

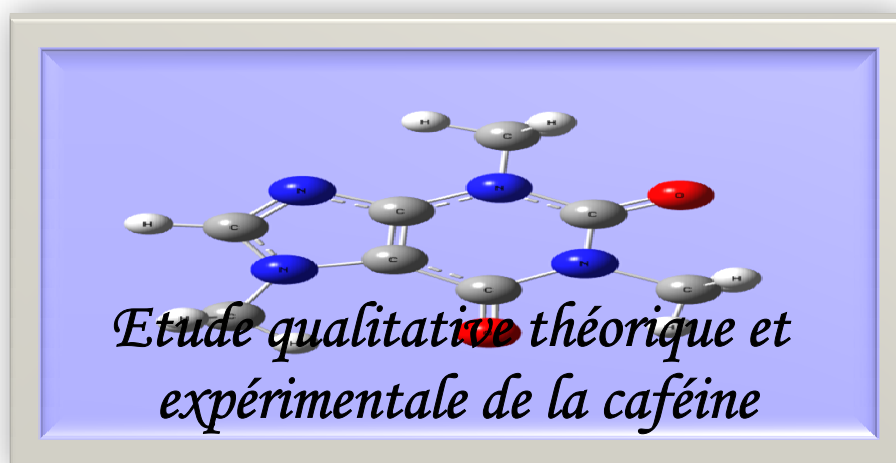


République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université D. Moulay Tahar de Saïda

Faculté des sciences
Département de chimie

Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du
Diplôme de licence en chimie organique
Filière : science de la matière
Spécialité : chimie organique

Thème



Présenté par :

M^{lle} .Boutercha Hasna

M^{lle}. Segheir Khadra

Évalué le 16/06/2014 devant le jury composé de :

Examineurs

M^{lle} N.Benhalima

MCB à l'université de Saïda

M^r T.Kebir

MCB à l'université de Saïda

Encadreur

M^{me} W.Sellaoui

MAA à l'université de Saïda

Année universitaire : 2013-2014

Le plus grand dérèglement de l'esprit

C'est de croire les choses pour ce qu'on veut quelles soient.

Bossuet

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail aux personnes chères qui ont sacrifiés pour me faciliter les trajets durant mes années d'études et m'ont offert leur amour:

- *Mes parents que je pris Dieu tout puissant de me les garder.*
- *Mes frères : Mustapha, Abdelmadjid .*
- *Mes sœurs : Fatima, Fatna, Malika, Amoura, Nawel, Ahlem.*
- *Tous mes amis précisément : Abderrezak.*
- *A Tout qui nous avons réservé une place dans leur tendre cœur.*
- *En fin, à tout qui ont connu Hasna.*

Hasna

DEDICACES

Je tien à exprimer ici mon profond et éternel amour aux personnes que je porte dans mon cœur :

- Mes parents, mes sœurs, mon frère.*
- Les enfants : Mohamed et Marwane.*
- Mes amis particulièrement.*
- Et à toute la famille.*

Khadra

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'institut des sciences, département de chimie au laboratoire de chimie organique de l'université de Saida sous la direction de M^{me} W.Sellaoui, maître assistante à l'université de Saida. Nous tenons à lui exprimer notre profonde reconnaissance pour ses conseils durant la préparation de ce travail et qu'elle trouve ici l'expression de nos profonds respects.

Nous adressons nos vifs remerciements à M^{elle} N.Benhalima maître assistante à l'université de Saida et M^r T.Kebir maître assistant à l'université de Saida qui nous ont fait l'honneur de participer à ce jury.

Nous voulons aussi remercier les laborantines, M^{me} B.Laboukh et M^{elle} F.Kourat pour leurs disponibilités durant la réalisation de nos expériences et pour leurs aides à préparer tous les matériels nécessaires

Sommaire

Chapitre I: Introduction générale.

I. Rappel bibliographie sur la caféine.....	01
I.1 Historique.....	01
I.2 la caféine en biophysique.....	02
II. Les méthodes expérimentales.....	04
II.1 Définitions.....	04
II.2 Les techniques d'extraction.....	05
II.2.1 la distillation.....	05
II.2.2 L'hydrodistillation (entraînement e la vapeur).....	06
II.2.3 Extracteur de soxlhet.....	07
II.2.4 Chauffage a reflux.....	07
II.2.5 Extraction par solvant.....	08
II.3 technique de purification.....	09
II.3.1 séchage d'un liquide organique.....	09
II.3.2 Recristallisation.....	09
III. Les méthodes de chimie quantique.....	10

Chapitre II : Méthodologie.

II.1 partie expérimentale.....	16
II.1.1 l'extraction du café	16
II.1.2 l'extraction du thé	18
II.2 partie théorique	21

Chapitre III : Résultat et interopération

I. Les résultat expérimentaux	22
I.1 analyse par spectroscopie IR.....	22

I.le point de fusion	30
II. les resultat théoriques.....	31
II.1 les propriétés structurales	31
II.2 les propretés vibrationnelles	37

Conclusion générale et perspectives

Bibliographie

I. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CAFEINE

I.1 historique

La caféine de formule brute, $C_8H_{10}N_4O_2$ (3,7-dihydro-1,3,7-triméthyl-1H-purine-2,6-dione) présente des propriétés proches de celles des alcaloïdes¹ mais elle fait partie de la famille des méthylxanthines². Ainsi, elle dérive des amino-acides qui sont des éléments constitutifs des protéines pouvant affecter le système nerveux et le système cardiovasculaire [1]. Présente dans 40% des plantes, certains alcaloïdes constituent des médicaments et d'autres des drogues tel que la caféine qui peut être considérée comme un produit dopant dans le domaine sportif [2]. Dans sa forme pure, elle consiste en une poudre blanche d'un goût extrêmement amer.

La caféine anciennement appelée guaranine (figure I.1), a été découverte en 1819 par le chimiste allemand Friedrich Ferdinand Runge. Elle dérive de la purine (figure I.2). Largement consommée, la caféine entre dans la composition de nombreuses boissons en quantité importante tel que le montre le tableau I.1 [2].

La structure cristalline de la caféine hydratée a été déterminée par Sutor en 1958[3], et confirmée récemment par Edward en 1997 par une étude de diffraction des RX sur poudre à la température de 293K [4].

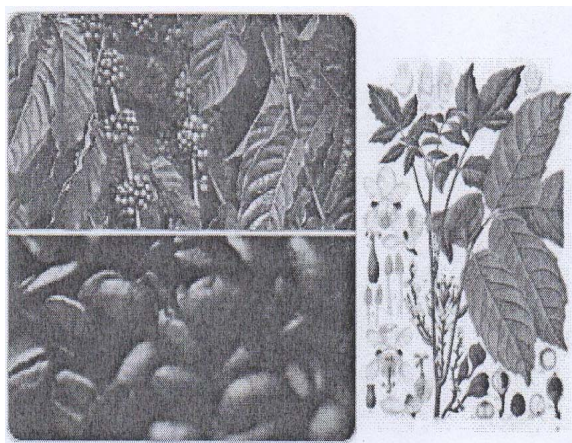


Figure I.1: La plante de guarana.

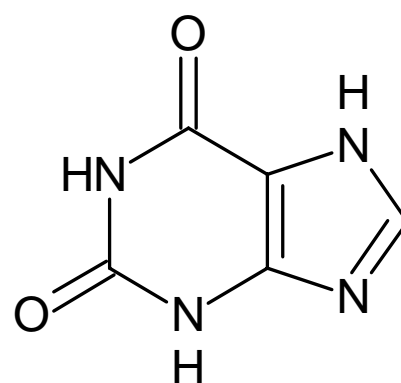


Figure I.2 : structure chimique de la purine.

¹ Alcaloïde : composé organique azoté et basique tiré d'un végétal.

² Xanthine : base purique provenant de la dégradation des acides nucléiques.

Boisson ou aliment	Portion	Teneur en caféine
Café filtre	1 tasse (250 ml)	179 mg
Café infusé	1 tasse (250 ml)	135 mg
Café soluble (instantané)	1 tasse (250 ml)	de 75 mg à 106 mg
Café expresso	¼ de tasse (50 ml)	89 mg
Boisson gazeuse de type cola	355 ml (1 canette)	de 36 mg à 50 mg
Thé	1 tasse (250 ml)	de 30 mg à 50 mg
Chocolat pour la cuisson	100 g	de 90 mg à 200 mg

Tableau I.1: Sources de caféine dans quelques boissons et aliments

I.2 La caféine en biophysique

La caféine étant un excitant du système nerveux, elle stimule l'écorce cérébrale et agit par antagonisme des récepteurs de l'adénosine dans le cerveau en bloquant ses récepteurs : une fois que l'adénosine est fixée sur les récepteurs des cellules nerveuses, elle diminue leurs activités. La molécule de la caféine ; structurellement similaire à l'adénosine, active les cellules. Cependant, elle se fixe aux récepteurs et empêche l'action de l'adénosine. L'augmentation de l'activité nerveuse qui en résulte déclenche la libération d'adrénaline. Cette dernière est une hormone qui augmente le rythme cardiaque, la contractilité du cœur et la pression artérielle. Elle augmente aussi l'apport du sang aux muscles en agrandissant le diamètre des vaisseaux sanguins, et la libération du glucose par le foie (néoglucogenèse).

La caféine présente des effets au niveau respiratoire et gastro-intestinal. Comme elle agit au niveau des muscles squelettiques, du flux sanguin rénal, de la glycolyse et de la lipolyse³ [5]. Sa consommation en grande quantité pendant une durée prolongée peut conduire à une intoxication connue sous le nom de *caféisme* qui, selon prise une étude du *British Journal of addiction*, bien que rarement diagnostiqué, pourrait toucher une personne sur dix dans la population [6]. Consommée à long terme, elle peut inhiber l'apprentissage dépendant de l'hippocampe⁴ et la mémoire partielle par l'inhibition de la neurogenèse hippocampale [7]. Dans le cas d'overdoses extrêmes, la mort peut survenir.

³ Lyse : destruction par fragmentation d'une molécule organique d'une cellule ou d'un tissu, sous l'influence d'agents physiques ou chimiques.

⁴ Hippocampe : zone du lobe temporal de chaque hémisphère cérébral faisant partie du rhinencéphale et jouant un rôle dans le comportement.

Les principaux effets de la caféine sur l'organisme sont résumés dans le tableau suivant :

	Effets secondaires	Symptômes d'une surdose
Système nerveux	Somnolence Soif Anxiété Confusion Irritabilité insomnie.	Irritabilité Anxiété Agitation confusion Delirium maux de tête insomnie
Systémique	hyperglycémie	Déshydratation-fièvre
Musculaire	tremblements	Convulsions-tremblements-hypertonie
Gastrique	Nausées Douleurs	Douleurs abdominales -nausées- vomissements (éventuellement avec du sang)
Respiration	Difficulté de la respiration	Respiration rapide
Peau	Rougeur – sueurs froides – pâleur	Augmentation de la sensibilité au toucher ou à la douleur
Sens de l'équilibre	vertiges	Bourdonnement
Yeux	Vision brouillée	Vision de flash
Cœur	Accélération du rythme cardiaque	Tachycardie ⁵ -arythmie ⁶

Tableau I.2 : principaux effets secondaires et symptômes de l'intoxication à la caféine [8].

Elle peut aussi entraîner la paralysie voir la mort de certains insectes qui se nourrissent des plantes [9].

⁵Tachycardie: accélération du rythme cardiaque.

⁶ Arythmie : trouble du rythme du cœur caractérisé par une irrégularité des contractions.

II. LES METHODES EXPERIMENTALES

II.1 Définitions.

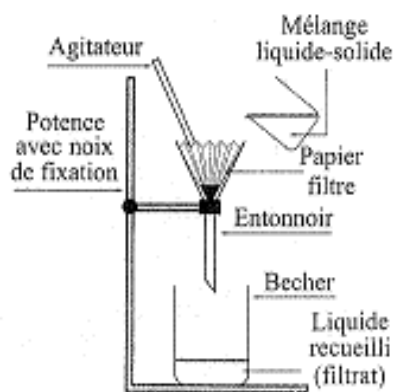
- **Extraction** : La séparation d'une espèce chimique du mélange.
- **Distillation** : un procédé de séparation des constituants d'un mélange à l'état liquide dont le principe est basé sur la différence entre leurs températures d'ébullition.
- **Filtration** : la séparation entre la phase solide et la phase liquide d'un mélange hétérogène.

Le liquide obtenu est appelé filtrat.

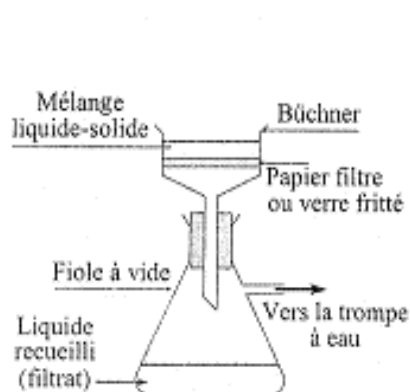
Il y a deux types de filtration :

Filtration simple (lente) : consiste à verser le mélange dans un entonnoir contenant un papier filtre.

Filtration sous vide (filtration sur büchner) : se réalise sur un büchner, entonnoir à fond plat perforé que l'on recouvre d'un filtre rond. Le büchner est placé sur une fiole à vide reliée à une trempe à eau.



