

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr. Moulay Tahar de SAIDA

Faculté des sciences et technologie

Département de chimie

Mémoire de licence

Spécialité chimie

Option : Chimie physique

Thème

*Etude conformationnelle au niveau HF
de la molécule 1,4-diformylpipérazine*

Présenté par :
Mr. Boukabene Mohamed

M^{elle} Taybi Hayet

Soutenu le : 02 / 07 /2013

Devant le jury composé de :

Président : Mr Rahmouni Ali

Professeur

Examineur : Mr.Ariche Berkane

Docteur

Examineur : Mr Brahim Houari

Docteur

Rapporteur : Mr Hadji Djebar

Maître de conférences

Encadreur : Yahia Cherif Fatima

Maître de conférence

Année universitaire : 2012-2013

◦◦ REMERCIEMENT ◦◦

Avant tous nous tenons à remercier «ALLAH».

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire de modélisation et de méthodes de calcul, Université Dr Tahar Moulay de Saida.

Nos plus sincères remerciements vont à Monsieur Ali RAHMOUNI, le directeur du laboratoire.

Nous tenons à adresser nos vifs remerciements à M^{elle} Fatima YAHYA CHRIF pour son aide précieuse durant la réalisation de ce travail.

Nous remercions très vivement tous les enseignants de l'équipe de formation de la licence CHIMIE PHYSIQUE qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et à notre formation.

Enfin, nous adressons nos remerciements à tous nos amis et nos collègues.

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail:

A la lumière de ma vie mes chères parents qu'ils ont m'aider beaucoup pour terminer mes études, et qui m'ont beaucoup encouragé moralement et psychologiquement, qui sont prié pour moi:

Spécialement à **HOUARIA** et **MALIKA**

A mes très chères frères :**DJELLOUL, KHALED**

Et mes très chères sœurs :**KARIMA, NBIKA**

A mes grands parents

A mon encadreur : **YAHIA CHRIF FATIMA**

A ma binôme : **MOHAMED**

A mes chères amies

A tout la promotion **SCIENCE DE LA MATIÈRE**

A tous ceux qui m'ont aidé durant ma vie universitaire

TAIBI HAYAT

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail:

A la lumière de ma vie mes chères parents qu'ils ont m'aider beaucoup pour terminer mes études, et qui m'ont beaucoup encouragé moralement et psychologiquement, qui sont prié pour moi:

A mes très chères frères :

**BOUMAMA, BARAZOUG, BRAHIM, ABDELWAHAB, WALID, MOHAMED,
ABDELKARIM.**

Et mes très chères sœurs : Nour, Aicha.

A mon encadreur : **YAHIA CHRIF FATIMA**

A ma binôme : **HAYAT**

A mes chères amies

A tout la promotion **SCIENCE DE LA MATIÈRE**

A tous ceux qui m'ont aidé durant ma vie universitaire

MOHAMED BOUKABENE

Table des matières

Introduction générale

Chapitre I Etude bibliographique

I-1-

Définition.....4

I-2- Origine et dénomination.....4

I-3- La production industrielle..... 5

I-4- Dérivés de la pipérazine.....5

1-[4-1]- Le

1,4diformylpipérazine.....8

Référence

Bibliographies10

Chapitre II Méthodes de chimie quantique

II-1 Introduction11

II-2 Les méthodes de chimie quantique11

II-2-1 L'équation de

Schrödinger11

II-2-2 L'approximation de Born-Oppenheimer14

II-2-3 L'approximation orbitale15

II-2-4 Hartree fock17

II-2-5 L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan19

II-3- Les fonction de base23

Référence

Bibliographies24

Table des matières

Chapitre III Résultats et Discussion

III-1 Etude de la pipérazine	25
III-1-1 Introduction.....	25
III-1-2 Paramètres moléculaires.....	26
III-1-3- Etude énergétique	26
III-1-4- Etude géométrique.....	27
III-1-5 Etude du moment dipolaire	29
III-2- Etude théorique de la 1,4-diformylpipérazine.....	29
III-2-1- Stabilité relative des conformations	30
III-2-2- Etude des distances entre les carbones et entre les oxygènes des deux groupements carbonyles	31
III-2-3- Etude du moment dipolaire	32
III-2-4- Etude des énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO	33
Conclusion générale.....	34

Introduction générale

Introduction générale:

Le 1,4-diazocyclohexane communément appelé pipérazine est un composé hétérocyclique qui présente une charpente alliant à la fois stabilité et mobilité. Il constitue une vaste classe de composés chimiques dont beaucoup sont dotés de propriétés pharmacologiques intéressantes. Nous le retrouvons dans de nombreux agents thérapeutiques : c'est le support d'un agent antipsychotique puissant [1] d'un antihistaminique H1 potentiel [2], d'un anthelmintique reconnu [3], d'un agent antihypertenseur [4], d'un important agent contre les dermatoses allergiques [5] et enfin d'un puissant antagoniste du PAF (Platelet-Activating-Factor) [6]. La première utilisation de la pipérazine comme antagoniste du PAF date de 1980 [7].

La présence des deux azotes *sp*³ pyramidaux aux positions 1 et 4 permet non seulement une flexibilité importante mais aussi supporte des sites de substitution et de protonation.

