

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : Chimie théorique et computationnelle

Thème

**Etude théorique des propriétés structurale, vibrationnelle et électronique
de la piperazine -1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate**

Présente par : DAHMANI Amina

Soutenu le 22/06/2023 devant le jury composé de :

Présidente Dr. HADJI Djebar MCA Université de Saida

Encadrante Dr. YAHIA CHERIF Fatima MCA Université de Saida

Examineur Pr. GUENDOUZI Abdelkrim Professeur Université de Saida

Année universitaire 2022/2023

DEDICACE

*Avant tous, je remercie dieu le tout puissant de m'avoir donné le
Courage et la patience pour réaliser Ce travail.*

Je dédie ce travail :

*A mes très chers parents, que dieu les gardes et les Protèges pour
leurs Soutien moral et financier, pour Leurs encouragements et les
sacrifices qu'ils ont endurés.*

A mes chers frères : Mohammed, abd el Aziz et abd el Nasser

A mes chères sœurs : Hadjira, Fatima et Kheira

*À mon encadrante qu'elle était avec moi et m'a soutenu dans ma
carrière universitaire*

A toute ma famille et chers amis.

A tous ce que j'aime et qui m'aiment

A tous mes enseignants, mes collègues d'études

REMERCIEMENT

En préambule à ce travail, je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'a apporté leur aide et leur soutien et qui ont contribué à l'élaboration de ce projet de fin d'étude.

Mes premiers remerciements à ALLAH le tous puissant de m'avoir donné la force et le courage.

*Je tiens à exprimer mes profondes gratitude et mes reconnaissances à mon encadrante, **Mme YAHYA CHERIF Fatima**, Maitre de conférences A à l'université de Saida Dr Moulay Tahar, qui s'est montré à l'écoute et disponible, ainsi pour l'inspiration, l'aide et les conseils fructueux qu'elle m'a prodigués tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Mes vifs et sincères remerciements vont également à monsieur **GUENDOZI Abdelkrim** Professeur à l'université de Saida Dr Moulay Tahar, pour l'honneur qu'il nous a fait d'accepter de présider le jury de ce mémoire.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à monsieur **HADJI Djebbar**, Maitre de conférences A à l'université de Saida Dr Moulay Tahar, qui m'a fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.*

Je remercie également toute l'équipe pédagogique de formation du master Chimie Théorique et Computationnelle pour leurs aides, leurs conseils

TABLE DES MATIER

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Activités biologiques des dérivés de la piperazine	3
1.1 Introduction	4
1.2 Synthèse de la piperazine et quelques dérivés de la piperazine	5
1.2.1 Synthèse de la piperazine	6
1.2.2 Synthèse d'une piperazine 2,3,5-tione	7
1.2.3 Synthèse d'une piperazine substituée à partir d'un éthylène diamine	7
1.2.4 Synthèse d'un dérivé de la piperazine en phase solide	8
1.3. Activités biologiques de quelques dérivés de la piperazine	8
1.3.1 Dérivés de 1,4-Piperazine Di-substitué	9
1.3.2 La 1,4-bis(3-aminopropyl) piperazine	9
1.3.3 Dérivés de 1-benzhydryl-piperazine sulfonamide et carboxamide	10
1.3.4 Dérivés de Piperazine qui Contient le Group Sulfonyloxy Aryle	10
1.3.5 Le pipobroman, est commercialisé sous le nom de Vercyte	11
1.3.6 Lester d'acide dithiocarbamique 4-(3-cyano-3,3-diphényl-propylique) piperazine-1-carbodithioïque)	11
1.3.7 La Pirenzepine (Gastrozepin)	11
1.3.8 Le Kétoconazole	12
1.3.9 La Rifampicine	12
1.3.10 L'Indinavir	13
1.3.11 Le 1-(3-méthyl-2-benzoxazolinone-6-yl)-2-(piperazine-1-yl)(méthyl-2-éthanone et 1-benzoxazolinone-6-yl)-2-(4 dérivés de piperazine-1)	13
1.3.12 La 1-(3-chlorophényl)-piperazine (mCPP)	14
1.3.13 La 1-(3-(trifluorométhyl)phényl)piperazine (TEMPP)	14
1.3.14 L'hydroxyzine	14
1-4- L'acide picrique	15
Chapitre 2 : Méthode de chimie quantique	
2.1 Introduction	20
2.2 les méthodes de chimie quantique	21
2.2.1 l'équation de Schrödinger	21
2.2.2 l'approximation de Born-Oppenheimer	22
2.2.3 l'approximation orbital	23
2.2.4 l'approximation de Hartree-Fock	25
2.2.5 l'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock	27
2.2.6 les fonctions de base	30
2.3 théorie de la fonctionnelle de la Densité	31
2.3.1 théorèmes de Hohenberg et Kohn	32
2.3.2 Les équations de Kohn-Sham	33
2.3.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation	34
2.3.3.1 L'approximation locale de la densité	35

2.3.3.2	Approximation du gradient généralisé (GGA)	35
2.3.4	Fonctionnelles hybrides	35
Chapitre 3 étude conformationnelle, structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine -1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate		
3.1	Introduction	38
3.2	Détail de calcul	38
3.3	Etude des paramètres géométriques	39
3.4	Etude des paramètres électroniques	44
3.4.1	Analyse des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO	44
3.4.2	Moment dipolaire	46
3.4.3	Potentiel électrostatique	47
3.5	Etude vibrationnelle	50
3.5.1	Aspects théoriques de la spectroscopie de vibration dans l'infrarouge	49
3.5.2	Spectre infrarouge de la piperazine -1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate	50
Conclusion générale		60

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 : Energies de la obtenues par les fonctionnelles B3LYP, BVP86, avec les deux base 6-31G (d,p) et 6-31+G(d,p).

Tableau 3.2: Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec la base 6-31G (d,p) et la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6 trinitrophenolate.

Tableau 3.3 : Angles de valences (°) calculés aux niveauxBPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p),(6-31G (d, p), et expérimentales (DRX) de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate

Tableau 3.4 : Angles de torsion (°) calculés aux niveauxBPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p),(6-31G (d, p),et expérimentales (DRX) de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate

Tableau 3.5: Liaisons hydrogène théoriques obtenues par les fonctionnelles BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G(d, p) et expérimentales (Å, °) de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate

Tableau 3.6 : Energies des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate obtenues par les fonctionnelles B3LYP, BVP86, avec la base 6-31G(d, p)

Tableau 3.7 : Moments dipolaires (Debye) obtenuespar les fonctionnellesB3LYP et BVP86,avec les bases6-311+G (d, p) et 6-31G (d, p) de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate

Tableau 3.8 : Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus en utilisant les fonctionnelle B3LYP et BPV86 avec la base 6-31+G(d,p) de la 1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate

LISTE DES FIGURES :

Figure 1.1 : Structure de la pipérazine

Figure 1.2 : Dérivés de 1,4-Pipérazine Di-substitué

Figure 1.3 : La 1,4-bis(3-aminopropyl) pipérazine

Figure 1.4 : Dérivés de 1-benzhydryl-pipérazine sulfonamide et carboxamide

Figure 1.5 : Dérivés de Pipérazine qui Contient le Group Sulfonyloxy Aryle

Figure 1.6 : Le pipobroman, est commercialisé sous le nom de Vercyte.

Figure 1.7 : Lester d'acide dithiocarbamique(4-(3cyano3,3diphénylpropylique)pipérazine 1carbodithioïque)

Figure 1.8 : La Pirenzepine (Gastrozepin)

Figure 1.9 : Le Kétoconazole

Figure 1.10 : La Rifampicine

Figure 1.11 : L'Indinavir

Figure 1.13 : (3-méthyl-2-benzoxazolinone-6-yl) -2- (pipérazine-1-yl) éthanone

Figure 1.14 : Structure de la 1-(3-chlorophényl) pipérazine (*m*CPP)

Figure 1.15 : Structure de la 1-(3-(trifluorométhyl)phényl) pipérazine (TEMPP)

Figure 1.16 : Structure de l'hydroxyzine

Figure 2.1 : La structure de l'acide picrique (2, 4, 6-trinitrophénol)

Figure 3.1 : Structure du complexe piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-triitrophenolate

Figure 3.2 : Liaisons hydrogènes de la géométrie optimisées du complexe piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate

Figure 3.3 : Représentation des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate avec la méthode BPV86/6-31G(d,p)

Figure 3.4 : Potentiel électrostatique moléculaire tridimensionnel (MESP) pour la pipérazine-1, 4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate

Figure 3.5: Vibration d'élongation symétrique et asymétrique et vibration angulaire (bending)

Figure 3.6 : Spectre d'absorption infrarouge de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate obtenu théoriquement

Résumé :

Le pipérazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophénolate est l'un des matériaux organiques utiles dans le domaine d'optiques non linéaires (NLO) et le domaine pharmaceutique. L'étude expérimentale de la structure cristalline de ce composé montre qu'il existe des liaisons hydrogène de type N-H...O. Dans cette étude, la structure moléculaire, les spectres vibrationnels et les propriétés électronique du pipérazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophénolate ont été étudiés théoriquement à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les fonctionnelles B3LYP et BPV86 avec les bases 31G (d, p) et 6-311+G (d, p). Les résultats de l'étude structurale montrent que les paramètres géométriques prédits fortement corrélés avec les paramètres expérimentaux correspondants. L'analyse de spectroscopie IR a permis d'attribuer les fréquences aux différents modes de vibration de la molécule et confirme la présence de liaison hydrogène N-H...O. Une bonne corrélation a été observée entre les fréquences de vibration calculées et expérimentales. Les petites valeurs du gap énergétique et les grandes valeurs du moment dipolaire montrent que la molécule 4- pipérazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophénolate présente des propriétés d'optique non linéaire (ONL).

Mot clés : pipérazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophénolate, pipérazine, HOMO, LUMO, Spectroscopie IR

Abstract

Piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate is one of the useful organic materials in the field of nonlinear optics (NLO) and pharmaceutical field. The experimental study of the crystalline structure of this compound shows that there are hydrogen bonds of the N–H....O type. In this study, the molecular structure, vibrational spectra and electronic properties of piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate were investigated theoretically using density functional theory (DFT) in using functionals B3LYP and BPV86 with bases 31G(d,p) and 6-311+G(d,p). The results of the structural study show that the predicted geometric parameters strongly correlate with the corresponding experimental parameters. The IR spectroscopy analysis made it possible to assign the frequencies to the different modes of vibration of the molecule and confirms the presence of hydrogen bond N–H....O. A good correlation was observed between the calculated and experimental vibration frequencies. The small values of the energy gap and the large values of the dipole moment show that the molecule 4-piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate exhibits nonlinear optical (NLO) properties.

Keywords: Piperazine-1,4-Dium Bis 2,4,6-Trinitrophenolate, piperazine, HOMO, LUMO, IR spectroscopy

الملخص:

6-trinitrophenolate، 4،4-dium bis 2،Piperazine-1 هي واحدة من المواد العضوية المفيدة في مجال البصريات اللاخطية (NLO) والمجال الصيدلاني. تظهر الدراسة التجريبية للتركيب البلوري لهذا المركب أن هناك روابط هيدروجينية من النوع N-H...O. هدفنا هو تحديد البنية وكذلك الخصائص الاهتزازية والإلكترونية من خلال الدراسة النظرية. أجريت هذه الدراسة باستخدام حسابات الكيمياء الكمية وتقريباتها معتمدين على مختلف مستويات ودقة الحساب. أظهرت نتائج الدراسة النظرية البنيوية تطابق جيد مع النتائج التي تم الحصول عليها تجريبياً. توضح القيم الصغيرة لفجوة الطاقة والقيم الكبيرة للعزم ثنائي القطب أن جزيء Piperazine-1،4-dium bis 2،4،6-trinitrophenolate يمتلك خصائص بصرية غير خطية (ONL). سمح التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتعيين الترددات لأنماط مختلفة من اهتزاز الجزيء وأكد وجود رابطة الهيدروجين N-H.....O

الكلمات المفتاحية: مشتق الببيرازين، الببيرازين، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء

Introduction Générale

Introduction générale

La pipérazine est un composé organique hétérocyclique à six chaînons contenant deux atomes d'azote en positions opposées. La pipérazine adopte une conformation en chaise.

La pipérazine et les ses dérivés sont des pharmacophores importants qui peuvent être trouvés dans de nombreux composés biologiquement actifs dans un certain nombre de domaines thérapeutiques différents, tels que les agents antifongiques, antibactériens, antipaludéens et antipsychotiques.

De plus, l'acide picrique peut être utilisé pour former des sels dont il y'a des forces électrostatiques et des liaisons hydrogène multiples, qui sont connus pour améliorer la qualité des matériaux cristallins. Les dérivés de l'acide picrique sont utilisés en thérapeutique humaine, comme le traitement des brûlures et les agents antiseptiques et astringents.

Les dérivés de la pipérazine forment avec l'acide picrique des sels qui présentent des forces électrostatiques, des liaisons hydrogène multiples et des interactions π - π , qui améliorent la qualité de ces sels. Parmi ces composés nous nous sommes intéressés au composé pipérazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophénolate. Le pipérazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophénolate est l'un des matériaux organiques utiles dans le domaine d'optiques non linéaires (NLO) et le domaine pharmaceutique. Il se cristallise avec un cation de pipérazinium et un anion picrate. Des liaisons hydrogène intermoléculaires N-H...O reliant les anions aux cations ont été observées¹.

L'objectif principal de notre travail consiste à l'étude théorique des propriétés structurale, vibrationnelle et électronique de la molécule pipérazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophénolate. Il s'agit d'une part de déterminer les paramètres géométriques et les comparer avec ceux issues de l'expérimental ainsi que du calcul du moment dipolaire, le gap énergétique (entre l'orbitale HOMO et la LUMO) et le potentiel électrostatique. D'autre part, notre travail consiste à déterminer le spectre infrarouge (IR) théorique et les différentes assignations des fréquences de vibrations du composé étudié. La méthode de calcul utilisées dans cette étude est de type DFT avec les fonctionnelles B3LYP et BPV86 avec les bases 6-311+G(d,p) et 6-31G(d,p).

¹Suguna, S., Anbuselvi, D., Jayaraman, D., Nagaraja, K. S., & Jeyaraj, B. (2014). Synthesis, growth, structural and optical studies of organic nonlinear optical material–Piperazine-1, 4-dium bis 2, 4, 6-trinitrophenolate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 132, 330-338.

Pour donner plus de lisibilité et facilité la lecture de ce manuscrit nous avons choisi de répartir ce mémoire en trois chapitres.

Dans le premier chapitre nous présentons quelques définitions sur la pipérazine, les dérivés de la pipérazine et ces activités biologiques.

Nous présentons ensuite, dans le deuxième chapitre, les méthodes de calcul utilisées en donnant le principe et les appuis des méthodes Hartree-Fock et la DFT.

Les résultats obtenus par notre étude sont discutés dans le troisième chapitre.

Finalement, nous terminons ce mémoire par une conclusion dans laquelle nous soulignons les résultats les plus importants de la molécule étudiée et quelques perspectives.

Chapitre I :
Étude bibliographique

1.1 Introduction

La pipérazine, de formule brute $C_4H_{10}N_2$, nommée également 1,4-diazocyclohexane est un composé hétérocyclique contenant deux atomes d'azote en positions opposées 1 et 4 du cycle pipérazinique (**Figure 1.1**).

La pipérazine a été nommée à l'origine en raison de leur similitude chimique avec la pipéridine dans le poivre noir (*Piper nigrum*). Il est important de noter cependant, que les pipérazines ne sont pas des dérivées de plantes du genre *Piper*. Elle se trouve sous forme de petits cristaux déliquescents alcalins incolore à odeur d'ammoniac avec un goût salé.

Figure 1.1 : Structure de la pipérazine

En chimie, la pipérazine est soluble dans l'eau, l'alcool, le glycérol et les glycols mais insoluble dans l'éther diéthylique [1]. Il s'agit d'une base faible avec un pK_b de 4,19 et le pH d'une solution aqueuse à 10% de pipérazine est de 10,8 à 11,8. La pipérazine absorbe facilement l'eau et le dioxyde de carbone de l'air.

Une forme dans laquelle la pipérazine est généralement disponible industriellement comme c'est le hexahydraté, $C_4H_{10}N_2 \cdot 6H_2O$, qui fond à 44 °C et bout à 125-130 °C. Deux sels communs sous la forme de pipérazine qui est généralement préparé à usage pharmaceutique ou vétérinaire sont le citrate, $3C_4H_{10}N_2 ; 2C_6H_8O_7$ (c'est à dire contenant 3 molécules de pipérazine à 2 molécules d'acide citrique), et l'adipate, $C_4H_{10}N_2 ; C_6H_{10}O_4$ (contenant 1 molécule de pipérazine et 1 molécule de l'acide adipique).

