

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعيدة د.مولاي الطاهر
Université de Saida Dr MOULAY Tahar



N° d'Ordre

كلية العلوم
Faculté des Sciences
قسم الفيزياء
Département de Physique

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master
En PHYSIQUE
Spécialité : Physique des Rayonnements
Thème

Etude structurale et conformationnelle d'un dérivé de quinoléines ($C_{18}H_{13}N_5O_6 \cdot H_2O$)

Présenté par :

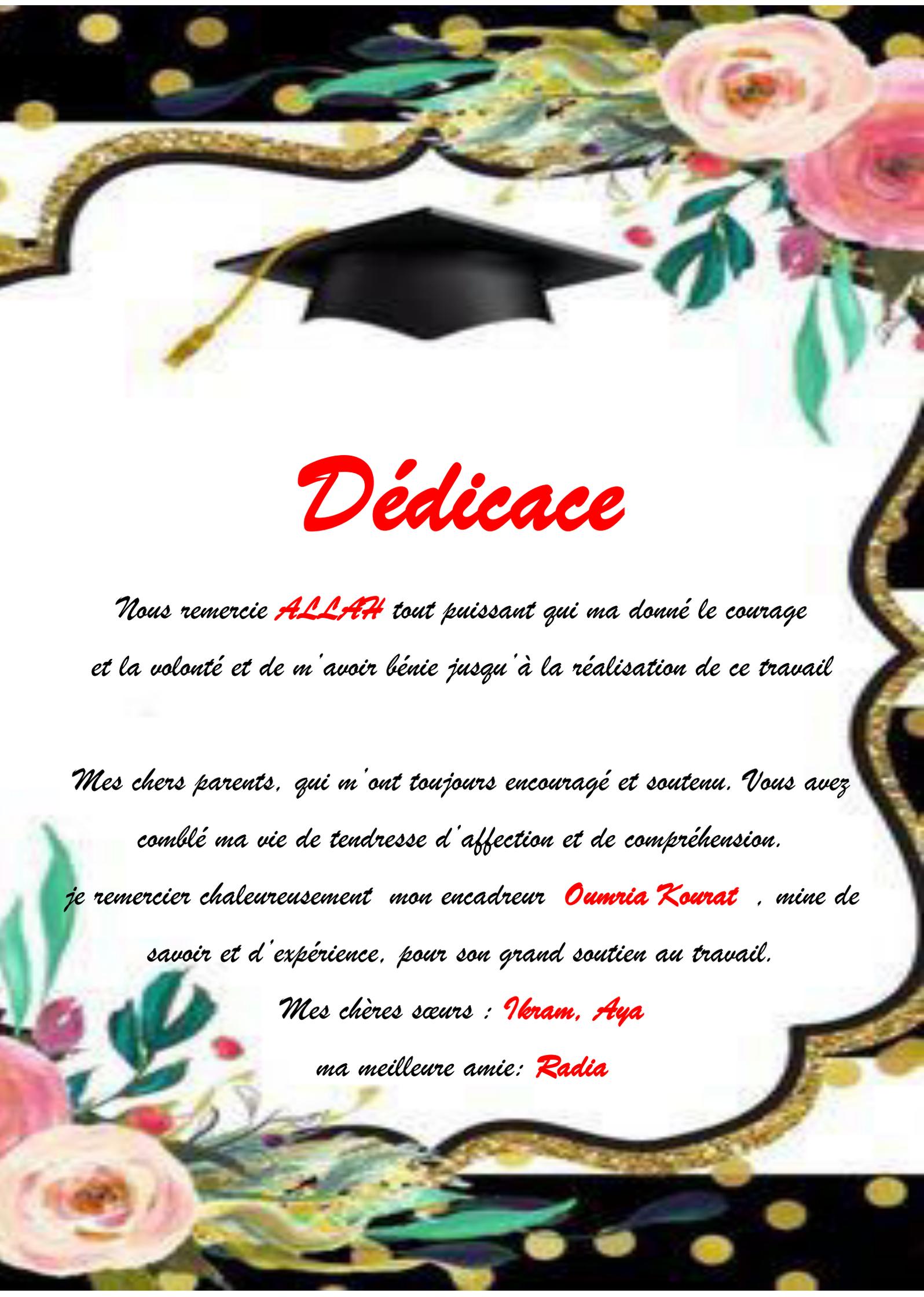
- Melle : BOUZIDI Nihad Maroua

Soutenu le : 14 /06/2023

Devant le jury composé de :

Président	Mr .DOUMI Bendouma	MCA Université SAIDA
Examineur	Mme. BENHALIMA Nadia	MCA Université SAIDA
Examineur	Mme. OULD KADA Mokhtaria	MCA Université SAIDA
Rapporteur	Mme. KOURAT Oumria	MCB Université SAIDA

Année universitaire 2023/2024



Dédicace

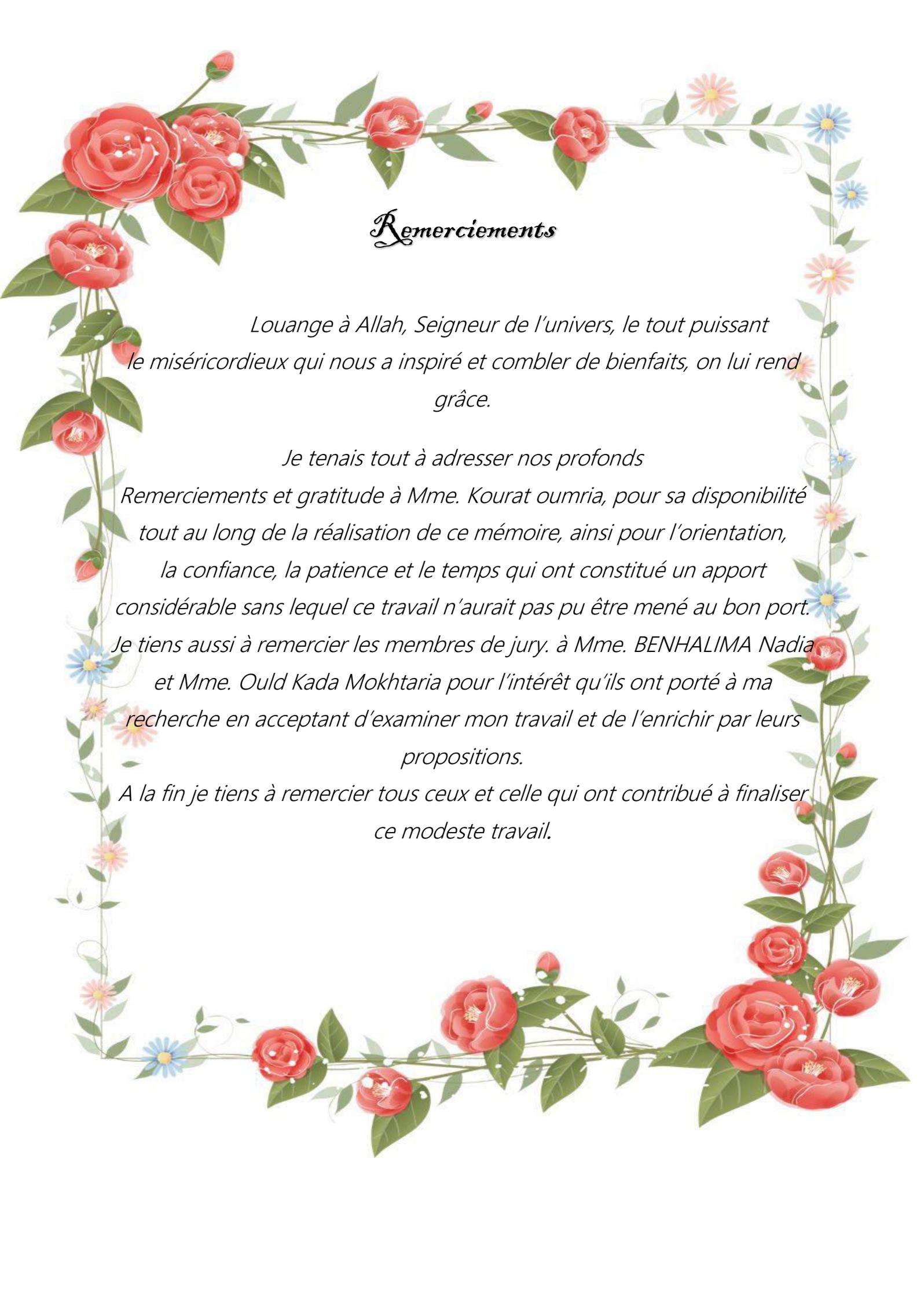
*Nous remercier **ALLAH** tout puissant qui ma donné le courage et la volonté et de m' avoir bénié jusqu' à la réalisation de ce travail*

Mes chers parents, qui m' ont toujours encouragé et soutenu. Vous avez comblé ma vie de tendresse d' affection et de compréhension.

*je remercie chaleureusement mon encadreur **Oumria Kourat** , mine de savoir et d' expérience, pour son grand soutien au travail.*

*Mes chères sœurs : **Ikram, Aya***

*ma meilleure amie: **Radia***



Remerciements

Louange à Allah, Seigneur de l'univers, le tout puissant le miséricordieux qui nous a inspiré et comblé de bienfaits, on lui rend grâce.

Je tenais tout à adresser nos profonds Remerciements et gratitude à Mme. Kourat oumria, pour sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'orientation, la confiance, la patience et le temps qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Je tiens aussi à remercier les membres de jury. à Mme. BENHALIMA Nadia et Mme. Ould Kada Mokhtaria pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leurs propositions.

A la fin je tiens à remercier tous ceux et celle qui ont contribué à finaliser ce modeste travail.

Sommaire

Introduction générale	1
Références Bibliographiques	3
Chapitre I: Concepts théoriques	6
Introduction.....	6
I.1. Approches ab-initio.....	6
I.1.1. Equation de Schrödinger.....	8
I.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	9
I.1.3. Approximation Hartree (des électrons libres).....	10
I.1.4. Approximation Hartree-Fock.....	11
I.1.5. La méthode de perturbation Møller-Plesset.....	13
I.2. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	14
I.2.1. La densité électronique(ρ)	14
I.2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	14
I.2.3. Equation de Kohn et Sham	15
I.3. Approximations de la fonctionnelle d'échange – corrélation.....	17
I.3.1. Approximations de la densité locale (LDA).....	17
I.3.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	17
I.3.3. Les fonctionnelles hybrides.....	18
I.4. Succès et limites de la DFT.....	19
<i>Références du chapitre I</i>	20
Chapitre II: Techniques expérimentales de caractérisation	22
Introduction	22
II.1. Diffraction des rayons X.....	23
II.1.1. Intensité diffractée.....	23
II.1.2. Corrections apportées aux intensités mesurées.....	24
II.1.3. Collection et traitement des données.....	27
II.1.4. Principes de résolution et affinement de structure.....	35
II.1.5. Présentation des résultats.....	38
II.2. Techniques d'analyse spectroscopique	42
II.2.1. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge.....	42
II.2.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.....	42
II.2.3. Spectroscopie UV-Visible.....	42
<i>Références du chapitre II</i>	44
Chapitre III: Analyse structurale du composé DBQA	45
III.1. Dérives quinoléiques.....	46
III.2. Intérêt biologique et chimique des dérivés de la quinoléine.....	44
III.3. Domaines d'application.....	48
III.4. Méthodes de synthèse des dérivés de la quinoléine	50
III.5. Détermination de la structure cristalline de E-N'-(4- <i>itrobenzylidene</i>)-2-quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate (DBQA)	51
III. 5. 1. Synthèse et caractérisations spectroscopique.....	51
III. 5. 2. Étude structurale.....	54
<i>Références du chapitre III</i>	63
Chapitre IV : Description structurale moléculaire	67
IV. Description structurale moléculaire	67
IV.1. Etude comparative	74
IV.2. Caractéristiques supramoléculaires.....	76
IV.3. Analyse de surface d'Hirshfeld.....	77

Sommaire

<i>Références du chapitre IV</i>	82
<i>Chapitre V: Propriétés électroniques moléculaires</i>	85
V.1. Spectroscopie UV-Visible.....	85
V.2. Spectroscopie par la résonance magnétique nucléaire.....	88
V.3. Orbitales moléculaires frontières (FMO).....	92
V.4. Indices de réactivité globaux.....	94
V.5. Potentiel électrostatique.....	96
V.6. Orbitales naturelles de liaison (NBO).....	98
V.7. Propriétés optiques non linéaires.....	100
<i>Références du chapitre V</i>	104
<i>Conclusion générale et perspectives</i>	106

Liste des tableaux

Tableau. III.1	Paramètres cristallographiques et conditions de mesures de DBQA.	57
Tableau. IV.1	Distances (en Angstrom) théoriques (MP2, DFT/ BPV86, GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule DBQA.	70
Tableau. IV.2	Angles de liaison (en degrés) théoriques (MP2, DFT/ BPV86 et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule DBQA.	71
Tableau. IV.3	Angles dièdres (en degrés) théoriques (MP2, DFT/ BPV86 et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule DBQA.	72
Tableau. IV.4	Energie de formation de DBQA, nombre de processeurs et temps de calcul des différentes approches.	74
Tableau. IV.5	Liaisons hydrogènes dans la structure cristalline de DBQA.	77
Tableau. V.1	Transitions électroniques de la molécule étudiée obtenues par la méthode TD-DFT avec la fonctionnelle BPV86/ 6-311g (d,p)	86
Tableau. V.2	Comparaison des valeurs BPV86 / 6-311G (d,p) calculées et expérimentales des déplacements chimiques RMN ^1H et ^{13}C (ppm) par rapport au TMS.	89
Tableau. V.3	Energies des HOMO-LUMO de la molécule en (eV)	92
Tableau. V.4	Indices globaux de réactivité en (eV) de la molécule étudiée, calculés Par les deux fonctionnelles BPV8 et BPE avec la base de calcul 6-311G (d,p)	95
Tableau. V.5	Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule DBQA optimisée au niveau de calcul	99
Tableau. V.6	. Valeurs de moments dipolaires (Debye), polarisabilités ($\times 10^{-24}$ esu) et hyper-polarisabilités ($\times 10^{-30}$ esu) de la molécule DBQA obtenues par DFT	102

Liste des Figures

Figure II.1	Principe d'un diffractomètre à quatre cercles avec la construction kappa illustrée	28
Figure II.2	Diffractomètre automatique « Kappa CCD »	29
Figure II.3	Microscope optique binoculaire pour le choix du monocristal	30
Figure II.4	Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion	31
Figure II.5	Trièdre attaché au cristal	32
Schéma II.1	Programmes utilisés pour les traitements des données d'après le formalisme de Blessing	34
Figure II.6	Calcul de la longueur de liaison AB	39
Figure II.7	Calcul de l'angle de liaison	39
Figure II.8	Angle de torsion (dièdre) formé entre deux plans	40
Figure III.1	Structure de la quinoléine	45
Figure III.2	Différents modes de préparation des dérivés de la quinoléine	50
Figure III.3	Synthèse des dérivés de la quinoléine à partir d'arylamines et de composés 1,3-dicarbonylés.	50
Schéma III.1	Synthèse de la molécule DBQA.	51
Figure. III.4.	Spectre FT-IR de la molécule DBQA	52
Figure III.5	Spectre RMN de la molécule DBQA : a) ^1H , b) ^{13}C	54
Figure III.6	Formule développée de la molécule DBQA	54
Figure. III.7	Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule	59
Figure III.8	Structure de la molécule DBQA après résolution (sans atomes d'hydrogène)	60

Figure III.9	Structure de la molécule DBQA. Les ellipsoïdes sont dessinées pour une probabilité de présence de 50% sauf pour les atomes d'hydrogène représentés par des sphères de diamètre arbitraire.	62
Figure.IV.1	Structure cristalline de DBQA obtenue : (a) par DRX et (b) par modélisation moléculaire (BPV86 / 6-311G (d,p))	69
Figure. IV.2	Empilement moléculaire dans la maille de DBQA	77
Figure IV.3	(a) Surface d'Hirshfeld de la molécule DBQA (b) Empreintes digitales 2D	79
Figure V.1	a) Spectre UV-Visible et b) Diagramme de densité d'états totale (TDOS)	87
Figure V.2	Spectres théoriques RMN ^1H et ^{13}C	90
Figure V.3	Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule DBQA	93
Figure V.4	Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule DBQA	97
Figure V.5	Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons (D) relié par un système π conjugué à un groupement accepteur d'électrons (A)	101
Figure. V.6.	Comparaison entre les valeurs d'hyperpolarisabilités (β) de certains composés NLO	103

Liste des abréviations

BPV86	Burke and Perdew's 1986
B3LYP	Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr
CC	Coupled-Cluster
DFT	Density Functional Theory
DRX	Diffraction des Rayons X
E₍₂₎	Stabilization energy
ED	Electron density, donors and acceptors
FMO	Frontier Molecular Orbital
GCRD	Global chemical reactivity descriptors
GGA	Generalized Gradient Approximation
GIAO	Gauge-independent atomic orbital
GTO	Gaussian Type Orbital
HMO	Hückel Molecular Orbital method
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
ICT	Intramolecular Charge Transfer
IR	Infrarouge
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
LP (n)	Lone Pair
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MEP	Potentiel électrostatique moléculaire

MPA	Analyse de population de Mulliken
MP2	Møller-Plesset d'ordre 2
NBO	Natural Bond Orbitals
NBQA	E-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate
NLO	Nonlinear optical properties
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhofexchange-correlation functional
PCM	Polarizable Continuum Model
RDG	Reduced density gradient
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SCF	Self Consistent Field (méthode du champ auto-cohérent)
SH	Surface d'Hirshfeld
TD-DFT	Time-Dependent-DensityFunctional
TDOS	Total density of states
TMS	Tétraméthylsilane
UV	Ultraviolet
VDW	Van der Waals

Introduction Générale

Ces dernières années, les composés hétérocycliques contenant un noyau quinoléine ont été largement investis dans plusieurs travaux de recherche [1-3]. Les dérivés quinoléiques sont des molécules à transfert de charges qui trouvent leurs applications dans divers domaines tels que l'optoélectronique [4-5], le photovoltaïque [6-7] et le domaine de l'activité biologique [8-10]. Des recherches sur ce type de composés ont montré qu'ils peuvent avoir des applications dans le domaine de l'optique non linéaire [11-13]. Par ailleurs, le groupe quinoléique associé au groupe hydrazide donne lieu à des composés hétérocycliques avec des propriétés de transfert de charges remarquables.

Ce travail présente un intérêt réel puisqu'il est consacré à l'étude structurale du nouveau composé organique hétérocyclique de la famille des quinoléines de formule chimique $C_{18}H_{13}N_5O_6 \cdot H_2O$ et d'acronymes DBQA.

Une caractérisation expérimentale complète a été réalisée. Nous présentons ici l'ensemble des résultats issus des diverses techniques utilisées comme la diffraction des rayons X sur monocristal, la spectroscopie infrarouge (FT-IR) qui sert à identifier les groupements fonctionnels vibrationnels, la spectroscopie UV-visible qui sert à vérifier la conjugaison des liaisons chimiques au niveau de la structure moléculaire et la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton et du carbone qui sert à confirmer la stéréochimie moléculaire du matériau étudié. On note au passage que la diffraction des rayons X sur les monocristaux reste la méthode la mieux adaptée pour la détermination de la structure tridimensionnelle absolue de ces composés cristallins [14-18].

Une collecte de données a été réalisée en utilisant les données de diffraction des rayons X enregistrées à une température de $T = 295K$. Il a été montré que le DBQA se cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système cristallin Triclinique avec $Z = 4$.

Une étude théorique des propriétés structurales et spectroscopiques du composé en question a également été menée. L'ensemble des calculs théoriques ont été effectués à l'aide du programme Gaussian09 [19]. La stabilité de la structure obtenue ainsi que le transfert de charges au sein de la molécule ont été confirmés par la détermination des énergies des niveaux HOMO et LUMO ainsi que l'énergie du gap théorique.

Introduction Générale

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres :

Outre une introduction générale, le premier chapitre comprend un rappel bibliographique sur les différentes méthodes utilisées en chimie quantique telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode de Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2). Ce chapitre s'achève par un bref aperçu sur la théorie des orbitales naturelles de liaison (NBO).

Le second chapitre présente des généralités relatives à la détermination de structures à partir des rayons X. Quelques notions théoriques sur les techniques d'analyse spectroscopiques les plus fréquemment utilisées pour l'identification des structures moléculaires ont été présentées.

Les principaux résultats obtenus ainsi que leurs analyses et discussions sont présentés dans les trois chapitres qui suivent. En effet, le troisième chapitre donne en premier lieu une revue bibliographique sur des composés organiques hétérocycliques de la famille des quinoléines. La relation entre la structure et les domaines d'application est aussi mise en évidence. Dans ce chapitre on a entamé la résolution et l'affinement de la structure cristalline du composé étudié.

Le quatrième chapitre regroupe d'une part les résultats expérimentaux et théoriques quant à la détermination de la structure cristalline de la molécule étudiée. D'autre part, une étude détaillée des liaisons hydrogènes et l'analyse des interactions moléculaires a été proposée. Toutes les interactions intermoléculaires présentes dans la structure étudiée ont été élucidées en établissant des surfaces d'Hirshfeld autour du composé étudié.

Le dernier chapitre récapitule les propriétés moléculaires obtenus par des calculs théoriques, entre autres, les transitions électroniques et les orbitales naturelles de liaison, les charges NBO, le moment dipolaire, les orbitales moléculaires frontières, le gap énergétique, le potentiel électrostatique.

L'ensemble de ces propriétés permettra de mettre en évidence le transfert de charge au sein de la molécule. Les propriétés optiques non linéaires (polarisabilité α et hyperpolarisabilité β) ont été aussi abordées dans ce chapitre.

Nous clôturons ce modeste travail par une conclusion générale et quelques perspectives.

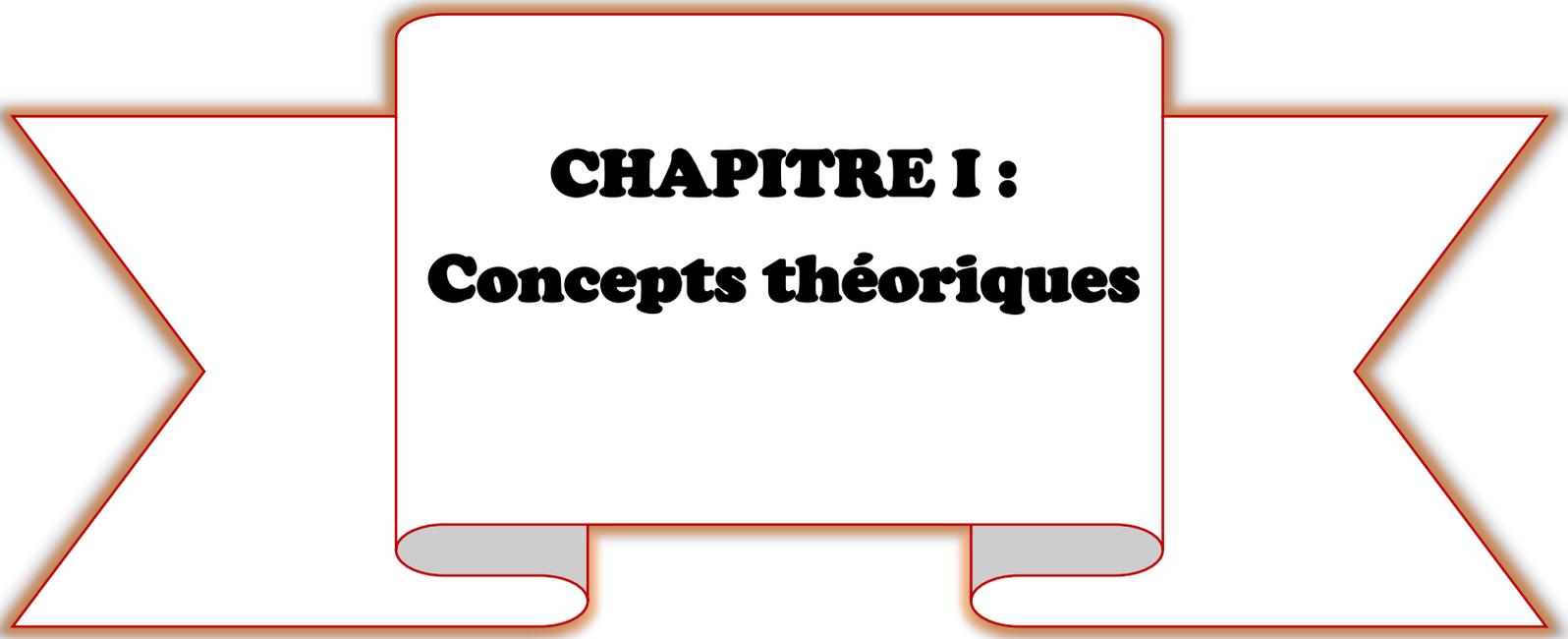
Références bibliographiques

- [1] N.C. Desai, A.H. Makwana, K.M. Rajpara, Synthesis and study of 1,3,5-triazine based thiazole derivatives as antimicrobial agents, *J. Saudi Chem. Soc*, 20 (2016) 334-341.
- [2] A. Berisha, F. Podvorica, V. Mehmetietcoll, Theoretical and experimental studies of the corrosion behavior of some thiazole derivatives toward mild steel in sulfuric acid media, *J. Chem and ChemEng*, 34 (2015) 287-294.
- [3] M. F. Hassan, A. Rauf, Synthesis and study on the binding of thiazol-2(3H)-ylidinederivativewith human serum albumin using spectroscopic and molecular docking methods, *J. Biological.Chem Luminescence*, 4 (2016) 1-10.
- [4] Y. Lin, H. Fan, Y. Li, X. Zhan, Thiazole-based organic semiconductors for organic electronics, *Adv Mater*, 24(2012) 3087-3106.
- [5] V. Smokal, A. Kolendo, O. Krupka, Molecular Crystals and Liquid Crystals New MethacrylicOxazolone and Thiazolidinone Containing Polymers for Nonlinear Optical Applications, *Mol.Cryst. Liq. Cryst*, 485 (2012) 263-270.
- [6] J-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu, Molecular understanding of organic solar cells: The challenges, *Acc. Chem. Res*, 42 (2009) 1691–1699.
- [7] L. Zhang, A. Fonari, Y. Liu, A.-L. M. Hoyt, H. Lee, D. Granger, S. Parkin, T. P. Russell, J. E. Anthony, J.-L. Brédas, V. Coropceanu, A. L. Briseno, Bistetracene: An air-stable, high-mobility organic semiconductor with extended conjugation, *J. Am. Chem. Soc*, 136 (2014) 9248–9251.
- [8] D. Gautam, R. P. Chaudhary, Synthesis, structure and antimicrobial evaluation of new 3a,4,5-tetrahydro-2H-benzo[g]indazol-2-yl-thiazol-4(5H)-ones, *SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135 (2015) 219-226
- [9] S. Eswaran, A. V. Adhikari, I. H. Chowdhury, N. K. Pal, K. D. Thomas, New quinoline derivatives: synthesis and investigation of antibacterial and antituberculosis properties, *Eur. J. Med. Chem*, 45 (2010) 3374–3383.
- [10] M. C. Mandewale, B. Thorat, Y. Nivid, R. Jadhav, A. Nagarsekar, R. Yamgar, Synthesis, structural studies and antituberculosis evaluation of new hydrazone derivatives of quinoline and their Zn(II) complexes, *J. Saudi Chem. Soc*, 22 (2018) 218–228.

- [11] A. G. Mac Diarmid, A. J. Epstein, Application of thin films of polyaniline and polypyrrole in novel lightemitting devices and liquid-crystal devices, *J. Am. Chem. Soc. Eds*, Ch026 (1997) 395–407.
- [12] A. J. Epstein, Electrically conducting polymers, *Science Technology MRS. Bull*, 22 (1997) 16–23.
- [13] S. Yahiaoui, A. Moliterni, N. Corriero, C. Cuocci, K. Toubal, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, 2-thioxo- 3N-(2-methoxyphenyl)-5-[4'-methyl -3'N -(2'-methoxyphenyl) thiazol-2'(3'H)-ylidene] thiazolidin-4-one:synthesis, characterization, X-ray single crystal structure investigation and quantum chemical calculations, *J.Mol. Struct*, 1177 (2019) 186–192.
- [14] F. Hamzaoui, Etude par diffraction des rayons-X et calcul semi-empirique des grandeurs électrostatiques moléculaires du composé 3-Methyl-4-Nitropyridine N-Oxide (POM), Thèse de doctorat , Université des Sciences et Technologie de Lille,(1995).
- [15] A. Chouaih, Etude par diffraction des rayons X des propriétés structurales de molécules D'intérêt industriel, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2006).
- [16] M. Drissi, Analyse de la densité de charge dans le composé M-Nitrophenol à partir d'une étude de diffraction X, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2008).
- [17] N. Benhalima, Modélisation de la structure d'un nouveau composé à propriétés optiques non linéaires, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2013).
- [18] S. Yahiaoui, Analyse structurale et thermique du composé C₁₂H₁₈ONFBr₂, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2014).
- [19] 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, T. Keith, 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.

Introduction Générale

Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

A decorative banner with a central white box containing the chapter title. The banner has a red outline and a drop shadow. The central box is white with rounded corners and a red border. The text is centered in the box.

CHAPITRE I :
Concepts théoriques

INTRODUCTION

Au cours de ces dernières décennies, le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques. Ce développement important a permis à la chimie de s'enrichir de logiciels spécialisés dans la représentation des molécules. C'est dans ce contexte que la modélisation moléculaire est perçue comme moyen de calcul et d'approche de la structure et des diverses propriétés des molécules.

La modélisation d'un système consiste à établir un modèle mathématique décrivant ce système, afin de trouver une solution analytique permettant de prévoir son comportement. La modélisation à l'échelle atomique et moléculaire vise la compréhension et la prédiction du comportement de la matière. Elle peut ainsi éviter de lourds travaux expérimentaux.

Certaines méthodes se basent sur l'application stricte des lois fondamentales de la physique. C'est pour cette raison qu'elles sont appelées méthodes *ab initio*. D'autres au contraire, utilisent les résultats expérimentaux pour paramétrer les atomes. Elles sont dites alors *semi-empiriques*. Dans toutes ces méthodes, la variable de base est bien la fonction d'onde mono électronique. Cependant, le nombre de fonctions d'onde à prendre en considération pour des systèmes étendus, rend son application coûteuse pour des molécules complexes.

La théorie de la fonctionnelle de la densité constitue une alternative de choix aux méthodes *ab initio*. Elle utilise la densité électronique comme variable de base à la place de la fonction d'onde. Quel que soit le système utilisé, une seule densité caractérise le système. Cette dernière théorie est donc plus pratique et plus rapide car elle offre donc l'avantage d'étudier plus facilement des systèmes complexes.

I.1.APPROCHES AB-INITIATION

I.1.1.Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est le point de départ de toutes les études quantitatives du système quantique des cristaux, décrites le système de particules (ions + électrons) a interagi avec l'équation de Schrödinger suivante [1]

$$H\psi = E\psi \quad (I.1)$$

Où H est l'opérateur hamiltonien du système

ψ est la fonction d'onde du système.

E est l'énergie totale du système.

L'hamiltonien totale (H_t) de système en mécanique quantique de N électrons et M noyaux en interaction est la somme des opérateurs de l'énergie cinétique totale (T_t) et l'énergie potentielle totale (V_t)

$$H_t = T_t + V_t \tag{I.2}$$

$$H_t = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \tag{I.3}$$

Les termes sont exprimés en (SI) Où :

- ✚ $T_e = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$: L'énergie cinétique des N électrons.
- ✚ $T_n = - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2$: L'énergie cinétique des M noyaux.
- ✚ $V_{n-n} = + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$: L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux
- ✚ $V_{e-n} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons
- ✚ $V_{e-e} = + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons
- ✚ i, j : Les coefficients Spécifique aux électrons
- ✚ I, J : Les coefficients Spécifique aux noyaux.
- ✚ $Z_I e^2$: La Charge du noyau
- ✚ $|\vec{R}_I - \vec{R}_J|$: La distance entre les noyaux
- ✚ $|\vec{r}_i - \vec{R}_j|$: La distance entre noyaux-électrons
- ✚ m, M : Les masses des électrons et des noyaux.
- ✚ ∇_i^2 : Laplacien $\nabla_i^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2}$

Où E est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2 \dots r_N)$, obtenue en Résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi(r_1, r_2 \dots r_N) = E\psi(r_1, r_2 \dots r_N) \tag{I.4}$$

Qui n'est autre que l'équation aux valeurs de l'hamiltonien H Les fonctions ψ_i solutions de l'équation (I.4) sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies E_i . L'état ψ_0 associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé état fondamental du système. A l'équation (I.4) de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps, où E

est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles :

$$H\psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{z_I z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \psi = E\psi \quad (\text{I.5})$$

L'équation de Schrödinger (I.1) contient $3(Z + 1)N$ variables ; N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, en posant $Z = 14$, le nombre des variables sera égal à 2.10^{24} . Il est évident qu'on ne va pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité à réaliser, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des approximations.

I.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

Suivant Born et Oppenheimer on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci est dû au rapport $M_n/m_{e=1800}$. Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques

Dans ce cas, la fonction d'onde totale du système $\psi(r, R)$ peut être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux $\varphi_r(R)$ et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons $\psi_{R(r)}$

$$\psi(r, R) = \psi_{R(r)} \varphi_r(R) \quad (\text{I.6})$$

Cela signifie que les électrons seront traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couples ($i \neq j$) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\psi_R(r)$ aussi l'énergie potentielle noyaux devient alors un constant $V_{n-n} = \text{cts}$ qu'on peut choisir comme une nouvelle référence des énergies potentielles par conséquent le nouvel hamiltonien résultant de l'approximation de Born-Oppenheimer devient [2] :

$$H = H_e + V_{n-n} \quad (I.7)$$

Avec

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad (I.8)$$

H_e : L'hamiltonien des électrons

Donc l'équation de Schrödinger des électrons est :

$$H_e \psi_R(r) = [T_e + V_{ee} + V_{ne}] \psi_R(r) \quad (I.9)$$

Ce dernier problème ne peut pas être résolu par des méthodes mathématiques connues, nous utilisons donc une autre approximation appelée approximation Hartree.

