

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université M'hammed Bougara - Boumerdes



Faculté des sciences – Département de chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Organique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de Pour l'obtention du diplôme de Master

Présenté et soutenu par :

Mr FERRAH Imad Eddine

Le Thème

Etude théorique de la structure électronique et des propriétés physico-chimiques de quelques hétérocycles azotés.

Soutenu publiquement le 27 /09 / 2021 à Boumerdes devant le jury composé de :

Mr BELMECHERI Mohamed Reda	Maitre de conférences B	FS-UMBB	président
Mme DJEBRA Nadia	Maitre de conférences B	FS-UMBB	Examineur
Mme AMMAR-AOUCHICHE Hafida	Maitre Assistante A	FS-UMBB	Promoteur

Promotion : 2020/2021

Remerciements

Je remercie dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

*Je tiens à exprimer mes profonds remerciements à mon encadreur **M^{me} AMMAR-AOUCHICHE Hafida** pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant ma préparation de ce mémoire.*

*Je tiens également à remercier tous les membres du jury. à **M^r BELMECHERI Mohamed Réda** Maître de Conférences de m'avoir fait l'honneur de consacrer son précieux temps pour présenter le jury. Un grand merci aussi à **M^{me} DJABRA Nadia** d'avoir accepté de prendre part à ce jury.*

Enfin, un vif remerciement à tous mes enseignants qui ont contribué à cette formation et à mes collègues et à tous mes chers amis pour leur soutien moral et motivations.

A toutes les personnes qui ont beaucoup contribué à la réalisation de ce modeste travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

∴ À la mémoire de ma mère, que DIEU garde son âme dans son vaste paradis.

*∴ À ma chère sœur **Sana** et mes chers petits frères **Anís**, **Takieddine** et **Moutie**, que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

A toutes ces personnes, je dédie mon mémoire comme un signe de respect et de reconnaissance pour tout ce qu'ils ont fait pour l'achèvement de ce travail.

Résumé

Le présent travail a eu pour objectif principal l'étude théorique de la structure et des propriétés physico-chimiques d'hétérocycle azoté. Ainsi, nous avons effectués l'étude de la structure électronique de la molécule 1,2,4-triazole-3-thione et de sa forme tautomère 1,2,4-triazole-3-thiol par les méthodes Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle B3LYP. Ensuite une étude DFT de la structure et des propriétés physico-chimiques a été effectuée à la molécule 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione et de sa forme tautomère.

Mots clés :

Ab initio ,HF ,DFT, 1,2,4-triazole-3-thione, tautométrie, 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione Thion-thiol .

Abstract

The main objective of this work was the theoretical study of the structure and physico-chemicals properties of nitrogen heterocyclic molecular. Thus, the electronic structure of the 1,2,4-triazole-3-thione molecular and its tautomeric form 1,2,4-triazole-3-thiol was studied by Hartree-Fock (HF) methods and Density Functional Theory (DFT) using the B3LYP functional. Then a DFT study of the structure and physico-chemicals properties was done to the 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione molecular and its tautomeric form.

Keywords :

Ab initio , HF, DFT. 1,2,4-triazole-3-thione, tautomerism, 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione Thion-thiol

Liste des Abréviations

DFT: Density Functional Theory.

HF: Hartree-Fock.

B3LYP: Becke ,3-parameter, Lee-Yang-Parr.

GTO : Gaussian Type Orbital.

LDA: Local Density theory.

GGA: Generalized Gradient Approximation.

STO: Slater-type orbital.

GTO: Gaussian Type Orbital.

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital.

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

OM : Molecular orbital.

Liste Des Tableaux

Tableau I-1 : Quelques propriétés physico-chimiques des triazoles .	6
Tableau III-1 : L'énergies en (u.a) de la 1,2,4-triazol-3-thione et 1,2,4-triazole-3-thiol en HF et DFT B3LYP calculés avec différentes bases et la différence d'énergie en (KJ mol ⁻¹).....	33
Tableau III-2 : Paramètres géométriques de la 1,2,4Triazole-3- Thione en HF et DFT/B3LYP calculés avec différentes bases (Les longueurs de liaisons en Å et les angles en degrés).	34
Tableau III-3 : Paramètres géométriques de la 1,2,4Triazole-3-Thiol en HF et DFT/B3LYP.	35
Tableau III-4 : Indices globaux de la réactivité de la 1,2,4-Triazole-3-Thione et de sa forme tautomère 1,2,4-Triazole-3-Thione.	36
Tableau III-5 : Données cristallines et détails de la détermination de la structure de 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione (4a).....	39
Tableau III-6 : Coordonnées atomiques de la 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione (4a).....	40
Tableau III-7 : les valeurs des énergies et les indices globaux de la réactivité correspondantes à la 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione et sa forme thiol et les indices globaux de la réactivité en DFT/B3LYP.....	41
Tableau III-8 : Paramètres géométriques de la 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4Triazole-3- Thione en DFT/B3LYP calculés avec différentes bases (Les longueurs de liaisons en Å et les angles en degrés).	42
Tableau III-9 : Paramètres géométriques de la 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4Triazole-3- Thiol (4c) en DFT/B3LYP calculés avec différentes bases (Les longueurs de liaisons en Å et les angles en degrés).	44

Liste Des Figures

Figure I-1 : Structure chimiques des deux types de Triazoles.	6
Figure I-2 : Synthèse à partir des acylthiosemicarbazides du composé 1,2,4-triazole-3-thiols.	8
Figure II-1 : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières.	24
Figure II-2 : Interface graphique du logiciel Gaussian09.	28
Figure II-3 : Interface graphique de GaussView.	28
Figure III-1 : la molécule 1,2,4- triazole-3-thione (Thione) et sa forme tautomère 1,2,4-triazole-3-thiol (Thiol).	32
Figure III-2 : HOMO et LUMO de l'état fondamental de la 1,2,4- Triazole -3-Thione.	37
Figure III-3 : Structure chimique du 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thiol.	38
Figure III-4 : Structure chimique du composé 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione.	38
Figure III-5 : Les ellipsoïdes d'agitation thermique des deux formes tautomères de la molécule 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione obtenu par radio-cristallographie	40

Table de matières

Remerciements	i
Dédicace	ii
Résumé	iii
Abstract	iii
Liste des Abréviations	iv
Liste Des Tableaux	v
Liste Des Figures	vi
Table de matières	vii
Introduction Générale	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I La chimie de la 1,2,4 - Triazole

1 Introduction	5
2 Définition	5
3 Propriétés des Triazoles	6
3.1 Propriétés Physico-chimiques	6
3.2 Stabilité Thermique	7
4 Synthèse des drives de la 1,2,4-Triazole	7
4.1 Synthèse des 1, 2,4-Triazoles par cyclisation des acides thiosemicarbazides	7
5 Le tautomérisme dans le noyau 1,2,4-triazole et ses dérivés substitués	8
Références bibliographiques	9

Chapitre II Méthodes et moyens de calculs

1 Introduction	12
2 Equation de Schrödinger	12
3 Approximation de Born-Oppenheimer	13
4 Principe d'exclusion de Pauli	14
5 Déterminant de Slater	14
6 Approximation Orbitale	15
7 Méthode de Hartree-Fock	15
8 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	15
8.1 La densité électronique	16
8.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	16

8.3	Les équations de Kohn-Sham	17
8.4	Les grandes familles des fonctionnelles d'échange-corrélation	19
9	Différentes bases d'orbitales atomiques	21
9.1	Orbitales type Slater (STO)	21
9.2	Orbitales type Gaussienne (GTO)	22
10	Modélisation des interactions intermoléculaires	23
10.1	Orbitales moléculaires frontières HOMO-LUMO	23
11	Programme de calculs utilisé	27
	Références bibliographiques	29
Chapitre III Résultats et discussion		
1	Introduction	32
2	Méthodes de calcul	32
3	Optimisation géométrique	32
3.1	Molécule 1,2,4- Triazole -3- Thione	32
3.2	Molécule 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione	37
	Références bibliographiques	46
	Conclusion Générale	48

Introduction Générale

Introduction Générale

Les hétérocycles constituent l'architecture de base de nombreux composés biologiques naturels tels que la discrétine et la govanine, alcaloïdes de type aporphine [1] anti-malariques et les isoflavones à activité anticancéreuse [2]. L'industrie chimique utilise également, de façon intensive, la chimie hétérocyclique. En effet, des hétérocycles synthétiques sont largement utilisés comme herbicides, fongicides, pesticides [3] ou colorants [4]. La chimie des médicaments représente une très large part des hétérocycles de synthèse tant au niveau de l'imagerie médicale [5], qu'au niveau pharmacologique [6-8]

Les triazoles sont parmi une large variété des hétérocycles étudiés pour développer de nouvelles molécules actives. La 1,2,4-Triazole et ses dérivées sont utilisés comme matière première dans de nombreuses synthèses chimiques tel que les médicaments, les substances phytopharmaceutiques... C'est un métabolite mis en évidence dans les plantes et l'environnement et commun à de nombreux fongicides triazolés [9-16].

La chimie quantique est une discipline de la chimie consacrée à la description des systèmes moléculaires. Les méthodes de la chimie quantique ont un rôle de prédiction d'explication, de rationalisation et donnant accès à des informations parfois inaccessibles par l'expérience. la chimie quantique est ainsi un partenaire essentiel de la chimie expérimentale en général plus particulièrement et à l'industrie pharmaceutique.

Le développement informatique spectaculaire, avec les nouvelles générations d'ordinateurs et l'augmentation de la puissance de calcul, a donné lieu à des progrès importants dans le domaine de la chimie quantique et a accentué le partenariat de la chimie quantique à la chimie expérimentale.

Dans ce travail, nous nous attelons à apporter une contribution, par une étude quantique, à l'étude de la structure électronique et des propriétés physico-chimiques de deux molécules hétérocycliques azotés appartenant à la famille des Triazole et de leurs formes tautomères correspondantes.

Introduction Générale

Ce mémoire de Master s'articule autour de trois chapitres comme suit :

Le premier chapitre est une introduction générale et une étude bibliographique sur les hétérocycles en générale et en particulier sur la 1,2,4-Triazole.

Dans le deuxième chapitre aborde un rappelle des généralités sur les méthodes de la chimie quantique, notamment les différentes méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger, ainsi que et les développements théoriques tel que la méthode Hartree-Fock (HF), la théorie de densité fonctionnelle (DFT).

Le troisième chapitre décrit l'application la méthode HF et de la DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP dans l'étude structurale de la 1,2,4-Triazole-3-Thione et d la 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione et leurs forme tautomère correspondante.

