

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° :



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE
OPTION : CHIMIE ORGANIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: BENSALAH FERYAL

Intitulé

**Etude théorique du mécanisme réactionnel
Des réactions SN aromatique**

Soutenu le : 13/06/2017 devant le jury composé de:

Berarma. K	MAA	Université de M'sila	Président
Latelli. N	MCA	Université de M'sila	Rapporteur
Merouani. H	MCB	Université de M'sila	Examinatrice

Année universitaire : 2016 / 2017

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes chers parents qui m'ont toujours soutenus durant
toutes les périodes de ma vie, que dieu le tout puissant les
protègent et les gardent.*

Ma deuxième mère DJEZAR SALIMA

Mon futur mari AMROUN YASSINE

Mes frères et Mes sœurs et à toute la famille

Mes amies BENTALEB BESMA, BOURAHLA SAFIA

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu mon encadreur
LATELLI Nadjia, docteur à l'Université de M'Sila .
Qui m'a proposé ce sujet de Master, pour son aide
précieuse et sa disponibilité durant toute la durée de
mon projet.

Je remercie également les membres de jury pour
l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger mon
*modeste travail à savoir : l'enseignante **BERARMA***
Khadidja en qualité de président et l'enseignante
MEROUANI Hafida en qualité d'examineur.

A tous mes enseignants et à toute personne ayant
participé de près ou de loin à la réalisation de ce
travail, je dirai merci mille fois.

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des schémas

INTRODUCTION GENERALE 1

Références 3

CHAPITRE I : LA DFT ET APPROCHES THEORIQUES DE LA REACTIVITE CHIMIQUE

I.1. Introduction..... 4

I.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité..... 5

I.2.1. Les fonctionnels hybrides..... 5

I.2.2. Analyses de population..... 5

I.2.2.1. Analyse de Mulliken (MPA)..... 5

I.2.3. Les descripteurs de la DFT conceptuelle..... 6

I.2.3.1. Les descripteurs globaux..... 6

I.2.3.2. Les descripteurs locaux..... 8

I.3. Approches théoriques de la réactivité chimique..... 9

I.3.1. Théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO)..... 9

I.3.2. Théorie de d'état de transition (TST)..... 10

I.3.3. Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases)..... 11

Références..... 12

CHAPITRE II : BIBLIOGRAPHIE

II.1. Introduction..... 14

II.2. Réactions et intermédiaires réactionnels..... 15

II.2.1. Les intermédiaires réactionnels..... 15

II.2.2	Réaction d'addition.....	17
II.2.2.1	Réaction d'addition sur la liaison double carbone-carbone.....	17
II.2.2.2	Mécanisme réactionnel de l'addition électrophile et nucléophile.....	17
II.2.3	Réaction d'élimination.....	19
II.2.4	Réaction de substitution.....	19
II.2.4.1	Substitution nucléophile (SN).....	19
II.2.4.2	Mécanisme réactionnel de SN aliphatique.....	20
II.2.4.3	Substitution nucléophile aromatique.....	20
II.2.4.4	Substitution électrophile (SE).....	21
II.2.4.5	Substitutions électrophiles aliphatique.....	22
II.2.4.6	Substitutions électrophiles aromatique.....	23
	Références.....	25

CHAPITRE III : RESULTAS ET DISCUSSIONS

III.1.	Introduction.....	26
III.2.	Détails computationnels.....	27
III.3.	Résultats et discussions.....	28
III.3.1.	Géométrie des réactifs.....	28
III.3.2.	Analyse des descripteurs chimiques globaux intramoléculaires.....	30
III.3.3.	Analyse des descripteurs chimiques globaux intermoléculaires.....	33
III.3.4.	Analyse des descripteurs chimiques locaux.....	34
III.3.5.	Etude de mécanisme réactionnel.....	36
III.3.5.1	Localisation des états de transition.....	41
III.3.5.2	Calcul des barrières d'activation des états de transition.....	44
III.3.6	Etude thermodynamique.....	48
	Références.....	50
	CONCLUSION GENERALE	51

Liste des abréviations, sigles et symboles

S_NAr	Substitution nucléophile aromatique.
NBD-Cl	7-chloro-4-nitrobenzo-2-oxa-1.3-diazole (7-chloro-4-nitrobenzofurazane).
DFT	Density Functional Theory.
PBE	Perdew, Burke et Ernzerhof Perdew, Burke et Ernzerhof.
MPA	analyse de la population de Mulliken
OMF	Orbitale moléculaire frontières
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
TST	Transition State Theory
TS	Transition State
HSAB	Hard and Soft Acides and Bases
ΔE^\ddagger	Energie d'activation.
μ	potentiel électronique chimique.
η	dureté chimique
ω	électrophilicité globale
ω^-	nucléophilicité
IP	potentiel d'ionisation
EA	affinité électronique.
N	fraction de charge transférée
η_{DA}	dureté intermoléculaire
ΔG	enthalpie libre variation
ΔH	enthalpie variation
<i>f_k</i>	indice de Fukui

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1 : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières.....	9
Figure 1.2 : Les différentes interactions entre les OMFs.....	10
Figure 3.1 : indices de Fukui des anilines et NBD-Cl calculées au niveau PBEPBE/6-31G*.....	35
Figure 3.2 : indices de Fukui des thiophénols calculées au niveau PBEPBE/6-31G*.....	36
Figure 3.3.a : Interaction d'orbitales moléculaires frontières pour la réaction de NBD-Cl avec l'aniline (Cl).....	37
Figure 3.3.b : Interaction d'orbitales moléculaires frontières pour la réaction de NBD-Cl avec l'aniline (Me).....	38
Figure 3.3.c : Interaction d'orbitales moléculaires frontières pour la réaction de NBD-Cl avec l'aniline (H).....	38
Figure 3.4.a : Interaction d'orbitales moléculaires frontières pour la réaction de NBD-Cl avec thiophénol (Cl).....	39
Figure 3.4.b : Interaction d'orbitales moléculaires frontières pour la réaction de NBD-Cl avec thiophénol (Me).....	40
Figure 3.4.c : Interaction d'orbitales moléculaires frontières pour la réaction de NBD-Cl avec thiophénol (H).....	40
Figure 3.5 : Les états de transition TS1, TS2 et TS3 pour la réaction S_NAr entre le NBD-Cl et les anilines (Les longueurs des 2 nouvelles liaisons sont donner et la fréquence imaginaire).....	42
Figure 3.6 : Les états de transition TS1', TS2' et TS3' pour la réaction S_NAr entre le NBD-Cl et les thiophénols (Les longueurs des 2 nouvelles liaisons sont donner et la fréquence imaginaire).....	43
Figure 3.7.a : Diagramme énergétique en (eV) de réaction de S_NAr entre NBD-Cl et aniline (Cl) concertées au niveau PBEPBE/6-31G*.....	44
Figure 3.7.b : Diagramme énergétique en (eV) de réaction de S_NAr entre NBD-Cl et aniline (H) concertées au niveau PBEPBE/6-31G*.....	45
Figure 3.7.c : Diagramme énergétique en (eV) de réaction de S_NAr entre NBD-Cl et aniline (Me) concertées au niveau PBEPBE/6-31G*.....	45

Figure 3.8.a : Diagramme énergétique en (eV) de réaction de S_NAr entre NBD-Cl et thiophénol (Cl) concertées au niveau PBEPBE/6-31G*.....	46
Figure 3.8.b : Diagramme énergétique en (eV) de réaction de S_NAr entre NBD-Cl et thiophénol (H) concertées au niveau PBEPBE/6-31G*.....	47
Figure 3.8.c : Diagramme énergétique en (eV) de réaction de S_NAr entre NBD-Cl et thiophénol (Me) concertées au niveau PBEPBE/6-31G*.....	47

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1 : Classification des acides et bases de Lewis suivant Pearson.....	11
Tableau 3.1.a : les longueurs des liaisons (en Å), les angles (en degré) des anilines.....	28
Tableau 3.1.b : les longueurs des liaisons (en Å), les angles (en degré) des thiophénols...	29
Tableau 3.1.c : les longueurs des liaisons (en Å), les angles (en degré) de NBD-Cl.....	29
Tableau 3.2. : L'énergie totale en (u, a) des systèmes neutre, anions, cation des anilines....	30
Tableau 3.3 : L'énergie totale en (u, a) des systèmes neutre, anions, cation des thiophénols, et NBD-Cl.....	30
Tableau 3.4 : Les descripteurs chimiques intramoléculaires (en eV) pour 4-X aniline.....	31
Tableau 3.5 : Propriétés globales des réactifs (en eV)	32
Tableau 3.6 : Descripteurs chimiques intermoléculaires des anilines.....	33
Tableau 3.7 : Descripteurs chimiques intermoléculaires des thiophénols.....	33
Tableau 3.8 : Les indices de Fukui des anilines et NBD-Cl.....	34
Tableau 3.9 : Les indices de Fukui des thiophénols.....	35
Tableau 3.10 : Energies des OMF, et les gaps $\Delta E1$ et $\Delta E2$ (en eV) de la réaction entre NBD-Cl et 4-X aniline.....	37
Tableau 3.11. : Energies des OMF et les gaps $\Delta E1$ et $\Delta E2$ (en eV) de la réaction entre NBD-Cl et 4-Y Thiophénol.....	39
Tableau 3.12 : Les énergies totales des réactifs, les états de transition (TS) et des produits (en u. a) ainsi que les barrières d'activation (ΔE^\ddagger) (en eV) pour la réaction entre NBD-Cl et 4-X aniline.....	44
Tableau 3.13 : Les énergies totales des réactifs, des états de transition (TS) et des produits ainsi que les barrières d'activation (ΔE^\ddagger) (en eV) pour la réaction entre NBD-Cl et 4-Y thiophénol.....	46
Tableau 3.14 : les enthalpies (H), l'énergie libre (G) des 4-X anilines et 4-Y thiophénol.....	48

Tableau 3.15 : les paramètres thermodynamiques de la réaction NBD-Cl et 4-X aniline (ΔE_r , ΔH_r , ΔG_r) (en eV).....	49
Tableau 3.16 : les paramètres thermodynamiques de la réaction NBD-Cl et 4-Y thiophénol (ΔE_r , ΔH_r , ΔG_r) (en eV)	49

LISTE DES SCHEMAS

	Page
Schéma 2.1 : Mécanisme générale d'une réaction.....	15
Schéma 2.2 : la réaction d'addition.....	17
Schéma 2.3 : Mécanisme de l'addition électrophile.....	18
Schéma 2.4 : Mécanisme de l'addition nucléophile.....	18
Schéma 2.5 : mécanisme réactionnel de SN2.....	20
Schéma 2.6 : mécanisme réactionnel de SN1.....	20
Schéma 2.7 : mécanisme de substitution nucléophile aromatique.....	21
Schéma 2.8 : mécanisme réactionnel de SE1.....	22
Schéma 2.9 : Mécanisme réactionnel de SE2.....	23
Schéma 2.10 : mécanisme réactionnel de SEAr.....	24
Schéma 3.1 : les réactifs (les 4-X anilines et 4-Y thiophénols) avec leur nomenclature.....	26
Schéma 3.2 : réaction de SNAr entre NBD-Cl et 4-X anilines, 4-Y thiophénols.....	27

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Nous nous intéressons ici à l'étude de la réactivité de NBD-Cl avec une série de anilines et thiophénols par substitués

Le travail présenté dans les pages de ce manuscrit est composé de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré pour l'essentiel à de brefs rappels des différents concepts et outils théoriques que nous avons utilisé, ainsi qu'une brève présentation des approches théoriques de la réactivité chimique.

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté quelques réactions chimiques telles que d'addition, d'élimination et de substitution, avec une explication de certains mécanismes connus de ces réactions.

Le troisième Chapitre de cette mémoire est consacré à l'étude théorique du mécanisme réactionnel de la réaction du NBD-Cl avec les diverses anilines et thiophénols para substitués (réaction 1 et 2).

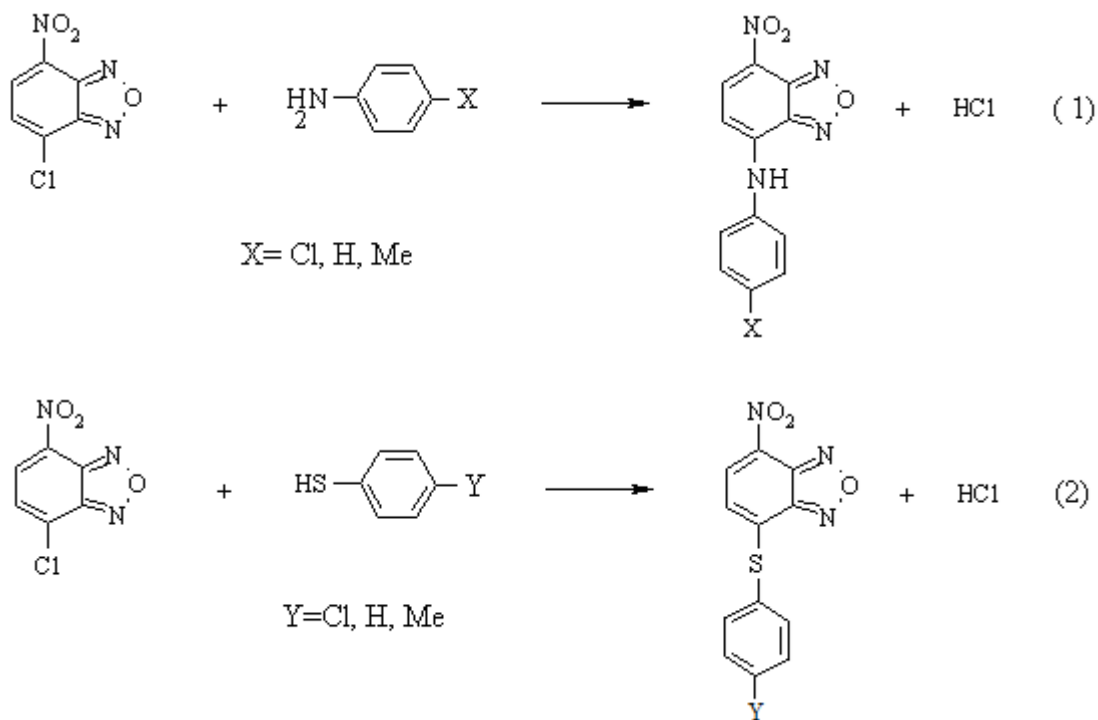


Schéma 1 : réaction de S_NAr entre NBD-Cl et 4-X anilines, 4-Y thiophénols.

INTRODUCTION GENERALE

Références

- [1] Thèse doctorat, Carine MICHEL, Etudes théoriques de la réactivité chimique (Des méthodes statiques à la métadynamique), Grenoble, (2007)
- [2] P. Drost, Liebigs Ann. Chem. 49 (1899) 307.
- [3] A. Gasco, A. J. Boulton, Adv. Heterocycl. Chem. 29 (1981) 251.
- [4] P. B. Ghosh, B. Ternai, M. W. Whitehouse, Med. Res. Rev. 1 (1981) 159.
- [5] P. B. Ghosh, B. J. Everitt, J. Med. Chem. 17 (1974) 203.
- [6] P. B. Ghosh, M. W. Whitehouse, J. Med. Chem. 12 (1969) 505.
- [7] K. Charlotte, Lowe-Ma, A. Robin, Nissan, S. William, J. Wilson, Org. Chem. 55 (1990) 3760.
- [8] F. Terrier "Nucleophilic Aromatic Displacement", Ed. H. Feuer, VCH, New York, (1991) chapitres 1 et 2.

CHAPITRE I

*LA DFT ET LES APPROCHES
THEORIQUES DE LA REACTIVITE
CHIMIQUE*

I.1. Introduction

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (que l'on appellera en anglais Density Functional Theory) [1,2] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [3,4]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par *Llewellyn Thomas* [5] et *Enrico Fermi* [6,7,8]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires comme un modèle trop simple. En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en compte les orbitales atomiques. Et aussi la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation.

L'une des principales propriétés d'une molécule, c'est sa réactivité chimique, l'étude de cette réactivité et surtout sa prédiction permet de faciliter et d'orienter les expérimentateurs pour leurs synthèses, beaucoup de méthodes théoriques basées sur les principes de la mécanique quantique sont employées actuellement pour étudier la réactivité chimique [9,10].

Dans ce chapitre nous avons présenté les théories les plus utilisées pour l'étude de la réactivité chimique, à savoir:

- ❖ La théorie de la fonctionnelle de la densité [4,11].
- ❖ La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO) [12,13].
- ❖ Le Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) global [14,15].
- ❖ La théorie de l'état de transition (TST) [16].

I.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT utilisée pour la détermination des propriétés électroniques d'un système est appelée DFT fondamentale ou computationnelle, c'est une méthode de calcul qui s'est imposée comme une méthode crédible aux méthodes quantiques ab initio. Mais il existe un autre aspect qui n'a pas été mentionné. La DFT est pratique pour la détermination de concept. Plusieurs concepts chimiques de base (dureté, électronégativité) apparaissent naturellement. Ainsi la DFT est utile non seulement pour leur calcul mais aussi pour mieux comprendre cet aspect de la DFT est la cause d'une nouvelle branche qu'on a nommé DFT conceptuelle.

La théorie de la DFT fondamentale est basée sur deux théorèmes :

- ❖ Premier théorème de Hohenberg et Kohn
- ❖ Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

I.2.1. Les fonctionnels hybrides

Plusieurs approximations sont à l'origine du succès de la DFT. Elles traitent toutes de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont généralement notées, en pratique, par un groupe de lettres.

Le fonctionnel hybride la plus populaire connue sous le nom de B3LYP, utilise l'échange proposé par Becke sous forme d'une expression de trois paramètres désigné par B3 [17] et fait appel à l'approximation de Lee, Yang et Parr (LYP). Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes.

D'autres fonctionnels hybrides ont été récemment développés sur des bases purement théoriques, par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [18]. Actuellement utilisées, elles sont très efficaces pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitation électronique.