I.1.3. Approximation Hartree (des électrons libres)

L'approximation Hartree [3] consiste à supposer que chaque électron du système poly électronique peut être décrit par sa propre fonction d'onde. Chaque électron est soumis à un potentiel global (moyen) qui résulte des autres électrons. La fonction d'onde totale du système d'un N électrons $\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ est décomposée en un produit de fonctions d'ondes élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier :

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (I.10)$$

Qui veut dire que les électrons sont considérés indépendants, par conséquent, chacun d'eux se ment dans le potentiel moyen créé par les autres électrons (N-1é) L'équation de Schrödinger relative à un électron appelée équation de H

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (I.11)$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(r) + V_i(r) \quad (I.12)$$

Et tel que :

$V_{ext}(r)$: Représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux ($V_{nn} + V_{ne}$)

$V_i(r)$: est le potentiel de Hartree pour le i ème électron (qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons V_{ee} avec tous les électrons

Le potentiel de Hartree $V_i(r)$ est calculé en supposant qu'il existe une densité des électrons ρ_i associée à chaque électron. Cette densité est la probabilité de présence de l'électron

$$V_i(r) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iiint \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|r-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{I.13})$$

La densité d'électrons $\rho_i(\vec{r})$ dans (I.13) est donnée par :

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^N |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.14})$$

Somme étendue aux N_e états occupés. Substituant (I.12, I.13, I.14) dans (I.11) Obtient l'équation de Hartree mono électronique

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(r) \right) \psi_i(r) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i}^N \iiint \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|r-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{I.15})$$

Remarque :

Le potentiel de Hartree $V_i(r)$ donnée par la relation (I.13) qui en détermine les fonctions d'onde mono électroniques $\psi_i(r)$ est exprimé en termes de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation de (I.14). C'est la raison pour laquelle cette approximation est appelée approximation de champ auto cohérent pour trouver une solution auto cohérente avec la formulation de Hartree, et si le nombre d'états mono électronique occupés N_e mis en jeu est très grand, la densité mono électronique $\rho_i(r)$ est supposée égale à la densité électronique totale $\rho(r)$

$$\rho_i(r) = \rho(r) = \sum_{j=0}^N |\psi_j(r)|^2 \quad (\text{I.16})$$

I.1.4. Approximation Hartree-Fock

L'approximation orbitale, introduite par Hartree, consiste à écrire la fonction d'onde pour un système poly électronique sous forme de produit de spin-orbitales mono électroniques supposées normalisées. Ce concept a été ensuite généralisé par Hartree et Fock [4] en écrivant la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater construit sur la base des fonctions d'onde de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli [5]. Il est possible dans ce cas, d'évaluer la meilleure fonction d'onde, pour un tel système en minimisant, l'énergie à l'aide du principe variationnelle.

$$\psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_N) \\ \psi_1(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.17})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est la constante de normalisation.

Parmi les difficultés rencontrées dans le calcul de la structure des anneaux énergétiques, se trouve la détermination du potentiel au sein du cristal.

Remarque

- ✚ Les méthodes Hartree-Fock (HF) ne comprennent pas de traitement de la corrélation
- ✚ La méthode HF peut être restreinte, RHF pour (« Restricted Hartree-Fock ») et concernera les systèmes à couches fermées (sans les électrons célibataires), et contraignant les spins orbitales appariés de spin différents à avoir la même partie spatiale. Une deuxième approche, dite non restreinte, UHF (pour « Unrestricted Hartree-Fock ») [6, 7] s'appliquera aux systèmes dits à couches ouvertes. Elle consiste à traiter indépendamment les orbitales α (*spin up*) et β (*spin down*). Les orbitales n'étant plus totalement occupées, le nombre des intégrales à calculer est doublé et demande plus de temps de calcul.

I.1.5. La méthode de perturbation Møller-Plesset

La méthode de perturbation due à Møller-Plesset [8] est basée sur la théorie des perturbations et est généralement notée MP_n , n étant un entier représentant l'ordre de perturbation considéré qui varie généralement de 2 à 6. Cette méthode est une adaptation aux systèmes poly-électronique de la théorie, plus générale, développée par Rayleigh et Schrödinger et connue sous le nom de théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT : Many Body Perturbation Théorie). Cette méthode consiste à écrire l'Hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie du système étudié sous la forme d'une somme d'un terme d'ordre zéro et de termes de perturbation de différents ordres. L'opérateur Hamiltonien d'ordre zéro considéré est la somme des opérateurs mono électroniques de Fock, soit :

$$H^0 = \sum_{i=1}^N F(i) \quad (\text{I.18})$$

H étant l'Hamiltonien du système à N électrons, l'opérateur de perturbation V s'écrit

$$V = H - H^0 \quad (\text{I.19})$$

Dans ce cas, les déterminants mono-excités n'interagissent pas avec la fonction d'onde d'ordre zéro 0 (propriété connue sous le nom de théorème de Brillouin). La somme des énergies à l'ordre 0 et à l'ordre 1 est égale à l'énergie Hartree-Fock :

$$E_{HF} = E_0^0 + E_0^1 \quad (\text{I.20})$$

Les corrections dues à l'énergie de corrélation sont données par les termes d'ordre supérieur si bien que l'énergie Møller-Plesset à l'ordre n s'écrit :

$$E_{MP_n} = E_{HF} + \sum_{P=2}^n E_0^{(P)} \quad (I.21)$$

En notant α les états propres de H^0 avec les valeurs propres $E_\alpha^{(0)}$, la contribution à l'ordre 2 s'écrit :

$$E_0^{(2)} = \sum_{\alpha \neq 0} \frac{|\langle 0|V|\alpha\rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} \quad (I.22)$$

Où seuls les déterminants α correspondant aux doubles excitations par rapport à l'état de référence Hartree-Fock $|0\rangle$ apportent une contribution non nulle.

La perturbation la plus couramment utilisée est cette perturbation au deuxième ordre. Elle est connue sous le nom de « MP2 ». Cette méthode permet de prendre en compte une grande partie de l'énergie de corrélation. Elle est perturbative et basée sur une référence unique (la fonction d'onde de Hartree-Fock).

Méthode de Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2)

Cette approche, proposée par Møller-Plesset [8], tient compte de la corrélation électronique en utilisant la théorie des perturbations. L'Hamiltonien poly-électronique s'écrit :

$$H = H^0 + \lambda V \quad (I.23)$$

H^0 , représente l'Hamiltonien d'ordre zéro, pris comme une somme d'opérateurs mono électroniques de Fock : l'équation (I.19)

La fonction d'onde et l'énergie du même état du système ont les formes suivantes :

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \quad (I.24)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 + \dots \quad (I.25)$$

où E_n^0 , E_n^1 et E_n^2 sont respectivement les corrections énergétiques au premier, second et troisième ordre. La correction énergétique d'ordre n s'obtient en appliquant la méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger. Celle d'ordre 1 et qui correspond à l'énergie Hartree-Fock est donnée par l'équation (I.18).

L'énergie de corrélation est donnée par la somme des corrections énergétiques d'ordre supérieur à un. Celle du deuxième ordre est définie par [9]:

$$E_{MP2} = E_n^{HF} + E_n^2 \quad (I.26)$$

$$E_{MP2} = \sum_k e_k - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{1}{4} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \frac{\left\langle \frac{re}{tu} \right\rangle^2}{e_r + e_s + e_t + e_u} \quad (I.27)$$

De la même manière, on obtient les autres ordres de perturbation.

Il faut noter que les énergies calculées par la méthode de Møller-Plesset peuvent être trouvées inférieures à l'énergie exacte du système du fait du caractère perturbatif de la méthode.

Cette méthode est très efficace et nécessite dans la pratique des temps de calculs acceptables.

Les méthodes ab initio ne font appel à aucun paramètre ajusté à l'expérience. Les calculs sont généralement plus complexes mais cette complexité ne signifie pas que les résultats soient exacts et non critiquables. En effet, ces méthodes utilisent toutes des approximations. Les calculs ab initio proviennent soit des méthodes d'Hartree Fock (et post-Hartree Fock) soit de celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces deux approches diffèrent dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Contrairement à la méthode d'Hartree Fock, la description du système quantique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité est basée non pas sur la fonction d'onde mais sur la densité électronique $\rho(r)$. Le principal avantage de la DFT est l'économie du temps de calcul.

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

La DFT est une méthode quantique fondée sur des principes de la physique quantique. C'est une méthode récente, bien connue en chimie quantique et en physique du solide. Le but de la DFT est de déterminer les grandeurs physiques et quantiques d'un système donné (solide, molécule....), afin de définir sa structure électronique, son énergie d'ionisation, son gap.....etc. A l'inverse de l'approximation de Hartree-Fock, la DFT présente l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ l'équation de Schrödinger est ainsi simplifiée par la DFT. Le fondement de cette théorie consiste à réécrire un problème d'ordre quantique à N particules en un problème mono-particule avec ρ comme seule variable. Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique (ρ)

I.2.1. La densité électronique (ρ)

La densité électronique (ρ) est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \tag{I.28}$$

Représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire défini par Elle est déterminée par la fonction d'onde à N électrons qui dépend, elle même, de 4N variables (3N spatiales et N coordonnées de spin) :

$$\rho(r) = N \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \int dr_2 \dots \int |\psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_N, s_N)|^2 dr_N = \langle \psi | \rho^2 | \psi \rangle \tag{I.29}$$

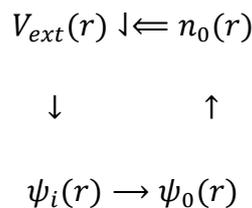
Dans les théories de HF et DFT, la fonction d'onde est typiquement représentée par un déterminant de Slater unique construit à partir des N orbitales avec les occupations correspondantes, la densité se simplifie alors comme suit :

I.2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le principe de la DFT est fondé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [10,11], après avoir corrigé la théorie de la DFT proposée par Fermi et Thomas [12], ils énoncent dans leur article publié en 1964 ces 2 théorèmes :

✚ Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité de la de la particule dans son état fondamental. Le schéma ci-dessous illustre l'apport que fournit le premier théorème de Hohenberg et Khom.



D'après ce schéma, on conclut que : on peut déterminer les différents états électroniques, l'état fondamental et la densité lui correspondant, ce qui signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminée

✚ Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour chaque $V_{ext}(r)$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $\rho(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental. :

$$E = E[\rho] \quad (I.30)$$

Ils ont démontré que la véritable densité de l'état fondamental est celle qui minimise $E[\rho]$ et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi des fonctions de cette densité électronique de l'état fondamental. Les deux théorèmes exposés par Hohenberg-Kohn permettent de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multi-électronique. Cependant, afin de fournir les fondements nécessaires pour pouvoir exploiter de façon effective ces deux théorèmes, nous avons recours à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham

I.2.3. Equation de Kohn et Sham

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [13] en 1965 est de ramener le système des électrons interagissant à un système fictif des électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde à N_e électrons à un problème à fonctions d'ondes mono-électroniques appelées états de Kohn Sham. On note l'énergie cinétique du système de électrons indépendants et l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree :

$$V_{ind} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(\hat{r})}{|r-\hat{r}|} dr d\hat{r} \quad (I.31)$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho] = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (I.32)$$

et

$$F_{HF} = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (I.33)$$

Avec est la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme contient tous les effets multiélectroniques.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{ind}[\rho] + V[\rho] - V_{ind}[\rho] \quad (I.34)$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale.

En minimisant (I-12) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left[\frac{\delta T_{ind}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + V_{e-n}(r) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \right] \delta \rho(r) = 0 \quad (I.35)$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta \rho(r) dr = 0 \quad (I.36)$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (I-15) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{xc}[\rho(r)] \quad (I.37)$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (I.38)$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (I.39)$$

Avec (I-15) et (I-17) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des Ne équations de Schrödinger mono-électroniques qui permet de trouver les Ne états Kohn Sham :

$$\phi_i(r): \left[-\frac{\hbar}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad , i = 1, \dots, N \quad (I.40)$$

Avec i les énergies Kohn Sham. Munis de ces états, il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn Sham :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{I.41})$$

Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bandes. Dans de nombreux cas, pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états Kohn Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde de électrons du système.

I.3. Approximations de la fonctionnelle d'échange – corrélation

I.3.1. Approximations de la densité locale (LDA)

Elles dépendent uniquement de la densité électronique en chaque point du système et négligent toute influence de l'inhomogénéité du système. On distingue la contribution à E_{xc}^{LDA} due à l'échange (E_x^{LDA}) et celle due à la corrélation (E_c^{LDA}).

$$E_{xc}^{LDA} = (E_x^{LDA}) + (E_c^{LDA}) = E_x^{gazuniforme} + E_c^{locale} \quad (\text{I.42})$$

L'énergie de corrélation ne dépend que de la densité locale. La fonctionnelle de corrélation la plus connue est la fonctionnelle VWN (Vosko, Wilk et Nusair) [14].

La fonctionnelle LDA donne de bons résultats pour les géométries, toutefois les distances des liaisons impliquées dans des liaisons hydrogènes sont généralement trop courtes. Il se peut que, dans certains cas, que la fonctionnelle LDA donne un état de transition comme un minimum. De plus, au contraire de la méthode Hartree-Fock, la LDA surestime les énergies de liaison, par contre, les fréquences de vibrations sont généralement assez bonnes [15].

I.3.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais il y avait des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où l'énergie E_{xc} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (I.43)$$

$\nabla \rho(r)$: Exprime le gradient de la densité électronique.

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [16]

I.3.3. Fonctionnelles hybrides

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnelles « hybrides », basées sur le formalisme de la connexion adiabatique [17]. Il s'agit d'utiliser tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50% d'échange HF; c'est la fonctionnelles « half and half ». La fonctionnelle hybride actuellement la plus utilisée est celle sous l'acronyme B3LYP [18]. Pour la partie échange, elle contient les fonctionnelles d'échange locale, d'échange de Becke et d'échange HF. Pour la partie corrélation elle utilise les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr (LYP).

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + \alpha_0(E_{xc}^{HF} - \varepsilon_{xc}^D) + \alpha_x(E_x^{B88} - \varepsilon_x^D) + \alpha_c(E_c^{LYP} - E_c^{VWN})$$

(I.44) où E_x^{B88} est la fonctionnelle d'échange, aussi de type gradient corrigé de Becke. Les valeurs suivantes pour les trois paramètres $\alpha_0 = 0.20$, $\alpha_x = 0.72$ et $\alpha_c = 0.81$ ont été déterminées par optimisation des énergies d'atomisation, énergies d'ionisation, affinités électroniques ou protoniques d'un ensemble de molécules tests. Ces paramètres peuvent également être considérés comme des paramètres variationnels.

Enfin, de nouveaux travaux sont entrepris afin de développer des nouvelles fonctionnelles ab-initio sans paramètres, citons la fonctionnelle élaborée par Perdew, Burke et Ernzerh of (PBE) [19], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquence et d'énergies d'excitation électronique.

I.4. Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, ce que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (semi-conducteurs, métalliques, ioniques, organométalliques, organique, hybrides, métaux de transition...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP. Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi, il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou de Van der Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf dans les fonctionnelles développées spécialement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes. De plus, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

Références du chapitre I:

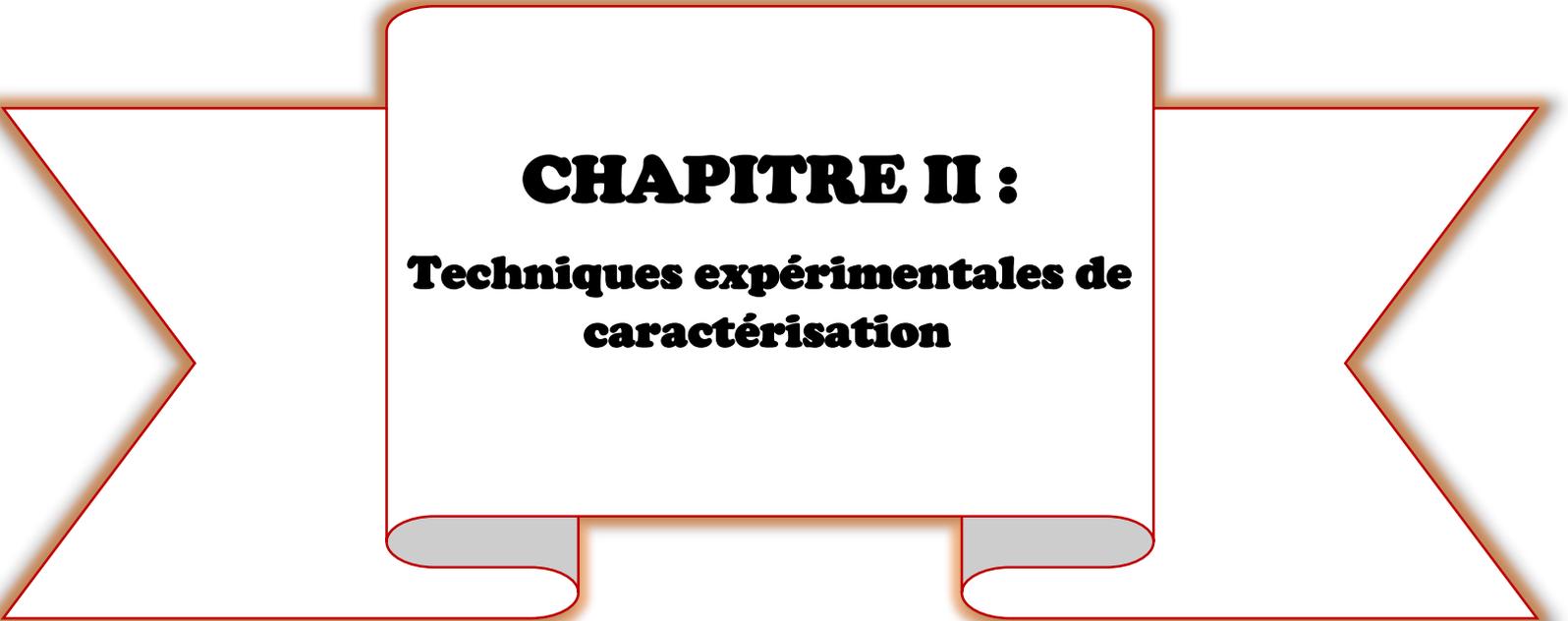
- [1] E.Schrödinger , La physique des semiconducteurs, Ann. Phys, 79 (1926) 84-361.
- [2] D.Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln. Annalen Der Physik, Ann. Phys. Rev, 389 (1927) 457-484.
- [3] D. R. Hartree, The Wave m Mechanics of an Atowith a Non-Coulomb Central Field, Part I. Theory and Methods. Proc. Cambridge Philos. 24 (1928) 89-110.
- [4] V. Fock, Méthode d'approximation pour résoudre le problème multi-corps de la mécanique quantique, J. Phys, 61 (1930) 126-148.
- [5] W. Pauli, The Connection Between Spin and Statistics, Phys. Rev, 58 (1940) 716-722.
- [6] G.Berthier, Configurations électroniques incomplètes, J.Chem Phys, 51 (1954) 363-371.
- [7] J.A.Pople, R. K. Nesbet, Orbitales auto-cohérentes pour les radicaux, J. Chem. Phys, 22 (1954) 571 -572.
- [8] C. Møller, M. S. Plesset, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, Phys. Rev 46 (1934) 618-622.
- [9] J. L. Rivail, Elements de chimie quantique, CNRS Editions, Paris, (2012).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev, 136 (1964) 864-871.
- [11] Soumia Lardjane, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé 0 au Cobalt, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, (2013).
- [12] W.Kohn, L.J.Sham, Self-Consistent EIncluding Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev, A1133 (1965) 140.
- [13] W. Kohn, L.J. Sham, The extension of reference 1 to magnetized system is suggested in this paper for the purpose of computing the spin susceptibility of a paramagnetic inhomogeneous system, Phys. Rev, 140 (1965) 1133.
- [14] S.H. Vosko, L. Wilk., M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. Can, J. Phys, 58 (1980) 1200-1211.
- [15] H. Chermette, Density functional theory: A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry, Coord. Chem. Rev, 699 (1998) 178-180.

[16] J. P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. B, 33 (1986) 8822-8824.

[17] J. Harris, R O. Jones, The surface energy of a bounded electron gas, Phys.F.Met. Phys, 4 (1974) 1170.

[18] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, J. Chem. Phys, 98 (1993) 5648-5652.

[19] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof Errata, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett, 78 (1997) 1396-1396.



CHAPITRE II :
Techniques expérimentales de
caractérisation

INTRODUCTION

L'identification spectrométrique des matériaux est une technique d'analyse spectrale qui est largement utilisée pour la caractérisation des nouveaux matériaux fonctionnels. Cette méthode s'appuie sur des méthodes d'analyse physicochimiques parmi lesquelles la diffraction de rayons X, la spectroscopie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour :

- ✚ investigation des architectures tridimensionnelle des matériaux,
- ✚ détermination des paramètres cristallins ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), le groupe d'espace, la disposition des atomes constituant le cristal les uns par rapport aux autres.

La spectroscopie infrarouge permet d'identifier les groupements fonctionnels formant le matériau. En outre, la RMN est une technique complémentaire pour la détermination de la structure qui permettra d'identifier les positions des atomes de carbone et d'hydrogène dans la molécule. La spectroscopie UV-Visible moléculaire est une autre technique d'analyse utilisée pour l'identification de la nature d'un matériau considéré et pour la détermination de sa structure électronique en apportant des informations sur la délocalisation des électrons dans les structures moléculaires.

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure tridimensionnelle des molécules. Cette technique a connu un développement spectaculaire et s'avère la technique de détermination structurale la plus puissante dont dispose le chimiste.

Cette partie du chapitre est consacré, après un bref rappel théorique sur l'intensité diffractée, à la description du dispositif expérimental que nous avons utilisé (Nonius Kappa CCD pour la diffraction des rayons X). Les principes fondamentaux de la procédure de R.H. Blessing [1] employée pour le traitement et la correction des intensités mesurées par diffraction des rayons X y sont également détaillés. L'expérience de diffraction des rayons X sur monocristal fournit un ensemble d'intensités diffractées associées au passage d'un nœud du réseau réciproque à travers la sphère d'Ewald. Ces intensités doivent être corrigées d'un certain nombre de phénomènes pour permettre l'obtention de la valeur la plus précise possible des modules des facteurs de structure correspondants.

La procédure utilisée est comme suit :

- ✚ intégration des données de diffraction, i.e. indexations des réflexions et extraction des intensités diffractées.
- ✚ correction de ces intensités.
- ✚ moyenne des données dans le groupe ponctuel associé à la symétrie du cristal.
- ✚ résolution et affinement de la structure.

II.1. DIFFRACTION DES RAYONS X

La détermination des structures cristallines par diffraction des rayons X nécessite deux grandes étapes. La première concerne la collection et le traitement des données cristallographiques et la deuxième étape est relative à la résolution et l'affinement de la structure. Ces deux étapes sont basées sur l'étude de l'intensité des pics diffractés.

II.1.1. Intensité diffractée

L'interaction entre un faisceau de rayons X et la matière provoque une vibration des électrons des atomes. Cette vibration, qui est due au champ électrique associé au faisceau incident, est caractérisée par la diffusion d'un rayonnement de même longueur d'onde. Les nœuds du réseau cristallin constituent des sources cohérentes et les ondes diffusées interfèrent, donnant ainsi des pics de diffraction dans des directions bien déterminées.

La formule qui relie l'intensité intégrée d'un pic de diffraction au facteur de structure dans une expérience de diffraction des rayons X s'écrit :

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = \lambda^3 r_0^2 \frac{V}{V_c} \frac{1}{\varpi} [L] \times [P] \times [A] \times [T] \times [E] |F_{hkl}|^2 \quad (\text{II -1})$$

Relation dans laquelle :

- I_0 est l'intensité du faisceau incident,
- λ sa longueur d'onde,
- r_0 le rayon classique de l'électron,
- V_c le volume de la maille élémentaire,

- V le volume de l'échantillon diffractant,
- ω la vitesse de balayage angulaire (rotation du cristal autour de l'axe ω),
- [L] le facteur géométrique, appelé facteur de Lorentz, qui dépend de la façon dont l'intensité intégrée a été mesurée.
- [P] le facteur de polarisation,
- [A] est un facteur qui compte des effets d'absorption,
- [E] est un facteur qui compte des effets d'extinction,
- [T] est le facteur de Debye-Waller, qui provient du fait que les atomes vibrent autour de leur position moyenne.

La formule (II-1) peut être simplifiée en prenant les facteurs [A] et [E] égaux à l'unité. Ceci est valable pour un cristal de petite taille ou pour un cristal mosaïque constitué de cristallites légèrement désorientées [2].

Au niveau expérimental les mesures de ces intensités sont affectées de plusieurs erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction (polarisation et Lorentz), et les autres sont liées à la nature du cristal.

Pour comparer les intensités diffractées aux intensités calculées, il faut appliquer des corrections aux intensités mesurées.

II.1.2. Corrections apportées aux intensités mesurées

Les intensités I_{hkl} brutes enregistrées des réflexions hkl forment l'ensemble des données pour un cristal. L'intensité d'une réflexion est proportionnelle au carré du facteur de structure :

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2 \quad (\text{II-2})$$

Avant d'utiliser cette information, l'ensemble des données doit subir quelques corrections. Les corrections apportées à ce stade sont :

- ✚ la correction de Lorentz, L, qui est relative à la géométrie du mode de collection des données.

- ✚ la correction de polarisation, P, qui permet de tenir compte du fait qu'un faisceau de rayons X non polarisé peut le devenir partiellement par réflexion.
- ✚ la correction d'absorption est aussi fréquemment appliquée aux données, particulièrement pour les structures inorganiques.
- ✚ d'autres corrections peuvent être aussi faites comme la correction de température et la correction d'extinction qui sont liées à des propriétés physiques et à la nature du cristal.

➤ Correction de Lorentz-polarisation

Les intensités diffractées sont dans un calcul préalable, corrigées du phénomène de Lorentz-polarisation. Cette correction comprend deux termes : le facteur de Lorentz "L" et le facteur de polarisation "P".

Le facteur de Lorentz, dans le cas où le cristal tourne d'un angle 2θ , rend compte du fait que les nœuds du réseau réciproque rencontrent la sphère d'Ewald avec des vitesses différentes.

Ce facteur s'exprime par :

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (\text{II-3})$$

La polarisation provient des réflexions successives sur le monochromateur et sur l'échantillon. Cette polarisation dépend de l'arrangement du dispositif de diffraction mis en cours et de l'angle de diffusion du faisceau X diffracté. Le facteur de polarisation P est donné par la relation suivante :

$$P = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (\text{II-4})$$

Où θ est l'angle de Bragg de la réflexion considérée.

L'angle 2θ variant entre 0 et $\pm 2\pi$ et par conséquent le facteur de polarisabilité P varie entre $\frac{1}{2}$ et 1.

➤ Correction d'absorption

Quand un faisceau de rayons X traversant un matériau donné, une partie de ce rayonnement est absorbée et se traduit par une diminution de son intensité. L'intensité diffusée est donnée par la formule de Beer-Lambert :

$$I/I_0 = e^{-\mu x} \quad (\text{II-5})$$

Où I_0 : Intensité incidente,

I : Intensité transmise après la traversée d'une épaisseur L ,

μ : Coefficient d'absorption.

La correction d'absorption revient à ramener tous les trajets x de rayonnement à l'intérieur de la matière à la même longueur.

Le coefficient d'absorption linéaire croît avec le numéro atomique Z . Dans le cas des matériaux organiques où Z est faible [généralement il s'agit d'atomes de carbone ($Z=6$), d'oxygène ($Z=8$), d'azote ($Z=7$) et d'hydrogène ($Z=1$)], l'absorption n'intervient pas de façon importante dans nos expériences de diffraction X.

➤ Correction d'extinction

L'extinction est un phénomène purement expérimental a pour effet d'affaiblir les réflexions fortes dues à une réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son chemin à travers le cristal. Elle peut être de deux types : l'extinction primaire et l'extinction secondaire. L'extinction primaire est observée dans les structures cristallines parfaites pour lesquelles

Les désorientations des plans réticulaires sont très faibles. Elle résulte de l'interférence destructive entre les rayonnements incidents et diffusés.

Les cristaux moléculaires et hybrides ne sont pas parfaits et peuvent être considérés comme de petits blocs présentant une légère désorientation les uns par rapport aux autres : l'écart angulaire de désorientation mesure la mosaïcité du cristal.

D'une façon générale, on peut exprimer l'intensité corrigée de l'extinction sous la forme :

$$I_{\text{corrigée}} = \frac{I_{\text{mesurée}}}{Y} \quad (\text{II-6})$$

Où Y représente le coefficient d'extinction.

II.1.3. Collection et traitement des données

II.1.3.1. Dispositif expérimental d'enregistrement des données

L'étude par DRX sur monocristal a été effectuée sur un diffractomètre à quatre cercles automatiques Nonius Kappa CCD (Charge Coupled Device, dispositif à transfert de charges) comprenant :

- ✚ un dispositif composé d'un goniomètre à quatre cercles,
- ✚ un générateur de rayons X,
- ✚ un dispositif de détection du rayonnement
- ✚ et un ordinateur pour piloter le goniomètre et accumuler les données.
- ✚ Un dispositif cryogénique qui maintient la température des échantillons à la température voulue.

a. Le système diffractométrique

Nonius kappa CCD a la particularité de posséder la géométrie kappa dans laquelle les axes ω et χ font entre eux un angle de 50° (Figure II.2). Cette géométrie réduit les zones aveugles rencontrées dans la géométrie Eulerienne. En outre, elle rend plus aisée l'utilisation d'appareils comme les chambres basse et haute températures.

Ce système diffractométrique comprend quatre principales parties :

✚ Production des rayons X

Un tube de rayons X à anticathode de molybdène génère un faisceau de RX qui est monochromatisé au moyen d'une lame de graphite puis collimaté. Le faisceau a une section de l'ordre du mm^2 . Cette section est un facteur limitant la taille des échantillons étudiés car le cristal doit être intégralement insolé par les rayons X.

✚ Détecteur

Les faisceaux diffractés sont détectés par un compteur à scintillations tournant autour d'un axe vertical (l'axe θ).

✚ Le goniomètre à 4 cercles

Le cristal est placé sur une tête goniométrique et ajusté au centre optique de l'appareil à l'aide d'une lunette pourvue d'un micromètre. Ce dispositif mécanique permettant quatre rotations

autour de son centre : trois rotations ω , χ , ϕ concernant l'orientation du cristal, et une rotation 2θ relative au détecteur. (Figure II.1)

Ces différentes rotations sont nécessaires pour amener une famille de plans réticulaires d'un cristal (d'orientation quelconque) en position de réflexion sélective, selon la formule de Bragg : $2d \sin \theta = n\lambda$ (II -7)

Une fois le cristal monté sur la tête goniométrique et centré par rapport au faisceau incident, un balayage permet l'exploration d'une section d'espace définie par l'utilisateur par la donnée des limites angulaires ω , χ et ϕ .

