUE DE QUELQUES DERIVES DE L'OXADIAZOLE

Présenté par :

- MERZOUGUI Abdelhak
- BOUTARAA Hadjer

Dirigé par : Dr. AICHI Mohamed

Membres du jury :

- Dr. RADJHI Lamia : Présidente
- Dr. AICHI Mohamed : Rapporteur
- Dr. MALKI Asma : Examinatrice

Année Universitaire : 2022 / 2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Dédicace

Je dédie le fruit de mon humble effort à celui qui m'a donné la vie, l'espoir et l'éducation avec une passion pour l'apprentissage et la connaissance, et qui m'a appris à gravir l'échelle de la vie avec sagesse, patience, droiture et bienveillance, à mon père, que Dieu ait pitié de lui, et l'habite dans son paradis spacieux, et lui a donné le meilleur de son paradis, tout comme il n'a pas lésiné sur moi dans son monde. À la personne la plus chère et la plus chère de ma vie qui a éclairé mon chemin avec ses conseils et était une mer limpide coulant haineusement avec amour et sourires À celle qui a décoré ma vie avec la lumière de la pleine lune et des bougies de joie À celle qui a donné m'a donné la force et la détermination de continuer mon chemin et a été une raison pour continuer mes études A celle qui m'a appris la patience et la diligence A chère à mon cœur ma mère Ma sœur, mon amie, la moitié de mon sourire et la moitié de ma vie sont celles que je ne veux pas perdre, alors donnez-les moi. Aux athlètes qui sont mes amis sans méfiance, et mes proches sans jalousie, à mes frères et mes aides dans ce monde, à ceux que mon père a laissé derrière moi comme un soutien pour moi et une épaule sur laquelle s'appuyer quand j'étais faible. Merci à mon superviseur, qui a travaillé dur et a fait de son mieux pour faire de ce travail un succès. Merci à tous ceux qui ont contribué à ce travail de près ou de loin.

HADJER



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

Introduction	04
hétérocycles	04
Les oxadiazoles	05
Nomenclature des oxadiazoles.....	06
Propriétés physiques de L'oxadiazole.....	06
Réactions de l'oxadiazole	07
Réaction électrophile	07
Les méthodes générales de synthèse des oxadiazoles	07
Synthèse du 1, 2, 4-Oxadiazole par irradiation micro-ondes	08
Synthèse de 1,2,4-oxadiazole par traitement du des anhydrides d'acide carboxylique avec des amidoximes...08	
Synthèse de 1,2,4-oxadiazole par traitement du chlorure de benzhydroxamyle avec CH ₅ N ₃	09
Principaux méthodes de synthèse des 1, 3,4 –oxadiazoles	09
A partir d'une cétone	09
A partir d'un aldéhyde	10
A partir de l'acide hydrazide avec POCl ₃	10
A partir de condensation de semicarbazide avec des aldéhydes	11
A partir d'un hydrazide hétérocyclique.....	11
A partir des acides	12
A partir de hydrazide avec acide sulfurique de silice	12
A partir d'alun de potassium KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	12
Chimie de 1,3,4-oxadiazole	13
Propriétés physiques de L'oxadiazole	13
Référence bibliographique.....	14

Chapitre II Méthodes de mécanique quantiques

Les méthodes ab initio.....	17
Equation de Schrödinger	17
L'approximation Born- Oppenheimer	18
La méthode Hartree-Fock (HF)	19
.2 L'approximation (LCAO) et les équations de Hartree-Fock Roothaan.....	21
Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	21
Théorème de Hohenberg et Kohn	21
Méthode de Kohn-Sham	22
Différents types de fonctionnelles.....	24
Approximation de la densité locale (LDA).....	24
Approximation de la densité locale Spin (LSDA)	24
Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	25
Les Fonctionnelles hybrides	25
Bases d'orbitales atomiques APPROCHES THEORIQUES DE LA REACTIVITE CHIMIQUE	26
Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO	28
Principe de la FMO	28
Théorie de l'état de transition TST.....	30
Principe HSAB (Hard and Soft Acides and Bases) global	31
Les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT	31
Le potentiel d'ionisation (I).....	31
L'électronégativité (χ)	32
Le potentiel chimique électronique (μ) et la dureté (η)	32
La mollesse (S).....	32
L'indice de l'électrophile globale ω	33
Indices locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle.....	33
Indices de Fukui	33
Mollesses locales.....	34
Electrophilicité locale.....	34
Références bibliographique	35

Chapitre III Résultats et discussions

Introduction	39
Méthodes de calculs utilisées	39
Optimisation des géométries	39
Analyse des charges atomiques	42
Analyse des orbitales moléculaires	44
a. Diagramme énergétique	45
Les indices de réactivités	47
a. Le potentiel d'ionisation (I)	47
b. L'affinité électronique (A)	48
c. La dureté globale (η)	48
d. La mollesse (S)	48
e. Potentiel chimique (μ)	48
f. Electronégativité (χ)	49
g. Electrophilicité (ω)	49
Indices de Fukui	49
Étude de la réactivité de quelques dérivées du 1,3,4-Oxadiazole	50
Les indices de la réactivité globale de quelques dérivées du 1,3,4-Oxadiazole	52
Le potentiel d'ionisation (I)	53
L'affinité électronique (A)	53
La dureté globale (η)	53
La mollesse (S)	54
Potentiel chimique (μ)	54
Electronégativité (χ)	54
Electrophilicité (ω)	55
Conclusion	55
Références bibliographique	56

Liste des tableaux

Tableau III-1: Energie des structures optimisées des 2 isomères de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).....	40
Tableau III-2: Energies HOMO, LUMO et gaps énergétiques (HOMO/LUMO) des deux isomères de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).....	45
Tableau III-3: Les indices de la réactivité globale en eV des deux isomères de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p)	47
....	
Tableau III-4: Indice de Fukui du 1,3,4-Oxadiazoles obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).....	49
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).....	51
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).....	52

Liste des figures

Figure I-1: Structures des composent hétérocycle	04
Figure I-2: Structures des composent aromatique	05
Figure I-3: Structures des quatre isomères de l'oxadiazole.....	05
Figure I-4: Principaux méthodes de la préparation de 1,3,4-oxadiazole.....	06
Figure II-5: Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières.....	29
Figure II-6: Les différentes interactions entre les OMs	29
Figure III -7: Les structures optimisées des deux isomères de l'oxadiazole obtenus par B3LYP/6-31G (d, p).....	40
Figure III -8: Structures des deux isomères de l'oxadiazole	41
Figure III -9: Longueurs de liaison en Å relatifs aux deux isomères de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).....	41
Figure III -10: Angles de valence relatifs des différents isomères..... de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).	42
Figure III -11: Les Charges NBO de deux isomère de l'oxadiazole obtenu par la B3LYP/6-31G (d, p)	42
Figure III -12: Représentations des orbitales HOMO et LUMO des différents isomères de l'oxadiazole.....	44
Figure III -13: Energies HOMO et LUMO du 1,2,4-Oxadiazole (isomère 2) obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p)	45
Figure III -14: Energies HOMO et LUMO du 1,3,4-Oxadiazole (isomère 4) obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p)	46
Figure III -15: Structures des trois dérivés du 1,3,4-oxadiazole étudiées	50

Liste des schémas

<i>Schéma I-1 : Synthèse du 1, 2, 4-oxadiazole par irradiation micro-ondes.....</i>	<i>08</i>
<i>Schéma I-2 : Synthèse du 1, 2, 4-oxadiazole par irradiations micro-onde</i>	<i>08</i>
<i>Schéma I-3 : Synthèse du 1,2,4-oxadiazole par traitement des anhydrides d'acide carboxylique avec des amidoximes</i>	<i>09</i>
<i>Schéma I-4 : Synthèse de 1,2,4-oxadiazole par raitement du chlorure de benzhydroxamyle avec CH₅N₃</i>	<i>09</i>
<i>Schéma I-5 : Synthèse du 1,3,4-oxadiazole par traitement de l'acide hydrazide avec des méthyle-cétones</i>	<i>09</i>
<i>Schéma I-6 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir d'un aldéhyde</i>	<i>10</i>
<i>Schéma I-7 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir de l'acide hydrazide avec POCl₃.....</i>	<i>10</i>
<i>Schéma I-8 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir de semicarbazide avec des aldéhydes.....</i>	<i>11</i>
<i>Schéma I-9 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir d'hétérocyclique hydrazide</i>	<i>11</i>
<i>Schéma I-10 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir des acides</i>	<i>12</i>
<i>Schéma I-11 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir de hydrazide avec acide sulfurique de silice.....</i>	<i>12</i>
<i>Schéma I-12 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir d'alun de potassium KAl(SO₄)₂·12H₂O.....</i>	<i>13</i>

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.

KB : Constante de Boltzmann.

E HOMO: Energy of the Highest Occupied Molecular Orbital.

E LUMO: Energy of the Lowest Occupied Molecular Orbital.

h: Constante de Planck.

Liste des abréviations

ΔG^\ddagger : 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

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 ».

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 adéquat. 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.

Les hétérocycles ou composés hétérocycliques sont les composés organiques comportant un cycle constitué d'atomes d'au moins deux éléments différents. Il s'agit généralement de carbone et d'un hétéroatome tel l'oxygène, l'azote, le phosphore ou le soufre.

Les oxadiazole sont une classe de composés chimiques aromatiques hétérocyclique de la famille des azoles ; avec la formule moléculaire $C_2H_2N_2$. Il y a quatre isomères d'oxadiazole : le 1,2,4-oxadiazole, le 1,2,5-oxadiazole, le 1,3,4-oxadiazole, et le 1,2,3-oxadiazole.

Le manuscrit de ce mémoire se compose de trois chapitres dans lesquels nous menons une étude théorique des deux composés (1,2,4-oxadiazole et 1,3,4-oxadiazole).

1/ Une introduction générale.

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

3/ Le deuxième chapitre regroupe les méthodes de calculs de la chimie quantique.

4/ 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

Introduction

Thermodynamiques des molécules (les deux isomères de l'oxadiazole), ainsi que les indices de leurs réactivités.

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

Chapitre I

Généralité sur

l'oxadiazole

Chapitre I. Généralité sur l'oxadiazole

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.

hétérocycles

En chimie organique, la classification des molécules est basée sur le nombre et la diversité des atomes qui les composent, mais aussi sur les différents types de liaisons qui constituent leur structure. Dans le cas où les atomes forment une chaîne, les composés correspondants sont dits acycliques. Au contraire, si l'enchaînement des atomes forme un cycle, on dira qu'il s'agit de composés cycliques. Si le cycle est entièrement composé d'atomes de carbone, il s'agit de carbocycle. D'une manière générale, si le cycle est entièrement constitué d'un seul type d'atome, carbone ou autre, on ajoute le préfixe iso, composés iso cycliques.