Finalement, notre travail sera achevé par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1]- *Phytochemistry*, **2007**, 68, 1813-1818
- [2]- Enz, J. *Inhib. Med. Chem.*, **2010**, 25, 228-233
- [3]- Fournier, J. *Actualité Chimique* **2006**, 298, 43.
- [4]- (a) Cao, H.; Chang, V.; Hernandez, R.; Heagy, M. D. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4929 ; (b) Mustafa, A.; Hishmat, O. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2225.
- [5]- Meunier, J.-P.; Schorsch, G.; Zimmermann, R. *Actualité Chimique* **2003**, 11, 49.
- [6]- Kummar, S. ; Kinders, R. ; Rubinstein, L. ; Parchment, R. E. ; Murgo, A. J. ; Collins, J. ; Pickeral, O. ; Low, J. ; Steinberg, S. M. ; Gutierrez, M. ; Yang, S. ; Helman, L. ; Wiltrout, R. ; Tomaszewski, J. E. ; Doroshov, J. H. *Nature* **2007**, 7, 131 ;
- [7]- McDevitt, C. A. ; Callaghan, R. *Pharm. Thera.* **2007**, 113, 429 ;
- [8]- Leroux, V. ; Gresh, N. ; Liu W.-Q. ; Garbay, C. ; Maigret, B. *J. Mol. Struc. Theochem* **2007**, 806, 51
- [9]- Sumangala V, Poojary B, Chidananda N, Arulmoli T, Shenoy S. *Med Chem Res* **2013**;22:2921-8
- [10]- Mohan Krishna K, Inturi B, Pujar GV, Purohit MN, Vijaykumar GS. *Design, Eur J Med Chem* **2014**;84:516-29.
- [11]- Aktas-Yokus O, Yuksek H, Gursoy-Kol O, Alpay-Karaoglu S. *Med Chem Res* **2015**; 24(7):2813-24.
- [12]- Li X, Li X-Q, Liu H-M, Zhou X-Z, Shao Z-H. *Org Med Chem Lett* **2012**;2:1-5.
- [13]- Bekircan O, Kahveci B, Kucuk M. *Turk J Chem* **2006**;30:29.
- [14]- Vijesh AM, Isloor AM, Shetty P, Sundershan S, Fun HK. *Eur J Med Chem* **2013**; 62:410-5.
- [15]- Hunashal RD, Ronad PM, Maddi VS, Satyanarayana D, Kamadod MA. *Arab J Chem* **2014**;7:1070-8.
- [16]- Wang, B.L.; Liu, X.H.; Zhang, X.L.; Zhang, J.F.; Song, H.B.; Li, Z.M. *ChemBioi Drug Design* **2011**; 78:42-9

Chapitre I

La chimie de la 1,2,4 - Triazole

Chapitre I La chimie de la 1,2,4 - Triazole

1 Introduction

La chimie des hétérocycles est un domaine vaste et important de la chimie organique ; les composés hétérocycliques sont des sources riches des propriétés biologiques, ils sont généralement utilisés comme calibre pour concevoir les agents biologiquement actifs en chimie médicinale [1].

Les hétérocycles existent à l'état naturel, par exemple : dans les acides nucléiques et les alcaloïdes, quand aux hétérocycles de synthèse, ils sont largement utilisés comme herbicides, fongicides, insecticides, colorants, conducteurs organiques et bien sûr comme produits pharmacologiquement actifs [1].

Il faut dire que pendant, ces dernières années, les hétérocycles azotés (N hétérocycles) ont connu un grand intérêt, à cause de leur utilité dans plusieurs applications comme : les propulseurs, les explosifs, en pyrotechnique et particulièrement en chimiothérapie [2].

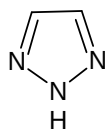
En chimie médicinale, les azoles sont largement utilisés et étudiés pour leur profils de sûreté et leur répertoires thérapeutiques, ils appartiennent à la catégorie des agents antimicrobien. Parmi ces derniers on cite les conazoles qui sont la catégorie majeure des médicaments à base d'azole tels que : itraconazole, fluconazole, voriconazole, ravuconazole...etc [3-6]. Les conazoles sont également utilisés dans la protection des récoltes, ils sont aussi employés comme des produits pharmaceutiques pour le traitement local et systémique des infections fongiques qui sont des problèmes importants dans la phytopathologie et particulièrement dans la médecine, ces infections sont observées fréquemment sur les patients souffrant du SIDA, ou soumis à une chirurgie envahissante, une thérapie anti-cancéreuse ou sur les récepteurs de greffe [7].

Dans les dernières années, les triazoles et leurs dérivés hétérocycliques ont reçu une attention considérable, en raison de leur importance biologique.

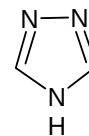
2 Définition

Les triazoles font partie de la famille chimique des azoles, qui sont des composés hétérocycliques à cinq atomes contenant un ou plusieurs hétéroatomes dont au moins un atome d'azote.

Les triazoles existent sous la forme de deux isomères : 1, 2,3 triazole (a) ou 1, 2,4 triazole (b) (Figure1).



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



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

Figure I-1 : Structure chimiques des deux types de Triazoles.

Le noyau 1, 2,4 triazole est l'un des composés actifs présents dans plusieurs médicaments standard et il est connu pour l'augmentation de l'activité pharmacologique des molécules. Cette entité a été incorporée à de grandes variétés de substances d'intérêt thérapeutique comprenant des anti-inflammatoires, des stimulants du système nerveux central, sédatif, composé d'anti-inquiétude et des agents antimicrobiens. Elle a été aussi impliquée dans la recherche de quelques matériaux moléculaires fonctionnels tels que les matériaux magnétiques ...etc.

De plus, on a également rapporté que les dérivés triazoles montrent des propriétés d'antifongiques (le bitertanole, le cyroconazole, le triadimefon...etc), d'insecticides (l'isazophos), d'herbicides (le carfentrazone), de régulateurs de croissance (le paclobutrazole), d'acaricides (l'azocyclolortin), d'anti-viraux, d'anti-tumoraux et de lubrifiants [8].

3 Propriétés des Triazoles

3.1 Propriétés Physico-chimiques

Les triazoles sont des composés très stables vis-à-vis d'autres réactifs chimiques de l'oxydation et de la réduction, ils possèdent une structure pseudo aromatique, qui se traduit notamment par interaction entre les liaisons π - π (π - π stacking), ainsi qu'un grand moment dipolaire et une grande capacité à former des liaisons hydrogènes [9-11].

Le tableau (1) résume quelques propriétés des molécules triazoles :

Tableau I-1 : Quelques propriétés physico-chimiques des triazoles .

Molécule	N%	T _f (°C)	T _{eb} (°C)	ΔH_f (Kj/Kg)	pKa	Moment dipolaire 10 ⁻³⁰ Cm
1,2,3-triazole	61	23	203	2960	9.4	3.23
1,2,4 –triazole	61	121	260	2345	10.1	9.61

3.2 Stabilité Thermique

Les composés azolés sont généralement stables en température ambiante [9,10]. Cependant, certains dérivés triazoles présentent une certaine instabilité thermique, allant jusqu'à l'explosivité. Ainsi les dérivés nitrés des 1,2,4 triazoles sont hautement énergétiques et ils sont utilisés pour la synthèse d'explosifs [11] comme par exemple le NTO (3-nitro- 1,2,4-triazole-5-one) .

4 Synthèse des dérivés de la 1,2,4-Triazole

La synthèse des dérivés 1,2,4-triazole a atteint de nos jours un niveau remarquable de compétence. Les molécules les plus complexes sont désormais accessibles. Les raisons de succès sont la disponibilité d'une large palette de méthodes synthétiques efficaces, des équipements et des techniques d'analyses ainsi que des réactifs, pouvant fournir une base solide pour l'élaboration d'une stratégie de synthèse conduisant au produit désiré.[12]

Parmi ces différentes méthodes de synthèses de la 1,2,4- Triazole , on a noté ;

- a. La synthèse des 1, 2,4-triazoles par cyclisation des acides thiosemicarbazides .
- b. La synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction des nitriles avec de l'hydrazine.
- c. La synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction d'hydrazinolyse des dithiocarbohydrazides.
- d. La synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction des acides carboxyliques avec le thiocarbohydrazide.
- e. La synthèse des 1, 2,4-triazoles par transformation des 1,3,4-oxadiazoles.

A titre démonstrative, nous rapportons une de ces méthodes de synthèse

4.1 Synthèse des 1, 2,4-Triazoles par cyclisation des acides thiosemicarbazides

Des travaux très intéressants concernant l'utilisation des acides thiosemicarbazides dans la synthèse des 1,2,4-triazole-3-thiols ont été signalés dans la littérature depuis longtemps [13]

Ce type de réaction reste toujours d'actualité vu le nombre d'articles récemment publiés dans ce contexte [14 ,15]

Récemment une nouvelle voie de synthèse des 1,2,4-triazole-3-thiols en une seule étape et sans catalyseur basique a été mise au point. En effet, la condensation de l'acide

hydrazide avec l'isothiocyanate, effectuée par chauffage à reflux dans le tetrahydrofurane pendant 16 h fourni le triazole correspondant. [16] (Figure 2)

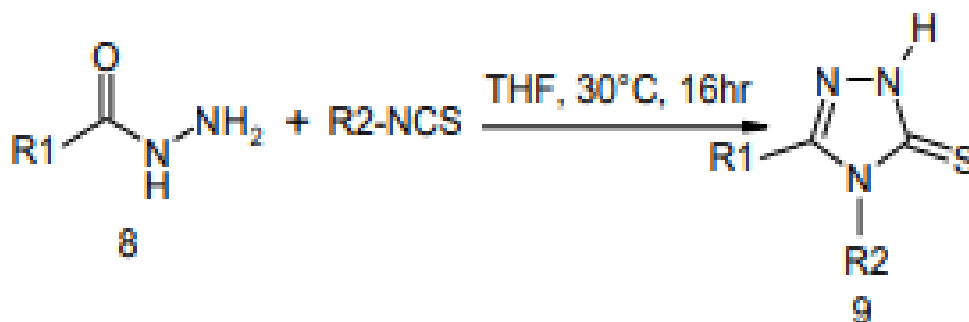


Figure I-2 : Synthèse à partir des acylthiosemicarbazides du composé 1,2,4-triazole-3-thione.

5 Le tautomérisme dans le noyau 1,2,4-triazole et ses dérivés substitués

La 1,2,4-triazole-3- thione comme bien d'autres dérivés substitués du noyau 1,2,4-triazolique, existe sous deux formes tautomères, l'hydrogène mobile pouvant être fixé soit sur l'atome d'azote soit sur l'atome de soufre. Il présente donc deux formes tautomères thionethiol, [17].

Références bibliographiques

- [1] Davies .T .David . (1997).Chimie des hétérocycles aromatiques .Champin, Belgique. P 1
- [2] Chavez, D.E; Parrish, D.A. (2009).New heterocycles from tetrazines and oxadiazol. J.Heterocycl.Chem, 46, P 88-90.
- [3] Yu, L.T; M.T.; Chang, C.Y; Yang, T.K. (2007).Asymmetric reformatsky reaction of evans chiral imide with acetophenones and its application to the stereoselective synthesis of triazole antifungal agents.Tetrahedron:Asim., 18, P 949-962.
- [4] Gupta, A.; Unadkat, J.D.; Mao, Q. (2007).Interactions of azole antifungal agents with human breast cancer resistance protein. J. Pharm.Sci., 96, P 3226-3235.
- [5] Schiller, S.D; Fung, H.B. Maraviroc(2008): A CCR5-receptor antagonist for the treatement of HIV-infection. Clin. Ther, 29, P 1862-1886.
- [6] Ashok,M.;Holla, B. S.;Poojary,B.(2007).Convenient one pot synthesis and antimicrobial evaluation of some new Mannich bases carrying 4-methylthiobenzylmoiety.Eur.J.Med.Chem.,42, P 1095-1101.
- [7] Ghannoum, M.; Rice, L. B. (1999).Antifungal agents: Mode of action, mechanism of resistance, and correlation of these mechanisms with bacterial resistance. Clin.Microbiol .Rev. 12, P 501-517.
- [8] Jürg; A, Beat; J, Brüsweiler, Josef;R.S, (2003). Azole fungicides affect mammalian steroidogenesis by inhibiting sterol 14 α -dimethylase and aromatase,Food toxicology section, Swiss Federal office of public health, Zürich, Switzerland-N°3- Volume111.
- [9] Abboud; J. L. M, Foces-Foces C., Notario. R., Trifonov. R .E , Volovodenco .A .P, Ostrovskii V.A, Alkorta I, Elguero J.(2001).Basicity of N-H- and N- Methyl-1,2,3 – triazoles in the gas phase,in solution and in the solid state –an experimental and theoricalstudy , European .J. of organic chem, , P 3013-3024.
- [10] Li; C, Finn; M. G, 2006, Click chemistry in materials synthesis .Ii. Acid-swellable crosslinked polymers made by copper-catalysed azide-alkyne cycloaddition, J. of polymer science part A: Polymer chem., 44, P 5513-5518.
- [11] Schofield; K, Grimmet; M. R, Keene; B. R. T, Hetero-aromatic nitrogen compounds: The azoles, 1976, P 473.
- [12] YOUSFI; ABDELMOUNAIM. Synthèses, caractérisation et évaluation antibactérienne des dérivés hétérocycliques et nucléosidiques de l'acide meta-chlorobenzoïque. Université des sciences et de la technologie Mohamed BOUDIAF. Oran, p. 135. 2010.