Il est à noter que la précision de la réalisation mécanique de cet appareil est telle que les quatre axes de rotation se croisent dans une sphère de diamètre inférieur à $10 \mu\text{m}$

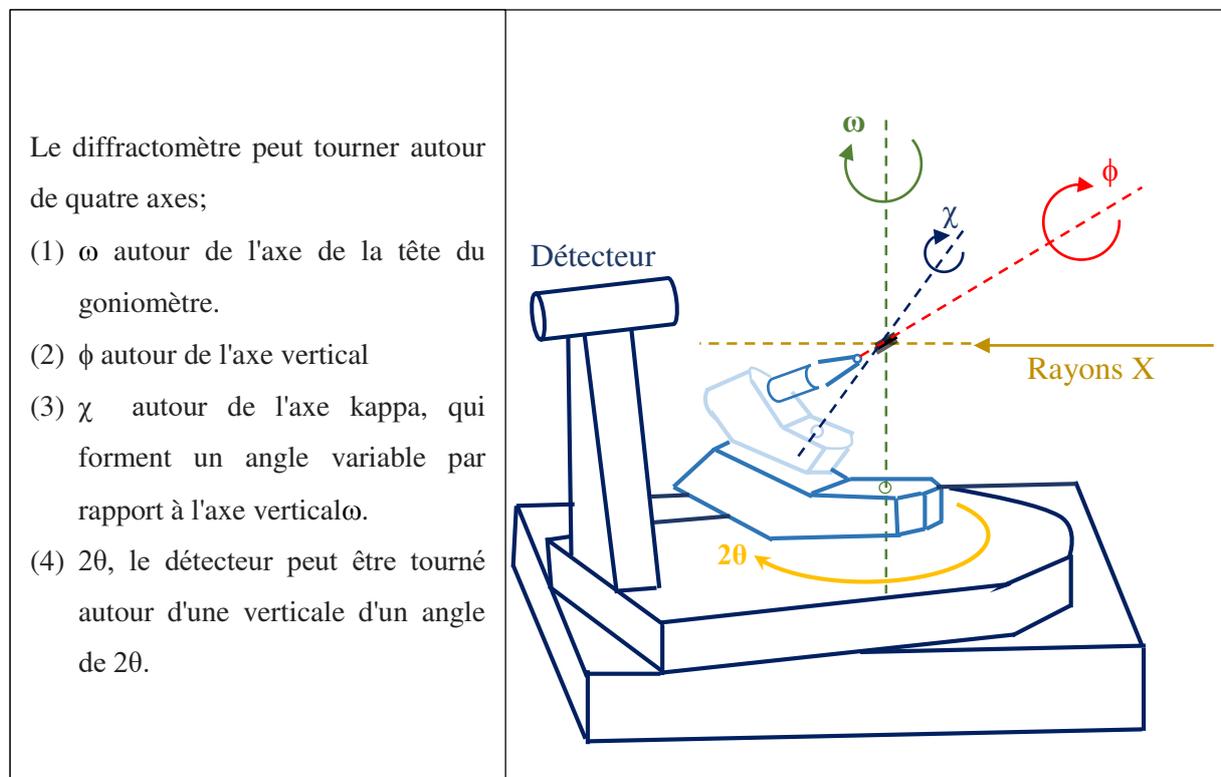


Figure. II I.1. Principe d'un diffractomètre à quatre cercles avec la construction kappa illustrée

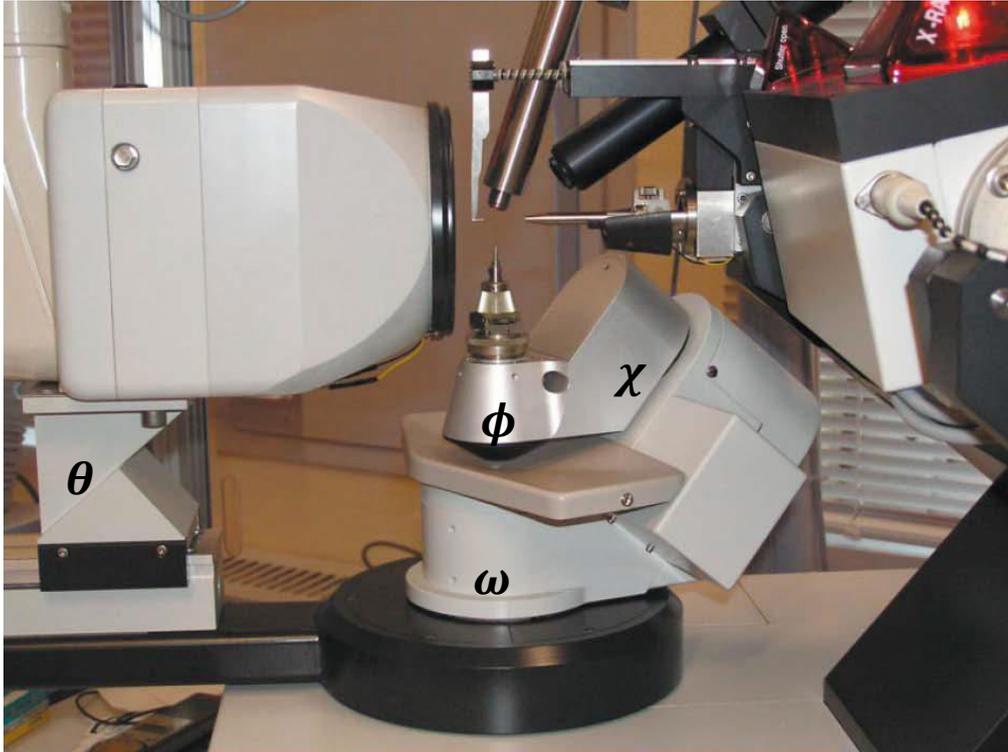


Figure. II I.2. Diffractomètre automatique « Kappa CCD »

✚ Système de collecte des données

C'est un ordinateur du type Microvax II, de grande capacité, qui met en œuvre un certain nombre de logiciels pour piloter les rotations et accumuler les données sur un disque dur.

II 1.3.2.Choix du monocristal

Le développement des matériaux nécessite, généralement, une étude physique de l'état solide, celle-ci ne peut être faite de façon détaillée que grâce à l'emploi d'échantillons monocristallins.

Le monocristal désiré doit satisfaire les critères suivants :

- avoir un volume diffractant satisfaisant ;
- un volume réduit pour minimiser les effets d'absorption ;
- avoir un cristal homogène possible et de forme isotropique.

Afin de satisfaire à toutes ces conditions le cristal doit avoir des dimensions moyennes inférieures à 0,5 mm. La figure I.3 montre le microscope utilisé pour sélectionner le monocristal.



Figure. II.3. Microscope optique binoculaire pour le choix du monocristal

II.1.3.3. Matrice d'orientation

Une fois le cristal monté sur la tête goniométrique et centré par rapport au faisceau incident, un balayage « Peak-Hunting » permet l'exploration d'une section d'espace définie par l'utilisateur par la donnée des limites angulaires ω , χ et ϕ .

Considérons un vecteur de diffusion en position quelconque repéré par \vec{M}_1 (figure II.4).

La rotation ϕ amène ce vecteur de \vec{M}_1 à \vec{M}_2 . Celui-ci se trouve alors dans le plan χ perpendiculaire au faisceau incident. La rotation χ amène ce vecteur de \vec{M}_2 en \vec{M}_3 dans le plan d'incidence. Il reste maintenant à faire tourner \vec{M}_3 de l'angle ω pour amener son extrémité sur la sphère d'Ewald : soit \vec{M}_4 la position de réflexion. La rotation 2θ de même axe que ω permet de détecter le faisceau diffracté.

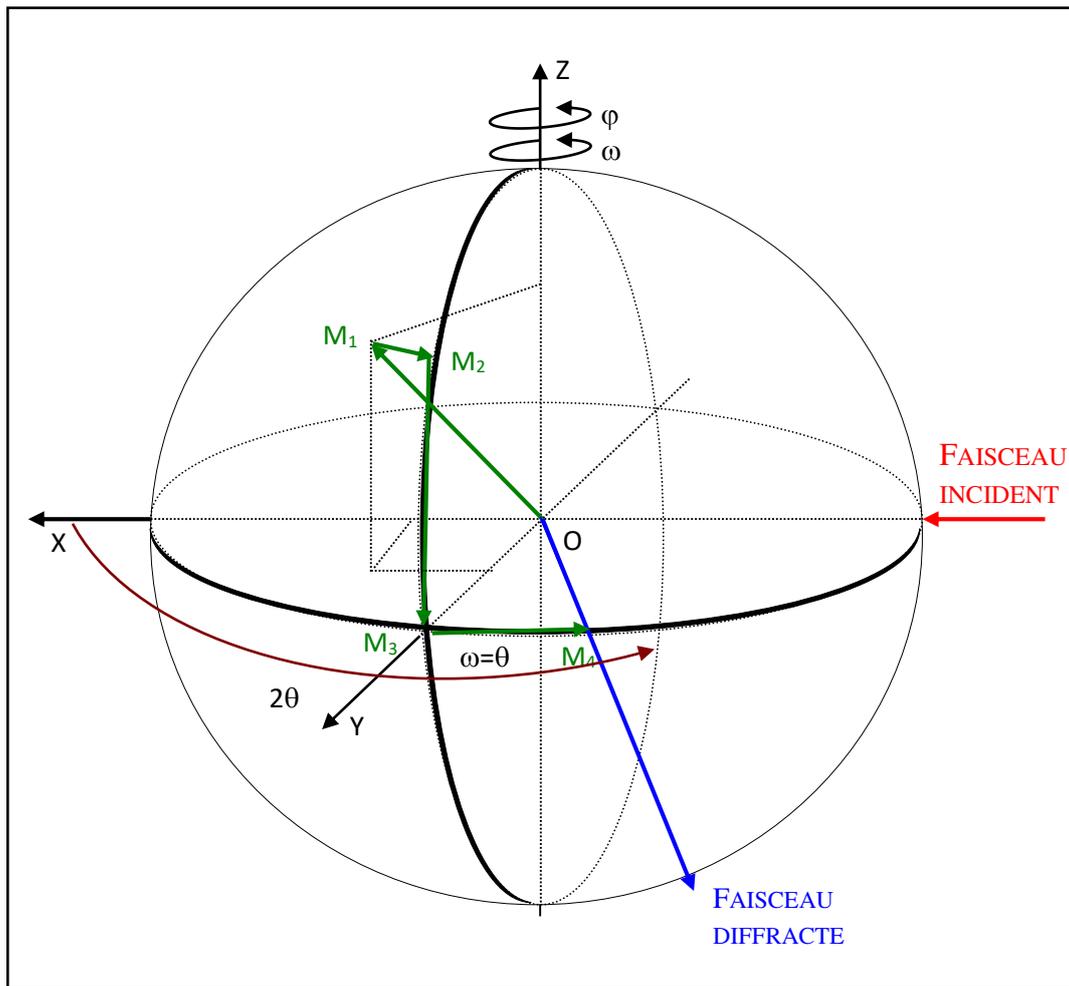


Figure II-4. Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion

Si on définit un système d'axes X, Y, Z représenté sur la figure II.5 tel que : \vec{X} est suivant le faisceau incident, \vec{Z} est vertical au faisceau incident, \vec{Y} est tel que le trièdre X Y Z soit direct.

On déduit les coordonnées de $\vec{M}_4 = 2 \sin \theta_{bragg} = ha^* + kb^* + lc^*$ (en prenant λ comme unité).

$$\begin{aligned}
 X &= 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \sin \varphi \\
 Y &= 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \cos \varphi \\
 Z &= -2 \sin \theta \cdot \sin \chi.
 \end{aligned}
 \tag{II.8}$$

Pour un nombre limité de réflexions (généralement 25) l'ordinateur mesure X Y Z, et à partir de là, bâtit autour de l'origine le réseau réciproque du cristal. A partir de ces réflexions,

Il détermine la matrice d'orientation du cristal. Il choisit pour a^* , b^* , c^* les trois nœuds les plus proches de l'origine et linéairement indépendants.

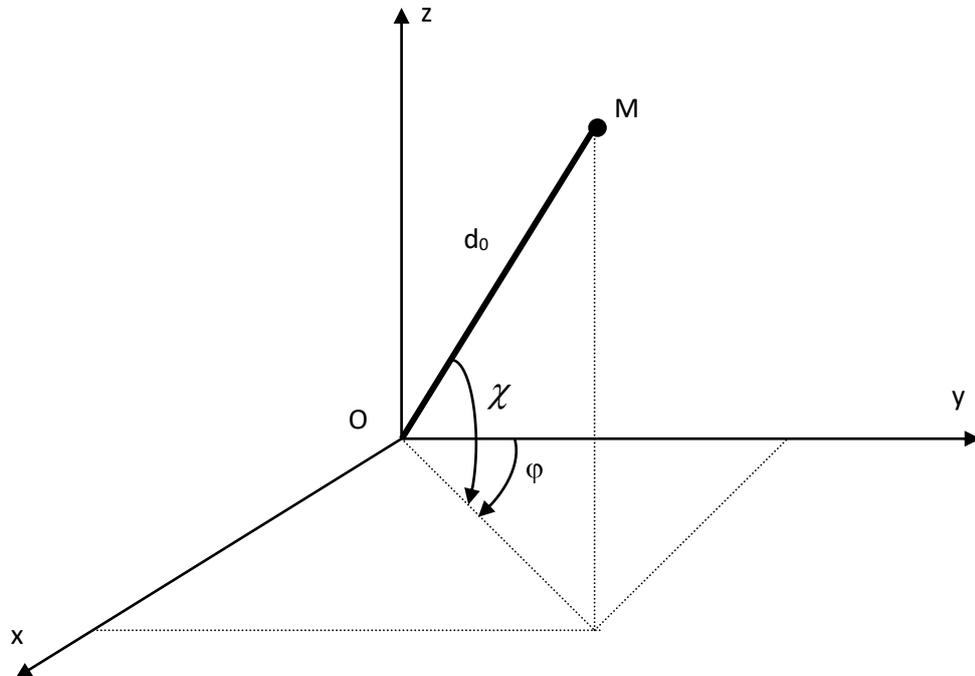


Figure. II.5. Trièdre attaché au cristal

Les coordonnées d'un vecteur de base du réseau réciproque correspondant sont :

$$\vec{a} \begin{cases} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{cases} \quad \vec{b} \begin{cases} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{cases} \quad \vec{c} \begin{cases} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{cases}$$

Plus généralement, les coordonnées d'un vecteur d^* s'écrivent :

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = UB \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

$$UB = \begin{bmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{bmatrix} \text{ est la matrice d'orientation}$$

La connaissance des angles ω, χ, φ et de la matrice UB définissent alors parfaitement les indices de Miller des différentes réflexions.

La précision sur la matrice UB est d'une importance capitale dans la mesure où l'enregistrement des pics de diffraction se fait par balayage autour des positions données par cette matrice. L'examen des pics (profil et largeur des raies) ainsi que l'affinement de la maille permettent de tester les cristaux utilisés et de rejeter donc ceux dont la qualité est mauvaise.

II.1.3.4. Indexation et intégration des intensités

Pour avoir un cristal parfait qui répond à toutes les exigences de diffraction, un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction X est nécessaire. Sur chaque image on enregistre les taches de diffraction qui correspondent aux plans en position de diffraction. La première étape consiste à associer à chaque pic les indices de Miller ($h k l$). Ceci est réalisé en déterminant les paramètres de maille et leurs orientations par rapport au repère du goniomètre (matrice d'orientation). Une fois tous les pics indexés, la matrice d'orientation est affinée sur l'ensemble des images. Pour chaque réflexion on détermine l'intensité diffractée et son incertitude en choisissant un profil de raie autour des positions prédites des réflexions. Ensuite il faut soustraire le fond continu de l'intensité. Les données brutes ainsi obtenues sont assez complexes. Il est nécessaire donc de les intégrer et de corriger avant de pouvoir affiner des paramètres structuraux.

Le formalisme décrit pour le traitement des données brutes de l'enregistrement est celui utilisé par R. H. Blessing (schéma II.1) [3]

On abordera successivement :

- ✚ la localisation des limites du pic de diffraction et l'évaluation de l'intensité nette intégrée,
- ✚ l'évaluation du facteur d'échelle et la moyenne des réflexions équivalentes,

✚ l'estimation des erreurs expérimentales et leurs propagations.

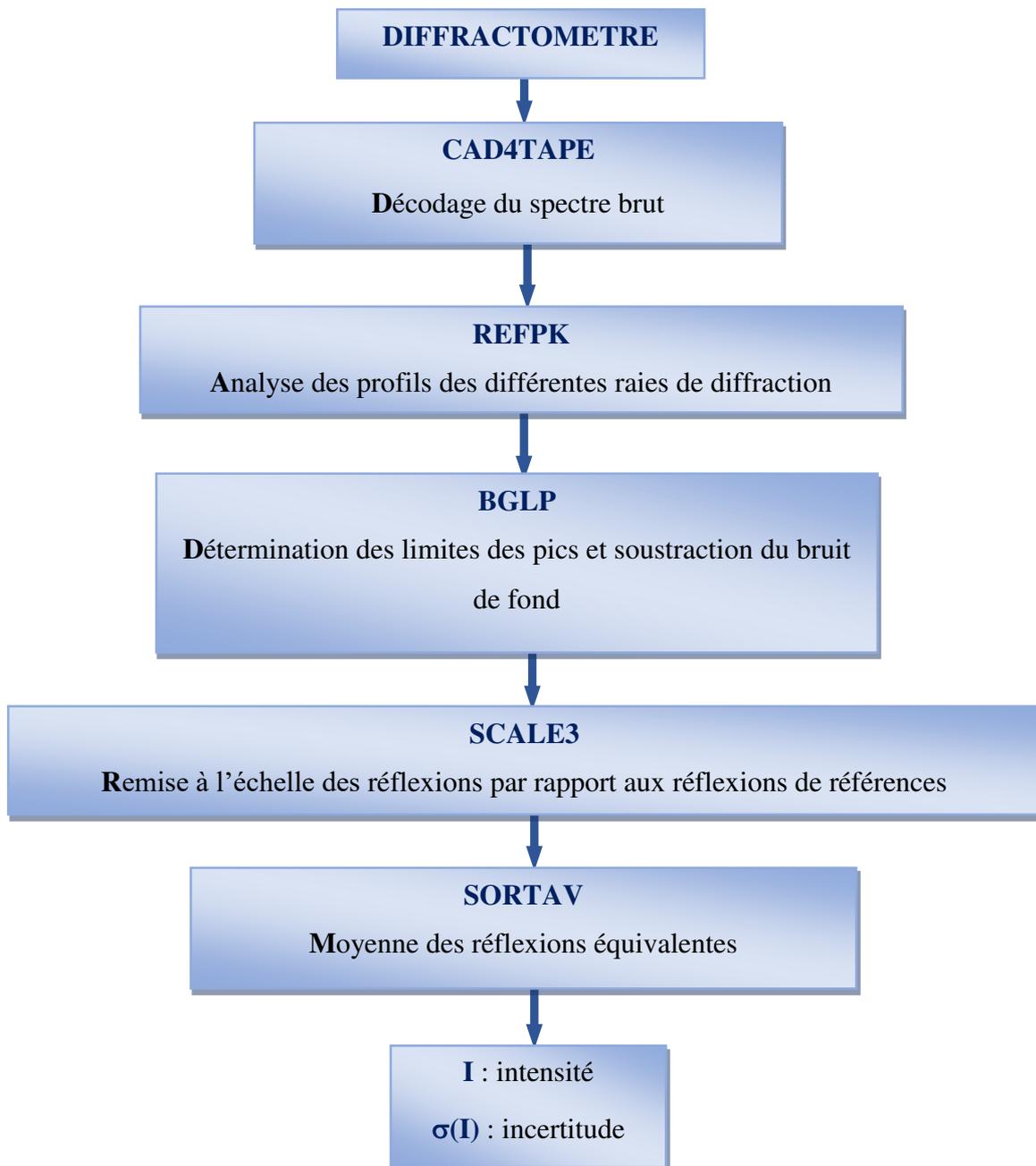


Schéma. II.1. Programmes utilisés pour les traitements des données d'après le formalisme de Blessing

II.1.3.5. Réduction des données

Après l'intégration et les corrections décrites ci-dessus, les réflexions enregistrées plusieurs fois au cours de la mesure (redondantes) et les réflexions équivalentes sont moyennées selon :

$$\langle I \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N w_i I_i}{\sum_{i=1}^N w_i} \quad (\text{II-9})$$

Si l'on considère N le nombre de réflexions équivalentes d'intensité I_i et w_i est la pondération on obtient ainsi un ensemble de données contenant uniquement les réflexions indépendantes. Le facteur d'accord interne reflétant la qualité de la mesure et des corrections apportées aux intensités est donné par:

$$R_{\text{int}}(I) = \frac{\sum_{i=1}^N |I_i - \langle I \rangle|}{\sum_{i=1}^N I_i} \quad (\text{II-10})$$

La qualité de mesure et de traitement est jugée par le facteur d'accord interne R_{int} dont la valeur doit être inférieure à 10%. L'extraction du module des facteurs de structure F des intensités de diffraction I est réalisée automatiquement par les programmes informatiques qui produisent un fichier contenant les indices (hkl) , les valeurs de F_O^2 (facteur de structure observé) et leurs écart-types $\sigma(F_O^2)$.

II.1.4. Principes de résolution et affinement de structure

➤ Résolution de structure

La résolution structurale d'un cristal revient à rechercher la densité électronique en tout point de la maille. En effet, la densité électronique du cristal est une fonction périodique tridimensionnelle qui peut se développer en série de Fourier dont les coefficients du développement sont les facteurs de structure :

$$F(hkl) = V \int_{\text{maille}} \rho(x, y, z) \exp [i2\pi(hx + ky + lz)] dx dy dz \quad (\text{II-11})$$

Où V est le volume de la maille.

On sait que le facteur de structure d'un plan (hkl) est une grandeur complexe :

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (\text{II-12})$$

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} &= \sum_j f_j \exp(i2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)) \\
 A_{hkl} &= \sum_j f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \\
 B_{hkl} &= \sum_j f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)
 \end{aligned}
 \tag{II-13}$$

Le nombre complexe F peut se mettre aussi sous la forme :

$$\begin{aligned}
 F &= |F| \cdot \exp i\varphi \\
 A &= |F| \cdot \cos \varphi \\
 B &= |F| \cdot \sin \varphi \quad \text{et } \operatorname{tg} \varphi = \frac{B}{A} \\
 \Rightarrow |F|^2 &= A^2 + B^2
 \end{aligned}
 \tag{II-14}$$

Ce facteur complexe a un module $|F|$ et une phase φ . Le module peut être déterminé expérimentalement cependant la phase n'est pas accessible par une mesure de diffraction. Plusieurs méthodes permettent d'estimer ces phases. Citons la méthode de l'atome lourd, méthode de Patterson, les méthodes directes etc.... Une fois les phases estimées par l'une de ces méthodes, on a alors accès à la densité électronique dans la maille, les paramètres de vibration thermique et donc à la nature et aux coordonnées des atomes. Cela permet d'avoir la conformation des molécules dans la maille et permet de calculer avec précision les distances et les angles entre les atomes.

La plupart des méthodes de résolution structurales nécessitent au préalable le choix d'un groupe d'espace avant de commencer la recherche des phases. Le groupe d'espace est déterminé en se basant sur les absences systématiques et la distribution des intensités des réflexions contenues dans les clichés de diffraction obtenus durant la collecte des données. Plusieurs logiciels de résolution, de visualisation et d'analyse structurale tel que WinGX [4], contiennent des programmes informatiques (SHELXS, SIR-92) qui peuvent résoudre des structures cristallines à partir des données de diffraction en utilisant des algorithmes de la méthode de Patterson les méthodes directes. Le choix de la méthode dépend plutôt du problème qui se pose (présence d'atomes lourds, taille de la structure, etc...) [5].

➤ Affinement de la structure

Une fois tous les atomes non-hydrogènes du modèle structural localisés et bien répartis la structure est essentiellement résolue. A ce stade, le fichier .res contient la liste des atomes de la maille ainsi que leurs coordonnées et paramètres d'agitation thermique. Ces paramètres numériques feront l'objet d'un affinement afin de minimiser les écarts entre le module des facteurs de structure observés $|F_{obs}|$ et le module des facteurs de structure calculés $|F_{cal}|$. Lorsque les atomes du modèle se déplacent isotropiquement ils sont décrits avec quatre paramètres d'affinements (trois coordonnées x, y, z et un paramètre d'agitation thermique isotrope U) et lorsqu'ils se déplacent anisotropiquement ils sont décrits par neuf paramètres (trois coordonnées x, y, z , et six paramètres d'agitation thermiques anisotropes U_{ij}). Comme ils ne sont pas toujours faciles à localiser de manière précise en diffraction des rayons X car ne possédant qu'un seul électron, les atomes d'hydrogène ne sont introduits dans le modèle qu'après l'affinement anisotropique.

L'étape de la résolution permet de placer approximativement les atomes dans la maille, mais il faut affiner leurs positions par la méthode des moindres carrés [6] sur tous les facteurs de structures observés F_{obs} et calculés F_{cal} , où $w = \frac{1}{\sigma(F_{obs})^2}$ est le poids de réflexion. Il tient compte de l'importance de l'erreur σ associée à chaque F_{obs} . Plus l'erreur est grande, moins sa part est importante dans le calcul du facteur d'accord [7].

✚ Deux facteurs R et wR permettent de juger la validité du modèle à affiner :

R (Facteur de reliabilité ou facteur résiduel non pondéré) avec $2\% < R < 5\%$.

wR (Facteur résiduel pondéré) avec $4\% < wR < 10\%$

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{obs}| - k^{-1/2} |F_{cal}| \right|}{\sum_{hkl} |F_{obs}|} \quad (\text{II-15})$$

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{obs}|^2 - k^{-1} |F_{cal}|^2 \right)^2}{\sum_{hkl} w \left(|F_{obs}|^2 \right)^2}} \quad (\text{II-16})$$

16)

Où k le facteur de remise à l'échelle et w la pondération.

✚ Un facteur de fiabilité (reliability factor) est généralement utilisé pour évaluer l'affinement d'un modèle structural. Ce facteur est nommé le facteur de qualité (Goodness of fit) GoF, GooF noté S dont la valeur doit être proche de 1 pour avoir un bon affinement.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{obs}|^2 - k^{-1} |F_{cal}|^2 \right)^2}{n - p}} \quad (\text{II-16})$$

Où n est le nombre de réflexions observées et p le nombre de variables utilisées dans l'affinement.

II.1.5. Présentation des résultats

Une fois l'analyse de la structure est complète, nous devons exprimer nos résultats en termes de géométrie moléculaire et disposition des atomes les uns par rapport aux autres. Il est ainsi possible de calculer les paramètres géométriques caractérisant la structure tels que :

- ✚ les longueurs de liaison chimiques
- ✚ les angles de liaison
- ✚ les angles de torsion
- ✚ les distances intermoléculaires

✓ Longueurs des liaisons chimiques

Soient Δx , Δy , Δz les différences entre les coordonnées d'un atome A et d'un atome B. D'après la figure II.6, le calcul de la longueur de liaison se fait aisément en plaçant l'origine du réseau en A. \vec{AB} sera le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives Δx , Δy , Δz et les coordonnées absolues $a\Delta x$, $b\Delta y$, $c\Delta z$.

La longueur de la liaison AB est donnée par :

$$AB^2 = a^2(\Delta x)^2 + b^2(\Delta y)^2 + c^2(\Delta z)^2 + 2ab\Delta x\Delta y \cos\gamma + 2bc\Delta y\Delta z \cos\alpha + 2ca\Delta z\Delta x \cos\beta$$

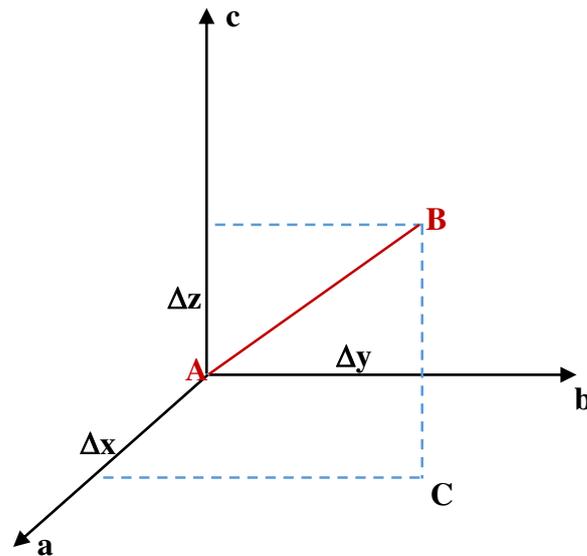


Figure. II.6. Calcul de la longueur de liaison AB

✓ Angles de liaisons (angles de valence)

Soient A, B, C trois sites atomiques dans la maille (figure II.7), le produit scalaire entre deux vecteurs \overrightarrow{AB} et \overrightarrow{AC} est donné par:

$$\begin{aligned} \overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC} &= AB AC \cos \gamma \\ \overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC} &= a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C \end{aligned} \quad (\text{II-17})$$

où: $\Delta x_B, \Delta y_B, \Delta z_B$ sont les coordonnées de AB, $\Delta x_C, \Delta y_C, \Delta z_C$ sont les coordonnées de \overrightarrow{AC} .

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C}{AB AC} \quad (\text{II-18})$$

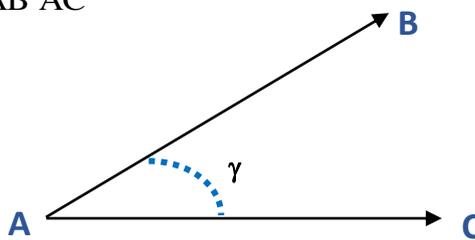


Figure. II.7. Calcul de l'angle de liaison

✓ Angles de torsion

Dans l'enchaînement non linéaire des atomes A-B-C-D (figure II.8), l'angle formé par le plan contenant les atomes A, B, C et celui qui contient les atomes B, C, D est défini comme étant un angle de torsion φ [8]. C'est un paramètre typique permettant de décrire la conformation d'une molécule. Puisqu'il s'agit d'un angle formé entre deux plans, il est aussi appelé angle dièdre.

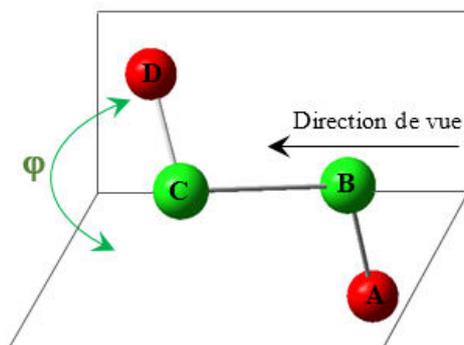


Figure. II.8. Angle de torsion (dièdre) formé entre deux plans

✓ Les distances intermoléculaires

L'arrangement tridimensionnel des molécules dans le cristal est assuré par les interactions intermoléculaires. Un cas particulier de ces interactions est la liaison hydrogène, définie comme étant une liaison se formant entre un groupe donneur de protons D-H et un groupe accepteur A [9].

Donneur - Hydrogène - Accepteur (D - H...A)

Les critères géométriques pour qu'une interaction forte soit acceptée comme une liaison hydrogène sont :

$$d_{D...A} < r_D + r_A + 0.5$$

$$d_{H...A} < r_H + r_A - 0.12 \quad (\text{II-19})$$

$$\varphi_{D-H...A} > 100^\circ$$

II.2. TECHNIQUES D'ANALYSE SPECTROSCOPIQUE

II.2.1. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic très puissant de caractérisation dans l'identification des groupements moléculaires et fournit de nombreuses informations microscopiques sur leurs conformations et leurs éventuelles interactions. Le phénomène d'absorption dans l'infrarouge est basé sur le fait que toutes les liaisons d'une molécule vibrent. Ces vibrations peuvent être excitées par l'absorption de radiations électromagnétiques et l'observation des fréquences d'absorption donne des informations précieuses sur l'identité de la molécule et fournit des informations quantitatives sur la flexibilité des liaisons.

Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio-ultracourtes. En fait, le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est très limité et s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

Les spectres infrarouges IR des composés synthétisés dans cette étude ont été réalisés avec un appareil de type JASCO : FT/IR-4200 en utilisant des pastilles de bromure de potassium (KBr).

II.2.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire est une technique spectroscopique qui permet de détecter les noyaux atomiques, et identifier dans quel type d'environnement ces noyaux se trouvent à l'intérieur d'une structure moléculaire étudiée. Les applications les plus importantes pour la chimie organique sont la RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C .

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil de type Brüker AC250 dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) comme solvant en utilisant du tétraméthylsilane comme étalon de référence interne.

II.2.3. Spectroscopie UV-Visible

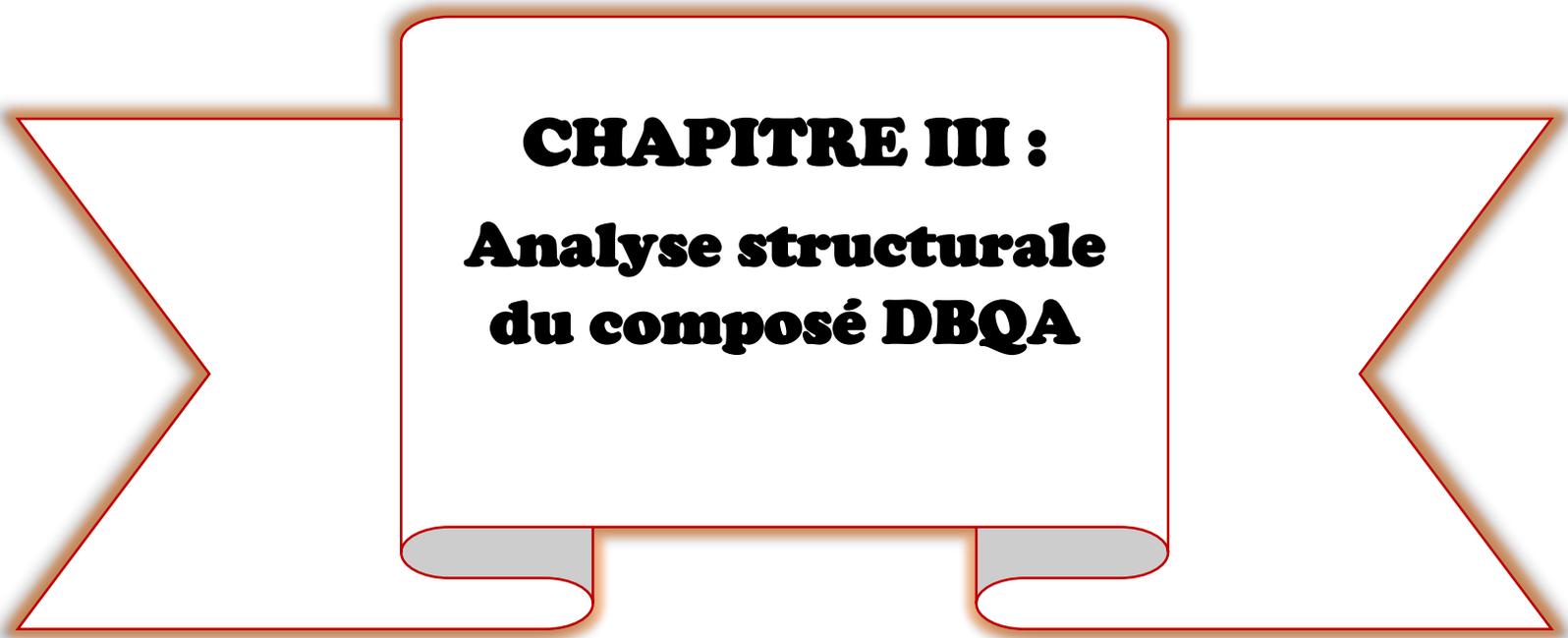
La spectroscopie UV-Visible est une méthode spectroscopique qui permet d'observer et de quantifier l'énergie sous la forme de la lumière dans la région spectrale UV-Vis (200-800 nm) en se référant à la spectroscopie d'absorption ou de la réflectance. Les molécules contenant

les électrons des liaisons σ ou π et les doublets non liants n des atomes tels H, C, N, O, peuvent absorber l'énergie sous la forme des rayons ultraviolets ou de lumière visible afin d'exciter ces électrons à des orbitales moléculaires plus puissantes.