Un cycle qui est constitué d'au moins deux types d'atomes est un hétérocycle. Il existe deux groupes d'hétérocycles : ceux qui contiennent un ou des atomes de carbone liés à un ou plusieurs autres éléments comme l'oxygène, le soufre, l'azote... appelés hétéroéléments ou hétéroatomes et qui sont les composés hétérocycliques organiques, et ceux qui ne contiennent pas d'atome de carbone et qui sont les hétérocycles inorganiques ou minéraux, lesquels ne sont pas traités dans cet ouvrage (Fig. 1.1).

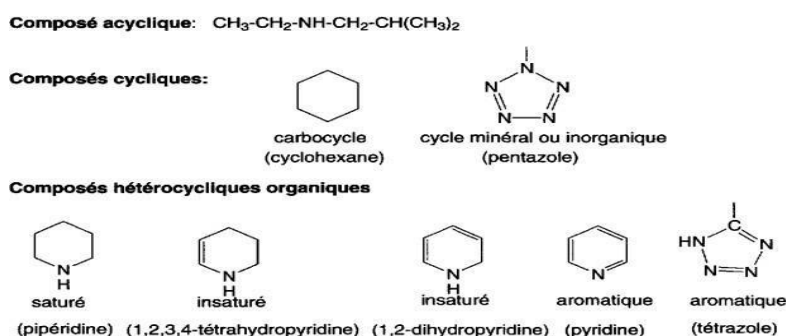


Figure I-3: Structures des composés hétérocycliques

La pipéridine est un hétérocycloal cane, dans la mesure ou un atome de carbone d'un cycloal cane, ici le cyclohexane, a été remplacé par un hétéroélément, l'azote. Cette définition est encore valable si plusieurs hétéros éléments remplacent plusieurs atomes de carbone dans un cycloal cane (voir nomenclature de remplacement, § 1.3). Les hétérocycles aromatiques définis selon la règle empirique de Huckel, polygéniques conjugués, ayant $4n+2$ électrons p délocalisés dans le cycle (n égal à 0 ou un nombre entier), comme la pyridine, le thiophène, le pyrrole, le furane, et dont le cycle est inscrit dans un plan (ou proche d'un plan), représentent le groupe des hétéroarènes. Cette définition peut être étendue à des composés polycycliques comme l'indole, la quinoléine, l'acridine... (Fig. 1.2)

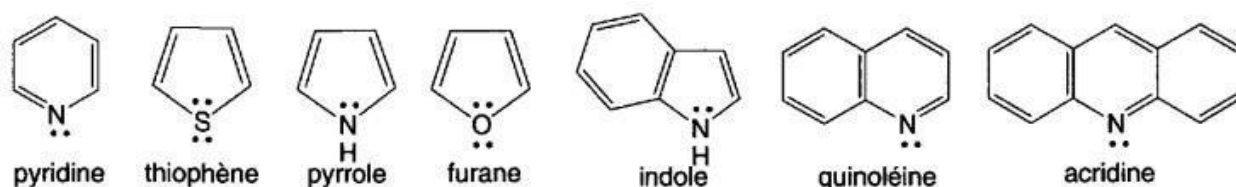


Fig. 1.2

Figure I-3: Structures des composés 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].

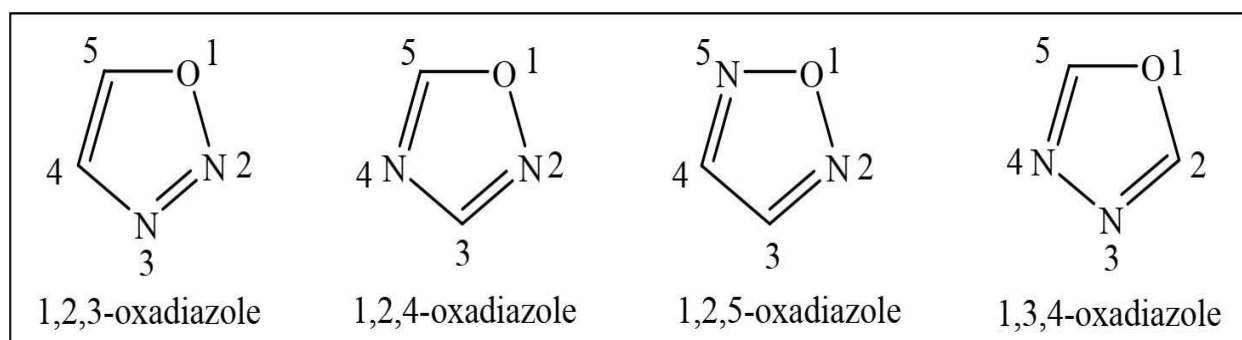


Figure I-3: Structures des quatre isomères de l'oxadiazole.

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].

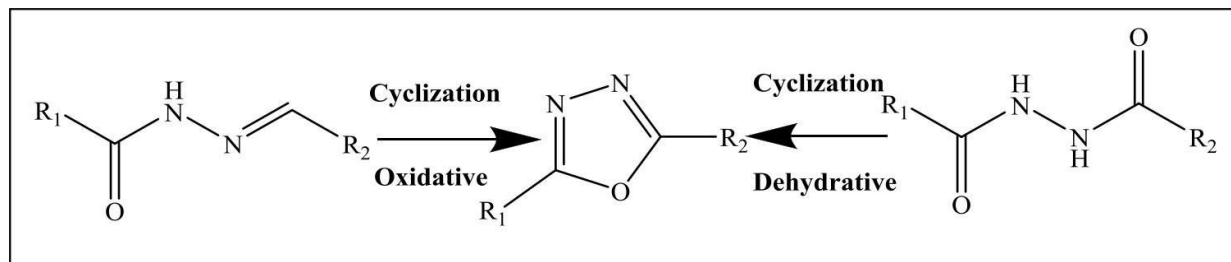
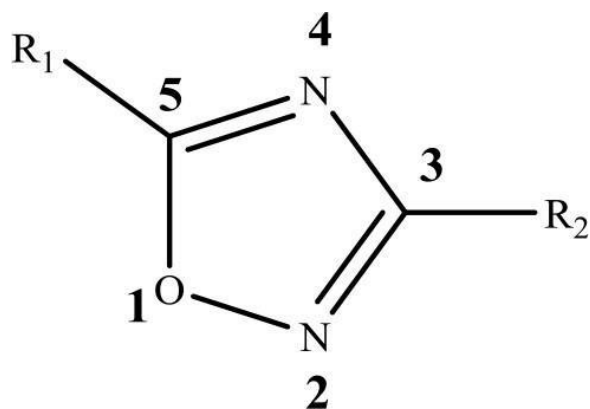


Figure I-4: Principaux méthodes de la préparation de 1,3,4-oxadiazole.

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].



Propriétés physiques de L'oxadiazole :

En 1955, les premiers 1,3,4-oxadiazoles monosubstitués ont été signalés par deux laboratoires indépendants [10-11]. La nature des 1,3,4-oxadiazoles est liquide. Ils ont un point d'ébullition de 150° C [12-14]. Il n'a pas de liens en rotation libre. Il possède 3 accepteurs de liaisons hydrogène. Les dérivés de 1,3,4-oxadiazoles tels que les -1,3,4-oxadiazoles-2,5- di substitués sont incolores. Le spectre IR du 1,3,4-oxadiazole est caractérisé par des liaisons présentes à 1640-1650 cm (C = N) et à 1020 cm (C = O) [15]. La position des deux protons dans la RMN-H est de 1,27. L'indice de réfraction n D de 1,3,4-oxadiazole est égal à 1,43. Selon le spectre de masse, le pic de base est le pic d'ion moléculaire. La solubilité de l'oxadiazole dans

l'eau varie en fonction du substituant présent : le 2,5-diméthyle-1,3,4-oxadiazole est miscible à l'eau dans toutes les proportions Alors que la solubilité du 2,5-diphényle-1,3,4-oxadiazole dans l'eau est inférieure à 11.

Réactions de l'oxadiazole :

L'oxadiazole présente un effet inductif en raison de la présence d'hétéroatome dans le noyau ; il est donc considéré comme une base faible. Il est constitué de 2 azotes analogues à la pyridine, grâce à quoi il présente un caractère de type diène conjugué. La substitution électrophile sur le carbone est très difficile dans ce cas en raison de la densité électronique inférieure qui est principalement due à la présence d'azote de type pyridine dans le cycle qui présente un effet de retrait des électrons. En raison de la présence de deux atomes d'azote de type pyridine, l'aromaticité sera supprimée. De nombreuses études sur la comparaison des paires 1,2,4- et 1,3,4-oxadiazole montrent que, dans tous les cas, l'isomère 1,3,4-oxadiazole présente une lipophile de magnitude inférieure à celle de son partenaire isomère.

D'autres différences impliquent la stabilité métabolique, l'inhibition des HERG et la solubilité dans l'eau. Toutes ces études ont privilégié les isomères 1, 3, 4-oxadiazole. La différence de profil entre les régi isomères 1, 2, 4 et 1, 3, 4 peut être rationalisée par leurs distributions de charge intrinsèquement différentes. Le 1, 3, 4-oxadiazole subit un certain nombre de réactions comprenant une substitution électrophile, une substitution nucléophile, thermique et photochimique.

Réaction électrophile :

Faible densité électronique de l'atome de carbone dans le 1,3,4-oxadiazole, du fait de l'attraction d'électrons par un atome d'azote de type pyridine et également du fait que le proton δ^+ est possible sur un atome d'azote, les réactions de substitution électrophile sont très difficiles dans les oxadiazoles. L'association avec des groupes libérant des électrons dans l'anneau peut conduire à une attaque électrophile au niveau de l'azote. Aucun exemple de nitration et de sulfonation n'a encore été trouvé malgré les recherches en cours.

Les méthodes générales de synthèse des oxadiazoles

Les oxadiazoles ont été préparés selon différents procédés. Actuellement de nouvelles techniques méthodologiques 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].