- [13] ISHTIAQUE AHAMAD, R. P. M. A. Q. Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media. **Corrosion Science**, v. 52, n. 4, p. 1472-1481, April 2010.
- [14] J. CROUSIER, C. A. Y. M. J. P. C. M. **Chem**, v. 7, p. 587, 1982.
- [15] B. SANYAL, (. K. S. Inhibitive Effect of an Onium Compound on the Dissolution of Steel in Hydrochloric Acid. **British Corrosion**, v. 9, n. 2, p. 103-107, 1974.
- [16]. KHAMIS, E. The effect of temperature on the acidic dissolution of steel in the presence of inhibitors. **Corrosion**, v. 46, p. 476-484, jun. 1990.
- [17]. M. O. CONTOUR-GALCÉRA. A. SIDHU, P. P. . P. R. 3-Thio-1,2,4-triazoles, novel somatostatin sst2/sst5 agonists. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, v. 15, n. 15, p. 3555, Aout 2005.

Chapitre II

Méthodes et moyens de calculs

Chapitre II Méthodes et moyens de calculs

1 Introduction

La recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques sont aujourd'hui souvent associées à une étude par modélisation moléculaire. Ces dernières décennies, la modélisation a connu un essor très important dans de nombreux domaines d'applications, à savoir celui de la matière condensée, de l'industrie pharmaceutique et de la biologie.

Les techniques de modélisation moléculaire les plus utilisées sont fondées soit sur la mécanique statistique (méthodes de simulation classique), soit sur la mécanique quantique (méthodes de modélisation quantique), soit sur une combinaison des deux (méthodes hybrides).

2 Equation de Schrödinger

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système. La fonction d'onde d'un système, composé de N atomes et $2n$ électrons, est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante [1]:

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

Où :

- H est l'opérateur Hamiltonien du système.
- Ψ est la fonction d'onde du système.
- E est l'énergie totale du système.

L'opérateur Hamiltonien du système s'écrit sous la forme:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} + \frac{1}{2} \sum_A^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{R}_{AB}} \quad (2)$$

Où : ∇_i^2 est le Laplacien de l'électron i ,

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3)$$

m est la masse de l'électron et e sa charge.

M_A est la masse du noyau A et Z_A sa charge.

$\vec{r}_{iA}$ la distance entre l'électron i et le noyau A .

$\vec{r}_{ij}$ la distance entre les électrons i et j .

$\vec{R}_{AB}$ la distance entre les deux noyaux A et B.

Les deux premiers termes de l'opérateur Hamiltonien correspondent respectivement aux énergies cinétiques des électrons ($\hat{T}_e$) et des noyaux ($\hat{T}_n$). Les termes qui viennent après correspondent au potentiel du système et représentent respectivement l'attraction électron-noyau ($\hat{V}_{en}$), la répulsion électron-électron ($\hat{V}_{ee}$), et la répulsion noyau-noyau ($\hat{V}_{nn}$):

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (4)$$

Où, en unités atomiques:

$\hat{T}_e = -\sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2}$ est l'opérateur associé à l'énergie cinétique des N électrons,

$\hat{T}_n = -\sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A}$ est l'opérateur associé à l'énergie cinétique des M noyaux,

$\hat{V}_{en} = -\sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|}$ est l'opérateur associé à l'énergie d'interaction noyaux-électrons,

$\hat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}$ est l'opérateur associé à l'énergie d'interaction noyaux- noyaux,

$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}$ est l'opérateur associé à l'énergie d'interaction électrons-électrons.

3 Approximation de Born-Oppenheimer

La première (et la plus célèbre) de ces approximations a été proposée par Born et Oppenheimer [2]. Elle consiste à considérer que les électrons évoluent dans un champ de noyaux fixes, dont les coordonnées $\{R_j\}$ sont des paramètres et non plus des variables du système. Elle permet ainsi de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux et autorise la réécriture de la fonction d'onde totale sous la forme d'un produit de deux fonctions d'onde: une électronique et une nucléaire.

$$\Psi = \Psi_{el}(r_i\{R_j\}) \cdot \Psi_{nucl}(\{R_j\}) \quad (5)$$

Cette approximation se justifie par la grande différence de masse, entre noyaux et électrons, qui fait tendre vers zéro, le terme d'énergie cinétique qui lui est associé. Dans le cadre de cette approximation, le terme $\hat{T}_n$ est donc nul et le terme $\hat{V}_{nn}$ est constant. Il est possible de réécrire l'Hamiltonien du système comme la somme d'un opérateur électronique et d'une constante correspondant directement à l'énergie des noyaux.

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + E_{nucl} \quad (6)$$

avec $\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$

L'énergie totale du système est donnée par la somme $E = E_{el} + E_{nucl}$ où E_{el} est l'énergie électronique, valeur propre de l'Hamiltonien électronique $\hat{H}_{el}$ associé à la fonction d'onde électronique Ψ_{el} .

L'approximation de Born-Oppenheimer a ainsi permis de simplifier le problème en le réduisant à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique.

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (7)$$

Cependant, l'existence d'un terme biélectronique dans l'expression de $\hat{H}_{el}$ ne permet toujours pas la résolution de cette équation. Des approximations supplémentaires, sont donc nécessaires.

4 Principe d'exclusion de Pauli

Les électrons étant des fermions (particules indiscernables de spin demi-entier), la fonction d'onde qui leur est associée doit être antisymétrique, et doit donc changer de signe par rapport à la permutation de deux électrons quelconques [3].

$$\Psi(1, 2, \dots, i, j, \dots, x) \quad (8)$$

Où i et j représentent les coordonnées d'espace et de spin d'un électron.

L'équation précédente exprime le principe de Pauli (ou principe d'antisymétrie). Il découle naturellement de cette relation que, deux électrons de mêmes spins, ne peuvent se trouver au même endroit.

En effet, si l'on suppose que $i=j$, alors:

$$\Psi(1, 2, \dots, i, j, \dots, x) = -\Psi(1, 2, \dots, i, j, \dots, x) \quad (9)$$

Ne peut être vérifiée que si $\Psi(1, 2, \dots, i, j, \dots, x) = 0$.

5 Déterminant de Slater

Il résulte des propriétés intrinsèques des fermions (indiscernabilité et antisymétrie) qu'ils ne peuvent pas être décrits comme complètement indépendants. Par conséquent, s'il est possible d'approximer l'Hamiltonien électronique $\hat{H}_{el}$ par une somme de termes monoélectroniques, la fonction d'onde devra dans tous les cas, conserver les propriétés d'indiscernabilité et d'antisymétrie. Cela peut se faire en exprimant la fonction d'onde polyélectronique comme un déterminant de Slater ou une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \Phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \Phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} = |\Phi_1 \Phi_2 \dots \dots \Phi_N| \quad (10)$$

6 Approximation Orbitale

La formulation précédente repose sur l'hypothèse que les électrons peuvent être considérés indépendamment les uns des autres. Cette approximation est connue sous le nom d'approximation orbitale et permet de construire la fonction d'onde polyélectronique $\Psi(1,2,\dots,3)$ à partir de fonctions d'onde monoélectroniques ϕ_i (spinorbitales) décrivant l'état de chaque électron. En négligeant le couplage spin-orbite, cette spinorbitale est définie comme étant égale au produit de la fonction d'espace de l'électron i par sa fonction de spin σ_i , tel que:

$$\phi_i = \varphi_i \sigma_i \quad (11)$$

7 Méthode de Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock (HF) [4], permet de résoudre de façon approchée l'équation de Schrödinger pour des systèmes polyélectroniques. Elle se place dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer et repose sur l'hypothèse que la fonction d'onde réelle peut être décrite par un seul déterminant de Slater. Par ailleurs, l'Hamiltonien du système polyélectronique (Hamiltonien de Hartree, noté $\hat{H}^h$) est décomposé en une somme d'opérateurs monoélectroniques, appelés opérateurs de Fock, tel que:

$$\hat{H}^h = \sum_i^n \hat{f}(i) \quad (12)$$

La fonction propre de l'opérateur $\hat{H}^h$ notée Ψ^{HF} est définie sous la forme d'un unique déterminant de Slater.

$$\Psi^{HF}(1, 2, \dots, x) = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_x| \quad (13)$$

La méthode HF ne prend pas en compte la corrélation due à l'interaction simultanée entre les électrons. Par ailleurs, l'utilisation de plusieurs déterminants de Slater dans les méthodes post-Hartree-Fock [5], pour déterminer l'état fondamental va générer des calculs très lourds. Nous allons donc utiliser, dans ce travail, une méthode moins couteuse en temps de calcul et qui donne de bons résultats: Il s'agit de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

8 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme variable de base. Ainsi, le problème à N électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde ψ .

8.1 La densité électronique

Pour un système à N électrons se trouvant dans un état représenté par la fonction d'onde, la probabilité de trouver n'importe lequel de ces N électrons dans l'élément de volume quelque soit son spin et quelques soient les positions et les spins des N-1 autres électrons, est donnée par:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\varphi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{s}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (14)$$

où $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique.

Dans cette équation, l'intégrale multiple représente la probabilité qu'un seul électron se trouve dans $d\vec{r}_1$. Mais comme les électrons sont indiscernables, la probabilité de trouver n'importe lequel des électrons à cette position est tout simplement N fois la probabilité d'un seul électron.

La densité électronique possède deux propriétés fondamentales: elle s'annule à l'infini et son intégrale donne le nombre total des électrons :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (15)$$

et

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (16)$$

Reste à mentionner que contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une grandeur observable et peut être mesurée expérimentalement par diffraction de rayons X.

8.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Ce n'est qu'en 1964 que Hohenberg et Kohn [6] établirent en s'inspirant du modèle de Thomas-Fermi. Leurs deux théorèmes donnent naissance à la théorie de la fonctionnelle de la densité telle qu'elle est admise dans nos jours.

Dans leur premier théorème, Hohenberg et Kohn ont montré par un raisonnement par l'absurde, que l'état fondamental d'un système électronique ne dépend que de sa seule densité [7]. Ainsi leur théorème s'énonce comme suit: « le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ d'un système à une constante additive près, est une fonctionnelle unique de ρ , et comme c'est $V_{ext}(\vec{r})$ qui détermine $\hat{H}$, nous voyons que l'état fondamental du système est une fonctionnelle unique de ρ ». Ce théorème qui a été établi au départ pour les états non-dégénérés, a été par la suite généralisé pour les états fondamentaux dégénérés ainsi qu'aux états excités les plus bas dans leur classe de symétrie. Suite à ce théorème, l'énergie, ainsi que toutes les grandeurs physiques d'un système donnée, peuvent être écrites comme des fonctionnelles de la densité $\rho(r)$. On peut alors exprimer l'énergie comme:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + E_{en}[\rho] \quad (17)$$

où $F_{HK}[\rho]$ représente la fonctionnelle universelle (indépendante de V_{ext}) et appelée fonctionnelle de Hohenberg-Kohn. Elle contient l'énergie cinétique et le potentiel d'interaction électron-électron, mais sa forme explicite n'est pas connue:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (18)$$

et $E_{en}[\rho]$ représente l'énergie potentielle due à l'attraction électron-noyau: $\int \rho(\vec{r})V_{ext}d\vec{r}$.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn se base sur le principe variationnel de la façon suivante: l'énergie d'un système donné ne peut atteindre sa valeur minimale dans l'état fondamental que si la densité électronique dont elle dérive était la vraie densité de l'état fondamental:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad (19)$$

où $[\tilde{\rho}(\vec{r})]$ est la densité d'essai qui doit avoir les même propriétés décrites dans les équations (14) et Équation (15).