Filtration simple

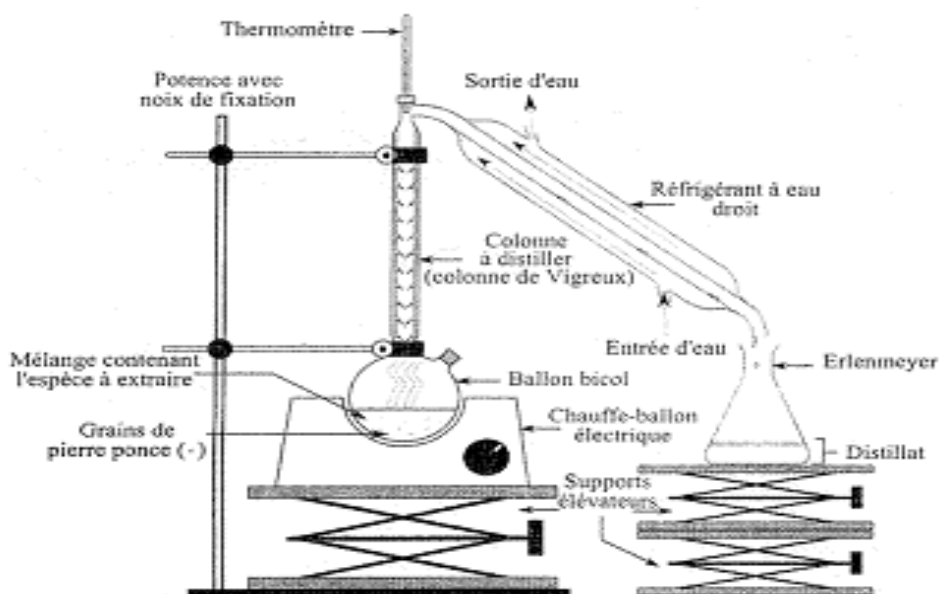


Filtration sous vide = Filtration sur Büchner

- **Recristallisation** : Consiste à purifier un solide en le dissolvant à chaud dans un solvant dans lequel il n'est pas soluble à froid. Les impuretés à éliminer sont quant à elles, en général, solubles à chaud et à froid dans le solvant utilisé. Lorsque le mélange est refroidi, seul le solide à purifier est alors recristallisé : le produit obtenu est alors plus pur.
- **Relargage** : le passage de la plus grande partie des molécules organiques dissoutes dans l'eau vers la phase organique par l'ajout de chlorure de sodium. En effet, la solubilité du produit concerné est moins importante dans l'eau salée que dans l'eau pure (augmentation de la force ionique du milieu). De plus, la densité de la phase aqueuse saline est plus grande que celle de l'eau, ce qui facilite la séparation.
- **Décantation** : la séparation de deux phases liquides non miscibles de densités différentes.

II.2 Les techniques d'extraction

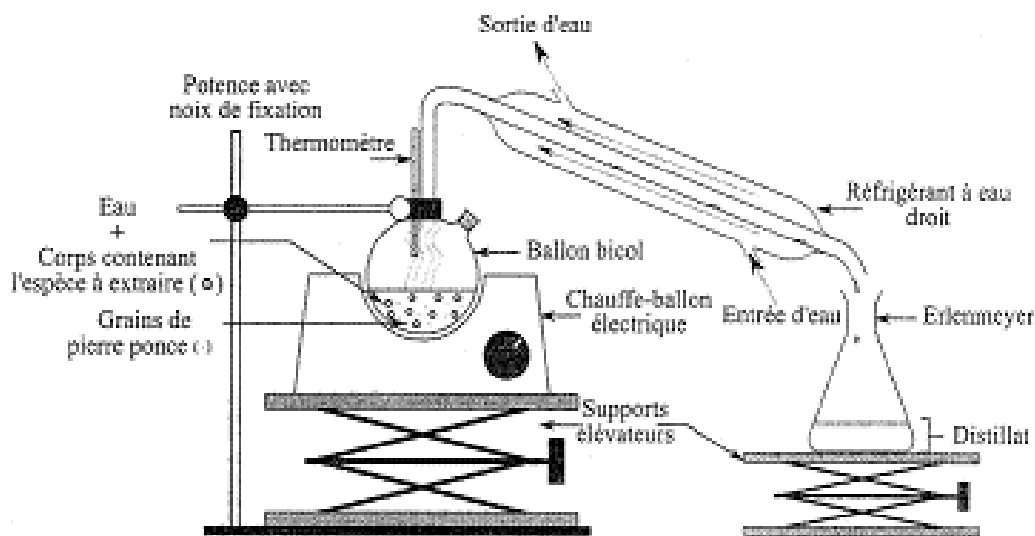
II.2.1 La distillation :



La distillation est une méthode de séparation basée sur la différence de température d'ébullition des différents liquides qui composent un mélange. Si on chauffe un mélange de liquides, c'est le liquide le plus volatil, celui qui a la température d'ébullition (T_{eb}) la plus basse qui s'échappera le premier. Dans ce cas, on utilise un montage de distillation simple alors que si les températures sont proches, on utilise un montage de distillation fractionnée : la vapeur émise par la solution chauffée contient les composés volatils à séparer. Au niveau des pointes de la colonne de vigreux, des équilibres liquide-vapeur du mélange s'établissent menant à une recondensation partielle de la vapeur et à son enrichissement en le composé le plus volatil. Finalement, en tête de colonne, la vapeur ne contient plus que le composé le plus volatil qui va se recondenser après traversée du réfrigérant.

Lors d'une distillation, comme pour tout chauffage d'un liquide, il convient d'ajouter au mélange quelques grains de pierre ponce afin d'assurer une agitation douce pendant l'ébullition. De plus lors d'une distillation, il faut mesurer la température de vapeur et non la température du mélange. Le réservoir du thermomètre est donc situé au niveau de l'embouchure du réfrigérant (le réfrigérant sert à condenser les vapeurs du produit).

II.2.2 L'hydrodistillation (entraînement à la vapeur) :



C'est la distillation d'un mélange d'eau et d'un produit naturel. L'hydrodistillation consiste à porter à ébullition le mélange, l'eau en se vaporisant entraîne avec elle certaines substances du mélange qui peuvent être moins volatiles que l'eau. La vapeur en passant dans le réfrigérant doit se condenser et du fait de l'inclinaison de ce dernier, on récupère le distillat dans un récipient.

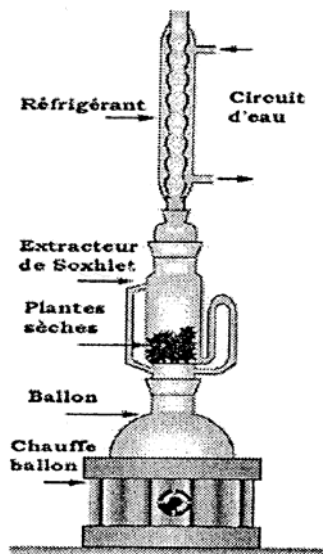
On récupère ainsi un mélange de substances organiques et d'eau. La température du mélange reste constante jusqu'à l'épuisement d'un des réactifs.

L'eau a deux rôles au cours d'une hydrodistillation :

- l'eau est utilisée comme solvant, elle dissout un certain nombre d'espèces chimiques. En fin de distillation, on retrouve ces espèces chimiques dissoutes dans les eaux aromatiques.
- L'eau sous forme de vapeur est utilisée comme corps d'entraînement des huiles essentielles, lesquelles ne sont pas solubles dans l'eau.

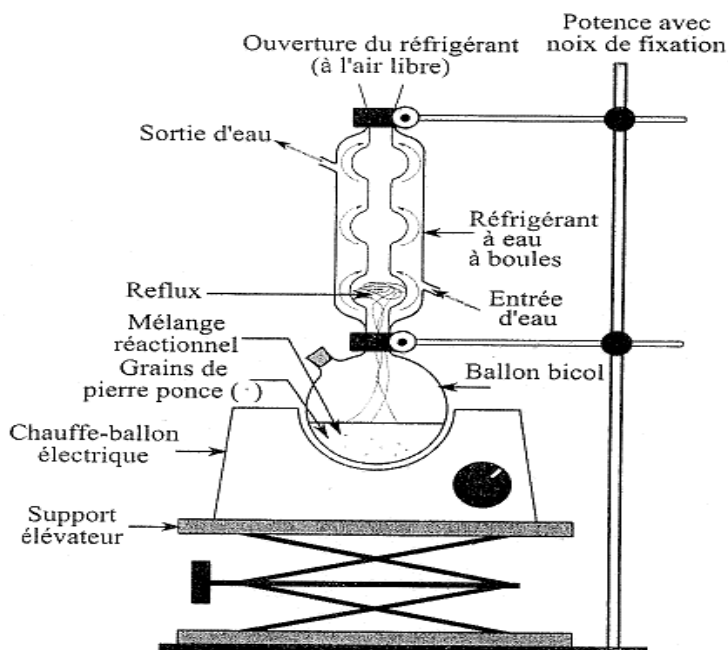
Le distillat obtenu est composé d'une phase aqueuse et d'une phase organique bien définie si la densité de l'huile essentielle est très différente de 1, sauf dans le cas où l'huile essentielle a une densité voisine de 1 on obtient alors une émulsion.

II.2.3 Extracteur de soxhlet :



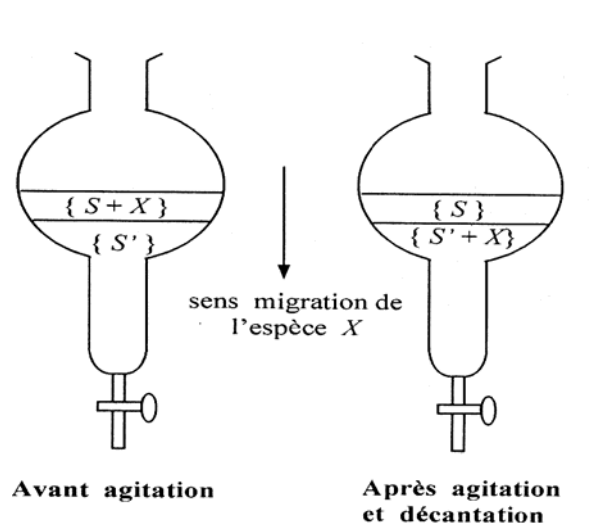
Il s'agit d'une extraction solide-liquide. Le solvant d'extraction doit diffuser à travers les feuilles de la plante utilisée. Avec l'extracteur de soxhlet, la matière végétale est toujours au contact de solvant pur qui distille du ballon. L'extraction est continue et efficace. De plus, avec l'extracteur il n'est pas nécessaire de filtrer la solution obtenue.

II.2.4 Chauffage à reflux :



Le mélange réactionnel, placé dans le ballon, est chauffé grâce au chauffe-ballon. Certaines espèces chimiques peuvent être vaporisées (celles qui sont volatiles, c'est-à-dire celles qui ont une température d'ébullition relativement faible). Les vapeurs s'élèvent et atteignent le réfrigérant vertical. Ce mouvement ascendant des vapeurs est appelé flux. Dans le réfrigérant, les vapeurs se condensent et les liquides résultant de cette condensation coulent vers le bas dans le ballon. Ce mouvement descendant des liquides est le reflux.

II.2.5 Extraction par solvant :



L'extraction liquide-liquide consiste à faire passer par solubilisation une espèce chimique X dissoute dans un solvant S, vers un solvant S' non miscible à S et dans le quel X est beaucoup plus soluble que dans S. Le solvant S' dans lequel on a fait passer X est appelé solvant extracteur.

D'une façon générale :

Une espèce chimique ionique est plus soluble dans l'eau que dans un solvant organique.

Une espèce chimique organique est plus soluble dans un solvant organique que dans l'eau.

L'extraction liquide-liquide est réalisée dans une ampoule à décanter. Le schéma ci-dessus représente la composition des phases avant et après l'extraction.

Pour favoriser la vitesse de séparation des deux phases, on utilise une technique qui consiste à jouer sur la différence de densité des deux phases en « salant » la phase aqueuse : on augmente ainsi sa densité par rapport à la phase organique et on obtient une séparation plus rapide. De plus la présence du sel diminue la solubilité des composés organiques dans l'eau (effet de relargage).

II.3 Techniques de purification

Pour purifier un composé, on peut utiliser ces méthodes parmi beaucoup d'autres techniques.

II.3.1 Séchage d'un liquide organique :

Le séchage d'une substance organique consiste à éliminer l'eau et d'autre produit avec laquelle elle est mélangée. On peut citer comme desséchants chimiques : MgSO_4 anhydre (le plus efficace), Na_2SO_4 anhydre, CaCl_2 anhydre (pour les hydrocarbures et les dérivés halogènes). ces produits sont éliminés par filtration.

II.3.2 Recristallisation :

La recristallisation est une technique de purification des solides qui repose sur la différence de solubilité, dans le solvant choisi, entre le composé à purifier et les impuretés, à chaud et à froid.

La solubilisation du solide est réalisée à chaud (la solubilité d'un solide augmente généralement avec la température) dans un minimum de solvant afin d'obtenir, à chaud, une solution saturée en composé à purifier. La cristallisation intervient pendant le refroidissement.

Quant aux impuretés, trois cas peuvent se présenter :

* Elles sont insolubles dans le solvant chaud : une filtration à chaud de la solution chaude permet de les éliminer (le plus souvent, il s'agit d'impuretés inorganiques).