Le cycle pipérazinique permet donc une sélection très riche en termes de conformations possibles et offre ainsi un support moléculaire préférentiel. Il se trouve dans deux formes : chaise et bateau. Chaque forme présente trois conformères : Aquatiale-Aquatiale (A-A), Aquatiale-Equatoriale (A-E), Equatoriale-Equatoriale (E-E).

Les pipérazines substituées sont des amines dibasiques sans stéréo-isomères, ce sont des substances synthétiques. Parmi les dérivés de la pipérazine nous nous intéressons à la 1,4-diformylpipérazine qui est la structure de base d'une série de molécules chimiques à double activité anti-PAF et anti-VIH de formule 1,4 di(3,4,5-triméthoxybenzoyle) pipérazine substitué en carbone 2. La présence des deux groupements carbonyles liés à la pipérazine peut présenter deux conformations privilégiées, Cisoïde et Transoïde.

L'objectif principal de notre travail consiste à faire une étude conformationnelle de la molécule 1,4-diformylpipérazine avec ces deux conformations Cisoïde et Transoïde et donc de rechercher la conformation la plus stable. Ainsi nous avons effectué une étude théorique en utilisant des calculs de chimie quantique au niveau Hartree-Fock avec différentes bases. Pour ce faire une première étude a été réalisée sur la pipérazine chaise et bateau avec ces différentes conformations en effectuant des optimisations de géométrie.

Introduction générale

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 et rappels sur la pipérazine et la molécule 1,4-diformylpipérazine que nous avons cru nécessaire pour accomplir ce manuscrit.

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 mécanique moléculaire

Les résultats obtenus sont discutés dans le troisième chapitre qui est divisé en deux parties :

Dans la première partie nous présentons les résultats de l'étude quanto-chimique sur la pipérazine, la deuxième partie est consacrée à l'étude conformationnelle de la molécule 1,4-diformylpipérazine.

Finalement on a terminé avec une conclusion générale où on a évoqué et souligné les résultats les plus importants concernant la stabilité conformationnelle des molécules étudiées.

Références bibliographiques :

- [1] Yale H. L., Cohen A.I. et Sowinski, F. "Therapeutic application of organometallic compounds". Ann. N. Y. Acad. Sci. 1965, 125, 189-197.
- [2] Choldumrongkul S. "Parenteral and oral anthelmintic activity agonist some internal parasites in swine". Warasan songkhla Nakkharin. 1986, 8, 141-4.
- [3] Grimes J., Suto B. et Greve J. H. "Effect of selected anthelmintics on three common helminths in the brown pelican (*Pelicanus Occidentalis*)". J. Wildl. Dis. 1989, 25, 139-142.
- [4] Giardina D., Gulini U. et Massi, M. "Structur-activity Relationships in Prazosin-Related Compounds. Role of the Pipérazine Ring on α -Blocking Activity". J. Med. Chem. 1992, 36, 690-698.
- [5] Balado N., Cusano F. et Lembo G. "Ethylenediamine and pipérazine dermatitis". Contacts dermatitis. 1986, 15, 163-5.
- [6] Lamouri A., Heymans F., Tavet F., Dive G., Batt J. P. B., Blavet N., Braquet P. et Godfroid J. J. "Design and Modeling of New Platelet-Activating Factor antagonistes" J. Med. Chem. 1993, 36, 990-1000.
- [7] Sugihara H., Itoh K. and Nishikawa K., Preparation of 1,4-disubstituted piperazines and homopiperazines as PAF antagonists, Eur. Patent EP284359 A1., 50 pp, 28-09-1982.

I-1- Définition :

La pipérazine de formule brute $C_4H_{10}N_2$ (ou bien le 1,4-diazacyclohexane) est un composé hétérocyclique contenant quatre atomes de carbone et deux atomes d'azote en positions 1 et 4 opposées dans le cycle (**Figure1**).

Il se présente sous forme de petits cristaux déliquescents alcalins avec un goût salé. Ce composé cristallin est soluble dans l'eau, l'alcool, le glycérol et les glycols [1]. Sa température de fusion est $106\text{ }^\circ\text{C}$, et d'ébullition est $146\text{ }^\circ\text{C}$.

Pipérazine en tant que tel ou sous forme de sels, est également utilisé pour les médicaments humains et vétérinaires, dans la formulation de lavage de gaz en (laveurs), et en tant que catalyseur dans la production d'uréthane, et traitement de certaines parasitose notamment l'oxyurose.

Au sens large, les pipérazines constituent une vaste classe de composés chimiques, dont beaucoup ont d'importantes propriétés pharmacologiques.

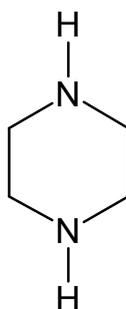


Figure1 : Structure de la pipérazine

I-2- Origine et dénomination :

Pipérazines ont été initialement nommé en raison de leur similitude chimique avec la pipéridine, la partie de la structure de la pipérine dans l'usine de poivre noir (*Piper nigrum*). Il est important de noter, cependant, que les pipérazines ne sont pas dérivés de plantes du genre *Piper*.