Du point de vue synthétique, la substitution sur un carbone du cycle induit l'apparition de plusieurs centres ce qu'il la rend actifs après d'autres modifications [1].

La pipérazine est utilisée dans le traitement de certaines parasitoses notamment l'oxyurose, comme elle peut être aussi utilisée comme catalyseur dans le traitement des gaz par les amines

Chapitre I : étude bibliographique

Elle améliore la capacité de la N-méthyl-diéthanolamine (qu'on appelle alors N-méthyl-diéthanolamine activée, ou aMDEA) à capter le CO₂ [2]

L'intérêt de la pipérazine comme pharmacophore réside d'une part dans ses propriétés physiques (elle est plus ou moins flexible selon les substituants qu'elle porte) d'autre part dans ses propriétés chimiques : à pH physiologique, sa protonation éventuelle confère à la molécule qui la contient une biodisponibilité accrue.

La pipérazine est utilisée dans les médicaments humains et vétérinaires, dans la formulation de lavage de gaz en laveurs, et en tant que catalyseur dans la production d'uréthane, traitement de certaines parasitoses notamment l'oxyurose, dans la fabrication des matières plastique, des résines, des pesticides et autres matériaux industriels [3,4].

Une étude récente sur plus de 1000 médicaments administrés par voie orale a montré que 6% d'entre eux contiennent des pipérazines [5].

Au sens large, les pipérazines constituent une vaste classe de composés chimiques, construits autour d'un noyau pipérazine, dont beaucoup sont dotés de propriétés pharmacologiques intéressantes d'où c'est les hétérocycles les plus recherchés par les compagnies pharmaceutiques pour le développement de nouveaux candidats médicamenteux [6]

Les dérivés pipéraziniques sont les composés les plus recherchés par l'industrie pharmaceutique pour le développement de nouveaux médicaments [6-7] à cause de leurs activités biologiques très variés.

Dans ce qui suit nous allons présenter les différents dérivés de la pipérazine avec les activités biologiques les plus connues.

1-2- Synthèse de la pipérazine et quelques dérivés de la pipérazine :

Bien que de nombreux dérivés de la pipérazine soient présents naturellement, la pipérazine elle-même peut être synthétisée par réaction d'ammoniac alcoolique avec le 1,2-dichloroéthane, par l'action du sodium et de l'éthylène glycol d'éthylène diamine, ou par réduction de la pyrazine de sodium dans l'éthanol.

Chapitre I : étude bibliographique

1-2-1- Synthèse de la pipérazine :

La pipérazine peut être synthétisée également en suivant l'une de ces 3 voies :

Synthèse 1 :

Synthèse 2 :

Synthèse 3 :

La littérature est très riche quand il s'agit de pipérazines vu l'intérêt qu'elles suscitent, nous avons cité quelques synthèses ci-dessous :

Chapitre I : étude bibliographique

1-2-2- Synthèse d'une pipérazine 2,3,5-tione:

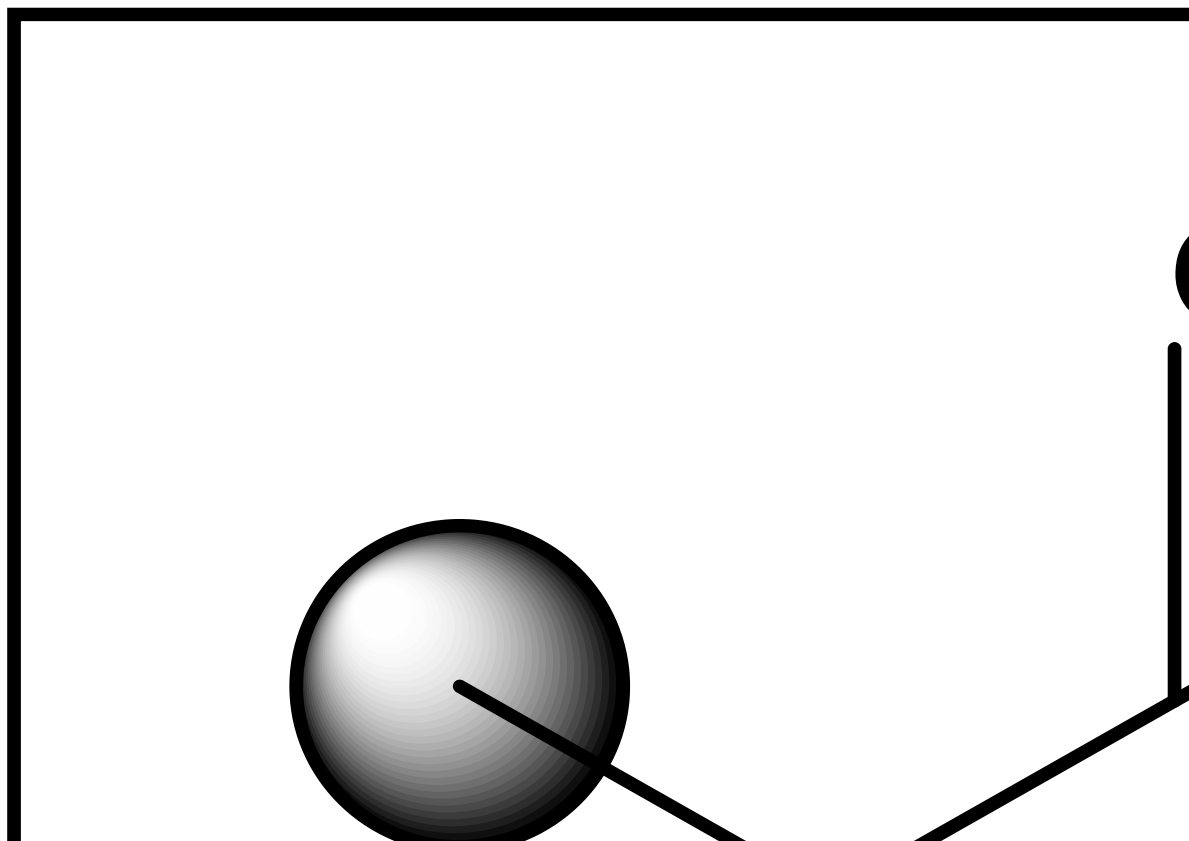
La pipérazine qui contient 4 substituants 2,3,5 et 6 est obtenue par deux étapes :



1-2-3- Synthèse d'une pipérazine substituée à partir d'un éthylène diamine :

La synthèse représentée ci-dessous est une méthode très simple qui permet d'obtenir une pipérazine avec quatre substituant

1-2-4 Synthèse d'un dérivé de la pipérazine en phase solide :



1-3-Activités biologiques de quelques dérivés de la pipérazine :

Les dérivés de la pipérazine sont des composants cycliques importants dans le domaine industriel en tant que matières premières pour le durcisseur des résines époxydes, des inhibiteurs de corrosion, des insecticides, des accélérateurs pour le caoutchouc, des catalyseurs d'uréthane et des antioxydants. Ils ne sont chimiquement similaires à aucune des substances plus courantes faisant l'objet d'une utilisation abusive, mais ont un lien plus éloigné avec la phéncyclidine et la 1-phényléthylamine et ses dérivés. Les pipérazines substituées sont des amines dibasiques synthétiques sans stéréo-isomères, la plupart de ces dérivés peuvent être classé comme phénylpipérazines, benzylpipérazines, diphenylmethylpipérazines, pyridinylpipérazines, pyrimidinylpipérazines, ou les antidépresseurs tricyclique (avec la pipérazine fixée au groupement hétérocyclique par une chaîne latérale). Les dérivés de la pipérazine, qui est l'un des hétérocycles les plus importants,

Chapitre I : étude bibliographique

sont souvent utilisés comme lieurs pour connecter des sous-structures actives qui présentent des bioactivités prometteuses, en particulier dans le domaine de l'agrochimie.

De 2000 à 2022, de nombreux composés contenant de la pipérazine se sont avérés présenter d'excellentes activités contre les champignons, les bactéries, les insectes, les virus des plantes et les mauvaises herbes et ont également été utilisés comme régulateurs de croissance des plantes. Actuellement, le développement de nouveaux pesticides pour empêcher l'invasion d'agents pathogènes des cultures et assurer la qualité et les rendements des cultures est toujours nécessaire,

La pipérazine et ses dérivés sont des substances de synthèse qui n'existent pas naturellement dont beaucoup sont dotés de propriétés pharmacologiques intéressantes comme anticancéreux [8,9], antibactériens, antifongiques [10], antimalariques [11], antipsychotiques [6], antidépresseurs [6], inhibiteurs de protéase d'HIV [6], antagonistes du PAF [12] et antagonistes sélectif de récepteur de la dopamine D4 [13].

1.3.1 Dérivés de 1,4-Pipérazine Di-substitué :

Dans la recherche d'agents antibactériens, de nouveaux dérivés de 4-phénylpipérazine ont été obtenus. Leurs structures comprennent des hétérocycliques (thiazole, oxadiazole, pipérazine et benzimidazole), ainsi que des groupes fonctionnels thioamide et amidoxime), Thioamides et amidoximes ont été synthétisés et examinés leurs activités antibactériennes.[14]. **Figure 1.1**

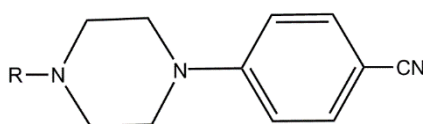


Figure 1.2 Dérivés de 1,4-Pipérazine Di-substitué

1.3.2 La 1,4-bis(3-aminopropyl) pipérazine :

Est un composé qui présente une activité anti-malaria [15]

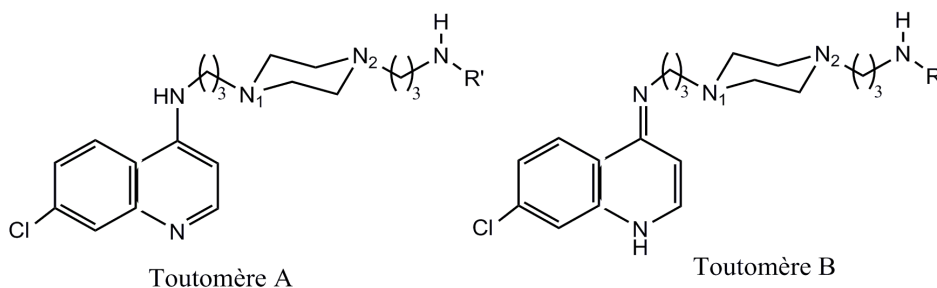


Figure 1.3 La 1,4-bis(3-aminopropyl) pipérazine

1.3.3 Dérivés de 1-benzhydryl-piperazine sulfonamide et carboxamide :

Une série de nouveaux composés 1-benzhydryl-pipérazine sulfonamide et benzamides substitués ont été synthétisés et leurs activités antimicrobiennes ont été évaluées in vitro [16].

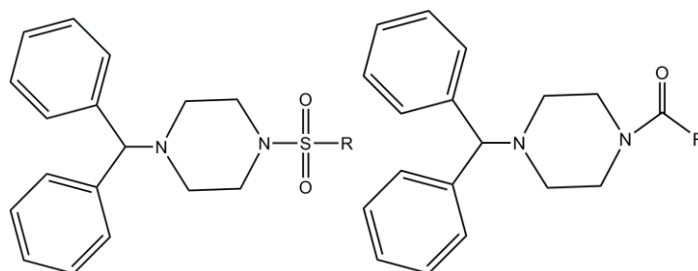


Figure 1.4 Dérivés de 1-benzhydryl-piperazine sulfonamide et carboxamide

1.3.4 Dérivés de Pipérazine qui Contient le Group Sulfonyloxy Aryle :

Les dérivés de pipérazine contenant un groupe aryle -SO₃ n'ont pas reçu d'attention malgré les activités biologiques bien définies des composés contenant de la pipérazine. Il a donc été jugé intéressant de synthétiser de nouveaux dérivés de pipérazine contenant un groupe aryle -SO₃. Les activités antibactériennes de ces composés ont été étudiées [17].

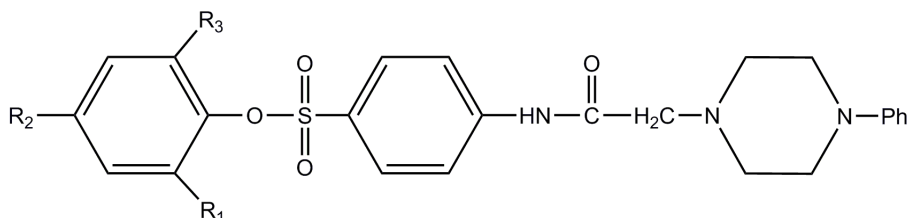


Figure 1.5 Dérivés de Pipérazine qui Contient le Group Sulfonyloxy Aryle

1.3.5 Le pipobroman, est commercialisé sous le nom de Vercyte :

Ce composé agit comme un agent alkylant antinéoplasique [18].

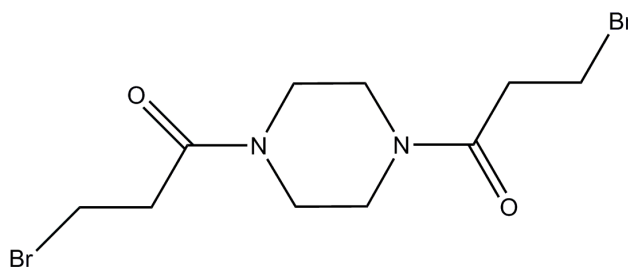


Figure 1.6 Le pipobroman, est commercialisé sous le nom de Vercyte.

1.3.6 Lester d'acide dithiocarbamique 4-(3-cyano-3,3-diphényl-propylique) pipérazine-1-carbodithioïque)

Représente un nouveau type de composé avec une nouvelle structure, une activité anticancéreuse significative et une très faible toxicité [19].

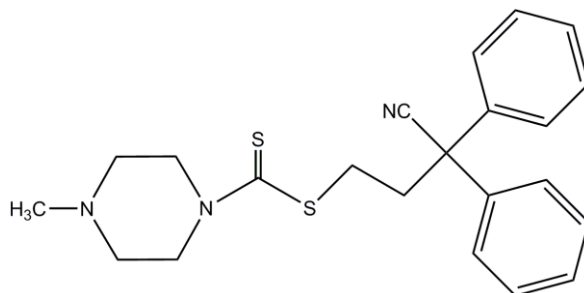


Figure 1.7 Lester d'acide dithiocarbamique(4-(3cyano3,3diphénylpropylique) pipérazine 1 carbodithioïque)

1.3.7 La Pirenzepine (Gastrozepin) :

Est un antagoniste sélectif des récepteurs muscariniques M1 de l'acétylcholine, à effet inhibiteur de la sécrétion acide de l'estomac par inhibition de la sécrétion d'histamine par les cellules ECL [20].

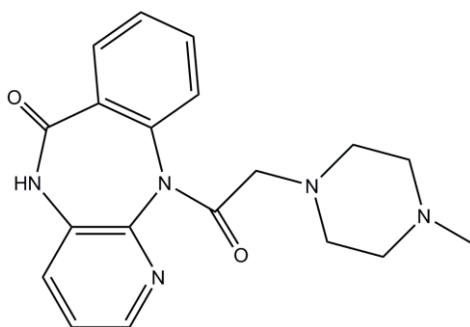


Figure 1.8 La Pirenzepine (Gastrozepin)

1.3.8 Le Kétoconazole

C'est un composé qui fait partie de la classe des imidazoles Le kétoconazole inhibe la synthèse de l'ergostérol, molécule constitutive de la membrane fongique [21].

Chapitre I : étude bibliographique

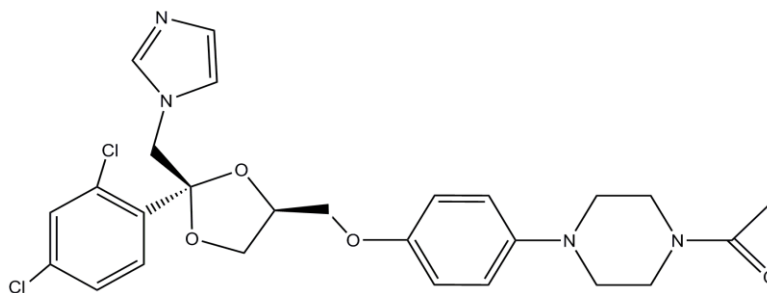


Figure1. 9 Le Kétoconazole

1.3.9 La Rifampicine

Il est utilisé pour traiter un certain nombre d'infections bactériennes dont la tuberculose, la lèpre et la légionellose en combinaison avec d'autres antibiotiques [22].