*Elles sont solubles dans le solvant chaud et le demeurent partiellement dans le solvant froid : la plus grande partie reste habituellement dissoute lors du refroidissement et de la cristallisation du produit principal et est éliminée dans le filtrat (une seconde recristallisation est parfois nécessaire dans un meilleur solvant).

*Elles sont très solubles dans le solvant chaud et peu solubles dans le solvant froid ; la filtration isole un produit contaminé et, dans ce cas, la recristallisation est peu efficace, le solvant choisi n'étant pas adéquat.

Le choix du solvant est primordial : on choisi souvent un solvant de recristallisation présentant des similitudes avec le solide à purifier en termes des propriétés physico-chimiques.

III. LES METHODES DE CHIMIE QUANTIQUE.

Les méthodes de chimie quantique sont des méthodes théoriques qui permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les ions...etc. Des algorithmes de calculs sont utilisés pour minimiser l'énergie totale et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés.

Ces méthodes reposent sur l'équation de Schrödinger [10]

$$H\psi = E\psi \quad (1) \text{ équation de Schrödinger indépendante du temps}$$

H : l'hamiltonien du système à plusieurs noyaux et plusieurs électrons.

ψ : la fonction d'onde.

E : l'énergie totale associée à la fonction d'onde.

$$H : T_e + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn}.$$

T_e : Energie cinétique des électrons.

V_{ne} : Energie potentielle des électrons dans le champ des noyaux.

V_{ee} : Energie de répulsion électrostatique entre les électrons.

T_n : Energie cinétique des noyaux.

V_{nn} : Energie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

En résolvant cette équation, il sera alors possible d'obtenir toutes les informations du système étudié tel que :

- Structures et différentes sortes d'énergies.
- Chemins réactionnels et états de transition
- Spectres IR, RMN, Raman.
- Charges atomiques.
- Propriétés thermochimiques.
- Etc.

Malheureusement, elle n'est soluble exactement que pour les systèmes mono-électroniques, cela a mené à l'introduction des approximations afin d'obtenir une solution approchée de l'équation de Schrödinger du système chimique polyélectronique.

1. Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation[11] est basée sur la séparation de la partie électronique et celle des noyaux, du fait que les électrons dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux (environ 1800 fois moindre de celle du proton) se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. Les électrons sont ainsi considérés, comme se déplaçant dans un champ de noyaux fixes et on peut alors étudier les mouvements électroniques sans tenir compte des mouvements nucléaires et inversement.

2. Approximation d'Hartree-Fock (Approximation de champ moyen) :(1927)

Cette approximation[12] consiste à remplacer l'interaction d'un électron avec les autres électrons par l'interaction de celui-ci avec un champ moyen créée par la totalité des autres électrons. Elle est valable si l'interaction entre les particules est faible et négligeable. Dans le cadre de cette approximation l'équation de Schrödinger à n électrons peut se séparer en n équations mono-électroniques et la fonction d'onde multiélectronique devient le produit de fonctions d'onde de chaque électron.

$$\Psi_H(1,2,\dots,n) = \Phi_1(1) \times \dots \times \Phi_n(n).$$

Malheureusement, cette équation ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli, ni celui d'indiscernabilité des électrons (particules qui ne peuvent être différenciées l'une de l'autre).

Pour satisfaire ces 2 principes, Fock [13] a proposé d'écrire la fonction d'onde polyélectronique sous la forme d'un monodéterminant dit de Slater [14] où les spin-orbitales ont été choisies de façon à être orthogonales et normées.

La méthode d'Hartree Fock se base sur le principe variationnel [15] :

Les meilleurs spin-orbitales correspondent à un minimum d'énergie :

$$E_{\text{électronique}} = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Les équations de Hartree-Fock sont obtenues par minimisation de cette énergie et comme ces équations ne sont pas linéaires, elles sont résolues de manière itérative qui porte le nom de méthode du champ auto-cohérent SCF (Self-Consistent-Field) [16].

La procédure était améliorée par Fock et Slater pour inclure les effets d'échange des électrons et les orbitales obtenues par ces méthodes sont connues sous le nom orbitales d'Hartree-Fock. [17].

Afin d'avoir les expressions analytiques des orbitales moléculaires, Roothaan [18-19] a utilisé l'approximation CLOA (combinaison linéaire des orbitales atomiques) pour construire les orbitales moléculaires (OM).

Comme son nom l'indique, cette méthode consiste à exprimer l'OM par une combinaison linéaire des orbitales atomiques (OA).

Ces OA constituent les fonctions de bases (basis set).

→ Bases d'orbitales atomiques :

Les fonctions de base sont des fonctions spatiales qui décrivent la distribution électronique dans le système moléculaire. Le choix de ces fonctions est issu d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs.

Il existe 4 types de fonctions de bases (OA) :

1. Orbitale type Slater (STO) [20].
2. Orbitale type Gaussienne (GTO) [21].
3. les fonctions de base numérique.
4. les ondes planes.

Les orbitales de type Slater ont l'avantage de décrire correctement la densité électronique près et loin du noyau par contre, les fonctions de type Gaussienne ont une mauvaise forme au voisinage du noyau et décroissent trop rapidement lorsqu'on s'en éloigne. Cependant, le produit de deux fonctions Gaussiennes est une fonction Gaussienne intégrale est dérivable analytiquement alors que celui de deux fonctions de type Slater ne peut être intégré que numériquement. En pratique les orbitales atomiques de Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs OA gaussiennes (GTO).

La plus simple est la base STO-3G encore appelée base minimale : où chaque orbitale de type Slater est approchée par trois fonctions gaussiennes.

Pour décrire plus exactement la densité électronique au voisinage et aux distances éloignées du noyau, plusieurs bases gaussiennes étendues ont été élaborées.

Bases étendues :

Dans les bases les plus utilisées, la partie radiale de chaque OA est représentée par une combinaison linéaire de n gaussiennes :

$$\sum_{n=1}^N d_n e^{-\alpha_n r^2}$$

Les OA sont adaptées aux atomes, de symétrie sphérique. IL n'est pas étonnant qu'elles le soient moins à des systèmes de symétrie quelconque ou sans symétrie dès qu'on s'éloigne du noyau. Pour comprendre les stratégies d'amélioration des bases, on peut découper l'espace en trois zones.

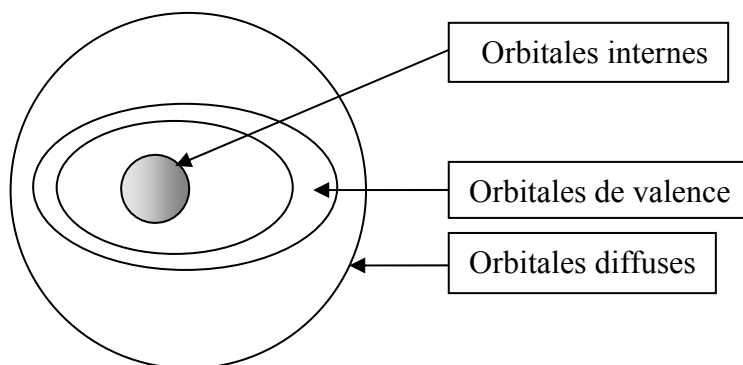


Figure I.3 : les zones à traiter dans la conception d'une base.

1. Les orbitales internes :

Les électrons y sont proches d'un seul noyau : le potentiel nucléaire est pratiquement à symétrie sphérique. Les orbitales atomiques sont donc bien adaptées, mais l'énergie étant très sensible à la position de l'électron au proche voisinage du noyau, il sera préférable de prendre un nombre élevé de gaussiennes.

2. La zone de valence :

C'est la région délicate de la molécule, où la densité électronique est délocalisée entre plusieurs atomes loin de la symétrie sphérique. On utilisera donc pour la décrire au mieux :

*la démultiplication de la couche de valence, ou multiple zêta de valence (ou, en anglais split valence). Par exemple, pour le carbone, une base double zêta utilisera deux orbitales s de valence, $2s$ et $2s'$ et six orbitales p, $2p$ et $2p'$. Les bases usuelles de bonne qualité sont double zêta (DZ) ou triple zêta (TZ).

*l'ajout d'orbitales de polarisation : permet d'améliorer la qualité des résultats, elles décrivent la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome. Ceci se fait en ajoutant à la couche de valence des fonctions de l supérieur : orbitales p, d...pour H et d, f, g..... Pour les atomes de la deuxième et la troisième période etc. En effet, au voisinage d'un atome d'hydrogène ne possédant qu'une orbitale $1s$, aucune direction de l'espace ne peut être privilégiée.

Avec les orbitales p, on peut particulariser une direction, et avec un mélange sp, une direction et un sens, et ainsi de suite avec les hybrides sd, spd etc.

3. La zone diffuse :

Au-delà de la couche de valence, loin des noyaux, l'écart à la symétrie sphérique s'estompe à nouveau. On peut ajouter des orbitales diffuses (d'exposant α faible, qui diminuent lentement quand on s'éloigne du système), ces OA ne sont pas indispensables dans les systèmes usuels, mais le deviennent quand on s'intéresse à des interactions à longue distance (complexes de Van der Waals), ou quand on a un anion. Dans ce cas l'électron supplémentaire tend à s'éloigner sensiblement du noyau et il faut fournir les fonctions permettant d'optimiser cette situation.

La polarisation est moins importante pour ces OA, et un ensemble s et p est en général suffisant.

Nomenclature de bases usuelles :

Outre la base minimale STO-3G, un jeu de bases très utilisé est symbolisé par $n-n'n'' \dots (++)G (**)$

n désigne le nombre de gaussienne de la couche interne.

$n' n'' \dots$ indiquent le nombre de gaussiennes utilisée dans chaque couche de valence, n' pour les orbitales proches du noyau et n'' pour les orbitales éloignées du noyau.

$++$ (facultatif) désigne un (+) ou deux (++) ensembles de diffuses.

$**$ (facultatif) désigne pour la première * des fonctions d sur les atomes de la deuxième période et des fonctions p sur H. Une notation équivalente est $(\dots) G (d,p)$.

Par exemple, la base très utilisée 6-31G** comporte, pour le carbone, 6 gaussiennes pour l'orbitale 1s, un double ensemble de valence, 2s 2p décrit par 3 gaussiennes et 2s'2p' décrit par 1 gaussienne, avec des orbitales de polarisation d (p sur les hydrogènes).

Les atomes de la deuxième période comportent donc 14 fonctions de base, l'hydrogène 5. La base 6-31G** possède une triple couche de valence.

Pseudo-potentiels :

Le temps de calcul peut être réduit, notamment dans les systèmes comportant des atomes lourds (3^{ème} période et au-delà), en remplaçant les électrons internes par un potentiel (pseudo-potentiel) décrivant leur interaction avec les électrons de valence qui sont alors seuls traités explicitement. Plusieurs bases de ce type sont disponibles dans gaussian.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres. Le premier chapitre intitulé introduction générale, présente une étude bibliographique sur la caféine, une description des différentes méthodes d'extraction, de purification et d'identification ainsi que les méthodes de calcul quanto-chimiques.

La méthodologie du travail dont le mode opératoire expérimental et le calcul théorique fait l'objet du deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre nous présenterons les différents résultats trouvés et leurs interprétations et enfin, nous terminerons par une conclusion générale et quelques perspectives.

Le but principal de cette étude est de valider nos résultats théoriques par une comparaison propre à nos résultats expérimentaux et à d'autres données expérimentales.

II.1 partie expérimentale :

Nous avons réalisé l'extraction de la caféine du café par la méthode du chauffage à reflux et du thé avec l'extracteur de Soxhlet.

II.1.1 l'extraction du café :

Le Protocole expérimental comporte trois parties :

1. l'extraction :

- La première étape consiste en une extraction solide/liquide. Pour cela, nous avons pris 25 g de café en poudre dans un ballon de 250 ml. Nous avons ajouté 150 ml d'eau distillée et 12.5 g de carbonate de calcium. Ensuite le ballon est relié à un réfrigérant ascendant, de façon à pouvoir chauffer sans perte de matière, c'est le principe d'un chauffage à reflux (figure II.1). Le mélange réactionnel, placé dans le ballon, est chauffé grâce au chauffe-ballon durant deux heures.

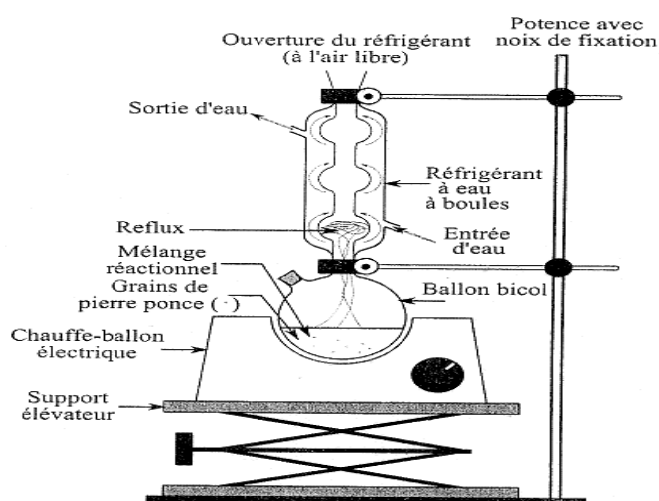


Figure II.1 : principe d'un chauffage à reflux.