I.2.2. Analyses de population

Il existe plusieurs méthodes d'analyse de populations qui diffèrent par la manière de partitionner les électrons entre les différents sites d'une molécule. L'analyse de population la plus utilisée dans les calculs de la chimie quantique est celle de Mulliken.

I.2.2.1. Analyse de Mulliken (MPA)

En 1955, Mulliken propose une première approche pour le calcul de charges partielles [19]. L'approche qu'il propose à l'époque se distingue par sa simplicité numérique et conceptuelle et reste l'une des plus utilisées aujourd'hui.

La charge de Mulliken portée par l'atome i est définie comme la différence entre la population électronique de l'atome isolé (Z_i) et celle de l'atome au sein de la molécule. Cette dernière est

définie comme la somme des électrons situés dans les orbitales atomiques centrées sur i et la moitié des électrons situés dans les orbitales moléculaires construites à partir d'orbitales atomiques centrées sur i .

Sa formulation mathématique est donc

$$q_i = Z_i - \left[\sum_{\mu \in i} (DS)_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu} (DS)_{\mu\nu} \right]$$

Où S est la matrice des recouvrements, D est la matrice densité et μ désigne une fonction $\mu \in i$ de base quelconque (la somme des fonctions correspond à la base décrivant l'atome i)

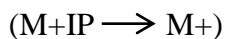
I.2.3. Les descripteurs de la DFT conceptuelle

Parallèlement à la DFT fondamentale, présentée précédemment, une seconde branche s'est développée à partir des années 1980, dont le but consiste à donner un cadre théorique précis à des concepts souvent mal définis caractérisant la réactivité chimique. Il s'agit du modèle de « DFT conceptuelle », selon l'appellation de R. G. Parr [20]. Ce modèle a été jugé le plus fructueux et semble toujours le plus prometteur [11]. Il constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques comme le potentiel chimique électronique, la dureté, la mollesse, l'électrophilicité,etc.

I.2.3.1. Les descripteurs globaux

a. potentiel d'ionisation IP :

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) :



$$IP = E(N-1) - E(N)$$

b. Affinité électronique EA:

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.



$$EA = E(N) - E(N+1)$$

C. Dureté et mollesse chimiques :

Vue la discontinuité de l'énergie en fonction de N, on utilise généralement l'approximation de la différence finie pour obtenir η et S. Dans le cadre de cette approximation, η et S peuvent être écrits comme suit [4]:

$$\eta = \frac{IP - EA}{2}$$

$$S = \frac{1}{IP - EA}$$

Le potentiel chimique électronique μ et la dureté globale η peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières E(HOMO) et E(LUMO) comme suit [4,21] :

$$\mu = \frac{E(\text{HOMO}) + E(\text{LUMO})}{2}$$

$$\eta = E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO})$$

D. L'électrophilicité globale et Nucléophilicité :

L'électrophilicité globale ω , où une valeur élevée de μ et une valeur basse de η caractérise un bon électrophile. L'indice d'électrophilicité ω est lié au potentiel chimique μ par la relation suivante [22] :

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

Cet indice exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire [23].

Un autre terme qu'on peut calculer à partir du potentiel chimique est ω^- (nucléophilicité), qui exprime la capacité d'un nucléophile à libérer une charge électronique supplémentaire, cet indice est développé par Jaramillo et al [24, 25].

$$\omega^- = \frac{(\mu_D - \mu_A)^2}{2(\eta_D + \eta_A)^2} \eta_D$$

Où

D : nucléophile

A : électrophile.

Cet indice a été utilisé pour classer une série de nucléophiles.

E. la dureté intermoléculaire donneur-accepteur η_{DA} :

est définie comme :

$$\eta_{DA} = IP_D - EA_A$$

Il est important de mentionner que η_{DA} représente la dureté du système initial (A+D) en considérant que les deux espèces accepteur donneur sont isolées, ou le transfert de charge n'est pas encore produit et par conséquent, il donne seulement une idée générale sur leur réactivité.

I.2.3.2. Les descripteurs locaux

a. Fonction de Fukui :

La fonction de Fukui f_k , correspondant au site k d'une molécule, est définie comme la première dérivée de la densité électronique $\rho(r)$ d'un système par rapport au nombre d'électrons N à un potentiel externe $v(r)$ constant [4] :

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

La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier [26]:

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

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

$$f_k^0 = q_k(N+1) - q_k(N-1)/2 \quad \text{Pour une attaque radicalaire}$$

$q_k(N)$: 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.

Il a été montré [27], pour les réactions contrôlées par les frontières, qu'une grande valeur de l'indice de Fukui signifie une grande réactivité du site.

I.3. Approches théoriques de la réactivité chimique.

I.3.1. Théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO).

L'approximation des orbitales frontières a permis d'interpréter les règles de Woodward-Hoffmann [28] établies en 1965. Ces règles sont une extension de la description quantique de la liaison au déroulement des réactions chimiques.

La théorie des orbitales moléculaires frontières (OMF) permet d'analyser la réactivité des molécules en termes d'interactions des orbitales moléculaires des réactifs. Le concept d'orbitales frontières simplifie le problème en ne considérant que les interactions les plus importantes [29].

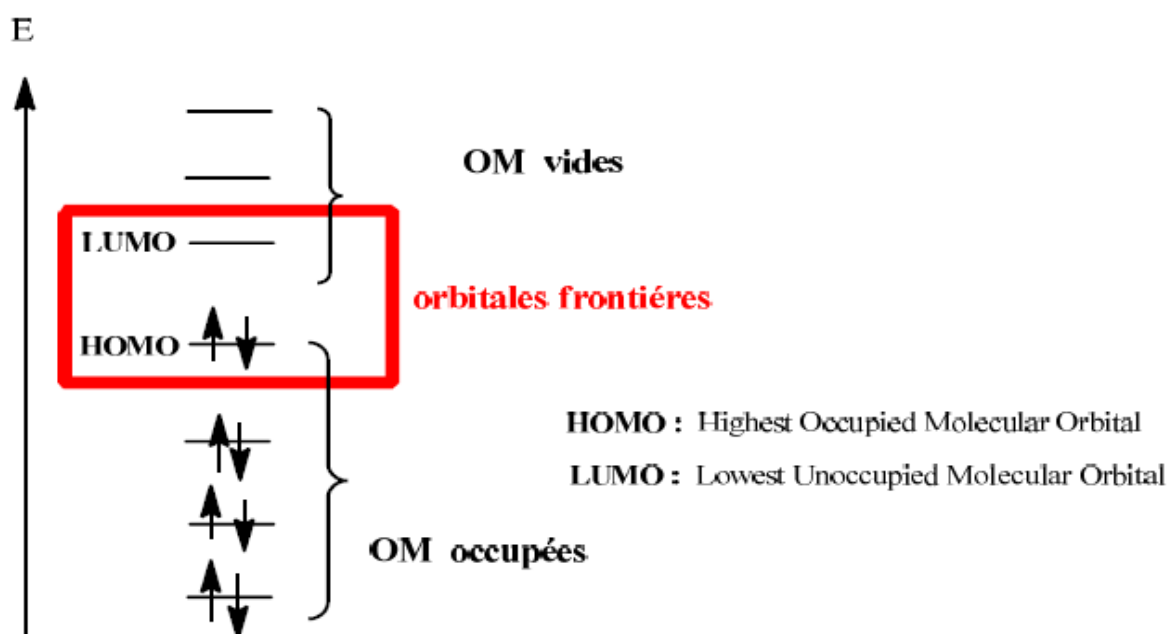


Figure 1.1 : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières.

Soit des réactions bimoléculaires : $R_1 + R_2 \longrightarrow P_1 + P_2$. Les différentes interactions entre les OM sont montrées dans la **Figure 1.2**

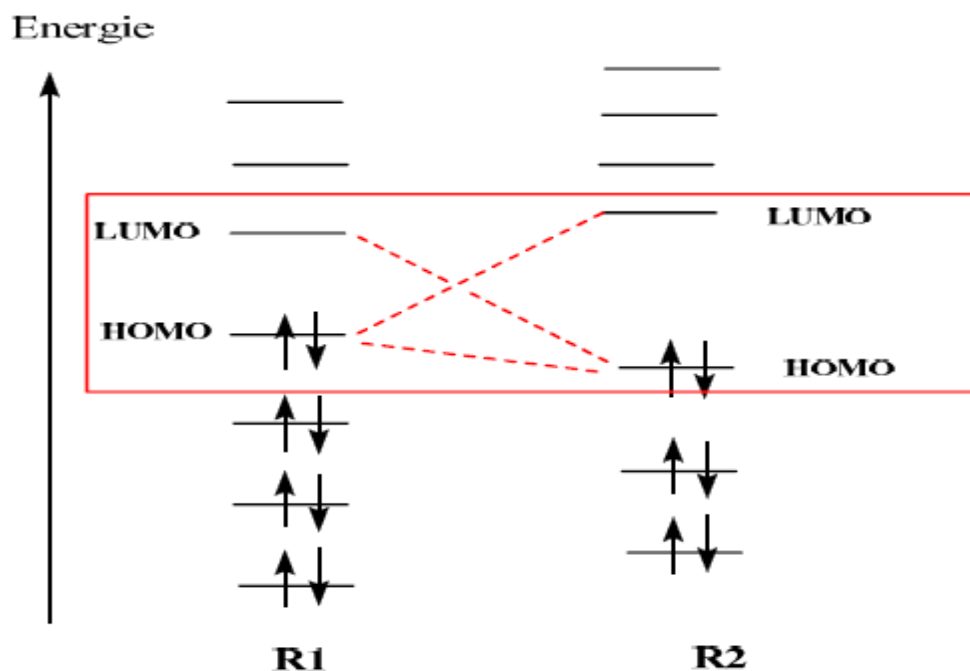
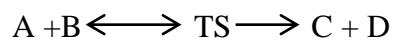


Figure1.2 : Les différentes interactions entre les OMs.

I.3.2. Théorie de d'état de transition (TST).

La théorie de l'état de transition a été développée par Eyring dans le but d'expliquer les vitesses réactionnelles observées en fonction des paramètres thermodynamiques. Elle prétend que les réactifs doivent franchir un état de transition en forme de complexe active et que la vitesse de cette réaction est proportionnelle à la concentration de ce complexe actif. L'avantage de cette théorie est de relier la cinétique à la thermodynamique.



Selon la théorie de l'état de transition, le passage des réactifs (état initial) aux produits (état final) nécessite le passage par un état de transition ; c'est à dire l'affranchissement d'une barrière d'activation calculée par :

$$E_a = E(TS) - E(\text{réactifs})$$

I.3.3. Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases)

En 1960 Pearson a introduit, le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) afin d'interpréter une grande part des interactions entre espèces chimiques par des interactions de type acido-basique. Sur la base de résultats expérimentaux, le concept de dureté et mollesse a alors été introduit et les acides et les bases de Lewis ont été classés en deux catégories : dur ou mou présentés dans le tableau suivant.

Tableau 1.1 : Classification des acides et bases de Lewis suivant Pearson [30].

	Durs	Intermédiaire	Mous
Acides de Lewis	H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ Sn ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ Ti ⁴⁺ , Pu ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺ , Ln ³⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺
Bases de Lewis	H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , AcO ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , ROH, RO ⁻ , R ₂ O, NH ₃ , RNH ₂	C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₃ ⁻ , Br ⁻ , SO ₃ ²⁻	

R= Alkyle ou Aryle.

En se basant sur cette classification, Pearson [15] a formulé son principe HSAB comme suit:

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

Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [2] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1253-1266
- [3] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [4] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [5] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, (1930) 376.
- [6] E. Fermi, Z. Phys., 48, (1928) 73.
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30: (1944) 5390.
- [8] E. Schrödinger, "The Energy-impulse Hypothesis of Material Waves ", Ann. Phys.(Leipzig) 82 : (1927) 265.
- [9] H. Chermette: "Chemical reactivity indexes in density functional theory", J. Comp. Chem., 20, (1999) 129–154.
- [10] F. De Proft, P. Geerlings: "Conceptual and computational DFT in the study of aromaticity", Chem. Rev., 101, (2001) 1451–1464.
- [11] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker: "Conceptual density functional theory", Chem. Rev., 103(5), (2003) 1793–873.
- [12] K. Fukui: "Theory of Orientation and Stereoselection", Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1975.
- [13] K. Fukui, Y. Yonezawa, H. Shingu: "A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons", J. Chem. Phys., 20, (1952) 722–725.
- [14] R.G. Pearson: "Hard and soft acids and bases", J. Am. Chem. Soc., 85, (1963) 3533–3539.
- [15] R.G. Pearson: "Chemical Hardness", Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [16] a) H. Eyring, M. Polanyi: "Über Einfache Gasreaktionen" (On Simple Gas Reactions)", J. Phys. Chem., 12, (1931) 279–311.
- b) H. Eyring: "The Activated Complex in Chemical Reactions", J. Chem. Phys., 3, (1935) 107-115
- [17] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37, (1988) 785.
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, (1996) 3865.
- [19] Mulliken, R. S. J. Chem. Phys. 23, (1955) 1833-1840.

- [20] R. G. Parr et W. Yang, "Density-functional theory of the electronic-structure of molecules", *Annu. Rev. Phys. Chem.* 46, (1995) 701-728.
- [21] T.M. Lowry:" The uniqueness of Hydrogen", *Chem. Ind (London)*, 42, (1923) 43.
- [22] R. G. Parr, L.V. Szentpaly, S Liu, *J. Am.Chem. Soc.* 1999.
- [23] P. Perez, L. R. Domingo, M. J. Aurell, R. Contreras; *Tetrahedron*, 59, (2003) 3117.
- [24] P. Jaramillo, R. Contreras, W. Tiznado, P. Fuentealba, *Phys; Chem. A* 110, (2006) 8181.
- [25] P. Jaramillo, P. Fuentealba, P. p Pérez , *Chem. Phys. Lett.* 427, (2006) 421.
- [26] W.T. Yang, W.J. Mortier:" The use of Global and Local Molecular- Parameters for the Analysis of the Gas-Phase Basicity of Amines", *J. Am. Chem. Soc.*, 108, (1986) 5708.
- [27] P.K. Chattaraj, S. Nath, A.B. Sannigrahi:" Hardness, chemical potential and valency profiles of molecules under internal rotation", *J. Phys. Chem.*, 98, (1994) 9143.
- [28] R. Hoffmann et R. B. Woodward, « Stereochemistry of Electrocyclic Reactions», *J. Chem. Am. Soc.* 1965, 87, 395-397 ; 2046; 2511; 4389; *Angewandte Chemie International Edition in English*, 8, (1969) 781.
- [29] A.Rauk, « Orbital interaction theory of organic chemistry », John Wiley and sons, 73, 1994.
- [30] i R.G. Pearson:" Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part 1", *J. Chem. Educ.* 45, (1968) 581–587.

CHAPITRE II

BIBLIOGRAPHIE

II.1. Introduction

La plupart des molécules sont en paix avec elles-mêmes, On peut stocker des bouteilles d'eau, d'acétone (propanone $\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$) ou d'iodure de méthyle (iodométhane CH_3I) pendant des années sans que la composition chimique des molécules qu'elles contiennent change. Mais si nous leur ajoutons des réactifs chimiques, par exemple HCl à l'eau, du cyanure de sodium à l'acétone ou de l'hydroxyde de sodium l'iodure de méthyle, des réactions chimiques se produisent [1].

Les réactions chimiques sont des processus consommant de l'énergie (endothermiques) ou libérant de l'énergie (exothermiques) qui modifient la structure des molécules en créant des liaisons chimiques en les cassant ou en les modifiant. Ces réactions font intervenir de multiples réactifs et génèrent de multiples produits [2].

Quelques types de réactions les plus classiques sont :

- a- les substitutions qui peuvent être nucléophiles, électrophiles ou radicalaires,
- b- les additions sur les doubles et triples liaisons carbone-carbone ou carbone-hétéroatome qui peuvent être, elles aussi, nucléophiles, électrophiles ou radicalaires. Il faut y ajouter les additions péricycliques.
- c- les β -éliminations [3].

Dans ce chapitre nous avons présenté quelques réactions chimiques : Les réactions d'addition, d'élimination et substitution (électrophile et nucléophile).

II.2. Réactions et intermédiaires réactionnels

Dans les molécules, les atomes sont liés entre eux par des liaisons, c'est-à-dire la mise en commun d'une paire d'électron. Inversement, la rupture d'une liaison se fait de manière homolytique (chaque partenaire récupère un électron) ou hétérolytique (un des partenaires récupère la paire d'électrons) [4]:

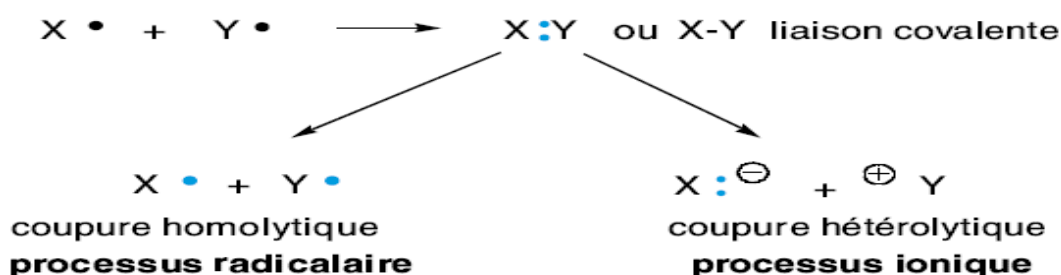


Schéma 2.1 : Mécanisme générale d'une réaction.