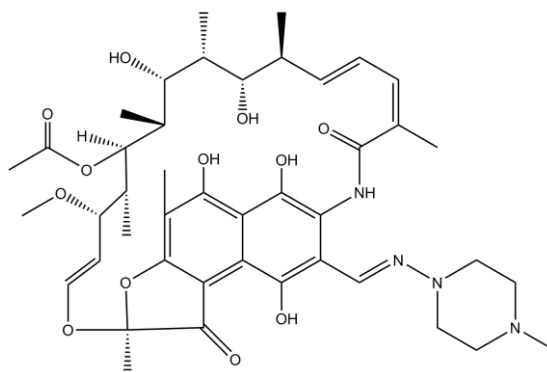


Figure 1.10 La Rifampicine

1.3.10 L'Indinavir :

Ce dérivé est utilisé comme inhibiteur de protéase contre le VIH en association avec d'autres antirétroviraux dans le cadre de traitements antirétroviraux hautement actifs (HAART) du sida. Il est indiqué pour traiter l'infection à VIH-1 mais peut également être utilisé en traitement post-exposition (TPE).

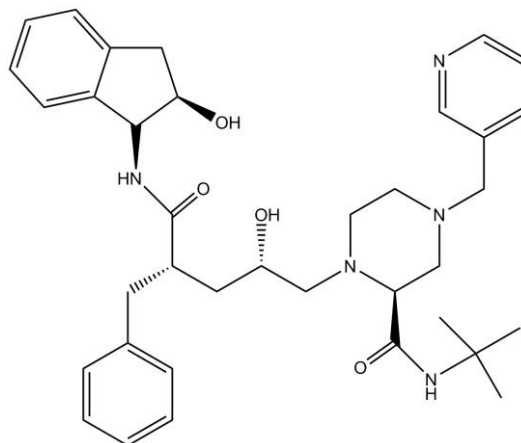


Figure 1.11 L'Indinavir

1.3.11 Le 1- (3-méthyl-2-benzoxazolinone-6-yl) -2- (pipérazine-1-yl) éthanone et 1-(méthyl-2-benzoxazolinone-6-yl) -2- (4 dérivés de pipérazine-1-yl)

Des nouveaux composés : 1- (3-méthyl-2-benzoxazolinone-6-yl) -2- (pipérazine-1-yl) éthanone substituée en position 4 et 1- (méthyl-2-benzoxazolinone-6-yl) -2- (4 dérivés de pipérazine-1-yl substitués) ont été synthétisés et leurs structures chimiques ont été élucidées par UV, JR, tH-RMN et analyse élémentaire. Ces composés possèdent deux activités : anti-inflammatoire et analgésique [23].

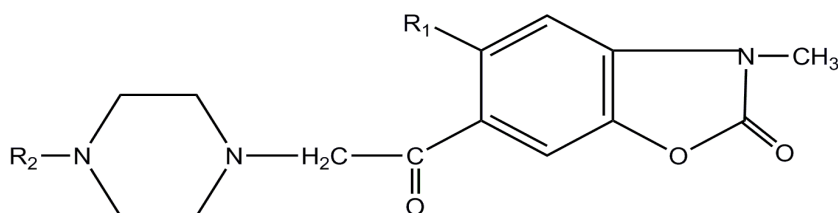


Figure 1.13 (3-méthyl-2-benzoxazolinone-6-yl) -2- (pipérazine-1-yl) éthanone

1.3.12 La 1-(3-chlorophényl) -pipérazine (mCPP) :

D'autres dénominations chimiques pour la 1-(3-chlorophényl) pipérazine (**Figure 1.3**) de formule brute $C_{10}H_{13}ClN_2$ sont méta-chlorophénylpipérazine, 1-(3-chlorophényl) pipérazine, 3CPP et 3Cl-PP. C'est une N-arylpipérazine dont la pipérazine portant un substituant 3-chlorophényle en position 1. Elle a un effet agoniste sur certains récepteurs de la sérotonine. C'est l'un des métabolites pharmacologiquement actif de deux antidépresseurs, le nefaradone et le trazodone [24].

Figure 1.14 : Structure de la 1-(3-chlorophényl) pipérazine (mCPP)

1.3.13 La 1-(3-(trifluorométhyl) phényl) pipérazine(TEMPP) :

C'est une N-arylpipérazine dont la pipérazine est substituée par un groupe 3-(trifluorométhyl) phényle en position 1. C'est un agoniste sérotoninergique qui est utilisé comme une drogue

Chapitre I : étude bibliographique

récréative. Il a un rôle de xénobiotique, de contaminant environnemental, de médicament psychotrope et d'agoniste sérotoninergique [25].

Figure 1.15 : Structure de la 1-(3-(trifluorométhyl)phényl) pipérazine (TEMPP)

1.3.14 L'hydroxyzine :

Autre dérivé de la pipérazine est l'hydroxyzine (**Figure 1.16**) de formule $C_{21}H_{27}ClN_2O_2$ qui fait partie des classes chimique du diphenylméthane et de l'éthanol. Sa principale propriété est d'être un antagoniste des récepteurs H_1 de l'histamine [26]. Il est utilisé en thérapeutique humaine comme antihistaminique.

Figure 1.16 : Structure de l'hydroxyzine

1-4- L'acide picrique :

L'acide picrique (connu également sous les dénominations de 2,4,6-trinitro phénol ou acide carboazotique ou acide picronitrique), est un solide jaune de formule brute $(NO_2)_3C_6H_2OH$ synthétisé pour la première fois en 1788 à partir d'acide nitrique et d'indigo. Il est largement utilisé tant d'un point de vue civil (industrie des colorants ou pharmaceutique) que militaire (explosif) comme il est utilisé aussi en biologie ou biochimie [27].

L'acide picrique peut être utilisé pour former des sels qui présentent des forces électrostatiques, des liaisons hydrogène multiples, qui améliorent la qualité des matériaux cristallins.

Chapitre I : étude bibliographique

Les dérivés de l'acide picrique sont utilisés en thérapeutique humaine comme le traitement des brûlures, antiseptique et agent astringent [28]. Outre les applications pharmaceutiques, plusieurs complexes d'acide picrique avec des molécules basiques organiques présentent des applications non linéaires [29].

Figure 2.1: La structure de l'acide picrique (2, 4, 6-trinitrophénol)

Références :

- [1] Mateescu, C., Wikete, C., Costisor, O., Bouet, G., & Khan, M. A. (2005). Protonation behaviour of N, N'-piperazine-dipropionic acid. *Comptes Rendus Chimie*, 8(6-7), 1149-1153.
- [2] Dang, H., & Rochelle, G.T, Separation science and technology, 2003, 38(2), 337-357.
- [3] <https://wikivisually.com/wiki/Piperazine>.
- [4] <https://echa.europa.eu/documents/10162/c0bde562-8fc4-47f4-a230-6177790aae1a>
- [5] Nordstrøm, L. U., & Madsen, R. (2007). Iridium catalysed synthesis of piperazines from diols. *Chemical communications*, (47), 5034-5036.
- [6] Shaquiquzzaman, M., Verma, G., Marella, A., Akhter, M., Akhtar, W., Khan, M. F., Tasneem, S., & Alam, M. M. (2015). Piperazine scaffold: A remarkable tool in generation of diverse pharmacological agents. *European journal of medicinal chemistry*, 102, 487-529.
- [7] Upadhayaya, R. S., Sinha, N., Jain, S., Kishore, N., Chandra, R., & Arora, S. K. (2004). Optically active antifungal azoles: synthesis and antifungal activity of (2R, 3S)-2-(2, 4-difluorophenyl)-3-(5-{2-[4-aryl-piperazin-1-yl]-ethyl}-tetrazol-2-yl/1-yl)-1-[1, 2, 4]-triazol-1-yl-butan-2-ol. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 12(9), 2225-2238.
- [8] Haga, N., Ishibashi, T., Hara, A., & Abiko, Y. (1985). Effect of NCO-700, an inhibitor of protease, on myocardial pH decreased by coronary occlusion in dogs. *Pharmacology*, 31(4), 208-217.
- [9] Swindell, E. P., Ugolkov, A., Freguia, C., Dubrovskiy, O., Hankins, P. L., Yang, J., ... & O'Halloran, T. V. (2015). Liposomes containing piperazine compounds inhibit tumor growth in a patient-derived xenograft model of glioblastoma multiforme. *Cancer Research*, 75(15_Supplement), 4389-4389.
- [10] Ryckebusch, A., Deprez-Poulain, R., Maes, L., Debreu-Fontaine, M. A., Mouray, E., Grellier, P., & Sergheraert, C. (2003). Synthesis and in Vitro and in Vivo Antimalarial Activity of N-(7-Chloro-4-quinolyl)-1, 4-bis (3-aminopropyl) piperazine Derivatives. *Journal of medicinal chemistry*, 46(4), 542-557.
- [11] Ryckebusch, A., Deprez-Poulain, R., Maes, L., Debreu-Fontaine, M. A., Mouray, E., Grellier, P., & Sergheraert, C. (2003). Synthesis and in Vitro and in Vivo Antimalarial Activity of N-(7-Chloro-4-quinolyl)-1, 4-bis (3-aminopropyl) piperazine Derivatives. *Journal of medicinal chemistry*, 46(4), 542-557.
- [12] Lamouri, A., Heymans, F., Tavet, F., Dive, G., Batt, J. P., Blavet, N., ... & Godfroid, J. J. (1993). Design and modeling of new platelet-activating factor antagonists. 1. Synthesis and

Chapitre I : étude bibliographique

biological activity of 1, 4-bis (3', 4', 5'-trimethoxybenzoyl)-2-[[substituted carbonyl and carbamoyl) oxy] methyl] piperazines. *Journal of medicinalchemistry*, 36(8), 990-1000.

[13]Matulenko, M. A., Hakeem, A. A., Kolasa, T., Nakane, M., Terranova, M. A., Uchic, M. E., ... & Stewart, A. O. (2004). Synthesis and functional activity of (2-aryl-1-piperazinyl)-N-(3-methylphenyl) acetamides: selective dopamine D4 receptor agonists. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 12(13), 3471-3483.

[14]Pancechowska-Ksepko, D., Spalińska, K., Foks, H., Kędzia, A., Wierzbowska, M., Kwapisz, E., Janowiec, M., Zwolska, Z., &Augustynowicz-Kopec, E. (2008). Synthesis andAntibacterial Activity of New 1, 4-Disubstituted Piperazine Derivatives. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 183(5), 1252-1263.

[15]Gemma, S., Kukreja, G., Campiani, G., Butini, S., Bernetti, M., Joshi, B. P., ... &Fattorusso, C. (2007). Development of piperazine-tethered heterodimers as potent antimalarials against chloroquine-resistant *P. falciparum* strains. Synthesis and molecular modeling. *Bioorganic&medicinalchemistryletters*, 17(13), 3535-3539.

[16]Ananda Kumar, C. S., Vinaya, K., Narendra Sharath Chandra, J., Thimmegowda, N. R., Benaka Prasad, S. B., Sadashiva, C. T., &Rangappa, K. S. (2008). Synthesis and antimicrobial studies of novel 1-benzhydryl-piperazine sulfonamide and carboxamide derivatives. *Journal of enzyme inhibition and medicinalchemistry*, 23(4), 462-469.

[17]Patel, H. S., Desai, H. D., & Mistry, H. J. (2004). Synthesis and antimicrobial activity of some new piperazine derivaties containing aryl sulfonyloxy group. *Journal of Chemistry*, 1, 93-98.

[18]Passamonti, F., &Lazzarino, M. (2003). Treatment of polycythemia vera and essential thrombocythemia: the role of pipobroman. *Leukemia & lymphoma*, 44(9), 1483-1488.

[19]Hou, X., Ge, Z., Wang, T., Guo, W., Cui, J., Cheng, T., ... & Li, R. (2006). Dithiocarbamic acid esters as anticancer agent. Part 1: 4-Substituted-piperazine-1-carbodithioic acid 3-cyano-3, 3-diphenyl-propyl esters. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 16(16), 4214-4219.

[20] Rodriguez, G., Duque, Castellsague, & Stricker. (1999). A cohort study on the risk of acute liver injury among users of ketoconazole and other antifungal drugs. *British journal of clinical pharmacology*, 48(6), 847-852.

[21] David, H. L. (1970). Probability distribution of drug-resistant mutants in unselected populations of *Mycobacterium tuberculosis*. *Appliedmicrobiology*, 20(5), 810-814.

[22] Rossen, K., Weissman, S. A., Sager, J., Reamer, R. A., Askin, D., Volante, R. P., &Reider, P. J. (1995). Asymmetric hydrogenation of tetrahydropyrazines: synthesis of (S)-

Chapitre I : étude bibliographique

piperazine-2-tert-butylcarboxamide, an intermediate in the preparation of the HIV protease inhibitor indinavir. *Tetrahedron Letters*, 36(36), 6419-6422.

[23]Palaska, E. R. H. A. N., Ünlü, S., Erdoğan, H., Safak, C., Gümüşel, B. Ü. L. E. N. T., &Sunal, R. (1993). 1-(3-Methyl-2-benzoxazolinone-6-yl)-2-(4-substituted piperazine-1-yl) ethanones and ethanols: analgesic and antiinflammatory activities. *European journal of medicinalchemistry*, 28(12), 963-967.

[24] [http:// mona. Fiehnlab.ucdavis.edu/spectra/browse?inchikey=VHFVKMTVMIZMIK-UHFFFAOYSAN](http://mona.fiehnlab.ucdavis.edu/spectra/browse?inchikey=VHFVKMTVMIZMIK-UHFFFAOYSAN)

[25]<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>

[26]<https://boowiki.info/art/des-alcools/hydroxyzine.html>

[27]<http://national.udppc.asso.fr/espace-labo-sp-1127088026/securite/21-espace-labo/securite/97-produit-en-question-lacide-picrique.html>.

[28]Maurya, R. C., Sharma, P., & Roy, S. (2003). Synthesis and characterization of some mixed- ligand picrate complexes of nickel (II) involving heterocyclic nitrogen donors. *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 33(4), 683-698.

[29]Dhanabal, T., Sethuram, M., Amirthaganesan, G., & Das, S. K. (2013). Spectral, thermal, structural, optical and antimicrobial activity studies on 2-methylimidazolium picrate–An organic charge transfer complex. *Journal of Molecular Structure*, 1045, 112-123.

Chapitre II :
Méthodes de chimie
quantique

2-1- Introduction :

L'utilisation d'un modèle implique une représentation simplifiée d'un système ou d'un processus pour une meilleure compréhension. Les chimistes conçoivent, transforment et étudient des objets bien réels qu'ils ne voient pas. Ils doivent donc continuellement chercher à améliorer les représentations mentales qu'ils se font des atomes ou des molécules. Les modèles qui en découlent sont l'œuvre d'une patiente accumulation de faits expérimentaux et d'une rigoureuse confrontation de ces observations qui permettent de donner de la réalité invisible une image de plus en plus riche [1].

La chimie assistée par ordinateur (« Computational Chemistry » en anglais) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique [1]. L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire.

Les méthodes de chimie quantique permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques et magnétiques, de même qu'elles conduisent à l'obtention d'indices de réactivité et d'autres caractéristiques encore. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

2-2- Les méthodes de chimie quantique :

La chimie quantique est la détermination des différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique. Les méthodes de chimie quantiques tiennent compte de la structure électronique des systèmes étudiés et reposent sur l'équation de Schrödinger qui est l'équation centrale dans la mécanique quantique.

2.2.1. L'équation de Schrödinger

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

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

où E est l'énergie du système et H est l'opérateur correspondant (l'hamiltonien du système). ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale. Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées.

Pour un système traité comme étant composé de charges ponctuelles (n électrons et N noyaux), sans traitement relativiste, l'hamiltonien pour un système à couches fermées est donné par :

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{k \neq l}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (2)$$

énergie cinétique des électrons	énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux	énergie de répulsion électrostatique entre les électrons	énergie cinétique des noyaux	énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux
---------------------------------------	--	--	------------------------------------	---

\hbar est la constante de Planck h divisée par 2π : $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34}$ Js

m_e est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron, M_A est la masse du noyau A, r_{kA} est la distance entre l'électron k et le noyau A, R_{AB} est la distance entre les noyaux de l'atome A et de l'atome B dont les charges nucléaires sont respectivement Z_A et Z_B . ∇_k^2 est le laplacien du k^{ème} électron défini de la manière suivante :

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (3)$$

Par la suite les unités atomiques seront utilisées; l'unité de longueur est le bohr $a_0=0.5292\text{Å}$, l'unité des charges est relative à l'électron, e , l'unité de masse est la masse de l'électron m_e ; on obtient alors $m_e=1$, $e=1$, $\hbar=1$ et $4\pi\epsilon_0=1$.

Grâce à l'utilisation des unités atomiques, l'hamiltonien se simplifie sous la forme :

$$H = - \sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (4)$$

L'équation de Schrödinger, basée sur ce hamiltonien, est difficilement applicable à des molécules polyatomiques ; on doit donc introduire des approximations telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale pour la résoudre.