Après le chauffage, la solution refroidie est filtrée sur Büchner placée sur une fiole à vide pour faciliter la filtration. Le filtrat est un jus marron qui contient la caféine extraite en solution dans l'eau.

- La seconde étape est une extraction liquide/liquide (la décantation) : dans une ampoule à décanter nous avons introduit 75 ml de la solution marron filtrée avec 25 ml de dichlorométhane et nous avons agité en dégazant régulièrement.

La caféine change alors de phase et passe dans le dichlorométhane. Après la décantation nous avons récupéré la phase organique qui se trouve au dessous de la phase aqueuse.

Une fois cette extraction réalisée et afin de sécher la phase organique (éliminer les traces d'eau), nous avons ajouté une quantité suffisante de sulfate de magnésium anhydre tout en remuant, jusqu'à ce que le sel versé ne s'agglomère plus au fond du bécher. Cette solution est filtrée pour récupérer la phase organique. Pour faire évaporer le solvant, la solution est laissée à l'air pendant quelques jours. Une fois que tout le solvant est évaporé, il reste au fond du ballon des petites aiguilles de couleur jaune pâle qui deviennent après quelques jours blanches : il s'agit de la caféine.

2. la purification :

Parmi les méthodes qui permettent de purifier cette caféine on cite : la recristallisation et la sublimation.

1/ la recristallisation

Le résidu solide restant est dissous dans 10 ml d'acétone à chaud. On ajoute lentement de l'éther de pétrole jusqu'à cristallisation. Ensuite on refroidit sur la glace et on essore les cristaux sur Büchner.

2/ la sublimation

La caféine brute est introduite dans un bécher en Pyrex surmonté d'un verre de montre contenant de la glace. Le bécher est chauffé doucement sur une plaque chauffante : la caféine se sublime, sous forme d'abondantes vapeurs blanches à l'intérieur du bécher. Une fois que toute la caféine brute s'est sublimée, on stoppe le chauffage.

3. l'identification

Le produit obtenu est caractérisé et analysé par :

1 / Spectroscopie infrarouge (IR) à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier JASCO FTR/IR-4200 type A de l'université d'es-senia oran au laboratoire de chimie organique.

2/ Son point de fusion pris par un banc Kofler.

II.1.2 l'extraction du thé :[22]

Un mélange composé de 28 g de thé et 12 g de carbonate de calcium est introduit dans la cartouche de Soxhlet. Un ballon contenant 300 ml d'eau distillée est relié au Soxhlet qui est surmonté d'un réfrigérant (figure II.2). Nous avons chauffé pendant deux heures.

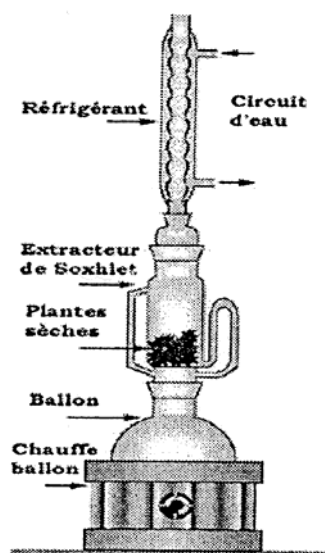


Figure II.2 : extracteur de Soxhlet

Pour extraire notre produit, nous avons utilisé comme solvant extracteur le dichlorométhane dans lequel la caféine est plus soluble. Ainsi nous avons obtenu après décantation une phase organique au dessous de la phase aqueuse. Cette phase récupérée est séchée avec du sulfate de magnésium anhydre. Ce dernier est éliminé par filtration, et pour évaporer le solvant, le produit est laissé quelques jours à l'air. Le produit obtenu est identifié par son spectre d'infrarouge et son point de fusion.

Quelques caractéristiques des produits utilisés :**a. Le dichlorométhane :**

Le dichlorométhane ou chlorure de méthylène est un liquide incolore et volatil à température ambiante. Il est surtout utilisé comme solvant de composés organiques.

Le dichlorométhane est instable ; Il se décompose à 120 °C et notamment au contact de surfaces chaudes ou en présence d'une flamme en produisant des composés dangereux tel que le chlorure d'hydrogène, le monoxyde et le dioxyde de carbone. Il s'oxyde et se dégrade lentement dans l'air sec. Peut-être cancérigène pour l'homme. Parmi ses autres usages, il sert à produire des fibres cellulosiques et il entre dans la composition de peintures. Il est utilisé par l'industrie pétrolière, l'industrie du cuir, dans certains détachants textiles et comme solvant par les laboratoires d'analyses chimiques, etc. Selon la littérature médicale, une exposition aiguë par inhalation peut provoquer une neuropathie optique sévère et une attaque du foie (hépatite).

Le contact prolongé avec la peau peut provoquer des irritations ou des brûlures chimiques par dissolution des tissus adipeux.

Chez l'animal de laboratoire, il a été associé à des cancers du poumon, cancer du foie et cancer du pancréas et il est considéré foetotoxique aux doses qui étaient toxiques pour la mère.

Ses principales caractéristiques physiques et chimiques sont les suivantes.

les propriétés physiques

température de fusion	-95,1 °C
température d'ébullition	40 °C
Solubilité dans l'eau à 20 °C	13 g/l
solubilité dans l'acétone et l'éthanol	100 g/l
Masse volumique	1,33 g·cm ⁻³
Pression de vapeur saturante à 20 °C	47,4 KPa
Point critique	63.0 bar, 236.85 °C

Les propriétés chimiques

Formule chimique	CH ₂ CL ₂
Masse molaire	84,933 g/mol
moment dipolaire	1,14 D

b. le carbonate de calcium :

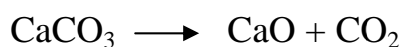
Le carbonate de calcium est un solide de couleur blanche composé d'ion carbonate (CO_3^{2-}) et d'un ion calcium (Ca^{2+}). C'est le composant principal du calcaire et de la craie, mais également du marbre. C'est aussi le principal constituant des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots.



Trois sont essentiels:

- 1. Calcite:** minéral de formule $CaCO_3$ cristallisant dans le système rhomboédrique que l'on peut facilement trouver dans les roches métamorphiques.
- 2. Aragonite :** minéral de même formule chimique que la calcite ($CaCO_3$) mais cristallisant dans le système orthorhombique (sous forme de petites aiguilles le plus souvent).
- 3. dolomite:** minéral de formule $(Ca,Mg)CO_3$ dans lequel le calcium et le magnésium se partagent l'association à l'ion CO_3^{2-} .

À partir de 800 °C, le carbonate de calcium se décompose selon un processus fortement endothermique :



Ses principales caractéristiques physiques et chimiques sont les suivantes.

les propriétés physiques	
Température de fusion	825 °C
Solubilité dans l'eau à 25 °C	15 à 20 mg/l (très faiblement soluble)
Soluble dans l'eau chargée de dioxyde de carbone	
Masse volumique	2.7-2.9 g·cm ⁻³

Les propriétés chimiques	
Formule chimique	$CaCO_3$
Masse molaire	100.1 g/mole
PKa	9

II.2 partie théorique :

La partie théorique consiste à calculer les propriétés structurales et vibrationnelles de notre molécule par des méthodes quanta-chimiques.

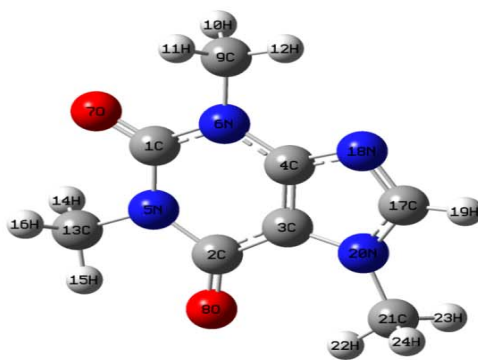
Après avoir dessiné la molécule par le programme gaussview 05, la structure est optimisée en utilisant le programme Gaussian 09 basé sur la méthode d'Hartree-Fock et le jeu des bases 6-31G, 6-31G(d) et 6-31G (d,p) .

A l'aide du même programme, on a calculé les différents modes de vibrations pour la base 6-31G (d,p) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (density functional theory) (DFT).

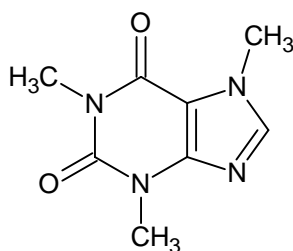
Les résultats obtenus par les deux types d'études, expérimentale et théorique sont représentés et comparés avec d'autres données dans le chapitre suivant.

Dans ce chapitre, nous allons présenter nos résultats expérimentaux et théoriques obtenus ainsi qu'une comparaison entre eux.

La molécule de la caféine de formule brute $C_8H_{10}N_4O_2$ est représentée par la figure III.1.



a



1,3,7-triméthyl-3,7-dihydro-1H-purine-2,6-dione

b

Figure III.1 : la structure de la caféine.
a/ obtenue par gaussView (trois dimensions)
b/ obtenue par chemSketch (dans le plan)

I. Les résultats expérimentaux :

La caféine extraite du café et du thé est analysée par les méthodes d'analyse disponibles : l'infra-rouge et le point de fusion.

I.1 analyse par spectroscopie IR.

Avant de présenter les spectres expérimentaux, nous allons parler de quelques notions théoriques.

Les modes normaux de vibration.

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories:

- les translations
- les rotations
- les vibrations

Les deux spectroscopies IR et Raman mesurent les vibrations des molécules; ou plus exactement les variations vibrationnelles des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence adéquate. Prenons une molécule de N atomes. Le nombre de degrés de liberté de mouvement est de $3N$. Parmi ces degrés de liberté, trois correspondent à une translation de toute la molécule (par exemple, tous les atomes se déplacent dans la direction x) et trois sont des rotations de la molécule (2 pour une molécule linéaire). Les $3N-6(5)$ degrés de liberté restants correspondent donc à des mouvements de vibration (les atomes ne se déplacent pas tous dans une même direction). Ces mouvements de vibrations sont appelés modes normaux de vibration.

Un mode normal de vibration est un mode dans lequel tous les atomes de la molécule vibrent, à la même fréquence mais dans des directions ou avec des amplitudes différentes et passent simultanément par leur position d'équilibre. Au cours d'une vibration, le centre de gravité de la molécule reste inchangé.

Dénombrement: Le degré de liberté est le nombre de coordonnées indépendantes nécessaire et suffisant pour décrire le mouvement d'un objet. Le nombre de modes normaux = nombre de degrés de liberté vibrationnels.

Les variations du moment électrique et de polarisabilité d'édifices polyatomiques à grand nombre d'atomes ne sont pas des grandeurs accessibles intuitivement. Une méthode fondée uniquement sur les propriétés de symétrie des molécules, et faisant appel à des résultats connus de la théorie des groupes permet de prédire les caractères essentiels des spectres vibrationnels. Pour cela, il suffit de déterminer pour une configuration moléculaire donnée, les éléments de symétrie (axes, plans, centre) et les opérations de symétrie (rotations propres et impropres, réflexions, inversion) laissant toutes un point invariant commun dans la molécule.

Activité des modes normaux de vibration en IR

Un mode normal de vibration sera actif en IR (c.-à-d. observable en IR) si le mouvement correspondant s'accompagne d'une variation du moment dipolaire électrique de la molécule.

Les différents modes de vibration sont classés en fonction de deux paramètres :

- Un mode qui modifie les longueurs des liaisons est dit d'élongation, si non, c'est une vibration de déformation angulaire (dans et hors du plan).
- Un mode qui conserve la symétrie moléculaire est dit symétrique, il est asymétrique s'il conduit à la perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule.

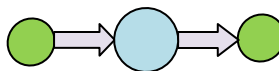
✚ Cas d'une molécule linéaire A-B-A :

Elongation symétrique :



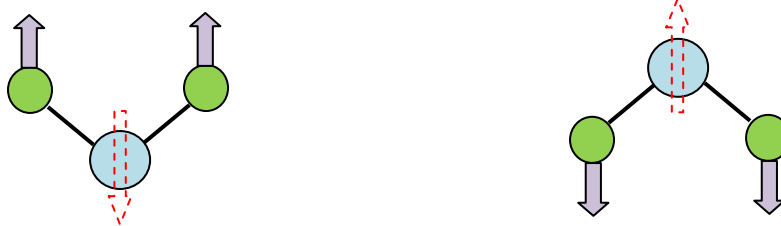
$\vec{\mu} = \vec{0}$ □ le mode est inactif en IR.

Elongation asymétrique :



$\vec{\mu} \neq \vec{0}$ □ le mode est actif en IR.

Déformation angulaire :

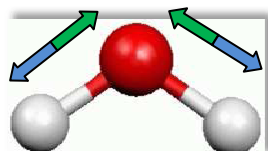


$\vec{\mu} \neq \vec{0}$ □ le mode est actif en IR.

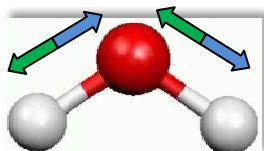
Figure III.2 : les modes propres de vibration d'une molécule linéaire.

✚ Cas d'une molécule non linéaire :

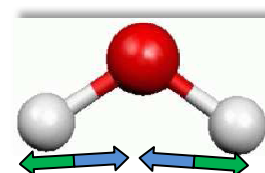
Exemple de la molécule d'eau : Trois vibrations sont dénombrées. Elles sont schématisées ci-dessous (les flèches représentent le mouvement partiel des atomes).