8.3 Les équations de Kohn-Sham

Dans leur modèle, Kohn et Sham ont considéré un système fictif de N électrons sans interaction, se déplaçant dans un champ effectif V_s . Ce système est complètement décrit par un déterminant de Slater Φ_s dont les spin-orbitales φ_i , appelées orbitales de Kohn-Sham (KS), peuvent être déterminées par analogie à la méthode Hartree-Fock, à l'aide des équations:

$$\hat{h}^{KS}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (20)$$

où $\hat{h}^{KS}$ définit l'opérateur Kohn-Sham monoélectronique suivant:

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_s(\vec{r}) \quad (21)$$

La relation entre ce système fictif et celui qu'on cherche à étudier, s'établit dans le choix du potentiel effectif qui devrait se faire de telle sorte que la densité calculée à partir du carré du module des orbitales φ_i soit égale à celle du système réel d'électrons en interaction:

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (22)$$

L'idée qu'avaient Kohn et Sham de considérer le système d'électrons sans interaction était d'utiliser ses propriétés qui sont faciles à calculer afin de les rapprocher de celles du système réel. De ce fait, au lieu de chercher l'énergie cinétique du système réel $T[\rho(\vec{r})]$ dont on n'a aucune idée de sa forme, on va déterminer celle du système d'électrons sans interaction T_s :

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (23)$$

et poser

$$T[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + T_c[\rho(\vec{r})] \quad (24)$$

L'expression de l'énergie totale du système en interaction devient alors:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + E_{en}[\rho(\vec{r})]$$

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{en} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ E[\rho(\vec{r})] &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_i^N \iint |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_i(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \\ &\quad - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (25)$$

où $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation qui contient, en plus des contributions non classiques $E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$, la partie de l'énergie cinétique non décrite par le système fictif et qui dépend des interactions électron-électron $T_c[\rho(\vec{r})]$.

En appliquant maintenant le principe variationnel, on arrive au système d'équations suivant:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i &= \varepsilon_0 \varphi_i \\ \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i &= \varepsilon_0 \varphi_i \end{aligned} \quad (26)$$

En comparant cette équation aux équations mono-électroniques du système fictif, on peut déduire que V_{eff} est identique à V_S de l'Équation (20). Donc si on connaît les différents termes du potentiel V_{eff} , on arrive à déterminer les orbitales φ_i qui à leur tour donneront la densité ρ et ainsi l'énergie du système selon l'Équation (24). Notons que du fait que ρ intervient, dès le départ, dans le potentiel V_{eff} par le terme de l'interaction coulombienne, les équations mono-électroniques de KS sont résolues d'une façon itérative, tout comme les équations HF.

Malheureusement, le problème n'est pas si simple que cela puisque dans l'Équation (25), les différents termes ne sont pas tous connus. En effet, comme on ne connaît pas l'expression exacte de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} , on n'a aucune indication sur la forme explicite du potentiel V_{xc} qui lui correspond. Cependant, nous savons qu'il est défini comme étant la dérivée de E_{xc} par rapport à la densité:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (27)$$

C'est à ce niveau que diverses tentatives se sont mises en place par la communauté croissante des théoriciens de la DFT, afin de trouver une bonne fonctionnelle approchée d'échange-corrélation, permettant à la méthode DFT d'être applicable.

8.4 Les grandes familles des fonctionnelles d'échange-corrélation

Des modèles dérivés de celui de Thomas-Fermi et de la théorie du gaz homogène d'électrons, ont servi d'appui à la conception de fonctionnelles approchées. Leurs raffinements successifs ont conduit aux trois grandes familles actuelles.

8.4.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation locale consiste à utiliser des expressions de l'énergie d'échange-corrélation qui ont été démontrées exactes dans l'hypothèse fictive du gaz homogène d'électrons.

Elle autorise la réécriture de la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (28)$$

où $\varepsilon[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule pour un gaz uniforme d'électrons de densité ($\vec{r}$). Cette quantité peut s'exprimer comme la somme de l'énergie d'échange et de l'énergie de corrélation.

$$\varepsilon[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (29)$$

Une expression analytique pour la partie d'échange a été proposée par Dirac à partir de travaux antérieurs de Slater.

8.4.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Pour tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, des fonctions d'échange-corrélation dépendant de la densité en chaque point et de son gradient, ont été proposées.

Cette approche porte le nom d'approximation du gradient généralisé.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (30)$$

L'énergie d'échange GGA s'exprime comme:

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int \epsilon_x^{hom}[\rho_\sigma(\vec{r})] F(s_\sigma) \rho_\sigma(\vec{r}) d\vec{r} \quad (31)$$

où $\epsilon_x^{hom}[\rho_\sigma(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons et $F(s_\sigma)$ est un facteur d'amélioration, fonction du gradient réduit de la densité électronique s_σ , avec

$$s_\sigma = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})^{4/3}} \quad (32)$$

Plusieurs corrections pour l'énergie de corrélation GGA ont été proposées, dont certaines incluent des paramètres empiriques. C'est notamment le cas de la fonctionnelle de corrélation de Perdew (P86) [8]. Les deux fonctionnelles les plus couramment utilisées sont celles de Lee, Yang et Parr (LYP) [9], et de Perdew et Wang (PW91) [10]. Cette dernière ne contient aucun terme empirique. Ces fonctionnelles de corrélation associées à la fonctionnelle d'échange de Becke forment les fonctionnelles d'échange-corrélation suivantes: BP86, BLYP et BPW91.

8.4.3 Les fonctionnelles hybrides

Dans ces fonctionnelles, on introduit un certain pourcentage de l'échange exact calculable, tel qu'en théorie HF. Becke a proposé l'expression suivante de l'énergie d'échange et de corrélation, qualifiée d'hybride car elle prend en compte l'énergie d'échange exact HF ainsi que l'énergie d'échange et de corrélation DFT [11]:

$$E_{hybride}^{xc} = c_{HF} E_X^{HF} + c_{DFT} E_{DFT}^{xc} \quad (33)$$

La fonctionnelle PBE0 a été proposée par Adamo et Barone [12]. Elle ne contient aucun paramètre ajustable et a été testée sur un jeu de molécules de référence ainsi que pour des molécules faisant intervenir des métaux. Elle est décrite par:

$$E_{xc}^{PBE} = E_{xc}^{GGA} + \frac{1}{4} (E_x^{HF} - E_x^{PBE}) \quad (34)$$

E_x^{PBE} est la partie échange de la fonctionnelle PBE développée par Perdrew, Burke et Ernzerhof

$$[13] \quad E_x^{PBE} = \frac{bx^2}{1+ax^2} \quad \text{et} \quad a = 0.00449 \quad b = 0.00336 \quad x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}}.$$

Les fonctionnelles B3LYP et PBE0 sont actuellement les fonctionnelles les plus employées en théorie DFT. Il s'agit de fonctionnelles hybrides obtenues par combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA et d'échange Hartree-Fock:

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{3}{4} E_X^{PBE} + \frac{1}{4} E_X^{HF} + E_c^{PBE} \quad (35)$$

9 Différentes bases d'orbitales atomiques

La méthode Hartree-Fock fait appel à l'utilisation d'orbitales moléculaires (OM), développées sur une base d'orbitales atomiques selon l'approximation de LCAO. Le nombre et la configuration des fonctions d'orbitales atomiques est l'ensemble des fonctions de base (**basis set**). Le choix de la base a une forte influence sur le temps de calcul et la précision des résultats obtenus. Plus la base sera étendue, plus elle ressemblera aux orbitales atomiques réelles et meilleurs seront les résultats numériques. Toutefois, les calculs seront également plus longs, sans parfois que le gain en précision soit remarquable.

Ainsi, comme bien souvent en chimie numérique, tout l'art réside dans le choix d'un modèle théorique alliant précision des résultats et rapidité de calcul.

Il existe deux types de fonctions de base principalement utilisées dans les calculs de structures électroniques : les Orbitales de Type Slater (STO) [36] et celles de Type Gaussiennes (GTO).

9.1 Orbitales type Slater (STO)

Les fonctions de Slater sont directement inspirées des solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogenoides. Elles ont comme expression générale :

$$\Phi_{n,\ell,m}^s(r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (36)$$

Où

r, θ, φ : coordonnées sphériques qui repèrent la position de l'électron par rapport au noyau.

n, l, m : nombres quantiques principal, azimutal et magnétique.

α : constante détermine à l'aide des règles empiriques.

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$: harmonique sphérique de la partie angulaire des solutions de l'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogenoides.

Comme l'expression des fonctions de base STO renferme un terme $e^{-\alpha r}$, leurs intégration n'est pas toujours aise du point de vue numérique. Il est préférable donc d'utiliser une autre base qui permet le mieux possible la description de ces OM.

9.2 Orbitales type Gaussienne (GTO)

Une solution proposée par Boys [37], consiste à développer ce terme sur une base de fonctions gaussiennes, ces fonctions sont des puissances de X, Y, Z multiplié par le terme

$$e^{-\zeta r^2} = \Phi_{i,j,k}^G(x, y, z) = N X^i Y^j Z^k e^{-\zeta r^2} \quad (37)$$

Ou

i, j, k sont des nombres entiers simulant les nombres quantiques n, l, m.

N est le facteur de normalisation et ζ est l'exposant de la gaussienne.

En effet, le produit de deux orbitales de type gaussien (**GTO**) centrées sur deux atomes différents A et B, est équivalent a une gaussienne unique, centrée sur un point du segment [AB]. Le calcul des intégrales multicentriques se ramène donc a une intégrale monocentrique facilement calculable. La précision des résultats dépend évidemment du nombre de gaussiennes utilisees dans le développement d'une orbitale atomique.

Il existe un bon nombre de bases gaussiennes possibles. Les plus communément utilisees sont celles qui ont ete développées par Pople et collaborateurs [38].

9.2.1 Base minimale STO-nG

En pratique, les orbitales atomiques type Slater STO sont rapprochées par une combinaison de plusieurs OA gaussiennes GTO, base STO-nG [39] dites minimales.

Dans la base STO-3G, chaque orbitale atomique est décrite par une combinaison linéaire de trois fonctions gaussiennes dont l'exposant et le coefficient sont optimises afin de reproduire au mieux l'orbitale de Slater correspondante.

9.2.2 Bases de Pople N-MLG (split valence)

Pople *et coll.* ont proposé une famille de bases d'orbitales notées N-MLG [40], particulièrement utilisées pour les molécules organiques. Dans ces familles, les orbitales de cœur sont décrites par une combinaison linéaire de N gaussiennes alors que les orbitales de valences sont représentées par deux fonctions composées du nombre de gaussienne indiquée dans la seconde partie de la dénomination de la base (M gaussiennes pour les orbitales proches du noyau et L gaussiennes pour ceux plus loin du noyau). Les deux exemples de base très connus de cette famille sont :

- Split valence double zêta (3-21G) : les orbitales de valence sont décrites par **deux** jeux de fonctions [41].
- Split valence triple zêta (6-31G) : les orbitales de valence sont décrites par **trois** jeux de fonctions [42].

En effet, l'idée de décomposition des orbitales de valence vise à donner une description plus flexible de ces orbitales de valence par rapport aux orbitales de cœur puisque ce sont elles qui interviennent dans la réactivité chimique de l'atome.