La simulation des spectres UV-Visible par les méthodes de calcul chimique est particulièrement très utile, puisque les approches modernes peuvent fournir de bons résultats comparables à ceux obtenus par l'expérience. Dans ce sens, la méthode basée sur la théorie "Time-Dependent-Density Functional" (TD-DFT) [10], donne des résultats très précis.

Références du chapitre II

- [1] R. H. Blessing, Data Reduction and Error Analysis for Accurate Single Crystal Diffraction Intensities, *Crystallography Reviews*, 1 (1987) 3-58.
- [2] J. L. Martin, A. George, *Traité des matériaux. Caractérisation expérimentale des matériaux II*, presses polytechniques et universitaires Romandes, 1998.
- [3] A. B. Voufack, *Modélisation multi-technique de la densité électronique*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2018).
- [4] L. J. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 837-838.
- [5] M. Diallo, *Matériaux moléculaires à base de lanthanides et de métaux de transition : de la synthèse à l'architecture cristalline*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2020).
- [6] D. Foucher, *Impact de l'eau dans la flexibilité des MOFs*, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, (2016).
- [7] B. Fournier, *Modélisation des propriétés électrostatiques des complexes macromoléculaires à partir des données de diffraction des rayons X à très haute résolution*, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I, (2010).
- [8] M. E. Di Pietro, U. Sternberg, B. Luy, Molecular Dynamics with Orientational Tensorial Constraints: A New Approach to Probe the Torsional Angle Distributions of Small Rotationally Flexible Molecules, *J. Phys. Chem. B*, 123 (2019) 8480–8491.
- [9] G. Gilli, P. Gilli, *The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory*, Oxford Univ. Press, (2013).
- [10] İ. Muz, M. Kurban, M. Dalkilic, DFT and TD-DFT studies of new pentacene-based organic molecules as a donor material for bulk-heterojunction solar cells. *J. Comput. Electr.*, 19 (2020) 895-904



CHAPITRE III :
Analyse structurale
du composé DBQA

III.1. DERIVES QUINOLEIQUES

Les dérivés de la quinoléine occupent une place très importante dans plusieurs domaines, notamment dans le domaine pharmaceutique. Aussi, les modifications de structure de base de la quinoléine, ont permis la synthèse de nouveaux dérivés présentant un large spectre d'activités biologiques.

La quinoléine, également nommée leucoline, 1-benzazine, ou benzopyridine et appartenant à la famille des alcaloïdes, est un composé organique aromatique hétérocyclique de formule chimique C_9H_7N (Figure III.1).

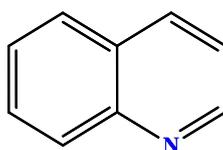


Figure III.1 : Structure de la quinoléine

Bien que les quinoléines aient été très utilisées comme antipaludiques, elles se sont révélées également très efficaces comme anti-inflammatoires [1], bactéricides [2] et antitumoraux [3].

Certains dérivés naturels de la quinoléine ont montré un profil pharmacologique favorable et un pouvoir bactéricide confirmé sur des souches sensibles [4]. Il est à noter que les dérivés de la quinoléine présentent plusieurs sites réactionnels, leur conférant une grande réactivité, faisant de ces hétérocycles d'excellents précurseurs dans la synthèse de nouveaux systèmes hétérocycliques susceptibles de présenter d'intéressantes propriétés biologiques, relatives autraitemment de la malaria [5], des maladies cardiovasculaires [6], antifongiques [7], antibiotiques [8], anti-tumorales [9], antimicrobiennes. Ils sont également utilisés contre des microorganismes pathogènes, en particulier contre des microbes résistants [10] et comme des inhibiteurs de corrosion [11-12].

Les dérivés de la quinoléine sont également utilisés dans le domaine de l'industrie, comme cellules photovoltaïques et diodes électroluminescentes organiques (OLED), ainsi que comme solvants pour les résines et les terpènes. En outre, les colorants à base de quinoléine tels que l'iodure d'éthyle rouge (D) et le pinacyanol (E), ont été utilisés depuis le début du XIXe siècle dans des plaques photographiques [13].

III.2. Intérêt biologique et chimique des dérivés de la quinoléine

Les bactéries sont maintenant reconnues comme des micro-organismes avec une énorme diversité et adaptabilité, en raison de leur capacité de survivre dans des conditions extrêmes telles que l'absence d'oxygène (anaérobiose) et la haute température [14]. En outre, aujourd'hui, la résistance à la chimiothérapie est l'une des principales menaces immédiates à la santé humaine [15-16]. Des études épidémiologiques ont également révélé que l'émergence de nouvelles maladies a eu lieu à des taux alarmants dans les dernières années [17]. Sur la base des données expérimentales provenant de diverses études, les chimistes ont montré que les quinoléines peuvent contribuer dans la recherche médicale. Ceci est dû à un large spectre d'activité biologique et pharmacologique qu'ils possèdent. Nous proposons quelques exemples des activités des dérivés de la quinoléine.

Activité anti-malarique

Le paludisme est une maladie infectieuse tropicale qui pose de sérieux problèmes pour la santé de l'homme [18-19]. Elle est causée principalement par un protozoaire Plasmodium falciparum, qui est responsable de la mort de plus de 1 million de personnes chaque année avec un risque de contamination de plus de 40% de la population mondiale [20]. Au cours des 10 dernières années, des progrès réels ont été réalisés dans l'élargissement de la lutte antipaludique et les efforts de prévention, en faisant appel aux composés bis-quinoléines, développés par Raynes et al. [21], et qui possèdent une activité antimalarique remarquable contre les parasites sensibles et résistants à la Chloroquine.

Activité antibactérienne

Ma et al. [22], ont synthétisé des quinoléines substituées par des groupements phénoxy, phénylsulfanyle et benzyl-oxy avec une bonne activité antibactérienne.

Sanchez et al. [23], ont développé certains acides quinoléine-carboxyliques 8-substitués avec une activité antibactérienne remarquable.

Upadhayaya et al. [24], ont développé des dérivés de la quinoléine par des techniques de modélisation moléculaire, qui se sont avérés être actifs contre la souche Mycobacterium tuberculosis H37Rv. Ce sont des dérivés de la 3-benzyl -6-bromo -2-méthoxy quinoléine.

✚ Activité anti-inflammatoire

Les dérivés de 2-(furan-2-yl) -4-phénoxyquinoléine développés par Chen et al. [25] réagissent comme des inhibiteurs du lysozyme et de la libération de la b-glucuronidase.

Certains travaux développés par Baba et al. [26], ont décrit, un dérivé de la quinoléine avec un effet anti-inflammatoire puissant dans le modèle de rat arthrite adjuvant.

✚ Activité antivirale

Les dérivés d'anilidoquinoléine synthétisés par Ghosh et al. [27] ont montré un degré d'activité in vitro contre le virus de l'encéphalite japonaise.

Massari et al. [28] ont développé certains dérivés de la fluoroquinolone pour le traitement de l'infection VIH.

✚ Activité analgésique

Des études récentes ont montré que les dérivés de la 7-trifluorométhylquinoléine -4-substituée, synthétisés par Abadi et al, [29] se sont révélés avoir une bonne activité analgésique. L'activité est attribuée à leurs propriétés de libération de l'oxyde nitrique.

✚ Activité antifongique

Gholap et al. [30], ont préparé certaines tétrahydroquinoléines qui se sont révélées avoir un bon degré d'activité contre les champignons *Candida albicans*, *Fusarium oxysporum* et *Mucor sp.*

✚ Activité antihelminthique

Rossiter et al. [31] ont synthétisé des 2,4-arylquinoléines substituées, pourvues d'un degré important d'activité contre le nématotepe *Haemonchus contortus*. Ces aryl-quinoléines possèdent, également, une activité contre les souches résistantes au lévamisole, à l'ivermectine et au thiabendazole de H.

Activité Anti-protozoaire

Fournet et al. [32] ont observé que les alcaloïdes de quinoléines 2-substituées, isolés à partir de la plante *G. longiflora* utilisée pour le traitement de la nouvelle leishmaniose cutanée, ont une activité anti-leishmatique in vitro contre les formes extracellulaires de *Leishmania spp.* (La leishmaniose cutanée est la forme la plus commune de leishmaniose). C'est une infection

cutanée provoquée par un parasite unicellulaire qui est transmis par des piqûres de phlébotome)

Activité sur le système nerveux central (SNC)

Les antagonistes du récepteur NK3 à base de quinoléine, ayant une activité sur le SNC, ont été développés par Smith et al. [33].

Activité cardiovasculaire

Certaines quinoléines développées par Bernotas et al. [34] agissent comme agonistes du récepteur X du foie et sont utiles dans des conditions de dyslipidémie. Ces agents inversent également les conditions d'artériosclérose.

Les acides quinoléines -4-carboxyliques synthétisés par Lloyd et al. [35] sont des antagonistes des récepteurs de l'angiotensine II et agissent, donc, comme agents hypotenseurs.

III.3. Domaines d'application

La chimie des dérivés de la quinoléine présente une richesse très importante due à la présence dans leurs structures de plusieurs sites réactifs susceptibles d'être engagés dans des réactions d'alkylation, d'amination, de sulfuration, de condensation, et de cycloaddition.

Les études effectuées sur ces dérivés ont montré que la modification structurale permet d'améliorer son profil pharmacologique lui conférant tout particulièrement des propriétés psychotropes, anti-inflammatoires, anticancéreuses, antipaludiques et anti-hypertensives.

Les principales activités de ces composés sont présentes ci-après:

III.3.1. Activités biologiques

L'azote et leurs dérivés présentent une classe de composés de grand intérêt scientifique en raison de leurs propriétés chimiques et leurs activités pharmacologiques polyvalentes et intéressantes telles que: antibiotiques, [36] antidépresseurs, [37] antifongiques, [38-39] antibactériennes, [40] antivirale, anti-inflammatoire [41]

La quinoléine, extraite du goudron de houille, est une base organique, constituée de la juxtaposition d'un noyau pyridinique et d'un noyau benzénique. Elle constitue même le motif structural principal d'un grand nombre de molécules présentant des propriétés pharmacologiques, et qui ont trouvé leur utilisation dans le domaine thérapeutique.

La quinine constitue le meilleur remède, connu contre la malaria, utilisée comme des antiparasites [42], principe actif extrait de l'écorce de la racine séchée de *Cinchona succiruba* (Rubiaceae). C'est le plus ancien et le plus connu des dérivés de la quinoléine. Sous forme de chlorhydrate, elle a une bonne résorption au niveau de l'intestin grêle et possède une action aussi bien préventive que curative contre le paludisme. La quinine est également utilisée dans le traitement de certaines maladies cardiaques, car elle régularise la circulation sanguine coronarienne [43-44]. Elle présente un pouvoir vasodilatateur coronarien [45].

La quinidine, énantiomère de la quinine, est un régulateur du rythme cardiaque. Elle a pour effet de freiner l'entrée du sodium dans la cellule et de réduire par conséquent, la vitesse de dépolarisation cellulaire, c'est une substance anti arythmique. Le sulfate de la quinidine est employé dans le traitement des tachycardies et de l'arythmie.

III.3.2. Activité optique non linéaire

Depuis quelques années de nouvelles stratégies apparaissent. Elles visent à concilier la forte efficacité non-linéaire des matériaux organiques avec les avantages qu'offrent les cristaux inorganiques. Ces composés organiques présentent une grande réponse non linéaire, un temps de commutation extrêmement rapide et des voies d'optimisation commodes par le génie moléculaire par rapport aux matériaux inorganiques connus en littérature tel que le KDP (KTiOPO) LiNbO₃ et βBBO (β-BaB₂O₄). Les dérivés de la quinoléine sont ainsi prometteurs dans le domaine de l'optique non linéaire en raison de leurs applications dans le traitement du signal optique et le stockage d'informations. [46-47]

III.3.3. Activité photovoltaïque

Au cours des vingt dernières années, Les composés photovoltaïques organiques (OPV) et en particulier les matériaux issus de systèmes conjugués étendus, ont fait l'objet d'une intense activité de recherche, car ils apparaissent comme des alternatives peu coûteuses par rapport aux dispositifs photovoltaïques semi-conducteurs conventionnels. Cependant, ils doivent encore améliorer leurs performances en termes d'efficacité et de durée de vie. Les composés organiques comportant le motif quinoléine et ses dérivés ont montré une activité photovoltaïque importante. [48- 49]

III.4. Méthodes de synthèse des dérivés de la quinoléine

La littérature rapporte un certain nombre de travaux relatifs à la synthèse des quinoléines [50-51]. En raison de l'intérêt pharmacologique des dérivés de cet hétérocycle, un certain nombre de stratégies de synthèse de ces dérivés ont été entreprise depuis longtemps. Elle est réalisée selon une réaction de condensation d'amines aromatiques, avec des dérivés carbonylés suivie d'une cyclisation intramoléculaire, permettant de préparer un certain nombre de quinoléines différemment substituées [52-53]. Les différents modes de préparation de la quinoléine sont représentés dans le schéma rétro synthétique suivant : (Figure III.2)

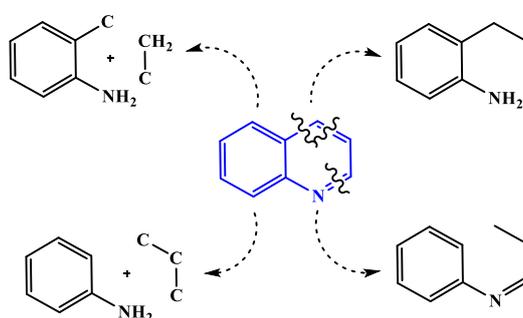


Figure III.2: Différents modes de préparation des dérivés de la quinoléine.

Parmi les premiers travaux sur la synthèse de quinoléines, il y a ceux décrits par Combes et al., [54] qui ont réalisé la synthèse des β -aminoénones par condensation des β -dicétones ou des aldéhydes β -cétoniques avec les arylamines, par chauffage à 100°C. (Figure III.3)

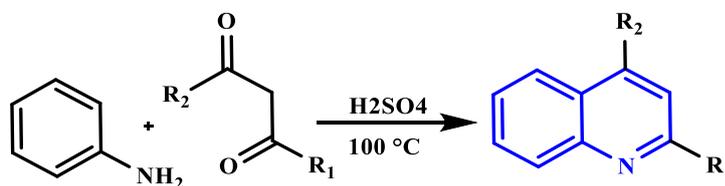


Figure III.3: Synthèse des dérivés de la quinoléine à partir d'arylamines et de composés 1,3-dicarbonylés.

III.5. Détermination de la structure cristalline de (Z)-N'-(2,4-dinitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acétohydrazide (DBQA)

IV. 2. 1. Synthèse et caractérisations spectroscopiques

Le composé (Z)-N'-(2,4-dinitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acétohydrazide (DBQA), de formule chimique $C_{18}H_{13}N_5O_6 \cdot H_2O$, a été synthétisé au Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) de l'Université d'Oran 1, selon le schéma réactionnel suivant:

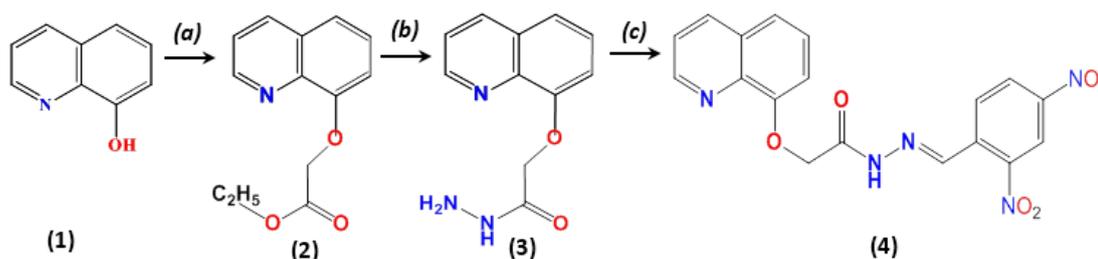


Schéma. III.1. Synthèse de la molécule DBQA

Réactifs et conditions:

(a): $BrCH_2COOC_2H_5$, acétone, reflux.

(b): $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, éthanol, reflux.

(c): (2,4)- $diNO_2C_6H_4CHO$, éthanol, reflux.

Le composé (Z)-N'-(2,4-dinitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acétohydrazide (4) est préparé à partir de la condensation de 2-(quinolin-8-yloxy) acétohydrazide (3) et l'aldéhyde (2,4)- $diNO_2C_6H_4CHO$ dans l'éthanol en présence de Carbonate de potassium K_2CO_3 anhydre. Le mélange est porté au reflux pendant 12 heures. Le produit obtenu sous forme de poudre est purifié par recristallisation dans l'éthanol.

La structure de la molécule DBQA synthétisée est mise en évidence par la spectroscopie IR, RMN- 1H et RMN- ^{13}C .

Sur le spectre infrarouge des cristaux de DBQA, quasiment tous les modes de vibration sont visibles (Figure III.4).

- ✚ Une bande large observée entre 3781 et 3610 cm^{-1} correspond à une vibration de valence ν (OH) confirme la présence de la molécule H_2O dans le composé.
- ✚ Les bandes apparues entre 3239 et 3066 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations stretching des groupements C-H aromatiques.

- ✚ La fréquence de vibration notée à 1760 cm^{-1} caractérise le groupement carbonyle (C=O).
- ✚ Les absorptions intenses vers 1652 et 1598 cm^{-1} correspondent aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{N})$ asymétrique et $\nu(\text{C}=\text{N})$ symétrique.
- ✚ Les deux bandes de vibration remarquées à 3059 cm^{-1} et 3163 cm^{-1} correspondent à l'élongation CH_2 asymétrique et symétrique respectivement.
- ✚ Présence de deux bandes d'absorption à 1356 cm^{-1} et à 1573 cm^{-1} ainsi que bande d'absorption à 505 cm^{-1} indiquent la présence du groupement nitro NO_2 aromatique.
- ✚ Les fréquences de vibrations mesurées à 1641 cm^{-1} et 1368 cm^{-1} sont attribuées à la double liaison $\text{C}=\text{C}$ et la liaison simple $\text{C}-\text{N}$, respectivement.

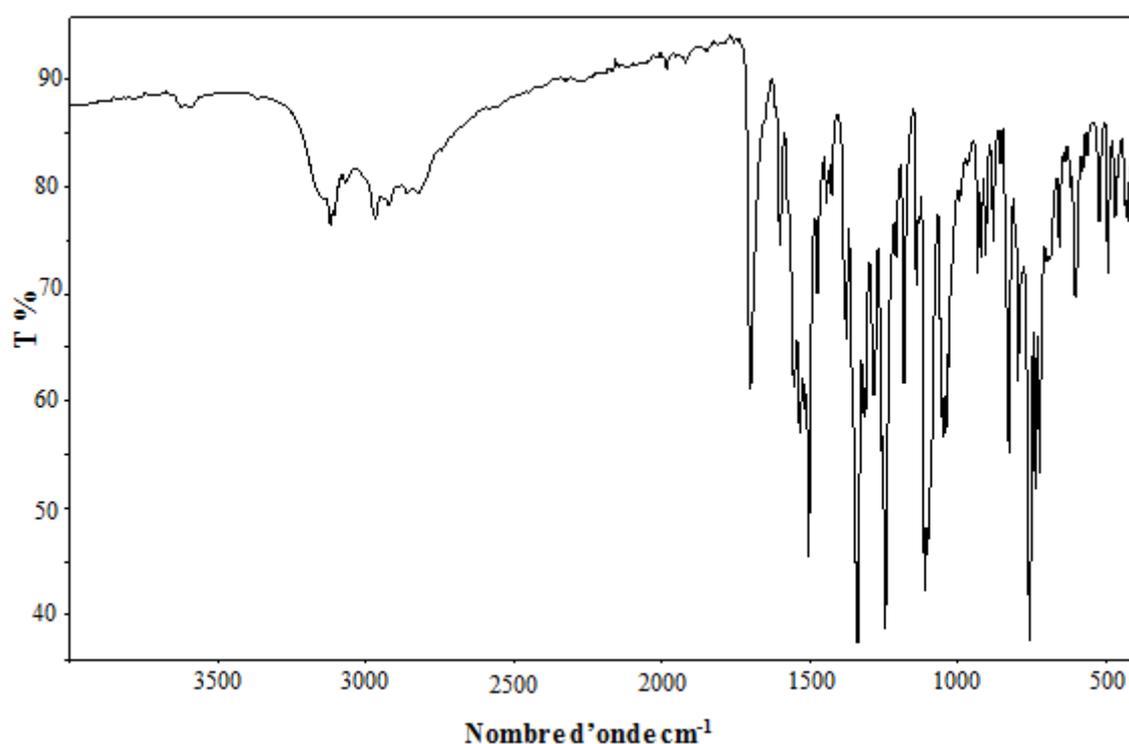
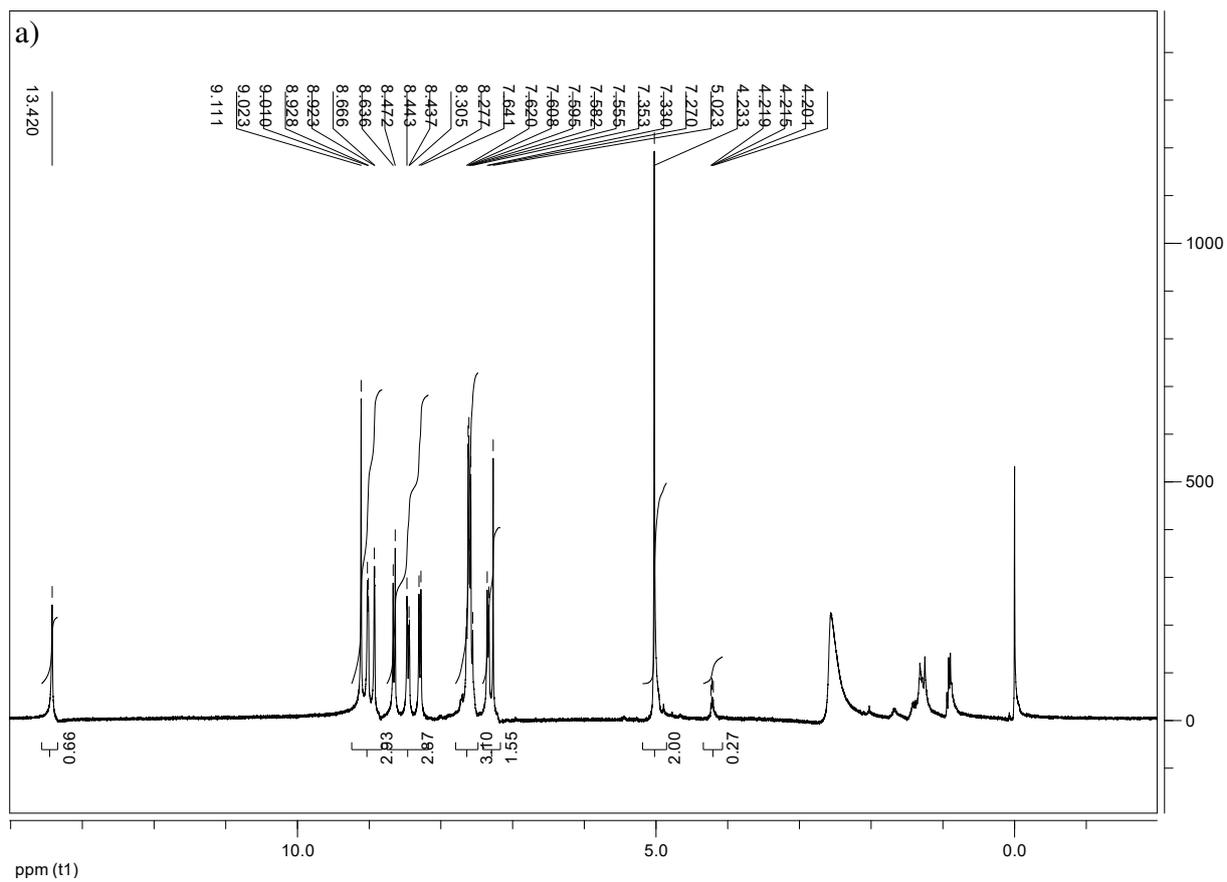


Figure. III.4. Spectre FT-IR de la molécule DBQA

L'analyse RMN du composé DBQA confirme les résultats de la spectroscopie IR.

Nous observons dans la région entre 7.33 et 9.11 ppm sur le spectre RMN ^1H (Figure III.5.a) les différents protons qui possèdent des couplages bien différenciés. Dans le spectre nous retrouvons les pics correspondant au système aromatique, au groupement NH , ainsi que les protons (CH_2).



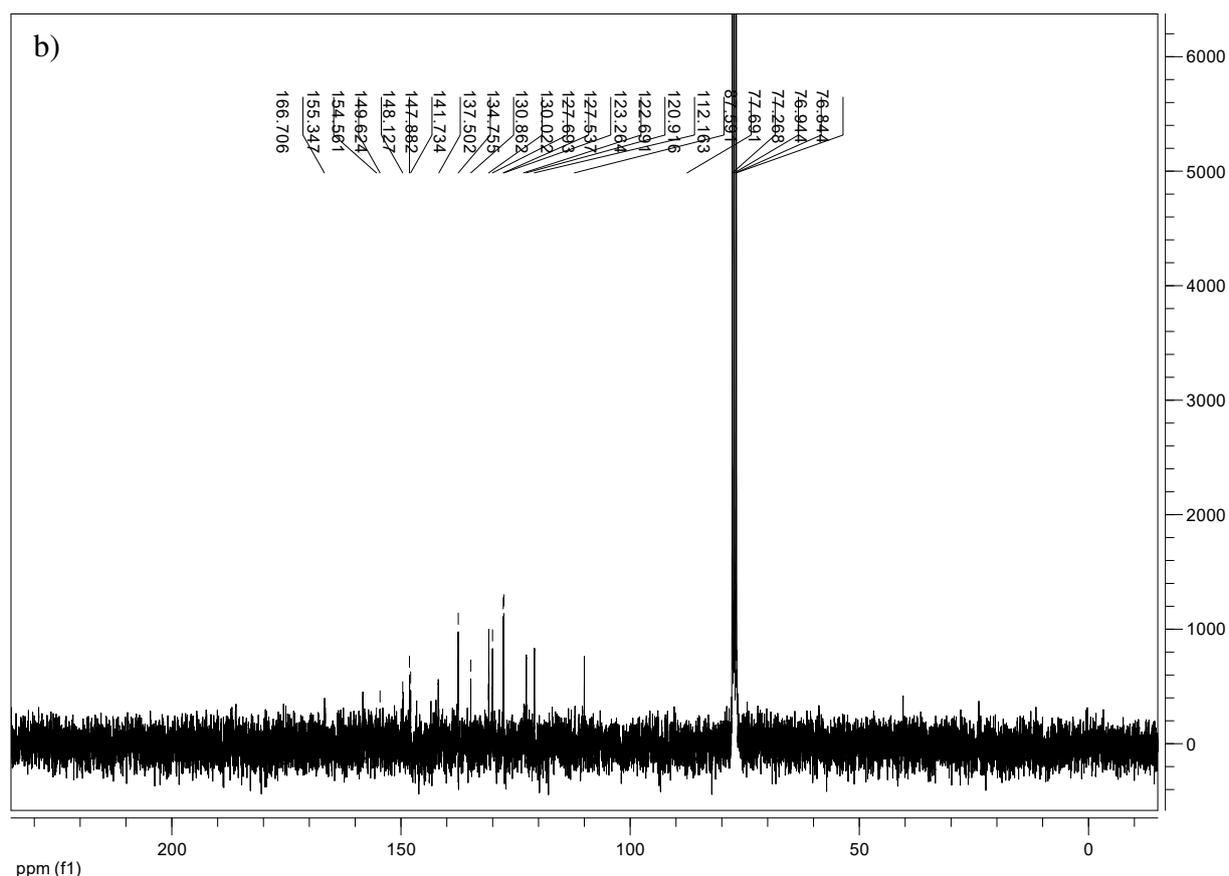


Figure. III.5. Spectre RMN de la molécule DBQA : a) ^1H , b) ^{13}C

Les résultats obtenus à l'aide des deux techniques d'analyses (IR et RMN) confirment la structure proposée. La figure ci-dessous illustre la formule développée de la molécule DBQA.

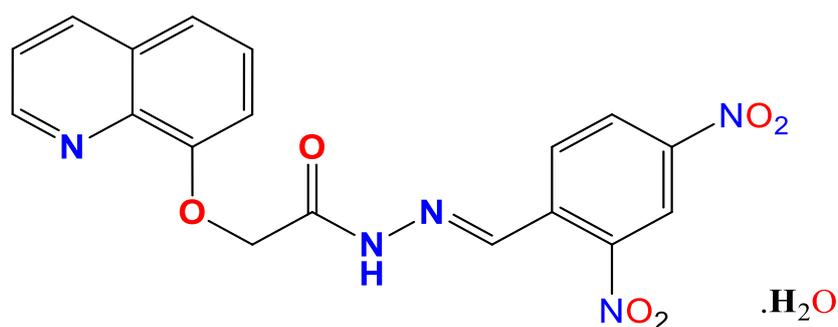


Figure. III.6. Formule développée de la molécule DBQA

III. 5. 2. Étude structurale

- ✚ La détermination structurale sera faite à l'aide du programme SHELXS [55] implémenté dans le programme WinGX version 1.80.05 [56]. En fait, WINGX est une interface Windows qui regroupe des logiciels nécessaires aux traitements de la plus part

des problèmes cristallographiques. La fenêtre de WINGX avec les différents menus, icônes possibles :



- + **File** : éditeur de texte et de fichier
- + **Model** : analyse de la qualité des données
- + **Data** : traitement des données (symétrie, profil, groupe d'espace.
- + **Absorb** : correction d'absorption
- + **Solve** : résolution des structures (SHELXS....)
- + **Refine** : affinement de la structure (SHELXL-97)
- + **Maps** : calcul de synthèse de Fourier et tracer les cartes sur la densité électronique
- + **Graphics** : représentation graphique de la structure
- + **Analyse** : calcul les grandeurs géométrique (les distances ; angles ; polyèdres,)
- + **Publish** : crée le fichier filename.cif nécessaire pour la publication dans Acta Cryst
- + **Help** : aide des logiciels

Recherche des Paramètres de la Maille

L'analyse par diffraction des rayons X de ce monocristal a conduit à une maille triclinique avec les paramètres suivants :

$$a = 7.3171 \text{ \AA}, b = 17.0294 \text{ \AA}, c = 17.3356 \text{ \AA}.$$

$$\alpha = 118.645^\circ, \beta = 93.922^\circ, \gamma = 92.650^\circ.$$

Le nombre de molécules par maille (Z), est calculé par l'expression suivante :

$$Z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molécule}}$$

$$Z = \rho \cdot V \cdot N / M \quad (\text{III.1})$$

ρ : Masse volumique,

V : Volume de la maille,

N : Nombre d' Avogadro,

M : Masse moléculaire.

Le volume de la maille monoclinique est donné par la formule suivante :

$$V^2 = a^2 b^2 c^2 [1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma] \quad (\text{III.2})$$

Donc 1883.6 \AA^3

- La masse volumique de la molécule DBQA est de 1.458 g/cm^3 .
- La formule chimique de la molécule étudiée est $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et sa masse molaire est égale à 412.35 g/mol .

En utilisant la formule (III.1) nous trouvons : $Z = 4$ ce qui signifie que nous avons huit molécules par maille.

Détermination du groupe d'espace

Le groupe d'espace peut être déterminé soit par l'examen manuellement du fichier DBQA.hkl ou direct par le logiciel WINGX :

➤ Par l'examen direct du fichier filename.hkl

L'examen attentif du fichier filename.hkl permet de :

- Rechercher les extinctions systématiques sur hkl dues au mode de réseau A, B, C, I, F.
- Rechercher les extinctions systématiques dues aux plans de glissement et aux axes hélicoïdaux.

Connaissant les règles d'extinctions systématiques, les Tables Internationales de Cristallographie [International tables, vol A, (1999)] permettent de proposer un ou plusieurs groupes d'espace.

Le groupe d'espace étant alors : **P-1**

Système cristallin : Triclinique

Groupe ponctuel : -1

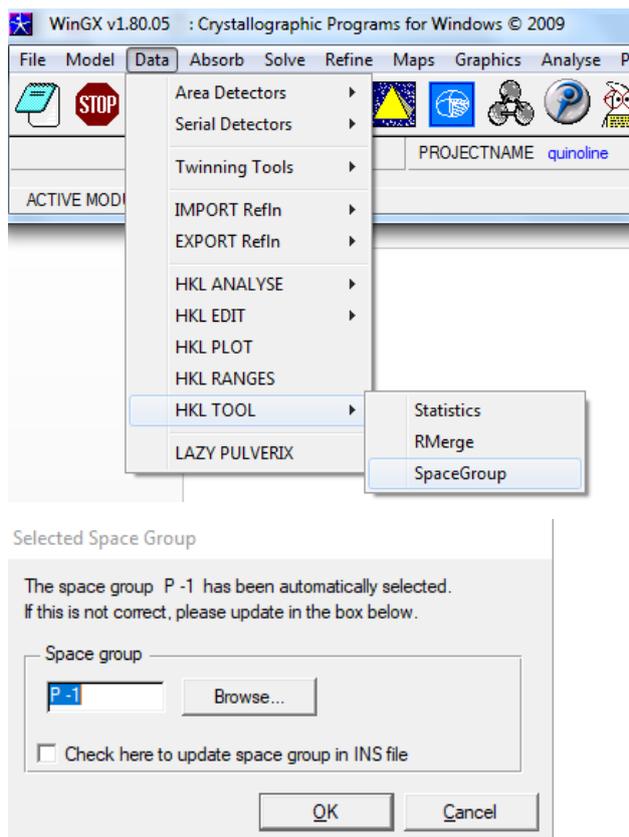
Les positions équivalentes qui correspondent à ce groupe d'espace sont [57]:

1. x, y, z 3. $-x, -y, -z$

2. $-x, y, -z+1/2$ 4. $x, -y, z+1/2$

➤ Par le logiciel WINGX

Dans la fenêtre WINGX cliquer sur le menu **DATA** puis **HKL TOOL** ensuite sur **Space Group** (groupe d'espace)



On voit bien que le groupe d'espace **P-1** est vérifié par le programme.