En chimie la Pipérazine est soluble dans l'eau et d'éthylène glycol, mais insoluble dans l'éther diéthylique. Il s'agit d'une base faible avec un pK_b de 4,19, le pH d'une

Chapitre I : Etude bibliographique

solution aqueuse à 10% de la pipérazine est 10.8 à 11.8. Pipérazine absorbe facilement l'eau et le dioxyde de carbone de l'air. Bien que de nombreux dérivés de la pipérazine sont 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. Une forme dans laquelle pipérazine est généralement disponible industriellement comme c'est le hexahydraté, $C_4H_{10}N_2 \cdot 6H_2O$, qui fond à $44^\circ C$ et bout à $125-130^\circ C$. 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).

I-3- La production industrielle :

La pipérazine est formé en tant que co-produit par l'ammoniaque dans du 1,2-dichloroéthane ou l'éthanolamine. Ce sont les seules voies pour le produit chimique utilisé dans le commerce.

Il est séparé du flux de produit, qui contient l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, et d'autres produits chimiques connexes linéaires et cycliques de ce type.

Pipérazines sont également utilisés dans la fabrication des matières plastiques, des résines, des pesticides, des liquides de frein et autres matériaux industriels. Pipérazines, surtout BZP (benzylpipérazine) et TFMPP(trifluorophenylpipérazine). Il est également un fluide utilisé pour le CO_2 et H_2S à récupérer en liaison avec la méthyl diéthanolamine.

I-4- Dérivés de la pipérazine :

Les dérivés de 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

Chapitre I : Etude bibliographique

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 classés comme phénylpipérazines, benzylpipérazines, diphenylméthylpipérazines (benzhydrylpipérazines), pyridinylpipérazines, pyrimidinylpipérazines, ou les antidépresseurs tricycliques (avec la pipérazine fixé au groupement hétérocyclique par une chaîne latérale). Parmi les dérivées de la pipérazine on peut citer :

❖ La benzylpipérazine (BZP) (**Figure2**) est une des molécules d'un petit groupe de pipérazines à noyau benzyle substitué, normalement produite commercialement sous forme de dihydrochlorure et de sels phosphate ou citrate, est étroitement apparentée à de nombreuses diphenylméthylpipérazines, comme la cyclizine (1-diphényle-méthyle-4-méthylpipérazine), qui ont trouvé usage en tant que médicaments antihistaminiques/anti-émétiques.

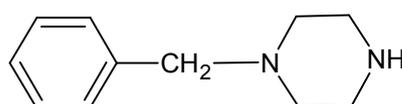


Figure 2: La structure de la 1-benzylpipérazine (BZP)

❖ La m-chlorophénylpipérazine (*m*CPP) (**Figure3**) a une fonction agoniste sur certains récepteurs de la sérotonine. C'est un des métabolites pharmacologiquement actif de deux antidépresseurs, le nefaradone et le trazodone. D'autres dénominations chimiques pour la m-chlorophénylpipérazine (*m*CPP) sont méta-chlorophénylpipérazine, 1-(3-chlorophényl)pipérazine, 3CPP et 3Cl-PP. Ces abréviations doivent être utilisées avec précaution, car le terme «CPP» est également utilisé pour un herbicide non apparenté, l'acide 2-(4-chlorophénoxy)propionique.

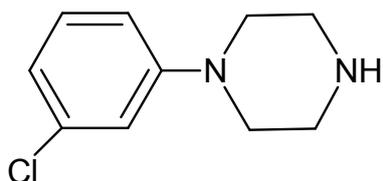


Figure 3: Structure de la 1-(3-chlorophényl) pipérazine (*mCPP*)

- ❖ Un autre dérivé de la pipérazine est l'hydroxyzine (**Figure4**) 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. Il est utilisé en thérapeutique humaine comme antihistaminique. On note d'autres dérivés comme le puissant antipsychotique (**Figure 5**) et l'agent Antihypertenseur (**Figure 6**).