II.2.1. Les intermédiaires réactionnels

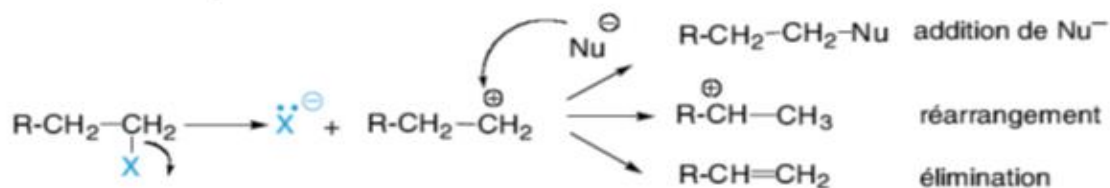
Les transformations chimiques ne peuvent avoir lieu que s'il y a des sites présentant des différences de densité électronique. La polarisation des liaisons entraîne la formation d'espèces riches en électrons dites nucléophile Nu⁻ et d'autres pauvres en électrons dites électrophile E⁺. **Une réaction chimique implique toujours, le déplacement d'électron d'un site riche vers un site pauvre en électron [4].**

❖ Quels sont les électrophiles E⁺ ?

Ce sont les espèces chargées positivement ou présentant un défaut de charge dû à une polarisation d'une liaison.



Lorsqu'un atome de carbone chargé positivement apparaît dans le processus chimique, l'intermédiaire est un carbocation. Il est électrophile et cherchera à réagir avec un nucléophile, à éliminer un H⁺ sur le carbone en α ou à se réarranger en un carbocation plus stable.



Carbocation électrophile

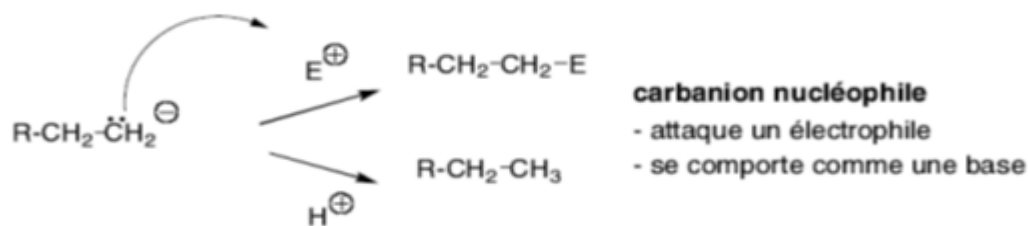
- Cherche à capter un nucléophile (substitution nucléophile)
- Se réarrange pour donner un carbocation plus stable
- Elimine un H^+ sur le carbone en α (élimination)

❖ **Quels sont les nucléophiles Nu^- ?**

Ce sont les espèces chargées négativement ou partiellement en excédant de charge (double libre).

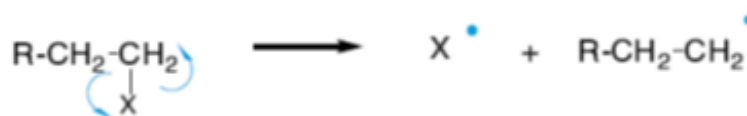


Lorsque dans la transformation chimique, un carbone chargé négativement apparaît, il s'agit d'un carbanion. Il est nucléophile et basique.



❖ **Les radicaux**

Un troisième intermédiaire réactionnel peut apparaître. Il est issu d'une coupure homolytique ; il s'agit d'un radical noté $C\cdot$. Notez l'apparition de demi-flèches qui correspondent à des transferts monoélectroniques (par opposition aux flèches qui impliquent le transfert de deux électrons).



II.2.2 Réaction d'addition.

Une réaction d'addition correspond à l'ajout d'un réactif à un substrat insaturé. La réaction d'addition va alors augmenter la saturation du substrat transformant une double liaison en une liaison simple et une triple liaison en un double liaison, voire en une simple liaison. Selon la nature du réactif, on distingue à nouveau les additions électrophiles ou nucléophiles [5].

II.2.2.1 Réaction d'addition sur la liaison double carbone-carbone

La liaison double carbone-carbone est le groupe fonctionnel qui caractérise les alcènes. La liaison double est riche en électrons et elle donne lieu facilement à des réactions d'addition qui la transforment en deux liaisons simples. La réaction d'addition constitue une des cinq grandes catégories de réactions. Le schéma de base de la réaction d'addition se résume comme suit :

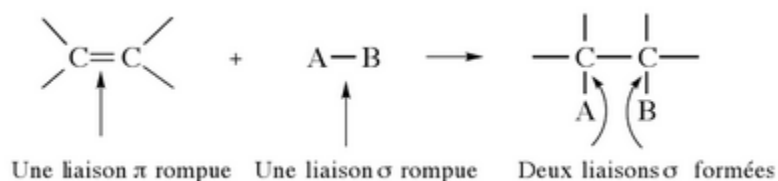
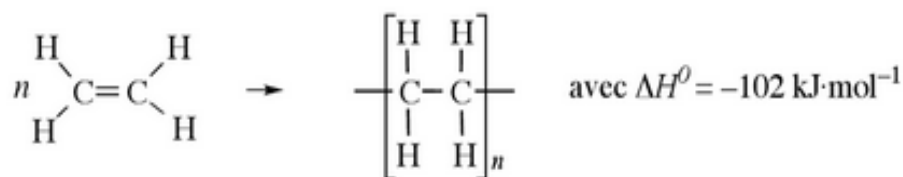


Schéma 2.2 : la réaction d'addition.

Dans les réactions d'addition, il y a rupture d'une liaison π et d'une liaison σ et formation de deux liaisons σ . Le bilan global est en général favorable à la réaction d'addition.

La liaison double est susceptible de s'additionner à elle-même et d'entraîner la formation d'une macromolécule par l'intermédiaire d'une réaction de polymérisation [6]:



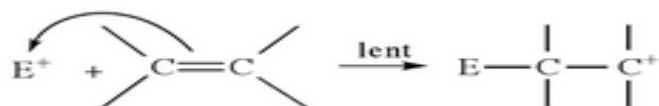
II.2.2.2 Mécanisme réactionnel de l'addition électrophile et nucléophile.

a. Addition électrophile

Le mécanisme en deux étapes est schématisé au **Schéma 2.3**. Dans la première étape, un électrophile par exemple le proton d'un acide fort tel que HCl s'additionne sur un carbone de

la liaison éthylénique et donne naissance à un carbocation. Le nucléophile associé à l'électrophile, l'ion Cl^- dans le cas de l'exemple cité, se lie ensuite au carbocation formé [7].

- **Première étape**



- **Deuxième étape**

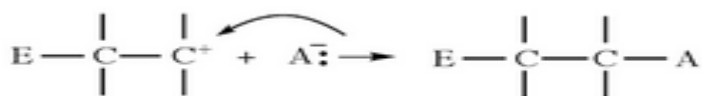
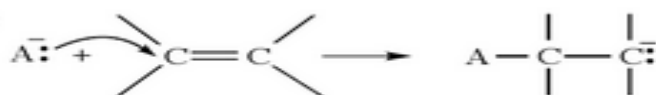


Schéma 2.3 : Mécanisme de l'addition électrophile.

b. Addition nucléophile

Si la liaison double est porteuse de substituants électro capteurs (COOR, CONHR, CN...) situé en α , sa densité électronique est diminuée et elle réagit préférentiellement avec un anion. L'addition nucléophile se déroule en deux étapes comme l'addition électrophile. Ce mécanisme réactionnel est schématisé au **Schéma 2.4**. Il y a d'abord attaque du nucléophile A^- sur le carbone le plus pauvre en électrons et formation d'un intermédiaire réactionnel anionique. La seconde étape consiste alors en la réaction de l'intermédiaire réactionnel avec l'entité positive associée au réactif nucléophile. Ce mécanisme est identique à celui de l'addition électrophile excepté que les charges sont inversées [7].

- **Première étape**



- **Deuxième étape**

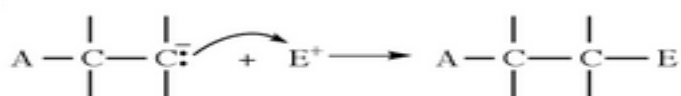
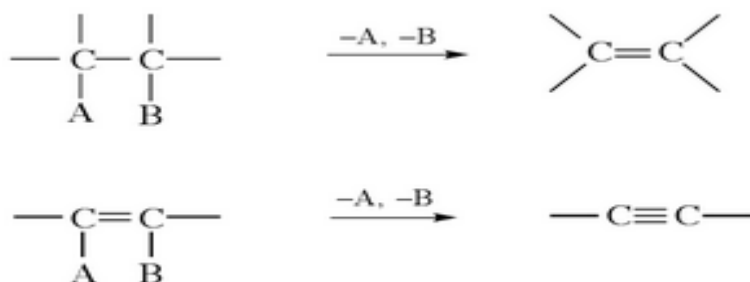


Schéma 2.4 : Mécanisme de l'addition nucléophile.

II.2.3 Réaction d'élimination

Cette partie est consacrée à l'étude de la réaction d'élimination β qui est la réaction inverse. Celle-ci se produit lorsque deux groupements s'éliminent à partir de deux atomes de carbone voisins pour former une liaison multiple et une petite molécule (halogénure d'hydrogène, eau, amine,...):



Un des atomes de carbone est le carbone α et l'autre le carbone β . Un des deux groupements enlevés est généralement une molécule neutre ou un anion et l'autre un proton [8].

La réaction d'élimination β est l'inverse de la réaction d'addition sur la liaison double carbone-carbone. Est par conséquent endothermique et elle s'accompagne d'une importante augmentation d'entropie.

C'est le cas notamment des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation hétérogènes qui sont effectuées avec les mêmes catalyseurs. On inverse le sens de la réaction en modifiant les conditions expérimentales: l'hydrogénation se déroule à basse température et sous pression d'hydrogène, tandis que la déshydrogénation s'effectue à température élevée et avec élimination continue de l'hydrogène formé [8].

Il existe deux autres types de réaction d'élimination: L'élimination α , L'élimination γ .

II.2.4 Réaction de substitution

II.2.4.1 Substitution nucléophile (S_N).

Comme un réactif riche en électrons (porteur d'un doublet libre ou d'une charge négative) est nucléophile, il va réagir avec un substrat présentant un centre déficient en électron comme, par exemple, un carbone porteur d'un groupe électro-négatif. La substitution revient donc à remplacer un groupe nucléophile par un autre groupe nucléophile [5].

II.2.4.2 Mécanisme réactionnel de S_N aliphatique

a. substitution nucléophile d'ordre 2 (S_N2).

Ce processus bimoléculaire, qui est en **Schéma (2.5)** dans le cas d'un nucléophile chargé négativement et d'un substrat neutre, se déroule en une seule étape. Le réactif nucléophile attaque un atome de carbone positivé par l'effet inducteur d'un substituant (nucléofuge) qui est éjecté simultanément. Ce processus est une illustration de l'effet inductomère [9].

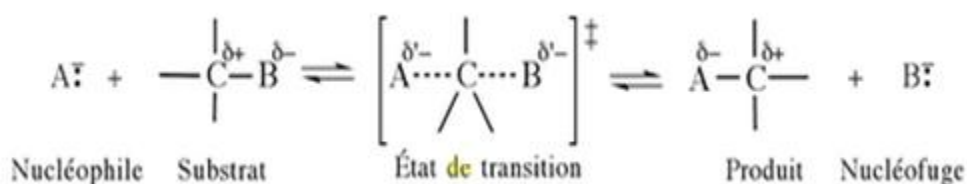


Schéma 2.5 : mécanisme réactionnel de S_N2.

b. Substitution nucléophile d'ordre 1 (S_N1).

Le processus réactionnel en **Schéma (2.6)** se produit en deux temps:

- Rupture hétérolytique du substrat, libérant le groupe nucléofuge et donnant naissance à un carbocation plan (étape cinétique);
- réaction rapide entre le carbocation et le réactif nucléophile [9].

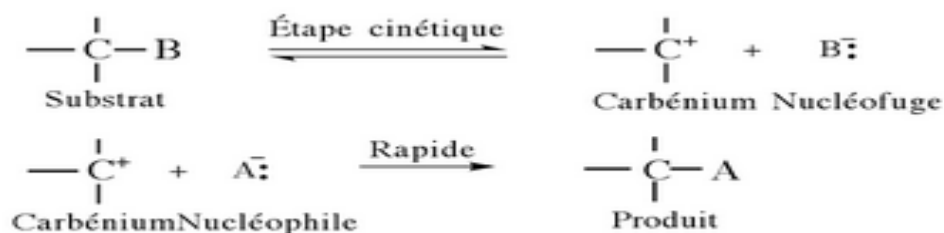


Schéma 2.6 : mécanisme réactionnel de S_N1.

II.2.4.3 Substitution nucléophile aromatique

Les mécanismes présentés pour les substitutions nucléophiles aliphatiques sont le plus souvent impossibles lorsque le carbone concerné appartient à un cycle aromatique non substitué. Ces réactions nécessitent, dans la plupart des cas, que le cycle aromatique soit substitué par des groupes électroattracteurs -I ou -M, surtout s'ils sont en positions ortho ou

para par rapport au groupe partant, ou que les réactifs nucléophiles utilisés soient suffisamment puissants [10].

a. Mécanisme S_NAr

Ce mécanisme de substitution nucléophile aromatique **Schéma (2.7)** est le plus fréquent. Il s'effectue en deux étapes et n'a lieu, le plus souvent, qu'avec des cycles aromatiques activés par des substituants électroattracteurs qui diminuent la densité électronique des carbones du cycle.

La première étape consiste en l'addition du nucléophile sur le carbone du cycle qui est lié au groupe partant Y. Le carbanion qui en résulte est mésomère et dans certains cas peut être isolé sous forme de sel (sel de Meisenheimer-Jackson). Sa formation est lente. La seconde étape est le retrait rapide du groupe partant Y⁻ qui conduit au produit de substitution [10].

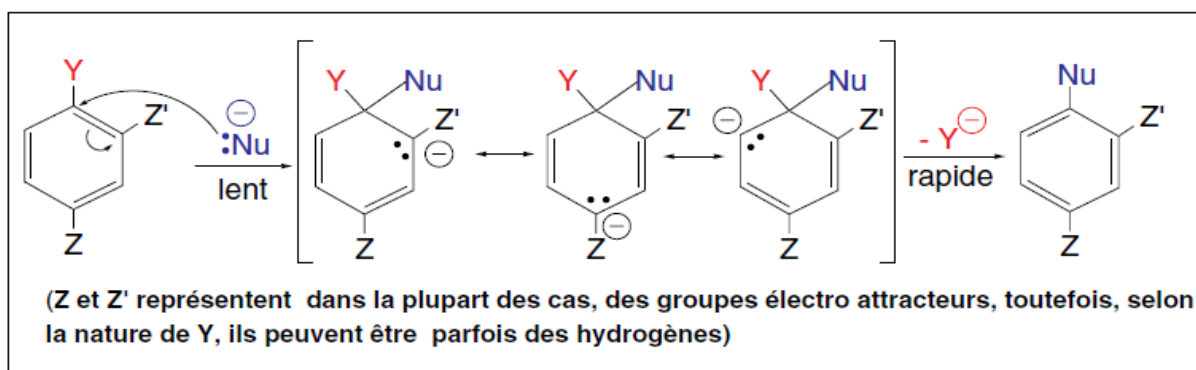


Schéma 2.7: mécanisme de substitution nucléophile aromatique

II.2.4.4 Substitution électrophile (S_E).

Comme un réactif déficient en électrons est électrophile, il va réagir avec un substrat riche en électrons. La substitution revient à remplacer un groupe électrophile du substrat, souvent un atome d'hydrogène, par un autre groupe électrophile. Les réactifs électrophiles les plus courants sont [5]:

- le chlore ; chloration,
- le brome ; bromation,
- l'acide nitrique ; nitration
- R-Cl, où R est un groupe alkyle: alkylation

II.2.4.5 Substitutions électrophiles aliphatique

Réactions moins fréquentes que les substitutions nucléophiles, les substitutions électrophiles aliphatiques font souvent intervenir des composés organométalliques [11]. On distingue 2 mécanismes de ce type qui sont référencés sous les abréviations $SE1$, $SE2$.

a. Mécanisme $SE1$ (substitution électrophile monomoléculaire)

C'est un mécanisme qui a quelques analogies avec le mécanisme $SN1$. Il nécessite deux étapes **Schéma (2.8)**.

La première consiste en l'ionisation d'une liaison entre un atome de carbone et un groupe potentiellement électrophile qui est le plus souvent un hydrogène rendu acide par la présence en α d'un groupe $-I$. Une base est nécessaire pour extraire E^+ (dans ce cas, H^+) comme dans l'exemple donné d'un échange $H \rightarrow D$, et la réaction est lente. La configuration du carbone chargé dans le carbanion résultant peut s'inverser avant de réagir rapidement dans une seconde étape avec un réactif électrophile du milieu. Le résultat est une racémisation. La réaction est du premier ordre pour le substrat, et d'ordre nul pour le réactif électrophile.

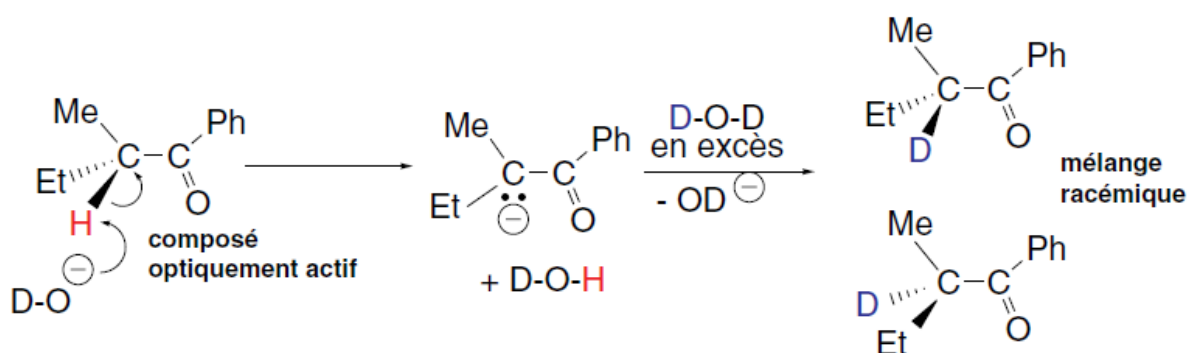
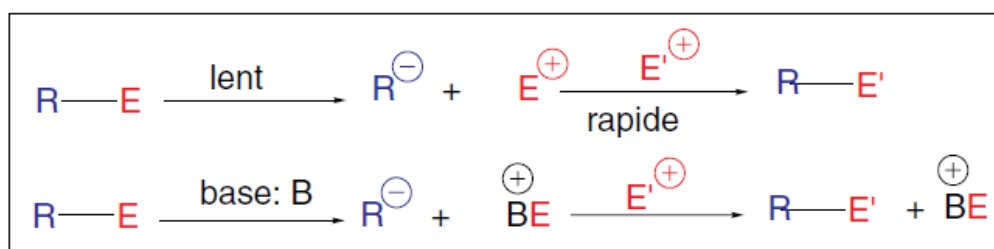


Schéma 2.8 : mécanisme réactionnel de $SE1$

b. Mécanisme SE2 (substitution électrophile bimoléculaire).