Les conditions de mesure et de traitement des intensités diffractées ainsi que les résultats de l'affinement sont consignés dans le Tableau III.1

Tableau III.1. Paramètres cristallographiques et conditions de mesures de DBQA

Données cristallographiques	
Formule chimique	$C_{18}H_{13}N_5O_6 \cdot H_2O$
Masse molaire (g/mol)	412.35
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinique, P-1
Température (K)	295
a, b, c (Å)	7.3171 (16), 17.029 (4), 17.336 (5)
α (°), β (°), γ (°)	118.645 (17), 93.922 (19), 92.650 (18)
V (Å ³)	1883.6 (8)
Z, Densité (g/cm ³)	4/1.458

Coefficient d'absorption (μ) (mm^{-1})	0.12
Dimensions du cristal (mm)	0.20 × 0.18 × 0.16
Couleur	Jaune
Enregistrement des données	
Diffractomètre	Kappa CCD Nonius
Type de radiation	Mo K_{α}
Longueur d'onde (\AA)	0,71073
N ^{bre} des réflexions mesurées, indépendantes, utilisées $I \geq 2\sigma(I)$	19104, 6980, 2072
h	$-8 \leq h \leq 8$
K	$-20 \leq k \leq 20$
L	$-20 \leq l \leq 20$
θ min ($^{\circ}$)	1.35
θ max ($^{\circ}$)	25.66

Stratégie de la résolution et l'affinement

Deux fichiers sont nécessaires pour le lancement de cette procédure. Un fichier contenant les réflexions mesurées (DBQA.hkl) et un second fichier contenant les données cristallographiques de la molécule avec les instructions correspondantes (DBQA.ins).

Fichier DBQA.ins

```

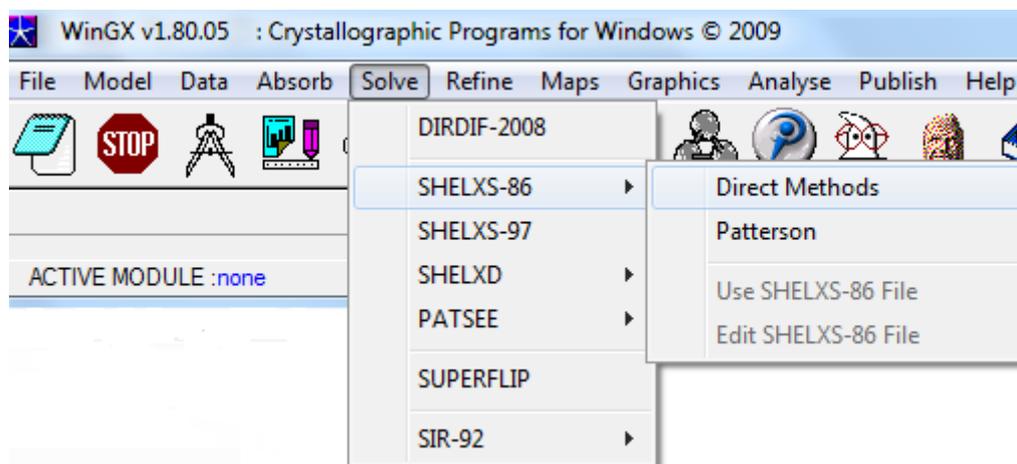
TITL shelxt_a.res in P-1
CELL 0.71073 7.3171 17.0294 17.3356 118.645 93.922 92.650
ZERR 1.00 0.0016 0.0038 0.0045 0.017 0.019 0.018
LATT 1
SYMM -X,+Y,1/2-Z
SFAC C H N O
UNIT 72 60 20 28
OMIT
HKLF 4

```

La procédure pour lancer le programme de la résolution structurale est la suivante :

Dans la fenêtre de WINGX, cliquer sur les menus suivants :

- SOLVE
- SHELXS-97
- DIRECT



L'exécution du programme SHELXS a donné les différents pics de densité. Les maxima de ces pics correspondent aux positions des différents atomes de la molécule étudiée.

La figure III.7 illustre les pics de densité de la molécule obtenue après élimination des pics parasites.

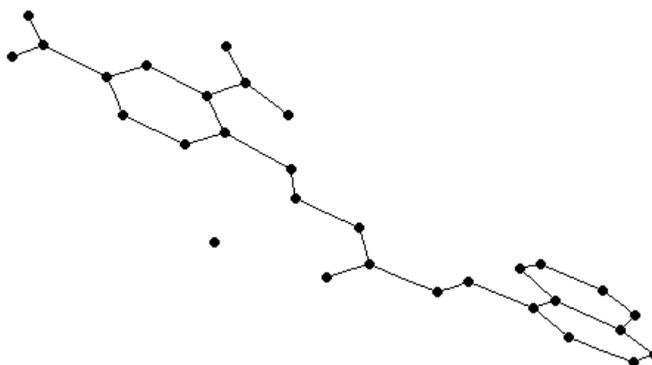


Figure. III.7. Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule

Par une simple examination, nous avons pu obtenir les positions des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote. Chaque pic intense représente un atome dont sa position est donnée suivant sa localisation dans la formule brute.

Le squelette de la molécule obtenue après l'identification des pics est illustré dans la figure III.8.

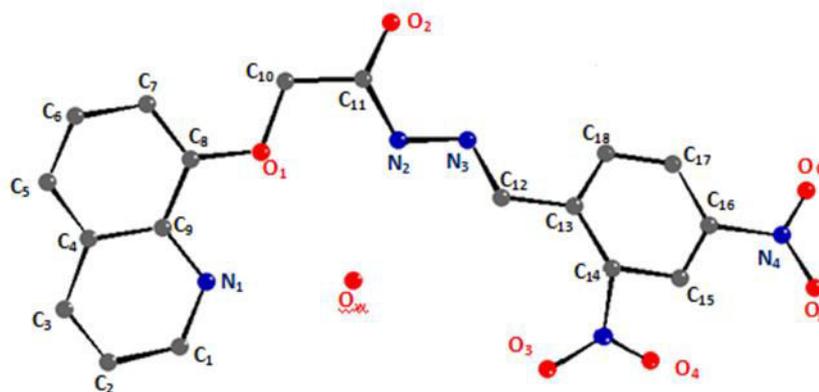


Figure III.8. Structure de la molécule DBQA après résolution (sans atomes d'hydrogène)

Affinement de la structure

L'affinement de la structure permet d'améliorer les positions des atomes de la molécule obtenue lors de la résolution de structure. Il est effectué à l'aide de la méthode des moindres carrés, disponibles dans le programme SHELXL-2014 [58]. Cette méthode permet de minimiser les écarts entre les intensités observées et celles calculées, en d'autres termes, à minimiser la somme des carrés d'erreurs.

Deux fichiers sont nécessaires pour l'exécution du programme de SHELXL :

- Un fichier *DBQA.hkl* contenant les intensités des réflexions ainsi que leurs indices de Miller correspondants.
- Un fichier *DBQA.ins* contient les coordonnées des atomes obtenues lors de la résolution structurale et les instructions de l'affinement.

L'expression analytique du facteur de structure est la suivante :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[-2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left[-2\pi^2 \begin{bmatrix} \beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \\ 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl \end{bmatrix}\right]$$

Cette formule se présente sous la forme d'une équation à $9N$ variables. Chacun des N atomes a 9 paramètres. Pour résoudre ce problème, il nous faut donc $9N$ équations. Les paramètres suivants doivent être affinés d'une manière successive et individuelle :

- Le facteur d'échelle.
- Les positions atomiques.
- Les paramètres d'agitation thermique.

Les premiers cycles d'affinement consistent à ramener les facteurs d'échelle observés et calculés à la même échelle en fixant les positions atomiques par l'instruction « AFIX ».

Après l'affinement, la valeur de R obtenu est de l'ordre de 18,75%.

Ensuite, nous avons procédé à l'affinement des positions atomiques x_j , y_j , z_j des atomes de la molécule. Par conséquent, le nombre de variables N_v , devient alors $3N$ ($N= 18$ atomes de Carbone + 7 atomes d'Oxygène + 5 atomes d'Azote) alors $N_v= 90$.

L'affinement des paramètres positionnels des différents atomes a permis de réduire la valeur de R à 12,56 %. A cette étape d'affinement, une nette amélioration des positions atomiques a été remarquée. Les positions des atomes obtenues seront fixées pour permettre l'affinement des autres paramètres.

L'introduction du facteur de température propre à chaque type d'atome nous conduit à effectuer un affinement isotrope pour tous les atomes. A ce stade d'affinement, le nombre de paramètres à affiner s'élève à $N_v = 120$ (trois coordonnées x , y , z et la composante du facteur de température pour $4N$ atomes). A ce stade d'affinement, le facteur de reliabilité R s'est fixé à la valeur de 9,45 %. On constate que l'agitation thermique isotrope a permis de réduire la valeur de R .

Nous procédons ensuite à l'affinement du facteur de température anisotrope en incorporant les six paramètres d'agitation thermique pour chacun des atomes. Le nombre de paramètres affinables est amené à $9N$, chacun des N atomes ayant trois coordonnées et les six composantes du tenseur d'agitation thermique. A ce stade d'affinement, le facteur R est alors réduit à la valeur de 7,97 %.

Pour clôturer cette procédure d'affinement de structure, nous avons localisé les atomes hydrogènes dans leurs positions théoriques en tenant en compte de l'hybridation de l'atome

porteur de ces hydrogènes, avec l'utilisation de l'instruction HFIX. Les atomes hydrogènes sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique isotrope identique.

La procédure d'affinement se termine avec la convergence du facteur R dont la valeur est égale à 4.5 %.

La figure III.9, réalisée avec le programme ORTEP [56] montre l'unité asymétrique du (E)-N'-(4-nitrobenzylidène)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate.

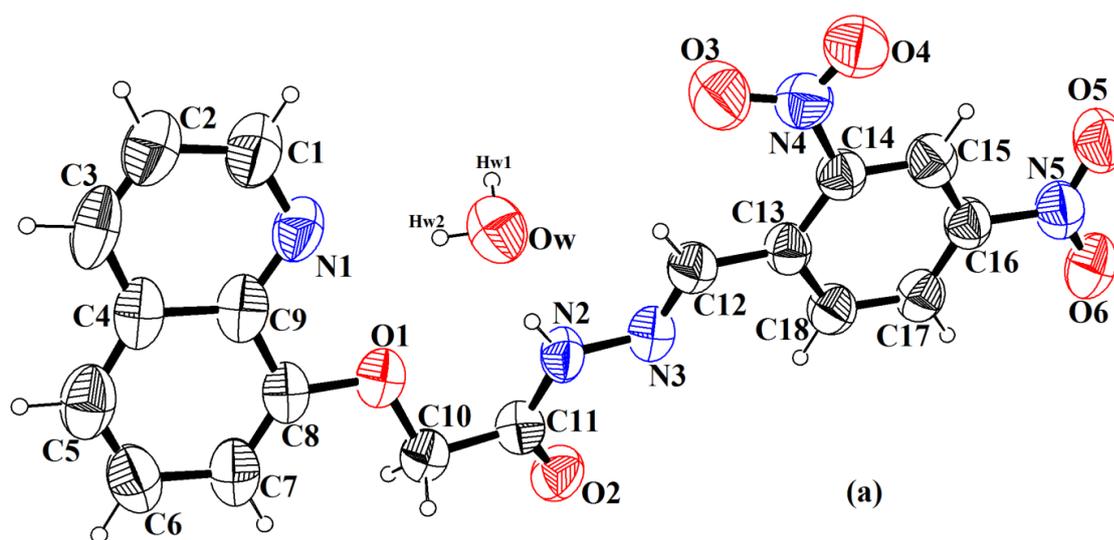


Figure. III.9. Structure de la molécule DBQA. Les ellipsoïdes sont dessinées pour une probabilité de présence de 50% sauf pour les atomes d'hydrogène représentés par des sphères de diamètre arbitraire

Références du chapitre III

- [1] W. Solomon, V. N. Ronihold, Ed. S. W. Pelletie, *The Chemistry of Alkaloids*, New York, (1970) 301.
- [2] T. H. Chan, I. Fleming, *Electrophilic Substitution of Organosilicon Compounds-Applications to Organic Synthesis*. *Synthesis*, 10 (1979) 761–786.
- [3] D. Kaminsh, R. Murayama, R. I, *J. Med. Chem*, 11 (1968) 160.
- [4] C. Spinorin, *Ann. Rev. Microbiol*, 43 (1989) 60.
- [5] H. Beruer, *Atlas de la chimie*, 1^{ere} éd. Edition la Pochothèque, France, (2000) 411.
- [6] H. Beruer, *Atlas de la chimie*, 1^{ere} éd. Edition la Pochothèque, France (2000) 412.
- [7] A. Korolhovas, J. H. Burckhaltre, *Essentials of medicinal chemistry*, éd. Wiley Interscience Pub, New york, (1983) 404.
- [8] J. J. Poccidalo, *Les nouvelles quinolones*, éd. Arnette, Paris, (1985).
- [9] J. C. Bergh, A. Lazovios, G. Somogyi, L. Feher, The first clinical pilot study of roquinimex (Linomide®) in cancer patients with special focus on immunological effects, *Cancer invest*, 15 (1997) 204-411.
- [10] R. Khunt, N. Datta, F. Bharmal, AR Rarikh, *Synthesis and biological evaluation of cyanopyridine and isozazole derivatives*, *J. Ind. Chem. Soc*, 78 (2001) 47.
- [11] Y. Filali Baba, H. Elmsellem, Y. Kandri Rodi 1, H. Steli, F. Ouazzani Chahdi, Y. Ouzidan , N. K. Sebbar, E. M. Essassi, F. El-Hajjaji, B. Hammouti, *Experimental and quantum chemical studies on corrosion inhibition effect of 6-bromo-2-oxo-1,2-dihydroquinoline-4-carboxylic acid on mild steel in HCl solution*, *Der Pharmacia Lettre*, 8 (2016) 128-137.
- [12] Y. Filali Baba, H. Elmsellem, Y. Kandri Rodi , H. Steli, F. Ouazzani Chahdi , Y. Ouzidan , N. K. Sebbar , E. M. Essassi , K. Cherrak, *A study of 6- chloro-2-oxo-1,2-dihydroquinoline-4-carboxylic acid as new corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution*, *J. Mater. Environ. Sci*, 7 (2016) 2424-2434
- [13] G. K. Verma, R. K. Verma, G. Shukla ,N. Anugula, A. Srivastava, M. S. Singh, *One-pot straightforward approach to 2,3-disubstituted benzo/naphtho[b]furans via domino annulation of*

α -oxoketene dithioacetals and 1,4-benzo/naphthoquinone mediated by AlCl₃ at room temperature, *J. Chem. Asian* 69 (2013) 6612-6619

[14] J. F. Fisher, S. O. Meroueh, S. Mobashery, Bacterial Resistance to β -Lactam Antibiotics: Compelling Opportunism, Compelling Opportunity†, *Chem. Rev.*, 105 (2005) 395–424.

[15] G. W. Kaatz, F. McAleese, S. M. Seo, Multidrug Resistance in *Staphylococcus aureus* Due to Overexpression of a Novel Multidrug and Toxin Extrusion (MATE) Transport Protein *Antimicrob. Agent Chemother.*, 49 (2005) 1857–1864

[16] N. B. Dyatkina, C. D. Roberts, J. D. Keicher, Y. Dai, J. P. Nadherny, W. Zhang, U. Schmitz, A. Kongpachith, K. Fung, A. A. Novikov, L. I. Lou, M. Velligan, A. A. Khorlin., M.S.Chen, Minor Groove DNA Binders as Antimicrobial Agents. 1. Pyrrole Tetraamides Are Potent Antibacterials against Vancomycin Resistant Enterococci and Methicillin Resistant *Staphylococcus aureus* *J. Med. Chem.*, 45 (2002) 805-817.

[17] N. Nayak, T. C. Nag, G. Satpathy, S. B. Ray, Ultrastructural analysis of slime positive & slime negative *Staphylococcus epidermidis* isolates in infectious keratitis, *Indian. J. Med. Res.*, 125 (2007) 767-771.

[18] P.W. Lee, C.T. Liu, H. S. Rampao, V. E. Rosario, M.F. Shaio, Pre-elimination of malaria on the island of Príncipe, *J. Malar.*, 9 (2010) 1-10.

[19] S. I. Hay, C. A. Guerra, A. J. Tatem, P. M. Atkinson, R. W. Snow, Urbanization, malaria transmission and disease burden in Africa, *Nat. Rev. Microbiol.*, 3 (2005) 81-90.

[20] World Health Organisation (WHO), World Malaria Report, 2005. Available online at: <http://rbm.who.int/wmr>.

[21] K. Raynes, M. Foley, L. Tilley, L.W. Deady, Novel bisquinoline antimalarials: synthesis, antimalarial activity, and inhibition of haem polymerization, *Biochem. Pharmacol.*, 52 (1996) 551-559.

[22] X. Ma, W. Zhou, R. Brun, Synthesis, in vitro antitrypanosomal and antibacterial activity of phenoxy, phenylthio or benzyloxy substituted quinolones, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 19 (2009) 986–989.

- [23] J.P. Sanchez, J.M. Domagala, S.E. Hagen, C.L. Heifetz, M.P. Hutt, J.B. Nichols, A.K. Trehan, Quinolone antibacterial agents. Synthesis and structure-activity relationships of 8-substituted quinoline-3-carboxylic acids and 1, 8-naphthyridine-3-carboxylic acids, *J. Med. Chem* 31 (1988) 983-991.
- [24] R.S. Upadhyaya, J.K. Vandavasi, N.R. Vasireddy, V. Sharma, S.S. Dixit, J. Chattopadhyaya, Design, synthesis, biological evaluation and molecular modelling studies of novel quinoline derivatives against *Mycobacterium tuberculosis*, *Bioorg. Med. Chem.* 17 (2009) 2830-2841.
- [25] Y. Chen, Y. Zhao, C. Lu, C. Tzeng, J.P. Wang, Synthesis, cytotoxicity, and anti-inflammatory evaluation of 2-(furan-2-yl)-4-(phenoxy)quinoline derivatives, *Bioorg. Med. Chem.* 14 (2006) 4373-4378.
- [26] A. Baba, N. Kawamura, H. Makino, Y. Ohta, S. Taketomi, T. Sohda, Studies on Disease-Modifying Antirheumatic Drugs: Synthesis of Novel Quinoline and Quinazoline Derivatives and Their Anti-inflammatory Effect¹, *J. Med. Chem.* 39 (1996) 5176-5182.
- [27] J. Ghosh, V. Swarup, A. Saxena, S. Das, A. Hazra, P. Paira, S. Banerjee, N. B. Mondal, A. Basu, Therapeutic effect of a novel anilidoquinoline derivative, 2-(2-methyl-quinoline-4ylamino)-N-(2-chlorophenyl)-acetamide, in Japanese encephalitis: correlation with in vitro neuroprotection, *Int. J. Antimicrob. Agents*, 32 (2008) 349-354.
- [28] S. Massari, D. Daelemans, G. Manfroni, S. Sabatini, O. Tabarrini, C. Pannecouque, V. Cecchetti, Studies on anti-HIV quinolones: New insights on the C-6 position, *Bioorg. Med. Chem.* 17 (2009) 667-674.
- [29] A.H. Abadi, G.H. Hegazy, A.A.E. Zaher, Synthesis of novel 4-substituted-7-trifluoromethylquinoline derivatives with nitric oxide releasing properties and their evaluation as analgesic and anti-inflammatory agents, *Bioorg. Med. Chem.* 13 (2005) 5759- 5765.
- [30] A.R. Gholap, K.S. Toti, F. Shirazi, R. Kumari, M.K. Bhat , M.V. Deshpande, K.V. Srinivasan, Synthesis and evaluation of antifungal properties of a series of the novel 2-amino-5-oxo-4-phenyl-5,6,7,8-tetrahydroquinoline-3-carbonitrile and its analogues, *Bioorg. Med. Chem.* 15 (2007) 6705-6715.
- [31] S. Rossiter, S. J. Peron, P. J. Whitfield, K. Jones, Quinoline: A versatile heterocyclic, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 15 (2005) 4806-4808.

- [32] A. Fournet, A.A. Barrios, V. Munoz, R. Hocquemiller, A. Cave, 2-substituted quinoline alkaloids as potential antileishmanial drugs. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, J. Bruneton, *Agents Chemother*, 37 (1993) 859- 863.
- [33] P.W. Smith, P.A. Wymana, P. Lovell, C. Goodacre, H.T. Serafinowska, A. Vong, F. Harrington, S. Flynn, D.M. Bradley, R. Porter, S. Coggon, G. Murkitt, K. Searle, D.R. Thomas, J.M. Watson, W. Martin, Z. Wu, L.A. Dawson, New quinoline NK3 receptor antagonists with CNS activity, *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 19 (2009) 837-840.
- [34] R.C. Bernotas, R.R. Singhaus, D.H. Kaufman, J. Ullrich, H. Fletcher, E. Quinet, P. Nambi, R. Unwalla, A. Wilhelmsson, A.G. Nilsson, M. Farnegardh, J. Wrobel, Biarylether amide quinolines as liver X receptor agonists, *Bioorg. Med. Chem*, 17 (2009) 1663-1670.
- [35] J. Lloyd, D.E. Ryono, J.E. Bird, J. Buote, C.L. Delaney, T. Dejneka, K.E.J. Dickinson, S. Moreland, D.E. Normandin, S. Skwish, E.R. Spitzmiller, T.L. Waldron, Nonpeptide Angiotensin II Receptor Antagonists: The Next Generation in Antihypertensive Therapy, *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 4 (1994) 195-200.
- [36] M. Vevka, M. Markalin, C. Miroslav; CS. 234, 892 (CI.CO 7D249/12), 15 jan 1987, appl.84/882, 08 Feb 1984; SPP. *Chem. Abstr.*, 108, 6027j, (1988).
- [37] M.J. Kane, F.P. Miller, U.S.4, 952, 593 (C1.514-340; A61K31/34), 28 aug 1990, USApl. 792, 367, 29 Oct 1985; 4PP. Cont-in-part of U.S. Ser. No. 792, 367, abandoned. *Chem. Abstr.*, 108, 6027j, (1988).
- [38] D. K. Mahapatra, S. K. Bharti, V. Asati, S. K. Singh, Perspectives of medicinally privileged chalcone based metal coordination compounds for biomedical applications. *European J. Med. Chem*, 174 (2019) 142-158.
- [39] J. Ramírez-Prada, S. M. Robledo, I. D. Vélez, M. Crespo, P. del, J. Quiroga, R. Abonia, B. Insuasty, Synthesis of novel quinoline-based 4,5-dihydro-1 H -pyrazoles as potential anticancer, antifungal, antibacterial and antiprotozoal agents, *European J. Med. Chem*, 131 (2017) 237-254.
- [40] B. D. Vanjare, P. G. Mahajan, M. Hassan, H. Raza, S.-Y. Seo, S.-K. Hong, K. H. Lee, Design, Synthesis, Photophysical Properties, Biological Estimation and Molecular Docking Studies of Novel Schiff Base Derivatives as Potential Urease Inhibitors, *J. Fluorescence* 28 (2018) 1295-1304.

- [41] F. Jafari, H. Baghayi, P. Lavaee, F. Hadizadeh, F. Soltani, H. Moallemzadeh, S. Mirzaei, S. M. Aboutorabzadeh, R. Ghodsi . Design, synthesis and biological evaluation of novel benzo- and tetrahydrobenzo-[h]quinoline derivatives as potential DNA-intercalating antitumor agents. *Euro. J. Med. Chem*, 164 (2019) 292-303.
- [42] A. E. Sausins, V. K. Lusic, G. J. Dubur, J. Beilis, J. Khem. *Geterotsikl. soed.* (1978)1508.
- [43] J. J. Wade, E. H. Erickson, R. F. Hegel, L. R. Lappi, T. K. Rice, Antiallergic activity of tetracyclic derivatives of quinoline-2-carboxylic acid. 2. Some benzothienoquinolinecarboxylic acids, *J. Med. Chem* 21 (1978) 941-948.
- [44] N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. Jong, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C.A. Stevens, *Chimie Organique*, Edscience/Mc Graw- Hill, (1975) 774.
- [45] J. J. Wade, E. H. Erickson, R. F. Hegel, T. K. Rice, Antiallergic activity of tetracyclic derivatives of quinoline-2-carboxylic acid. 2. Some benzothienoquinolinecarboxylic acids, *J. Med. Chem*, 21 (1978) 941-948.
- [46] R. T. Ulahannan, C. Y. Panicker, , H. T. Varghese, R. Musiol, J. Jampilek, , C. V. Alsenoy, A. A. Al-Saadi, Vibrational spectroscopic and molecular docking study of (2 E)- N -(4-chloro-2-oxo-1,2-dihydroquinolin-3-yl)-3-phenylprop-2-enamide, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 151(2015) 335-349.
- [47] R. T. Ulahannan, C. Y. Panicker, , H. T. Varghese, R. Musiol, J. Jampilek, , C. V. Alsenoy, J.A. War, T.K. Manojkumar. Vibrational spectroscopic studies and molecular docking study of 2-[(E)-2-phenylethenyl] quinoline-5-carboxylic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 150 (2015) 190-199.
- [48] Y. Yue, N. Salim, Y. Wu, X. Yang, A. Islam, W. Chen, J. Liu, E. Bi, F. Xie, M. Cai, L. Han, Enhanced Stability of Perovskite Solar Cells through Corrosion-Free Pyridine Derivatives in Hole-Transporting Materials, *Advanced Materials*, 28 (2016) 10738-10743.
- [49] H. W. Lin, C. W. Lu, L.Y. Lin, Y.H.Chen, W.C. Lin, K.T. Wong, F. Lin, Pyridine-based electron transporting materials for highly efficient organic solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 1770-1777.
- [50] S.E. Denmark, S. Venkatraman, On the Mechanism of the Skraup–Doebner–Von Miller Quinoline Synthesis, *J. Org. Chem*, 71 (2006) 1668-1676.

[51] L. Gaina, C. Cristea, C. Moldovan, D. Porumb, E. Surducan, C. Deleanu, A. Mahamoud, J. Barbe, I.A. Silberg, Microwave-Assisted Synthesis of Phenothiazine and Quinoline Derivatives, *Int. J. Mol. Sci.*, 8 (2007) 70-80.

[52] J. M. Yuan, J. Li, H. Zhou, J. Xu, F. Zhu, Q. Liang, J. Huang, Synthesis of 3-sulfonylquinolines by visible-light promoted metal-free cascade cycloaddition involving N-propargylanilines and sodium sulfinates, *New J. Chem* 44 (2020) 3189-3193.

[53] L.S. Povarov, V.I. Grigos, B.M. Mikhailov, Reaction of benzylideneaniline with some unsaturated compounds, *Acad. Sci. USSR*, 12 (1963) 1878-1880.

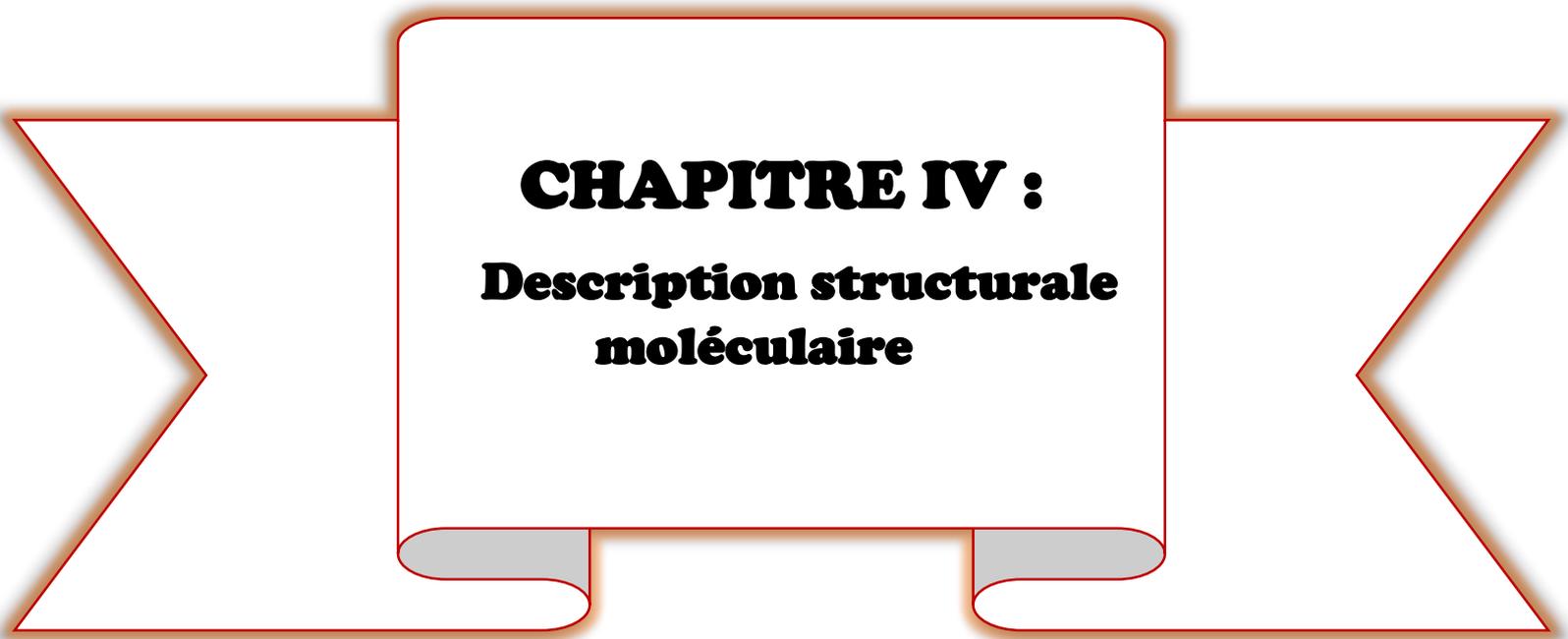
[54] A. Combes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 49 (1888) 89.

[55] GM. Sheldrick A short history of SHELX. *Acta Cryst.*, 64 (2008) 112-122.

[56] L J. Farrugia WinGX and ORTEP for Windows: an update. *J. Appl. Cryst.*, 45 (2012) 849-854.

[57] A. J. C. Wilson, Prince E. International tables of crystallography, vol. III, second edition, Kluwer Academic Publishers, (1999).

[58] G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with *SHELXL*, *ActaCryst.*, 71 (2015) 3-8.



CHAPITRE IV :
Description structurale
moléculaire

IV. DESCRIPTION STRUCTURALE MOLECULAIRE

Le travail que nous avons réalisé dans cette partie concerne l'étude théorique des propriétés structurales et spectroscopiques d'un composé organique de la famille des quinoléines.

Les calculs sont basés sur la méthode ab initio de type Möller-Plesset (MP2) [1-2] et la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les deux fonctionnelles BPV86 (Burke and Perdew's 1986 functional with correlation replaced by Vosko et al.) [3-4] et GGA-PBE (the 1996 exchange functional of Perdew, Burke, and Ernzerhof) [5]. Ces calculs ont été effectués en simulant une solvation de la molécule avec le tétrachlorure de carbone (CCL4). La base de calcul employée est 6-311G avec des orbitales de polarisation d et p. Des calculs de fréquences ont été réalisés après chaque optimisation pour s'assurer que les structures optimales obtenues sont des minimums dans les surfaces de potentiel.

Tous les calculs ont été effectués à l'aide du software Gaussian 09, [6] et les géométries optimisées ont été visualisées à l'aide du logiciel GaussView version 5.0.8. [7]

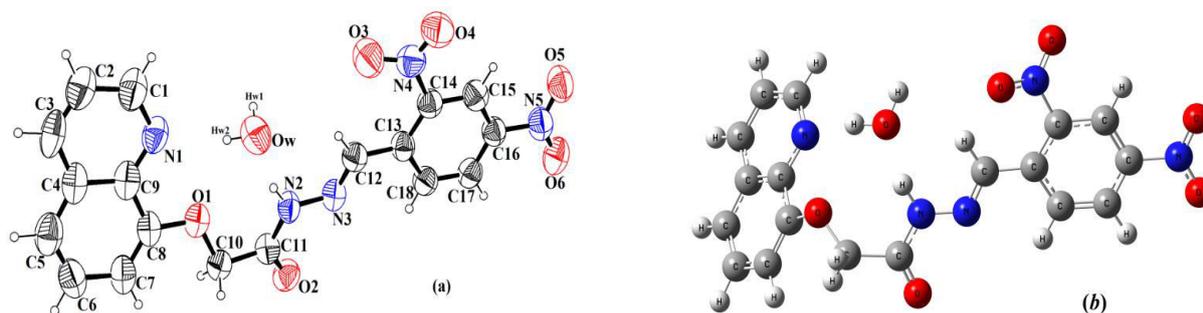


Figure. IV.1. Structure cristalline de DBQA obtenue : (a) par DRX et (b) par modélisation moléculaire (BPV86 / 6-311G (d,p))

Les valeurs des paramètres géométriques expérimentales du DBQA, disponibles dans la littérature, ainsi que ceux obtenus par optimisation à l'aide des calculs ab-initio MP2/6-311G** et DFT sont reportées dans les tableaux ci-dessous.