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]

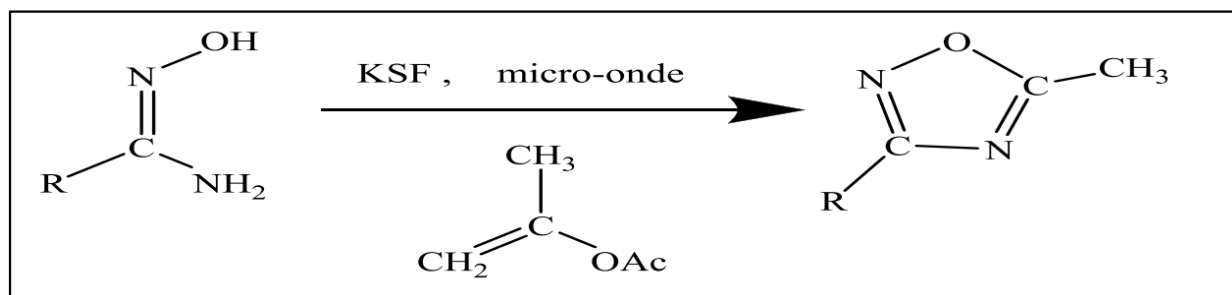


Schéma I-1 : Synthèse du 1, 2, 4-oxadiazole par irradiation micro-ondes.

- Deuxièmement, une irradiation une amidoximes O-acylé adsorbé sur alumine dans un four commercial. 1, 2,4 des oxadiazoles ont été obtenus avec un rendement de 58 à 95% [7].

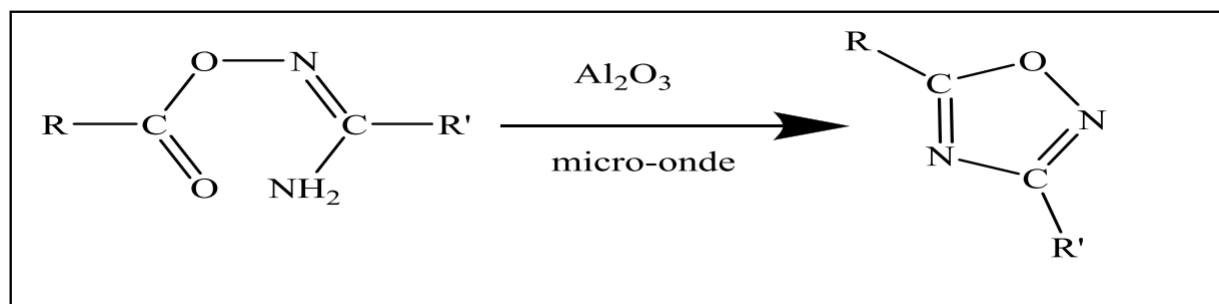


Schéma I-2 : Synthèse du 1, 2, 4-oxadiazole par irradiations micro-ondes.

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 di substitués 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].

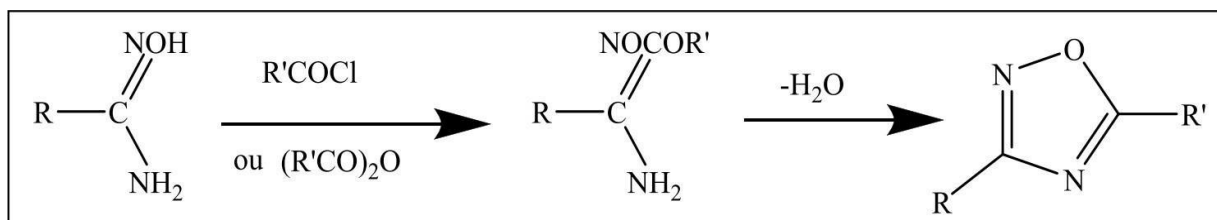


Schéma I-3 : Synthèse du 1,2,4-oxadiazole par traitement des anhydrides d'acide carboxylique avec des amidoximes.

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 en rendement de 85% par traitement du chlorure de benzhydroxamyle avec de la guanidine CH_5N_3 [10].

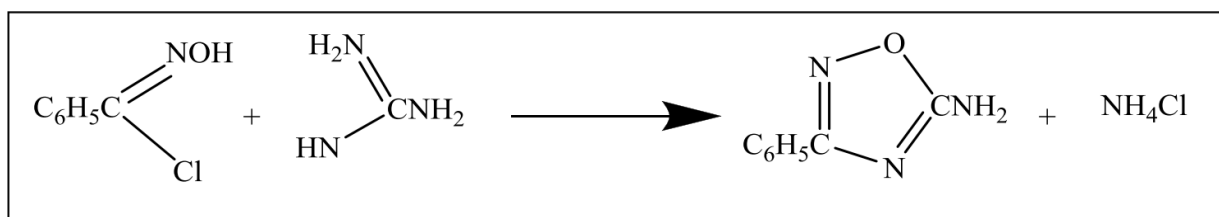


Schéma I-4 : Synthèse de 1,2,4-oxadiazole par traitement du chlorure de benzhydroxamyle avec CH_5N_3 .

Principaux méthodes de synthèse des 1,3,4-oxadiazoles

Il existe des 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]:

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].

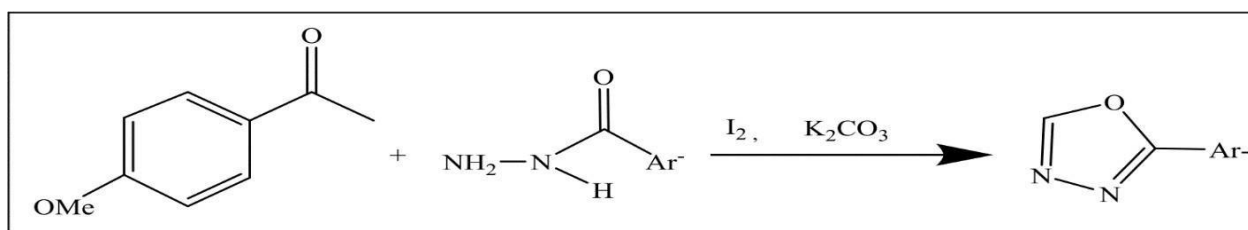


Schéma I-5 : Synthèse du 1,3,4-oxadiazole par traitement de l'acide hydrazide avec des méthyle-cétones.

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 tri-chloro-méthyle en di-chloro-méthyle [13].

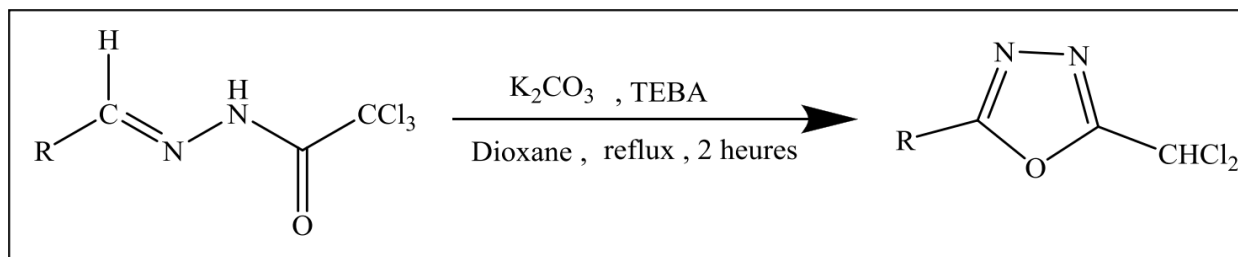


Schéma I-6 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir d'un aldéhyde.

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 isonicotinique avec le di-chlorhydrate d'hydrazine en présence de P2O5, POCl3 et H3PO4 [14].

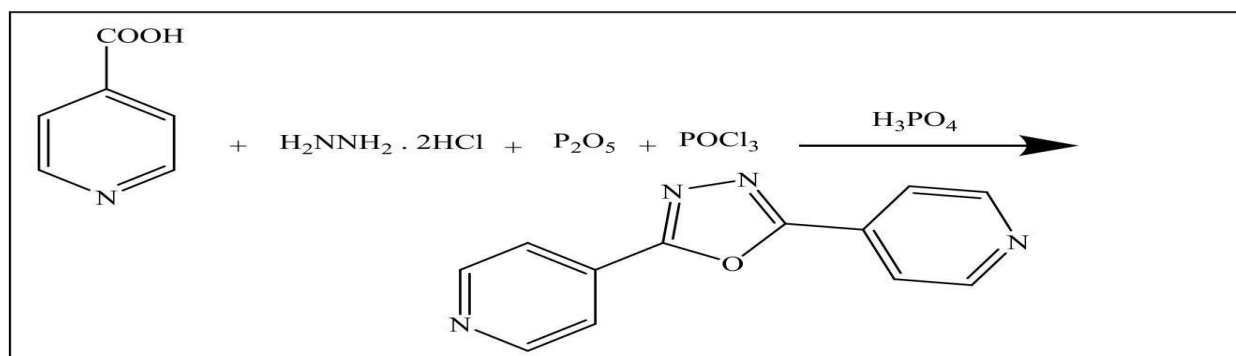


Schéma I-7 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir de l'acide hydrazide avec POCl3

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-thi_adiazoles substitués efficacement et mode évolutif [15].

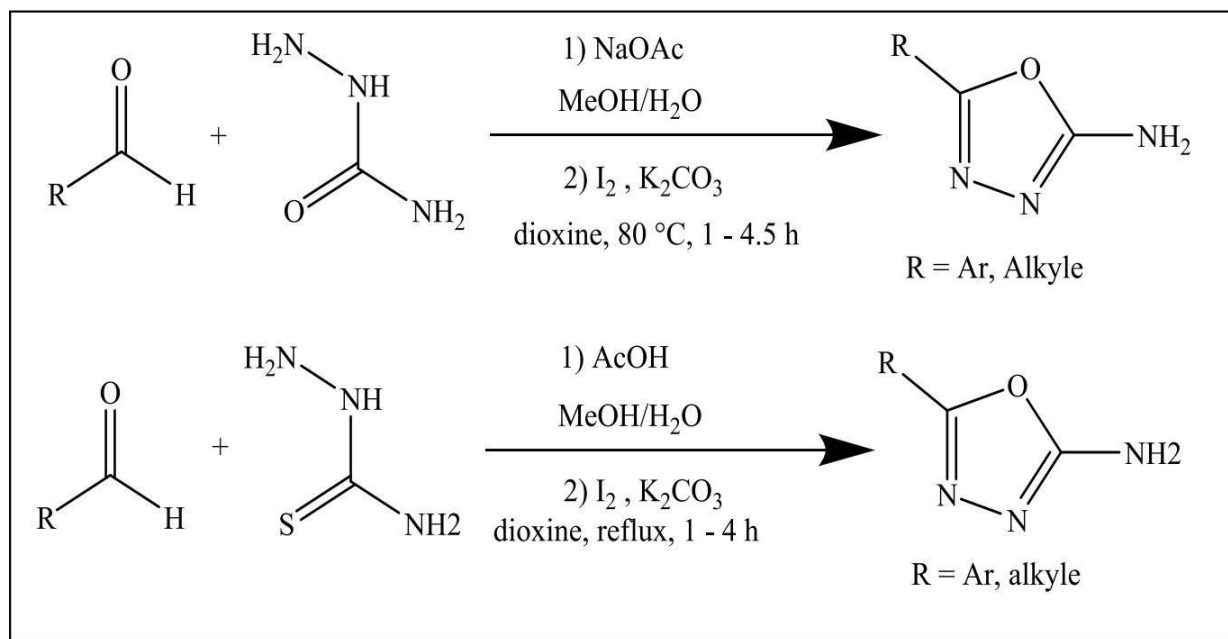


Schéma I-8 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir de semicarbazide avec des aldéhydes.