2.2.2L'approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux [2].

En d'autres termes, pour une conformation R donnée des noyaux, seule la contribution électronique $\epsilon(R)$ à l'énergie totale E est nécessaire pour connaître les propriétés du système. Cela revient donc à résoudre deux équations du type Schrödinger, l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\psi(r,R) = \psi_R(r) \cdot \Phi(R) \quad (5)$$

Où $\Phi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, $\psi_R(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R des noyaux figés, r et R étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(r, R) \quad (6)$$

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

où $V(r,R)$ est un potentiel dépendant de la position des électrons et des noyaux, on fait apparaître un opérateur électronique $H_e(r, R)$ de la forme :

$$H_e(r, R) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(r, R) \quad (7)$$

On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace l'expression (6) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_e(r, R)\Psi_e(r, R) = \varepsilon(R)\Psi_e(r, R) \quad (8)$$

La fonction d'onde $\psi_e(r)$ est une fonction propre de l'opérateur électronique H_e avec la valeur propre $\varepsilon(R)$, pour des positions R des noyaux figées. En résolvant l'équation (8) pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de R :

$$U(R) = \varepsilon(R) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (9)$$

qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions R des noyaux immobiles.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation (8) :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + U(R) \right] \Phi(R) = E_N \Phi(R) \quad (10)$$

Pour la résolution de la partie électronique, en considérant que le comportement des électrons n'est pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux que l'on suppose comme étant figés dans leur position instantanée, l'hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer se limite aux composantes électroniques seules :

$$H_e = -\sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} \quad (11)$$

On remarque cependant que le dernier terme $\sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}}$ est un opérateur biélectronique alors

que les deux premiers sont monoélectroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction ψ_e .

2.2.3 L'approximation orbitale :

La fonction d'onde électronique ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre ψ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si $2n$ est le nombre d'électrons ($2n$ est choisi ici par commodité), ψ est une fonction à $(2n) \times 3$ variables que l'on note communément $\psi(1, 2, \dots, 2n)$. L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

[3], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\psi(1,2,\dots,2n)$ en un produit de $2n$ fonctions mono électroniques, de sorte que :

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \prod_{i=1}^{2n} \Phi_i(i) \quad (12)$$

où l'indice i désigne l'orbitale i

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin s doit donc être introduite, et celle-ci prendra les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$. Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+) z sera $\alpha(s)$ et celle pour le spin aligné le long de (-) z sera $\beta(s)$.

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. La fonction est ϕ ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit :

$$\Phi(r, s) = \chi(r)\eta(s) \quad (13)$$

où r et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement.

Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde polyélectronique Ψ la plus simple s'écrit donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées

$$\Psi = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \cdot \dots \cdot \Phi_{2n}(2n) \quad (14)$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli [4]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin $1/2$), une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin.

En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\Psi(1,2,\dots,k,\dots,2n) = -\Psi(1,k,\dots,2,\dots,2n) \quad (15)$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément la spin-orbitale i .

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales [5] ; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{2n}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \dots & \Phi_{2n}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(x_{2n}) & \Phi_2(x_{2n}) & \dots & \Phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (16)$$

Les variables x_i représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ est le facteur de normalisation ; $2n$ étant le nombre d'électrons.

Il est clair que la forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales Φ_i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant (16) s'annule.

Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel ; ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.

2.2.4 La méthode de Hartree-Fock :

A partir de l'Hamiltonien électronique, équation (11) et de la norme de la fonction d'onde équation (16), on peut trouver l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développés de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree-Fock. Si on se limite à des systèmes à couches fermées ("closedshells"), c'est à dire sans électrons célibataires, le système d'équations de Hartree-Fock va se simplifier sous la forme qui suit, qui ne prend en compte que les orbitales spatiales Φ . La seule fois où nous faisons référence au spin est lors du remplissage des orbitales ou nous plaçons deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité "aufbau").

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i\Phi_i(1) \quad (17)$$

Ici ε_i est l'énergie de l'orbitale i et F_i est l'opérateur de Fock donné par :

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

$$F_i = h(1) + \sum [J_j(1) - K_j(1)] \quad (18)$$

Dans l'équation (18) le terme $h(1)$ est l'opérateur pour un électron

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (19)$$

Ce terme prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions électron- noyaux. Le terme J_j est l'opérateur Coulombien auquel correspond l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1) \Phi_j(2) d\tau_{12} \quad (20)$$

Ou K_{ij} qui est l'opérateur d'échange auquel correspond l'intégrale d'échange suivante :

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(2) \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (21)$$

L'intégrale de Coulomb a un analogue classique alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'anti symétriser la fonction d'onde. Les intégrales de Coulomb et d'échange décrivent les interactions entre électrons. L'énergie électronique totale est obtenue par la sommation sur toutes les orbitales occupées, et s'écrit dans l'hypothèse de couches fermées.

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (22) \quad I_j = \int \Phi_j(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (23)$$

Les équations de Hartree-Fock sont donc un jeu d'équations intégral-différentielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitales Φ_i et Φ_j . Ce qui veut dire que pour déterminer $F_i(1)$ dans l'équation (18) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales Φ_j . Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock et l'équation (17) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ auto cohérent (SCF = Self Consistent Field) car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. Ces équations peuvent s'interpréter comme étant des équations de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, et dont les valeurs propres sont les énergies monos électroniques E_i associées aux fonctions propres, les spin-orbitales.

L'équation (17) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques des atomes en utilisant la symétrie sphérique.

2.2.5 L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan :

Nous avons vu que les orbitales moléculaires optimales s'obtiennent en résolvant un ensemble d'équations différentielles non linéaires (ne pouvant être résolues rigoureusement que pour des atomes dans l'hypothèse d'une distribution électronique globale sphérique). Cette technique conduite à une tabulation des orbitales, ce qui les rend inadéquates pour un bon nombre d'applications. Si l'on désire obtenir des spin-orbitales moléculaires sous une forme analytique, on doit se résigner à résoudre de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

L'approximation LCAO proposée par Mulliken en 1941 [6] consiste à construire un jeu limité d'orbitales (OA) χ_μ qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires φ_i (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [7]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les équations de Hartree-Fock-Roothaan.

Si l'on considère un ensemble de m orbitales atomiques ($\chi_\lambda, \chi_\mu, \chi_\nu, \chi_\rho$) servant de base au développement des m orbitales moléculaires $\varphi_i(\mathbf{r})$ d'un système à couches fermées comportant $2n$ électrons, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{u=1}^m C_{ui} \chi_u \quad (24)$$

Les C_{ui} sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base. En toute rigueur le développement devrait être infini. Dans la pratique, il est clairement impossible de construire une base infinie d'orbitales. Par convention les OA sont centrées sur les atomes (d'où leur nom) et le symbole μ correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale χ . Il faut encore remarquer que malgré le terme « d'orbitales atomiques », celles-ci ne sont pas toujours les orbitales auto-cohérentes de l'atome isolé. Par cette méthode, les orbitales φ_i sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule et pour cette raison elles s'appelleront « orbitales moléculaires ». La terminologie généralement admise pour désigner

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

des orbitales moléculaires (OM) obtenues par l'optimisation des coefficients des fonctions de base atomiques qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) est LCAO-MO. Les orbitales moléculaires doivent, en outre, respecter les conditions de normation et d'orthogonalité mutuelle que l'on écrit :

$$N_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_{u=1}^m \sum_{v=1}^m C_{ui} C_{vj} S_{uv} = \delta_{ij} \quad (25)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker et $S_{\mu\nu}$ est communément appelée intégrale de recouvrement des orbitales χ_μ et χ_ν et s'écrit :

$$S_{uv} = \int \chi_u(1) \cdot \chi_v(1) \cdot dv_1 \quad (26)$$

Ce développement, appliqué aux équations de Hartree-Fock, conduit aux équations de Hartree-Fock-Roothan auxquelles on applique une fois encore le principe variationnel : on minimise l'énergie totale ε par rapport aux coefficients du développement et l'on obtient alors les équations :

$$\sum_v [F_{uv} - \varepsilon_i \cdot S_{uv}] \cdot C_{vi} = 0 \quad (27)$$

$i = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales moléculaires, et $\mu = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales atomiques. On aura les termes suivants :

$$F_{uv} = H_{uv} + G_{uv} \quad (28)$$

$$H = \int \chi_u(1) \cdot H(1) \cdot \chi_v(1) \cdot dv_1 \quad (29)$$

$$G_{uv} = \sum_{\lambda p} P_{\lambda p} \cdot \left[\iint \chi_u(1) \chi_v(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(2) \chi_p(2) \cdot dv_1 dv_2 - \frac{1}{2} \cdot \iint \chi_u(1) \chi_\lambda(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_v(2) \chi_p(2) \cdot dv_1 dv_2 \right] \quad (30)$$

Et

$$P_{\lambda p} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{occ} C_{\lambda i} \cdot C_{pi} \quad (31)$$

est la matrice de population pour ce système à couches fermées.

Le choix de la base constituée par les orbitales atomiques χ_μ est fondamental, car il joue un rôle important, tant sur la précision des résultats, que sur les temps de calculs nécessaires pour les obtenir, comme il sera vu plus loin dans ce chapitre.

La résolution de ce système d'équations passe par l'annulation d'un déterminant construit sur les m équations à $m+1$ inconnues (les coefficients $C_{\mu i}$ et ε_i relatifs), ce qui conduit à l'équation séculaire du système étudié :

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

$$\begin{aligned}
 (F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11}) \cdot C_{1i} + (F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\
 (F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{21}) \cdot C_{1i} + (F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m}) \cdot C_{mi} &= 0 \quad (32) \\
 (F_{31} - \varepsilon_i \cdot S_{31}) \cdot C_{1i} + (F_{32} - \varepsilon_i \cdot S_{32}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{3m} - \varepsilon_i \cdot S_{3m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\
 \dots + \dots + \dots + \dots &= \dots \\
 (F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1}) \cdot C_{1i} + (F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm}) \cdot C_{mi} &= 0
 \end{aligned}$$

Sa résolution consiste alors à développer ce déterminant et à en trouver les racines (les ε_i) qui l'annulent. Chaque racine sera ensuite injectée à tour de rôle dans les équations de Hartree-Fock-Roothaan afin d'en obtenir les coefficients $C_{\mu i}$:

$$\begin{vmatrix}
 F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m} \\
 F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m} \\
 \dots & \dots & \dots & \dots \\
 F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm}
 \end{vmatrix} = 0 \quad (33)$$

Le système n'est linéaire qu'en apparence car les éléments de matrice $F_{\mu\nu}$ sont quadratiques dans les $C_{\mu i}$. Toutefois, pour pouvoir le résoudre on suppose qu'il est linéaire et on travaille de façon auto-cohérente. On remarque aussi que contrairement aux équations intégrales différentielles de Hartree-Fock, le système d'équations (27) est un système d'équations algébriques. Elles peuvent donc se ramener à l'équation séculaire, écrite dans sa forme générale déterminantale :

$$[F_{uv} - \varepsilon_i \cdot S_{uv}] = 0 \quad (34)$$

qui peut aussi s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$FC = SCE \quad (35)$$

Les programmes de calculs travaillent généralement sous forme matricielle, ce qui évite de devoir résoudre des équations du nième degré (où n est le nombre de fonctions de base); ces équations, après transformation orthogonale, deviennent alors :

$$F^t C^t = C^t E^t \quad (36)$$

Ce qui n'est rien d'autre qu'une équation aux valeurs propres et vecteurs propres, facilement résoluble par les ordinateurs. C est une matrice carrée des coefficients du développement et E est le vecteur des énergies.

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mm} \end{bmatrix} \quad (37)$$

- Les lignes représentent les coefficients des orbitales atomiques.
- Les colonnes représentent les coefficients de l'orbitale moléculaires.

La résolution itérative des équations de Roothaan peut se faire à plusieurs niveaux :

- Soit en calculant rigoureusement l'ensemble $H_{\mu\nu}$, $S_{\mu\nu}$ et $G_{\mu\nu}$ par des méthodes numériques appropriées on a dans ce cas une méthode dite ab initio.
- Soit en négligeant un certain nombre d'intégrales, et en paramétrant les intégrales restantes en faisant appel à des données expérimentales. De telles méthodes sont dites semi-empiriques.

2.2.6 Les fonctions de base :

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs. Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant. Le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater qui sont des puissances de x,y,z multiplié par $\exp(-\zeta r)$ où ζ est une constante déterminant la taille de l'orbitale.

Le second type de bases est formé de gaussiennes. Ces fonctions sont des puissances de x, y, z multiplié par $\exp(-\alpha r^2)$, α étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction. Bien que les bases de Slater soient moins facilement commodes d'utilisation pour des calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques.

Les bases gaussiennes par contre ont une représentation des orbitales atomiques assez pauvre car elles n'ont pas le comportement exact à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r). Par contre leur intérêt est que toutes les intégrales impliquées dans les calculs peuvent être calculées explicitement sans recours à une intégration numérique. Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes on utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases. Ces fonctions sont appelées fonctions gaussiennes contractées.

Il y a bon nombre de différentes bases de gaussiennes possibles pour effectuer un calcul SCF. Les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et al. La plus simple est la base STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G où le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s. Les orbitales de valences sont représentées par deux fonctions qui sont composées des nombres de gaussiennes donnée dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G aura six gaussiennes pour l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour une des fonctions représentant l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour l'autre fonction, et l'orbitale 2p aura aussi trois gaussiennes pour une des fonctions et une gaussienne pour l'autre. Pour une plus grande flexibilité on peut rajouter les fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne pour l'ajout de ces fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple 6-31G*; dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné 6-31G(d). La base 6-31G* ou 6-31G(d) signifie qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G(d;p) signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutés aux autres atomes.

Les orbitales diffuses + et ++ sont d'autres orbitales d'extension des bases, ces orbitales sont caractérisées par des faibles exposants permettent une bonne délocalisation des électrons, on les utilise surtout pour réduire les répulsions électroniques dans les anions.

Contrairement à ces bases, les bases de corrélation de Dunning cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ et cc-pV5Z (double, triple, quadruple, et quintuple-zeta respectivement) incluent des orbitales de polarisation par définition. On peut donc ajouter tant d'orbitales au même atome, par exemple les bases cc-pVDZ et cc-pVTZ ajoutent à l'hydrogène les orbitales 2s, 1p et 3s, 2p, 1d respectivement. Les bases de Dunning permettent aussi d'employer des orbitales diffuses par l'ajout du préfixe AUG- à la base utilisée.

2.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais Density Functional Theory a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF.

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.

Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.

L'aspect mono déterminantal permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

2.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964)[8]. Cette méthode est applicable à tout système avec des particules en interaction qui interagissent dans un potentiel électrique externe. Il est basé sur deux théorèmes :

Théorème 1 :

Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques de tout système. En d'autres termes, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ et donc entre $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_{fond} .

$$E = E[\rho_{\text{fond}}] = F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (38)$$

Avec :

$$F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (39)$$

Où $F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}]$: La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn ; $T[\rho]$: L'énergie cinétique et $V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les caractéristiques de l'état, mais comment connaître la densité électronique de l'état fondamental? C'est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Cohen.

Théorème 2 : Ce théorème montre que lorsqu'une densité électronique quelconque $\rho[\mathbf{r}]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$ donc la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum:

$$E(\rho_{\text{fond}}) = \text{Min}E(\rho) \quad (40)$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai Ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{\text{test}} | H | \Psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E_{\text{fond}} = \langle \Psi_{\text{fond}} | H | \Psi_{\text{fond}} \rangle \quad (41)$$

En résumé : toutes les propriétés du système définies par le potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées par la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\mathbf{r})$ atteint le minimum si et seulement si la densité électronique est l'énergie de l'état fondamental. Cependant, il reste un problème de taille à résoudre. Pour un système à N électrons en interaction, comment réécrire la formule analytique précise de la fonction $F_{H,K}[\rho]$?

2.3.2 Les équations de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kahn et Lu Sham [9] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham (**K.S**) $V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})]$:

$$V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})] = V_{e-n}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] \quad (42)$$

Avec $V_{\text{Hartree}}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree qui définit par :

$$V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (43)$$

et $V_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation

$$V_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (44)$$

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

Dans cette expression E_{xc} est l'énergie d'échange-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 définie par :

$$E_{xc}[\rho] = E_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - T_{fond}[\rho] \quad (45)$$

$T_0[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$E \begin{cases} H\Psi_j = E_j\Psi_j \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots d^3r_n |\Psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 \end{cases} \quad (46)$$

Par un problème plus simple :

$$E' \begin{cases} H_{KS} \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right) \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r}) \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (47)$$

Le problème E' est plus simple que le problème E car :

- La résoudre de l'équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) se fait en utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à N_e états ϕ_j .
- L'expression de la densité électronique est donnée en fonction des N_e fonctions d'onde ϕ_j . C'est la troisième équation de Schrödinger.