Ce mécanisme très rare consiste en un déplacement concerté d'un groupe électrophile par un autre comme dans l'exemple présenté dans le **Schéma (2.9)**. Il a donc quelque analogie avec SN2, toutefois, sur le plan stéréochimique le résultat est inverse. En effet, la substitution selon le mécanisme SN2 conduit, sur un composé chiral, à une inversion de configuration du carbone attaqué. Dans le cas du mécanisme SE2, il y a rétention de configuration : le carbone est attaqué du côté où se trouve le groupe électrophile E lié à ce carbone. Toutefois, il est possible que dans certains cas particulièrement rares une attaque analogue à celle de SN2 conduise à une inversion de configuration.

La cinétique de cette réaction est du premier ordre pour chacun des composés intervenants. Elle est donc d'ordre 2.

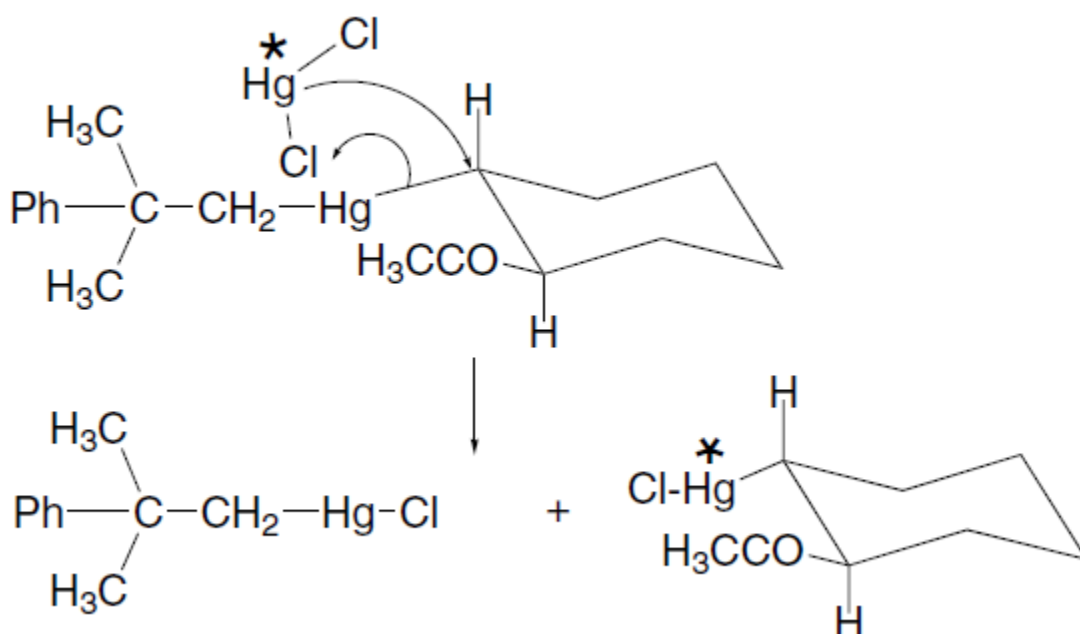


Schéma 2.9 : Mécanisme réactionnel de SE2

II.2.4.6 Substitutions électrophiles aromatique.

a. Mécanisme SEAr

Les réactions de substitution électrophiles représentent la majorité des réactions effectuées sur les composés aromatiques benzéniques, polycycliques ou hétérocycliques. Il existe un mécanisme général avec des variantes selon le réactif utilisé, indiqué SEAr, et un mécanisme d'exception indiqué SE1 [12].

Lorsque la réaction a lieu sur le benzène et que le réactif électrophile est un ion positif le mécanisme de la substitution est donné dans le **Schéma (2.10)**.

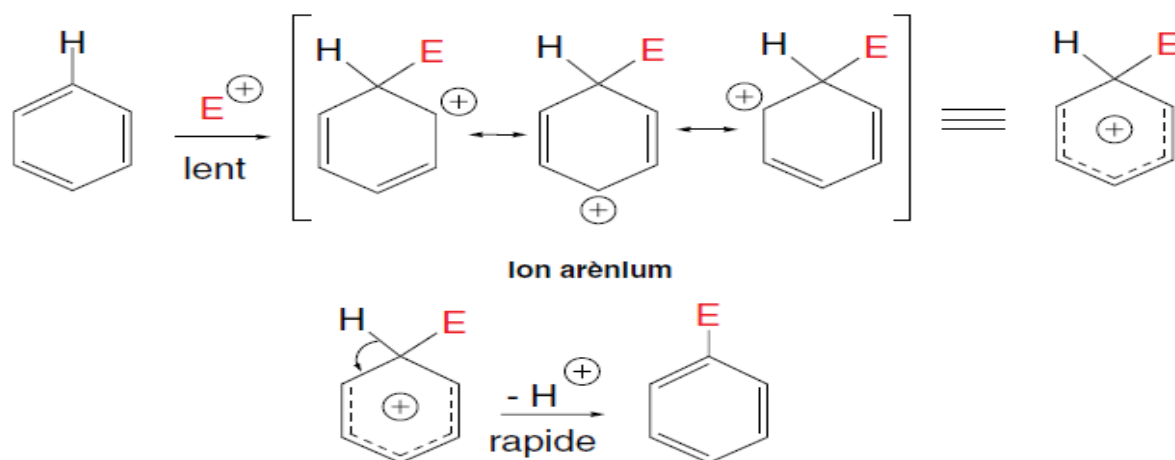


Schéma 2.10 : mécanisme réactionnel de SEAr

L'électrophile E^+ attaque le cycle aromatique ce qui nécessite beaucoup d'énergie dans la mesure où le caractère aromatique du système disparaît pour laisser place à un carbocation, appelé ion arénium ou entité intermédiaire de Wheland. C'est donc une réaction lente et qui fait intervenir un réactif électrophile fort. Cela nécessite l'utilisation d'un doublet d'électrons du sextet aromatique pour créer la liaison avec E.

Références

- [1] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, chimie organique, university de Oxford, (2001) 113.
- [2] C. Brooker, le corps humain: Etude, structure et fonction, 2^{ème} éd, (2000) 11.
- [3] R. Milcent, Chimie organique Stéréochimie, entités réactives et réactions, (2007) 274.
- [4] N. Lubin-Germain, J. Uziel, Chimie organique en 25 fiches, (2008) 41-42.
- [5] M. Rebstein, C. Soerensen, chimie avancée préparation au bac et à la maturité, (2011) 145-147.
- [6] K.P. Vollhardt, N.E. Schore, organic chemistry, 2nd ed., Freeman, New York, (1994) 415.
- [7] J.P. Mercier et E. Maréchal, Chimie des Polymères (Traité des Matériaux vol. 13), Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (1993) 117.
- [8] K.P. Vollhardt, N.E. Schore, organic chemistry, 2nd ed. Freeman, New York (1994) 399.
- [9] J.P. Mercier, P. Godard, chimie organique une initiation, 2^{ème} éd, (2001) 128
- [10] R. Milcent, Chimie organique Stéréochimie, entités réactives et réactions, (2007) 414-415.
- [11] R. Milcent, Chimie organique Stéréochimie, entités réactives et réactions, (2007) 376-377
- [12] R. Milcent, Chimie organique Stéréochimie, entités réactives et réactions, (2007) 422.

CHAPITRE III

RESULTAS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction

Dans les dernières décennies, le 4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole, et ses dérivés N-oxydés (communément connus sous le nom des nitrobenzofurazanes) ont attiré beaucoup d'intérêt comme des substrats hétéro aromatique typique possédant 10 électrons π et un caractère électrophile extrêmement élevé [1-2].

Les applications analytiques et biochimiques des halonitrobenzofurazanes sont dues au caractère fortement électrophile de ces dérivés et à la facilité avec laquelle ils subissent des réactions de substitution nucléophile aromatique (S_NAr) [3-4]. Le 7-Chloro-4-nitrobenzofurazane (NBD-Cl) a été largement utilisé comme marqueur des protéines et pour déterminer la structure des enzymes [3,5, 6-7].

Le but principal de ce chapitre est : premièrement utilisées les descripteurs de la réactivité chimique pour comprendre la formation des adduis- σ par substitution nucléophile de NBD-Cl avec une série de 4-X anilines para substituées (X= Cl, H, Me) et utiliser les mêmes descripteurs pour prédire le comportement d'une série de 4-Y thiophénols para substituées (Y= Cl, H, Me) (schéma 3.2). Deuxièmement, pour avoir une aperçu sur les mécanismes des réactions, les l'état de transition sont caractérisée pour calculé les paramètres thermodynamique.

Les molécules étudiées avec leur nomenclature sont représentée dans le Schéma suivante :

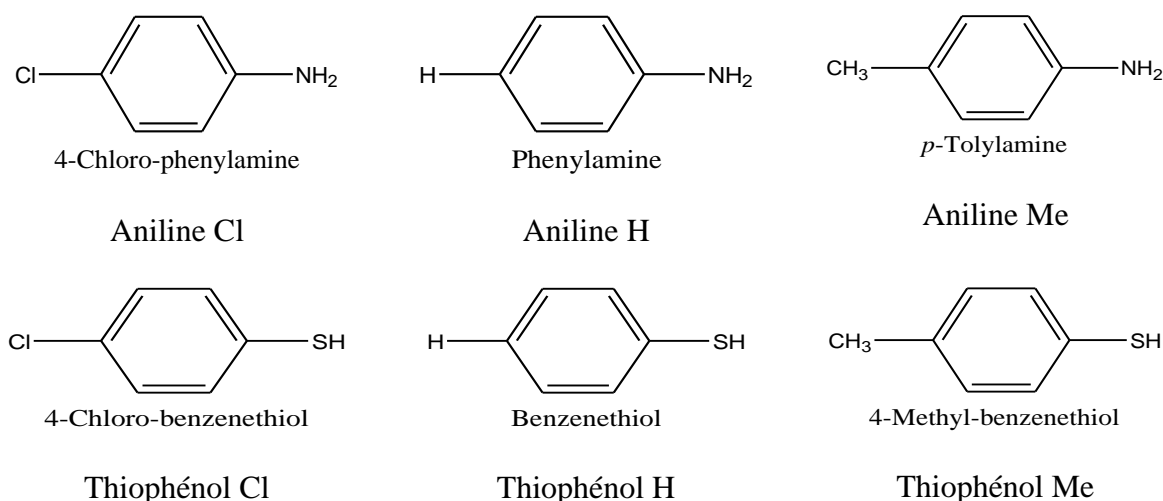


Schéma 3.1 : les réactifs (les 4-X anilines et 4-Y thiophénols) avec leur nomenclature.

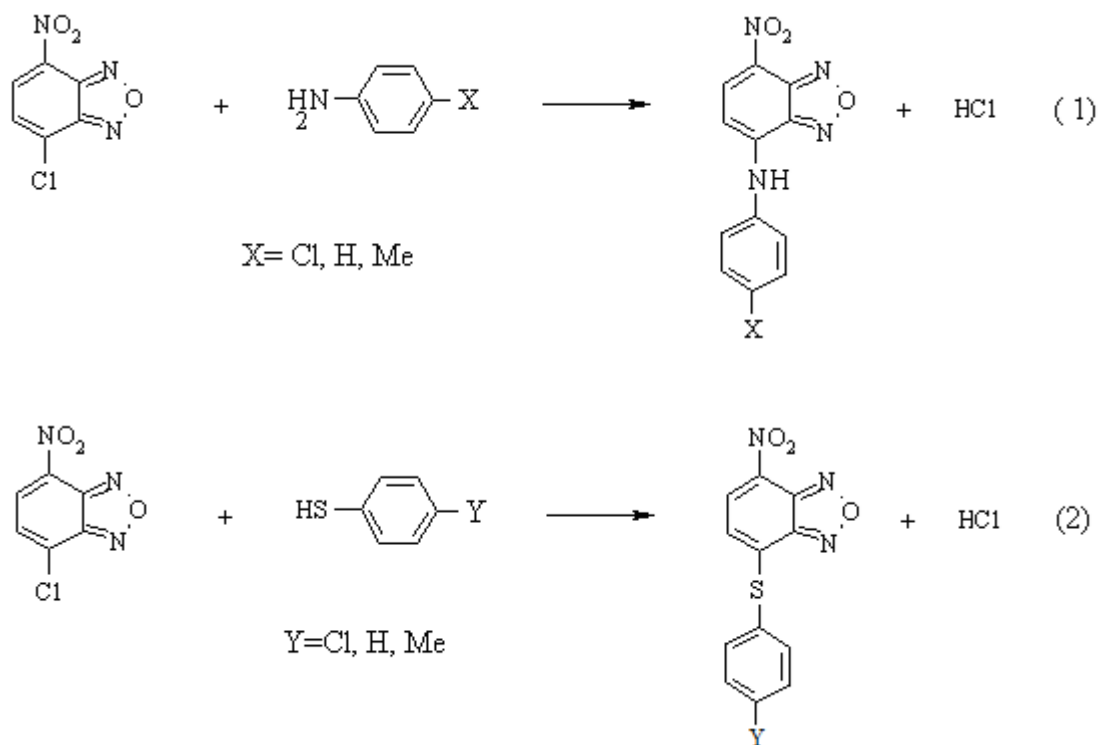


Schéma 3.2 : réaction de S_NAr entre NBD-Cl et 4-X anilines, 4-Y thiophénols.

III.2. Détails computationnels

- ❖ Tous les calculs ont été effectués au niveau DFT en utilisant le Gaussian09 [8]. La fonctionnelle hybride d'échange–corrélacion PBEPBE et la base 6-31G* ont été utilisé pour tous les calculs [9, 10].
- ❖ Toutes les structures ont été complètement optimisées et la nature de chaque point stationnaire a été déterminée par un calcul de fréquence.
- ❖ Tous les états de transition caractérisés correspondent aux points de selle d'ordre1, c.-à-d. seulement une fréquence imaginaire.
- ❖ Il est intéressant de noter que dans notre travail : tous les modèles moléculaires ont été construits à l'aide de l'interface graphique du programme GaussView. La visualisation des géométries des états de transition et l'animation des vibrations correspondantes aux fréquences imaginaires ont été faites avec le programme GaussView.

III.3. Résultats et discussions

III.3.1. Géométrie des réactifs

Les paramètres géométriques des anilines, des thiophénols et de NBD-Cl au niveau PBE/PBE/6-31G* sont représentées dans les **Tableaux 3.1 (a, b et c)** respectivement.

Tableau 3.1.a : les longueurs des liaisons (en Å), les angles (en degré) des anilines.

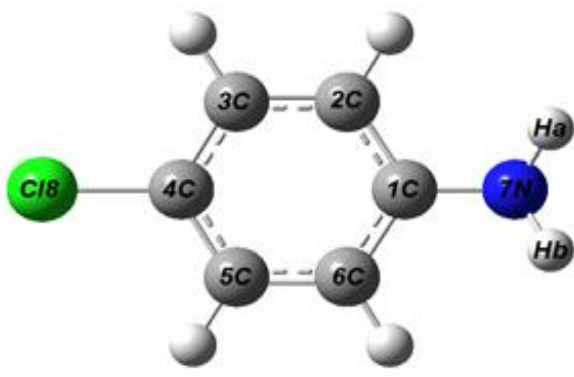
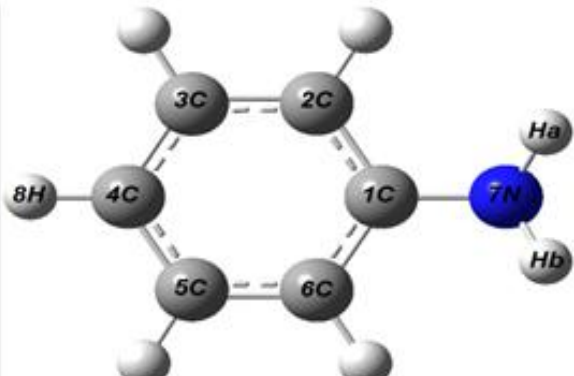
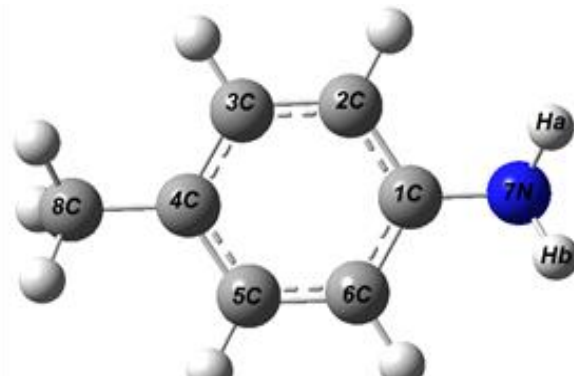
Réactifs	Les géométries
	<p><u>Les longueurs des liaisons</u></p> <p>C1-C2 : 1,412 C1-N7 : 1,397 N7-Ha : 1,019 C4-Cl8 : 1,760</p> <p><u>Les angles</u></p> <p>C1-N7-Ha : 114,921 C6-C1-N7 : 120,833 C2-C1-C6 : 118,257</p>
	<p><u>Les longueurs des liaisons</u></p> <p>C1-C2 : 1,412 C1-N7 : 1,400 N7-Ha : 1,020 C4-H8 : 1,094</p> <p><u>Les angles</u></p> <p>C1-N7-Ha : 114,575 C6-C1-N7 : 120,711 C2-C1-C6 : 118,504</p>
	<p><u>Les longueurs des liaisons</u></p> <p>C1-C2 : 1,411 C1-N7 : 1,402 N7-Ha : 1,020 C4-C8 : 1,511</p> <p><u>Les angles</u></p> <p>C1-N7-Ha : 114,291 C6-C1-N7 : 120,947 C2-C1-C6 : 118,041</p>

Tableau 3.1.b: les longueurs des liaisons (en Å), les angles (en degré) des thiophénols.