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].

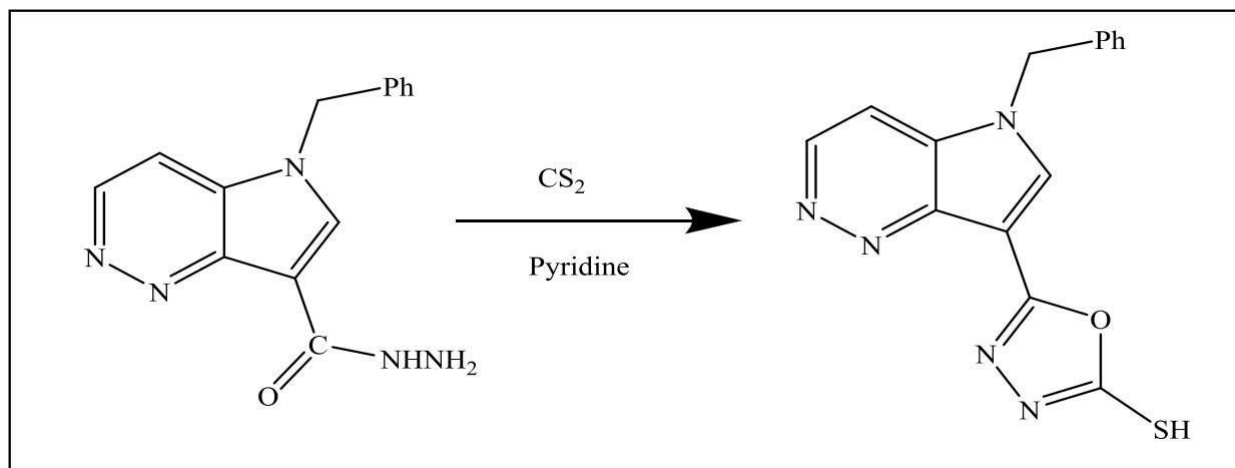


Schéma I-9 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir d'hétérocyclique hydrazide.

A partir des acides

En général le procédé de préparation du 2,5-di substitué-1,3,4-oxadiazole implique Synthétiser d'abord le di hydrazide, puis cyclisation avec de l'acide ou agent déshydratant, le procédé consiste à faire réagir le monorail 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].

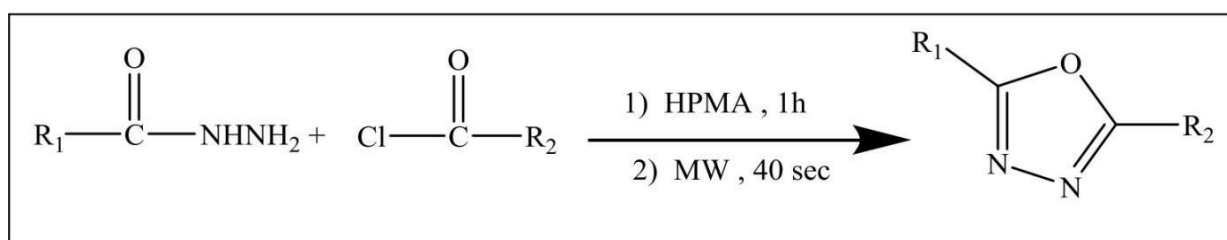


Schéma I-10 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir des acides.

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 tétra hydrofurane acide sulfurique de silice, immédiatement converti en 1,3,4-oxadiazole 2,5-di substitué a été observée. Il est à noter que la réponse a été complétée dans 10 minutes [18].

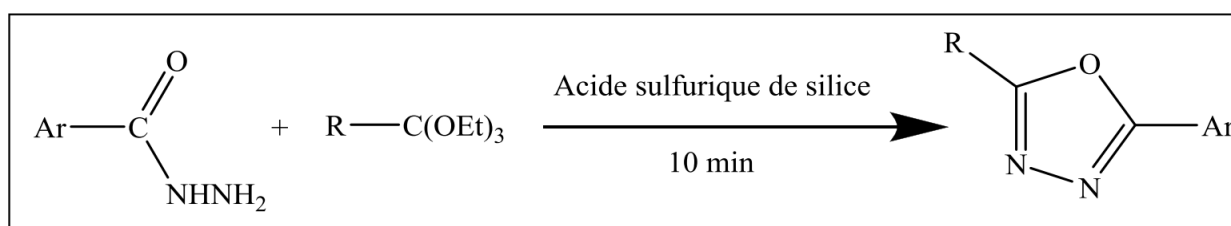


Schéma I-11 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir de hydrazide avec acide sulfurique de silice.

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 di substitué par condensation d'acylhydrazides avec des ortho-esters sous condition sans solvant à 100 °C [19].

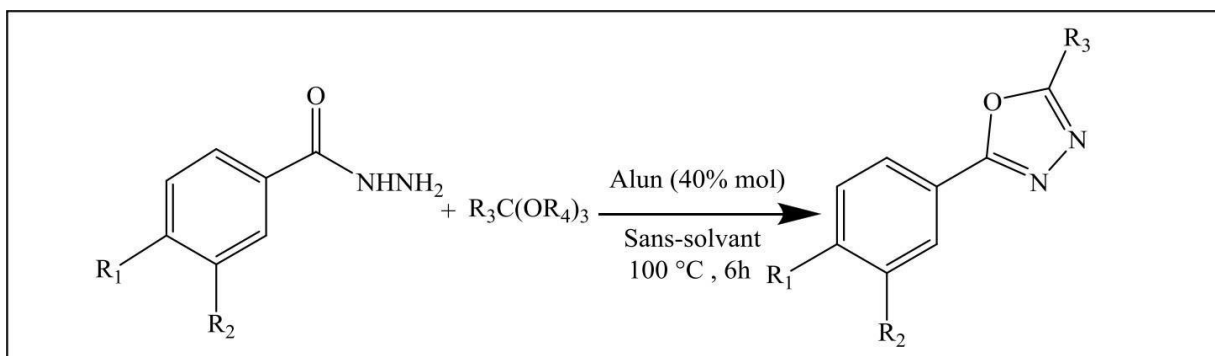


Schéma I-12 : Synthèse de 1,3,4-oxadiazole à partir d'alun de potassium $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Chimie de 1,3,4-oxadiazole :

Le 1,3,4-Oxadiazole est un très bon bio-isostère de fonctions amides et esters, Favorise grandement l'activité pharmacologique en participant aux interactions forme des liaisons hydrogène avec divers récepteurs[8]. L'oxadiazole est une base très faible car l'effet induction d'hétéroatomes supplémentaires. Remplacement de deux groupes $-CH=$ dans le furane deux atomes d'azote de type pyridine ($-N=$) réduisent l'aromaticité du cycle oxadiazole. Le cycle oxadiazole présente les caractéristiques d'un diène conjugué. Revue de littérature ont montré que les oxadiazoles subissent de nombreuses réactions telles que la substitution électrophile, substitution nucléophile, thermique et photochimique [20].

Propriétés physiques de L'oxadiazole :

Le spectre infrarouge du 1,3,4-oxadiazole est caractérisé par la liaison présente à 1640-1650 cm^{-1} ($C=N$) et 1020 cm^{-1} ($C=O$). la position des deux protons en RMN-H est de 1,27. l'indice de réfraction n_D du 1,3,4-oxadiazole est égal à 1,43. selon le spectre de masse, le pic de base est pic d'ions moléculaires.

La solubilité des oxadiazoles dans l'eau dépend des substituant présents : le 2,5-di méthyl-1,3,4-oxadiazole est miscible à l'eau en toute proportion la solubilité du 2,5diphényl-1,3,4oxadiazole dans l'eau est inférieure à 11 .du fait de la présence d'hétéroatomes dans le noyau, les oxadiazole présentent un effet inducteur ; il est par conséquent, il est considéré comme une base faible. Il est constitué de 2azotes similaires à la pyridine, grâce à la présente des propriétés de type diène conjugué. La substitution électrophile sur le carbone est il est très difficile dans ce cas en raison de la densité électronique plus faible, principalement due à la présence d'azote pyridine dans le cycle présente un effet électrons.

Référence bibliographique

- [1]: HAIBAOUI Sultana, DADDA Naima, « Synthèses et caractérisations des hétérocycles 1,3,4-oxadiazole et 1,2,4-triazole à 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 antibactérienne 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).

Chapitre II

Méthodes de mécaniques quantiques

Les méthodes ab initio

Les calculs ab initio sont basés sur les lois de la mécanique quantique. Le moyen le plus simple de repartir de zéro est le schéma Hartree-Fock dans ce diagramme, ignorons la force répulsive des électrons et calculons simplement son effet moyen. Dans ce genre de mélange, 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 la limite, que l'on appelle Hartree-Limite de Fock. La méthode de correction de la Hartree est appelée la méthode post-Hartree-Fock, qui peut corriger la négligence de la répulsion électron-électron par corrélation électronique. L'une d'elles est la théorie des perturbations des calculs de Moore-Proton que nous utilisons **MPn** dans nos calculs [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 :

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

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 contributions énergétiques totales : (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,

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_N + \mathbf{V}_{eN} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{NN} \dots \dots \dots (\text{II.2})$$

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

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

On ne peut résoudre l'équation Schrödinger que très simplement, comme des particules dans une boîte de potentiel, des harmoniques sur un atome d'hydrogène isolé. Pour d'autres systèmes, il est nécessaire d'introduire des solutions appropriées qui peuvent approcher des approximations.

L'approximation Born- Oppenheimer

C'est la première et la plus fondamentale des approximations utilisées dans tous les modèles de méthodes de mécanique quantique. Il ignore le couplage entre le mouvement des deux noyaux et le mouvement de l'électron. Par conséquent, l'énergie Cinétique des noyaux est négligeable par rapport aux électrons (en fait, les noyaux sont 1836 fois plus lourds que les électrons), donc pour une géométrie donnée, le potentiel répulsif entre noyaux est considéré comme une constante (les noyaux sont fixes).