Élongation symétrique
(symmetric stretching)
3650 cm^{-1}



Elongation asymétrique
(asymmetric stretching)
3760 cm^{-1}



déformation angulaire
(bending)
1600 cm^{-1}

Figure III.3 : les modes propres de vibration de la molécule d'eau.

Exemple des groupes CX_2 : ce type possède six modes, ils sont illustrés par la figure suivante :

élongation symétrique	élongation antisymétrique	torsion	hochement	cisaillement	rotation plane
symmetric stretching	asymmetric stretching	twisting	wagging	scissoring	rocking

Figure III.4 : les modes propres de vibration du groupe méthylène.

Régions spectrales.

Le tableau suivant résume certaines zones du spectre infrarouge [23].

composé	Fonction	Région (cm ⁻¹)	Intensité	Mode de vibration
Alcane	C-H CH ₃ CH ₂ C-C	2965-2850 1450 1380 1465 700-1200	Forte Moyenne Moyenne Moyenne Faible	Elongation (Valence) Déformation (Ciseau) Déformation (ciseau) Déformation
Alcène	C-H	3095-3010 700-1000	Moyenne Forte	Elongation Déformation (Torsion)
RCH=CHR (cis) RCH=CHR (trans)	C-H C-H C=C	675-730 965-975 1680-1620*	Forte Forte Variable	Déformation Déformation Elongation
Aromatique (Mono-substitué) (di-substitué)	C=C C-H C-H	1450-1600 690-710 735-770(ortho) 810-840(para) 690-710(méta) 750-810(méta)	Moyenne	Elongation Déformation Déformation
Alcyne	C-H C≡C	3300(approx) 2260-2100*	Forte Variable	Elongation Elongation
Aldéhyde	C-H C=O*	2900-2820 2775-2700 1650-1730	Faible Faible Forte	Elongation Elongation Elongation
Cétone	C=O*	1725-1705	Forte	Elongation
Acide carboxylique	C=O* C-O O-H (associé)	1680-1710 1300-1000 3300-2500	Forte Forte Variable et large	Elongation Elongation Elongation
Ester	C=O* C-O	1700-1740 1300-1000	Forte Forte	Elongation Elongation
Amide	C=O*	1700-1630	Forte	Elongation
Anhydride	C=O*	1850-1800	Forte	Elongation

Ether	C-O	1300-1000	Forte	Elongation
Alcool	O-H(libre) (associé) C-O	3650-3590 3400-3200 1300-1000	Variable et fine Forte et large Forte	Elongation Elongation Elongation
Amine: Primaire,secondaire et tertiaire	N-H**	3500	Moyenne	Elongation

* : non conjugué. La conjugaison avec une liaison multiple abaisse la fréquence d'environ 30 cm^{-1} .
 ** : valeur abaissé par liaison hydrogène.

Les spectres IR obtenus sont reproduits dans la figure III.5 (a et b) et le spectre expérimentale dans la figure III.6.

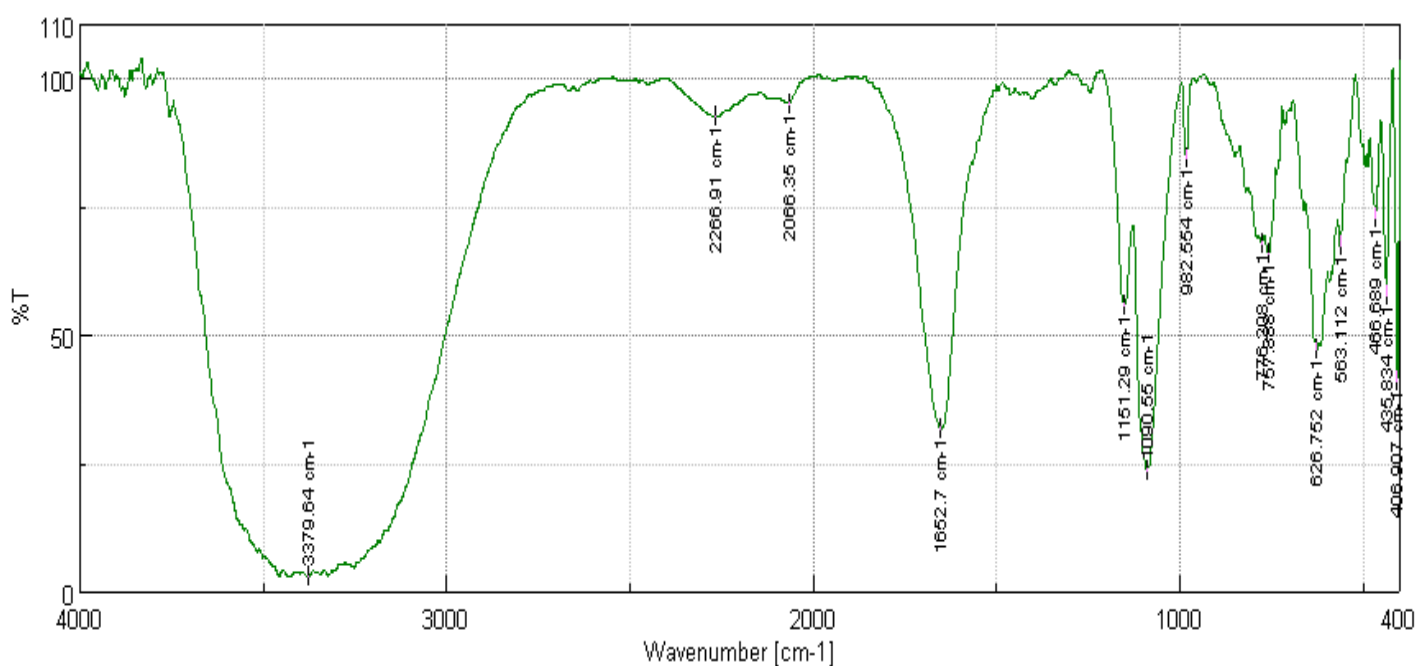


Figure III.5.a : spectre IR de la caféine extraite du café.

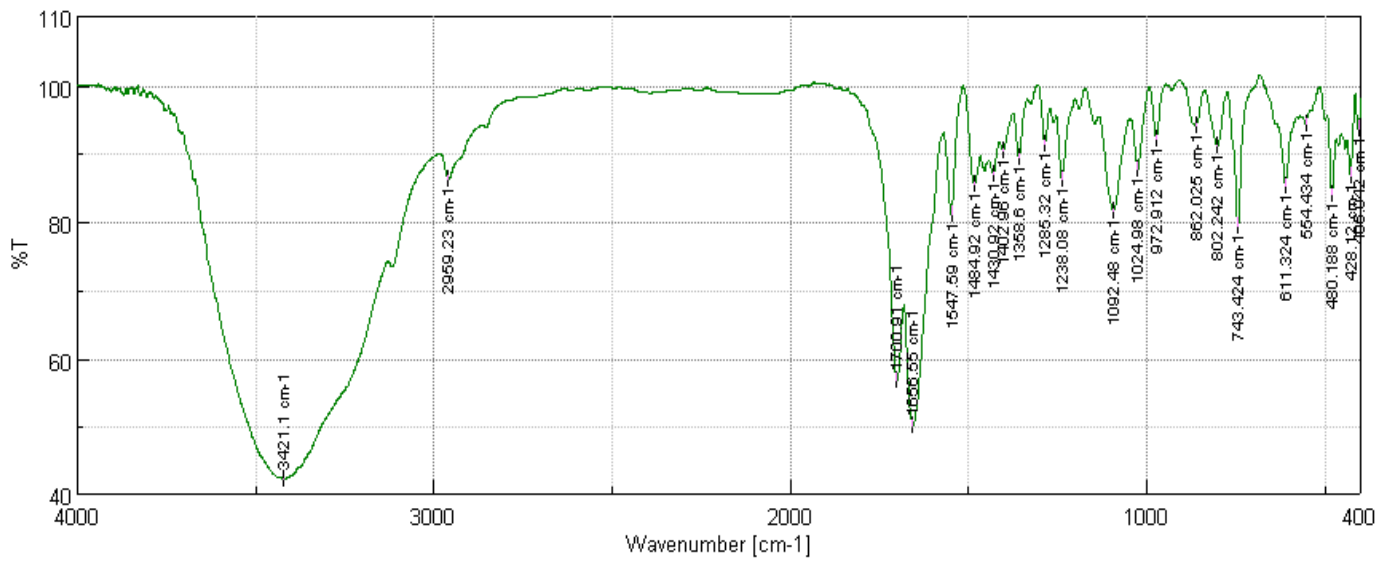


Figure III.5.b : spectre IR de la caféine extraite du thé.

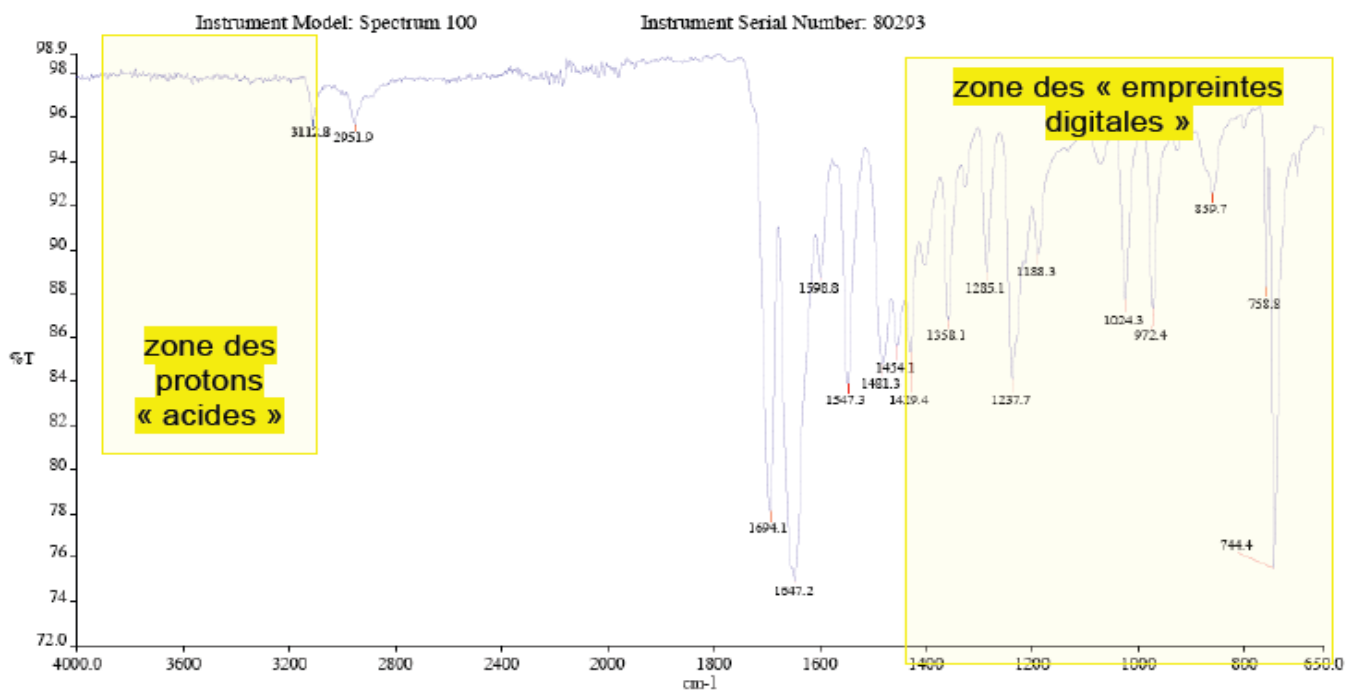


Figure III.6 : spectre IR expérimental de la caféine pris d'un site d'internet.

On remarque que les spectres IR présentent des bandes exploitables occupant les intervalles approximatifs suivants :

- Spectre de la caféine extraite du café :

Une bande entre 3000 et 3500 cm^{-1} , forte et large : peut être attribuée à l'élongation des liaisons : O-H qui provient de la présence des molécules d'eau.

Une bande entre à 2266.91 cm^{-1} , faible : peut être attribuée à l'élongation des liaisons : C-H

Une bande à 1652.7 cm^{-1} , forte : peut être attribuée à l'élongation des liaisons : C=O de la fonction amide.

Une bande entre 1000 et 1250 cm^{-1} , forte : peut être attribuée à l'élongation des liaisons : C-N

- Spectre de la caféine extraite du thé :

Une bande entre 3250 et 3500 cm^{-1} , forte et large : peut être attribuée à l'élongation des liaisons : O-H qui provient de la présence des molécules d'eau

Une bande à 2959.23 cm^{-1} , faible : peut être attribuée à l'élongation des liaisons : C-H

Une bande à 1656.55 cm^{-1} , forte : peut être attribuée à l'élongation des liaisons : C=O de la fonction amide.

Une bande à 1700.91 cm^{-1} , moyenne : peut être attribuée à l'élongation des liaisons C=C.

Comparé avec le spectre expérimental (figure III.6) qui présente la bande caractéristique de la fonction amide entre 1647.2 et 1694.1 cm^{-1} , on peut conclure qu'il y'a un bon accord.

Les spectres présentent des zones compliquées entre 400-1500 cm^{-1} pour le thé et 400-1000 cm^{-1} pour le café, par suite de couplage de nombreuses vibrations de valence de liaisons C-C et des multiples vibrations de déformations des liaisons C-H. C'est la zone d'empreinte digitale.