Tableau. IV.1. Distances (en Angström) théoriques (MP2, DFT/ B3LYP, BPV86, GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule DBQA

Longueurs de liaison (Å)	6-311G (d,p)				Exp
	B3LYP	BPV86	PBE	MP2	
N1-C1	1.32	1.33	1.33	1.33	1.332 (3)
N1-C9	1.36	1.37	1.37	1.36	1.352 (17)
O1-C8	1.36	1.37	1.36	1.36	1.381 (9)
N3-N2	1.35	1.35	1.35	1.36	1.352 (7)
N3-C12	1.29	1.30	1.30	1.30	1.282 (9)
N4-O3	1.22	1.24	1.24	1.23	1.20 (9)
N4-O4	1.22	1.24	1.23	1.23	1.22 (8)
N2-C11	1.37	1.38	1.38	1.37	1.356 (9)
C3-C2	1.37	1.38	1.38	1.38	1.329 (15)
C9-C8	1.43	1.44	1.44	1.43	1.444 (12)
C9-C4	1.43	1.44	1.44	1.43	1.429 (11)
N4-C14	1.48	1.48	1.48	1.47	1.498 (10)
C5-C6	1.37	1.38	1.38	1.38	1.348 (14)
O1-C10	1.42	1.43	1.43	1.42	1.431 (8)
O2-C11	1.22	1.23	1.22	1.22	1.234 (8)
C10-C11	1.52	1.53	1.53	1.52	1.495 (19)
C12-C13	1.47	1.46	1.46	1.47	1.460 (10)
C13-C14	1.41	1.42	1.42	1.41	1.409 (10)
C14-C15	1.39	1.40	1.39	1.39	1.387 (8)
C15-C16	1.38	1.38	1.39	1.39	1.377 (8)

Tableau. IV.2. Angles de liaison (en degrés) théoriques (MP2, DFT/ BPV86 et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule DBQA

Angles de valence (°)	6-311G (d,p)				Exp
	B3LYP	BPV86	PBE	MP2	
C8 – O1 – C10	117.89	117.52	117.52	115.86	114.70(6)
C9 – N1 – C1	118.95	118.79	118.81	118.32	119.46(9)
N3 – N2 – C11	118.54	118.04	118.12	118.33	119.37(6)
N2 – N3 – C12	117.25	116.76	116.81	115.44	118.43(6)
O5 – N5 – O6	124.52	124.66	124.75	125.28	124.86(9)
O1 – C8 – C9	115.92	115.59	115.58	115.51	112.49(8)
C5 – C4 – C9	120.14	120.09	120.11	120.05	118.56 (6)
C8 – C7 – C6	120.70	120.59	120.59	120.33	120.58 (6)
O2 – C11 – C10	118.44	118.61	118.69	118.85	118.06(8)
O1 – C8 – C7	124.43	124.70	124.72	124.82	126.09(8)
N1 – C1 – C2	123.56	123.53	123.53	123.69	123.09 (9)
N1 – C9 – C4	121.75	121.91	121.92	122.26	124.26 (9)
O3 – N4 – C14	118.16	118.10	118.09	117.29	117.00(8)
O4 – N4 – C14	117.40	117.38	117.32	117.12	119.42(9)
O2 – C11 – N2	124.99	124.98	124.95	125.67	124.05(7)
N2 – C11 – C10	116.57	116.41	116.36	115.47	118.10(8)
C13 – C14 – N4	122.32	122.45	122.51	120.60	121.91(8)
N3 – C12 – C13	118.08	117.87	117.85	117.59	119.21(7)
N1 – C1 – C2	123.56	123.53	123.53	123.69	123.09(11)
N4 – C14 – C15	115.14	115.12	115.11	115.99	114.22(8)
C15 – C16 – C17	121.53	121.49	121.46	122.44	123.50(8)

Tableau. IV.3. Angles dièdres (en degrés) théoriques (MP2, DFT/ BPV86 et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule DBQA

Angles de torsion (°)	6-311G (d,p)				Exp
	B3LYP	BPV86	PBE	MP2	
C10 -O1 -C8 -C7	-2.53	-2.00	-2.13	-2.62	-1.0
N3 - N2 -C11 -O2	-0.85	-1.00	-1.17	-1.32	- 4.1
N2 - N3 -C12 -C13	-178.33	-178.10	-178.28	-178.05	177.1
C1-N1 -C9 -C4	0.58	0.55	0.49	-0.24	0.7
O1 -C8 -C9 - N1	1.11	1.05	1.03	0.84	-2.9
O1 -C8 -C9 - C4	-178.88	-178.94	-178.96	-177.67	177.2
C11 -N2 -N3 - C12	-178.98	-178.74	-178.85	-178.63	179.8
C9 -C8 -C7 -C6	-0.52	-0.51	-0.51	-2.01	-1.1
N1-C9 -C4 -C5	179.34	179.38	179.41	179.03	-176.9
N1 -C9 -C4 -C3	-0.66	-0.63	-0.59	0.35	-0.5
C8 -C9 -C4 -C3	179.32	179.36	179.40	178.81	179.4
O4 -N4 -C14 -C13	-150.03	-151.88	-152.02	-138.17	167.1
O4 -N4 -C14 -C15	30.75	28.85	28.63	42.68	-13.4
O1 - C10 -C11 -O2	174.94	175.22	175.18	171.16	-160.9
O1 - C10 -C11 -N2	-4.87	-4.50	-4.54	-9.12	21.7
C12 -C13 -C14 -N4	4.74	4.77	4.54	3.87	12.7
C12 -C13 -C14 - C15	-176.09	-176.02	-176.16	-177.04	-174.1
C18 -C13 -C12 -N3	5.97	4.97	4.51	17.03	19.5
C12 -C13 -C18 -C17	177.66	177.70	177.83	178.62	173.4
C18 -C13 -C14 -N4	-178.17	-178.18	-178.32	-178.88	-172.5

✓ **Interprétation des résultats**

Une étude comparative entre la géométrie obtenue à partir des données expérimentales et celle optimisée prédite à partir des méthodes de calcul théorique MP2 et DFT a été menée. Il en ressort que les paramètres géométriques (longueurs et angles de liaison) calculés au niveau DFT sont surestimés en moyenne de 0,005 Å et 0,004 Å pour GGA-PBE /6-311G (d,p) et BPV86/6-311G (d,p) respectivement. Par ailleurs, les calculs effectués au niveau BPV86/6-311G (d,p) sont particulièrement encourageants en raison de leur très faible coût computationnel. (Tableau IV.4).

Tableau. IV.4. Energie de formation de DBQA et nombre de processeurs et temps de calcul des différentes approches

	GAP=HOMO-LUMO (ev)	Energie de stabilisation (a.u)	N ^{bre} de processeurs /% mémoire	Temps de calcul
MP2	8.38 eV	-1486.7252434	16/25GB	23 jours 12 heures 2 minutes 36.4 secondes.
B3LYP	3,17 eV	-1495.4696651	16/20GB	9 heures 4 minutes 18.9 seconds
PBE	1.86 eV	-1493.8149891	16/25GB	8 heures 55 minutes 36.2 secondes
BPV86	1.82 eV	-1495.6150281	16/25GB	8 heures 55 minutes 30.3 secondes

L'examen du tableau IV.4 montre que :

- ✚ La géométrie la plus stable pour la molécule DBQA, correspond à une énergie minimale -1495.6150281 u .a obtenue à partir des calculs de la méthode BPV86 /6-311G (d,p) alors que celle calculée par la méthode MP2 est de -1486.7252434 u .a.
- ✚ La différence de niveaux d'énergie entre les deux orbitales HOMO et LUMO (GAP=HOMO-LUMO) peut servir de mesure d'excitabilité de la molécule : plus la différence d'énergie est petite, plus la molécule peut être facilement excitée. Les résultats théoriques montrent que notre molécule présente un gap obtenu par la méthode DFT (...valeur de B3LYP 3,17 eV) plus faible que les valeurs obtenues par la méthode de calcul MP2.
- ✚ Les calculs DFT sont moins coûteux que ceux des méthodes ab-initio. Le coût de calcul et l'espace disque de la fonctionnelle BPV86 sont néanmoins réduits par deux ordres de grandeur par rapport à la méthode MP2. Ce qui nous conduit à recommander l'utilisation des méthodes BPV86 pour le calcul des propriétés électroniques des molécules.

IV.1. Etude comparative

L'étude structurale de ces composés permet d'adopter quelques éléments de discussion.

Le DBQA est une molécule appartenant aux dérivées de la quinoléine. Le DBQA est formé par la quinoléine (N₁/ C₁– C₉) et deux groupements nitrobenzène qui sont reliés par un pont d'hydrazide, tandis que le DBQA présente la même structure avec deux groupements nitrobenzène au lieu d'un seul groupement nitrobenzène. Le DBQA cristallise dans le groupe d'espace P-1 à une température de 295 K.

D'autre part, le fragment d'hydrazide adopte une conformation étendue caractérisée par une liaison covalente azote-azote. L'angle dièdre entre le plan contenant le fragment quinoléine et le plan formé soit par le cycle dinitrophényle est de 5°. Ce qui confirme que la structure de DBQA est plane.

L'analyse des résultats expérimentaux montre que:

➤ *Liaison N-O*

Les longueurs de liaison N₄– O₃ et N₄– O₄ sont de l'ordre de 1.20, 1.22 Å, respectivement. Les valeurs de ces liaisons ne correspondent ni à la liaison simple N– O qui est de l'ordre de

1,36 Å, ni à la liaison double N=O qui vaut 1,14 Å [15]. Signalons que ces deux distances correspondent parfaitement à une liaison Nitrogène-Oxygène d'un groupement nitro attaché à un cycle aromatique qui est de l'ordre de 1.227 ± 0.0015 Å [16].

➤ *Liaison C-N*

Pour le cycle quinoléine, les deux liaisons C-N ont un caractère simple. En effet, la longueur de liaison N₁-C₁ est de l'ordre de 1.332 Å, respectivement. Elle est plus courte que la liaison N₁-C₉ (1.352 Å). Concernant le groupement hydrazide, la distance carbone-azote C₁₂-N₃ prend la valeur de 1.282 Å. Alors que la valeur de 1.356 Å est attribuée aux distances C₁₁-N₂. Elle est alors intermédiaire entre les liaisons C-N simples typiques (1.47 Å) et doubles typiques (1.27 Å).

Quant au groupement nitro, les longueurs de liaison C-N sont dans la plage normale et correspondent bien aux valeurs rapportées dans la littérature [17].

➤ *Liaison C-O*

La distance O₁-C₁₀ se comporte comme des vraies liaisons simples puisque sa valeur est de l'ordre de 1.431 Å. Alors que la distance O₁-C₈ a une valeur un peu plus courte (1.333 Å). Ceci peut être due à la conjugaison entre les orbitales π occupées par les doublets libres des atomes d'oxygène de groupement carbonyle et les orbitales π du cycle quinoléine adjacent.

En ce qui concerne la liaison C=O, du groupement carbonyle C₁₁-O₂, elle est égale à 1.234 Å. Cette liaison a un caractère double C=O et sa valeur est en bon accord avec celles des composés similaires [18-19].

➤ *Liaison C-C*

Les longueurs de liaisons Carbone-Carbone des trois cycles aromatiques sont observées dans l'intervalle 1,329 – 1,444 Å. Ces valeurs sont consistantes avec des études antérieures effectuées sur des composés contenant un groupe quinoléine [20-21]. En outre les valeurs des distances C-C du fragment hydrazide dévoilent la présence d'un caractère simple avec les valeurs C₁₀-C₁₁ qui vaut 1.495 Å et C₁₂-C₁₃ égale à 1.460 Å.

➤ *Liaison N-N*

Pour la longueur de liaison N-N du fragment hydrazide, on note que la liaison N₂-N₃ vaut 1.352 Å est plus petite que la liaison normale N^{sp²}-N^{sp²} (1,45 Å) ce qui suggère l'existence des doubles liaisons délocalisées [22].

Les résultats des longueurs de liaison C-N, C-O, C-C et N-N obtenus pour les molécules étudiées sont en excellent accord avec la littérature et ils montrent qu'il y a une délocalisation parfaite le long de la molécule ce qui favorise le transfert de charge au sein de la molécule.

Pour les angles de valence, les valeurs de $C_5-C_4-C_9$ et $C_6-C_7-C_8$ sont 118.56° et 120.58° , respectivement. On constate que les angles de liaisons sont caractérisés par une valeur moyenne $\langle C-C-C \rangle = 119,76^\circ$. On peut encore remarquer que parmi les angles du cycle benzénique, seulement l'angle de liaison $C_{15}-C_{16}-C_{17}$ possède une valeur supérieure à 120° (123.50°). Cette observation pourrait refléter la tendance des électrons π du cycle à se déplacer vers l'atome d'azote du groupement nitro.

Ensuite, les grandes valeurs des angles de liaison de $N_1-C_1-C_2 = 123.09^\circ$ et $N_1-C_9-C_4 = 124.26^\circ$ sont dus à la présence de l'électron d'une seule paire d'azote.

La valeur moyenne des angles de valence suivantes, $C_8-O_1-C_{10}$, $O_2-C_{11}-C_{10}$, $N_3-N_2-C_{11}$, $N_2-N_3-C_{12}$, $N_3-C_{12}-C_{13}$ et $N_2-C_{11}-C_{10}$ est aux alentours de 117.49° .

La molécule d'eau participe à l'organisation structurale en couplant les couches organiques par des liaisons hydrogène. Ces liaisons sont de caractère fort ou faible selon le type d'interaction. Dans ce contexte, il est intéressant de noter que dans notre composés les molécules d'eau sont liées par le biais d'une liaison hydrogène forte aux groupements amide (N_2) de la partie acétohydrazide.

IV.2. Caractéristiques supramoléculaires

Un cas particulier de liaison non covalente, la liaison hydrogène, est d'une grande importance en chimie par une interaction notée $D-H \cdots A$ qui peut se former d'une façon générale entre un atome d'hydrogène H à un atome électronégatif A porteur d'un doublet d'électrons libres ou bien des électrons π polarisables (appelé accepteur).

On peut définir la liaison hydrogène par les trois variables suivantes :

- la distance donneur-hydrogène: D-H.
- la distance hydrogène-accepteur: H...A.
- l'angle donneur-hydrogène-accepteur: D-H...A.

Les caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène du composé DBQA sont rapportées dans le tableau IV.5. Ces liaisons assurent l'empilement moléculaire dans la maille, comme on peut les voir sur la figure IV.2.

D—H...A	D—H	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
O _w — H _{w2} ...N ₁ ⁽ⁱ⁾	0.977	1.929	2.754 (12)	162.32
O _w — H _{w1} ...N ₂ ⁽ⁱ⁾	0.977	2.220	2.894 (11)	136.02
C ₁₀ — H _{10A} ...O ₈ ⁽ⁱⁱ⁾	0.938	2.449	3.374 (9)	158.86
C ₇ — H ₇ ...O ₂ ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.938	2.448	3.309 (9)	153.97
C ₅ — H ₅ ...O ₅ ^(iv)	0.938	2.783	3.462 (12)	129.31
C ₁ — H ₁ ...O ₄ ^(v)	0.938	2.612	3.477 (12)	162.22

Tableau. IV.5. Liaisons hydrogènes dans la structure cristalline de DBQA

(i) x, y, z ; (ii) $-x+1, -y, -z+1$; (iii) $-x, -y-1, -z$; (iv) $x-1, +y-1, +z-1$; (v) $-x+1, -y, -z$

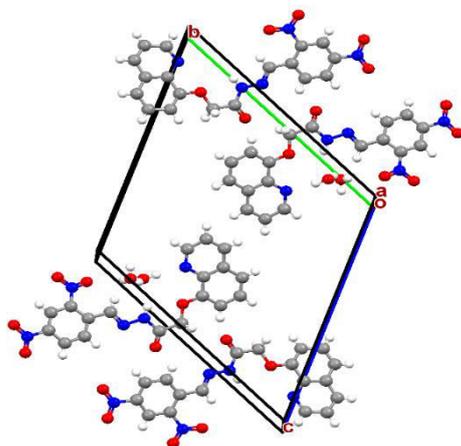


Figure IV.2. Empilement moléculaire dans la maille de DBQA

IV.3. Analyse de surface d'Hirshfeld

Pour comprendre les différents contacts et interactions dans la structure cristalline, il est nécessaire de représenter la surface d'Hirshfeld (SH). Il a été montré récemment que la surface d'Hirshfeld est une méthode très efficace pour caractériser les interactions intra- et intermoléculaires.

Une analyse de SH a été réalisée avec le logiciel Crystal Explorer 17.5 [23]. Une surface Hirshfeld est définie comme le rapport entre la densité électronique promoléculaire et la densité électronique du procrystal.

Propriétés des surfaces d_i et d_{norm}

Certaines propriétés peuvent être représentées sur une surface Hirshfeld telles que:

- ✓ le terme d_i correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'*intérieur* de la surface.
- ✓ le terme d_e correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'*extérieur* de la surface.
- ✓ le terme d_{norm} [24] correspond à la distance normalisée par rapport aux rayons de Van Der Waals des atomes.

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{VDW}}{r_i^{VDW}} + \frac{d_e - r_e^{VDW}}{r_e^{VDW}} \quad (IV.4)$$

Où r_i^{VDW} et r_e^{VDW} sont les rayons de Van der Waals des atomes.

La surface d'Hirshfeld du composé étudié est présentée sur la figure IV. 3. Cette figure montre la surface cartographiée (d_{norm}) dans l'intervalle de -0.187 à 1.649Å. Les grandes taches rouges foncées sur la SH indiquent les interactions de contact étroit, qui sont principalement responsables des contacts de liaison hydrogène significatifs.

L'empilement cristallin des composés étudiés est assuré par des liaisons faibles de type hydrogène qui forment l'architecture tridimensionnelle de cet empilement. Ces liaisons sont de type O-H...O, C-H...O et N-H...O.

La figure IV.4 illustre le graphique de l'empreinte 2D de tous les contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld de la molécule. Chaque point de la surface d'Hirshfeld est lié à une valeur de d_i et d_e . Comme le montre la figure IV.4, les contacts H...H sont les plus importants en surface avec une contribution de 26.1 % à la SH du DBQA.

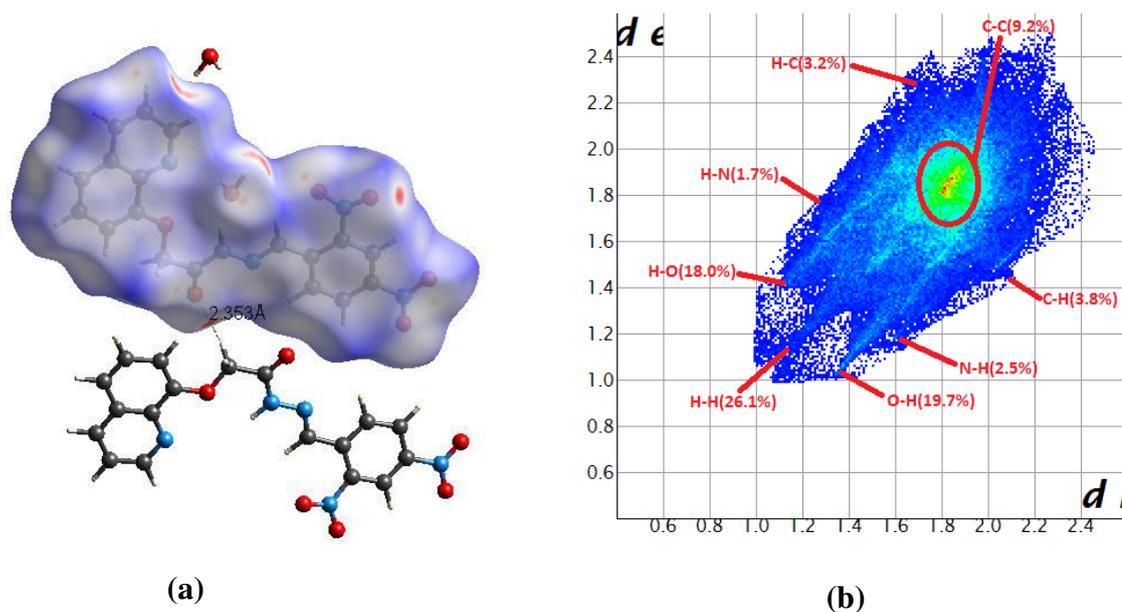


Figure IV.3. (a) Surface d'Hirshfeld de la molécule DBQA (b) Empreintes digitales 2D

IV.3.1. Analyse des interactions moléculaires par la surface d'Hirshfeld de la molécule étudiée

Afin d'examiner plus les contacts intermoléculaires, dans le composé DBQA, il existe pour une seule molécule plusieurs surfaces en fonction de la structure cristalline à laquelle elle fait partie. L'analyse de surface d'Hirshfeld est une méthode réalisée pour quantifier et étudier les interactions moléculaires dans l'environnement cristallin. Le mode de représentation d_{norm} de la SH établie autour du composé montre des différences tailles des taches rouges distribuées d'une façon hétérogène qui permet implique l'existence des contacts intermoléculaires, et indiquant des positions de donneurs et/ou d'accepteurs d'hydrogène. Les interactions sont de type H...H; C...H/H...C ; O...H/H...O ; N...H/H...N.

La couleur rouge présente la région où la distance intermoléculaire entre deux atomes est plus courte que la somme de leurs rayons de Van Der Waals, les régions bleues qui représentent des contacts plus longs et les régions blanches représentent la distance des contacts avec la valeur de d_{norm} égal zéro [18]. L'intensité de la couleur indique l'intensité des interactions. Il est évident qu'il y a un grand nombre d'interactions avec les molécules voisines.

Les surfaces Hirshfeld ainsi que les empreintes digitales caractéristiques au composé sont visualisés avec le programme Crystal Explorer. Afin d'analyser la proposition de diverses interactions, des figures de proportionnalité ($d_e = f(d_i)$) sont illustrés dans la figure IV.4

IV.5.1. Contact de type H...H

Ce type de contact est représenté avec un amas des point centré au niveau du digramme 2D contribue à la surface totale avec un pourcentage de 26.1% (figure IV.4) la majorité des interactions intermoléculaire sont de type H...H.

IV.5.2. Contacts de type C...H/H...C

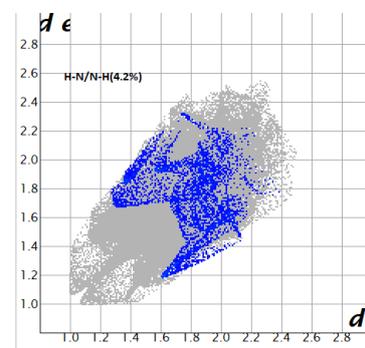
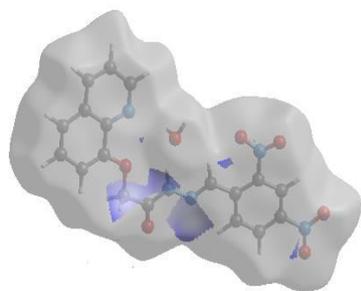
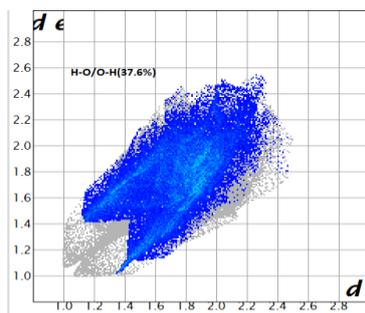
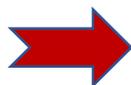
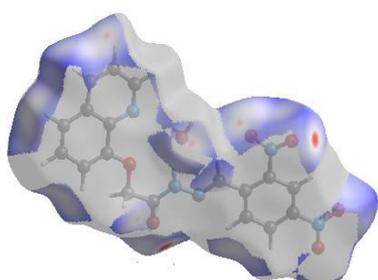
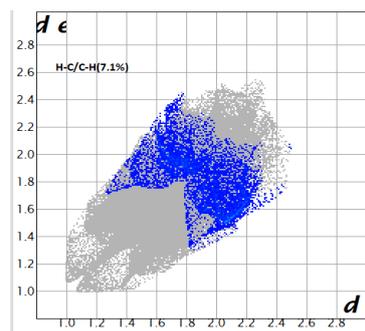
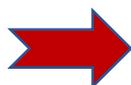
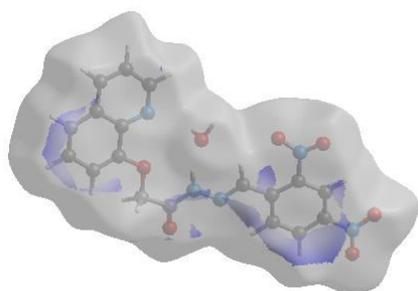
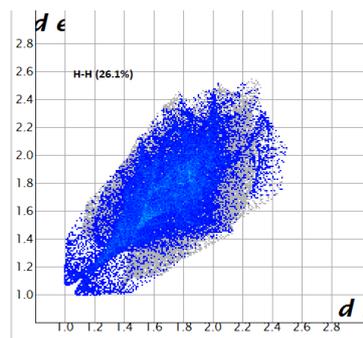
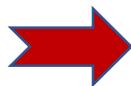
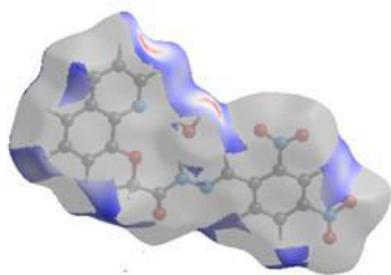
Au sein de la structure cristalline, ce type de contact se représentent par deux lames larges situées à l'extrémité de la SH. Après les contacts de H...H, ceux de type C...H/H...C viennent en deuxième position et participent avec 7.1% (figure IV.4) à la totalité de contribution de la SH.

IV.5.3. Contacts de type O...H/H...O

Les contacts H...O dépeintes par deux pics situés en bas et nuages des points en haut de la surface Hirshfeld. L'analyse des empreintes digitales exhibent une participation de ces contacts avec une teneur de pourcentage 37.6% (figure IV.4), au sein de la molécule, les atomes d'hydrogène jouent un rôle de donneurs et les atomes d'oxygène participent comme accepteurs.

IV.5.4. Contacts de type N...H/H...N

L'empreinte digitale illustrée sur la (figure IV.4), définit l'ensemble des contacts N...H/H...N représentés sous forme d'une lame située sur les côtés de la SH avec un pourcentage de 4.2 %.



Références du chapitre IV

- [1] GM. Sheldrick A short history of SHELX. *ActaCryst*, 64 (2008) 112-122.
- [2] L. J. Farrugia WinGX and ORTEP for Windows: an update. *J. Appl. Cryst*, 45 (2012) 849-854.
- [3] A. J. C. Wilson, Prince E. International tables of crystallography, vol. III, second edition, Kluwer Academic Publishers, (1999).
- [4] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. Van de Streek, Mercury: visualization and analysis of crystal structures, *J. Appl. Cryst*, 39 (2006) 453-457.
- [5] D. J. Watkin, C.K. Prout, L. J. Pearce, CAMERON. Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, England, (1996).
- [6] G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with *SHELXL*, *ActaCryst*, 71 (2015) 3-8.
- [7] G. M. J. Barca, S. C. McKenzie, N. J. Bloomfield, A. T. B. Gilbert, P. M. W. Gill, Q-MP2-OS: Møller-Plesset correlation energy by quadrature, *J. Chem. Theory. Comput*, 16 (2020) 1568-1577.
- [8] J. Řezáč, C. Greenwell, G. J. O. Beran, Accurate Noncovalent Interactions via Dispersion-Corrected Second-Order Møller–Plesset Perturbation Theory, *J. Chem. Theory. Comput*, 11 (2018) 1-33.
- [9] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys*, 58 (1980) 1200-1211.
- [10] J.P. Perdew II, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev*, 33 (1986) 8822-8822.
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett*, 78 (1997) 1396-1396.
- [12] 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, T. Keith, 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

[13] E. Frisch, H.P. Hratchian, R.D. Dennington II, T.A. Keith, John Millam, B. Nielsen, A.J. Holder, J. Hiscocks. Gaussian, Inc. GaussView Version 5.0.8, (2009).

[14] N. Boukabcha, A. Djafri, Y. Megrouss, O. Tamer, D. Avcı, M. Tuna, N. Dege, A. Chouaih, Y. Atalay, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of (Z)-N'-(2,4-dinitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide, J. Mol. Struct. 1194 (2019) 112-123.

[15] T. Lister, J. Renshaw, Understanding Chemistry for Advanced Level, Third Edition. Edt. Nelson Thornes, (2000).

[16] K. Toubal, N. Boukabcha, O. Tamer, N. Benhalima, S. Alturk, D. Avcı, A. Chouaih, Y. Atalay, A. Djafri, F. Hamzaoui, Spectroscopic (FT-IR, ¹H and ¹³C NMR) characterization and density functional theory calculations for (Z)-5-(4-nitrobenzyliden)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidin-4-one (ARNO). Journal of Molecular Structure, 1147 (2017) 569–581.

[17] N. Benhalima, K. Toubal, A. Chouaih, G. Chita, S. Maggi, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis and molecular structure investigation by DFT and X-ray diffraction of ARNO, J. Chem. Crystallogr. 41 (2011) 1729-1736.

[18] O. Tamer, D. Avcı, Y. Atalay, Calculations of electronic structure and nonlinear optical parameters of 4-methoxybenzaldehyde-n-methyl-4-stilbazolium tosylate, J. Appl. Spectrosc, 80 (2014) 971-982.

[19] R. Rahmani, N. Boukabcha, A. Chouaih, F. Hamzaoui, S. Goumri-Said, On the molecular structure, vibrational spectra, HOMO-LUMO, molecular electrostatic potential, UV–Vis, first

order hyperpolarizability, and thermodynamic investigations of 3-(4-chlorophenyl)-1-(1-ylidene-3-yl) prop-2-en-1-one by quantum chemistry calculations, *J. Mol. Struct.*, 1155 (2018) 484-495.

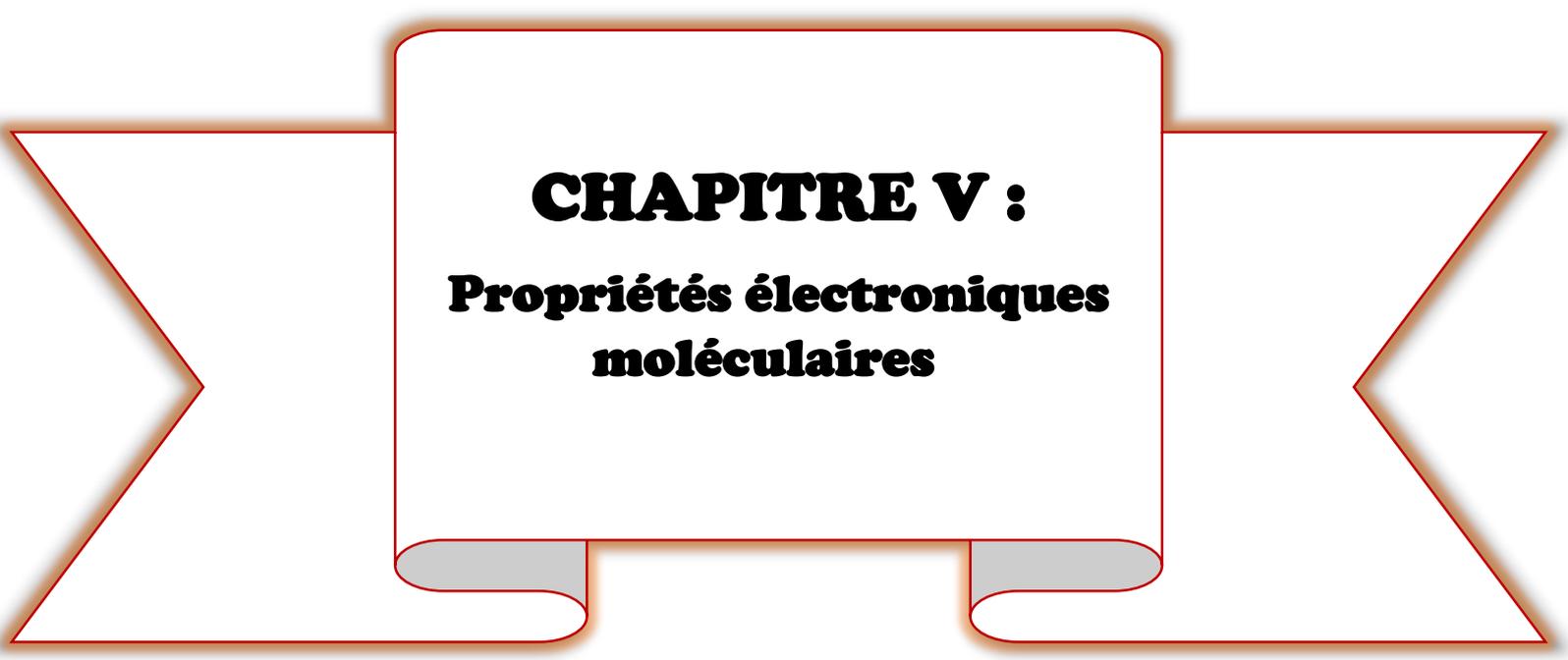
[20] R.I. Bahoussi, A. Djafri, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of ethyl 2-([4-ethyl-5-(quinolin-8-yl)oxymethyl]-4H-1,2,4-triazol-3-yl)sulfanyl}acetate, *Acta Crystallogr.*, 73 (2017) 173-176.

[21] S. Sarveswari, A. Srikanth, N. Arul Murugan, V. Vijayakumar, Jerry P. Jasinski, Hanna C. Beauchesne, Ethan E. Jarvis, Synthesis, characterization of (3E)-1-(6-chloro-2-methyl-4-phenyl quinolin-3-yl)-3-aryl prop-2-en-1-ones through IR, NMR, single crystal X-ray diffraction and insights into their electronic structure using DFT calculations, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.*, 136 (2015) 1010-1017.

[22] A. Esme, S. Günes, do_gdu Sa_gdinç, Molecular structures, spectroscopic (FTeIR, NMR, UV) studies, NBO analysis and NLO properties for tautomeric forms of 1,3-dimethyl-5-(phenylazo)-6-aminouracil by density functional method, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.*, 188 (2018) 443-455.

[23] M. J. Turner, J. J. MacKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Crystal Explorer 17.5*, Université de Western Australia, (2017).