Afin d'améliorer la performance des fonctions de base gaussiennes une autre alternative consiste à considérer la déformation des orbitales de valence lors de la déformation du nuage électronique. Ceci est rendu possible en introduisant des **orbitales de polarisation** à la base utilisée [43] : ce sont des orbitales de nombre quantique secondaire supérieur (*l*) de type *p*, *d* pour l'hydrogène; *d*, *f* et *g* pour les éléments de la 2^{ème} et 3^{ème} ligne du tableau périodique, ..., etc. Par exemple, la base 6-31G (*p*, *d*) signifie qu'un jeu de fonctions *p* a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions *d* ont été ajoutées aux autres atomes (non hydrogènes). Également, l'ajout des **orbitales diffuses** permet d'améliorer la description du nuage électronique en particulier dans le cas des anions et des composés chimiques présentant plusieurs doublets électroniques libres. Dans Gaussian, l'utilisation du symbole + avant la lettre G permet d'indiquer l'ajout de ce type de fonction à la base d'orbitales, comme par exemple dans la base (6-31+G).

10 Modélisation des interactions intermoléculaires

10.1 Orbitales moléculaires frontières HOMO-LUMO

Une combinaison linéaire des orbitales atomiques donnent naissance aux orbitales moléculaires différentes (OM).

En 1952, K. Fukui [49] a montré l'existence d'une corrélation entre la densité électronique des orbitales moléculaires frontières et la réactivité chimique des hydrocarbures aromatiques. Ce résultat conduit un groupe de théoriciens à formuler une théorie de la réactivité, l'étendant progressivement à des composés très variés et développant ainsi le concept d'orbitale frontière.

A partir de 1970, Fukui s'intéressait au déroulement des réactions chimiques, il visualise le rôle des orbitales frontières en décrivant les diagrammes de leur transformation.

D'après Fukui, les premières orbitales concernées dans une interaction chimique sont la dernière orbitale occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbitals) et la première orbitale inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals) en français BV (pour Basse Vacante). Ces deux orbitales qualifiées de « frontières » sont séparées par une énergie appelée bande interdite (« gap » en anglais). Ces orbitales présentent un réel intérêt puisqu'elles contribuent dans le transport de charge lors d'une réaction chimique à contrôle frontalier.

Le caractère donneur et accepteur d'électron peut être déduit à partir des valeurs de l'énergie des orbitales moléculaires (HOMO, LUMO).

- **HOMO** : traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons.
- **LUMO** : traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons.

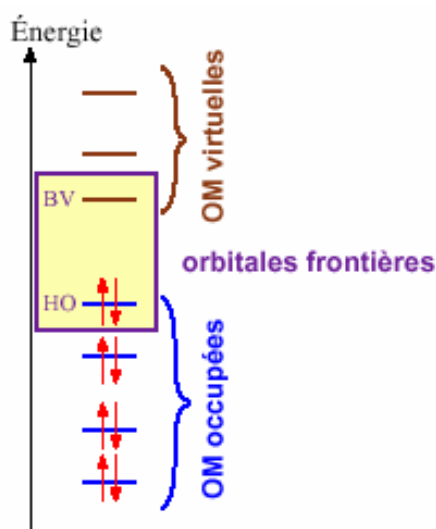


Figure II-1 : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières.

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques, Il y a beaucoup de paramètres, lequel sont utilisé comme descripteurs de réactivité dans les réactions chimiques. Le potentiel chimique (μ), l'affinité électronique (A), le potentiel d'ionisation (I) et la dureté (η) sont les deux descripteurs globaux à partir des quels

peuvent être évalués d'autres indices globaux comme la mollesse globale (σ) ou l'indice global d'électrophile (ω) l'électronégativité (χ).

- **Les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT [16]**

➤ **Energie gap (ΔE)**

La différence d'énergie $\Delta E = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$: est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Une faible valeur de ΔE se traduit par une efficacité inhibitrice importante. Lorsque ΔE diminue, la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du fer augmente.

➤ **Le potentiel d'ionisation I**

C'est l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre à un cation, pris à l'état gazeux. Le potentiel d'ionisation (I) d'une molécule diamagnétique correspond à l'énergie de l'orbitale HOMO avec changement de signe, il est calculé par la formule suivante :

$$I = - E_{\text{HOMO}}$$

➤ **L'affinité électronique (A)**

C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. L'affinité électronique (A) est l'énergie de l'orbitale LUMO avec changement de signe, elle est calculée par la formule suivante :

$$A = - E_{\text{LUMO}}$$

➤ **L'électronégativité (χ)**

L'électronégativité, exprimée en (eV), est définie comme l'écart entre l'énergie d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A), toutes deux exprimées aussi en (eV) sont calculée par la formule :

$$\chi = \frac{I + A}{2}$$

Ou :

I : potentiel d'ionisation de la molécule et **A** : affinité électronique de la molécule.

➤ **La dureté et la mollesse**

La dureté absolue (η) est une propriété importante qui mesure à la fois la stabilité et la réactivité d'une molécule. Une approximation de ce paramètre, dans la théorie des orbitales moléculaires, est donnée par :

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2}$$

La mollesse (σ) est l'inverse de la dureté

$$\sigma = \frac{1}{\eta}$$

➤ **Le potentiel chimique électronique (μ)**

Le potentiel chimique sert à déterminer le sens du transfert d'électrons lors d'une condensation entre deux molécules. Peut être calculé à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières E_{HOMO} et E_{LUMO} :

$$\mu = \frac{E_{LUMO}}{2} + \frac{E_{HOMO}}{2}$$

➤ **Fraction d'électrons transférés (ΔN)**

La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inb}}{2(\eta_{Fe} - \eta_{inb})}$$

χ_{Fe} et χ_{inb} : désignent respectivement les électronégativités absolues du fer et de l'inhibiteur

➤ **L'indice de l'électrophile globale ω**

Dans le cadre de la théorie des orbitales frontières, l'électrophile globale (ω) est principalement expliquée par un recouvrement maximal de la LUMO de l'électrophile et la HOMO du

nucléophile. Plus l'énergie de stabilisation est importante, plus le système est électrophile, de sorte qu'une mesure de l'électrophile d'un système peut être donnée par formules :

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

11 Programme de calculs utilisé

Le logiciel Gaussian [25], est un logiciel de chimie quantique, créé à l'origine par John Pople et mis en application en 1970 (version Gaussian 70). Le nom provient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie quantique.

Le logiciel Gaussian est de loin la suite de programme la plus utilisée par les chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes et physiciens pour la recherche dans divers domaines d'intérêt chimiques. Depuis sa construction il a été mis à jour[**] sans cesse, d'où plusieurs versions existent et les deux dernières versions sont :

Gaussian 09 [26] est une série de programmes connectés pour effectuer des calculs à différents niveaux (semi-empiriques, empiriques, *ab initio* et DFT).

Gaussian 16 est la dernière version du programme qui possède des capacités de pointe pour la modélisation moléculaire.

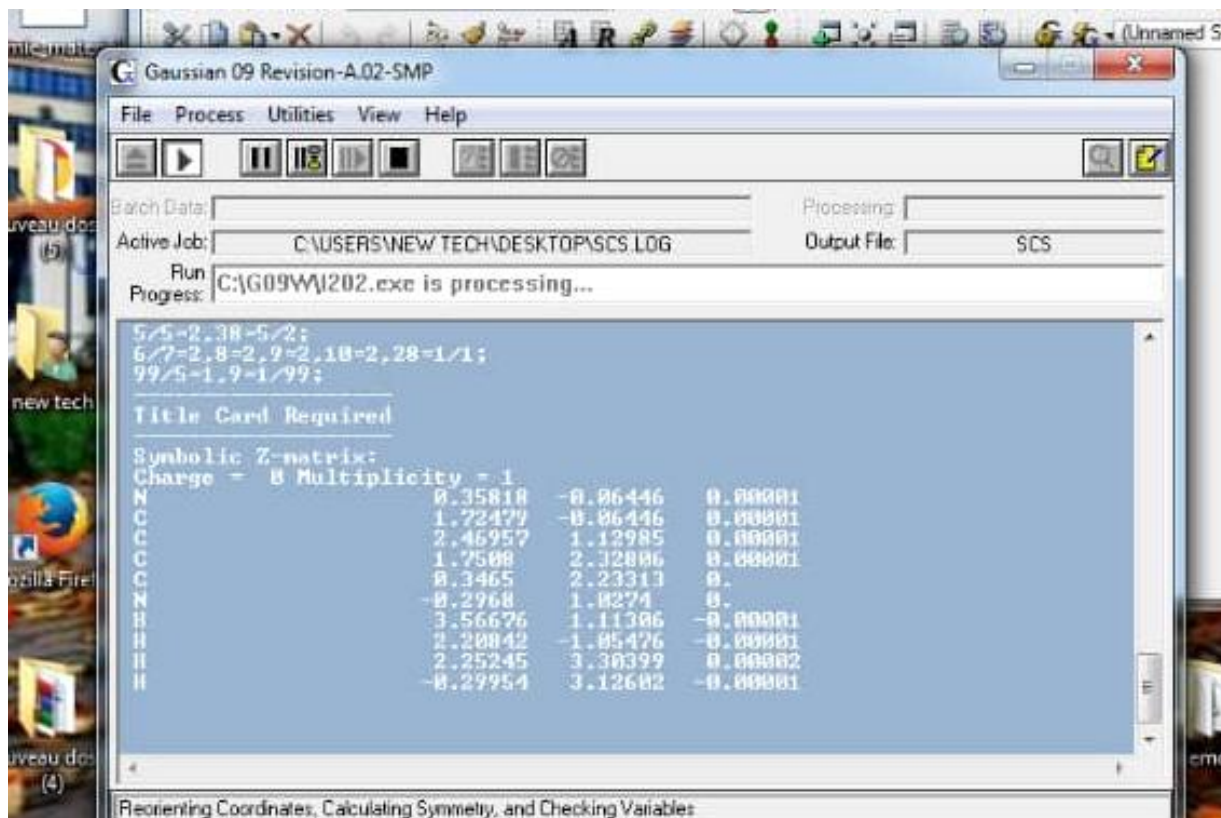


Figure II-2 : Interface graphique du logiciel Gaussian09.

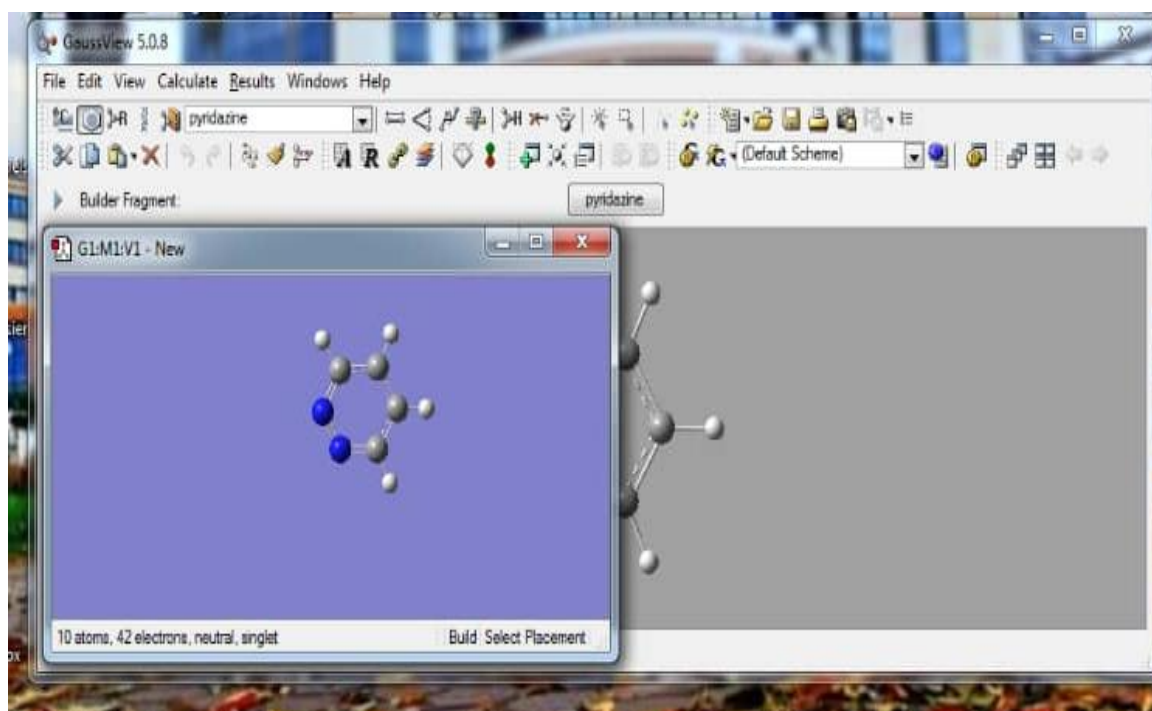


Figure II-3 : Interface graphique de GaussView.