I.2 Le point de fusion.

Le point de fusion est pris par un banc Kofler, les valeurs trouvées ainsi que la valeur expérimentale sont représentées dans le tableau suivant. (Tableau III.1).

café	225
thé	214
exp [22]	238

Tableau III.1 : points de fusion de la caféine (°C).

En comparant les valeurs, on remarque une différence de 13°C pour le café et 24 °C pour le thé. On peut expliquer cette différence par la présence des impuretés.

II. les résultats théoriques.

II.1 Les propriétés structurales.

Les structures géométriques sont optimisées aux niveaux HF en utilisant les bases étendues suivantes : 6-31G, 6-31G*, 6-31G**, généralement bien adaptées pour les molécules organiques pouvant conduire à des prédictions plus précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs de liaisons.

Une fois la molécule est optimisée, ce qui est confirmée par la stabilisation de l'énergie (minimum d'énergie) comme le montrent les graphes, on peut calculer les différentes propriétés (Tableau III.2).

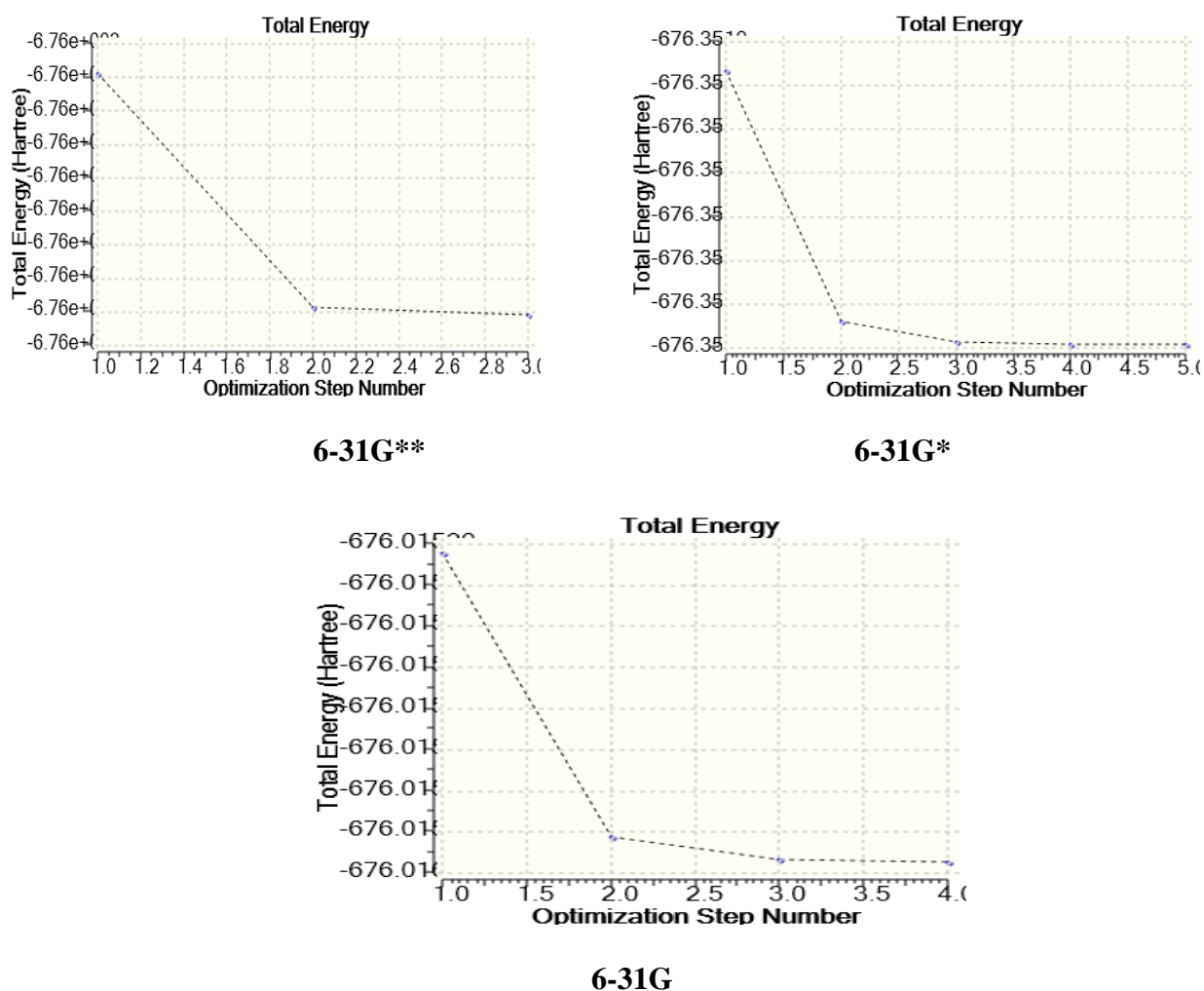


Figure III.7 : variation de l'énergie totale en fonction du nombre de pas d'optimisation.

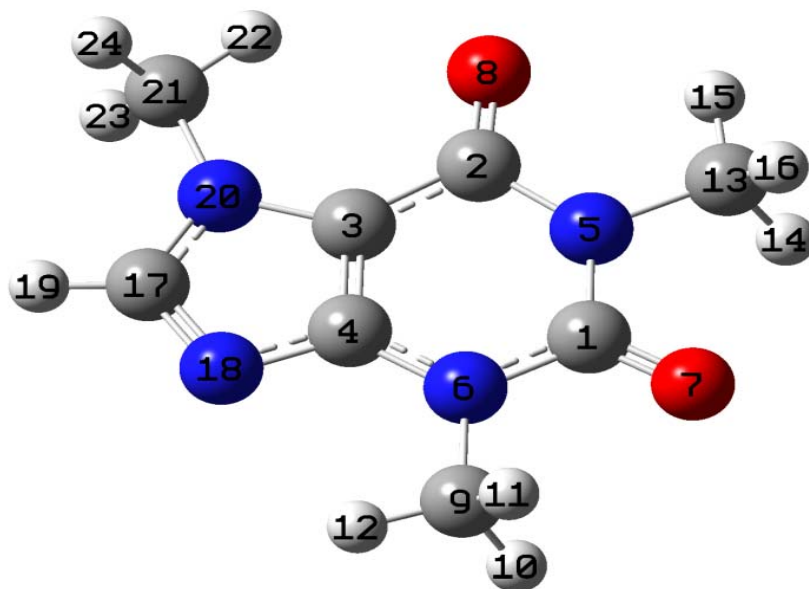


Figure III.8 : numérotation des atomes dans la molécule de la caféine.

Liaisons (Å)	6-31G	6-31GD	6-31GDP	RX (exp) [24]
C1-N5	1.3925	1.39097	1.391	1.394
C1-N6	1.3723	1.36975	1.3696	1.394
C1-O7	1.227	1.20095	1.2011	1.217
C2-C3	1.426	1.43435	1.4341	1.430
C2-N5	1.3937	1.39422	1.3939	1.394
C2-O8	1.2315	1.20454	1.2048	1.217
C3=C4	1.36264	1.35872	1.3587	1.349
C3-N20	1.38885	1.38612	1.3856	1.345
C4-N6	1.36788	1.36982	1.3697	1.394
C4-N18	1.35703	1.34623	1.3461	1.345
N5-C13	1.47136	1.46587	1.4662	1.478
N6-C9	1.46483	1.45962	1.4599	1.478
C9-H10	1.07898	1.08058	1.0811	0.980
C9-H11	1.07899	1.08058	1.0811	0.980
C9-H12	1.07582	1.07740	1.0777	0.980
C13-H14	1.07845	1.08012	1.0806	0.980
C13-H15	1.07384	1.07527	1.0757	0.980
C13-H16	1.07845	1.08012	1.0806	0.980
C17=N18	1.32280	1.31080	1.3111	1.345
C17-H19	1.06521	1.07159	1.0718	0.980
C17-N20	1.34240	1.32916	1.3293	1.345
N20-C21	1.46200	1.45770	1.458	1.478
C21-H22	1.07561	1.07663	1.0771	0.978
C21-H23	1.08056	1.08205	1.0825	0.980
C21-H24	1.08055	1.08204	1.0825	0.980

Tableau III.2 : valeurs des longueurs de liaison théoriques et expérimentales.

Angles (°)	6-31G	6-31Gd	6-31G(d,p)	RX (exp) [24]
N5-C1-N6	117.92905	118.01657	118.03014	120.00
N5-C1=O7	120.72662	120.69505	120.68254	
N6-C1=O7	121.34432	121.28838	121.28724	
C3-C2-N5	112.36736	111.86325	111.88100	120.00
C3-C2=O8	125.70870	125.85173	125.83093	
N5-C2=O8	121.92394	122.28502	122.28806	
C2-C3=C4	122.48748	122.71848	122.71646	120.00
C2-C3-N20	131.95389	132.06673	132.05417	
C4=C3-N20	105.55863	105.21479	105.22937	108.00
C3=C4-N6	122.06027	121.95782	121.95242	120.00
C3=C4-N18	110.96137	111.50584	111.49170	108.00
N6-C4-N18	126.97836	126.53634	126.55588	
C1-N5-C2	125.96578	126.21665	126.19639	120.00
C1-N5-C13	115.55501	115.18023	115.22209	
C2-N5-C13	118.47921	118.60312	118.58152	
C1-N6-C4	119.19006	119.22723	119.22357	120.00
C1-N6-C9	118.77098	118.40039	118.43918	
C4-N6-C9	122.03896	122.37238	122.33725	
N6-C9-H10	109.94881	109.99727	109.97518	
N6-C9-H11	109.95065	109.99925	109.97857	
N6-C9-H12	107.82699	107.91692	107.84387	
H10-C9-H11	35.62270	108.83589	108.83400	
H10-C9-H12	110.17781	110.04305	110.10218	
H11-C9-H12	110.17657	110.04203	110.10061	
N5-C13-H14	109.72973	109.81145	109.78228	
N5-C13-H15	107.86423	107.89596	107.81372	
N5-C13-H16	109.73007	109.81221	109.78487	
H14-C13-H15	110.40702	110.28844	110.36320	
H14-C13-H16	108.69496	108.73800	108.72719	
H15-C13-H16	110.40682	110.28808	110.36226	
N18=C17-H19	124.21666	123.80702	123.83516	
N18=C17-N20	112.94137	114.28458	114.23518	108.00
H19-C17-N20	122.84197	121.90840	121.92966	
C4-N18=C17	104.67165	103.80654	103.82836	108.00
C3-N20=C17	105.86697	105.18825	105.21539	108.00
C3-N20-C21	127.26682	127.99682	127.89785	
N20-C21-H22	108.39075	108.38395	108.28324	
N20-C21-H23	110.06260	109.98449	109.98561	
N20-C21-H24	110.06055	109.98118	109.98185	
H22-C21-H23	109.35180	109.42851	109.44819	
H22-C21-H24	109.35332	109.43069	109.45144	
H23-C21-H24	109.59884	109.61069	109.66764	

Tableau III.3 : valeurs des angles théoriques et expérimentales.

Angles dièdre (°)	6-31G	6-31GD	6-31GDP
N6-C1-N5-C2	-0.00068	-0.00973	-0.04192
N6-C1-N5-C13	179.99844	179.98869	179.95716
O7=C1-N5-C2	-179.99597	-179.98081	-179.93924
O7=C1-N5-C13	0.00315	0.01761	0.05985
N5-C1-N6-C4	0.00085	0.00832	0.03441
N5-C1-N6-C9	-179.99657	-179.98789	-179.96145
O7=C1-N6-C4	179.99610	179.97922	179.93108
O7=C1-N6-C9	-0.00132	-0.01699	-0.06479
N5-C2-C3=C4	0.00174	0.00157	-0.00062
N5-C2-C3-N20	179.99878	179.99503	179.98540
O8=C2-C3=C4	-179.99730	-179.99198	-179.97121
O8=C2-C3-N20	-0.00026	0.00148	0.01481
C3-C2-N5-C1	-0.00057	0.00461	0.02401
C3-C2-N5-C13	-179.99967	-179.99377	-179.97505
O8=C2-N5-C1	179.99851	179.99843	179.99580
O8=C2-N5-C13	-0.00059	0.00000	-0.00326
C2-C3=C4-N6	-0.00169	-0.00243	-0.00380
C2-C3=C4-N18	179.99736	179.99484	179.98864
N20-C3=C4-N6	-179.99941	-179.99740	-179.99304
N20-C3=C4-N18	-0.00036	-179.99740	-0.00060
C2-C3-N20-C17	-180.00000	-179.99877	-179.99719
C2-C3-N20-C21	0.00684	0.01244	0.01832
C4=C3-N20-C17	-0.00245	-0.00447	-0.00938
C4=C3-N20-C21	-179.99574	-179.99326	-179.99387
C3=C4-N6-C1	0.00029	-0.00277	-0.01377
C3=C4-N6-C9	179.99762	179.99328	179.98193
N18-C4-N6-C1	-179.99860	-179.99961	179.99500
N18-C4-N6-C9	-0.00127	-0.00356	-0.00930
C3=C4-N18=C17	0.00304	0.00470	0.01040
N6-C4-N18=C17	-179.99797	-179.99817	-179.99759
C1-N5-C13-H14	59.68197	59.75921	59.73566
C1-N5-C13-H15	179.99920	179.99955	180.00000
C1-N5-C13-H16	-59.68362	-59.76011	-59.73550
C2-N5-C13-H14	-0.00162	-120.24224	-120.26518
C2-N5-C13-H15	-0.00162	-0.00190	-0.00095
C2-N5-C13-H16	120.31557	120.23844	120.26366
C1-N6-C9-H10	-59.83510	-59.92186	-59.90980
C1-N6-C9-H11	59.87636	59.95056	59.93342
C1-N6-C9-H12	-179.97958	-179.98569	-179.98816
C4-N6-C9-H10	120.16756	120.08206	120.09448
C4-N6-C9-H11	-120.12098	-120.04552	-120.06231

C4-N6-C9-H12	0.02308	0.01823	0.01611
H19-C17=N18-C4	179.99972	179.99959	179.99932
N20-C17=N18-C4	-0.00477	-0.00798	-0.01729
N18=C17-N20-C3	0.00463	0.00804	0.01723
N18=C17-N20-C21	179.99796	179.99701	-179.99808
H19-C17-N20-C3	-180.00000	-179.99937	-179.99903
H19-C17-N20-C21	-0.00646	-0.01040	-0.01433
C3-N20-C21-H22	-0.04568	-0.06943	-0.08702
C3-N20-C21-H23	119.50442	119.52385	119.46979
C3-N20-C21-H24	-119.59643	-119.66341	-119.64557
C17-N20-C21-H22	179.96238	179.94408	179.93169
C17-N20-C21-H23	-60.48752	-60.46264	-60.51150
C17-N20-C21-H24	60.41163	60.35010	60.37314

Tableau III.4 : valeurs des angles dièdre théoriques.