2.3.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation :

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées.

2.3.3.1 L'approximation locale de la densité :

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est la Local Density Approximation, ou **LDA**. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80[10]. La **LDA** est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [11,12]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 %), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont en jeu.

La plus grande source d'erreur LDA provient de l'énergie d'échange. Bien que calculée en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus importante, mais l'énergie d'échange est souvent sous-estimée et l'énergie associée est souvent surestimée et faible.

2.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Elles introduisent dans leur expression le gradient de la densité permettent de tenir compte de l'inhomogénéité de la distribution électronique et s'écrivent selon la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) d\vec{r} \quad (48)$$

Il existe plusieurs types de fonctionnelles non locales : la fonctionnelle proposée par Becke en 1988 (B88) [13], la fonctionnelle d'échange- corrélation de Perdew et Wang [14] et la fonctionnelle de corrélation LYP [15] de Lee, Yang et Parr.

2.3.4 Fonctionnelles hybrides :

Il existe une troisième génération de fonctionnelles qui expriment l'énergie d'échange comme une fraction de l'énergie d'échange exacte (qui peut être obtenue par la méthode Hartree-Fock à condition de remplacer les spin-orbitales HF par les spinorbitales Kohn-Sham), et une fraction d'énergie d'échange DFT, d'où le nom qui leur a été donné de fonctionnelles hybrides. La plus utilisée actuellement est incontestablement la fonctionnelle B3LYP [16], employée dans nos calculs, et définie de la façon suivante :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{exact} + b\Delta E_X^{B88} + E_C^{LSDA} + cE_C^{GGA} \quad (49)$$

Les 3 se rapportent aux trois paramètres empiriques a, b et c et qui sont à ajuster par rapport à des données expérimentales.

References:

- [1] Theoretical Study of the adsorption of methanol on a (110) surface of γ -alumina, *International IUPAC Congress* **1997**.
- [2] Born D., Oppenheimer J.R. *Ann. Phys. Rev.* **1927**, 84, 457.
- [3] Hartree, D. R.; *Proc. Cambridge Philos.*; **1928** ; 24 ; 89 ;
Hartree, D. R.; *Proc. Cambridge Philos.*; **1928** ; 24; 426.
- [4] Pauli W. *Phys. Rev.* **1940**, 58, 719.
- [5] (a) Slater J.C. *Phys. Rev.* **1930**, 48, 35.
(b) Slater J.C. *Adv. Quantum Chem.* **1972**, 6, 1.
- [6] (a) Mulliken R.S. *Phys. Rev.* **1928**, 32, 186.
(b) Mulliken R.S. *Phys. Rev.* **1928**, 32, 761.
(c) Mulliken, R.S. *Phys. Rev.* **1929**, 33, 730.
- [7] Roothaan C.C.J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* (1964), 136, B864.
- [9] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev, A*(1965),1133, 140.
- [10] D. M. Ceperley and B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* (1980). 45, 566.
- [11] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Reviews of Modern Physics*, (1989).61, 689.
- [12] J. Kübler and V. Eyert, *Electronic structure calculations dans: Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics* (K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim, (1992).
- [13]A. D. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour », *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098-3100.
- [14]C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, « Development of the Colle-Savetticorrelationenergy formula into a functional of the electron density », *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785-789.
- [15]J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865-3868.
- [16]A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648.

Chapitre III :

*Etude structurale, électronique et spectroscopique de
la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6- Trinitrophenolate*

Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6- Trinitrophenolate

3-1- Introduction

Le piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate est l'un des matériaux organiques utiles avec des applications optiques non linéaires (NLO) et pharmaceutiques. Le complexe a été synthétisé et le système cristallin ainsi que les paramètres de réseau ont été identifiés par analyse XRD monocristalline. Les données révèlent que le cristal synthétisé appartient au système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace P21/n. Les paramètres de mailles obtenus sont $a = 11,2650(2) \text{ \AA}$, $b = 6,669 (10) \text{ \AA}$, $c = 14,8880(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 106,98(10)^\circ$ et $\gamma = 90^\circ$ [1]. Le volume cellulaire est de $1069,67(3) \text{ \AA}^3$ et la multiplicité est $Z=2$. L'unité asymétrique est constituée d'un anion picrate et d'un cation pipérazinium (Figure 1.1). L'étude expérimentale montre que l'anion picrate est liée par des liaisons hydrogène (N-H...O) au cation pipérazinium.

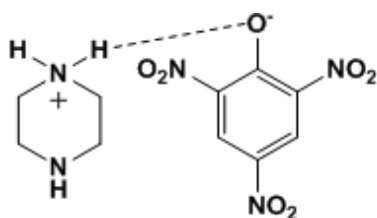


Figure 3.1 : Structure du complexe piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate

Afin d'étudier théoriquement la structure, les interactions intramoléculaires et de faire une étude comparative par rapport à celles de l'expérimentale, nous avons effectué une étude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate.

3-1- Détail de calcul :

Dans un premier temps nous avons effectué des calculs d'optimisations de géométrie ainsi que des calculs de fréquences de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate en phase gazeuse pour s'assurer que les structures optimales obtenues sont des minimums globaux. Ces calculs d'optimisations ont été effectués en utilisant les fonctionnelles B3LYP, BPV86 avec les bases 6-31G (d, p) et 6-31+G (d, p). Le choix de ces méthodes réside dans le fait qu'ils prennent en compte la corrélation électronique. Une comparaison entre les paramètres géométriques de la structure optimisée de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate déterminée théoriquement et ceux obtenus par diffraction des rayons X a

Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6- Trinitrophenolate

été également effectué. Le calcul du moment dipolaire, les énergies des orbitales frontières HOMO, LUMO et le gap énergétique ainsi que le potentiel électrostatique des géométries optimisées ont été également effectué.

Tous les calculs quantiques ont été effectués à l'aide du programme Gaussian09 [2]. Les modèles moléculaires ont été construits et visualisés en utilisant l'interface graphique Gaussview 5.0.

Dans un second temps, les fréquences de vibration et l'intensité IR de la géométrie optimisée ont ensuite été calculées en utilisant les deux fonctionnelles B3LYP et BPV86 avec la base 6-31+G et l'approximation harmonique accompagnées. Les assignations des fréquences de vibrations ont été effectuées avec une grande précision pour chaque mode de vibration. Les calculs de la PED (les distributions d'énergie potentielle) ont été effectués pour chaque mode de vibration à l'aide du programme VEDA [3] (Vibrational Energy Distribution Analysis version 4).

3.3 Etude des paramètres géométriques :

Les énergies des conformations les plus stables, obtenues par des optimisations libres de géométrie à différents niveaux de calcul de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-triitrophenolate sont illustrés Dans le **Tableau 3.1**.

Tableau 3.1 : Energies de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-triitrophenolate obtenues par les fonctionnelles B3LYP, BVP86 avec les bases 6-31+G (d, p) et 6-31+G (d, p) :

Méthode		Energie (u.a)
B3LYP	6-31G (d, p)	-1189.525687
	6-311+G (d, p)	-1189.830708
BPV86	6-31G (d, p)	-1189.666774
	6-311+G (d, p)	-1190.000635

Les résultats présentés dans ce tableau montrent que l'énergie la plus basse et donc la géométrie la plus stable est obtenu par la fonctionnelle **BPV86** avec la base 6-311+G (d, p). Les écarts énergétiques entre la géométrie la plus stable obtenue par le niveau de calcul **BPV86/6-311+G (d, p)** et celles obtenue par les niveaux BPV86/6-311+G (d, p), B3LYP/6-311+G (d, p) et B3LYP/6-31G (d, p) sont égales aux 209.50, 102.87 et 191.40 Kcal/mol respectivement. Les paramètres géométriques des structures optimisées de la molécule

Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6- Trinitrophenolate

déterminée théoriquement à l'aide des fonctionnelles BPV86 et B3LYP avec les bases 6-311+G (d, p) et 6-31G(d,p) ainsi que ceux obtenus par diffraction des rayons X (RX) [1] sont reportés dans les tableaux ci-dessous.

Nous avons réalisé une comparaison entre les différents paramètres géométriques (longueurs de liaisons, les angles de valence et les angles dièdre) obtenus théoriquement et ceux obtenus par RX.

Tableau 3.2: Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d, p) et la base 6-31G (d, p) et expérimentales (DRX) de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6 trinitrophenolate.

	<i>RX</i>	B3LYP6-31G (d, p)	B3LYP (6- 311+ (d, p)	BPV866-31G (d, p)	BPV866- 311+ (d, p)
<i>C1–C2</i>	1.3692	1.3970	1.3980	1.40748	1.40669
<i>C1–C8</i>	1.439	1.4411	1.435	1.45259	1.44624
<i>C1–N9</i>	1.4576	1.3922	1.394	1.39362	1.39400
<i>C2–C4</i>	1.382	1.3920	1.389	1.39776	1.39553
<i>C2–H3</i>	0.93	1.0796	1.079	1.08816	1.08728
<i>C4–C5</i>	1.377	1.38704	1.387	1.39488	1.39416
<i>C4–N11</i>	1.4457	1.46496	1.471	1.47284	1.47804
<i>C5–C7</i>	1.367	1.39534	1.390	1.40343	1.39877
<i>C7–C8</i>	1.4369	1.41276	1.405	1.42323	1.41641
<i>C7–N10</i>	1.4555	1.46857	1.474	1.47536	1.47806
<i>C8–O18</i>	1.2580	1.32044	1.324	1.32526	1.32588
<i>C19–N25</i>	1.483	1.46174	1.460	1.46775	1.46609
<i>C19–C31</i>	1.509	1.53235	1.530	1.53652	1.53478
<i>C19–H21</i>	0.97	1.09949	1.098	1.10801	1.10654
<i>C19–H20</i>	0.97	1.37260	1.092	1.10239	1.10029
<i>C19–N25</i>	1.4808	1.46174	1.460	1.46775	1.46609
<i>N9–O13</i>	1.2148	1.31274	1.302	1.32163	1.31391
<i>N9–O12</i>	1.2198	1.31098	1.311	1.32067	1.31938
<i>N10–O14</i>	1.2191	1.22732	1.220	1.24114	1.23491
<i>N10–O15</i>	1.2193	1.23399	1.227	1.24758	1.24054

Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6- Trinitrophenolate

<i>N11-O17</i>	1.2158	1.23245	1.227	1.24587	1.24005
<i>N11-O16</i>	1.2273	1.23122	1.226	1.24408	1.23888
<i>N34-H35</i>	0.892	1.15257	1.089	1.18756	1.14573
<i>N34-H36</i>	0.865	1.02226	1.021	1.03039	1.02937

D'après les résultats présentés dans le **Tableau3.2** on constate que les valeurs des longueurs de liaisons obtenues par les différents niveaux de calcul sont identiques. Un bon accord a été observé entre les résultats obtenus théoriquement avec les fonctionnelles (BPV86 et B3LYP) et les données expérimentales (RX), puisque les valeurs des longueurs de liaisons sont très proches.

Tableau 3.3 : Angles de valences (°) calculés aux niveauxBPV86 et B3LYP avec la base (6-31G (d, p) ,6-311+G (d, p) et expérimentales (DRX) de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate

ANGLES (°)	RX	B3LYP (6-31G) (d, p)	B3LYP 6-311+ (d, p)	BPV86 6-31G (d, p)	BPV866-311+ (d, p)
<i>C7-C5-C4</i>	118.8	118.75118	118.2	119.0212	118.50130
<i>C7-C5-H6</i>	120.6	119.99239	120.5	119.65671	120.32216
<i>C5-C7-C8</i>	124.6	122.27982	122.9	121.98344	122.52544
<i>C5-C7-N10</i>	116.4	116.57951	116.9	116.57622	116.99800
<i>C8-C7-N10</i>	119.0	121.14065	120.3	121.44027	120.47453
<i>O18-C8-C7</i>	123.6	122.32543	121.0	122.87834	121.99065
<i>O18-C8-C1</i>	124.4	120.95238	122.1	120.51764	121.29140
<i>C7-C8-C1</i>	112.0	116.70032	116.9	116.59497	116.68509
<i>N25-C19-C31</i>	110.8	113.80550	113.5	114.04434	113.93811
<i>N25-C19-H21</i>	109.5	107.94082	108.0	107.75466	107.78686
<i>C2-C1-N9</i>	116.3	119.39913	119.2	119.54534	119.66321
<i>C8-C1-N9</i>	119.5	119.46826	120.2	119.03376	119.25582
<i>C1-C2-C4</i>	119.0	118.97467	119.3	118.60698	118.81067
<i>C1-C2-H3</i>	120.5	120.06416	119.6	120.51715	120.15735
<i>C5-C4-C2</i>	121.3	122.14908	121.9	122.36657	122.36416
<i>C5-C4-N11</i>	119.4	119.03576	122.1	118.95897	118.87182

Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6- Trinitrophenolate

H32–C31–H33	108.1	108.35498	108.3	108.25448	108.33639
O13–N9–O12	122.8	119.31984	119.1	119.15857	118.94837
O13–N9–C1	118.0	118.90809	119.5	118.93769	119.47957
O12–N9–C1	119.2	121.77207	121.4	121.90373	121.57206
O14–N10–C7	119.4	118.57108	118.1	118.60009	118.08260
O15–N10–C7	117.2	116.74693	116.7	116.72063	116.68897
O17–N11–O16	123.2	124.61154	124.6	124.80950	124.75374
O17–N11–C4	118.8	117.58963	117.7	117.43557	117.50391
O16–N11–C4	118.1	117.79882	117.7	117.75492	117.74231
C31–C19–N25	112.2	113.80550	113.9	114.04434	113.93811
C31–N34–H36	110.0	109.53267	109.8	109.41395	109.47190
C19–N25–H27	108.7	110.01861	111.1	109.49419	110.53262

Concernant les angles de valence, on remarque également que les résultats présentés dans le **Tableau 3.3** montrent qu'il y'a un bon accord entre les résultats obtenus théoriquement avec les fonctionnelles (BPV86 et B3LYP) et les données expérimentales (RX), puisque les valeurs des longueurs de liaisons sont très proches.

Tableau 3.4 : Angles de torsion (°) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec la base (6-31G (d, p), 6-311+G (d, p) et expérimentales (DRX) de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate

Angles de torsion (°)	RX	B3LYP/6-311+G (d, p)	B3LYP/6-31G(d, p)	BPV86/6-31G (d, p)	BPV86/6-311+G (d, p)
C8–C1–C2–C4	00	00	0.8	0.60207	1.37886
C1–C2–C4–N11	176.1	179.8	179.8	179.91646	179.73383
C5–C7–C8–O18	177.8	177.3	177.9	178.80854	177.36030
N10–C7–C8–O18	0.4	-2.6	-2.00922	-1.08257	-2.10501
C28–C22–N25–C19	55.9	52.3	52.61315	52.49309	52.04004
N9–C1–C8–C7	178.5	179.3	179.34255	179.46905	179.11074
C8–C7–N10–O15	156.7	143.1	158.73819	167.97936	148.15789
C2–C1–N9–O12	155.0	179.5	179.45706	179.63943	179.15578

Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6- Trinitrophenolate

C5–C7–N10–O14	147.9	141.6	157.65921	167.42357	147.14348
C8–C7–N10–O15	146.8	143.1	158.73819	167.97936	148.15789
C2–C4–N11–O17	3.1	-0.5	-0.28624	-0.14967	-0.52470
C5–C4–N11–O16	1.5	-0.6	-0.37950	-0.22754	-0.61581

Les valeurs des angles de torsion obtenus par les fonctionnelles B3LYP et BPV86 présentées dans le **Tableau 3.5** sont très proches par rapport à celles des rayons X ce qui confirme qu'il y'a un bon accord entre la théorie et l'expérimentale.

Concernant les longueurs de liaison N–H dans le cycle pipérazine, les longueurs de liaison expérimentales sont plus courtes que les distances calculées théoriquement. La Figure 3.2 montre l'allongement de la liaison N–H et la proximité de l'oxygène à l'hydrogène, formant ainsi une liaison hydrogène N34–H35...O13. Les interactions des liaisons hydrogène sont représentées dans le tableau 3.4.

Tableau 3.5 : Liaisons hydrogène théoriques obtenues par les fonctionnelles BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G(d, p) et expérimentales (Å, °) de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate

		N–H (Å)	H...O (Å)	N...O (Å)	N–H...O (°)
N₃₄H₃₅...O₁₃	RX	0.892	1.987	2.7872	148.5
	B3LYP	1.0890	1.5340	2.6225	178.9
	BPV86	2.1578	1.3485	1.3207	33.4
N₃₄H₃₅...O₁₂	B3LYP	1.0890	2.4370	3.0529	114.5
	BPV86	2.2230	2.4148	1.3194	32.7

Ces résultats montrent qu'il y'a un bon accord entre l'étude réalisée par la fonctionnelle B3LYP et celle expérimentale.