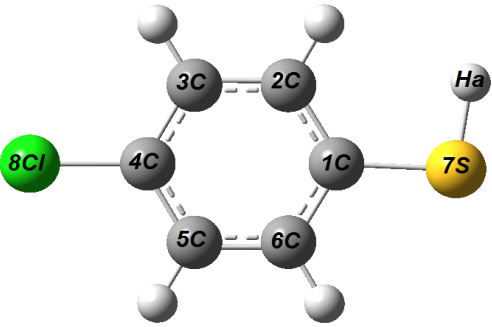
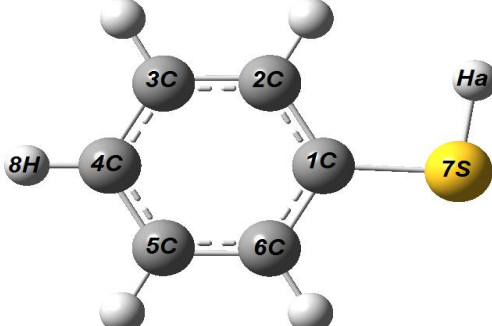
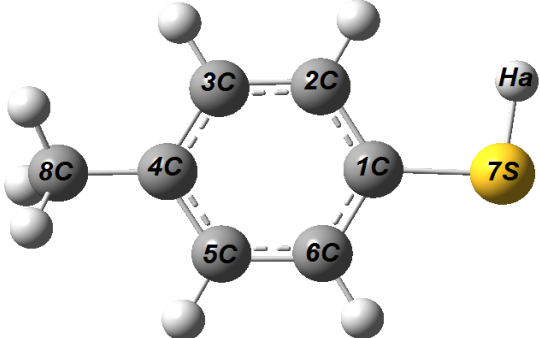
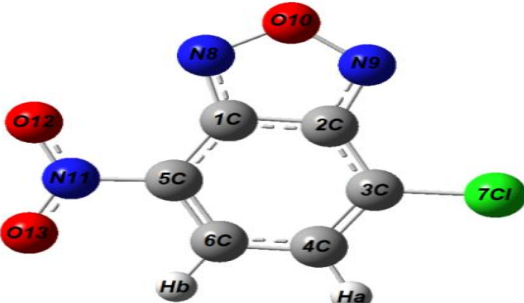
Réactifs	Les géométries
	<p><u>Les longueurs des liaisons</u></p> <p>C1-C2 : 1.407 C1-S7 : 1.784 S7-Ha : 1.358 C4-Cl8 : 1.755</p> <p><u>Les angles</u></p> <p>C1-S7-Ha : 96.472 C6-C1-7S : 117.781 C2-C1-C6 : 119.128</p>
	<p><u>Les longueurs des liaisons</u></p> <p>C1-C2 : 1.407 C1-S7 : 1.786 S7-Ha : 1.358 C4-H8 : 1.094</p> <p><u>Les angles</u></p> <p>C1-S7-Ha : 96.506 C6-C1-7S : 117.653 C2-C1-C6 : 119.477</p>
	<p><u>Les longueurs des liaisons</u></p> <p>C1-C2 : 1.406 C1-S7 : 1.786 S7-Ha : 1.358 C4-C8 : 1.510</p> <p><u>Les angles</u></p> <p>C1-S7-Ha : 96.485 C6-C1-7S : 117.889 C2-C1-C6 : 118.975</p>

Tableau 3.1.c: les longueurs des liaisons (en Å), les angles (en degré) de NBD-Cl.

Réactifs	Les géométries
<p>NBD-Cl</p> 	<p><u>Les longueurs des liaisons</u></p> <p>C2-C3 : 1.429 C3-Cl7 : 1.728 C4-Ha : 1.092</p> <p><u>Les angles</u></p> <p>C2-C3-C17 : 120.104 C2-C3-C4 : 117.898 C4-C3-Cl7 : 121.996</p>

III.3.2. Analyse des descripteurs chimiques globaux intramoléculaires.

Les descripteurs chimiques intramoléculaires de nos substrats sont calculés selon deux théories :

❖ **Théorie de la DFT conceptuelle**

1. L'énergie des systèmes neutre, anions, cation.

L'énergie totale (en u, a) des systèmes neutre, anions, cation des réactifs, de 4-X aniline, 4-Y thiophénols et NBD-Cl sont représentées dans les **Tableaux (3.2, 3.3)** respectivement.

Tableau 3.2 : L'énergie totale (en u, a) des systèmes neutre, anions, cation des anilines

Les anilines	E(N)	E (N+1)	E (N-1)
aniline (Cl)	-746,5280	-746,5657	-746,3597
aniline (H)	-287,1144	-287,1434	-286,9543
aniline (Me)	-326,3479	-326,4057	-326,2252

Tableau 3.3 : L'énergie totale (en u, a) des systèmes neutre, anions, cation des thiophénols, et NBD-Cl

Les thiophénols	E(N)	E (N+1)	E (N-1)
thiophénol (Cl)	-1089,2556	-1089,2942	-1089,0547
thiophénol (H)	-629,8428	-629,8749	-629,6492
thiophénol (Me)	-669,0769	-669,1367	-668,9209
	E(N)	E (N+1)	E (N-1)
NBD-Cl	-1079,6719	-1079,8259	-1079,4062

Le potentiel d'ionisation (IP), l'affinité électronique (EA), le potentiel électronique chimique (μ), la dureté chimique (η) et l'indice de l'électrophilicité (ω) calculés pour 4-X-aniline, 4-Y-thiophénol et NBD-Cl sont rassemblés dans le **Tableau (3.4)**.

Tableau 3.4 : Les descripteurs chimiques intramoléculaires (en eV) pour les réactifs.

Réactifs	IP	EA	η	μ	ω
aniline Cl	4,578	1,025	3,553	-2,802	1,104
aniline H	4,356	0,789	3,567	-2,573	0,927
aniline Me	3,336	1,575	1,761	-2,455	1,712
thiophénol Cl	5,466	1,050	4,416	-3,258	1,202
thiophénol H	5,268	0,872	4,395	-3,070	1,072
thiophénol Me	4,245	1,626	2,618	-2,935	1,645
	IP	EA	η	μ	ω
NBD-Cl	7,230	4,191	3,039	-5,710	5,365

Le **Tableau (3.4)** montre que :

- ❖ Qualitativement on peut noter que tous les potentiels chimiques électroniques ont été calculés pour les anilines et les thiophénols para substitués se trouvent dans la gamme (-3.258 et -2.455 eV) sont plus élevés que ceux de NBD-Cl (-5.710 eV) confirmant, un transfert de charge des nucléophiles anilines ou de thiophénols vers NBD-Cl qui agit comme un accepteur d'électron.
- ❖ En outre, un indice d'électrophilicité relativement élevé calculé pour NBD-Cl (5.365 eV) explique sa participation facile à ces réactions de substitutions. En effet, on peut noter que les ($\Delta\omega$) pour la réaction entre le NBD-Cl et les anilines para substitués sont plus élevés que ceux des thiophénols correspondant traduisant de ce fait, une réaction préalablement plus favorable pour les anilines.
- ❖ Ce fait est encore confirmé par l'analyse de potentiel d'ionisation calculé pour le 4-X aniline et 4-Y- thiophénols : les potentiels d'ionisation de ces derniers sont toujours plus élevés que ceux des anilines correspondants, de ce fait les thiophénols sont moins appropriés pour agir en tant que nucléophiles.

❖ Théorie des OMF

Le potentiel chimiques électroniques, la dureté chimique, l'indice de l'électrophile...etc. (en eV) calculées au niveau PBE/PBE/6-31G*, pour les réactifs 4-X anilines, 4-Y thiophénols et NBD-Cl sont représentées dans le **Tableau (3.5)**.

Tableau 3.5 : Propriétés globales des réactifs (en eV).

les réactifs	E HOMO (u, a)	E LUMO (u, a)	η	μ	ω
aniline H	-0,167	-0,019	4,030	-2,537	0,798
aniline Cl	-0,173	-0,034	3,782	-2,830	1,058
aniline Me	-0,161	-0,018	3,913	-2,446	0,764
thiophénol (H)	-0,189	-0,034	4,206	-3,039	1,098
thiophénol (Cl)	-0,194	-0,048	3,956	-3,300	1,376
thiophénol (Me)	-0,183	-0,032	4,095	-2,932	1,049
	E HOMO (u, a)	E LUMO (u, a)	η	μ	ω
NBD-Cl	-0,247	-0,157	2,459	-5,515	6,183

Le **Tableau (3.5)** montre que :

- ❖ L'indice d'électrophilicité ω de NBD-Cl ($\omega = 6.183$ eV) est supérieur à celui des anilines et thiophénols qui se trouvent dans la gamme (0.764 - 1.098 eV) implique que le NBD-Cl c'est l'électrophile et les nucléophiles sont les anilines et thiophénols para substituée, et on peut noter que les ($\Delta\omega$) pour la réaction entre le NBD-Cl et les anilines para substitués sont plus élevés que ceux des thiophénols correspondant traduisant de ce fait, une réaction préalablement plus favorable pour les anilines.
- ❖ Les valeurs des potentiels chimiques électronique μ des anilines et thiophénols se trouvent dans la gamme (-3.300 à -2.446 eV) sont plus élevés que ceux de NBD-Cl (-5.515 eV), ce qui implique un transfert de charge des nucléophiles anilines et thiophénols vers NBD-Cl qui agit comme un accepteur d'électron.

- ❖ La dureté globale a été montrée que la structure est plus stable quand l'écart d'énergie HOMO-LUMO le plus grand [11,12], Alors la molécule, le moins stable c'est le NBD-Cl (2.459 eV) et les plus stable c'est les anilines et les thiophénols qui leurs valeurs entre (3.782 et 4,206 eV).

Remarque :

Nous concluons à la fin de cette étude que les deux théories utilisées nous donnent les mêmes résultats. (Même tendance de réactivité)

III.3.3. Analyse des descripteurs chimiques globaux intermoléculaires.

Les descripteurs chimiques intermoléculaires (η_{DA} et ω^- en eV) et la fraction de la charge transférée (N en e^-) pour les 4-X anilines et les 4-Y thiophénols sont représentée dans les **Tableaux (3.7, 3.8)**.

Tableau 3.6 : Descripteurs chimiques intermoléculaires des anilines.

Les anilines	η_{DA}	N	ω^-
aniline (Cl)	0,387	-0,441	0,345
aniline (H)	0,165	-0,474	0,402
aniline (Me)	-0,854	-0,678	0,404

Tableau 3.7 : Descripteurs chimiques intermoléculaires des thiophénols.

Les Thiophénols	η_{DA}	N	ω^-
thiophénol (Cl)	1,275	-0,328	0,238
thiophénol (H)	1,076	-0,355	0,277
thiophénol (Me)	0,053	-0,490	0,315

Les **Tableaux (3.6, 3.7)** montre que :

- ❖ Si on compare les valeurs absolues de nucléophilicité ω^- calculées pour les anilines à celles des dérivés du thiophénols **Tableaux (3.6, 3.7)**, il est clair que les premières valeurs sont les plus élevées, suggérant une plus petite affinité de NBD-Cl pour les thiophénols, ceci est en accord avec leurs potentiels d'ionisation plus élevés. Donc les anilines sont les plus nucléophiles que les thiophénols.
- ❖ D'autres part, les valeurs de la dureté chimique intermoléculaire (η_{DA}) **Tableaux (3.6, 3.7)** et d'après la définition donné pour ce descripteur, on peut conclure que l'ordre correct de réactivité est le même que celui trouvé pour les potentiels d'ionisations (Cl<H<Me).

III.3.4. Analyse des descripteurs chimiques locaux.

1. Les indices de Fukui :

Les indices de Fukui pour les atomes C1, C2, et N7 de 4-X aniline et pour les atomes C2, C3, C4 de NBD-Cl et pour les atomes C1, C2, et S7 de 4-Y thiophénol calculée avec les analyse de population de Millikan (MPA), sont données dans les **Tableaux (3.8, 3.9)** respectivement.

Tableau 3.8 : Les indices de Fukui des anilines et NBD-Cl.

	MPA					
	<i>f</i> ⁻			<i>f</i> ⁺		
	C1	C2	N7	C2	C3	C4
aniline (Cl)	0,0085	0,0460	0,1195			
aniline (H)	0,0076	0,0542	0,1372		/	
aniline (Me)	0,0102	0,0477	0,1243			
NBD-Cl		/		0,0197	0,0491	0,0208

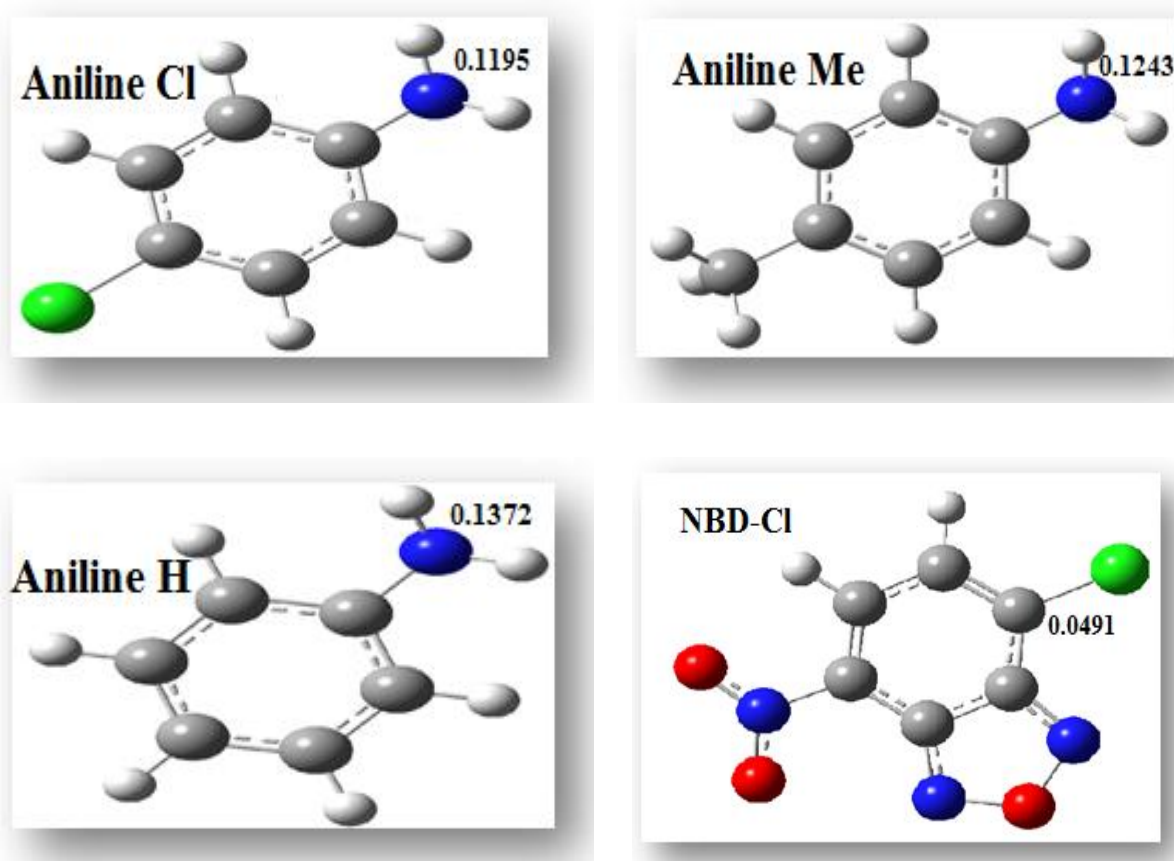


Figure 3.1 : indices de Fukui des anilines et NBD-Cl calculées au niveau PBE/PBE/6-31G*

Tableau 3.9 : Les indices de Fukui des thiophénols.