Ces trois optimisations ont donné trois conformations moléculaires presque similaires, dont celle obtenue par la base 6-31G (d,p) (6-31G**) ayant une énergie de formation la plus basse possible d'où la conformation moléculaire la plus stable (tableau III.5).

Jeu de base	6-31G	6-31G*	6-31G**
Énergie de formation (u.a)	-676.01597288	-676.35445839	-676.37092105

Tableau III.5 : Energie de formation pour la conformation moléculaire de la caféine.

u.a : unité atomique

1u.a = 27.2 eV

L'exploitation des résultats obtenus par le calcul théorique montre un assez bon accord avec les valeurs expérimentales en ce qui concerne les longueurs de liaison. Par contre les accords obtenus pour les angles de liaison sont peu élevés.

Ce calcul théorique confirme la planéité de la molécule. Cette planéité est dû à la liaison double de l'atome d'azote dans le cycle imidazole et à l'aromaticité de la molécule.

On remarque que la liaison C13-H15 orientée vers l'atome d'oxygène O8 est la plus courte par rapport aux autres longueurs de liaison des hydrogènes déclinés du méthyle.

Cette remarque est valable pour la liaison C21-H22 qui est aussi orientée vers l'atome O8.

Les valeurs des longueurs de liaison C=O, C=C, C-C qui vaut dans la littérature 1.24, 1.34, 1.54 Å respectivement [25] sont très proches de celles obtenues par nos calculs.

II.2 Les propriétés vibrationnelles.

Ces propriétés sont calculées par la méthode DFT et la base 6-31G** qui donne des bons résultats.

La molécule de la caféine avec 24 atomes possède 66 modes de vibration dont chaque mode correspond à un type de mouvement moléculaire, donc à une fréquence.

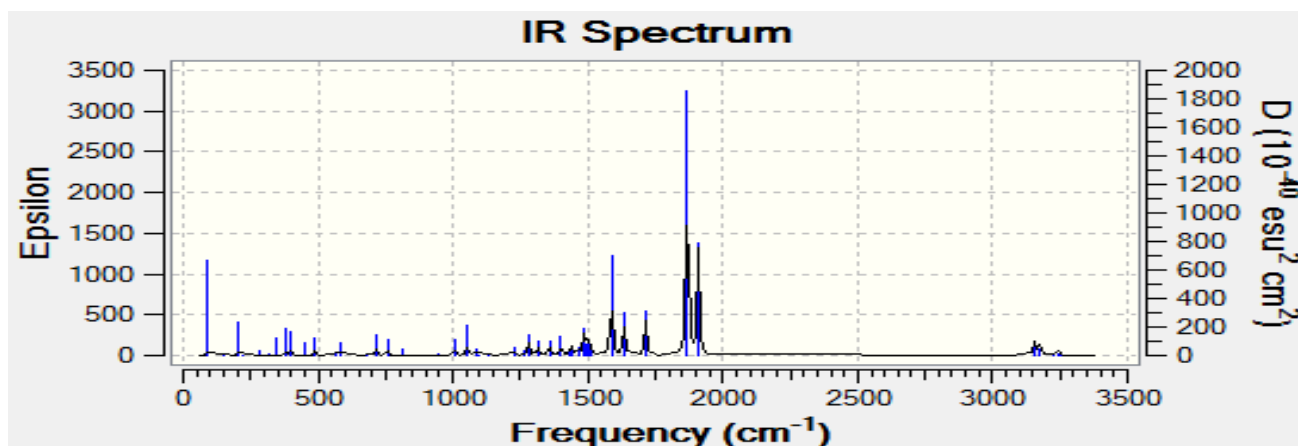
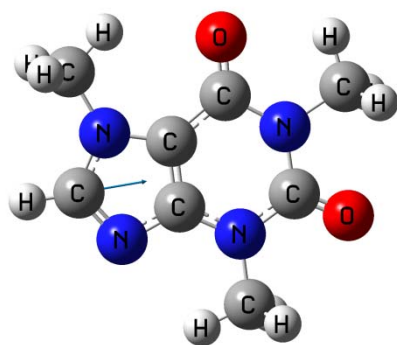
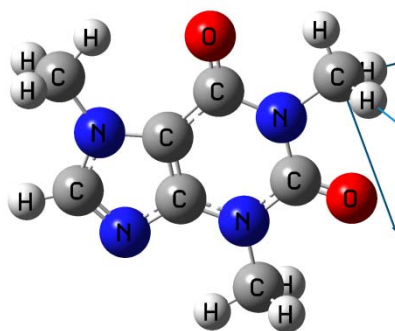


Figure III.9 : spectre IR obtenu par B3LYP/6-31G**

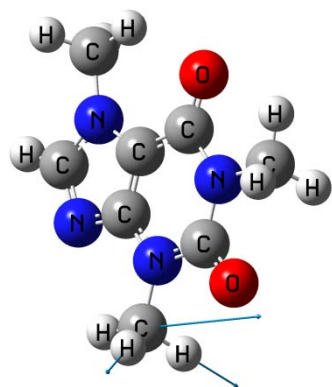
Pour pouvoir comparer les fréquences de vibrations des bandes caractéristiques de nos résultats expérimentaux et celles obtenus par la théorie, nous avons illustré quelques modes caractéristiques dans les figures suivantes : (les pourcentages présentent le mouvement prédominant dans le mode de vibration ou il y'a plusieurs mouvements qui correspondent à la même fréquence)



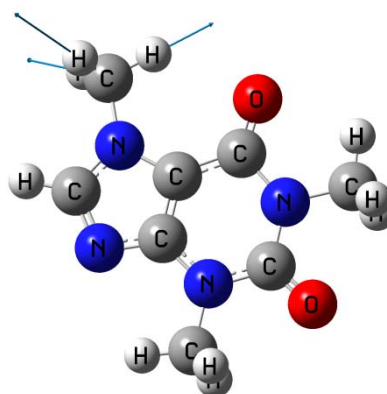
$$\square_{\text{C-H}} = 3350.18 \text{ cm}^{-1} \\ (74.2\%)$$



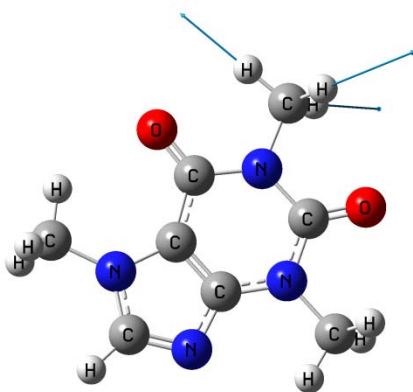
$$\square_{\text{as C-H}_3} = 3307.25 \text{ cm}^{-1} \\ (76.8\%)$$



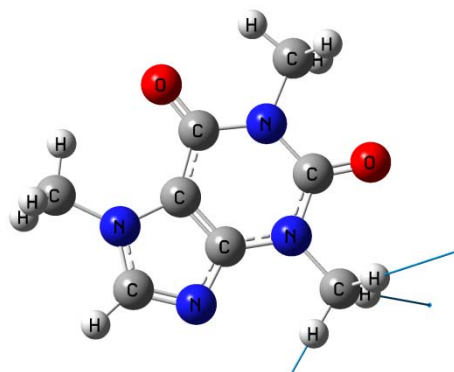
$$\square_{\text{as C-H3}} = 3289.15 \text{ cm}^{-1} \quad (77.4\%)$$



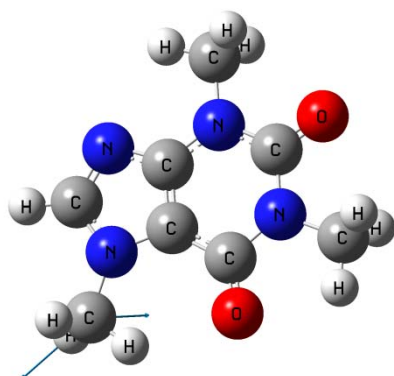
$$\square_{\text{s C-H3}} = 3156.11 \text{ cm}^{-1} \quad (86.7\%)$$



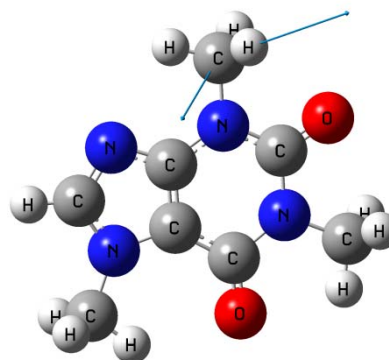
$$\square_{\text{s C-H3}} = 3176.75 \text{ cm}^{-1} \quad (86.4\%)$$



$$\square_{\text{s C-H3}} = 3169.60 \text{ cm}^{-1} \quad (86.3\%)$$



$$\square_{\text{as C-H3}} = 3229.97 \text{ cm}^{-1} \quad (73.4\%)$$



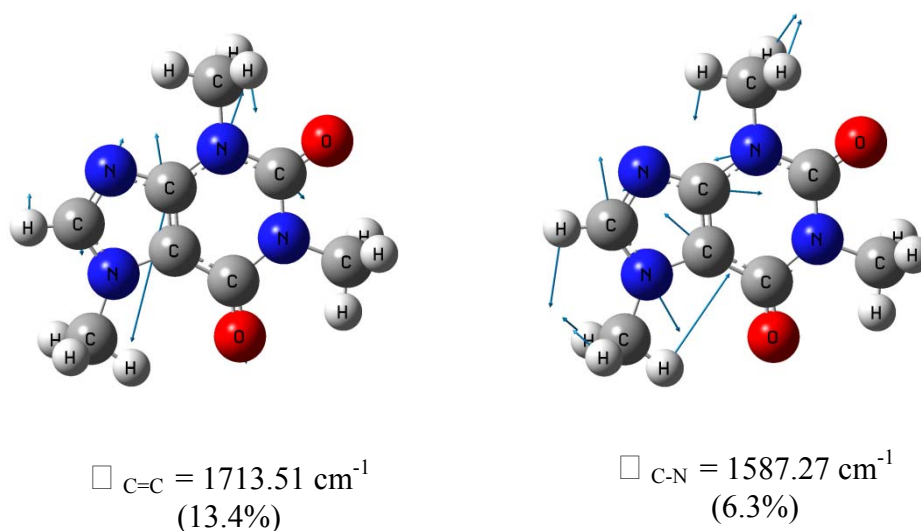
$$\square_{\text{as C-H3}} = 3244.59 \text{ cm}^{-1} \quad (73\%)$$

Figure III.10 : Illustration de quelques modes de vibration (d'élongation) de la liaison C-H.

Les différentes fréquences de vibrations d'élongation de la liaison C-H calculés théoriquement sont comprises entre 3350.18 et 3156.11 cm^{-1} . Ce qui est en bon accord avec les valeurs trouvées par l'expérience.

On remarque que les fréquences de vibrations d'élongation asymétriques sont plus élevées que celles d'élongation symétriques.

La figure suivante montre les vibrations des liaisons C=C et C-N.

**Figure III.11 : Illustration de modes de vibration (d'élongation) des liaisons C=C et C-N.**

Comparés aux valeurs expérimentales, on remarque que la différence entre les deux fréquences de la liaison C=C (1700.91 cm^{-1}) n'est pas importante par contre elle est assez élevée pour la liaison C-N ($1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$).

Les deux modes de vibrations correspondant aux deux liaisons C=O de la fonction amide sont reproduits dans la figure suivante.