L'interaction de liaison hydrogène N–H...O améliore la stabilité moléculaire du composé. Un bon accord a été obtenu entre l'expérience et les angles de liaison calculés.

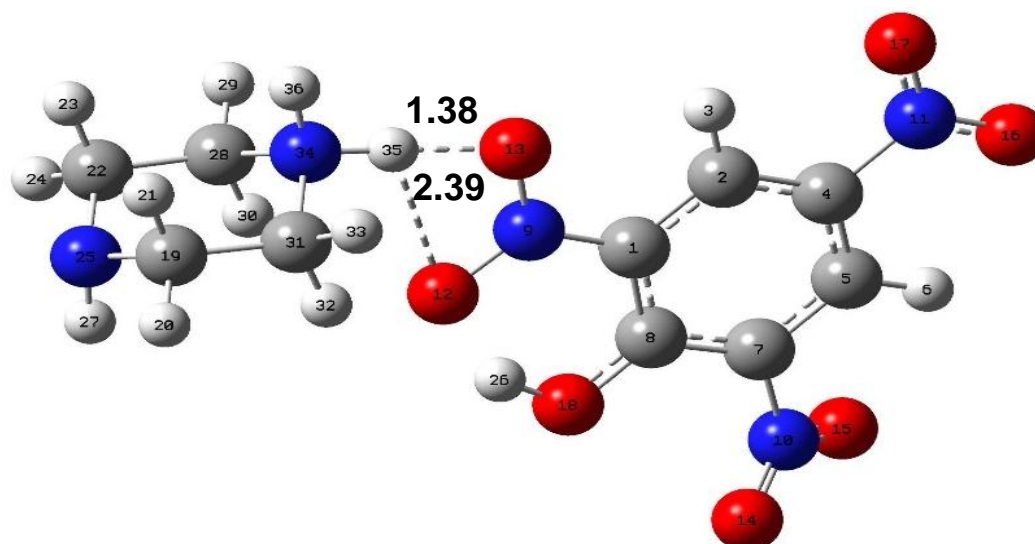


Figure 3.2 : Liaisons hydrogènes de la géométrie optimisées du complexe piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate

3.4 Etude des propriétés électroniques :

3-4-1- Analyse des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO :

Les Orbitales moléculaires frontières les plus importantes sont l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO). Ils jouent un rôle crucial dans la détermination de la réactivité chimique, la stabilité de la molécule, le spectre UV-Visible, les réactions chimiques ainsi que les propriétés électriques et optiques [4]. Conventionnellement, l'HOMO représente la capacité de donner un électron tandis que la LUMO représente la capacité d'accepter un électron. Le gap énergétique est défini comme étant l'écart entre ces deux orbitales. Une molécule avec un petit gap entre les orbitales frontières est plus polarisable et est généralement associée à une réactivité chimique élevée, une faible stabilité cinétique et elle est également appelée molécule molle [5].

Nous proposons de déterminer théoriquement les valeurs énergétiques des orbitales frontières (HOMO et LUMO) ainsi que le gap $\Delta E = |E_{LUMO} - E_{HOMO}|$ de la géométrie optimisée de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate, à l'aide de différents niveaux de calculs (B3LYP, BPV86,) avec les bases 6-31G (d, p) et 6-311+G (d, p). Les énergies de l'orbitale frontière HOMO et la LUMO ainsi que le gap énergétique obtenu sont illustrées dans le tableau ci-après (tableau 3.6) et la figure 3.3 illustre ces orbitales.

Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6- Trinitrophenolate

Tableau 3.6 : Energies des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate obtenues par les fonctionnelles B3LYP, BVP86, avec la base 6-31G(d, p)

Méthode de calcule		E (HOMO)u. a	E (LUMO)u. a	$\Delta E(\text{ev})$
B3LYP	6-31G (d, p)	-0.18	-0.08	2.53
	6-311+G (d, p)	-0.18	-2.18	2.20
BPV86	6-31G (d, p)	-0.15	-0.11	1.07
	6-311+G (d, p)	-0.16	-0.13	0.94

Selon les résultats présentés dans le Tableau 3.6, on remarque que les énergies les plus basses des orbitales HOMO et LUMO sont obtenues par la méthode B3LYP avec la base 6-311+G (d, p). La plus grande valeur du gap énergétique de l'ordre de 28.36 eV est obtenue par le niveau de calcul B3LYP/6-311+G (d, p). On remarque également que les énergies de l'HOMO sont négatives, ce qui indique que le composé étudié est stable.

Contrairement à la méthode BPV86 qui donne les plus faibles valeurs du gap énergétique. 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. Cette absorption électronique correspond à la transition de l'état fondamental au premier état excité et c'est une excitation électronique de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée vers l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée. Comme on peut le voir sur la **Figure 3.3**, l'orbitale LUMO est fortement délocalisée surtout les atomes de l'anion picrate sauf le groupement nitro en position 4 (Para). Tandis que l'orbitale HOMO est principalement localisée surtout les atomes de l'anion picrate sauf deux groupements nitro en position 2 et 6 (méta et ortho). La phase positive est représentée en rouge tandis que la phase négative est représentée en verte.

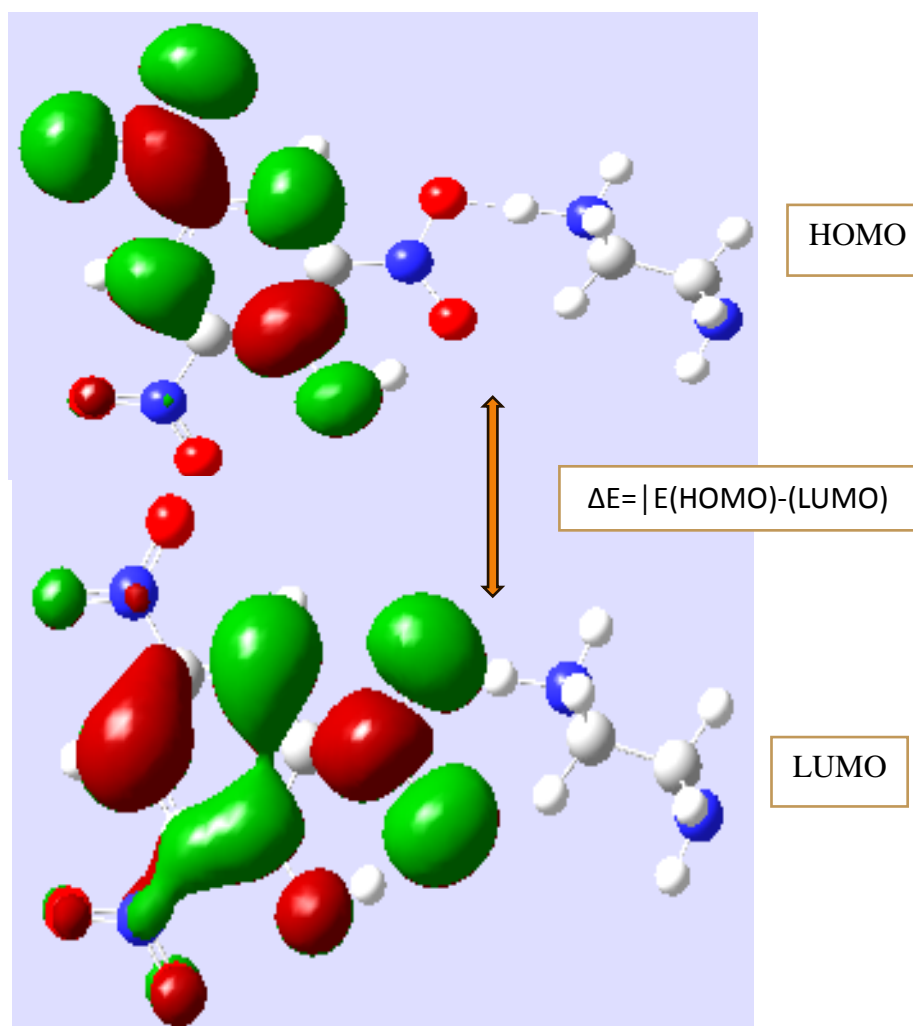


Figure 3.3 :Représentation des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate avec la méthodeBPV86/6-31G(d,p)

3.4.2 Moment dipolaire :

La notion de moment dipolaire en physique et en chimie repose sur l'existence de dipôles électrostatiques. Il s'agit d'une répartition hétéroclite de charges électriques telles que le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Le dipôle le plus simple est donc un couple de deux charges de signe opposé séparées par une distance non nulle. Un moment dipolaire est un vecteur noté généralement P ou D. Il intervient pour décrire l'origine du rayonnement de ces systèmes ainsi que les forces de Van der Waals [6].

Après avoir optimisé la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate, nous avons effectué des calculs du moment dipolaire de cette molécule dans la phase gazeuse. Le Tableau 3.7 regroupe les différents résultats obtenus en utilisant les fonctionnelles B3LYP et BVP86 avec les deux base 6-31G (d, p) et 6-311+G (d, p).

Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6- Trinitrophenolate

Tableau 3.7 : Moments dipolaires (Debye) obtenues par les fonctionnelles B3LYP et BVP86, avec les bases 6-311+G (d, p) et 6-31G (d, p) de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate :

Méthode		Moment dipolaire
B3LYP	6-31G (d, p)	16.2765
	6-311+G (d, p)	15.79
BPV86	6-31G (d, p)	15.7618
	6-311+G (d, p)	15.4842

A partir des résultats présentés dans le Tableau 3.7 on constate que la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate possède un moment dipolaire élevée. On remarque également que la valeur maximale du moment dipolaire qui est de l'ordre de a été obtenue par la méthode B3LYP/6-31G (d, p).

3.4.3 Potentiel électrostatique :

Le potentiel électrostatique, qui est une propriété intrinsèque de chaque point du volume moléculaire, est dû au champ électrique crée par les noyaux et les électrons. Il est défini par le produit d'une charge positive (énergie d'un proton) avec le champ électrique, il s'agit d'une propriété physique qui peut être déterminée expérimentalement par des méthodes de diffraction et calculée théoriquement par des méthodes numériques [8].

En outre, le potentiel électrostatique est un concept très utile dans la compréhension des sites pour l'attaque électrophile et nucléophile ainsi que les interactions de liaison hydrogène [9].

Pour visualiser la distribution de charge dans une molécule on cartographie 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 essentiel et plus utilisés, son importance consiste dans le fait qu'il présente simultanément la taille moléculaire, la forme et aussi les régions de potentiel électrostatique positif, négatif et neutre en termes de graduation de couleurs.

Généralement, les différentes valeurs du potentiel électrostatique sont représentées par des couleurs différentes dans un intervalle donné. Le rouge représente les régions les plus négatives correspond à une attraction du proton par la densité des électrons dans la molécule, le vert et le jaune représentent les régions les moins électrostatiques (les régions neutres) et le

Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-Trinitrophenolate

bleu indique les régions les plus positives (potentiel électrostatique positif correspond à la répulsion du proton par les noyaux atomiques dans les régions du potentiel zéro).

Le graphique (3D) du contour MEP de la molécule la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-Trinitrophenolate Optimisée obtenus au niveau de calcul B3LYP/6-311+G (d, p) sont illustrés dans la Figure3.4.

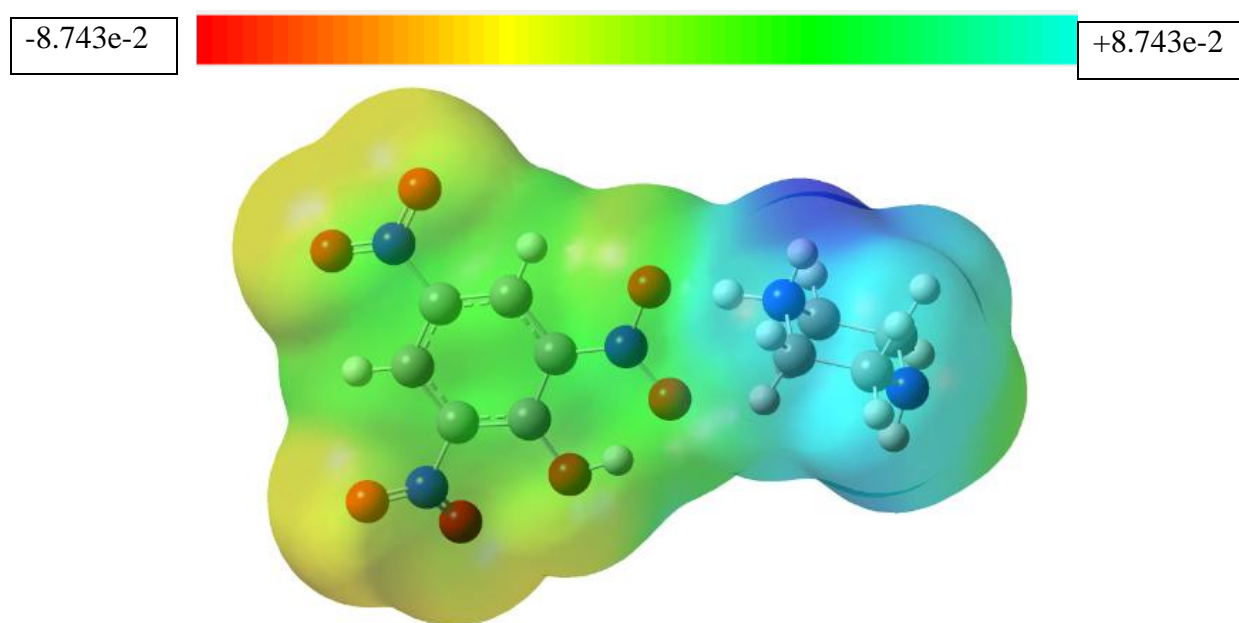


Figure 3. 5 :Potentiel électrostatique moléculaire tridimensionnel (MESP) pour la piperazine-1, 4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate

D'après la Figure 3.5 on remarque que la molécule possède trois sites d'interaction, le rouge est apparu dans les régions les plus électronégatives (maxima de densité électronique), ces régions sont donc des sites électrophiles correspond aux atomes d'oxygène des groupements nitro et la fonction alcool.

Le bleu représente les régions moléculaires polarisés positivement sont localisées sur tous atomes du cation piperazinum. Elles sont caractérisées par les valeurs les plus élevées de potentiel électrostatique ou la densité électronique est minoritaire, elles sont donc des sites nucléophiles. Les autres atomes indiquent la région neutre est schématisées en vert qui est localisée sur le noyau (phényle) de l'anion picrate. Ces sites donnent des informations sur les régions à partir desquelles le composé peut avoir des interactions intermoléculaires et aussi en remarquent d'après la figure qu'il y a une interaction de type N-H...O.

3.5 Etude vibrationnelle :

3.5.1 Aspects théoriques de la spectroscopie de vibration dans l'infrarouge

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories : les translations, les rotations et les vibrations. De nos jours, les études par spectroscopie vibrationnelle sont, de plus en plus, complétées par des calculs de chimie quantique [10,11]. Dans ce cas, l'apport de la modélisation moléculaire est très important pour comprendre des mécanismes réactionnels ou avoir accès à des propriétés chimiques. En effet, les méthodes de la chimie quantique permettent de modéliser un très grand nombre de grandeurs caractéristiques des systèmes atomiques ou moléculaires ou de simuler une grande variété de processus réactionnels. Aussi, la combinaison de ces deux techniques se révèle très puissante pour expliquer à l'échelle moléculaire des détails mécanistiques [12]. Le but principal de la spectroscopie vibrationnelle est la détermination des fréquences de vibration d'une molécule. Ces fréquences dépendent de la masse des atomes impliqués dans le mode normal de vibration ainsi que de la force des liaisons interatomiques. En conséquent, des informations précises sur la structure d'une molécule peuvent être déduites à partir d'un spectre vibrationnel [13,14]. Les vibrations moléculaires ont lieu à différentes fréquences (ν_{vib}) qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Ces fréquences correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique [15].

On peut classés les mouvements des atomes dans une molécule on quatre catégories :

- Vibration d'élongation apparait entre deux atomes,
- Vibration de déformation apparait entre trois atomes,
- Vibration de torsion apparait entre quatre atomes dans le même plan,
- Vibration de torsion hors plan (au moins un atome de quatre est hors plan atomique).

Les vibrations moléculaires dépendent de la nature des atomes qui la composent, la géométrie de la molécule et la nature des liaisons entre les atomes. Une liaison entre deux atomes n'a pas une longueur constante, les atomes vibrent autour de leur centre de masse avec une fréquence qui est caractéristique de la paire d'atomes.