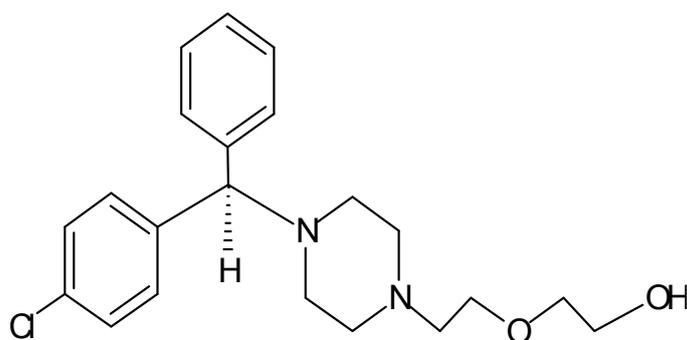


Figure4 : Structure de l'hydroxyzine

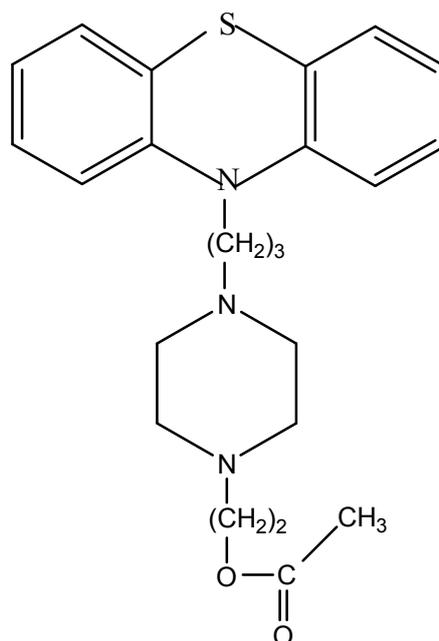


Figure 5: Puissant antipsychotique

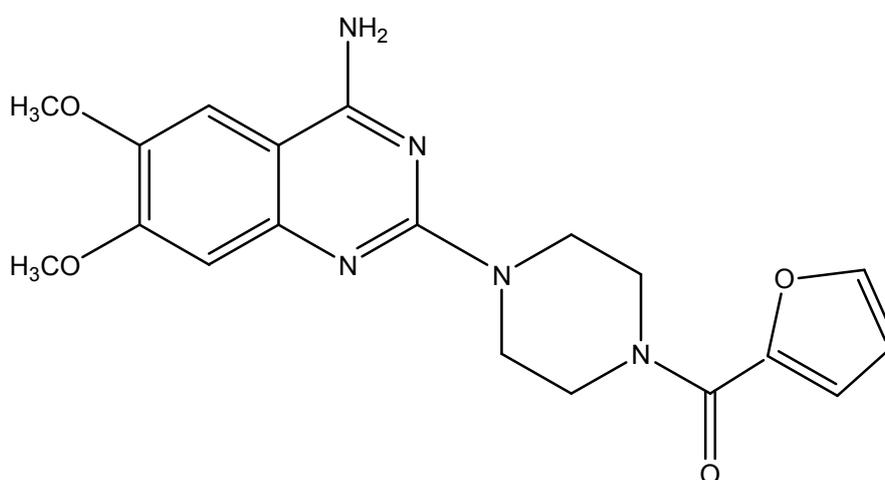


Figure 6: Agent Antihypertenseur

1-[4-1]- Le 1,4-diformyl pipérazine:

Le 1,4-diformylpipérazine est un dérivés de la pipérazine (appelé aussi Piperazine-1,4-dicarbaldehido et Pipérazine-1,4-dicarbaldehyde), qui représente la structure de base d'une série de molécules chimiques à double activité anti-PAF et anti-VIH de formule 1,4 di(3,4,5-triméthoxybenzoyl) pipérazine substitué en carbone 2 (**Figure 7**).

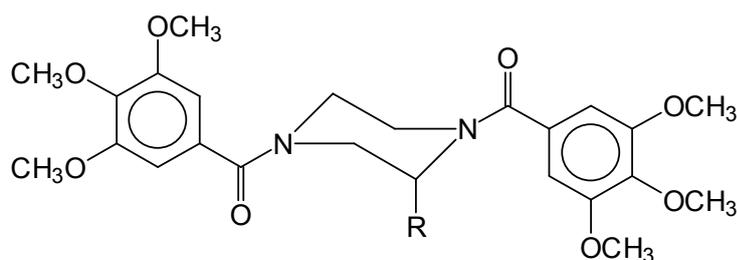


Figure 7: Formule de 1,4 di(3,4,5-triméthoxybenzoyle) pipérazine substitué en carbone 2

Ce dérivé est synthétisé à partir de la pipérazine, soit en présence de CO₂ et H₂ [2], ou bien avec le (N⁺, HCOO⁻) en présence du DMSO [2]. Comme il peut être obtenu également par réaction de HCOOH et Al₂O₃ en présence du DMSO [3]. Cette molécule possède les propriétés physiques suivantes : sa température de fusion est de l'ordre de (126-129)°C [1], sa température d'ébullition est de l'ordre de (154 - 158)°C [4] et sa densité vaut 1.391 [1]. Le spectre IR [5] de ce dérivé montre la présence de la fonction aldéhyde. En effet, l'apparition d'une bande à 2800-2900cm⁻¹ correspond bien à une élongation de la liaison CH de la fonction aldéhyde. La bande située entre 1600et 1700 cm⁻¹prouve l'existence de la fonction carbonyle dans un aldéhyde. L'analyse du composé par spectrométrie de masse à basse énergie montre un pic à m/e=142.1, qui représente le pic moléculaire [6].

Chapitre I : Etude bibliographique

Référence Bibliographies :

[1] <http://www.chemicaland21.com/index.html>

[2] Leo Schmid, Adrian Canonica, Alfons Baiker, Applied Catalysis A: 2003, General 255, 23-33.

[3] Bimbisar Desai, Timothy N. Danks and Gabriele Wagner. Tetrahedron. 2005, Letters 46, 955-957.

[4] <http://www.chem007.com/en/product.asp>.

[5] <http://newsearchch.chemexper.com/cheminfo/servlet/org.cheminfo.applet.nemo.NemoServlet>.

[6] <http://www.chemexper.com/cheminfo/servlet/org.cheminfo.applet.nemo.NemoServlet>.

Chapitre II : Méthode de Chimie quantique

II-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. 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.

II-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.

II-2-1 L'équation de Schrödinger :

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

Chapitre II : Méthode de Chimie quantique

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. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde du système.