	MPA					
	<i>f</i> ⁻			<i>f</i> ⁺		
	C1	C2	S7	C2	C3	C4
thiophénol (Cl)	-0,0153	0,0302	0,3140			
thiophénol (H)	-0,0816	-0,1189	0,3569		/	
thiophénol (Me)	-0,0145	0,0321	0,3274			

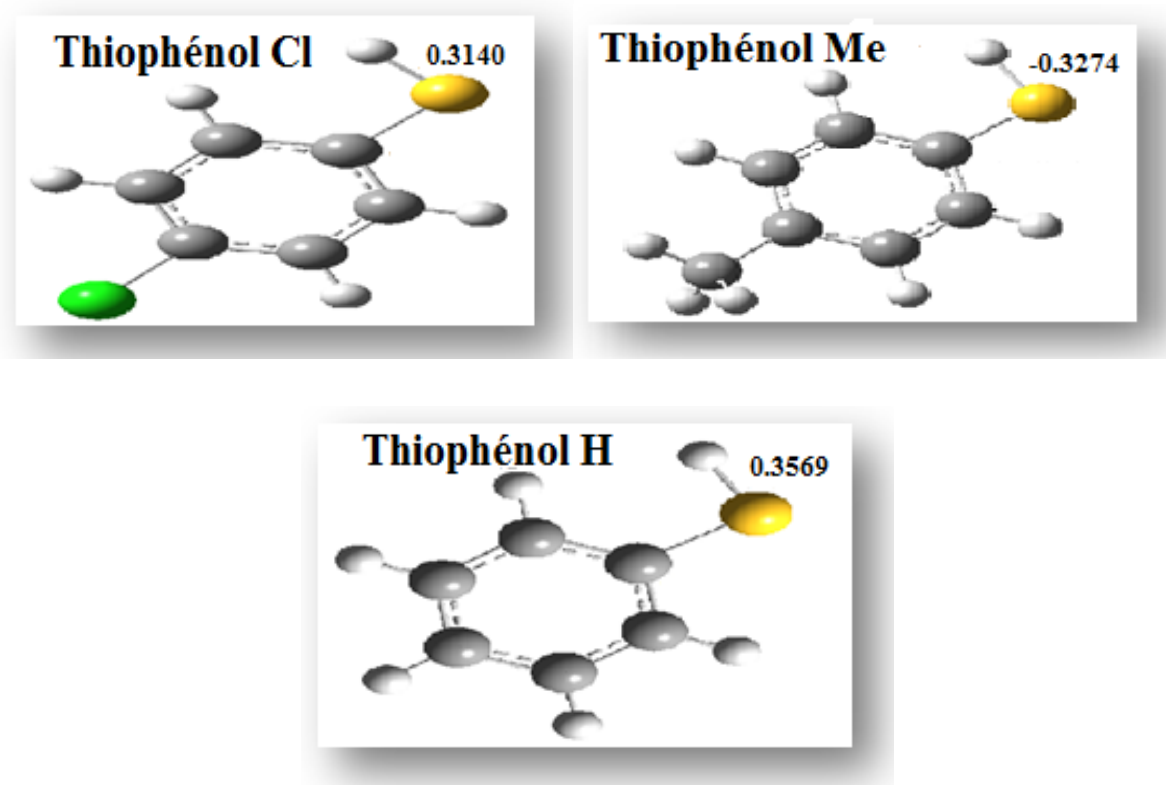


Figure 3.2 : indices de Fukui des thiophénols calculées au niveau PBE/PBE/6-31G*

Les **Tableaux (3.8,3.9)** montre que :

La valeur la plus élevée de l'indice de Fukui f_k^+ est celle de l'atome C_3 (0.0491) dans l'électrophiles (NBD-Cl) voir (**Figure 3.1**). Ceci signifie que l'attaque nucléophile serait préférentielle sur ce site. L'examen des deux tableaux montre également une grande valeur de f_k^- pour les nucléophiles (4-X anilines) sur l'atome N_7 et (4-Y thiophénols) sur l'atome S_7 , indiquant la présence d'un site donneur d'électrons.

III.3.5. Etude de mécanisme réactionnel.

Après ces notions, Nous nous proposons d'étudier le mécanisme réactionnel des réactions de substitution nucléophile aromatique (S_NAr) de nitrobenzofurazanes NBD-Cl avec 4-X aniline (X= Cl, H, Me) et 4-Y thiophénol (Y= Cl, H, Me).

Les niveaux énergétiques HOMO, LUMO et les gaps ΔE_1 et ΔE_2 de tous les réactifs calculées au niveau PBE/PBE/6-31G* sont rassemblés dans les **tableaux (3.10 et 3.11)**.

Tableau 3.10 : Energies des OMF, et les gaps ΔE_1 et ΔE_2 (en eV) de la réaction entre NBD-Cl et 4-X aniline.

Les réactifs	E HOMO	E LUMO	ΔE_1	ΔE_2
NBD-Cl	-6,721	-4,272		
aniline (Cl)	-4,707	-0,925	5,796	0,435
aniline (Me)	-4,381	-0,489	6,232	0,109
aniline (H)	-4,544	-0,517	6,204	0,272

$\Delta E_1 = \text{LUMO (aniline)} - \text{HOMO (NBD-Cl)}$; $\Delta E_2 = \text{LUMO (NBD-Cl)} - \text{HOMO (aniline)}$ /

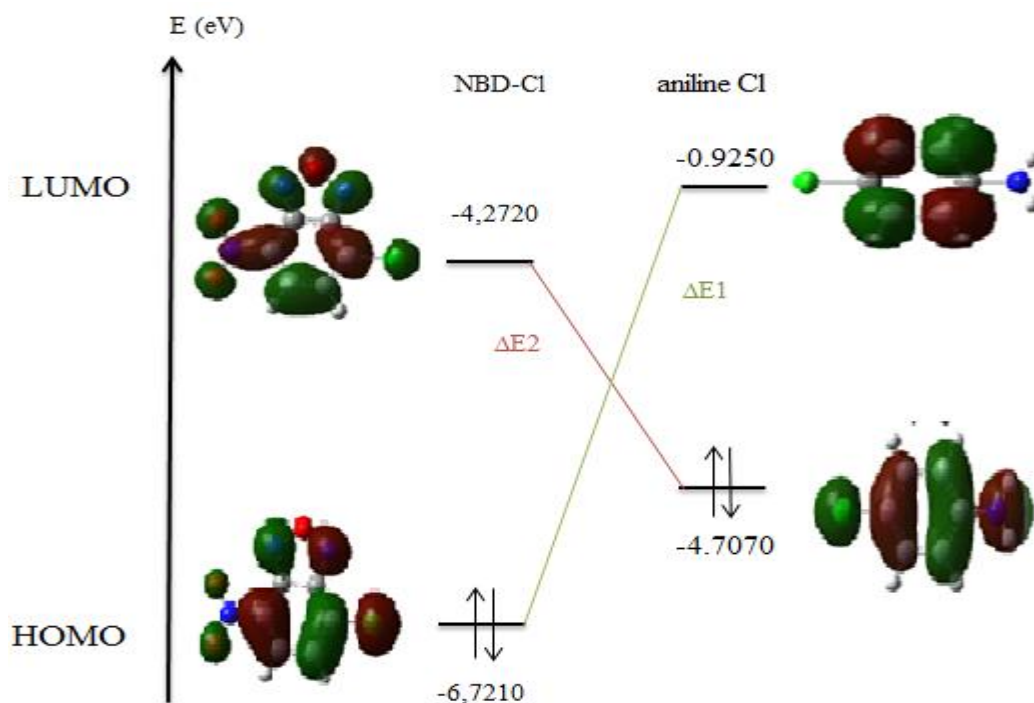


Figure 3.3.a : Interaction d'orbitales moléculaires frontières pour la réaction de NBD-Cl avec l'aniline (Cl).

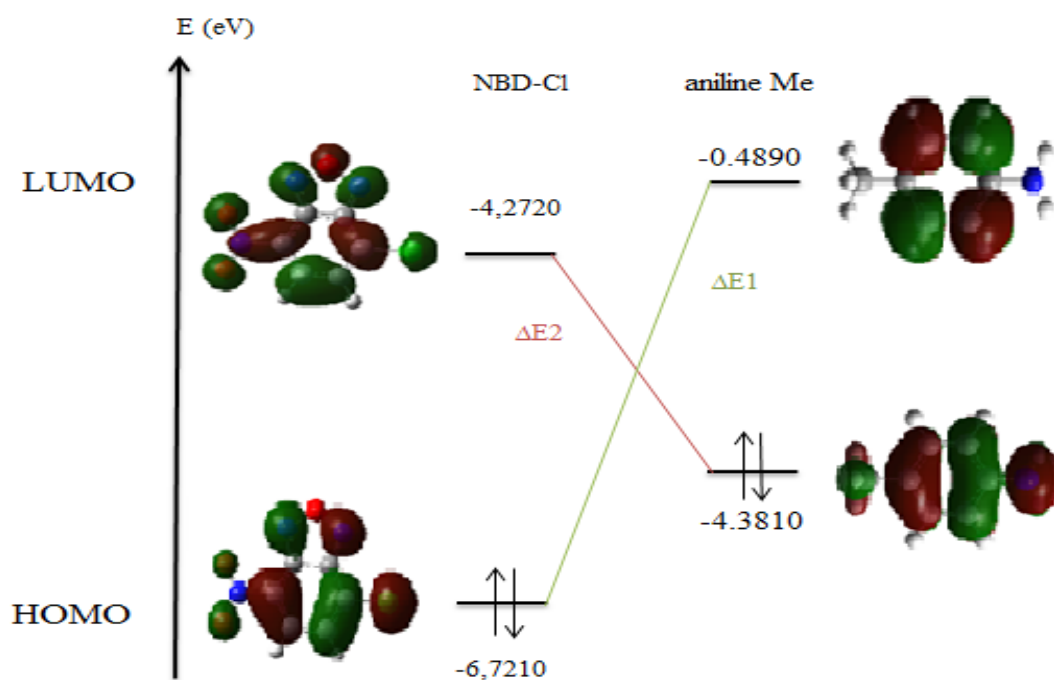


Figure 3.3.b : Interaction d'orbitales moléculaires frontières pour la réaction de NBD-Cl avec l'aniline (Me).

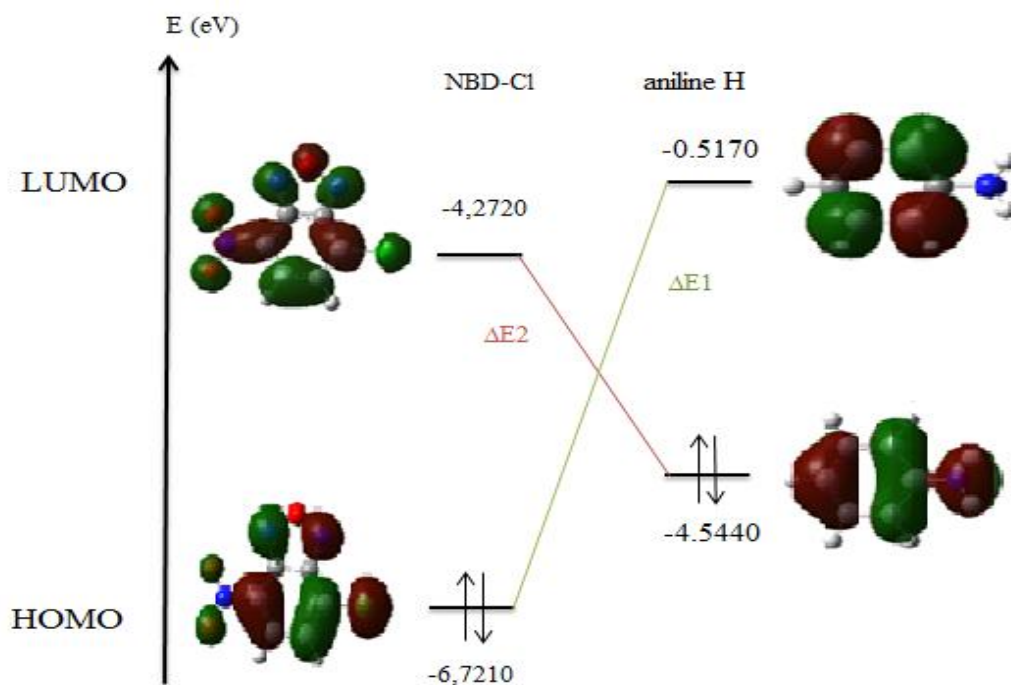


Figure 3.3.c : Interaction d'orbitales moléculaires frontières pour la réaction de NBD-Cl avec l'aniline (H).

Tableau 3.11. : Energies des OMF et les gaps ΔE_1 et ΔE_2 (en eV) de la réaction entre NBD-Cl et 4-Y Thiophénol.

Les réactifs	E HOMO	E LUMO	ΔE_1	ΔE_2
NBD-Cl	-6,7210	-4,2720		
Thiophénol (Cl)	-5,2790	-1,3060	5,4150	1,0070
Thiophénol (Me)	-4,9790	-0,8700	5,8510	0,7070
Thiophénol (H)	-5,1420	-0,9250	5,7960	0,8700

$\Delta E_1 = |LUMO(\text{thiophénol}) - HOMO(\text{NBD-Cl})|$; $\Delta E_2 = |LUMO(\text{NBD-Cl}) - HOMO(\text{thiophénol})|$

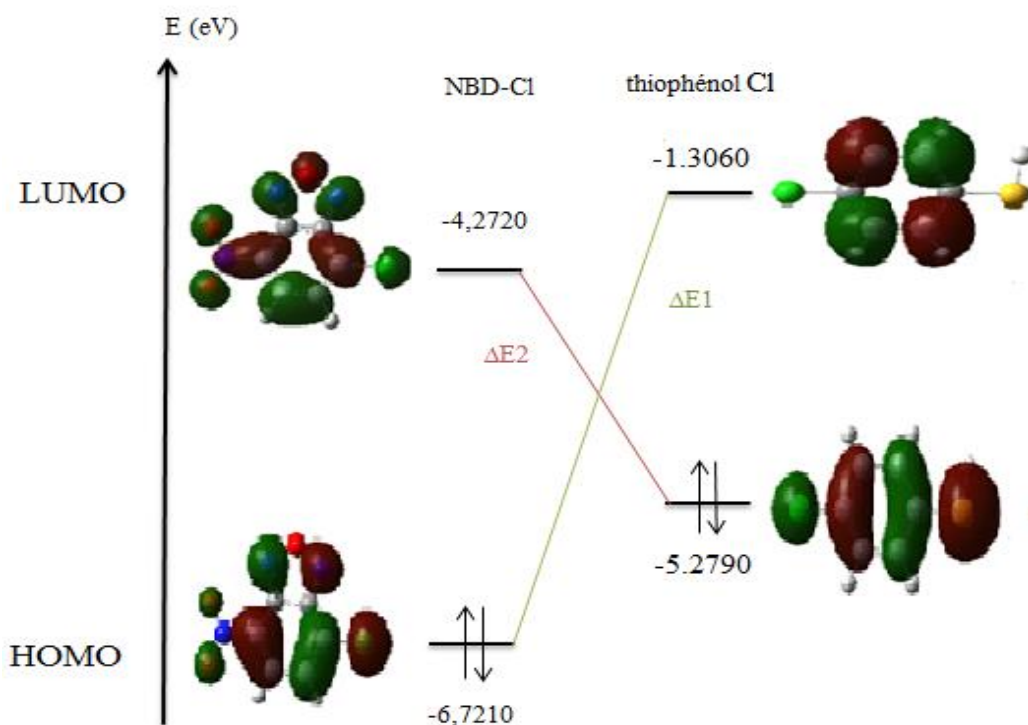


Figure 3.4.a : Interaction d'orbitales moléculaires frontières pour la réaction de NBD-Cl avec thiophénol (Cl).

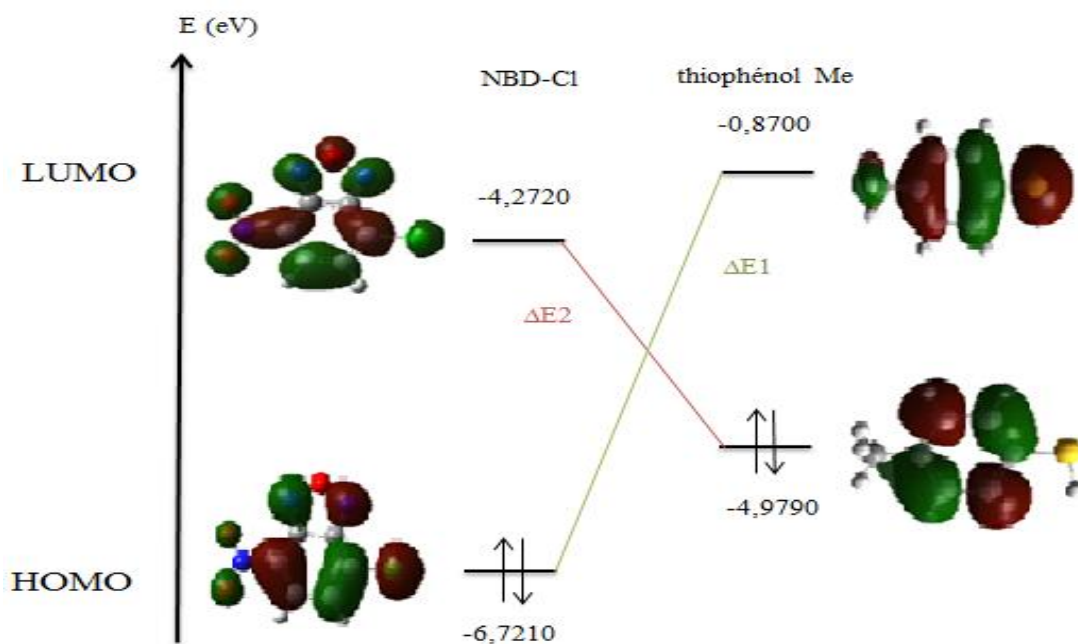


Figure 3.4.b : Interaction d'orbitales moléculaires frontières pour la réaction de NBD-Cl avec thiophénol (Me).

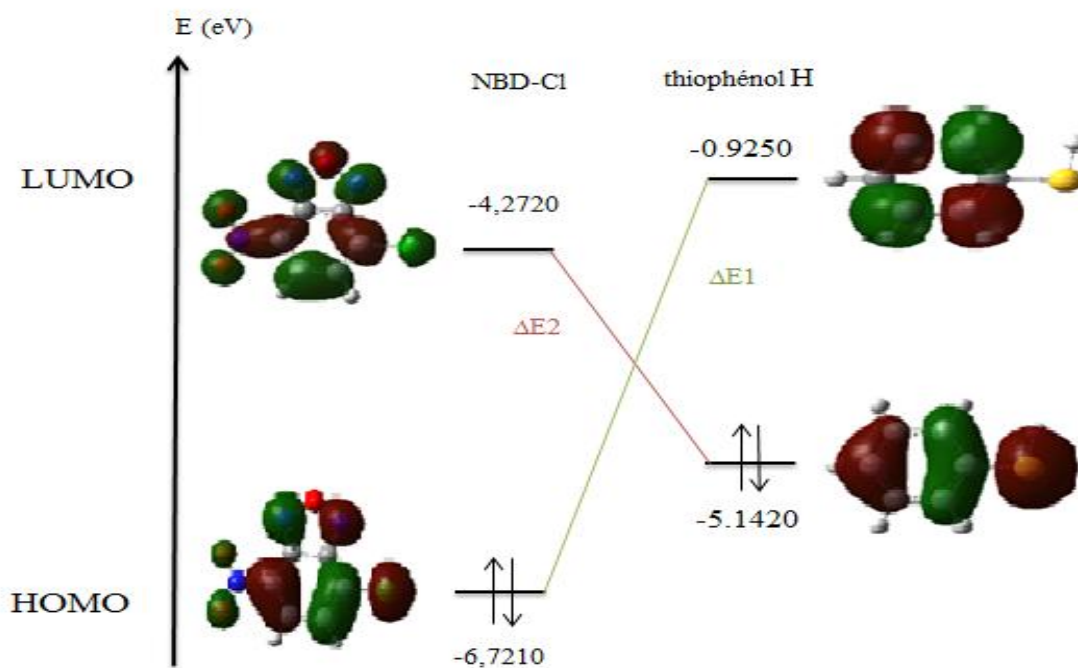


Figure 3.4.c : Interaction d'orbitales moléculaires frontières pour la réaction de NBD-Cl avec thiophénol (H).