Références bibliographiques

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79, 361 (1926). (b) E. Schrödinger, Ann. Phys. 79, 489 (1926).
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. 389, 484 (1927).
- [3] M. Fierz, Helv. Phys. Acta. 12, 37 (1939). (b) W. Pauli, Phys. Rev. 58, 722 (1940).
- [4] D. R. Hartree, Math. Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 110 (1928). (b) D. R. Hartree, Math. Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 132 (1928). (c) V. Z. Fock, Phys. A, 61, 148 (1930).
- [5] A. N. S. Szabo, O. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory. Dover Publications Inc., New York, 1996.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. B. 136, 871 (1964).
- [7] H. Chermette, Density functional theory: a tool in studies of coordination complexes. Actual. Chim. FIELD Full Journal Title: Actualité Chimique. 7, 15 (1996).
- [8] J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 33, 8824 (1986).
- [9] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. Phys. Rev. B. 37, 789 (1988).
- [10] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais. Phys. Rev. B. 46, 6687 (1992). + réf. 26 et 27. (b) J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang. Phys. Rev. B. 54, 16539 (1996).
- [11] G. Boucekkine, méthodes de la chimie quantique, Edition TI, AF6050 (2007).
- [12] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. 108, 664 (1998).
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [14] O. L. Olatunji, al. / C. R. Chimie. 10, 528 (2007).
- [15] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snidjers, J. Chem. Phys. 99, 4610 (1993).
- [16] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snidjers, J. Chem. Phys. 101, 9792 (1994).
- [17] L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. 58, 1486 (1936).
- [18] K. Baldrige, A. Klamt, J. Chem. Phys. 106, 6622 (1997).
- [19] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, J. Chem. Phys. 55, 117 (1981).
- [20] R. J. Zauhaar, R. S. Morgan, J. Mol. Biol. 186, 815 (1985).
- [21] F. London, I. Phys. Radium, 8, 397 (1937).
- [22] H. F. Hamerka, Mol. Phys. 1, 203 (1958), H. F. Hamerka, Mol. Phys. 2, 64 (1959).
- [23] R. Ditchfield, Mol. Phys. 27, 789 (1974).
- [24] K. Wolinsky, J. F. Hinton, P. Pulay, J. Am. Chem. Soc. 112, 8251 (1990).

[25] Gaussian 09, Revision D.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009)

[26] Gaussian online manual www.gaussian.com.

Chapitre III

Résultats et discussion

Chapitre III Résultats et discussion

1 Introduction

L'objectif de notre travail consiste à étudier théoriquement la structure électronique et quelques propriétés physicochimiques de la molécule hétérocyclique 1,2,4-Triazole-3-Thione et une de ses dérivés la 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione.

2 Méthodes de calcul

Les calculs ont été réalisés avec la théorie de Hartree Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle densité DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP [1]. Plusieurs bases (6-31G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-311G(d,p) et 6-311++G(d,p) ont été testées.

Tous les calculs ont été effectués via le logiciel de chimie quantique GAUSSIAN09 [2].

3 Optimisation géométrique

3.1 Molécule 1,2,4- Triazole -3- Thione

La molécule hétérocyclique la 1,2,4-triazole- 3-thione comme le montre la figure 1 existe en deux formes tautomériques,

La thione (NH) et thiol (SH); la première avec une double liaison C1=S et la deuxième avec la double liaison cyclique C1=N2.

Il n'y a pas de données cristallographiques sur la structure de ces espèces [3]. Par conséquent, la géométrie de La 1,2,4-triazole-3-thione et sa forme thiol ont été optimisés à 1,2,4- triazole-3-thiol (Thiol) passant par la structure de transition (TS).

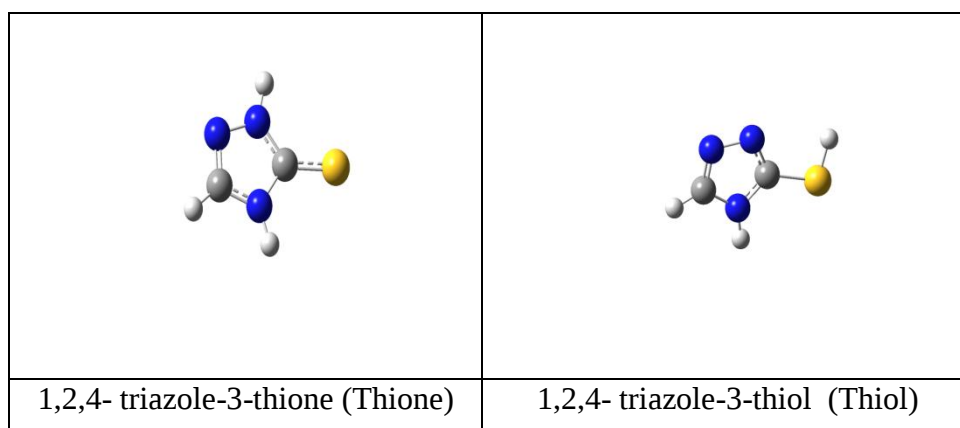


Figure III-1 : la molécule 1,2,4- triazole-3-thione (Thione) et sa forme tautomère 1,2,4-triazole-3-thiol (Thiol).

Le tableau 1 rassemble les valeurs des énergies correspondantes à 1,2,4-triazole-3-thione et sa forme thiol, ces valeurs sont obtenues en effectuant des optimisations complètes de géométries.

Tableau III-1 : L'énergies en (u.a) de la 1,2,4-triazol-3-thione et 1,2,4-triazole-3-thiol en HF et DFT B3LYP calculés avec différentes bases et la différence d'énergie en (KJ mol⁻¹).

	Thione		Thiol		ΔE (KJ mol ⁻¹)	
	HF	DFT/ B3LYP	HF	DFT/ B3LYP	HF	DFT/B3LYP
6-31G	-638.1807	-640.3422	-638.1275	-640.2972	139.79	117.99
6-31G(d)	-638.3262	-640.4491	-638.3005	-640.4242	67.40	65.40
6-31G(d,p)	-638.3364	-640.4577	-638.3105	-640.4325	68.24	66.23
6-31+G(d,p)	-638.3430	-640.4688	-638.3186	-640.4454	64.18	61.42
6-311G(d,p)	-638.4093	-640.5417	-638.3839	-640.5162	66.73	66.99
6-311++G(d,p)	-638.4142	-640.5475	-638.3904	-640.5241	62.59	61.59

La comparaison des valeurs d'énergies obtenues par la base 6-31G avec celles de la base 6-31G (d) et la base 6-31G (d, p) montre une grande différences entre les valeurs de ΔE (différences d'énergies entre les deux formes tautomères thione et thiol) cela révèlent la nécessité d'une fonction de polarisation sur les atomes d'hydrogène.

Ainsi, les données du tableau 1 mettent l'accent sur l'utilisation de polarisation et fonctions diffuses sur l'atome d'hydrogène pour l'étude d'une tautomérisation.

Nous constatons que les énergies obtenues par la méthode DFT /B3LYP sont plus basses que les valeurs obtenus par la méthode HF et cela quelque soit la base utilisé et plus précisément les valeurs obtenues par la bases 6-31+G(d) et la base 6-311++G(d,p).

Ainsi selon le tableau 1 B3LYP/6-31G+(d,p) est suggéré comme un niveau approprié qui représente un excellent compromis entre la précision et le coût d'étude computationnelle de l'énergie relative de la tautomérisation.

Les paramètres géométriques de la 1,2,4-Triazole-3- Thione et sa forme tautomère de Thiol optimisés à différents niveaux sont reportés respectivement dans les tableaux 2 et 3.

Tableau III-2 : Paramètres géométriques de la 1,2,4-Triazole-3- Thione en HF et DFT/B3LYP calculés avec différentes bases (Les longueurs de liaisons en Å et les angles en degrés).

	HF			DFT	B3LYP	
	6-31G	6-31+G(d,p)	6-311++G(d,p)		6-31G+(d,p)	6-311++G(d,p)
C1-N3	1.356	1.356	1.356	1.393	1.384	1.384
C1-N2	1.332	1.333	1.333	1.371	1.365	1.369
C1-S	1.673	1.670	1.370	1.710	1.663	1.651
N3—C2	1.367	1.367	1.367	1.384	1.373	1.369
C2-N1	1.269	1.267	1.267	1.315	1.296	1.313
N2-H1	0.994	0.993	0.993	1.005	1.008	1.009
N3-H2	0.995	0.994	0.994	1.007	1.007	1.010
C2-H2	1.068	1.069	1.069	1.075	1.078	1.080
N1-N2	1.383	1.359	1.359	1.402	1.371	1.363
N3-C1-N2	102.26	102.39	102.35	101.61	101.19	101.20
N3-C1-S	128.35	128.33	128.28	128.64	128.99	128.97
C1-N2-C2	109.13	108.42	108.38	109.55	109.12	109.10
N3-C2-H3	111.21	111.21	111.24	111.29	111.45	111.43
C1-N2-H1	125.37	125.226	125.27	125.75	122.85	122.02
C1-N3-H2	123.23	123.31	123.39	122.71	122.67	122.76
N3-C2-H3	123.82	123.89	123.99	124.48	124.15	124.15
S-C1-N3-C2	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
H2-N3-C1-N2	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
N3-C1-N2-H1	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
H3-C2-N3-C1	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0

Tableau III-3 : Paramètres géométriques de la 1,2,4-Triazole-3- Thiol en HF et DFT/B3LYP.

	HF			DFT B3LYP		
	6-31G	6-31+G(d,p)	6-311++G(d,p)	6-31G	6-31G+(d,p)	6-311++G(d,p)
C1-N3	1.363	1.355	1.355	1.379	1.370	1.369
C1-N2	1.294	1.282	1.279	1.325	1.313	1.309
C1-S	1.798	1.757	1.755	1.810	1.763	1.763
N3—C2	1.372	1.362	1.363	1.386	1.375	1.374
C2-N1	1.293	1.279	1.274	1.323	1.308	1.302
S-H1	1.349	1.325	1.329	1.375	1.347	1.348
N3-H2	0.990	0.994	0.993	1.007	1.010	1.008
C2-H2	1.062	1.069	1.007	1.076	1.080	1.078
N1-N2	1.396	1.368	1.367	1.430	1.386	1.385
N3-C1-N2	110.83	110.50	110.55	110.83	110.41	110.39
N3-C1-S	123.07	122.61	122.53	122.89	122.75	122.77
C1-N3-C2	105.24	103.98	103.84	105.10	104.97	104.37
N3-C2-N1	109.92	110.35	110.41	110.49	110.33	110.37
C1-S-H1	95.20	94.42	94.48	93.25	92.21	92.88
C1-N3-H2	127.34	128.01	128.05	122.34	127.55	127.83
N3-C2-H1	124.12	123.65	123.56	123.80	123.65	123.48
S-C1-N3-C2	180.0	180.0	180.0	180.0	180.04	180.0
C2-N3-C1-N2	180.0	00.0	00.04	0.04	359.96	00.0
C1-N3-C2-N1	180.0	00.0	359.93	359.97	00.07	00.0
N2-C1-N3-H1	180.0	00.0	00.0	0.04	00.07	00.0
N1-C1-N3-H2	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C1-N3-C2-H3	180.0	180.0	180.0	180.02	180.0	180.0

Les tableaux 2 et 3 rassemblent les paramètres structuraux de la 1,2,4-Triazole-3-Thione et de sa forme tautomère 1,2,4-Triazole-3-Thiol.