En 1926, le physicien autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système. L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs positions symbolisées par r_1, r_2, \dots, r_n , décrit par sa fonction d'onde $\Psi (r_1, r_2, \dots, r_n, t)$, est déterminée par l'équation suivante:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)}{\partial t} \quad (1)$$

Qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec H l'hamiltonien du système ; Il s'agit là d'une équation différentielle de second ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton en mécanique classique ($F = ma$) et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné. Pour un atome, ou une molécule, isolé (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions $\Psi (r_1, r_2, \dots, r_n, t)$ peuvent s'écrire:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) e^{-iEt/\hbar} \quad (2)$$

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

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3)$$

Résolution qui n'est autre que l'équation aux valeurs et vecteurs propres de l'hamiltonien H . Les fonctions Ψ_i solutions de l'Equation (3) sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies E_i . L'état $\Psi_{(0)}$ associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé *état fondamental* du système. A l'Equation (3) de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps, où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles:

Chapitre II : Méthode de Chimie quantique

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn}$$

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

[1]
[2]
[3]
[4]
[5]

Où ∇_k^2 est le Laplacien du k nième électron:

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (5)$$

Le même formalisme est appliqué à ∇_A^2

$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34}$ Js où h est la constante de Planck; ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, avec $4\pi\epsilon_0 = 1.11265 \cdot 10^{-10} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$; m est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron; M_A est la masse du noyau n , r_{kA} est la distance séparant le k nième électron du n ième noyau; r_{kl} est la distance séparant le k nième électron du l nième; R_{AB} est la distance séparant les noyaux μ et ν dont les charges sont respectivement Z_A et Z_B . Les cinq termes de l'Hamiltonien (l'équation (4)) peuvent être interprétés comme suit:

- [1] le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons,
- [2] énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux,
- [3] énergie de répulsion électrostatique entre électrons,
- [4] énergie cinétique des noyaux, et finalement
- [5] énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

Par la suite les unités atomiques seront utilisées; l'unité de longueur est le bohr $a_0=0.5292 \text{ \AA}$, 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 $4\pi\epsilon_0=1$.

II-2-2 L'approximation de Born-Oppenheimer :

Chapitre II : Méthode de Chimie quantique

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (3) 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[1].

En d'autres termes, pour une conformation R donnée des noyaux, seule la contribution électronique $\varepsilon(R)$ 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 :

$$\psi(r,R)=\psi_R(r) \cdot \Phi(R) \quad (6)$$

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 en unité atomique sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(r, R) \quad (7)$$

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 :

$$H_e(r, R) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(r, R) \quad (8)$$

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

$$H_e(r, R)\Psi_e(r, R) = \varepsilon(R)\Psi_e(r, R) \quad (9)$$

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 (9) pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de R :

Chapitre II : Méthode de Chimie quantique

$$U(R) = \varepsilon(R) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (10)$$

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 (9) :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + U(R) \right] \Phi(R) = E_N \Phi(R) \quad (11)$$

U(R) joue donc le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. L'ensemble des conformations R des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée « surface de Born-Oppenheimer (BO) ». Il s'agira d'une fonction à 3N-6 variables (3N-5 pour les molécules linaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la molécule. Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule. La détermination de U(R) et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface de BO et, par conséquent, d'élaborer des chemins réactionnels. Elle donne aussi accès aux constantes de force des molécules et donc aux fréquences de vibrations, de même que peuvent être calculées des propriétés telles que le moment dipolaire, la polarisabilité, etc.

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 :

$$H_e = -\sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} \quad (12)$$

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 mono électroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction ψ_e .

II-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

Chapitre II : Méthode de Chimie quantique

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 [2], 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 :

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \prod_{i=1}^{2n} \Phi_i(i) \quad (13)$$

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 ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit :

$$\Phi(r,s) = \chi(r)\eta(s) \quad (14)$$

Où r et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement. Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde poly électronique ψ la plus simple s'écrira donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées

$$\Psi = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \cdot \dots \cdot \Phi_{2n}(2n) \quad (15)$$

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 [2]. 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 :

Chapitre II : Méthode de Chimie quantique

$$\Psi(1,2,\dots,k,\dots,2n) = -\Psi(1,k,\dots,2,\dots,2n) \quad (16)$$

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 .

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 [3] ; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater » :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \cdots & \Phi_{2n}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \cdots & \Phi_{2n}(x_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \Phi_1(x_{2n}) & \Phi_2(x_{2n}) & \cdots & \Phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (17)$$

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.

On constate 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 (17) 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.

II-2-4 Hartree fock :

A partir de l'Hamiltonien électronique, équation (12) et de la norme de la fonction d'onde équation (2.17), 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

Chapitre II : Méthode de Chimie quantique

et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree-Fock. Si on se limite à des systèmes à couches fermées ("closed shells"), 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").

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i \Phi_i(1) \quad (18)$$

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

$$F_i = h(1) + \sum [J_j(1) - K_j(1)] \quad (19)$$

Dans l'équation (19) le terme $h(1)$ est l'opérateur pour un électron

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (20)$$

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.

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

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

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(2)\Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (22)$$

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.

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (23)$$

$$I_j = \int \Phi_j(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (24)$$

Chapitre II : Méthode de Chimie quantique

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 (19) 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 (18) 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 mono électroniques E_i associées aux fonctions propres, les spin-orbitales.