[24] N. E. H. Belkafouf, F. Triki Baara, A. Altomare, R. Rizzi, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, PXRD structural determination, Hirshfeld surface analysis and DFT/TD-DFT investigation of 3N-ethyl-2N'-(2-ethylphenylimino) thiazolidin-4-one, *J. Mol. Struct.*, 1189 (2019) 8-20.



CHAPITRE V :
Propriétés électroniques
moléculaires

V. Propriétés électroniques moléculaires

Les propriétés intéressantes de cette molécule proviennent essentiellement de la présence des liaisons doubles conjuguées ainsi que de la délocalisation des électrons π le long de la chaîne.

Aussi, un effort considérable a été consacré à la compréhension des propriétés fondamentales de cette molécule. Théoriquement, il est difficile d'étudier les propriétés électroniques de ce système où le désordre structural joue un rôle majeur dans la détermination de leurs propriétés physiques.

V.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption UV-Visible est une technique importante dans la spécification des propriétés structurales électroniques et optoélectroniques des nouveaux matériaux fonctionnels [1-3]. Dans cette partie, on s'intéresse plus particulièrement à la description des spectres UV-Visible théorique ou expérimental.

La simulation des spectres UV-Vis par les méthodes de calcul chimique est particulièrement très utile, puisque les approches modernes peuvent fournir de bons résultats comparables à ceux obtenus par l'expérience. Dans ce sens, la méthode basée sur la théorie "Time-Dependent-Density Functional" (TD-DFT) [4-5], donne des résultats très précis.

Le spectre UV-Visible expérimental de la molécule étudié (DBQA) a été enregistré dans le deutérochloroforme à température ambiante. Le spectre théorique correspondant a été obtenu en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) avec le niveau de calcul BPV86/6-311G (d,p) et la géométrie optimisée comme décrits précédemment.

Les résultats obtenus tels que, les valeurs des longueurs d'onde (λ) en nm, les valeurs des forces de l'oscillateur (f), les énergies des transitions (E_{ex}) en eV ainsi que les contributions des orbitales moléculaires dans chaque transition sont regroupés dans le tableau V.1.

La superposition des spectres UV-Visible théorique et expérimental est illustrée dans la figure V.1.a.

Le tableau V.1 regroupe les transitions électroniques de l'état fondamental des molécules étudiées (S_0) aux états excités qui sont au nombre de 10 (S_1, S_2, \dots, S_{10}).

Tableau. V.1. Transitions la électroniques de la molécule étudiée obtenues par la méthode TD-DFT avec la fonctionnelle BPV86/ 6-311g (d,p)

Transitions électroniques	DBQA				
	λ_{exp} (nm)	λ_{theo} (nm)	(f)	E_{ex} (eV)	Contribution ($\geq 10\%$)
$S_0 \rightarrow S_1$	312	671.67	0.0095	1.8459	HOMO \rightarrow LUMO (99%)
$S_0 \rightarrow S_2$		582.63	0.0006	2.1280	HOMO \rightarrow LUMO+1 (100%)
$S_0 \rightarrow S_3$		504.12	0.0001	2.4594	HOMO-2 \rightarrow LUMO (100%)
$S_0 \rightarrow S_4$		493.73	0.0603	2.5112	HOMO-1 \rightarrow LUMO (21%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (76%)
$S_0 \rightarrow S_5$	237	467.97	0.4849	2.6494	HOMO-1 \rightarrow LUMO (73%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (22%)
$S_0 \rightarrow S_6$		454.34	0.0005	2.7289	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1(100%)
$4S_0 \rightarrow S_7$		448.03	0.0022	2.7673	HOMO-3 \rightarrow LUMO (97%)
$S_0 \rightarrow S_8$		424.97	0.0002	2.9175	HOMO-4 \rightarrow LUMO (95%)
$S_0 \rightarrow S_9$		421.82	0.0014	2.9393	HOMO-5 \rightarrow LUMO (92%)
$S_0 \rightarrow S_{10}$		409.70	0.0036	3.0262	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (93%)

Le spectre UV-Visible expérimental du composé DBQA comporte deux maxima d'absorption, l'un est situé à 237 nm et l'autre à 312 nm. Ces derniers résultent des deux transitions électroniques de type $\pi \rightarrow \pi^*$ et de type $n \rightarrow \pi^*$ respectivement.

Le spectre UV-Visible théorique donne des valeurs de 467.97 et 671.67 nm pour ces deux transitions.

La bande d'absorption la plus intense centrée à $\lambda = 467.97$ nm a été produite par une seule transition électronique $S_0 \rightarrow S_5$ de force d'oscillateur de 0.4849 et d'énergie d'excitation de 2.6494 eV. Cette transition électronique provient essentiellement du passage électronique entre les orbitales moléculaires HOMO-1 \rightarrow LUMO et HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 avec des contributions de 73 %, 22% respectivement. En outre, la transition qui se passe de l'état fondamental au premier état excité ($S_0 \rightarrow S_1$) à 671.67 nm correspond à la transition de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée vers l'orbitale moléculaire la plus basse vacante

HOMO→LUMO avec un taux de participation de 99 %. Cette transition élucide le transfert de charge intramoléculaire (ICT) au sein de la molécule DBQA.

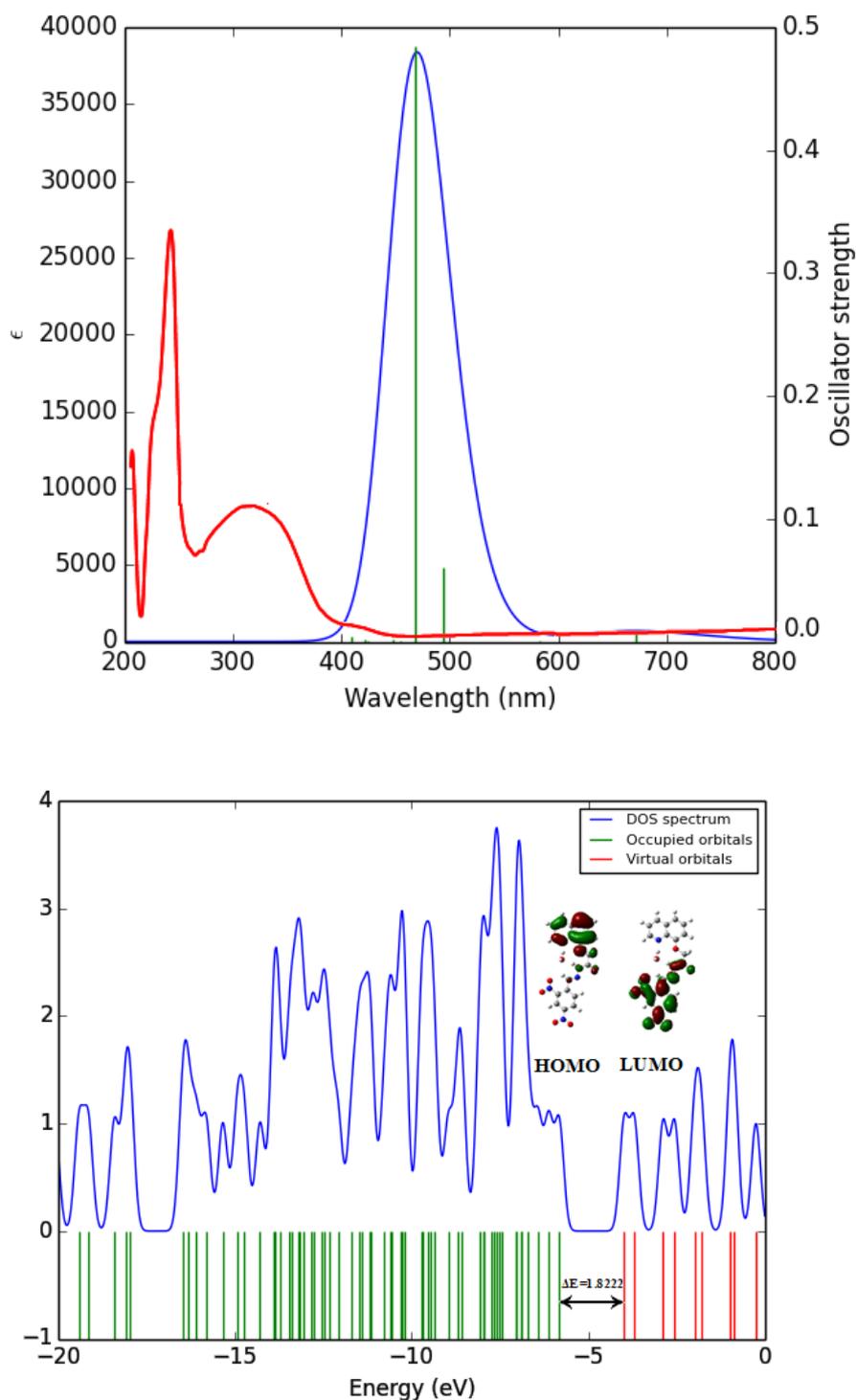


Figure. V. 1.a) Spectre UV-Visible et b) Diagramme de densité d'états totale (TDOS)

Le spectre de la densité d'états totale (TDOS) de la structure moléculaire étudiée obtenu avec la méthode BPV86/6–311G (d,p) est représenté dans la figure V.1.b. Les lignes rouges désignent les orbitales virtuelles (LUMO) alors que les lignes vertes représentent les orbitales occupées (HOMO). Généralement, le diagramme DOS résulte de l'effet simultané des groupes donneurs et accepteurs sur la délocalisation des électrons.

V.2. Spectroscopie par la résonance magnétique nucléaire

Les déplacements chimiques théoriques de la RMN ^1H et ^{13}C de ce composé ont été déduits à partir des calculs réalisés par théorie DFT/BPV86/6-311G (d,p), en utilisant la méthode des Orbitales Atomiques Invariantes de Gauge (GIAO: Gauge-Independent Atomic Orbital) [6]. Le chloroforme a été introduit comme solvant à l'aide du modèle de solvation CPCM. Le but de cette étude est de reproduire les résultats des spectres RMN expérimentaux.

Afin d'obtenir le déplacement chimique en (ppm) de la molécule étudiée, il est nécessaire de calculer ses tenseurs d'écran électroniques isotropes et ceux de la molécule référence. Dans notre cas, nous avons utilisé la molécule tétra-méthyle silane comme modèle de référence.

La géométrie de la molécule de référence (TMS) a été d'abord optimisée avec le même niveau de calcul et en utilisant le même modèle de solvation. Un calcul de fréquence a été réalisé afin de s'assurer qu'il n'y a pas de fréquence imaginaire. Les valeurs des déplacements chimiques ont été déterminées par rapport à celles correspondant à la structure moléculaire optimisée du composé TMS calculées avec la base 6-311G (d,p). Cette géométrie moléculaire a généré deux signaux de résonance magnétique : l'un a été attribué à 31.59 ppm par la RMN ^1H et l'autre à 183.76 ppm par la RMN ^{13}C .

Par la suite, nous nous sommes servis de la géométrie optimale de la molécule DBQA pour effectuer le calcul des tenseurs d'écran électronique isotrope.

Le calcul des déplacements chimiques de la DBQA (δ_{DBQA}), est donné par la relation :

$$\delta_{\text{(DBQA)}} = \sigma_{\text{(TMS)}} - \sigma_{\text{(DBQA)}}$$

Où $\sigma_{\text{(TMS)}}$ et $\sigma_{\text{(DBQA)}}$ sont les tenseurs d'écran correspondants à la substance de référence (TMS) et à la molécule DBQA, respectivement [7].

Les valeurs de déplacement chimique RMN ^1H et ^{13}C théoriques et expérimentales sont listées dans le tableau V.2. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V.2 pour la RMN ^1H et RMN ^{13}C .

Tableau. V.2. Comparaison des valeurs BPV86 / 6-311G (d,p) calculées et expérimentales des déplacements chimiques RMN ^1H et ^{13}C (ppm) par rapport au TMS.

Atomes	Déplacements chimiques (RMN ^{13}C)		Atomes	Déplacements chimiques (RMN ^1H)	
	Exp	Calculés		Exp	Calculés
C1	148.13	150.33	H	13.42	15.396
C2	122.68	125.94	H1	8.92	9.076
C3	137.54	141.56	H2	7.58	7.785
C4	130.85	133.06	H3	8.30	8.463
C5	120.92	124.02	H5	7.58	7.728
C6	130.05	132.01	H6	7.62	7.841
C7	112.18	112.63	H7	7.33	7.266
C8	155.33	158.62	H10a	5.02	4.900
C9	147.88	140.49	H10b	4.21	4.865
C10	87.58	72.86	H12	8.92	9.58
C11	166.72	165.84	H15	9.02	8.798
C12	134.74	142.90	H17	9.01	8.351
C13	141.71	141.15	H18	9.11	8.878
C14	127.74	153.58	Hw2	2.48	1.159
C15	127.57	125.35	Hw1	7.35	10.327
C16	149.61	152.05			
C17	123.25	130.04			
C18	154.58	132.05			

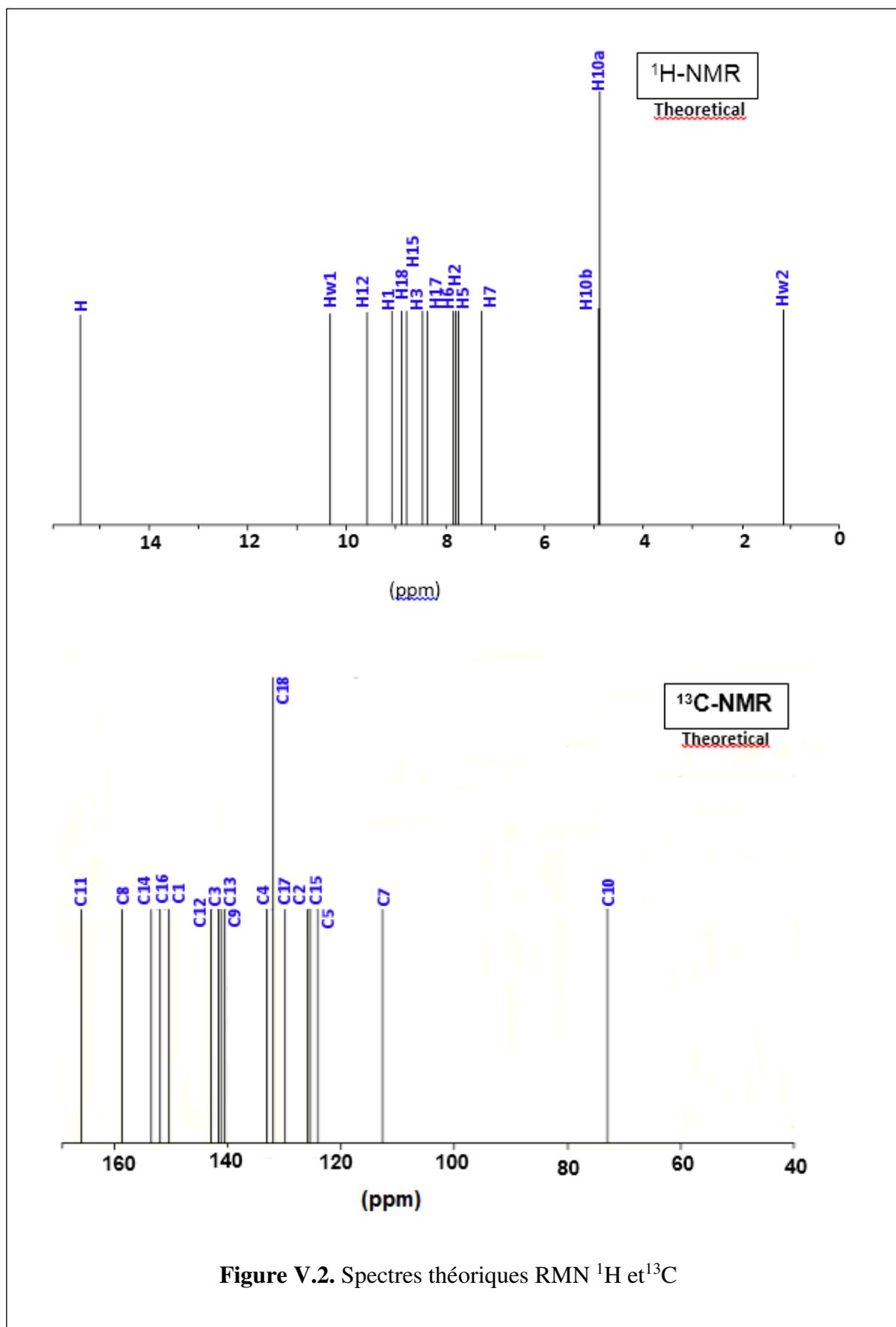


Figure V.2. Spectres théoriques RMN ^1H et ^{13}C

Du fait de la diversité de l'environnement chimique qui entoure les protons du composé étudié, le spectre RMN ^1H montre des signaux résonnant de manière différente. La détermination des déplacements chimiques des noyaux d'hydrogène associés à la structure moléculaire de DBQA par la spectroscopie RMN ^1H montre que cette structure inclut 15 protons.

Dans la structure moléculaire de DBQA, les signaux des protons de pont méthylène ont été observés expérimentalement dans la région 5.02-4.21 ppm et théoriquement dans la région 4.9-4.87 ppm. Le signal du proton du groupe NH a été observé à 13,42 ppm et calculé à 15.40 ppm.

Et ce qui concerne les cycles aromatiques, les noyaux de proton résonnent dans la région de 7.33 à 9.11 ppm dans le spectre expérimental et de 7.27 à 8.88 ppm dans le spectre théorique.

Les déplacements chimiques obtenus par la spectroscopie RMN ^{13}C montrent que la structure moléculaire du composé DBQA contient 18 atomes de carbone. De plus, dans cette structure moléculaire, les noyaux de carbone des cycles aromatiques ont été identifiés expérimentalement dans la région 112.18-155.33 ppm et théoriquement dans la région 112.63-158.62 ppm.

Les plus grandes valeurs de résonance magnétique sont associées aux noyaux du carbone C_1 , C_8 et C_{16} , car ils sont directement liés à des atomes d'oxygène et de l'azote connus pour leurs grandes électronégativités. Les signaux de résonance correspondants à ces trois noyaux carboniques ont été assignés à 148.13 ppm, 155.33 et à 149.61 ppm dans le spectre RMN ^{13}C expérimental tandis qu'ils apparaissent à 150.33 ppm, 158.62 et à 152.05 ppm dans le spectre RMN ^{13}C théorique.

Expérimentalement, le noyau du carbone C_{11} de groupement carbonyle résonne magnétiquement à 166.72 ppm alors que son déplacement chimique est enregistré théoriquement à 165.84 ppm.

V.3. Orbitales moléculaires frontières (FMO)

Les orbitales moléculaires frontières jouent un rôle crucial dans la détermination de la réactivité chimique, la stabilité moléculaire, ainsi que les propriétés électriques et optiques [12]. Les orbitales moléculaires les plus importantes sont l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) qui peut intervenir dans une réaction en tant que donneur d'électrons, et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital), qui, puisqu'elle est vide, peut recevoir des électrons. L'écart entre ces deux orbitales donne le gap énergétique.

A partir de la structure optimisée des molécules en question, nous avons effectué une analyse des orbitales moléculaires. Les calculs indiquent que la molécule DBQA contient 630 orbitales moléculaires, dont 107 orbitales sont occupées. L'énergie du niveau HOMO est de -5,7729 eV et l'énergie du niveau LUMO est de -3,9506 eV (Tableau. V.3.). L'écart énergétique entre ces deux orbitales moléculaires est de 1,8222 eV. L'orbitale HOMO est localisée sur le cycle quinoléine, tandis que l'orbitale LUMO est localisée majoritairement sur le groupement nitro-phenyle, l'hydrazide et le fragment carbonyle.

La faible valeur du gap énergétique obtenue permettra un écoulement facile des électrons. Par conséquent, ce gap facilite ainsi le transfert de charge intramoléculaire qui se produit dans la molécule à travers le trajet π -conjugué.

Tableau. V.3. Energies des HOMO-LUMO de la molécule en (eV)

		E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
DBQA	BPV86	-5,7729	-3,9506	1,8222
	PBE	-5.6516	-3.7503	1,8557

La phase positive est représentée en rouge tandis que la phase négative est représentée en verte. Ces orbitales moléculaires du composé DBQA sont illustrées dans la figure V.3.

Comme le montre la figure V.3, les deux orbitales sont sensiblement réparties sur le plan de la conjugaison. On remarque aussi que l'orbitale HOMO est fortement localisée sur toute la molécule sauf le groupe nitro tandis que l'orbitale LUMO est principalement délocalisée sur le groupement nitro-phényle, l'hydrazide et le fragment carbonyle, ce qui semble confirmé que le transfert de la densité électronique lors de l'excitation s'effectue du cycle quinoléine donneur vers le groupement nitro-phényle accepteur.

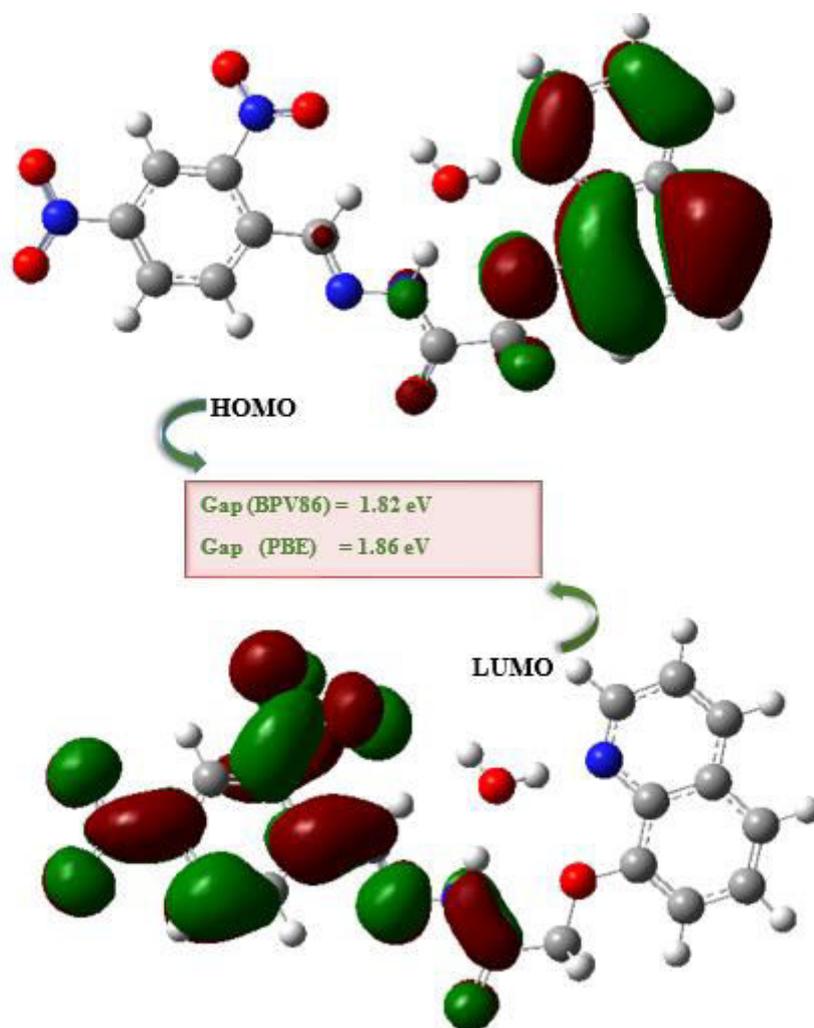


Figure. V.3. Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule DBQA

V.4. Indices de réactivité globaux

Les énergies HOMO et LUMO sont utilisées pour déterminer descripteurs globaux de réactivité chimique (GCRD), tels que le potentiel d'ionisation (IP : L'énergie d'ionisation d'un atome ou d'un ion est l'énergie minimale à fournir pour 'soustraire' complètement un électron à cet atome (ou ion). C'est à dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre à un cation, pris à l'état gazeux.), l'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), l'indice d'électrophile (ω), le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ) et la dureté (η). Dans les approches de la théorie de l'orbitale moléculaire simple, l'énergie de HOMO (E_{HOMO}) est lié à (IP) et l'énergie de LUMO (E_{LUMO}) est lié à (EA) par le théorème de Koopmann avec ($IP = -E_{HOMO}$ et $EA = -E_{LUMO}$) [13-14-15].

$$\chi = \frac{IP + EA}{2} = -\frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2} \quad (V.1)$$

L'électronégativité (χ) C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion. L'électronégativité, exprimée en (eV), est définie comme l'écart entre l'énergie d'ionisation (IP) et l'affinité électronique (EA)

$$\mu = -\frac{IP + EA}{2} \quad (V.2)$$

Le potentiel chimique (μ) sert à déterminer le sens du transfert d'électrons lors d'une condensation entre deux molécules.

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (V.3)$$

L'indice global d'électrophile (ω), il s'agit d'une grandeur positive. Plus la valeur de (ω) est élevée, plus le système est électrophile.

$$\eta = \frac{IP - EA}{2} \quad (V.4)$$

La dureté (η) donne une idée sur la durée relative d'une molécule à conserver les électrons dans son environnement.

$$S = 1/2\eta = 1/(IP - EA) \quad (V.5)$$

La mollesse globale (S) d'une molécule est exprimée comme l'inverse de la dureté et traduit une mesure de la polarisabilité de la molécule.

Remarque

Un bon électrophile est donc associé à un potentiel chimique très bas (électronégativité élevée) et / ou à une faible dureté chimique.

Tableau V.4. Indices globaux de réactivité en (eV) de la molécule étudiée, calculés Par les deux fonctionnelles BPV8 et BPE avec la base de calcul 6-311G (d,p)

Paramètres	DBQA	
	BPV86	GGA-BPE
Potentiel d'ionisation IP	5.7729	5.6516
Affinité électronique EA	3.9506	3.7503
Electronégativité χ	4.8618	4.70095
Potentiel chimique μ	-4.8618	-4.701
Dureté chimique η	0.9112	0.9507
Mollesse chimique S	0.5487	0.5259
Indice d'électrophilicité ω	12,9703	11.6226

Selon les résultats du tableau V.4, Plus le potentiel d'ionisation est élevé, plus la molécule est dure, donc stable et moins réactif. Les calculs théoriques effectués avec la méthode BPV86/6-311G (d,p) montrent que la structure moléculaire de DBQA est caractérisée par une électronégativité de 4.8618 eV, un potentiel électronique de -4.8618 eV, une dureté globale de 0.9112 eV, une mollesse globale de 0.5487 eV et une électrophilicité de 12,9703 eV.

V.5. Potentiel électrostatique

Une façon courante pour visualiser la distribution de charge dans une molécule est de cartographier le potentiel électrostatique sous la forme d'un tracé de contour à deux dimensions ou de la distribution du potentiel électrostatique de surface (ESP) ou du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) à trois dimensions. Le MEP est très important et plus largement utilisés. Son importance réside dans le fait qu'il présente simultanément la taille moléculaire, la forme ainsi que les régions de potentiel électrostatique positif, négatif et neutre en termes de graduation de couleur. Cette propriété physique est très utile dans l'étude de la structure moléculaire. En général, les différentes valeurs du potentiel électrostatique sont représentées par des couleurs différentes dans un intervalle donné. Le rouge représente les régions les plus négatives (potentiel électrostatique négatif correspond à une attraction du proton par la densité des électrons dans la molécule) , le vert et le jaune montrent les régions les moins électrostatiques et le bleu indique les régions les plus positives (potentiel électrostatique positif correspond à la répulsion du proton par les noyaux atomiques dans les régions où la densité électronique est faible) du potentiel électrostatique et le vert représente la région du potentiel zéro.

La géométrie moléculaire de DBQA, la carte du potentiel électrostatique a été représentée par les valeurs de potentiel moléculaire avec deux limites extrêmes situées entre $-4.986 \cdot 10^{-2}$ eV et $4.986 \cdot 10^{-2}$ eV dans un ruban affichant les sites réactifs en fonction des couleurs qui traduisent les valeurs de la densité électronique ou de potentiel électrostatique dans les régions moléculaires électrophile, nucléophile et neutre. Le rouge est apparu dans les régions les plus électronégatives ou il y a un maxima de densité électronique. Ceci est associé aux atomes d'oxygène du groupement nitro (O₃, O₄, O₅, O₆) suivi par l'atome d'oxygène du groupement carbonyle (O₂). Ces deux groupements jouent le rôle d'accepteur dans la structure étudiée. Ils sont donc favorables pour une attaque nucléophile (région électrophile). Cependant, les atomes d'hydrogène indiquent la région positive maximale rendant le site favorable pour une attaque nucléophile. Le graphique représentant le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de cette structure est illustré dans la figure V.4.

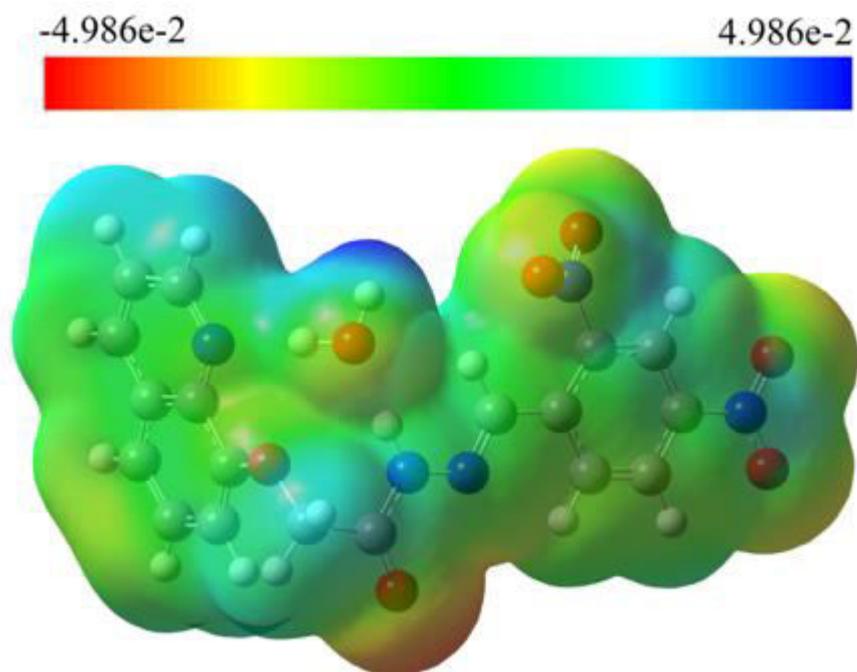


Figure. V.4. Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule DBQA

L'analyse de la carte du potentiel électrostatique de la molécule DBQA montre que :

- les régions moléculaires polarisées négativement sont schématisées en rouge et en jaune. Ces deux couleurs ont été localisées dans l'espace entourant les atomes d'oxygène du groupement nitro (O_3 , O_4 , O_5 , et O_6) et l'atome d'oxygène du groupement carbonyle (O_2).
- Ces régions sont caractérisées par les plus faibles valeurs de potentiel électrostatique où la densité électronique est majoritaire. Ces parties sont donc des sites électrophiles.
- les régions moléculaires polarisées positivement sont schématisées en bleu. Ces régions sont localisées sur les atomes d'hydrogène liés aux cycles benzéniques. Elles sont caractérisées par les valeurs les plus élevées de potentiel électrostatique où la densité électronique est minoritaire. Elles sont donc des sites nucléophiles.
- les zones proches de la neutralité sont apparues en vert au sein de la structure moléculaire étudiée.

Cette tendance de réactivité chimique des structures moléculaires étudiées peut être aussi prédite par la distribution de charges.

V.6. Orbitales naturelles de liaison (NBO)

Une analyse NBO a été réalisée afin de décrire la structure électronique et d'élucider le processus de délocalisation électronique des molécules étudiées. Ceci donne une indication sur la force du transfert de charge intramoléculaire (ICT) dans la molécule DBQA.

Dans la présente étude, les énergies de stabilisation ont été calculées à l'aide de la théorie de perturbation du second ordre en utilisant le programme NBO 3.1 [16] implémenté dans le programme Gaussian 09 au niveau de calcul BPV86 avec la base 6-311G(d,p). Les résultats ainsi obtenus sont listés dans le tableau V.6. Dans ce tableau, nous avons choisi les interactions ICT les plus importantes qui ont des énergies de stabilisation supérieures à 10 kcal/mol.

La valeur élevée de $E^{(2)}$ indique l'interaction la plus intense entre les groupes donneurs et accepteurs [17].

La délocalisation de la charge dans la molécule DBQA peut être expliquée par, d'une part, les interactions donneur-accepteur entre les orbitales π (C-C) et les orbitales anti-liantes π^* (C-C) avec des valeurs d'énergie qui varient entre 11.73 et 29.52 Kcal/mol. D'autre part, les interactions entre les doublets libres des atomes d'oxygène et d'azote et les orbitales anti-liantes (C-C), (C-N), (N-O) et (C-O). Ces interactions contribuent de façon significative à la stabilisation du système avec des valeurs d'énergie très importantes. Parmi ces interactions, l'interaction intramoléculaire $n_3(O_4) \rightarrow \pi^*(N_4-O_3)$ entre le doublet libre de l'oxygène $n_3(O_4)$ et l'orbitale vacante anti-liante $\pi^*(N_4-O_3)$ est la plus forte avec une énergie de stabilisation de l'ordre de 122.72 Kcal/mol. De même, Les interactions hyperconjugatives intramoléculaires entre l'orbitale π (C₂-C₃) et les orbitales anti-liantes π^* (C₁-N₁) et π^* (C₄-C₉) participe à la stabilisation du système avec des énergies considérables qui sont égales à 21.09 et 12.38Kcal / mol, respectivement.

En outre, les interactions les plus remarquables se produisent principalement entre les orbitales anti-liantes π^* (C₄-C₉), π^* (C₇-C₈) et π^* (C₁₂-N₃) comme donneur et les orbitales anti-liantes π^* (C₅-C₆), π^* (C₅-C₆) et π^* (C₁₃-C₁₈) comme accepteur avec de fortes énergies de stabilisation de l'ordre de 183.39, 154.75 et 59.89 Kcal/mol, respectivement.