En observant les angles dièdres sélectionnés, ils sont approximativement 0 ou 180° montrent des géométries complètement planes des deux formes Thione et Thiol.

Et en comparant les distances de liaison des atomes du cycle dans les deux formes Thione et Thiol en constatent que les distances de liaison sont constantes à l'intérieur du cycle, de cela la confirmation d'une complète localisation des liaisons simples et doubles du cycle de la 1,2,4-Triazole-3-Thione et de sa forme tautomère 1,2,4-Triazole-3-Thiol comme le montrent les tableaux 2 et 4.

En outre, dans la méthode DFT/B3LYP on observe un changement des distances de liaison, des angles de liaison et des angles dièdres avec l'augmentant de la taille de la base.

Le tableau 4 reporte les indices globaux de la réactivité de la 1,2,4-Triazole-3-Thione et de sa forme tautomère 1,2,4-Triazole-3-Thione en DFT/B3LYP avec la base 6-311++G(d,p).

Tableau III-4 : Indices globaux de la réactivité de la 1,2,4-Triazole-3-Thione et de sa forme tautomère 1,2,4-Triazole-3-Thiol.

	Thione	Thiol
	6-311++G(d,p)	6-311++G(d,p)
μ (D)	4.0226	4.6475
Lumo (eV)	-0.02498	-0.03452
Homo (eV)	-0.22310	-0.24865
Gap=(Homo-Lumo)	0.19812	0.21413

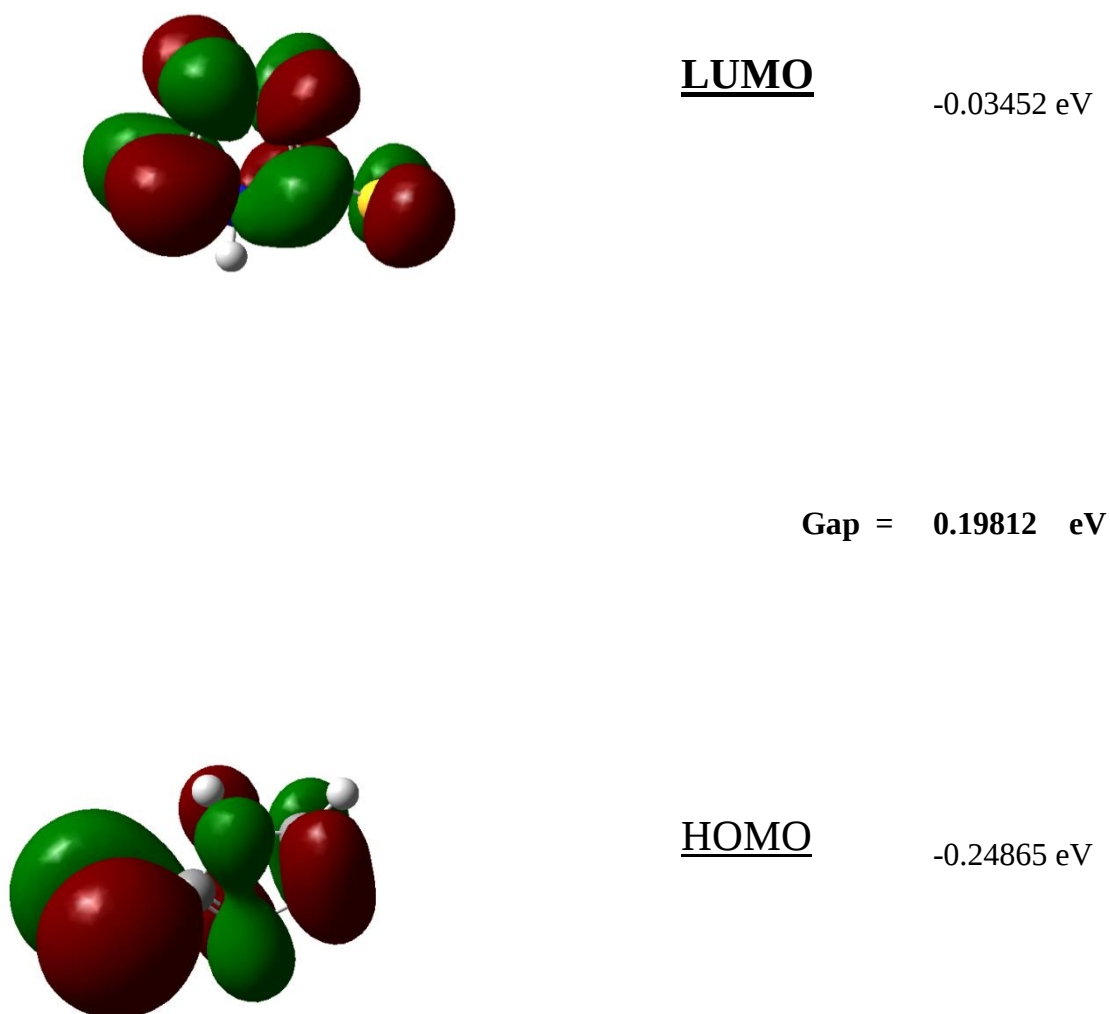


Figure III-2 : HOMO et LUMO de l'état fondamental de la 1,2,4- Triazole -3-Thione.
Cette figure montre les orbitales moléculaires frontière HOMO et LUMO pour l'état fondamentale de la 1,2,4- Triazole -3-Thione.

3.2 Molécule 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione

Une des dérivés de la molécule 1,2,4-triazole-3-thione, la molécule hétérocyclique 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione, qui est représenté par la figure 3.

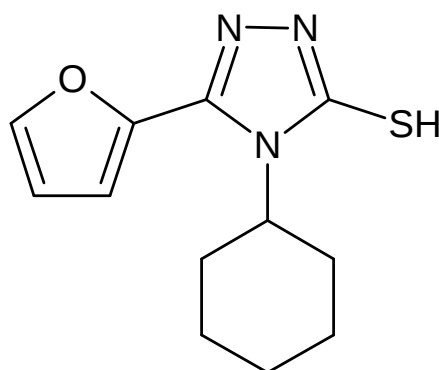


Figure III-3 : Structure chimique du 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thiol.

La molécule 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione existe en deux formes tautomériques [4]. La thione (NH) et thiol (SH); la première avec une double liaison C1=S et la deuxième avec la double liaison cyclique C1=N2. La figure 4 représente la molécule 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione (4a) et sa forme tautomère 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thiol (4c) .

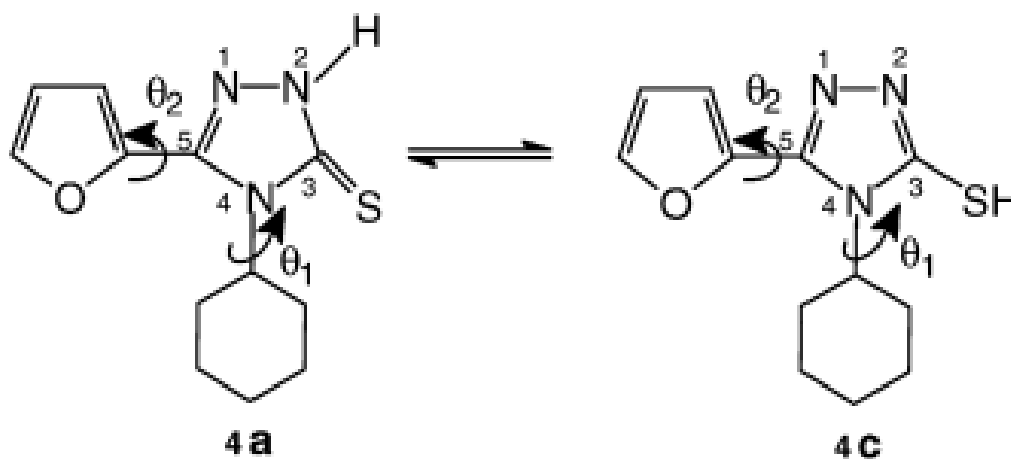


Figure III-4 : Structure chimique du composé 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione (4a) sa forme tautomère (4c) .

Les mesures des rayons X ont été effectuée à l'aide d'un diffractomètre CAD4 Enraf-Nonius [5].

Le tableau 5 reporte les données cristallines détails de la détermination de la structure de la molécule 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione [4].

Tableau III-5 : Données cristallines et détails de la détermination de la structure de 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione (4a).

Formule cristalline	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₃ S
Formule de poids	249.33
Dimensions du cristal (mm)	0.42 · 0.42 · 0.21
Temp [K]	293(2)
Système de cristal	Monoclinic
Groupe d'espace	P2 ₁ /a
a, [Å]	9.7216(15)
b, [Å]	13.1754(12)
c, [Å]	10.5574(11)
α, [°]	90.0
β, [°]	105.691(10)
γ, [°]	90.0
Z; D _{calc} , [g cm ³]	4; 1.27
Range of θ [°]	5.34/52.58
μ (MoKα)[mm ⁻¹]	0.237
Réflexions recueillies	2570
Réflexions utilisées dans le raffinement	2442
No. de paramètres raffinés	162
Valeurs R/R _w	0.0559/0.1626
GOF	0.998
Final shift	0.000
(Δρ) _{min} , (Δρ) _{max} (e Å ⁻³)	0.210, 0.277

Les coordonnées cartésiennes de la 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione sont donnés dans le tableau 6 [4].

Tableau III-6 : Coordonnées atomiques de la 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione (4a) .

Atome	X	Y	Z
S1	0.52698(15)	0.32803(8)	0.54143(10)
O1	0.2808(3)	0.2338(2)	-0.0048(3)
N1	0.4172(3)	0.4447(2)	0.1899(3)
N2	0.4588(3)	0.4477(2)	0.3242(3)
N3	0.4490(3)	0.28980(19)	0.2769(3)
C1	0.4773(4)	0.3568(3)	0.3810(3)
C2	0.4129(4)	0.3478(3)	0.1637(3)
C3	0.3769(4)	0.3112(3)	0.0282(3)
C4	0.2672(5)	0.2140(4)	-0.1345(4)
C5	0.3484(5)	0.2765(3)	-0.1809(4)
C6	0.4204(4)	0.3391(3)	-0.0754(4)
C7	0.4642(4)	0.1789(3)	0.2952(4)
C8	0.3221(4)	0.1271(3)	0.2829(4)
C9	0.3442(5)	0.0144(3)	0.3105(5)
C10	0.4290(6)	-0.0345(3)	0.2256(6)
C11	0.5710(5)	0.0185(3)	0.2413(6)
C12	0.5483(5)	0.1310(3)	0.2099(5)
H1	0.521(3)	0.173(2)	0.389(3)
H2	0.462(4)	0.507(3)	0.368(4)

La figure 5 représente les ellipsoïdes d'agitation thermique de la molécule après l'affinement des données radio-cristallographique [13]. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des petites sphères de diamètre arbitraire.