L'équation (2.18) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques des atomes en utilisant la symétrie sphérique.

II-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 [3] 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

Chapitre II : Méthode de Chimie quantique

algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [4]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les équations de Hartree-Fock-Roothan.

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 :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{u=1}^m C_{ui} \chi_u \quad (25)$$

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 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 :

$$N_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_{u=1}^m \sum_{v=1}^m C_{ui} C_{vj} S_{uv} = \delta_{ij} \quad (26)$$

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 :

$$S_{uv} = \int \chi_u(\mathbf{l}) \cdot \chi_v(\mathbf{l}) \cdot d\mathbf{v}_1 \quad (27)$$

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

Chapitre II : Méthode de Chimie quantique

minimise l'énergie totale ε par rapport aux coefficients du développement et l'on obtient alors les équations :

$$\sum_v [F_{uv} - \varepsilon_i \cdot S_{uv}] \cdot C_{ui} = 0 \quad (28)$$

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

$$F_{uv} = H_{uv} + G_{uv} \quad (29)$$

$$H = \int \chi_u(1) \cdot H(1) \cdot \chi_v(1) \cdot dV_1 \quad (30)$$

$$G_{uv} = \sum_{\lambda p} P_{\lambda p} \cdot \left[\iint \chi_u(1) \chi_v(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(2) \chi_p(2) \cdot dV_1 dV_2 - \frac{1}{2} \cdot \iint \chi_u(1) \chi_\lambda(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_v(2) \chi_p(2) \cdot dV_1 dV_2 \right] \quad (31)$$

Et

$$P_{\lambda p} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{occ} C_{\lambda i} \cdot C_{pi} \quad (32)$$

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 :

$$\begin{aligned} (F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11}) \cdot C_{1i} + (F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\ (F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{21}) \cdot C_{1i} + (F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\ (F_{31} - \varepsilon_i \cdot S_{31}) \cdot C_{1i} + (F_{32} - \varepsilon_i \cdot S_{32}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{3m} - \varepsilon_i \cdot S_{3m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\ \dots + \dots + \dots + \dots &= \dots \\ (F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1}) \cdot C_{1i} + (F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm}) \cdot C_{mi} &= 0 \end{aligned} \quad (33)$$

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 $C_{\mu i}$:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m} \\ F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (34)$$

Chapitre II : Méthode de Chimie quantique

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 intégral-différentielles de Hartree-Fock, le système d'équations (28) est un système d'équations algébriques. Elles peuvent donc se ramener à l'équation séculaire, écrite dans sa forme générale déterminantale :

$$[F_{uv} - \varepsilon_i \cdot S_{uv}] = 0 \quad (35)$$

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

$$FC = SCE \quad (36)$$

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 :

$$F^t C^t = C^t E^t \quad (37)$$

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.

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mm} \end{bmatrix} \quad (38)$$

- 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.

Chapitre II : Méthode de Chimie quantique

II-3- Les fonction 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 gaussiens 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.

Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et

6-31G ou 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 composés 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

Chapitre II : Méthode de Chimie quantique

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.

Reference bibliographiques:

[1] Born D., Oppenheimer J.R. Ann. Phys. Rev. 1927, 84, 457.

[2] Pauli W. Phys. Rev. 1940, 58, 719.

[3] (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.

[4] Roothaan C.C.J. Rev. Mod. Phys. 1951, 23, 69.

III-1 Etude de la pipérazine :

III-1-1 Introduction :

Le 1,4-diazocyclohexane communément appelé pipérazine présente une charpente alliant à la fois stabilité et mobilité. La présence des deux azotes sp^3 pyramidaux permet non seulement une flexibilité importante mais aussi supporte des sites de substitution et de protonation.

Le cycle pipérazinique permet donc une très riche en terme de conformations possibles et offre ainsi un support moléculaire préférentiel.

Un autre avantage de ce support pipérazinique est de porter à une distance variable des groupes fonctionnels induisant telle ou telle interaction au niveau d'un site d'action. Sa plus ou moins grande flexibilité dépendra du substituant en position 1 ou 4.

Par rapport au cyclohexane, la présence d'hétéroatomes dans le cycle pipérazinique, augmente l'importance des interactions dipolaires. Bien qu'il ait beaucoup d'informations sur la conformation des hétérocycles à 6 éléments avec plus d'un hétéroatome, très peu d'études ont été réalisées en ab initio sur le 1,4-diazocyclohexane, par rapport aux nombreuses études empiriques et semi-empiriques.

La pipérazine se trouve dans deux formes : chaise et bateau. Chaque forme présente trois conformères : Aquatiale-Aquatiale (A-A), Aquatiale-Equatoriale (A-E), Equatoriale-Equatoriale (E-E) (**Figure1**). Il est fondamental d'analyser la molécule dans toutes ses conformations.