Lorsque les atomes d'une molécule sont dans un mouvement périodique et la molécule subit un mouvement de rotation et de translation, une vibration moléculaire se produite, elle pouvant être classée en deux grands groupes :

- Vibration de valence (élongation, stretching)
- Vibration angulaire (déformation, bending)

Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6- Trinitrophenolate

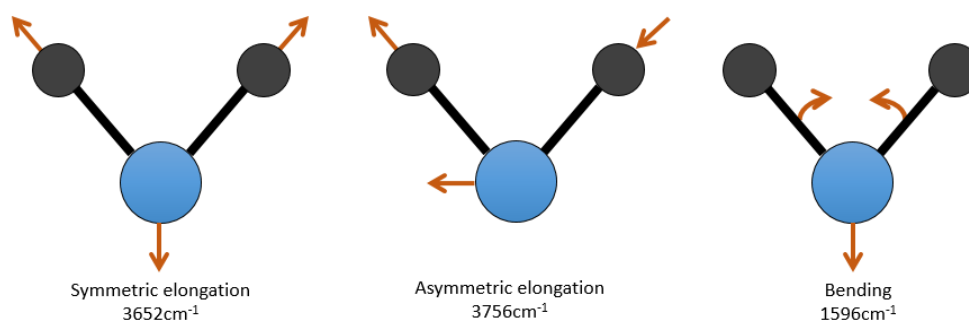


Figure Vibration d'élongation symétrique et asymétrique et vibration angulaire (bending)

3.5.2 : Spectre infrarouge de piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate :

En parallèle au travail d'optimisation géométrique de la piperazine, nous avons mené une étude spectroscopique IR de la conformation la plus stable (chaise E-E). La spectroscopie IR a toujours été un véritable outil pour trouver des modes vibrationnels et reconnaître les groupements fonctionnels dans les composés organiques.

Le but essentiel de cette partie du travail est d'assigner l'ensemble des modes de vibration interne de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate pour obtenir une conformation moléculaire calculée similaire ou proche de celle fournie par l'expérience. Une molécule à N atomes possède $3N-6$ modes internes de vibration. Ainsi, la molécule étudiée est constituée de 36 atomes, elle possède donc 102 modes de vibration. Les fréquences de vibration calculées en utilisant les fonctionnelles BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d, p) accompagnées de la distribution d'énergie potentielle (PED) sont rassemblées dans le **Tableau 3.8**. Le PED a été calculé à l'aide du programme VEDA [16]. Aucune fréquence négative n'a été trouvée ce qui confirme que la géométrie optimale de la molécule est correspondue à un minimum local. Les contributions inférieures à 10 % n'ont pas été prises en compte.

Le spectre d'absorption infrarouge théorique est représenté dans la **Figure 3.6**.

Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6- Trinitrophenolate

Tableau3.8: Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus en utilisant les fonctionnelle B3LYP et BPV86 avec la base 6-311+G (d, p) du piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate

N°	ExpIR ^a	B3LYP		BPV86		Characterization of normal modes with PED (%)
		IR	I ^{Infrared}	IR	I ^{Infrared}	
102		3523.01	1.9851	4330.90	2.3726	νNH_{Pi} (100)
101	3318	3471.54	15.5802	3368.72	13.1694	νNH_{Pi} (100)
100		3262.65	13.1345	3175.88	13.7969	νCH_{Ph} (99)
99	3068	3249.65	27.6352	3163.54	29.9025	νCH_{Ph} (99)
98		3134.23	10.7448	3042.92	16.7899	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_{2\text{Pi}}$ (93)
97		3132.63	2.6869	3042.12	3.5214	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_{2\text{Pi}}$ (94)
96		3114.61	486.1855	3019.82	13.3777	νOH (98)
95		3096.95	9.5044	3019.76	19.8645	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_{2\text{Pi}}$ (84)
94		3096.47	31.0236	2988.29	0.9603	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_{2\text{Pi}}$ (83)
93		3075.84	3.6476	2987.80	12.5159	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_{2\text{Pi}}$ (91)
92		3075.29	12.7853	2935.77	56.3163	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_{2\text{Pi}}$ (92)
91		3015.43	64.9261	2932.81	16.7570	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_{2\text{Pi}}$ (99)
90	2841	3011.19	15.6592	2716.49	555.9300	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_{2\text{Pi}}$ (99)
89		2332.76	4143.2712	1771.73	44463.5469	νNH_{Pi} (88)
88		1737.42	55.6123	1655.42	600.3597	$\delta\text{HNH}_{\text{Pi}}$ (66) ; $\delta\text{NH}_{\text{Pi}}\dots\text{N}$ (13)
87	1624	1633.14	98.9280	1580.76	82.6205	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ (18) ; νCC_{Ph} (43) ; δHOC (16)
86		1619.77	248.6823	1650.33	154.1882	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ (18) ; νCC_{Ph} (34)
85	1436	1585.46	133.9438	1528.55	132.3054	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ (61) ; δHOC (22)
84		1579.76	168.4095	1506.36	191.4388	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ (59) ; νCC_{Ph} (23)
83		1556.57	18.7990	1496.11	14.2950	$\delta\text{CNH}_{\text{Pi}}$ (50) ; $\tau\text{HNH}_{\text{Pi}}\dots\text{N}$ (11) ; $\tau\text{ON}_{\text{Ph}}\dots\text{HN}$ (14) ; $\tau\text{CNH}_{\text{Pi}}\dots\text{N}$ (12)
82		1523.94	76.7494	1480.23	127.5043	νCC_{Ph} (16) ; δHOC (12) ; $\delta\text{HCH}_{\text{P}}$ (18) ; $\tau\text{HCCN}_{\text{Pi}}$ (12)
81		1521.08	8.5589	1455.78	15.6571	νCC_{Ph} (10) ; $\delta\text{HCH}_{\text{Pi}}$ (17) ; $\delta\text{HCH}_{\text{Pi}}$ (29) ; $\tau\text{HCCN}_{\text{Pi}}$ (11)
80		1519.84	4.2305	1453.70	1.6997	$\delta\text{HNC}_{\text{Ph}}$ (37) ; $\delta\text{HCH}_{\text{Pi}}$ (29)
79		1502.12	15.8046	1443.28	83.6758	$\delta\text{HNC}_{\text{Ph}}$ (21) ; $\delta\text{HCH}_{\text{Pi}}$ (23) ; $\delta\text{HCH}_{\text{Pi}}$ (20) ; $\tau\text{HCNC}_{\text{Pi}}$ (11)
78		1498.89	13.5926	1437.39	14.9600	$\delta\text{HCH}_{\text{Pi}}$ (51) ; $\delta\text{HCH}_{\text{Pi}}$ (34) ; $\tau\text{HCNC}_{\text{Pi}}$

**Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium
bis 2,4,6- Trinitrophenolate**

						(10)
77		1492.34	0.0756	1433.68	22.8891	$\delta\text{HCH}_{\text{Pi}}$ (26) ; $\delta\text{HCH}_{\text{Pi}}$ (53) ; $\tau\text{HCNC}_{\text{Pi}}$ (11)
76		1489.72	153.5992	1427.60	0.2454	νOC (18) ; δHOC (14) ; $\delta\text{HCC}_{\text{Ph}}$ (20) ; $\delta\text{CCC}_{\text{Ph}}$ (12)
75		1453.45	14.6342	1394.70	15.8220	$\tau\text{HNNH}_{\text{Pi}\dots\text{N}}$ (50)
74		1431.32	25.7963	1390.68	11.1898	νCC_{Ph} (17) ; νCC_{Ph} (15) ; νNC_{Ph} (14) ; $\delta\text{HCC}_{\text{Ph}}$ (13)
73		1427.89	15.1860	1365.96	59.2969	wHCNC_{Pi} (10) ; wHCCN_{Pi} (33)
72		1414.48	8.7753	1356.58	16.3059	wHCNC_{Pi} (50)
71		1386.73	128.8998	1350.59	135.1411	νCC_{Ph} (29) ; νNC_{Ph} (16) ; νNO_2 (12)
70		1378.98	1.3426	1319.28	0.7895	wHCNC_{Pi} (54)
69		1377.49	181.7078	1315.24	1.6478	$\nu_s\text{NO}_2$ (56)
68		1369.24	0.8024	1306.86	31.1325	$\delta\text{HCC}_{\text{Pi}}$ (11) ; $\delta\text{HCN}_{\text{Pi}}$ (22) ; $\tau\text{HCNC}_{\text{Pi}}$ (12) ; $\tau\text{CNH}_{\text{Pi}\dots\text{N}}$ (10)
67		1358.05	0.0392	1302.19	0.3410	$\delta\text{HCC}_{\text{Pi}}$ (17) ; wHCCN_{Pi} (49)
66	1321	1356.09	571.4059	1296.65	9.7374	νNO_2 (73)
65		1347.90	4.5167	1292.24	395.8101	$\delta\text{HCN}_{\text{Pi}}$ (23) ; $\delta\text{HCC}_{\text{Pi}}$ (21) ; $\tau\text{CNH}_{\text{Pi}\dots\text{N}}$ (15)
64		1334.76	110.1068	1280.82	600.1427	νCC_{Ph} (13) ; νNC_{Ph} (11) ; νNO_2 (11) ; $\delta\text{HCC}_{\text{Ph}}$ (15)
63	1273	1312.03	88.1991	1271.65	304.4473	νCC_{Ph} (22) ; νOC (43) ; $\delta\text{HCC}_{\text{Ph}}$ (10)
62		1266.33	1.5854	1221.70	2.2977	$\delta\text{HCC}_{\text{Pi}}$ (36) ; $\delta\text{HCN}_{\text{Pi}}$ (20)
61		1236.98	172.2854	1179.71	129.7449	νNO_2 (54)
60		1195.76	32.5627	1138.21	6.0785	$\delta\text{HCC}_{\text{Ph}}$ (50)
59		1194.52	101.3979	1137.59	37.1385	νNO_2 (18) ; $\rho\text{CNH}_{\text{Pi}}$ (10) ; $\tau\text{CNCC}_{\text{Pi}}$ (13)
58		1184.49	4.0559	1119.54	207.6160	νNC_{Pi} (18) ; $\delta\text{HCN}_{\text{Pi}}$ (19) ; $\delta\text{HCC}_{\text{Pi}}$ (22) ; $\tau\text{HNNH}_{\text{Pi}\dots\text{N}}$ (10)
57		1151.39	32.0801	1109.61	21.8890	νNC_{Pi} (66)
56		1151.31	258.5659	1105.08	756.6501	νCC_{Ph} (21) ; $\nu_s\text{NO}_2$ (18) ; νNC_{Ph} (15) ; $\delta\text{CCC}_{\text{Ph}}$ (16)
55		1090.13	77.5732	1044.65	9.2252	νCC_{Ph} (14) ; $\delta\text{HCC}_{\text{Ph}}$ (48)
54		1074.63	9.4011	1042.89	82.9565	νNC_{Pi} (63)

**Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium
bis 2,4,6- Trinitrophenolate**

53		1054.97	2.7207	1007.64	168.2024	νNC_{Pi} (18) ; $\rho\text{CNH}_{\text{Pi}}$ (20) ; $\tau\text{HCCN}_{\text{Pi}}$ (10)
52		1022.32	12.4630	989.14	86.7703	νCC_{Pi} (28) ; νNC_{Pi} (17) ; $\tau\text{HCCN}_{\text{Pi}}$ (10)
51		1013.39	14.8236	970.91	13.8609	$\tau\text{HCNC}_{\text{Pi}}$ (25) ; $\tau\text{HCCN}_{\text{Pi}}$ (15) ; $\tau\text{CNCC}_{\text{Pi}}$ (13)
50		955.62	52.4083	933.82	24.6543	νCC_{Pi} (21) ; $\rho\text{HNH}_{\text{Pi}}$ (13) ; $\delta\text{CNH}_{\text{Pi}}$ (12) ; $\tau\text{CCNH}_{\text{Pi}}$ (14)
49		945.17	41.6500	913.60	59.3632	νsNO_2 (12) ; νNC_{Ph} (31) ; δONO (19)
48		913.96	30.3561	909.36	58.9613	νNC_{Ph} (15) ; νsNO_2 (18) ; νNC_{Ph} (13) ; δONO (18)
47		911.26	32.7839	884.44	53.8451	$\omega\text{HCCN}_{\text{Ph}}$ (69)
46		905.99	4.0777	883.29	6.2914	νNC_{Pi} (22) ; νNC_{Pi} (11) ; $\omega\text{HCCN}_{\text{Ph}}$ (40)
45		905.93	7.1332	858.92	22.3449	νNC_{Pi} (21) ; νNC_{Pi} (11) ; $\tau\text{HCCN}_{\text{Ph}}$ (41)
44		880.26	0.5552	856.80	0.1189	$\delta\text{CNC}_{\text{Pi}}$ (13) ; $\delta\text{CCN}_{\text{Pi}}$ (22) $\tau\text{HCCN}_{\text{Pi}}$ (11)
43		842.35	65.9695	840.10	11.3870	$\tau\text{HOCC}_{\text{Ph}}$ (84)
42		836.14	22.7109	807.21	17.6499	νOC (11) ; δONO (11) ; $\delta\text{CCC}_{\text{Ph}}$ (31)
41		827.69	0.0566	803.28	1.6481	νNC_{Pi} (16) ; $\tau\text{HCNC}_{\text{Pi}}$ (35) ; $\tau\text{HCCN}_{\text{Pi}}$ (27)
40		819.10	1.3594	798.51	0.0309	νCC_{Pi} (17) ; νNC_{Pi} (42)
39		805.88	51.6325	776.39	57.8948	νsNO_2 (12) ; δONO (36)
38		780.40	20.0663	741.70	10.3380	$\beta\text{OCON}_{\text{Ph}}$ (48)
37		742.59	172.8935	719.43	145.6830	νNC_{Pi} (16) ; $\delta\text{HNC}_{\text{Ph}}$ (13) ; $\tau\text{HNCC}_{\text{Pi}}$ (47)
36		736.34	15.9253	700.46	16.6586	$\beta\text{OCON}_{\text{Ph}}$ (50)
35		723.77	48.9737	692.20	28.5698	δONO (20) ; $\beta\text{OCON}_{\text{Ph}}$ (18)
34		707.83	10.6016	677.17	5.7508	δONO (14) ; $\beta\text{OCCC}_{\text{Ph}}$ (15)
33		693.22	29.1056	667.62	30.7360	δONO (51)
32		656.55	20.1640	626.50	18.9480	$\beta\text{OCCC}_{\text{Ph}}$ (17)
31		591.12	64.3893	568.53	153.8252	$\delta\text{CNC}_{\text{Pi}}$ (16) ; $\tau\text{HCNC}_{\text{Pi}}$ (16) ; $\tau\text{HCCN}_{\text{Pi}}$ (20)
30		545.31	31.4872	526.53	81.7359	δONC (54) ; $\delta\text{CCC}_{\text{Ph}}$ (11)
29		538.34	4.7846	509.60	29.1771	$\tau\text{CCCC}_{\text{Ph}}$ (28) ; $\beta\text{OCCC}_{\text{Ph}}$ (13) ; $\beta\text{NCCC}_{\text{Ph}}$ (13)
28		525.23	31.1282	500.39	72.2731	$\beta\text{NCCC}_{\text{Ph}}$ (15)
27		478.54	0.2931	462.86	0.8838	$\delta\text{CNC}_{\text{Pi}}$ (24) ; $\delta\text{CCN}_{\text{Pi}}$ (23) ; $\tau\text{HCNC}_{\text{Pi}}$ (16)

**Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium
bis 2,4,6- Trinitrophenolate**

26		473.26	127.4816	459.94	237.4362	$\nu_{N_{Pi} \dots H}$ (14) ; $\delta_{CNC_{Pi}}$ (17)
25		456.81	30.8087	443.72	36.5610	$\delta_{CCC_{Ph}}$ (10) ; $\beta_{NCCC_{Ph}}$ (14)
24		418.90	13.1054	407.54	17.8517	$\delta_{OCC_{Ph}}$ (29)
23		414.95	20.2536	403.54	9.6805	$\delta_{CCC_{Ph}}$ (10) ; $\tau_{HCCN_{Pi}}$ (10) ; $\tau_{CNH_{Pi} \dots N}$ (12)
22		402.86	11.4928	392.75	25.2413	$\tau_{HCNC_{Pi}}$ (10) ; $\tau_{HCCN_{Pi}}$ (13)
21		358.95	8.6147	353.26	7.6771	$\delta_{ON_{Ph} \dots H}$ (20) ; $\delta_{NCC_{Ph}}$ (19)
20		349.58	1.3746	340.54	1.2724	$\nu_{NC_{Ph}}$ (12) ; $\delta_{CCC_{Ph}}$ (14) ; $\delta_{CCC_{Ph}}$ (13)
19		338.70	5.1706	330.23	5.6688	$\nu_{NC_{Ph}}$ (31) ; δ_{ONO} (11)
18		334.83	4.0052	326.51	2.5835	$\nu_{NC_{Ph}}$ (10) ; δ_{ONC} (14) ; τ_{CCCC} (14) ; $\beta_{OCON_{Ph}}$ (13)
17		295.81	9.9549	291.71	11.8046	$\tau_{HCNC_{Pi}}$ (26) ; $\tau_{CNCC_{Pi}}$ (15)
16		295.12	1.9197	289.66	0.6793	$\beta_{OCON_{Ph}}$ (44) ; $\beta_{OCCC_{Ph}}$ (10) ; $\beta_{NCCC_{Ph}}$ (17)
15		249.15	0.6410	242.43	0.6017	$\tau_{HCNC_{Pi}}$ (15) ; $\tau_{HCCN_{Pi}}$ (25) ; $\tau_{CNCC_{Pi}}$ (19) ; $\tau_{CNCC_{Pi}}$ (22)
14		207.72	7.1441	207.71	11.7690	$\delta_{ON_{Ph} \dots H}$ (16) ; $\delta_{NCC_{Ph}}$ (12) ; $\delta_{NCC_{Ph}}$ (40)
13		198.79	1.6367	187.66	0.8106	τ_{CCCC} (35) ; $\beta_{NCCC_{Ph}}$ (13) ; $\beta_{NCCC_{Ph}}$ (12)
12		167.03	7.3607	164.03	12.2479	$\nu_{N_{Pi} \dots H}$ (13) ; $\delta_{NCC_{Ph}}$ (50)
11		130.38	18.8059	129.32	17.8129	$\nu_{N_{Pi} \dots H}$ (30) ; $\delta_{NCC_{Ph}}$ (22)
10		124.21	14.3984	121.02	11.1752	$\tau_{CCCC_{Ph}}$ (11) ; $\beta_{NCCC_{Ph}}$ (41)
09		107.64	4.8306	107.20	4.9175	$\delta_{CNH_{Pi}}$ (10) ; $\tau_{H \dots NCC_{Ph}}$ (19) ; $\tau_{CCCC_{Ph}}$ (13) ; $\tau_{CCCC_{Ph}}$ (11) ; $\tau_{ON_{Ph} \dots HN}$ (13) ; $\tau_{CNH_{Pi} \dots N}$ (13)
08		95.53	0.2420	98.49	0.2258	$\delta_{CNH_{Pi}}$ (11) ; $\tau_{H \dots NCC_{Ph}}$ (11) ; $\tau_{ON_{Ph} \dots HN}$ (49) ; $\beta_{OCON_{Ph}}$ (13)
07		78.37	3.4770	79.11	11.8655	$\delta_{H \dots NC_{Ph}}$ (10) ; $\tau_{CCCC_{Ph}}$ (17) ; $\tau_{CCCC_{Ph}}$ (11) ; $\tau_{CNH_{Pi} \dots N}$ (15)
06		75.63	6.4595	72.62	0.3036	$\delta_{H \dots NC_{Ph}}$ (21)
05		47.82	0.3773	46.70	0.0841	$\tau_{ONCC_{Ph}}$ (90)
04		47.46	0.7615	44.97	1.9058	$\tau_{ONCC_{Ph}}$ (83)
03		35.62	0.3478	35.11	0.1699	$\delta_{NH_{Pi} \dots N}$ (49) ; $\delta_{H \dots NC_{Ph}}$ (21)
02		31.17	0.2779	28.60	0.3454	$H \dots NCC_{Ph}$ (43) ; $CNH_{Pi} \dots N$ (27)
01		20.52	0.2481	14.21	0.0134	$NH_{Pi} \dots NC$ (64) ; $H \dots NCC_{Ph}$ (12)

**Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium
bis 2,4,6- Trinitrophenolate**

^a : [1]

v: élongation (**as** : asymétrique, **s** : symétrique) ;

δ: déformation angulaire dans le plan (cisaillement) ;

ρ: déformation angulaire dans le plan (rotation) ;

τ: déformation angulaire hors le plan (torsion) ;

ω : déformation angulaire hors le plan (balancement) ;

β : déformation hors du plan ;

Les modes normaux de vibrations sont de 4000 à 0 cm⁻¹, dont le mode d'absorption le plus fort est observé à 2332,76 cm⁻¹, et le plus faible est observé à 525,23 cm⁻¹. Le calcul des nombres d'onde sont mis à l'échelle en utilisant l'ensemble recommandé de facteurs d'échelle transférables [17], en raison de la surestimation des valeurs expérimentales du calcul DFT.

Par conséquent, les principaux modes de vibration ont été estimés par des facteurs d'échelle comme suit : ~0,953 pour $\nu(\text{C-H}_{\text{Ph}})$, 0,943 pour $\nu(\text{N-H}_{\text{Pi}})$, 0,98 pour $\nu(\text{C-H}_{2_{\text{asPi}}})$, 0,95 pour $\nu(\text{C-H}_{2_{\text{sPi}}})$, 0,925 pour $\nu(\text{NO}_{2_{\text{as}}})$, 0,975 pour $\nu(\text{NO}_{2_{\text{s}}})$, et ~0,98 pour $\nu(\text{O-H})$ [18-20]. Le spectre IR expérimental du composé étudié enregistré dans la gamme spectrale 4000–400 cm⁻¹ et le spectre IR calculé à l'aide du niveau B3LYP/6–311+G (d, p) est illustré à la Figure 3.7.

Comme on peut le voir sur la Figure 3.7 et dans le tableau 3.8, le mode de vibration 89 est lié à la vibration d'élongation N – H de la piperazine. Cette vibration a été observée à 3318 cm⁻¹.

Le nombre d'onde de vibration $\nu(\text{NH})$ a été calculé en utilisant le niveau B3LYP/6–311+G (d, p), et la valeur correspondante est de l'ordre de 3471,15 cm⁻¹. Les vibrations d'élongation du NO₂ sont les bandes les plus caractéristiques dans les spectres IR des composés aromatiques contenant le groupement NO₂ dans leurs structures. Ces vibrations varient entre les vibrations d'élongation symétriques $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ et asymétriques $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ avec de fortes intensités d'absorption.

Les vibrations d'élongation $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ sont apparues dans l'intervalle 1570–1485 et 1370–1320 cm⁻¹, respectivement [21]. Dans notre étude, les vibrations d'élongation $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ calculées sont égales aux 1467 cm⁻¹ (PED 61%) et 1322 cm⁻¹ (PED 73%), respectivement.

Les valeurs expérimentales correspondantes sont apparues à 1436 cm⁻¹ pour $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ et 1321 cm⁻¹ pour $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$. Les vibrations d'élongation C–H dans les composés aromatiques sont identifiées entre 3100 et 3000 cm⁻¹ [22].

Comme il est présenté dans le Tableau 3.8, ces vibrations sont calculées dans les régions 3262,65–3249,65 cm⁻¹ en utilisant le niveau B3LYP/6–311+G (d, p) les bandes

Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6- Trinitrophenolate

correspondantes aux vibrations d'élongation du CH₂ peuvent être observées entre 3000 et 2865 cm⁻¹ [23].

Les vibrations expérimentales d'élongation asymétrique et symétrique sont identifiées à 3068 et 2841 cm⁻¹, respectivement.

Les vibrations d'étirement théoriques asymétriques et symétriques correspondantes se situent dans les régions 3072–3034 et 2922–2861 cm⁻¹ respectivement.

La vibration d'élongation asymétrique et symétrique N–H de la piperazine étudiée est observée à 3318 cm⁻¹ [1] et 3207 cm⁻¹ [24], respectivement. Dans la présente étude, les valeurs théoriques correspondantes calculées à 3322 et 3273 cm⁻¹, respectivement, avec un PED de 100 %. De plus, la bande de déformation HNH [δ (HNH)], avec un PED de 66%, calculée est de l'ordre de 1736 cm⁻¹. Les vibrations d'élongation C=C sont observées à 1624 cm⁻¹, et la valeur calculée est de 1632 cm⁻¹.

La présence de pics correspondant à 1273 cm⁻¹ est due à la présence d'atomes phénoliques « O » (vibrations d'étirement C=O). La valeur calculée est de 1279 cm⁻¹ avec une contribution de 43 %. Comme le montre le Tableau 3.8, le mode de vibration 96 est lié à la vibration d'élongation O–H ν (OH). Ce nombre d'onde de vibration a été calculés et la valeur mise à l'échelle correspondante est de l'ordre de de 3052 cm⁻¹ avec un PED de 98 %.

Les pics inférieurs à 932 cm⁻¹ sont dus au cisaillement du NO₂. Alors que la fréquence 108 cm⁻¹ est due aux vibrations de torsion τ ONPh...HN, τ H...NCCPh et τ CNHPi...N, ce qui confirme la formation de la liaison hydrogène.

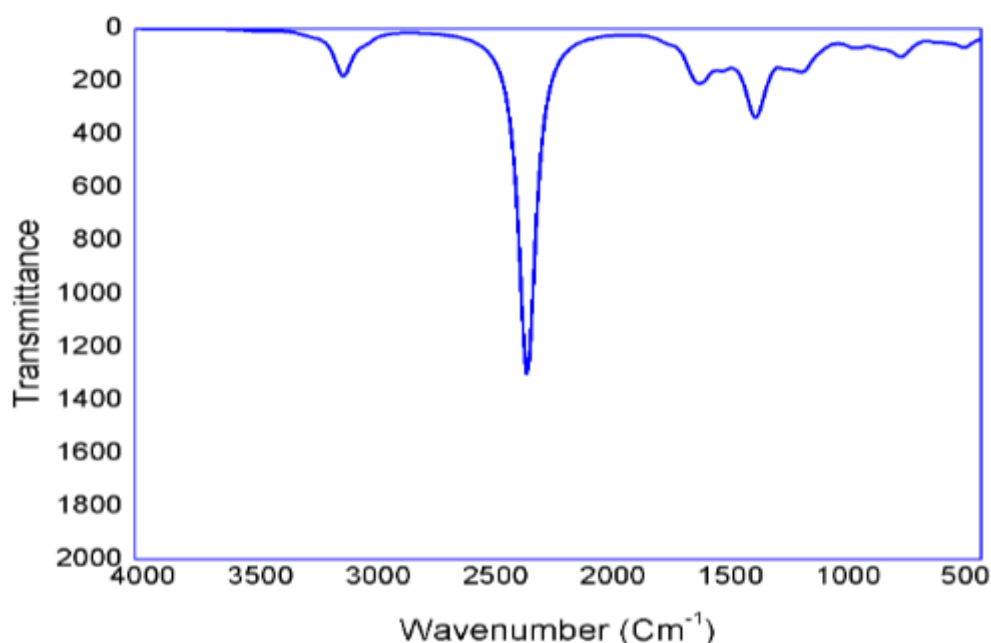


Figure 3.7 : Spectre d'absorption infrarouge de la molécule piperazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophenolate obtenu théoriquement

Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium bis 2,4,6- Trinitrophenolate

Références:

- [1] Suguna, S., Anbuselvi, D., Jayaraman, D., Nagaraja, K. S., &Jeyaraj, B. (2014). Synthesis, growth, structural and optical studies of organic nonlinear optical material–Piperazine-1, 4-dium bis 2, 4, 6-trinitrophenolate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 132, 330-338.
- [2] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, 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, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010. Gaussian 09, Revision B.01.
- [3] Jamróz, M. H., (2004), Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4, program, Warsaw.
- [4]Fleming, I. (1977). *Frontier orbitals and organic chemical reactions*. Wiley.
- [5]Pearson, R. G. (2005). Chemical hardness and density functional theory. *Journal of Chemical Sciences*, 117(5), 369-377.
- [7] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-moment-dipolaire-9262/>
- [8] <https://core.ac.uk/download/pdf/20638311.pdf>
- [9] Perdew, J. P., Burke, K., &Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [10] E.B. Wilson, *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*, Courier Dover Publications, 1955.
- [11] X. Zhou; L. Wang; P. Qin, *J. Comput.Theor. Nanosci* 9 (2012) 814.
- [12] Biémont, E. (2008). *Spectroscopie moléculaire: Structures moléculaires et analyse spectrale*. De Boeck Supérieur.
- [13] Taleb, I. (2013). *Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, appliquée au sérum pour le diagnostic de carcinome hépatocellulaire chez les patients atteints de cirrhose* (Doctoral dissertation, Reims).

**Chapitre III : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la piperazine-1,4-dium
bis 2,4,6- Trinitrophenolate**

- [14] A. CHEDIN; Z. CIHLA, Cahiers de Physique. 21 (1966) 129
- [15] M. Dalibart, Spectroscopie Dans l'infrarouge, Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [16] Jamróz, M. H., (2004), Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4, program, Warsaw.
- [17] Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J. E., & Vargha, A. (1983). Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene. *Journal of the American Chemical Society*, 105(24), 7037-7047.
- [18] Alecu, I. M., Zheng, J., Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2010). Computational thermochemistry: scale factor databases and scale factors for vibrational frequencies obtained from electronic model chemistries. *Journal of chemical theory and computation*, 6(9), 2872-2887.
- [19] Bardakçı, T., Kumru, M., & Güner, S. (2013). Molecular structure, vibrational and EPR spectra of Cu (II) chloride complex of 4-amino-1-methylbenzene combined with quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1054, 76-82.
- [20] Bernardino, A. C. S. S., Teixeira, A. M. R., de Menezes, J. E. S. A., Pinto, C. C. C., Santos, H. S., Freire, P. T. C., ... & Braz-Filho, R. (2017). Spectroscopic and microbiological characterization of labdane diterpene 15, 16-epoxy-4-hydroxy-labda-13 (16), 14-dien-3, 12-dione isolated from the stems of *Croton jacobinensis*. *Journal of Molecular Structure*, 1147, 335-344.
- [21] Tamer, Ö., Avcı, D., & Atalay, Y. (2015). The effects of electronegative substituent atoms on structural, vibrational, electronic and NLO properties of some 4-nitrostilbene derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 644-650.
- [22] Rafilovich, M., & Bernstein, J. (2006). Serendipity and four polymorphic structures of benzidine, C₁₂H₁₂N₂. *Journal of the American Chemical Society*, 128(37), 12185-12191.
- [23] Chain, F., Romano, E., Leyton, P., Paipa, C., Catalán, C. A. N., Fortuna, M. A., & Brandán, S. A. (2014). An experimental study of the structural and vibrational properties of sesquiterpene lactone cnicin using FT-IR, FT-Raman, UV-visible and NMR spectroscopies. *Journal of Molecular Structure*, 1065, 160-169.
- [24] Gunasekaran, S., & Anita, B. (2008). Spectral investigation and normal coordinate analysis of piperazine.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Notre travail a pour objectif l'étude théorique de la molécule pipérazine-1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophénolate et la détermination de paramètre structurale théorique, les propriétés électronique et l'analyse vibrationnelle infrarouge (IR).

Nous avons effectué dans un premier temps des optimisations libre de géométries avec différents niveaux. Nous avons trouvé que les paramètres structuraux de la géométrie optimale obtenus théoriquement par les fonctionnelle BPV86 et B3LYP sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement.

Une liaison hydrogène intermoléculaire est formée entre l'hydrogène de l'atome d'azote protoné de la pipérazine et l'atome d'oxygène chargé négativement de l'anion picrate. Dans ce composé, la force donneur-accepteur est considérablement élevée en raison de la liaison hydrogène intermoléculaire. La présence de ces liaisons hydrogène indique que le composé étudié dans ce travail peut être utilisé comme un meilleur matériau NLO.

En outre nous avons fait des calculs des énergies des orbitales frontières (HOMOLUMO), le gap énergétique et le moment dipolaire. Nous avons trouvé que la molécule étudiée présente des petites valeurs du gap énergétique et des grandes valeurs du moment dipolaire. Ces résultats montrent également que la molécule pipérazine 1,4-dium bis 2,4,6-trinitrophénolate présente des propriétés d'optique non linéaire (ONL).

L'analyse du potentiel électrostatique de la molécule étudiée en utilisant la méthode BPV86/6-31+G (d, p) montre que les oxygène présentent les régions les plus électronégatives avec les plus petites valeurs du potentiel électrostatique.

Dans un deuxième temps, nous avons déterminé les fréquences de vibration en utilisant les fonctionnelles BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d, p). Chaque fréquence de vibration est attribuée sur la base de la distribution d'énergie potentielle (PED). Le spectre théorique IR a été bien produit et toutes les vibrations ont été identifiées.

En perspective, il est envisageable de faire une analyse des orbitales naturelles de liaison (NBO) afin d'étudier les interactions intra-moléculaire N-H.....O. Nous pensons également d'étudier les propriétés ONL.