Une telle approximation revient à supposer que la fonction d'onde totale de la molécule est exprimée comme le 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 :

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

$\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$: 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 :

$$H_{el} = -\sum_i \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \dots \dots \dots \quad (\text{II.7})$$

Z_a : représente la charge nucléaire du noyau et r_{ia} la distance entre l'électron i et le noyau a

∇_i^2 : Représente l'opérateur laplacien, décrit par l'équation (II.8) dans l'espace cartésien [3]

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \dots \dots \dots \quad (\text{II.8})$$

La méthode Hartree-Fock (HF)

C'est une méthode pour résoudre approximativement l'équation de Schrödinger pour un système quantique à N électrons. Dans ces méthodes, nous prenons la fonction d'onde multi-électrons (Ψ) comme point de départ (φ) comme produit des fonctions d'onde à un électron pour se conformer au principe de variation, 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 :

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

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

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

En combinant la fonction d'onde incluant le déterminant et le principe variationnel, on obtient la fonction d'onde optimale correspondant à la fonction d'onde optimale d'énergie la plus basse qui satisfait l'équation de Hartree-Fock, à savoir [1].

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

ε = l'énergie minimale de la spin-orbitale

\mathbf{F} = l'Opérateur de Fock décrit comme :

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

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

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

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

L'opérateur coulombien $J_j(i)$ représente le potentiel associé à la distribution moyenne des charges électroniques. L'opérateur d'échange $K_j(i)$ n'a pas d'interprétation physique au sens classique du terme, mais il existe car les particules élémentaires l'opérateur d'échange sera la correction des erreurs d'auto-interaction présentes 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 :

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

.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 fini d'orbitales atomiques ϕ_μ cela constituera la base du développement d'orbitales moléculaires pour Ψ_i (en ne considérant que la partie spatiale du spin-orbite).

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

Où $C_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires et ϕ_μ est l'ensemble des orbitales atomiques sur lesquelles l'orbitale moléculaire $\Psi_i(\mathbf{r})$ est développée. Hall et l'indépendant Roothaan ont démontré qu'en introduisant une série d'équations spatiales dont les fonctions sont connues, les équations HF peuvent être transformées en équations algébriques et résolues par des méthodes matricielles standard, ce qui est très pratique pour le traitement de l'information. L'équation de sous la forme matricielle suivante :

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

Où C est la matrice des coefficients du développement et ϵ est la matrice diagonale contenant les énergies mono-électroniques de chaque orbitale. F est la matrice de Fock avec les éléments de matrice suivants :

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

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

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

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Théorème de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur l'hypothèse faite par Thomas et Fermi à la fin des années 1920[5] selon laquelle toutes les propriétés électroniques d'un 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 démontré une correspondance biunivoque entre l'énergie d'un système E et sa densité électronique $\rho(r)$. Par conséquent, l'énergie peut être calculée en fonction de la densité :

$$E = F [\rho (r)] \dots \dots \dots (II.21)$$

dans le deuxième théorème, Hohenberg et kohn ont établi le principe de variation d'énergie et ont prouvé que la densité électronique du système d'état fondamental ρ_0

est la densité qui minimise l'énergie calculée par la même fonction, c'est-à-dire $\left(\frac{\delta F}{\delta \rho}\right)\rho = \rho_0 = 0$. Alors le théorème se généralise à l'état d'énergie le plus bas pour

une symétrie $S\rho$ donnée, à condition qu'elle ne soit pas dégénérée. Pour un système constitué de N noyaux et de n électrons, l'énergie peut donc s'écrire :

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

Où T [ρ] est l'énergie cinétique du système ; $v N_e (r)$ est l'énergie d'interaction d'un électron avec les N noyaux et J [ρ] est l'intégrale bioélectronique décrivant Ade la densité $\rho (r)$. EXC [ρ] est une intégrale non classique, appelée « énergie d'échange et de corrélation » [5].

Méthode de Kohn-Sham

La méthode de kohn et sham peut être réduite à un système d'équation à un 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 alla même densité électronique $\rho(r)$ que le système à coque fermée, la fonction d'onde du système peut être construite comme le déterminant de Slater de n orbitales à un électron φ_i . ensuite la densité électronique du système :

$$\rho(r) = \sum_i^2 / \varphi_i * (r) \varphi_i (r) \dots \dots \dots (II23)$$

L'énergie cinétique du système fictif est :

$$T_s(\rho) = \sum_i < \varphi \frac{\nabla^2}{2} \varphi_i > \dots \dots \dots (II. 24)$$

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 $E_{XC} [\rho]$.

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

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 :

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

Comme l'opérateur de kohn-sham $\int \cdot^{KS}$ est exprimé en termes de densité électronique ρ elle-même calculée en termes d'orbitales ϕ_i , ces équations doivent être résolues de manière itérative comme les équations de Hartree-Fock. Nous procédons donc de la même manière en introduisant chemin des atomes de la base de la piste. Cette résolution fournit un électron appelées « orbitales de kohn-kohn » à partir desquelles nous calculons la densité électronique $\rho (\mathbf{r})$ du système, puis utilisons l'équation (II.27) pour calculer l'énergie réelle du système.

Dans le cas des systèmes à coque ouverte, le formalisme UDFT peut appliquer la méthode de kohn-Sham en définissant les densités de spin $\rho^a (\mathbf{r})$ et $\rho^b (\mathbf{r})$. Il faut se rappeler que les orbitales de kohn-Sham à un électron ne sont qu'un moyen mathématique pour décrire les systèmes virtuels. Cependant, ils ont 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]

Différents types de fonctionnelles

Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou LDA (Local Density Approximation) est la plus simple et présente un continuum des méthodes de Kohn et Sham. L'idée derrière l'approximation de la densité locale est de traiter le potentiel d'échange-corrélation comme une grandeur locale définie en un point r , faiblement dépendante de la variation de la densité autour du même point r .

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

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

C'est une approximation de la forme exacte presque connue de la fonctionnelle $E_{XC}[\rho]$ basée sur le modèle de gaz d'électrons homogène, où $\xi_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ est la densité de $\rho(\mathbf{r})$ l'énergie d'échange relative par particule du gaz d'électrons homogène de $\xi_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ peut être considéré comme la somme des échanges et des contributions connexes :

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

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 :

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

La partie corrélation $\xi_C(\rho(\mathbf{r}))$ 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]

Approximation de la densité locale Spin (LSDA)

Kohn et Sham ont utilisé LSDA pour introduire un degré de liberté supplémentaire dans le système magnétique de spin électronique, mais LDA devait être étendu à

LSDA pour tenir compte des énergies échangées et corrélées. Il est nécessaire de distinguer la même énergie des deux électrons, ou les énergies échangées et associées agissent sur deux densités de spin : haute et basse, c'est-à-dire que la densité électronique attribuée est associée à l'état de spin respectivement. L'équation (II.28) Prend la forme suivante [3] :

$$\text{Avec : } \rho = \rho\uparrow + \rho\downarrow$$

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.

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

En général, les valeurs approximatives de LDA et LSDA décrites dans les caractéristique structurelles peuvent être déterminées avec la structure cristalline binc qu'elle surestime la cohésion, elle considère également les paramètres de réseau pour la plupart solides et divers bonnes valeurs des constantes élastique comme le module de compression isotrope mais le modèle est encore insuffisant dans les systèmes non homogènes

Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

La plus grande source d'erreur dans LDA provient de l'énergie d'échange, qui est généralement sous-estimée et l'énergie de corrélation est souvent surestimée, et sa contribution à l'énergie totale est faible même en termes absolus. Ces deux erreurs tendent à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin d'une approximation de la fonction de corrélation d'échange. Cette technique est appelée «approximation étendue de gradient »(GEA).malheureusement, cela donne de moins bons résultats que LDA. En effet, les pores liés à l'échange ne satisfont plus les conditions qui assurent à LDA une signification physique spécifique. Pour corriger ces problèmes, la fonction ci-dessus a été modifiée pour imposer le respect des principales conditions aux limites. Ensuite, nous obtenons l'approximation généralisée du gradient(GGA). La solution consiste à réécrire l'expression échangée - corrélation sous une forme similaire à LDA :

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

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]

Les Fonctionnelles hybrides

La fonction de mélange vise à corriger les auto-interactions (fausse représentation des électrons eux-mêmes) et les approximations DFT « classiques » localement non corrélées (LDA et GGA), qui ne sont pas non plus prises en compte. Les deux derniers conduisent à une relocalisation excessive des électrons, entraînant de mauvaises performances dans certains matériaux tels que les oxydes de transition.

La raison de cet échec est que l'auto-cohérence de la description du trou local est perdue [15] en séparant artificiellement le terme de corrélation en combinant des trous d'échange non locaux (Hartree-Fock) avec des trous de corrélation locaux (LDA). Par conséquent, Becke a choisi de n'inclure qu'une partie du contenu afin que les informations d'échange exactes puissent être utilisées différemment. Pour cela dans l'échange d'énergie, B3 [16] propose une expression qui va spécifier trois paramètres :

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

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 Parre (LYP), pas Perdew et Wang [17], qui est B3LYP, Le plus populaire.

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

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

Bases d'orbitales atomiques

Les méthodes ab initio tirent des informations de la résolution de l'équation de Schrödinger sans paramètres de lissage ni données expérimentales. Cependant, il

existe des approximations inhérentes à ces méthodes à d'ensemble de caractéristique de base. Les orbitales moléculaires Hartree-Fock sont définies par les équations (II.14 et II.15) comme une combinaison linéaire de fonctions électroniques prédéfinies individuelles. Le choix de ces fonctions est un compromis entre la qualité des résultats et la vitesse de calcul. Il existe quatre types de fonctions de base (également appelées orbitales atomiques) couramment utilisées dans les calculs de structure électronique [18].

* Les orbitales de type Slater (en anglais Slater-Type Orbitales, STO).

* Les orbitales de type Gaussienne (en anglais Gaussian Type Orbitales, 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 :

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

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

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

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

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 :

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

Avec \mathbf{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

Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO

Dans les années 1950, la théorie des orbitales moléculaires frontières FMO a été développée par Fukui pour expliquer la régi sélectivité observée lors des réactions suivantes impliquant des composé aromatiques. Il s'élargit ensuite considérablement, d'abord à tous les systèmes, puis aux π -systèmes. La théorie FMO joue un rôle majeur dans la rationalisation des réactions chimiques. Cependant, cela échoue dans certains cas. La principale raison est la règle, qui n'est établie correctement que selon l'équation proposée par Klopman et Salem en 1968 et critiquée par Dewar en 1989 [21].