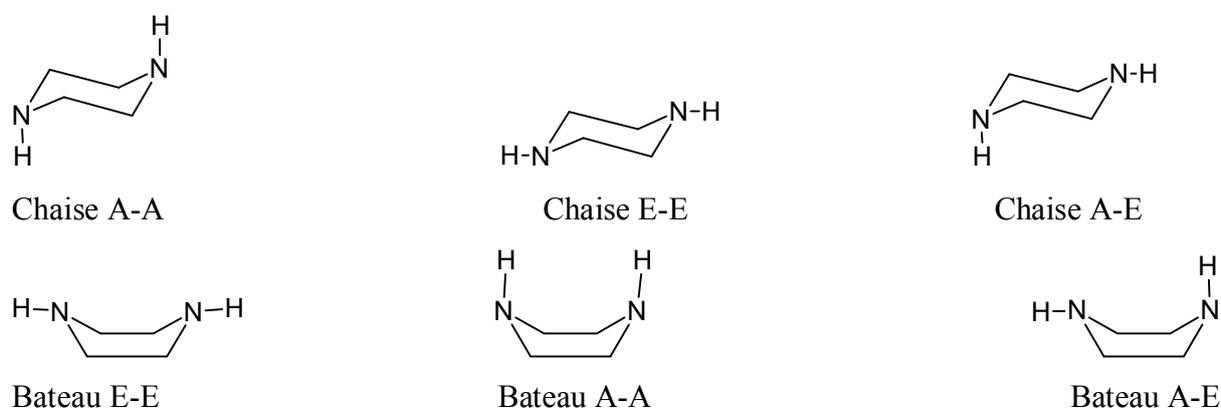


Figure 1 : Les conformations de la pipérazine

L'objectif de notre contribution consiste en une étude conformationnelle de la pipérazine avec ces différentes formes

III-1-2 Paramètres moléculaires:

La structure de la pipérazine cristalline [] avec numérotation atomique est présentée dans la figure ci-dessous (**Figure2**). Cette structure a été déterminée par diffraction des rayons X. Le composé cristallise dans le groupe d'espace P21/n du système monoclinique, les *paramètres* de mailles sont : $a = 6.0079 (15) \text{ \AA}$, $b = 5.1920 (13) \text{ \AA}$, $c = 8.4070 (2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$ et $\beta = 108.25 (4)^\circ$. Le volume du mail élémentaire est $V = 895,4 (3) \text{ \AA}^3$.

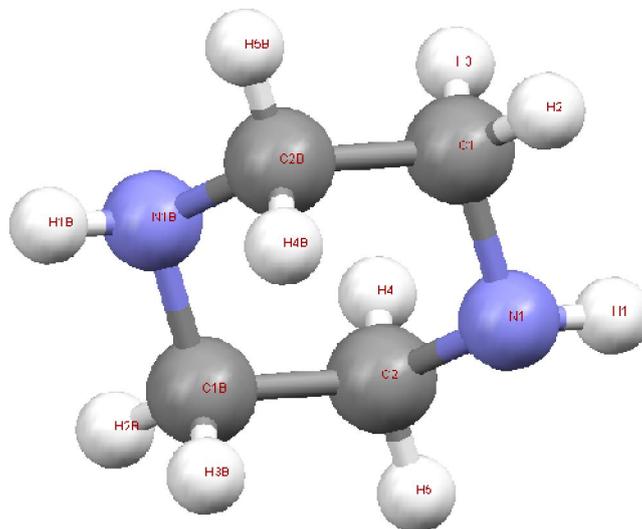


Figure2 : Structure de la pipérazine

III-1-3- Etude énergétique :

Dans notre travail nous avons effectué des optimisations des géométries de toutes les conformations de la pipérazine. Ces calculs d'optimisations ont été effectués en utilisant la méthode quanto-chimiques HF avec les bases 3-21G, 6-31G, 6-31G(d) et 6-31G(d, p) à l'aide du programme Gaussian09. Les modèles moléculaires ont été construits et visualisés en utilisant l'interface graphique Gaussview. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 1: Les énergies des conformations de la pipérazine

La méthode		Piperazine Chaise			Piperazine Bateau		
		A-A	A-E	E-E	A-A	A-E	E-E
HF	3-21G	-264.68644	-264.68817	-264.68925	-264.67758	-264.67933	-264.67690
	6-31G	-266.04531	-266.04768	-266.04955	-266.03697	-266.03844	-266.03749
	6-31G(d)	-266.16574	-266.16762	-266.16896	-266.15615	-266.15797	-266.15497
	6-31G(d,p)	-266.18514	-266.18691	-266.18816	-266.17559	-266.17717	-266.17434

Chapitre III : Résultats et discussion

Les résultats présentés dans ce tableau montrent que la conformation chaise est plus stable que la conformation bateau quelque soit la base utilisé. Au niveau de la conformation chaise, les différentes bases de la méthode de calcul HF utilisé dans cette étude sont en bon accord entre eux puisqu'elles suggèrent que la conformation E-E est plus stable que la A-E qui est plus stable que la conformation A-A.

Concernant la conformation bateau, la méthode de calcul HF utilisé avec les base 3-21G, 6-31G(d) et 6-31G(d,p) favorise le conformère A-E d'être le plus stable par rapport aux conformères A-A et E-E. L'ordre de stabilité est inversé lorsqu'on utilise la méthode HF avec la base 6-31G dans l'optimisation de géométrie puisqu'on a trouvé que la conformation bateau A-E est plus stable que la E-E qui est plus stable que la conformation A-A.