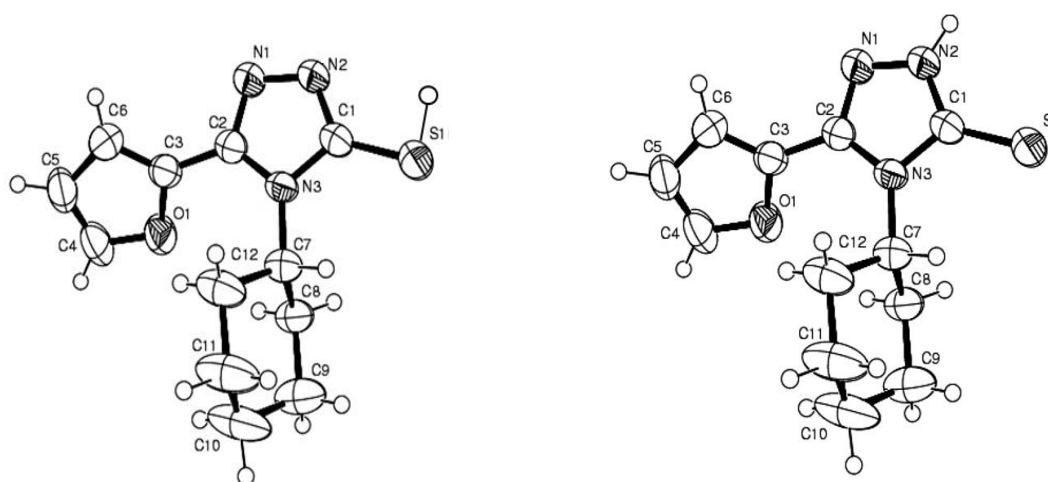


Figure III-5 : Les ellipsoïdes d'agitation thermique des deux formes tautomères de la molécule 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione obtenu par radio-cristallographie

Le tableau 7 rassemble les valeurs des énergies et les indices globaux de la réactivité correspondantes à la 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione et sa forme thiol et les indices globaux de la réactivité en DFT/B3LYP.

Tableau III-7 les valeurs des énergies et les indices globaux de la réactivité correspondantes à la 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione et sa forme thiol et les indices globaux de la réactivité en DFT/B3LYP.

	Thione 4a			Thiol 4c		
	6-31G	6-31+G(d,p)	6-311++G(d,p)	6-31G	6-31+G(d,p)	6-311++G(d,p)
En	-1103.982305	-1103.72308	-1104.17279	-1103.95222	-1103.666385	-1104.142946
μ	5.2726	5.6427	5.1588	5.1230	6.3807	5.1125
Homo	-0.20810	-0.20306	-0.20982	-0.21751	-0.22058	-0.21934
Lumo	-0.05027	-0.04902	-0.05218	-0.03970	-0.03564	-0.04215
Gap	0.15783	0.15404	0.15764	0.17781	0.18494	0.17719
I	0.20810	0.20306	0.20982	0.21751	0.22058	0.21934
A	0.05027	0.04902	0.05218	0.3970	0.03564	0.04215
χ	0.525135	0.52451	0.52609	0.6985	0.51782	0.521075

Les paramètres géométriques de la 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-Triazole-3-Thione et sa forme tautomère de Thiol optimisés à différents niveaux sont reportés respectivement dans les tableaux 8 et 9.

Tableau III-8 : Paramètres géométriques de la 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4Triazole-3- Thione en DFT/B3LYP calculés avec différentes bases (Les longueurs de liaisons en Å et les angles en degrés).

Distance /Angle	6-31G	6-31+G**	6-311++G**	Exp
S1-C1	1.72	1.67	1.67	1.674
C1-N2	1.36	1.36	1.36	1.330
N2-H2	1.005	1.01	1.007	0.900
N2-N1	1.38	1.35	1.35	1.366
N1-C2	1.32	1.31	1.30	1.305
C2-N3	1.40	1.39	1.39	1.381
N3-C1	1.39	1.39	1.38	1.378
N3-C7	1.48	1.48	1.48	1.476
C7-H1	1.09	1.09	1.09	1.000
C7-C8	1.54	1.53	1.53	1.515
C8-C9	1.54	1.53	1.53	1.517
C9-C10	1.54	1.53	1.53	1.516
C10-C11	1.54	1.53	1.53	1.516
C11-C12	1.54	1.53	1.53	1.522
C12-C7	1.54	1.53	1.53	1.509
C2-C3	1.44	1.45	1.45	1.460
C3-O1	1.35	1.36	1.36	1.363
O1-C4	1.38	1.35	1.35	1.365
C4-C5	1.36	1.36	1.35	1.323
C5-C6	1.43	1.43	1.42	1.410
C6-C3	1.37	1.37	1.36	1.327
C3-O1-C4	107.02	107.2	107.2	105.9
N2-N1-C2	103.6	103.7	103.8	103.4
N1-N2-C1	114.5	114.9	114.7	114.1
C1-N3-C2	107.8	107.4	107.3	106.5
C1-N3-C7	126.3	126.6	126.5	122.6
C2-N3-C7	125.6	125.7	125.9	130.8
C1-N2-H2	125.08	124.3	124.3	124
N1-N2-H2	120.3	120.6	120.8	121
S1-C1-N3	131.7	131.8	131.7	127.0
S1-C1-N2	125.5	125.7	125.8	128.8
N2-C1-N3	102.7	102.3	102.4	104.1
N1-C2-C3	122.8	122.4	122.4	121.1
N1-C2-N3	111.2	111.5	111.5	111.8
N3-C2-C3	125.9	126.0	125.9	127.1
C2-C3-C6	134.8	134.4	134.2	132.1
O1-C3-C6	108.9	109.5	109.6	110.2
O1-C3-C2	116.07	115.8	116.02	117.6
O1-C4-C5	109.8	110.5	110.5	110.3
C4-C5-C6	106.9	106.04	106.07	106.9
C3-C6-C5	107.2	106.5	106.4	106.8
N3-C7-C8	111.7	111.9	111.9	112.2
C8-C7-C12	112.36	112.5	112.5	112.9
N3-C7-C12	112.05	112.15	112.07	112.8
C7-C8-C9	110.48	110.4	110.5	110.2

C8–C9–C10	111.58	111.6	111.6	112.0
C9–C10–C11	111.14	111.18	111.16	111.4
C10–C11–C12	111.52	111.62	111.6	110.5
C7–C12–C11	110.08	110.1	110.2	110.3
N3–C7–H1	104.5	104.2	104.3	102.5
C8–C7–H1	108.4	108.2	108.2	107.3
C12–C7–H1	107.2	107.1	107.12	108.4

Tableau III-9 : Paramètres géométriques de la 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4Triazole-3- Thiol (4c) en DFT/B3LYP calculés avec différentes bases (Les longueurs de liaisons en Å et les angles en degrés).

Distance /Angle	6-31G	6-31+G**	6-311++G**
S1-C1	1.81	1.76	1.76
S1-H10	1.37	1.3	1.34
C1-N2	1.32	1.31	1.30
N2-N1	1.40	1.37	1.36
N1-C2	1.33	1.32	1.31
C2-N3	1.40	1.39	1.44
N3-C1	1.38	1.37	1.37
N3-C7	1.48	1.48	1.48
C7-H1	1.09	1.09	1.09
C7-C8	1.54	1.53	1.53
C8-C9	1.55	1.54	1.54
C9-C10	1.55	1.55	1.54
C10-C11	1.54	1.53	1.53
C11-C12	1.54	1.54	1.54
C12-C7	1.55	1.55	1.54
C2-C3	1.44	1.45	1.44
C3-O1	1.40	1.37	1.37
O1-C4	1.38	1.36	1.36
C4-C5	1.36	1.36	1.35
C5-C6	1.43	1.43	1.42
C6-C3	1.37	1.37	1.36
C3-O1-C4	107.3	107.1	107.04
N2-N1-C2	107.5	108.2	108.2
N1-N2-C1	106.6	106.8	106.8
C1-N3-C2	103.6	103.07	103.02
C1-N3-C7	124.5	124.7	124.7
C2-N3-C7	131.6	132.1	132.2
C1-S1-H10	92.5	92.2	92.18
S1-C1-N3	123.7	123.5	123.3
S1-C1-N2	124.2	124.6	124.7
N2-C1-N3	112.07	111.8	111.8
N1-C2-C3	122.1	120.7	120.8
N1-C2-N3	110.07	110.05	110.03
N3-C2-C3	127.7	129.1	129.08
C2-C3-C6	136.5	129.8	129.4
O1-C3-C6	108.5	109.6	109.7
O1-C3-C2	114.8	120.3	120.3
O1-C4-C5	109.7	110.3	110.2
C4-C5-C6	106.9	106.3	106.4
C3-C6-C5	107.4	106.5	106.4
N3-C7-C8	113.3	112.9	112.9
C8-C7-C12	112.6	112.7	112.7
N3-C7-C12	112	112.5	112.5
C7-C8-C9	109.6	110.08	110.1
C8-C9-C10	112.7	112.7	112.7

C9–C10–C11	111.4	111.2	111.3
C10–C11–C12	110.08	111.2	111.2
C7–C12–C11	111.5	111.4	111.4
N3–C7–H1	104.05	103.8	103.8
C8–C7–H1	106.1	106.7	106.7
C12–C7–H1	107.9	107.3	107.2

D'après le tableau 9, les valeurs des liaisons, les angles et les angles dièdres obtenues par l'optimisation de la molécule 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4Triazole-3-Thione par la méthode DFT/B3LYP et avec trois bases utilisées 6-31G , 6-31+G** et 6-311++G** sont très proche des valeurs expérimentales, ou l'erreur absolu ne dépasse pas la valeur de 2% .

La méthode de la fonctionnelle densité DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP reproduit très bien les paramètres structuraux de la molécule 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4Triazole-3-Thione et cela quelque soit la base utilisé.

Références bibliographiques

- [1]- C. Lee, Yang W., and R. G. Parr. Phys. Rev. B, 1988, 37 : 785
- [2]- M. J. Frisch ; G. W. Trucks ; H. B. Schlegel ; G. E. Scuseria ; M. A. Robb ; J. R. Cheeseman
; G. Scalmani ; V. Barone ; B. Mennucci ; G. A. Petersson et al. Gaussian 09, Revision A.02 ;
Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, (2009)
- [3]- Mehdi D. Davari & Homayoon Bahrami et Zahra Zolmajd Haghighi & Mansour Zahedi
Journal of Molecular Modeling · (2009)
- [4] Arzu Karayel, Suheyra Özbeý, Gültaze C, Çapan, Journal of Molecular Structure 841
(2007) 118–124
- [5] Enraf-Nonius, Cad4 Express Software. Version 1.1. Enraf-Nonius,
Delft, The Netherlands (1993).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans le cadre de ce mémoire de master, nous avons entrepris des travaux théoriques avec le logiciel Gaussian 2009, afin d'étudier en détail les propriétés structurales et électroniques de la 1,2,4 –Triazole et sa dérivée.

La première partie de notre travail est un calcul des énergies et des paramètres géométriques de la 1,2,4 –Triazole-3- thione et 1,2,4 –Triazole-3-thiol avec des méthodes Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec différentes bases, nous avons constatés que la base 6-311++G(d,p) prenant énormément de temps de calcul dans le logiciel, et la base 6-31+G(d,p) est suggérée comme un niveau approprié qui représente un excellent compromis entre l'étude et le cout d'étude computationnelle de l'énergie relative de la tautomérisation.

La deuxième partie est une comparaison entre les données expérimentales et les résultats théoriques que nous avons calculé avec le logiciel Gaussian 09 de la dérivé 4-cyclohexyl-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-Triazole-3- Thione et sa forme tautomère de Thiol.

Nous constatons que les énergies obtenues par la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle B3LYP reproduit très bien les paramètres structuraux des molécules étudiés.

Notre travail est une initiation à l'étude théorique de la structure de la 1,2,4-Triazole et ses dérivés. D'autres calculs plus poussés, en employant d'autres méthodes théoriques, seront utiles pour affiner les résultats issus de ce travail.