Principe de la FMO

Les orbitales frontières sont deux types particuliers d'orbitales moléculaires (MO) : les orbitales HOMO (Highest Occupied Molecular Orbitales), en français HO (Haute Occupée), qui sont les orbitales moléculaires les plus énergétiques occupées par au moins un électron, et les orbitales LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), en français BV (Basse vacante), est l'orbite d'énergie la plus basse non occupée par des électrons. La figure suivante montre le diagramme d'énergie des deux types d'orbitales moléculaires :

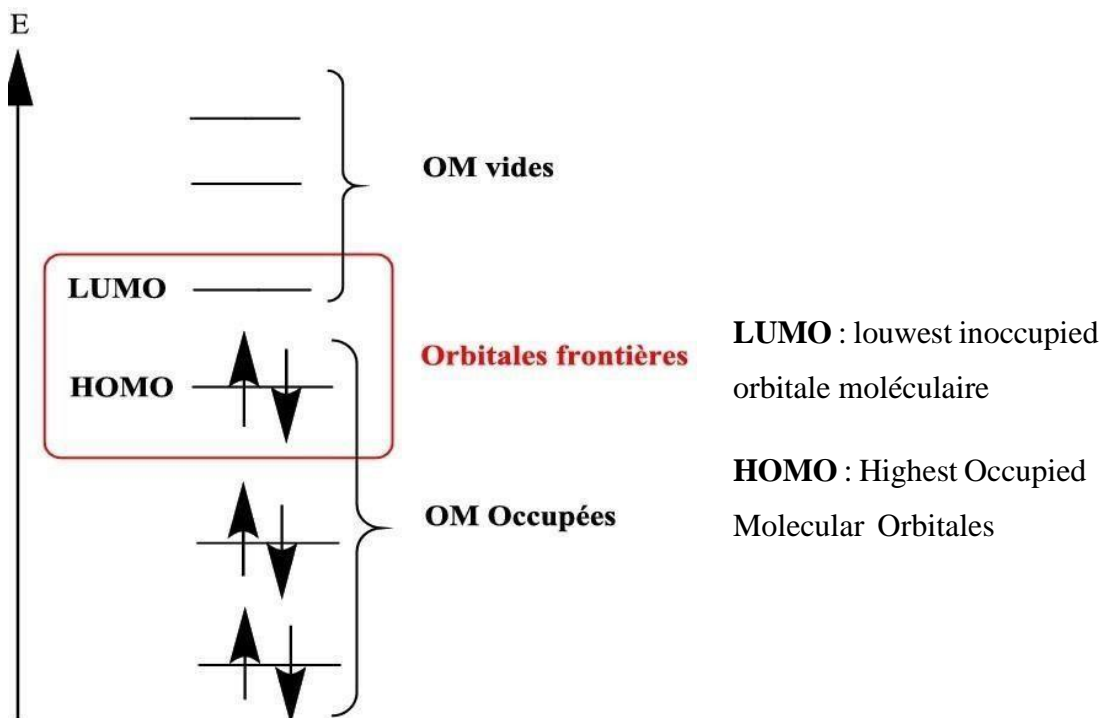


Figure II-5: Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières.

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).

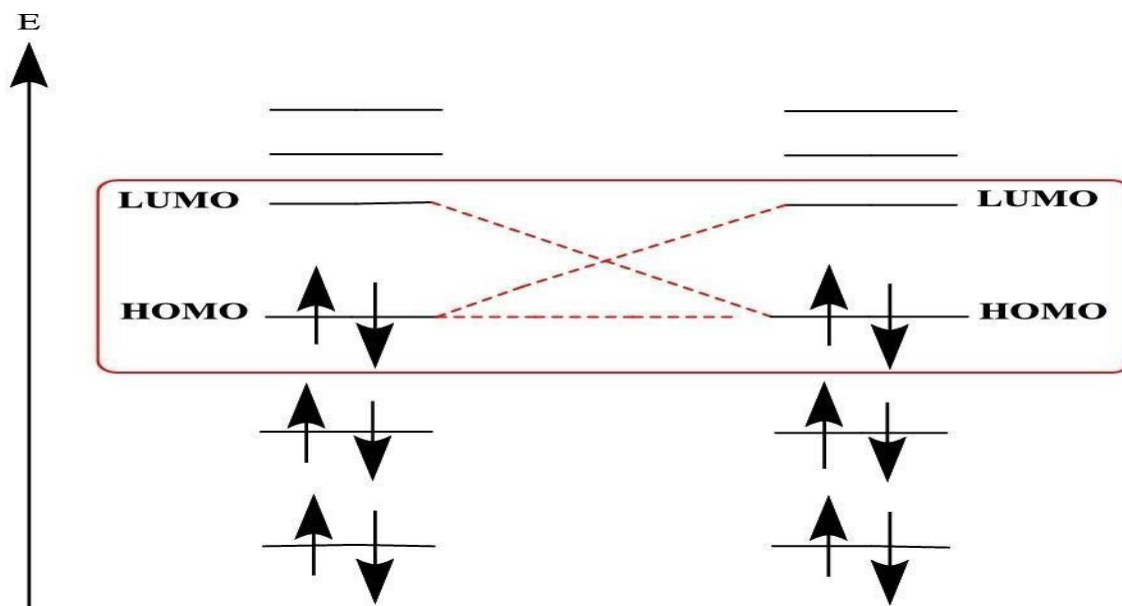


Figure II-6: Les différentes interactions entre les OMs.

Les orbitales moléculaires (HOMO-LUMO) et ses propriétés, telles que EHOMO, ELUMO 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 EHOMO et ELUMO 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]

Théorie de l'état de transition TST

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,

- ΔG^\ddagger l'enthalpie libre d'activation,
- R la constante des gaz parfaits.

Principe HSAB (Hard and Soft Acides and Bases) global

La théorie HSAB ou concept acide-base proposé par Pearson en 1963 [26], elle est largement utilisé 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,
$$A + :B \rightarrow A:B \dots \dots \dots \text{(II.39)}$$

Puisque molécules ou ions complexes, 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, A: B, peut être une molécule organique, une molécule inorganique Ou un ion complexe. La stabilité de 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 acides 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 ».

Les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT

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] :

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

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] :

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

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] :

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

Le potentiel chimique électronique (μ) et la dureté (η)

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

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

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

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

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

La mollesse (S)

La mollesse globale S de la molécule est exprimée par l'inverse de la dureté, elle calculée par la formule [30] :

$$S = 1/I - A \dots \dots \dots (II.48)$$

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 :

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

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, Par et coll., pensez que ω peut être un bon signe d'électrophile [31].

Indices locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle

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]:

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

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

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

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

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

$q_k(N)$: 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.

Mollesses locales

La mollesse locale S_k est définie par [34]

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

Les mollesses locales condensées $S_{k \rightarrow}$ peuvent être facilement calculées à partir des fonctions de Fukui condensées $f_{k \rightarrow}$ et de la mollesse globale S [35]:

$$S_{\bar{k}} = S [k_q(N) - k_q(N-1)] = s f_{\bar{k}} \dots \dots \dots (II.55)$$

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

Electrophilicité locale

L'électrophilicité locale ω_{k^+} est définie par [35]:

$$\omega_{k^+} = \omega f^+ \dots \dots \dots (II.57)$$

Avec,

ω : indice d'électrophilicité globale.

f^+ : indice de Fukui électrophilique.

Références bibliographique

- [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 Atomes and Molécules », Phys. Rev., vol. 28, N° 6, 1926, p. 1049-1070.
- [3] : Born M., Oppenheimer R., Annales 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. HOHENBERGt, 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 Compose 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 Méthode », Phys. Rev. Vol. 81, N° o 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 Méthode », 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 quantochimique 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 Calculations 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) 345-351.268 (19
- [18] : OULD KADA MOHAMED, « Etude Structurale et Vibrationnelle d'un Deux Nouveaux Composés (C₁₄H₁₂CLNO 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 méta dynamique ». 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, « Somme applications of the transition state Méthode 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. 279311.

[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 TLEMCEN, 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 -chlorés en série aliphatique », Université Chouaib Doukkali, El Jadida, Maroc, Vol. 7 No. 2 AUGE. 2014, pp. 602-616.

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

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

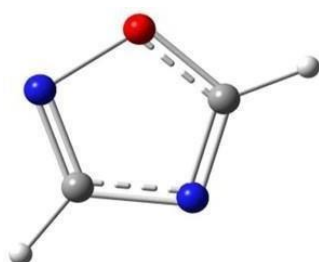
Méthodes de calculs utilisées :

Nous avons utilisé la méthode DFT (Density Functional Theory). Avantage de cette méthode par rapport à la méthode HF (Hartree-Fock) est qu'elle tient compte des corrélations électroniques. D'autre part, le temps de calcul de cette méthode est moins cher par rapport aux autres méthodes. La géométrie des molécules a été optimisée à l'aide du programme GAUSSIAN 09 au niveau de calcul DFT B3LYP/6631G (dp). La construction de différentes géométries a été visualisée à l'aide du programme GAUSS VIEW 5.0 [1]. Le calcul implique les caractéristiques suivantes

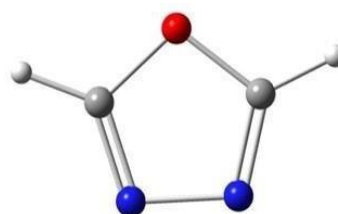
- Les longueurs des liaisons.
- Les angles de valence formée par trois atomes liés.
- Les angles dièdres formés par quatre atomes successifs.
- Les indices de la réactivité globale et locale.
- Les indices de Fukui.

Optimisation des géométries

Dans cette étude, nous avons commencé par optimiser la géométrie moléculaire pour calculer différents paramètres géométriques (longueurs de liaison, angles de liaison et angles dièdres). La charge et la multiplicité étaient de 0 et 1, respectivement, en utilisant la méthode DFT/6-31G(dp). Différentes configurations de deux molécules ont été construites à l'aide du logiciel GAUSSVIEW. La géométrie optimisée est illustrée à la Fig. III.11.



(1) 1,2,4-Oxadiazole



(2) 1,3,4-Oxadiazole

Figure III -7: Les structures optimisées des deux 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 2 isomères de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).