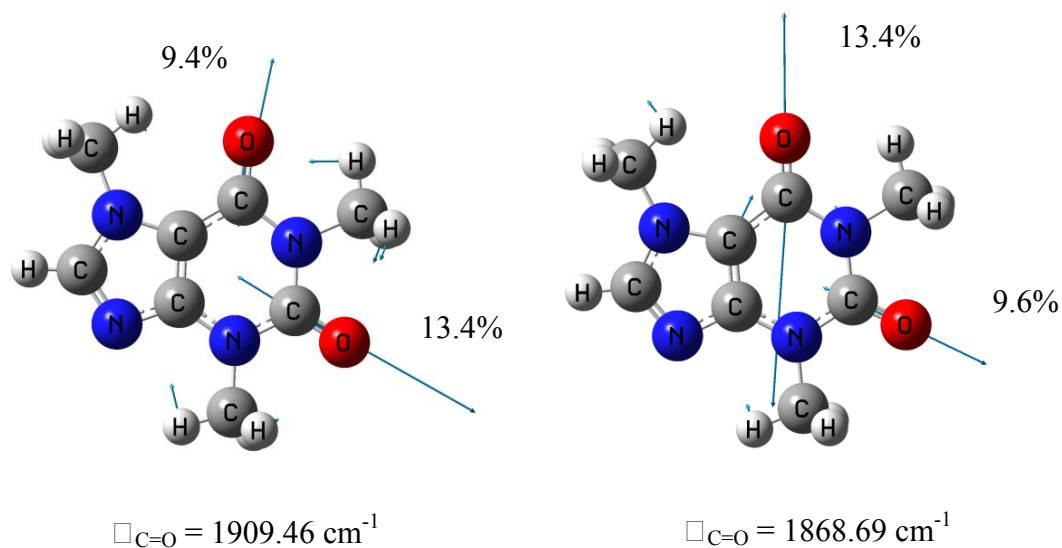
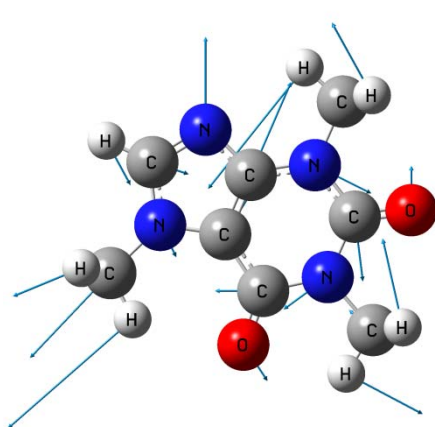


Figure III.12 : Illustration de modes de vibration (d'élongation) de la liaison C=O.

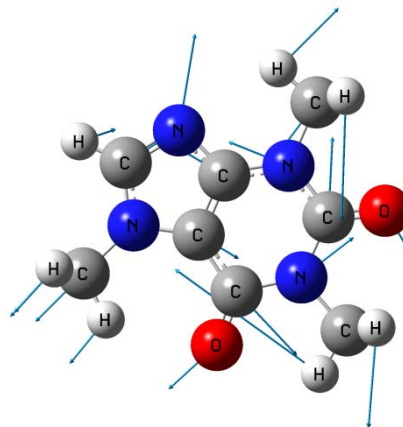
Les valeurs de nos résultats expérimentaux sont égales à 1652.7 et 1656.55 cm^{-1} pour le café et le thé respectivement. L'écart entre ces valeurs et les valeurs théoriques est important. Cette différence peut être expliquée par les approximations incluses dans la méthode HF.

Les vibrations de déformation ont en général une fréquence d'absorption plus basse et une intensité plus faible que les vibrations d'élongation, ce qui amène les bandes dans la zone d'empreinte digitale et sont souvent difficiles à attribuer, elles permettent par exemple de déterminer la présence d'un substituant en position ortho, méta ou para d'un aromatique.

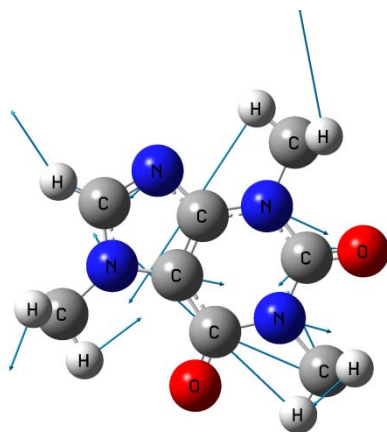
La figure suivante présente quelques modes de déformation.



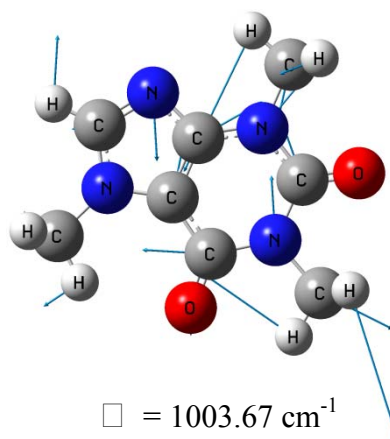
$$\square = 757.85 \text{ cm}^{-1}$$



$$\square = 815.70 \text{ cm}^{-1}$$



$$\square = 948.53 \text{ cm}^{-1}$$



$$\square = 1003.67 \text{ cm}^{-1}$$

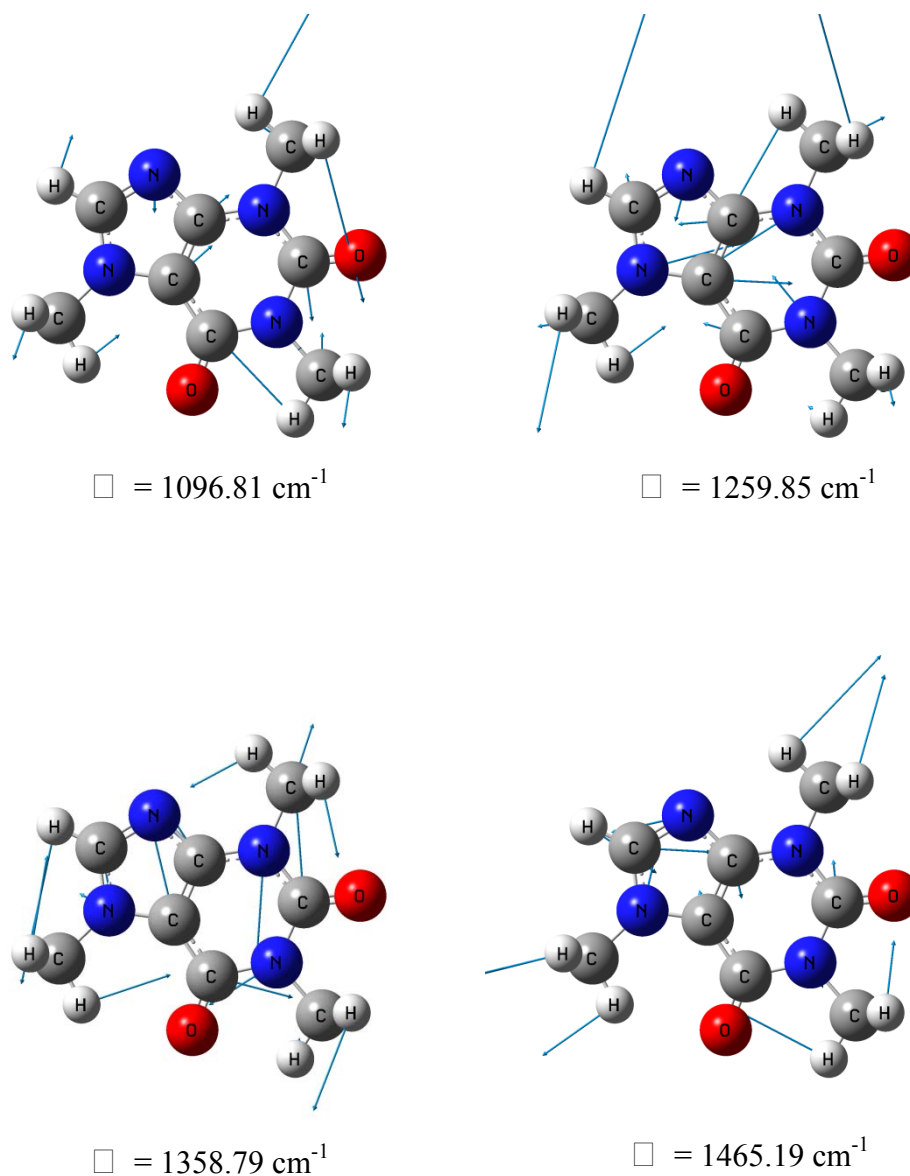


Figure III.13 : Illustration de quelques modes de déformation de la molécule.

En conclusion, le calcul théorique conduit à des prédictions des modes des vibrations similaires à celles données par l'expérience pour certaines fréquences.

Les différences trouvées entre la théorie et l'expérience sont dû au fait que, dans le calcul théorique la molécule est à l'état gaz par contre dans l'expérience il y'a l'effet de solvant et des impuretés.

L'avantage de calcul réside dans la séparation de tous les modes de vibrations.

CONCLUSION GENERALE

Notre objectif de ce travail était de comparer qualitativement la structure et les fréquences des bandes de vibrations caractéristiques expérimentales de la molécule de la caféine ($C_8H_{10}N_4O_2$) avec celles de la théorie obtenues par les méthodes de calcul de la chimie quantique et spécialement la méthode de Hartree-Fock (HF).

Pour cela, nous avons effectué deux expériences d'extraction de la caféine, du café et du thé et théoriquement nous avons optimisé la structure de la molécule isolée par la méthode HF en utilisant le jeu de base 6-31G, 6-31G* et 6-31G**.

Afin de déterminer les modes de vibration théoriques, un calcul de fréquences d'une géométrie optimisée a été fait à l'aide de la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la base 6-31G** qui donne un bon accord avec l'expérience d'après des études déjà réalisées.

Le produit obtenu expérimentalement est analysé par spectroscopie infrarouge et son point de fusion.

La comparaison d'une part entre nos résultats déduits de l'expérience et les valeurs expérimentales de la littérature et d'autre part entre nos résultats expérimentaux et nos résultats théoriques montre un assez bon accord.

PERSPECTIVES

- Réaliser une étude quantitative.
- Faire des optimisations par la DFT.
- Etude théorique de tous les modes de vibrations.
- Etude d'un cristal de la molécule de la caféine.
- L'analyse structurale par RX.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Toussain-Samat, « History of food ». Blackwell Publishing Ltd. Etats-Unis, (1994).
- [2] McCusker RR, Goldberger BA, Cone EJ. Caffeine content of specialty coffees. *J Anal Toxicol.* 27, 520-522 (2003).
- [3] Sutor, D.J. *Acta Cryst.* 11, 453- 458 (1958).
- [4] Edward, H.G.M., Lawson, E., Matas, M. Shields, L. & York, P. *J.Chem. Soc. Perkin Trans.2*, pp. 1985-1990 (1997).
- [5] Hinds, TS et al. The Effect of Caffeine on Pregnancy Outcome Variables. *Nutr. Reviews*, 54; 203-207, July (1996).
- [6] J.E. James et K. P. Stirling, Caffeine : a Survey of some of the known and suspected Deleterious effects of habitual use. *British journal of addiction*, vol.78,n°3, ,p.251-258 (1983)
(Résumé: <http://www3.interscience.wiley.com/journal/119549931/abstract>).
- [7] M.E. Han et al. Inhibitory effects of caffeine on hippocampal neurogenesis and function., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, vol. 356, n°4, p. 976-980 (2007)
(Résumé:<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17400186>).
- [8] <http://web.archive.org/web/20070223063601/http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/druginfo/uspdi/202105.html>).
- [9] J.A. Nathanson, Caffeine and related methylxanthines: possible naturally occurring pesticides. *Science*, vol.226, n° 4671, p. 184-187 (1984)
(Résumé: <http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/226/4671/184>).
- [10] E.Schrodinger, *Ann.physik* 84, 361 (1926).
- [11] M. Born et J.R. Oppenheimer, *Ann phys*, 389, 457- 484 (1927).
- [12] D.R. Hartree, *proc.Cambridgephilos.* 24, 89 (1928).
- [13] V.Fock, *Z. Ann. Physik.* , 61, 126 (1930).
- [14] J. C Slater, *Phys. Rev.*, 34, 1293 (1929).
- [15] A. Szabo et N. S. Ostlund, « Modern Quantum chemistry », Mc Graw-Hill, (1982).
- [16] S. M. Blinder, *Am. J. Phys.* 33, 431 (1965).
- [17] Peter Atkins, Ronald Friedman, « MOLECULAR QUANTUM MECHANICS» fourth edition OXFORD. (2005).
- [18] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69-89 (1951).

- [19] G. G. Hall, «The molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of calculating Ionisation Potentiel », Proc. R. Soc. London A, 205, 541-552 (1951).
- [20] J. C. Slater, Phys. Rev. 57, 57 (1930).
- [21] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London) A200, 542 (1950).
- [22] N. Boulekras « CHIMIE ORGANIQUE EXPERIMENTALE » O.P.U. (2010).
- [23] S. Bagard, N. Simon « Physique Chimie Visa pour la prépa » Dunod, Paris, 2013.
Alinger, Cava, Johnson, De jongh, LeBel, Stevens, « chimie organique volume III » McGraw-Hill. 990-991.
- [24] P. Derollez, N. T. Correira, F. Dante, F. Capet, F. Affouard, J. Lefebvre et M. Descamps, Acta Crystallogr., Sect. B : Struct. Sci. B61, 329 (2005).
- [25] C. Ouahes, « CHIMIE ORGANIQUE » O.P.U. 230, 322 (1988).

Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.