Les **Tableaux (3.10, 3.11)** montre que :

- ❖ Les anilines et les thiophénols joue le rôle de nucléophile (donneur d'électron), alors que le NBD-Cl joue le rôle de l'électrophile (accepteur d'électron), en d'autres termes, ΔE_2 plus faible que ΔE_1 qui conduisent aux réactions les plus faciles, sont celles qui se développent entre (HOMO) du nucléophile et (LUMO) de l'électrophile.

III.3.5.1 Localisation des états de transition.

Dans le but d'étudier le mécanisme réactionnel de la réaction S_NAr de NBD-Cl avec 4-X aniline et 4-Y thiophénol, il faut tout d'abord localiser les états de transition.

Selon la théorie de l'état de transition, le passage des réactifs (état initial) aux produits (état final) nécessite le passage par un état de transition. L'affranchissement de la barrière d'activation est nécessaire pour atteindre l'état final.

Les états de transition TS1, TS2 et TS3, correspondants aux des 4-X anilines para substituée (X= Cl, H, Me) respectivement, et Les états de transition TS1', TS2' et TS3', correspondants aux des 4-Y thiophénols para substituée (Y= Cl, H, Me) respectivement ont été localises au niveau PBEPBE/6-31G*.

Les géométries des états de transition localisée sont présentées dans les **Figures (3.5, 3.6)**.

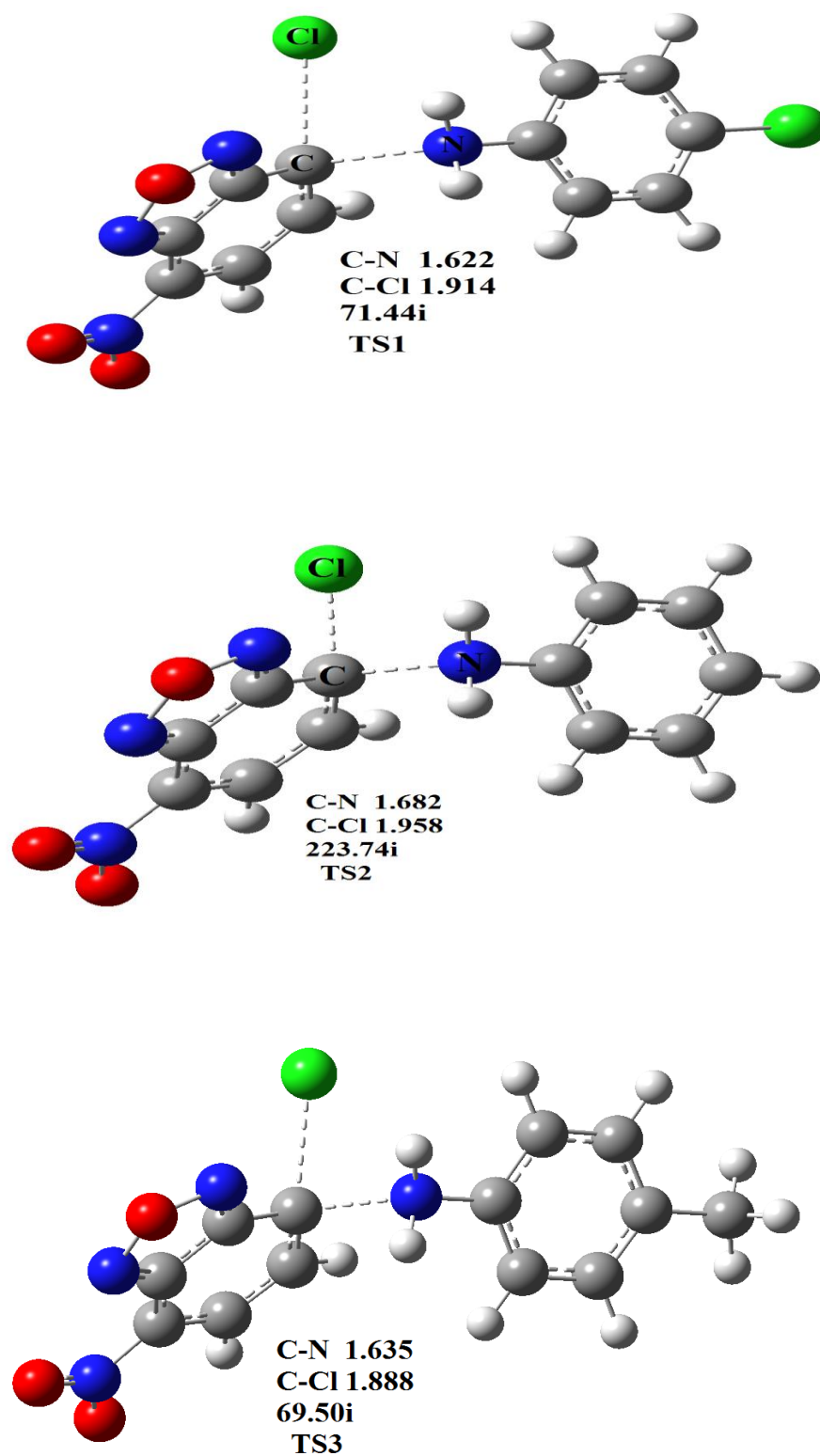


Figure 3.5 : Les états de transition TS1, TS2 et TS3 pour la réaction S_NAr entre le NBD-Cl et les anilines (Les longueurs des 2 nouvelles liaisons sont donner et la fréquence imaginaire).

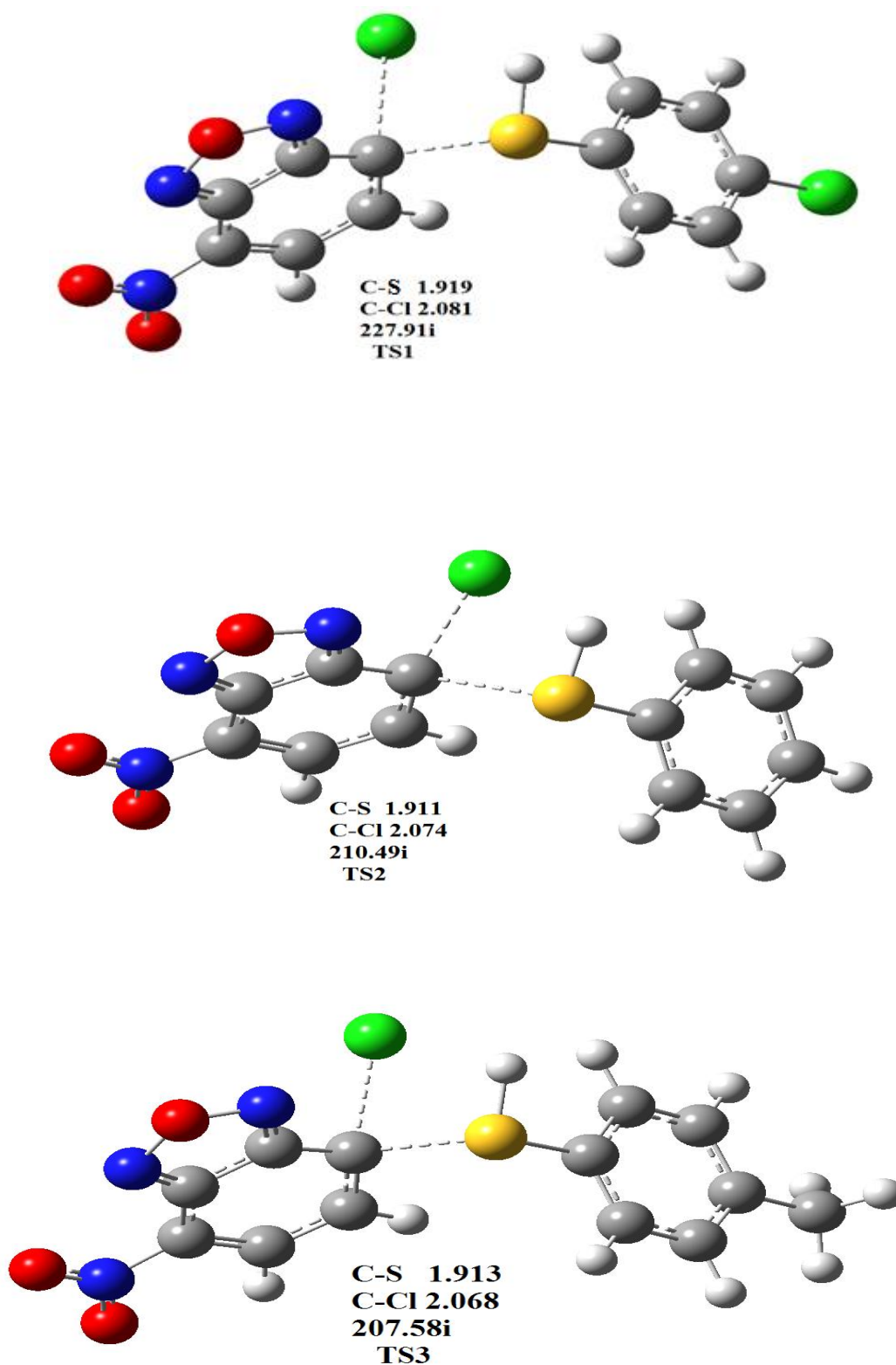


Figure 3.6 : Les états de transition TS1', TS2' et TS3' pour la réaction S_NAr entre le NBD-Cl et les thiophénols (Les longueurs des 2 nouvelles liaisons sont donner et la fréquence imaginaire).

III.3.5.2 Calcul des barrières d'activation des états de transition.

Les énergies correspondant aux six mécanismes réactionnels calculés au niveau PBEPBE/6-31G* sont regroupés dans les **Tableaux (3.12, 3.13)**. Les diagrammes énergétiques sont donnés dans les **Figures (3.7.a-c), (3.8.a-c)**,

Tableau 3.12 : Les énergies totales des réactifs, des états de transition (TS) et des produits (en u. a) ainsi que les barrières d'activation (ΔE^\ddagger) (en eV) pour la réaction entre NBD-Cl et 4-X aniline.

4-X aniline X=	E (réactifs)	E (TS)	E (produits)	ΔE^\ddagger
Cl	-49673,04772	-49671,95865	-49673,59418	1,08906
H	-37170,73052	-37169,77052	-37171,32955	0,96000
Me	-38238,53846	-38237,60200	-38239,17069	0,93646

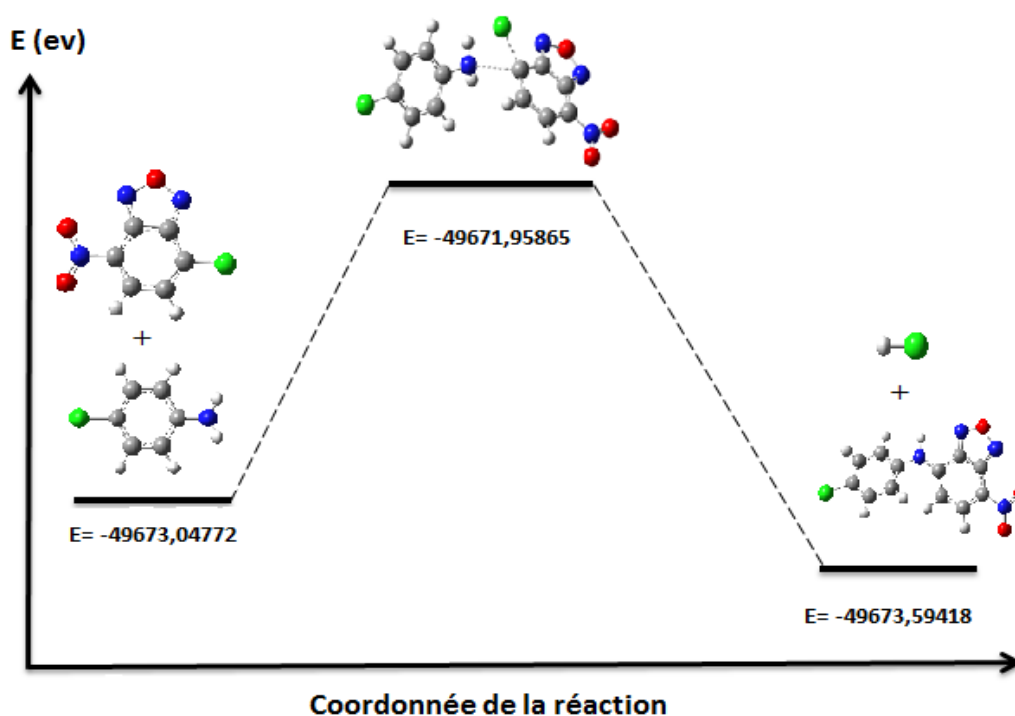


Figure 3.7.a : Diagramme énergétique (en eV) de réaction de S_NAr entre NBD-Cl et aniline (Cl) concertées au niveau PBEPBE/6-31G*.

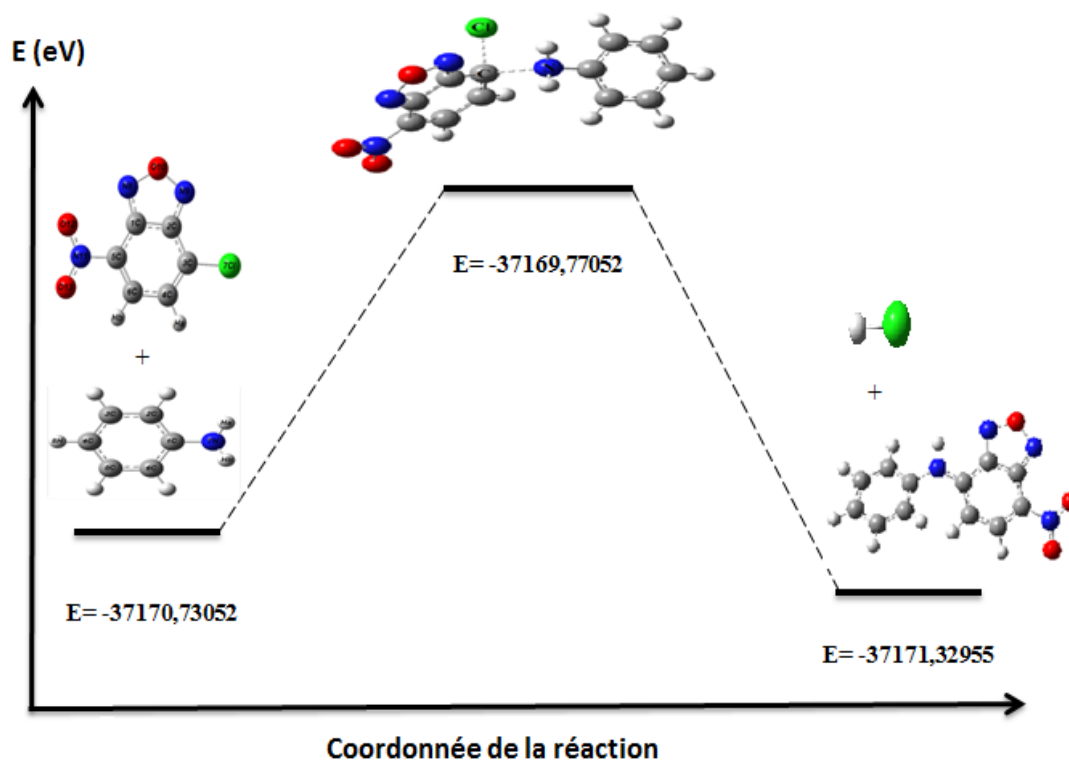


Figure 3.7.b : Diagramme énergétique (en eV) de réaction de S_NAr entre NBD-Cl et aniline (H) concertées au niveau PBE/PBE/6-31G*.