Isomères	1	2
Energies (u. a)	-262.0585	-262.0741

□ Les résultats obtenus révèlent que les valeurs de ces molécules est classé par ordre décroissant où $1 > 2$

Avec $-262.0585 \text{ u. a} > -262.0741 \text{ u. a}$ à travers ces données on remarque que le deuxième isomère possède la plus basse énergie contrairement à la première isomère

- Le 1,3,4-Oxadiazole est le plus stable, l'écart énergétique étant de l'ordre de 1.275 eV par rapport au premier isomère et de 0.722 eV

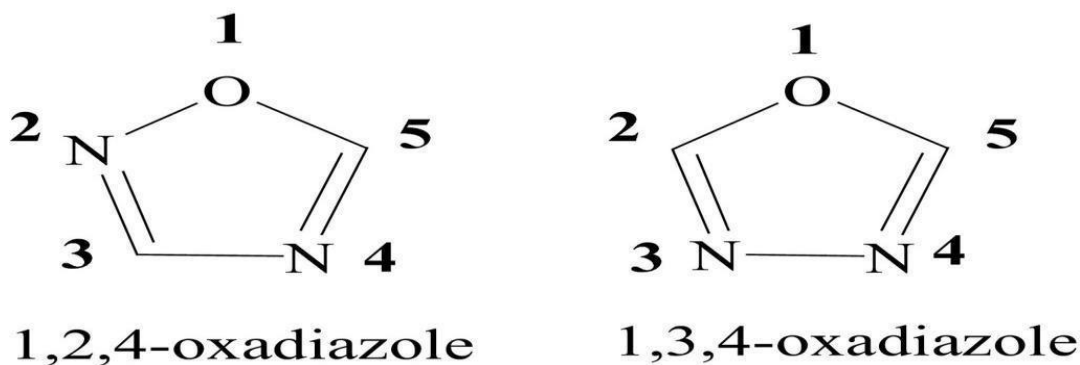


Figure III -8: Structures des deux isomères de l'oxadiazole.

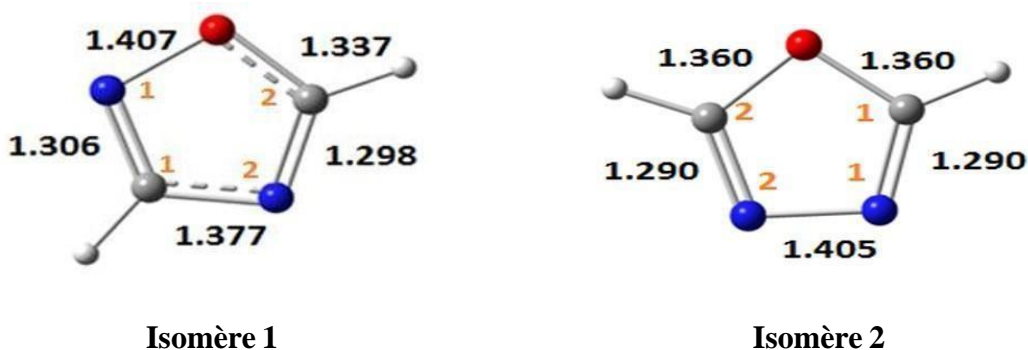


Figure III -9: Longueurs de liaison en Å relatifs aux deux isomères de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).

Les résultats données par la DFT révèlent que :

- La liaison O-N_1 est importante dans l'isomère 1 et la longueur de la double liaison C=N qui est plus importante (1.306 \AA).

-Pour la longueur de la liaison $\text{N}_2\text{-C}_2$, elle est de 1.378 \AA dans le isomère 1 alors que la longueur de la liaison $\text{C}_1\text{-C}_2$ elle est de 1.422 \AA , cette différence est due à la

valeur de l'électronégativité de l'azote comparé à celle du carbone qui est plus importante



Figure III -10: Angles de valence relatifs des différents isomères de l'oxadiazole obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).

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

Analyse des charges atomiques

On a déterminé la charge partielle de type NBO (Natural Bond Orbital) de deux 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 -11: Les Charges NBO de deux isomère de l'oxadiazole obtenu 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. Ces résultats indiquent que l'oxygène est le site le plus réactif par rapport aux attaques nucléophiles.

Concernant l'atome d'azote N₁. Il possède la plus forte charge électronique dans l'isomère 2 cela est due à la présence de l'atome de carbone et l'atome d'azote comme atomes adjacents comparés aux autre isomère ou l'atome N₁ est entourés 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.

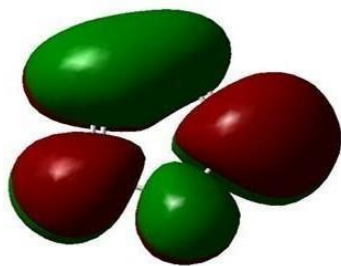
Le carbone C1 se comporte comme un site nucléophile dans l'isomère 1, avec une charge de (-0.139) due à l'origine de charge importante des deux atomes d'azote adjacents. De même pour l'atome d'azote N₂, il a la charge maximale (-0.520) car les deux atomes de carbone adjacents sont moins électrophiles 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 1 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.

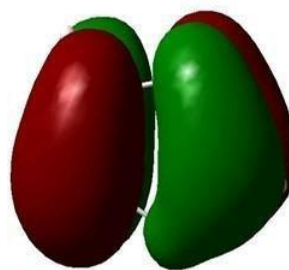
Analyse des orbitales moléculaires

Il est logique que HOMO et LUMO soient les orbitales les plus susceptibles de participer aux réactions chimiques. HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) est l'orbite la plus énergétique encore occupée, donc énergétiquement parlant, il est plus facile de retirer des électrons de cette orbite. LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) est la plus basse orbitale vide, il est donc plus facile d'ajouter plus d'électrons à cette orbitale en termes d'énergie. L'orbitale moléculaire «HOMO-LUMO »et ses propriétés, telles qu' E_{HOMO} , E_{LUMO} et l'écart (ΔE), sont déterminés paramètres importants pour la réactivité et la stabilité structurelle valeurs énergétiques et différences d'énergie des orbitales HOMO, LUMO

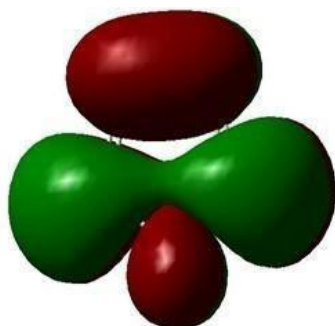
[Gap = $|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$] des quatre isomères de l'oxadiazole ont été calculés avec la B3LYP/ 631G (d, p)



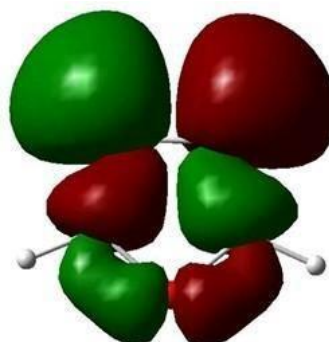
HOMO 1,2,4-Oxadiazole



LUMO 1,2,4-Oxadiazole



HOMO 1,3,4-Oxadiazole



LUMO 1,3,4-Oxadiazole

Figure III -12: Représentations des orbitales HOMO et LUMO des différents isomères de l'oxadiazole.

Des études électroniques et énergétiques de ces orbitales permettent de localiser des sites électrophiles et nucléophiles. Les zones vertes et rouges de la figure représentent des HOMO avec des étapes complètement opposées. La phase positive de la molécule est représentée en rouge et la phase négative en vert.

- Les HOMO des deux composés se trouvent principalement sur les cycles différents isomères d'oxadiazole délocalisée sur l'atome d'oxygène O et les deux atomes d'azote N₁. Azote. Cela indique que les sites électrophiles de la molécule
- LUMO sont principalement situés sur les mêmes atomes que les orbitales HOMO, tels que l'atome d'oxygène O. et les atomes d'azote N₁ et N₂.

Autrement dit, ce sont des sites d'interaction et de réaction avec des molécules électrophiles.

a. Diagramme énergétique :

Les valeurs d'énergies HOMO et LUMO ainsi que le gap énergétique E pour chaque isomère (exprimés en eV) sont portées sur le tableau III-2.

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

Energie (eV)	Isomère 1	Isomère 2
E_{LUMO}	-1.00	-0.566
E_{HOMO}	-8.379	-7.906
Gap énergétique (ΔE)	7.377	7.340

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

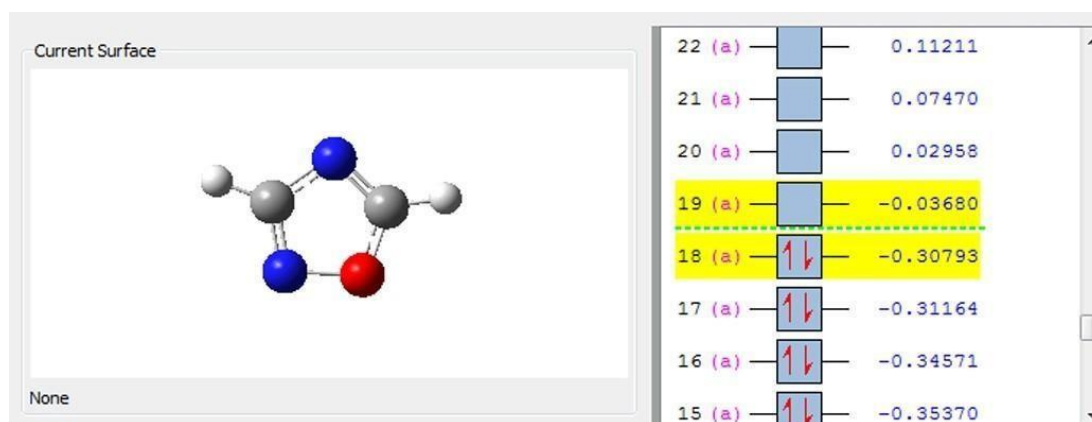


Figure III -13: Energies HOMO et LUMO du 1,2,4-Oxadiazole (isomère 2) obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).

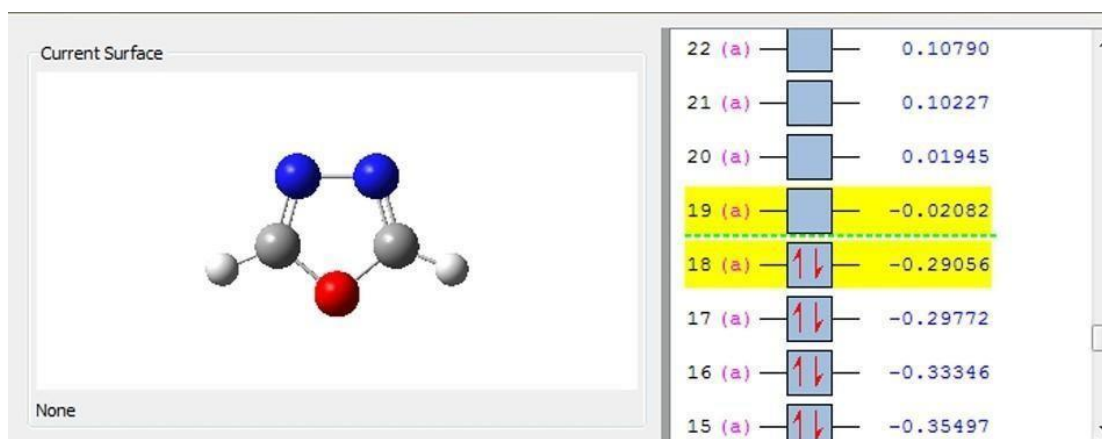


Figure III -14: Energies HOMO et LUMO du 1,3,4-Oxadiazole (isomère 4) obtenus par la B3LYP/6-31G (d, p).