Toutes ces interactions intramoléculaires confirment la conjugaison du système étudié et entraînent un transfert de charge intramoléculaire (ICT) provoquant sa stabilisation.

Tableau. V.5. Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule DBQA optimisée au niveau de calcul

Donneur	Type	ED (i)(e)	Accepteur	Type	ED (j) (e)	$E^{(2)} \geq 10$ (kcal/mol)	E(j)-E(i)	F(i,j)
C1-N1	π	1.80018	C4-C9	π^*	0.46955	15.10	0.28	0.063
C2-C3	π	1.69451	C1-N1	π^*	0.34532	21.11	0.21	0.060
C2-C3	π	1.69451	C4-C9	π^*	0.46955	12.45	0.24	0.051
C4-C9	π	1.69451	C1-N1	π^*	0.34532	12.05	0.20	0.045
C4-C9	π	1.69451	C2-C3	π^*	0.23552	13.61	0.23	0.053
C4-C9	π	1.69451	C5-C6	π^*	0.26437	11.78	0.24	0.050
C4-C9	π	1.69451	C7-C8	π^*	0.33697	14.05	0.23	0.052
C5-C6	π	1.73645	C4-C9	π^*	0.46955	14.47	0.23	0.054
C5-C6	π	1.73645	C7-C8	π^*	0.33697	12.68	0.23	0.049
C7-C8	π	1.71400	C4-C9	π^*	0.46955	11.70	0.24	0.050
C7-C8	π	1.71400	C5-C6	π^*	0.26437	14.26	0.25	0.054
C13-C18	π	1.55799	C12-N3	π^*	0.21492	12.47	0.21	0.049
C13-C18	π	1.55799	C14-C15	π^*	0.34784	14.29	0.22	0.051
C13-C18	π	1.55799	C16-C17	π^*	0.40615	17.92	0.22	0.057
C14-C15	π	1.64579	C13-C18	π^*	0.36843	15.40	0.25	0.055
C14-C15	π	1.64579	C16-C17	π^*	0.40615	12.90	0.24	0.050
C14-C15	π	1.64579	N4-O3	π^*	0.63857	21.92	0.12	0.049
C16-C17	π	1.59169	C13-C18	π^*	0.36843	13.91	0.24	0.052
C16-C17	π	1.59169	C14-C15	π^*	0.34784	18.60	0.23	0.060
C16-C17	π	1.59169	N5-O5	π^*	0.65840	27.81	0.10	0.051
N5-O5	π	1.98469	O6	n_3	1.44019	11.84	0.15	0.070
N4-O3	π	1.98341	O4	n_3	1.43026	10.97	0.16	0.070
O1	n_2	1.82006	C7-C8	π^*	0.33697	27.46	0.27	0.080
O2	n_2	1.84439	C10-C11	σ^*	0.06627	17.47	0.51	0.087
O2	n_2	1.84439	C11-N2	σ^*	0.09058	23.03	0.58	0.105
N2	n_1	1.55614	C11-O2	π^*	0.29703	45.75	0.22	0.092
N2	n_1	1.55614	C12-N3	π^*	0.21492	26.30	0.21	0.070
O5	n_2	1.88732	C16-N5	σ^*	0.11707	11.75	0.46	0.066
O5	n_2	1.88732	N5-O6	σ^*	0.06257	16.72	0.58	0.089
O6	n_2	1.88820	C16-N5	σ^*	0.11707	11.58	0.46	0.066
O6	n_2	1.88820	N5-O5	σ^*	0.06263	16.66	0.58	0.089
O6	n_3	1.44019	N5-O5	π^*	0.65840	125.93	0.10	0.104
O3	n_2	1.88690	C14-N4	σ^*	0.11506	11.25	0.46	0.064
O3	n_2	1.88690	N4-O4	σ^*	0.06840	16.94	0.58	0.090
O4	n_2	1.88310	C14-N4	σ^*	0.11506	12.09	0.45	0.066

O4	n_2	1.88310	N4-O3	σ^*	0.07667	16.60	0.57	0.088
O4	n_3	1.43026	N4-O3	π^*	0.63857	115.58	0.12	0.105
C1-N1	π^*	0.34532	C2-C3	π^*	0.23552	68.63	0.03	0.073
C1-N1	π^*	0.34532	C4-C9	π^*	0.46955	75.71	0.03	0.063
C4-C9	π^*	0.46955	C5-C6	π^*	0.26437	182.04	0.01	0.068
C7-C8	π^*	0.33697	C5-C6	π^*	0.26437	150.32	0.01	0.0685
C12-N3	π^*	0.21492	C13-C18	π^*	0.36843	96.11	0.02	0.065
N5-O5	π^*	0.65840	C16-C17	π^*	0.36843	13.26	0.13	0.051
N4-O3	π^*	0.63857	C14-C15	π^*	0.34784	11.08	0.12	0.047

E(2): Energie de stabilisation.

E(j)-E(i): Différence d'énergie entre donneur (i) et accepteur (j) des orbitales NBO.

F(i,j): Élément de la matrice de Fock entre les orbitales NBO (i) et (j).

Les résultats de l'analyse NBO ont montré que les interactions $\pi(\text{C-C}) \rightarrow \pi^*(\text{C-C})$ ainsi que les interactions $n(\text{O})$ et $n(\text{N}) \rightarrow \pi^*(\text{C-C})$, $\pi^*(\text{C-N})$, $\pi^*(\text{O-N})$ et $\pi^*(\text{C-O})$ ont conduit à une délocalisation dans la molécule DBQA. Ces interactions confirment la conjugaison du système étudié et entraînent un transfert de charge intramoléculaire (ICT) provoquant sa stabilisation.

V.7. Propriétés optiques non linéaires

Les molécules organiques utilisées pour l'optique non linéaire contiennent généralement une combinaison donneur-accepteur connectée par un pont conjugué. Ce système d'électrons π délocalisés reliant les cycles aromatiques utilisés comme donneurs ou accepteurs, autorise un transfert de charges important entre les groupes à ses extrémités, et par conséquent des moments dipolaires élevés d'états fondamentaux et excités sont possibles. Les moments dipolaires conduisent encore à une hyperpolarisabilité élevée du deuxième ordre qui est la condition pour l'utilisation en ONL. Les molécules dipolaires « push-pull » représentent la première famille de molécules qui présentent de fortes propriétés optiques non linéaires (ONL). Ce sont en fait des molécules constituées d'un groupe électro-donneur (D) et d'un groupe électro-accepteur (A) reliés par un pont π -conjugué polarisable. La figure V.5 présente le schéma classique des molécules push-pull avec des exemples de groupes (D, A) et de ponts conjugués. Les propriétés optiques non linéaires (ONL) de ce type de molécule sont caractérisées par un fort transfert de charges intramoléculaire (TCI) de faible énergie.

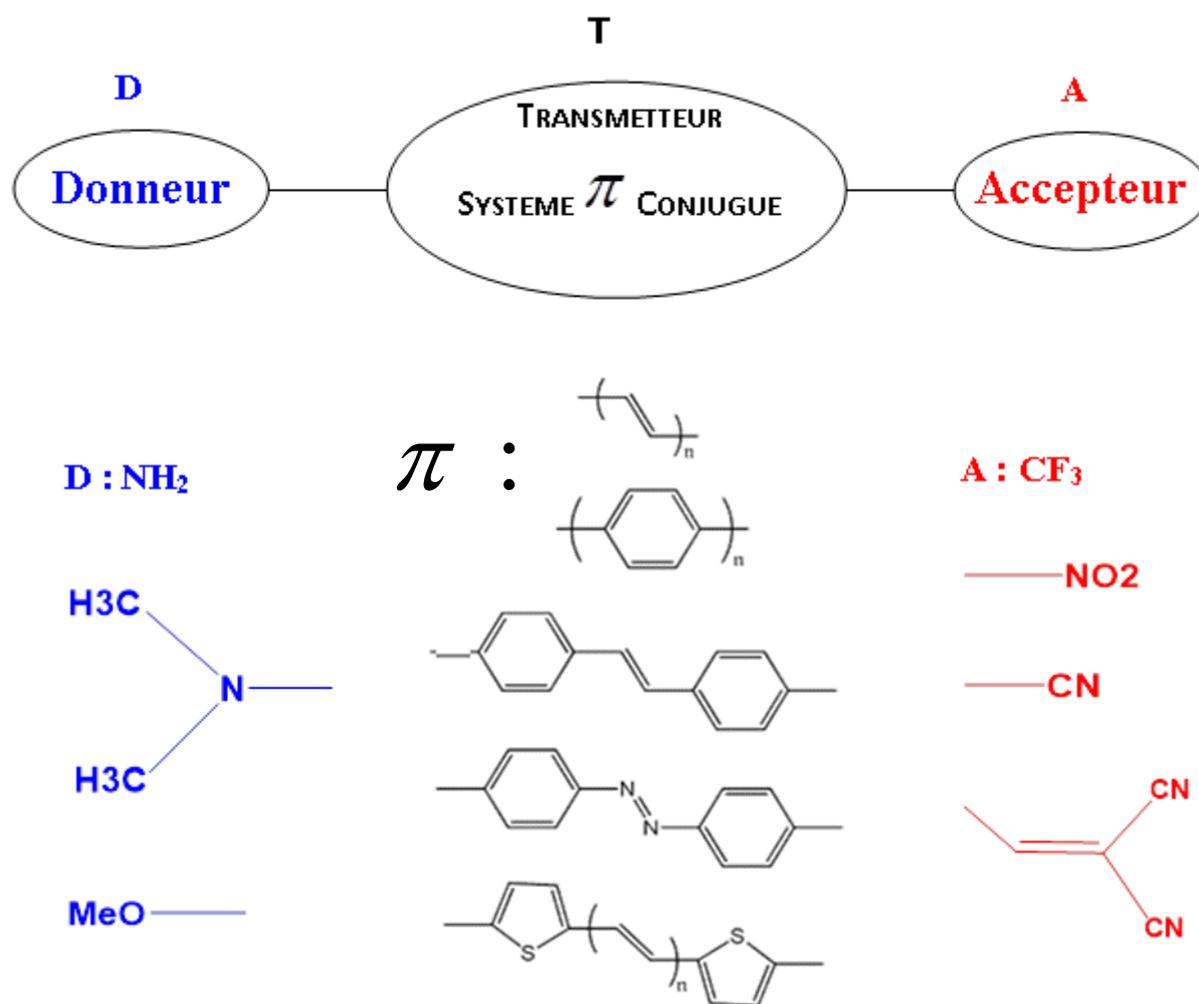


Figure. V.5. Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons (D) relié par un système π conjugué à un groupement accepteur d'électrons (A)

Les équations complètes pour calculer la grandeur du moment dipolaire totale (μ_{tot}), la polarisabilité totale ($\alpha_{tot} = \alpha_0$) et le premier ordre de l'hyper polarisabilité (β_{tot}), en utilisant les composantes x, y, z du programme Gaussienne 09 sont les suivantes

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (V.6)$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (V.7)$$

$$\Delta\alpha = \left[\frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{V.8})$$

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (\text{V.9})$$

Ou :

$$\beta_x = (\beta_{xxx} + \beta_{yyx} + \beta_{zxx})$$

$$\beta_y = (\beta_{yyy} + \beta_{xyx} + \beta_{yzz})$$

$$\beta_z = (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})$$

Cependant, les valeurs β et α sont exprimées en unités atomiques (a.u), de sorte qu'elles ont été converties en unités électroniques (esu).

- $\alpha : 1 \text{ a.u} = 0.1482 \times 10^{-24} \text{ esu}$
- $\beta : 1 \text{ a.u} = 8.6393 \times 10^{-33} \text{ esu}$

Généralement, l'activité optique non linéaire est directement liée aux valeurs de la polarisabilité α_0 et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre β_0 . A partir des géométries optimisées, les composantes du tenseur de polarisabilité sont obtenues en calculant les dérivées premières, et secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées cartésiennes du champ électrique. Le moment dipolaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre ont été calculés par les trois fonctionnelles BPV86 et PBE avec la base de calcul 6-311G (d,p). Le solvant chloroforme, eau et gaz ont été utilisés. Les paramètres NLO ainsi que l'écart énergétique HOMO-LUMO sont regroupés dans le tableau V.6.

Tableau.V.6. Valeurs de moments dipolaires (Debye), polarisabilités ($\times 10^{-24}$ esu) et hyper-polarisabilités ($\times 10^{-30}$ esu) de la molécule DBQA obtenues par DFT

solvants	μ		α		β		$E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ (ev)	
	BPV86	PBE	BPV86	PBE	BPV86	PBE	BPV86	PBE
Gaz ($\epsilon = 1$)	12.75	12.65	47.88	47.73	62.99	60.98	2.19	2,20
Chloroforme ($\epsilon = 4.9$)	14.36	14.24	61.42	61.16	157.78	151.08	1.82	1,86
Eau ($\epsilon = 78.4$)	14.85	14.72	66.43	66.12	210.25	202.61	1,68	1,71

Les valeurs du moment dipolaire moléculaire sont respectivement de 12.75 et 12.65 D pour les niveaux BPV86 et GGA-PBE. Les valeurs de polarisabilité moléculaire (α_0) sont respectivement égales à 47.88×10^{-24} et 47.73×10^{-24} esu pour les niveaux BPV86 et GGA-PBE. Les valeurs de l'hyperpolarisabilité β en phase gazeuse, calculées avec les deux fonctionnelles (BPV86 et GGA-PBE), sont de 62.99×10^{-30} (274 fois celle de l'urée [18]) et 60.98×10^{-30} esu (290 fois celle de l'urée), respectivement.

De plus, la valeur la plus importante obtenue pour β dans la phase gazeuse est comparable à des valeurs de β des molécules connues pour leurs propriétés NLO comme le montre la figure V.6. Par conséquent, tous ces résultats prédisent que nos molécules pourraient être des candidats potentiels pour de futures recherches sur les propriétés optiques non linéaires.

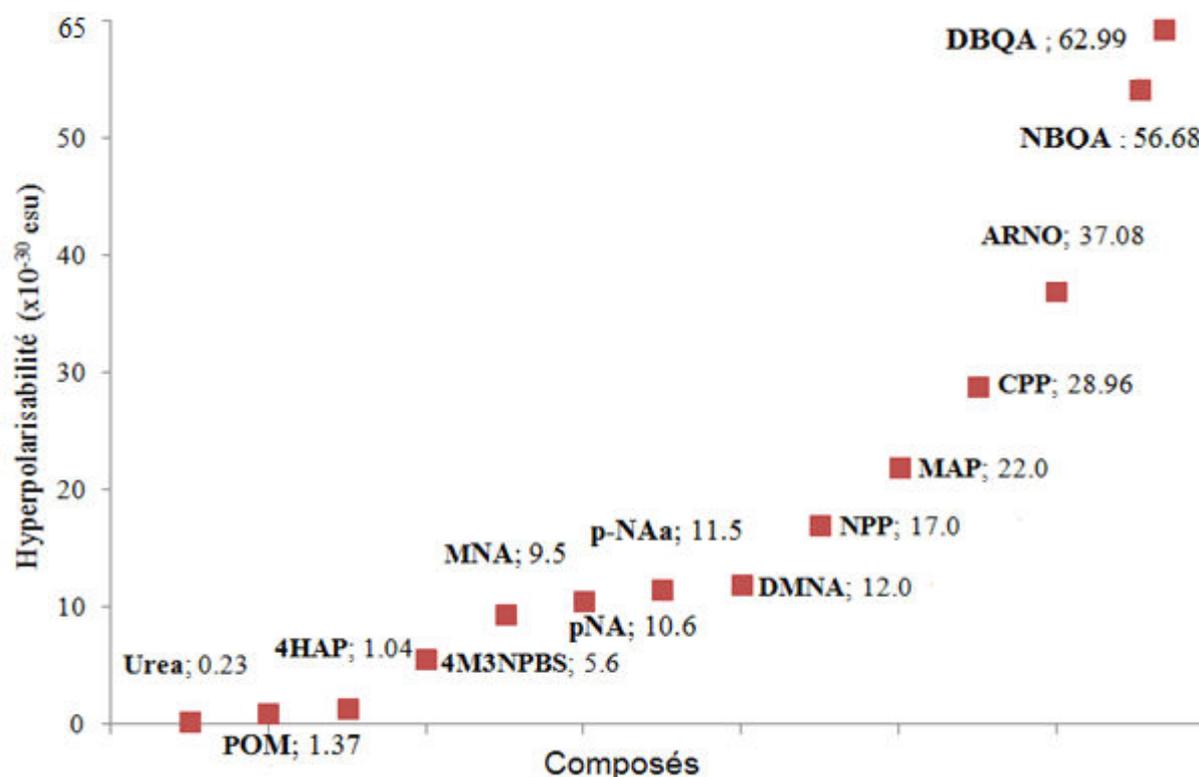


Figure. V.6. Comparaison entre les valeurs d'hyperpolarisabilité (β) de certains composés à propriétés ONL

Références du chapitre V

- [1] H. Wang, Y. Liu, W. Hu, W. Xu, P. Wang, Y. Wang, X. Luan, Novel spironaphthalenone-based host materials for efficient red phosphorescent and thermally activated delayed fluorescent OLEDs, *Organic Electronics*, 61 (2018) 376-382.
- [2] Y. Jia, Y. Zhanga, S. Fana, S. Wu, X. Zhao, S. Wang, X. Lia, A novel bipolar carbazole/phenanthroimidazole derivative for high efficiency nondoped deep-blue organic light-emitting diodes, *Organic Electronics*, 64 (2019) 259–265.
- [3] D. Chełminiak-Dudkiewicz, M. Ziegler-Borowska, M. Stolarska, L. Sobotta, M. Falkowski, J. Mielcarek, T. Goslinski, J. Kowalonek, K. Węgrzynowska-Drzymalska, H. Kaczmarek, The chitosan – Porphyrzine hybrid materials and their photochemical properties, *J. Photochem. Photobiology. B: Biology*, 181 (2018) 1-13.
- [4] M. D. Santis, L. Storchi, L. Belpassi, H. M. Quiney, F. Tarantelli, PyBERTHART: A Relativistic Real-Time Four-Component TDDFT Implementation Using Prototyping Techniques Based on Python, *J. Chem. Theory. Comput.*, 16 (2020) 2410-2429.
- [5] M. AL. Marques, N. T. Maitra, F. MS. Nogueira, E.K.U. Gross, A. Rubio, *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2012).
- [6] K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8251-8260.
- [7] J. A. Bohmann, F. Weinhold, T. C. Farrar, Natural Chemical Shielding Analysis of Nuclear Magnetic Resonance Shielding Tensors from Gauge-Including Atomic Orbital Calculations., *J. Chem. Phys.*, 107 (1997) 1173-1184.
- [8] N. Subramania, N. Sundaraganesan, J. Jayabharathi, Molecular structure, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR, UV) studies and first-order molecular hyperpolarizabilities of 1,2-bis(3-methoxy-4-hydroxybenzylidene) hydrazine by density functional method, *Spectrochim. Acta A*, 76 (2010) 259–269.
- [9] F. Sen, M. Dincer, A. Cukurovali, Synthesis, spectroscopic characterization and quantum chemical computational studies on 4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-2-(2-undecylidenehydrazinyl) thiazole, *J. Mol. Struct.*, 1076 (2014) 1–9.

- [10] H. Saracoglu, A. Cukurovali, Quantum chemical, spectroscopic and X-ray diffraction studies of 5-methoxy-2-((4-[3-methyl-3-mesityl-cyclobutyl]-thiazol-2-yl)-hydrazonomethyl)-phenol, *J. Mol. Struct.*, 1048 (2013) 382–391.
- [11] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, Carbon-13 NMR spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester, (1988).
- [12] R. R. Saravanan, S. Seshadri, S. Gunasekaran, R. Mendoza-Meroño, Garcia-Granda S. Crystallographic, experimental (FT-IR and FT-RS) and theoretical (DFT) investigation, UV-Vis, MEP, HOMO-LUMO and NBO/NLMO of (E)-1-[1-(4-Chlorophenyl) ethylidene] thiosemicarbazide. *Spectrochim. Acta Part A*, 121 (2014) 268-275.
- [13] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 2 782. (1934)
- [14] J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, *J. Phys. Chem., A* 111, 1358–1361. (2007)
- [15] R.G. Pearson, *J. Chem. Sci.*, 117 369–377. (2005)
- [16] Glendening ED, Reed AE, Carpenter JE, Weinhold F. NBO 3.1 Program Manual, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI.
- [17] T.K. Kuruvilla, J.C. Prasana, S. Muthu, J. George, S.A. Mathew, Quantum mechanical and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman) study, NBO analysis, HOMO-LUMO, first order hyperpolarizability and molecular docking study of methyl[(3R)-3-(2-methylphenoxy)-3-phenylpropyl]amine by density functional method, *Spectrochim Acta A*, 188 (2018) 382–393.
- [18] C. Adant, M. Dupuis, J.L. Bredas, Ab initio study of the nonlinear optical properties of urea: electron correlation and dispersion effects, *Int. J. Quantum Chem.*, 56 (1995) 497–507

Conclusion générale et perspectives

A l'issue de ce travail de recherche, la structure d'un nouveau composé organique hétérocyclique de la famille des quinoléines, DBQA, a été déterminée en utilisant, d'une part, la technique de diffraction X sur monocristal et d'autre part, les calculs théoriques de la chimie quantique. Ainsi, la structure de composé de formules chimiques, $C_{18}H_{13}N_5O_6 \cdot H_2O$ a été déterminée par spectroscopie IR et spectroscopie RMN. Par la suite, une analyse structurale détaillée a été réalisée et les résultats sont utilisés pour l'étude des propriétés moléculaires, électroniques et optoélectroniques de ce matériau.

Les améliorations techniques des expériences de la diffraction de rayons X sur monocristal, le développement des progrès de l'informatique et plus particulièrement les logiciels de cristallographie nous ont permis de résoudre les structures moléculaires ainsi que les structures cristallographiques du nouveau composé quinoléique synthétique. Ceci constituait le premier objectif de ce travail.

Un objectif sous-jacent de notre étude consistait à exploiter les différents spectres issus des différentes techniques spectrales (IR, RMN, UV-Visible) et à chercher la conformation moléculaire la plus stable puis calculer les spectres moléculaires théoriques en utilisant la modélisation moléculaire. L'élucidation de ces structures moléculaires nous a permis d'accéder à leurs propriétés physicochimiques et électroniques.

Le matériau que nous avons étudié baptisé le DBQA, cristallise dans le système triclinique. La maille cristalline du composé est constituée de quatre molécules arrangées de manière symétrique selon le groupe d'espace P-1.

En plus de la diffraction des rayons X sur monocristal, la stéréochimie moléculaire de notre matériau DBQA a été confirmée par:

- ✚ la résonance magnétique nucléaire qui a permis d'élucider les squelettes carbonés ainsi que la répartition des atomes d'hydrogène formant les structures moléculaires de DBQA.
- ✚ l'absorption optique de rayonnement UV-Visible qui a permis de confirmer la délocalisation électronique et la conjugaison des liaisons chimiques formant notre structure moléculaire organique. Cette technique a été choisie pour cette étude vu son importance pour la détermination des propriétés électroniques et optoélectroniques des nouveaux matériaux fonctionnels.

Conclusion générale et perspectives

L'étude des interactions inter- et intramoléculaires a été effectuée par l'analyse de surface d'Hirshfeld (HS). L'empilement cristallin de composé étudié est assuré par des liaisons faibles de type hydrogène qui forment l'architecture tridimensionnelle de cet empilement. Ces liaisons sont de type C–H...O et C–H...N. D'autres liaisons de type π – π qui assurent le lien entre les cycles quinoléiques des molécules voisines sont aussi observées. Ces interactions ont été quantifiées et les contacts les plus importants sont les interactions de type H...H qui contribuent avec un pourcentage de 26.1 % à la SH du DBQA.

En parallèle à l'étude expérimentale, nous avons procédé à une étude théorique détaillée en utilisant les méthodes de chimie quantique afin de déterminer les propriétés structurales et spectroscopiques de la molécule. Les calculs étant effectués à l'aide de la méthode ab initio de type Möller-Plesset (MP2) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les trois fonctionnelles BPV86, B3LYP et GGA-PBE avec la base de calcul 6-311G(d,p) implémentées dans le programme Gaussian 09. Les paramètres géométriques (distances interatomiques, angles de valence, angles dièdres) des structures moléculaires optimisées et celle déterminée par la diffraction de rayons X sont en très bon accord.

L'étude spectroscopique a indiqué qu'une bonne corrélation a été observée en comparant les résultats des analyses physicochimiques expérimentales avec ceux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces résultats sont représentés par les bandes d'absorption moléculaire déterminées par les spectres UV-Visible expérimentaux et théoriques obtenus par TD-DFT au niveau de calcul BPV86/6-311G(d,p) ainsi que les déplacements chimiques des noyaux de carbone et des noyaux d'hydrogène calculés par la méthode GIAO.

L'analyse computationnelle nous a permis de spécifier les propriétés électroniques des structures quinoléiques. A cet effet, le moment dipolaire, l'analyse de l'orbitale naturelle de liaison, le potentiel électrostatique, les niveaux d'énergie HOMO – LUMO, le gap énergétique, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité ont été calculés. Les calculs étant effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les trois fonctionnelles BPV86, B3LYP et GGA-PBE avec la base de calcul 6-311G(d,p). La théorie de la fonctionnelle BPV86 donne des résultats précis par rapport aux autres fonctionnelles DFT et reste la méthode la plus appropriée pour ce type de paramètres.

Conclusion générale et perspectives

Le caractère nucléophile ou électrophile des sites réactifs moléculaires caractérisant ce matériau quinoléique (DBQA) a été estimé par :

- ✚ le potentiel électrostatique moléculaire dans lequel les sites électrophiles sont colorés en rouge et jaune et situés sur les atomes d'oxygène du groupement nitro et l'atome d'oxygène du groupement carbonyle tandis que les sites nucléophiles sont colorés en bleu et localisés autour des atomes d'hydrogène.
- ✚ les charges atomiques calculées par les analyses de populations électroniques (NBO). En fait, les atomes de charges négatives représentent les sites réactifs de caractère électrophile alors que les atomes de charges positives les plus importantes indiquent les sites réactifs de caractère nucléophile.

Ensuite, d'autres grandeurs énergétiques ont été calculées comme le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique, l'électronégativité, le potentiel électronique, la dureté globale et la mollesse globale. Ces descripteurs globaux de réactivité chimique (GCRD) sont très importants pour identifier le comportement électronique de matériau étudié.

L'analyse de la forme des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) montre que l'orbitale HOMO est fortement délocalisée sur toute la molécule sauf le groupe nitro tandis que la LUMO est principalement délocalisée sur le groupement nitro-phényle et l'hydrazide et le fragment carbonyle.

La localisation des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) ainsi que la détermination des valeurs des gaps énergétiques théoriques ont permis de calculer le pourcentage de la contribution de chaque fragment moléculaire dans le transfert de charges.

En perspectives et dans la continuité de ce travail de recherche, il est souhaitable d'élargir et de compléter ce travail par une étude sur la détermination de la répartition de la densité de charge dans les composés organiques moléculaires. Cette étude peut être effectuée en utilisant un enregistrement des données de diffraction X à haute résolution et à très basse température afin d'éliminer l'effet de l'agitation thermique et de réduire l'impact des erreurs systématiques liées au phénomène de diffraction X.

Par ailleurs étant donné les valeurs de l'énergie du gap théoriques obtenues qui sont de l'ordre de 1,82 eV, le matériau analysé (DBQA) peut être ainsi un candidat potentiel pour des applications dans le domaine du photovoltaïque que nous envisageons également d'exploiter à l'avenir.

Résumé

Notre travail a été consacré à l'étude structurale obtenue par diffraction des rayons X et par calcul théorique de d'un nouveau matériau quinoléique synthétisé, de formule chimique $C_{18}H_{13}N_5O_6.H_2O$ et d'acronyme DBQA.

Ce matériau organique (DBQA) a été caractérisé en utilisant deux approches complémentaires; l'approche expérimentale basée sur des techniques d'analyse physicochimique et l'approche théorique en utilisant des méthodes quanto-chimiques ab initio de type Möller-Plesset (MP2) et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec les fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE, en utilisant la base de calcul 6-311G(d,p). La méthode DFT donne des résultats qui sont en bon accord avec l'expérience.

D'un point de vue structurale, le composé DBQA cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace P-1 avec huit molécules par maille cristalline. La structure cristallographique de notre matériau organique a été résolue par les méthodes directes et affinée par la méthode des moindres carrés sous le logiciel WINGX.

La structure moléculaire obtenue par la diffraction des rayons X a été confirmée par des mesures spectroscopiques : FT-IR, déplacements chimiques RMN de 1H et ^{13}C , UV-Visible.

La cohésion cristalline dans ce matériau quinoléique est assurée par un réseau de liaisons hydrogènes de type C...H...N et C...H...O. Les transitions électroniques sont calculées par la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT). Le gap énergétique entre les énergies des orbitales moléculaires les plus hautes occupées (HOMO) et les énergies des orbitales moléculaires les plus basses vacantes (LUMO) est obtenu en calculant les énergies des orbitales moléculaires frontières en utilisant les niveaux de calcul BPV86/6-311G(d,p) et GGA-PBE/6-311G(d,p). Les énergies HOMO et LUMO calculées et l'analyse des orbitales naturelles de liaison (NBO) ont révélé que le transfert de charge se produit dans la molécule étudiée.

Les charges atomiques de Mulliken et le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) sont déterminés afin de trouver les sites les plus réactifs vis-à-vis d'attaques électrophiles et nucléophiles.

Abstract

Our work is devoted to a comparative study between X-ray experimental and theoretical structural analysis of new synthesized quinoleic material with chemical formula $C_{18}H_{13}N_5O_6 \cdot H_2O$ and acronym DBQA.

The organic material was characterized using two complementary approaches; the experimental approach using physicochemical analysis methods and the theoretical ones using the quantum chemical methods *ab initio* Möller-Plesset (MP2) and the Density Functional Theory with BPV86 and GGA-PBE functionals at 6-311G (d,p) basis set. The DFT method gives results with good agreement to the experimental ones.

From a structural point of view, the DBQA compound crystallizes in the monoclinic system, the space group P-1, with eight molecules per unit cell. The crystallographic structure of our organic material was determined by direct methods and refined by the least squares method under the WINGX software.

The molecular structure obtained by X-ray diffraction was confirmed by spectroscopic measurements: FT-IR, 1H and ^{13}C NMR chemical shifts, UV-Visible. The crystalline cohesion in the quinoleic material is ensured by a network of hydrogen bonds of the type C...H...N and C...H...O. The electronic transitions are calculated by time-dependent density functional theory (TD-DFT). The energy band gap between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies are obtained by computing the frontier molecular orbitals using the BPV86/6-311G(d,p) and PBE/6-311G(d,p) levels. The calculated HOMO and LUMO energies and NBO analysis revealed that charge transfer occurs within the molecule. Mulliken atomic charges and molecular electrostatic potential (MEP) are simulated using both functionals to find more reactive sites for electrophilic and nucleophilic attack.

ملخص

لقد خصصنا عملنا هذا لدراسة مقارنة بين البنية البلورية الناتجة عن انعراج الأشعة السينية و الناتجة عن الدراسة النظرية للمادة الكينونية الجديدة المصنعة، ذات الصيغة الكيميائية $C_{18}H_{13}N_5O_6.H_2O$ والمختصر DBQA .

تتميز هذه المادة العضوية (DBQA) باستخدام نهجين متكاملين؛ النهج التجريبي القائم على تقنيات التحليل الفيزيائي الكيميائي والنهج النظري باستخدام الطرق الكيميائية الكمية *ab initio* من نوع Möller-Plesset (MP2) وتابع دالة الكثافة (DFT) مع التوابع BPV86 و GGA-PBE و القاعدة 6-311G (d, p). إن الدراسة النظرية DFT باستعمال التابعين السابقين الذكر أعطت نتائج مطابقة مع تلك المستقاة من التجربة.

من الناحية البلورية، يتبلور المركب DBQA طبقا للنظام الأحادي ذو الزمرة الفراغية P-1 بثماني جزيئات في وحدة الخلية البلورية. تم تحديد البنية البلورية لمادتنا العضوية بواسطة الطرق المباشرة و عدلت بطريقة المربعات الصغرى من خلال البرنامج WINGX.

البنية الجزيئية التي تم الحصول عليها بواسطة حيود الأشعة السينية تم تأكيدها عن طريق القياسات الطيفية: الأشعة تحت الحمراء. الرنين المغناطيسي النووي. الأشعة المرئية وفوق البنفسجية. هذه التقنيات التحليلية الطيفية أجريت كذلك نظريا باستعمال نفس طريقة الحساب التي نفذت أثناء التحسين الجزيئي. توفر التماسك البلوري عن طريق شبكة من الروابط الهيدروجينية من النوع CH...N و CH...O . أما الانتقالات الالكترونية فقد تمت دراستها باستعمال نظرية تابع دالة الكثافة المرتبطة بالزمن (TD-DFT). إن فجوة الطاقة بين المدارات الجزيئية العليا المملوءة (HOMO) والمدارات الجزيئية السفلى الفارغة (LUMO) تحصلنا عليها بدراسة المدارات الجزيئية الحدودية باستعمال طريقتي الحساب BPV86 / 6-311G و (d, p) و GGA-PBE / 6-311G (d, p). إن الطاقات HOMO و LUMO و توزيعها بالإضافة إلى المدارات الطبيعية للرابطة (NBO) بينت أن هناك انتقال للشحن في الجزيئة. و لقد تم أيضا حساب الشحن الذرية لميليكان و الكمون الكهروستاتيكي الجزيئي (MEP) من أجل معرفة المواقع النيكلوفيلية و الالكتروفيلية الفعالة.