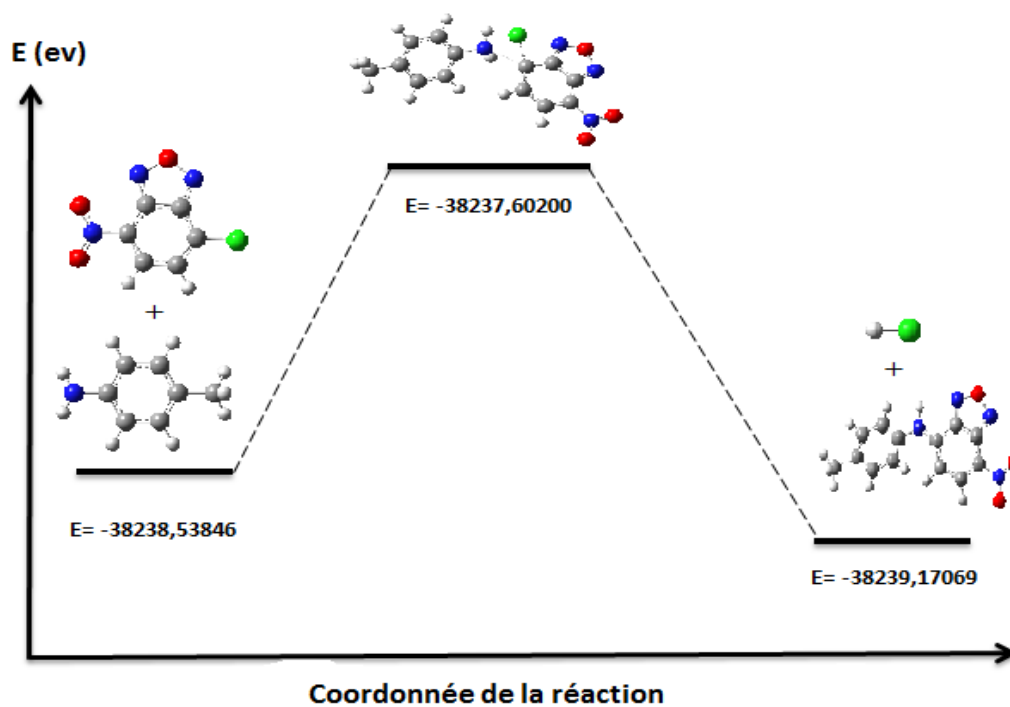


Figure 3.7.c : Diagramme énergétique (en eV) de réaction de S_NAr entre NBD-Cl et aniline (Me) concertées au niveau PBE/PBE/6-31G*.

Tableau 3.13 : Les énergies totales des réactifs, des états de transition (TS) et des produits ainsi que les barrières d'activation (ΔE^\ddagger) (en eV) pour la réaction entre NBD-Cl et 4-Y thiophénol.

4-Y thiophénol Y=	E (réactifs)	E (TS)	E (produits)	ΔE^\ddagger
Cl	-59000,02770	-58998,19859	-59000,28270	1,82911
H	-46497,73246	-46495,96885	-46498,00422	1,76361
Me	-47565,56125	-47563,85228	-47565,97378	1,70897

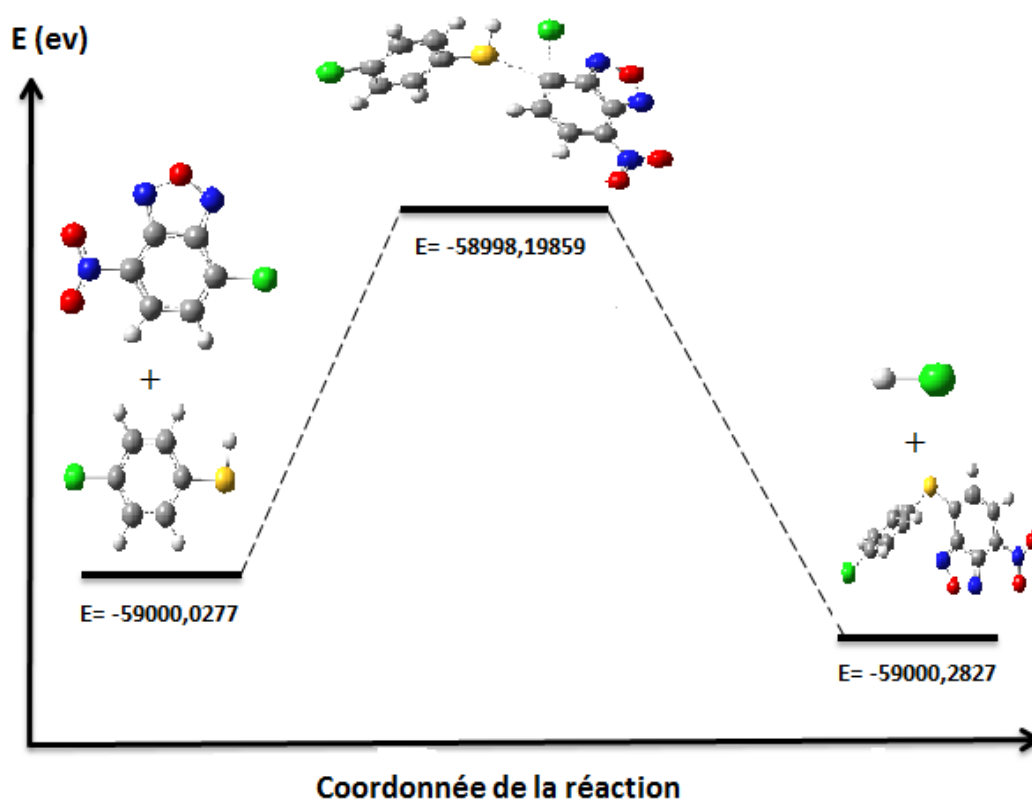


Figure 3.8.a : Diagramme énergétique (en eV) de réaction de S_NAr entre NBD-Cl et thiophénol (Cl) concertées au niveau PBE/PBE/6-31G*.

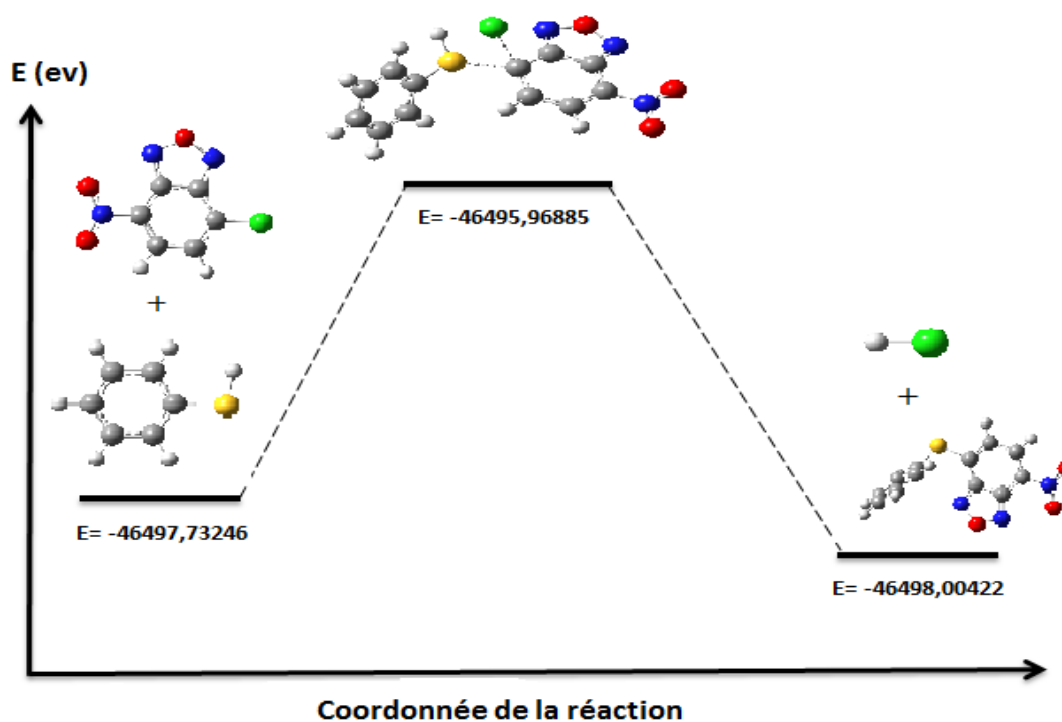


Figure 3.8.b : Diagramme énergétique (en eV) de réaction de S_NAr entre NBD-Cl et thiophénol (H) concertées au niveau PBEPBE/6-31G*.

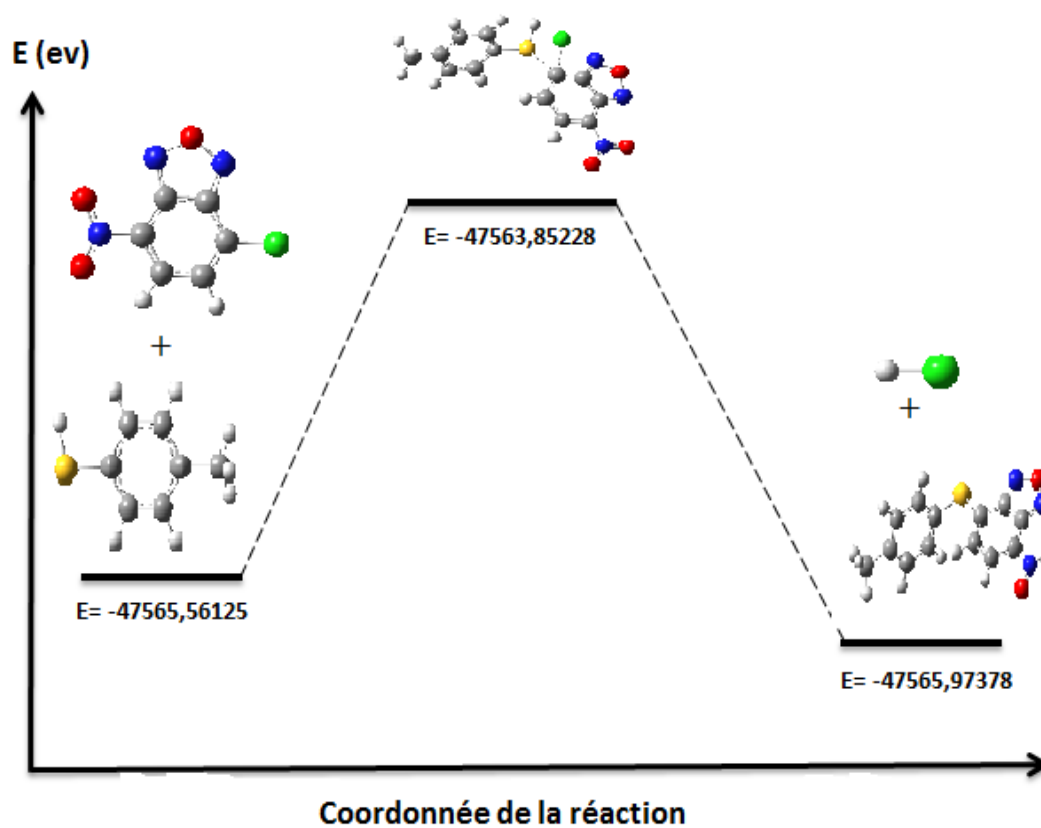


Figure 3.8.c : Diagramme énergétique (en eV) de réaction de S_NAr entre NBD-Cl et thiophénol (Me) concertées au niveau PBEPBE/6-31G*.

III.3.6 Etude thermodynamique

Nous avons étudié de point de vue thermodynamique les variations des énergies d'enthalpie (ΔH_r) et d'enthalpie libre (ΔG_r) de réaction entre NBD-Cl et 4-X aniline (X= Cl, H, Me) et 4-Y thiophénols (Y= Cl, H, Me), dans les conditions standard de température et de pression (T = 298,15 K; P= 1 atm). Les enthalpies (H), l'énergie libre (G) des réactifs et produits sont rassemblées dans le **Tableau (3.14)**

Les paramètres thermodynamiques (ΔE_r , ΔH_r , ΔG_r) de la réaction de NBD-Cl avec les anilines et les thiophénols sont rassemblés dans les **Tableaux (3.15, 3.16)** respectivement.

Tableau 3.14 : les enthalpies (H), l'énergie libre (G) des 4-X anilines et 4-Y thiophénol.

4-X aniline X=	H (u, a)		G (u, a)	
	réactifs	produits	réactifs	produits
Cl	-1825,41687	-1825,43564	-1825,50296	-1825,51817
H	-1365,97031	-1365,99106	-1366,05297	-1366,07024
Me	-1405,20929	-1405,23122	-1405,29733	-1405,31583
4-Y thiophénol Y=	H (u, a)		G (u, a)	
	réactifs	produits	réactifs	produits
Cl	-2168,17367	-2168,18160	-2168,26147	-2168,26688
H	-1708,72792	-1708,73649	-1708,81232	-1708,81826
Me	-1747,96763	-1747,98145	-1748,05779	-1748,06816

Tableau 3.15 : les paramètres thermodynamiques de la réaction NBD-Cl et 4-X aniline (ΔE_r , ΔH_r , ΔG_r) (en eV)

4-X aniline X=	ΔE_r	ΔH_r	ΔG_r
Cl	-0,54646	-0,51068	-0,41411
H	-0,59904	-0,56470	-0,47005
Me	-0,63223	-0,59689	-0,50341

Tableau 3.16 : les paramètres thermodynamiques de la réaction NBD-Cl et 4-Y Thiophénol (ΔE_r , ΔH_r , ΔG_r) (en eV)

4-Y thiophénol Y=	ΔE_r	ΔH_r	ΔG_r
Cl	-0,25500	-0,21557	-0,14727
H	-0,27176	-0,23320	-0,16153
Me	-0,41253	-0,37601	-0,28235

Les **Tableaux (3.15, 3.16)** montre que :

- ❖ les valeurs des variations des énergies d'enthalpies (ΔH_r), et d'enthalpies libres (ΔG_r) sont négatives. Ce qui implique que les réactions entre NBD-Cl et les anilines et thiophénols para substituée sont exothermique et spontanée.

Références

- [1] F. Terrier, Nucleophilic Aromatic Displacement, H. Feuer, Ed. VCH: New York. (1991).
- [2] R. J. Spear, W. P. Norris, R.W. Read, Tetrahedron Lett. 24 (1983) 1555.
- [3] S. Uchiyama, T. Santa, T. Fukushima, H. Homma, K. Imai, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1998) 2165.
- [4] J. W. Nichols, Biochemistry 27 (1988) 3925.
- [5] S. Féry-Forgues, C. Vidal, D. Lavabre, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1996) 73.
- [6] A. Chattopadhyay, Chem. Phys. Lipids 53 (1990) 1.
- [7] J.-C. Hallé, M. Mokhtari, P. Soulié, M.-J. Pouet, Can.J. Chem. 75 (1997) 1240-1247.
- [8] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al " GAUSSIAN 09, Revision B.04, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA(2009)
- [9] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. 110 (1999) 6158.
- [10] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 56 (1972) 2257.
- [11] R. G. Pearson, J. Chem. Educ, 64, (1987) 561.
- [12] J. K. Burdett, B. K. Coddens, et G. V. Kulkarni, Inorg. Chem, 27, (1988) 3259.

CONCLUSION
GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse a été de présenter une étude théorique des réactions de substitution nucléophile aromatique entre le NBD-Cl et une série des anilines et thiophénols par substituée.

Le premier chapitre a été consacré aux rappels des différents concepts et outils théoriques que nous avons utilisés avec quelques notions sur la réactivité chimique (la DFT, théorie des OMF, théorie de l'état de transition TST).

Dans le second chapitre, nous avons présenté une recherche bibliographique sur les réactions chimiques telle que les réactions d'addition, d'élimination et de substitution ...etc.

Dans le troisième chapitre, la réaction du 4-Chloro-7-nitrobenzofurazane (NBD-Cl) avec une série de 4-X-anilines substituées et une série de 4-Y-thiophenols substitués a été étudiée en utilisant des descripteurs chimiques intramoléculaire et intermoléculaire au niveau DFT.

L'examen de l'indice global d'électrophilicité de NBD-Cl montre son caractère électrophile, pendant que le potentiel d'ionisation (IP) et l'indice de nucléophilicité (ω^-) ont été trouvés pour être des descripteurs convenables pour décrire la réactivité de NBD-Cl vers ces deux classes de nucléophiles. Les dérivés de l'aniline sont prédits pour être plus réactifs que les thiophénols correspondants d'après les deux indices de la réactivité (IP et ω^-) et les énergies d'activation calculées.

D'après la théorie des OMF nous a prouvé que le NBD-Cl est l'électrophile et les anilines et thiophénols sont les nucléophiles. Et à partir des indices de Fukui, nous avons trouvés que l'attaque nucléophilique sera préférentielle sur le carbone C₃. Les calculs des états de transition montrent que tous les réactions sont exothermiques, possible et favorisée thermodynamiquement.

ملخص

عملنا يندرج في اطار دراسة اليات التفاعل نظريا. تم دراسة نظرية لتفاعل 7-كلورو-4-نتروبنزو فيرازان ازاء سلسلة من الانيلين وسلسلة من التيوفينول المستبدلة في الموقع بارا. تم استخدام الموصفات الكيميائية داخل الجزينات وبين الجزينات بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية. كما تم تحديد الحالة الانتقالية و اجراء تحليل للخصائص الديناميكية الحرارية. تمت جميع الحسابات في مستوى (PBE/PBE/6-31G*) بواسطة برنلج (Gaussian 09)

الكلمات المفتاحية : NBD-Cl؛ نظرية الكثافة الوظيفية؛ انيلين؛ تيوفينول؛ الاوصاف الكيميائية؛ نظرية الحالة الانتقالية.

Résumé

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'étude les mécanismes réactionnels théoriquement. Une étude théorique de la réactivité du 7-chloro-4-nitrobenzofurazane NBD-Cl vis-à-vis d'une série de 4-x-anilines substituées et une série de 4-Y-thiophenols substituées a été effectuée. Des descripteurs chimiques intramoléculaires et intermoléculaires ont été utilisés au niveau DFT. Les états de transition ont été caractérisés et une analyse des propriétés thermodynamiques a été effectuée.

Tous les calculs ont été effectués au niveau PBE/PBE/6-31G* en utilisant le Gaussian09.

Mots-Clés: NBD-Cl, DFT, Anilines, Thiophénols, descripteurs chimiques, TST.

Abstract

Our work falls within the framework of studying the reaction mechanisms theoretically. A theoretical study of the reactivity of 7-chloro-4-nitrobenzofurazane NBD-Cl with a series of substituted 4-x-anilines and a series of substituted 4-Y-thiophenols was carried out. Intramolecular and intermolecular chemical descriptors were used at the DFT level. The transition states were characterized and an analysis of the thermodynamic properties was performed.

All calculations were made at the level PBE/PBE/6-31G* using the Gaussian 09.

Keywords: NBD-Cl, DFT, Anilines, Thiophenols, chemical descriptors, TST.