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.

_ La différence d'énergie est un indicateur important de la stabilité structurelle. Un petit écart HOMO-LUMO implique une faible stabilité cinétique, puisque l'énergie est favorable pour ajouter des électrons dans le LUMO et /ou extraire des électrons du 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'ordre de réactivité des isomères est le suivant :

$$\text{Isomère 2} < \text{Isomère 1.}$$

Les indice 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 deux isomères de la molécule.

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

Energie moléculaire	Isomère 1	Isomère 2
Potentiel d'ionisation (I)	8.379	7.906
Affinité électronique (A)	1.002	0.566
Mollesse (S)	0.136	3.670
Dureté global ()	3.698	0.136
Potentiel chimique (μ)	-4.690	-4.236
Electronégativité (χ)	4.960	4.236
Electrophilicité (ω)	2.982	2.445

a. Le potentiel d'ionisation (I)

L'ordre décroissant des potentiels d'ionisation des isomères de l'oxadiazole est le suivant :

$$\text{Isomère 1} > \text{Isomère 2}$$

Où :

$$8.379 \text{ eV} > 7.906 \text{ eV}$$

b. L'affinité électronique (A)

L'ordre décroissant d'affinité électronique est :

$$\text{Isomère 1} > \text{Isomère 2}$$

Où :

$$1.0016 > 0.56651$$

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 :

$$\text{Isomère 1} > \text{Isomère 2}$$

Où :

$$3.689 > 3.670$$

d. La mollesse (S) :

_L'ordre de la mollesse est :

$$\text{Isomère 2} > \text{Isomère 1}$$

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 :

$$\text{Isomère 2} > \text{Isomère 1}$$

f. Electronégativité (χ) :

L'ordre d'électronégativité des molécules est :

$$\text{Isomère 1} > \text{Isomère 2}$$

g. Electrophilicité (ω) :

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

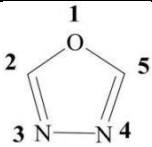
Indices de Fukui :

Nous avons choisi de n'étudier que les indices de réactivité partielle de l'isomère 2, comme l'indice f^0 . Cet isomère 2 (1,3,4-oxadiazole) étant le plus stable thermiquement, ses dérivés ont des activités biologiques très intéressantes.

Nous avons calculé l'indice de Fukui du 2-isomère « 1,3,4-oxadiazole ». les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

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

_ L'indice de Fukui a été calculé à l'aide de la population électronique obtenue par Mulliken population Analysis (MPA) [2]

_ Le tableau III-4 montre les charges de Mulliken ($q(N)$, $q(N+1)$, $q(N-1)$) de sept atomes O, N₁, C₁, Azote, C₂, H₁ et H₂ de l'isomère 2(1,3,4-oxadiazole) dans les systèmes neutre, anionique et cationique respectivement.

_ 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. Par conséquent, ces atomes se comportent comme des sites électrophiles et nucléophiles.

_ L'oxygène a l'indice de Fukui le plus élevé (0.288). Tandis que les autres atomes sont égaux à deux fois deux, faisant de $N_1=N_2$, $C_1=C_2$ et $H_1=H_2$ 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.

Étude de la réactivité de quelques dérivées du 1,3,4-

Oxadiazole :

Les dérivés du 1,3,4-oxadiazole (isomère 2) sont connus pour leurs activités anti-inflammatoires, biologiques, anticancéreuses, bactéricides, herbicides, anti convulsivantes, pour les quelles nous avons choisi d'étudier la réactivité globale du 2,5-diméthyle-1,3,4-oxadiazole (composé 1), 2-méthyle-5-phényle-1,3,4-oxadiazole (composé 2), et 2,5-diphényle-1,3,4-oxadiazole (composé 3)

Nous avons effectué un optimisation de la géométrie sur les trois dérivés de 1,3,4-oxadiazole représentés sur la figure III -18 en utilisant le programme Gaussien 09 en utilisant la fonctionnelle B3LYP et le groupe 6-31G(d,p).

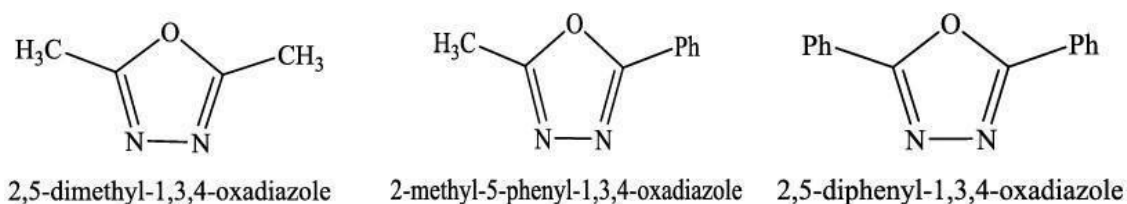


Figure III -15: Structures des trois dérivés du 1,3,4-oxadiazole étudiées.

Les valeurs d'énergies HOMO et LUMO ainsi que le gap énergétique E 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-diméthyle-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-diméthyle-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-diméthyle-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-diphényle-1,3,4-Oxadiazole) est de 4.534 eV. Ce qui implique est qu'il est moins stable et le plus réactif

Les indice 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-diméthyle-1,3,4-Oxadiazole, le 2-

méthyle-5-phényl-1,3,4-Oxadiazole et le 2,5-diphényle-1,3,4-Oxadiazole) comme le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), la dureté globale (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 dérivés 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	3.893
Electrophilicité (ω)	-1.874	-2.917	-3.341

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

Le potentiel d'ionisation (I) :

On constate que le composé qui nécessite une grande quantité d'énergie pour s'ioniser est le composé 3 (2,5-diphényle-1,3,4-oxadiazole), qui a une énergie de 1.625 eV.

Un composé qui a tendance à donner des électrons (plus réactif aux attaques électrophiles) est le 2,5-diméthyle-1,3,4-oxadiazole avec une valeur de 0.101eV

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

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

Où

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

L'affinité électronique (A) :

On peut conclure que l'affinité électronique du composé 1(2,5-diméthyle-1,3,4-oxadiazole) est supérieure à celle des autres composés avec une valeur de 7.188eV

L'ordre d'affinité électronique du plus grand au plus petit est :

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

Où

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

La dureté globale (η) :

Le composé 2,5-diphényle-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 :

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

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-diphényle-1,3,4-oxadiazole est très molle et plus réactive (-1.1344 eV).

L'ordre de la mollesse est :

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

Où

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

Potentiel chimique (μ) :

Le composé au potentiel le plus élevé est le 2,5-diphényle-1,3,4-oxadiazole avec un potentiel de 3.894 eV. Par conséquent, il est instable et a 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-diméthyle-1,3,4-oxadiazole, le 2-méthyle-5-phényle-1,3,4-oxadiazole et le 2,5-diphényle-1,3,4-oxadiazole était cohérente avec des valeurs de potentiel d'ionisation (I). par conséquent, on peut conclure que le composé 2,5-diphényle-1,3,4-oxadiazole a la meilleure électronégativité (χ), qui est de 3.894 eV.

L'ordre 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 :

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

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

Conclusion:

Les résultats obtenus ont montré que le composé le plus nucléophile était le 2,5-diphényle-1,3,4-oxadiazole en raison de la source d'électrons pour les deux cycles aromatiques. Cependant, les deux cycles aromatiques donnent le composé 3 avec une valeur d'indice de dureté élevée pour être plus stable.

Références bibliographique

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

[2]: J. Li, H. Li, M. Jakobson, 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 de ce mémoire vise à étudier la réactivité de certains dérivés des oxadiazole, nous avons donc dans un premier temps étudié la réactivité des oxadiazole. Etant donné que l'oxadiazole possède quatre isomères, nous avons réalisé une étude théorique de la réactivité des deux isomère pour trouver l'isomère le plus stable, il existe donc en grande proportion. Cette étude nous a conduit à découvrir que l'isomère 2(1, 3,4-oxadiazole) est le plus stable et donc le plus présent. Ces résultats sont cohérents avec le fait que depuis ces dérivés u 1,3,4-oxadiazole sont largement utilisés pour leur réactivité biologique, anti-inflammatoire, anticancéreuse, fongicide, herbicide, anticonvulsivant... la deuxième étape consiste à sélectionner plusieurs dérivés du 1,3,4-oxadiazole et à étudier leur réactivité globale. Notre molécule de choix est : le 2,5-diméthyle-1,3,4-Oxadiazole, le 2-méthyle-5-phényle-1,3,4-Oxadiazole et le 2,5-diphényl1,3,4-Oxadiazole.

Les résultats obtenus indiquent que le composé le plus stable et le plus nucléophile est le composé 3 (le 2,5-diphényle-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 :

إن المركبات الغير متجانسة تدخل في تفاعلات قصد دراسة ومقارنة استقرار هذه المركبات أخذنا كعينة ١٢٤ أكسيد ديازول و ١,٣,٤ أكسيد ديازول بالطرق النظرية المعروفة في الكيمياء النظرية وذلك باستخدام نظرية توظيف الكثافة الالكترونية DFT و الوظيفة B3LYP والقاعدة 631G (d).

الكلمات المفتاحية : DFT ، استقرار ، المتماكبات ، أكسيد ديازول .

Résumé:

Les Hétérocycles entrent des plusieurs réactions .

Dans ce travail, nous avons essayez d étudier et comparer la stabilité de ses composés et nous avons priés comme échantion(1,2,4 Oxadiazole et 1,3,4 Oxadiazole) par des méthodes théorique comme la chimie théorique en utilisons la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique avec la fonctionnelle **B3LYP** et la base **631G (d)**.

Mots clés : DFT, stabilité, isomères, Oxadiazole

Abstract:

We studied and compared the stability of these compounds and took as a sample 1,3,4 oxadiazole and 1,2,4 oxadiazole by the theoretical methods known in theoretical chemistry using the theory of electron density recruitment PFT with function B3LYP and rule 631G (d)

Key words: DFT, stability, isomers, Oxidiazole ,