L'ajout des orbitales de polarisation d aux atomes d'oxygènes et d'azotes et l'orbitales p à l'hydrogène abaisse les énergies des différentes conformations optimisés.

III-1-4- Etude géométrique:

Le tableau suivant regroupe les paramètres géométriques (distances, angles de liaison et angle dièdres) de la pipérazine Chaise E-E déterminées par rayon-X et calculées en utilisant la méthode HF avec les bases : 3-21G, 6-31G, 6-31G(d) et 6-31G(d,p).

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau 2: Paramètres géométriques de la pipérazine chaise E-E

	R-X	HF /3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G(d)	HF/6-31G(d,p)
N1-C1	1.45670	1.47193	1.45799	1.45343	1.45289
N1-C2	1.45175	1.47193	1.45799	1.45343	1.45289
N1B-C2B	1.45670	1.47193	1.45799	1.45342	1.45288
N1B-C1B	1.45175	1.47192	1.45799	1.45342	1.45288
C1-C2B	1.51404	1.52975	1.52393	1.52186	1.52162
C2-C1B	1.51404	1.52975	1.52393	1.52186	1.52162
Erreur (A°)	/	0.01703	0.00580	0.00077	0.00417
C1-N1 -C2	110.23	112.63	114.79	112.04	112.14
N1-C2-C1B	109.13	107.93	108.65	108.96	108.98
C2-C1B-N1B	109.05	107.93	108.65	108.96	108.98
C 1B-N1B-C2B	110.23	112.63	114.79	112.04	112.11
N1B -C2B-C1	109.13	107.93	108.65	108.96	108.98
C2B-C1-N1	109.05	107.93	108.65	108.96	108.98
Erreur (°)	/	1.57	1.34	0.51	0.70
C2B-C1-N1-C2	-60.199	60.945	58.133	59.331	59.257
C1-N1-C2-C1B	60.24787	-60.945	-58.132	-59.332	-59.258
N1-C2-C1B- N1B	-59.526	57.997	54.462	57.462	57.356
Erreur (°)	/	0.990	3.082	1.282	1.369

A partir de ce tableau, on peut constater que les distances obtenus en utilisant la méthode HF avec la base 6-31G(d) est plus proches par rapport à celles du rayon-X, puisqu'on a trouvé que l'erreur moyenne est de l'ordre de 0.00077 A°. Contrairement aux bases 6-31G(d,p), 6-31G et 3-21G qui donnent des valeurs de distances plus loin de l'expérience avec des erreurs: 0.00417, 0.00580 et 0.01703 A° respectivement.

Concernant les angles de liaison on remarque que la méthode HF avec la base 6-31G(d) est en bon accord avec la diffraction du rayon-X, puisque les valeurs sont comparables et l'erreur moyenne calculée est de l'ordre de 0.51903°. Tandis que les bases 6-31G(d,p), 6-31G et 3-21G sont en désaccord avec le rayon-X, car ils donnent des valeurs d'angle de liaison plus loin de l'expérience avec des erreurs: 0.70 , 1.34 et 1.57° respectivement.

Chapitre III : Résultats et discussion

On constate également que les valeurs des angles dièdres obtenus en utilisant la méthode HF avec la base 3-21G sont plus proches par rapport à celles du rayon-X, car l'erreur moyenne calculée est de l'ordre de 0.99091° . Contrairement aux bases 6-31G(d,p), 6-31G(d) et 6-31G où les erreurs moyennes calculées sont : 1.369, 1.282 et 3.082°

III-1-5 Etude du moment dipolaire :

Après avoir optimisé les conformations de la pipérazine, nous avons effectué des calculs du moment dipolaire. Le **Tableau3** regroupe les différents résultats obtenus.

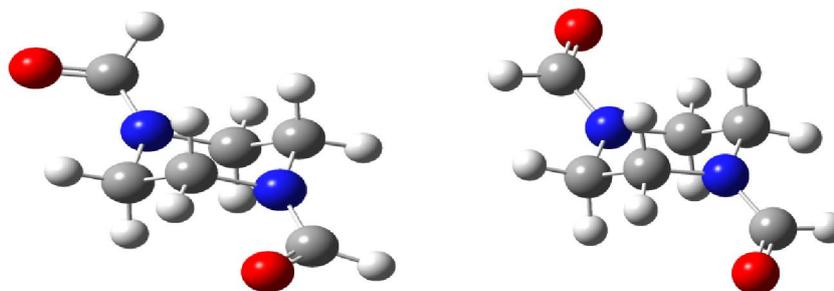
Tableau 3 : les valeurs du moment dipolaire de différentes conformations optimisées de la pipérazine

La méthode		μ (Piperazine Chaise) Debye			μ (Piperazine Bateau) Debye		
		A-A	A-E	E-E	A-A	A-E	E-E
HF	3-21G	0.0000	2.1134	0.0000	0.9127	1.9666	1.9452
	6-31G	0.0000	2.0728	0.0010	1.3856	1.7267	1.7863
	6-31G(d)	0.0000	2.0780	0.0031	0.9081	1.8025	2.0442
	6-31G(d,p)	0.0000	2.0300	0.0032	0.9060	1.7574	1.9915

A partir des résultats présentés dans ce tableau on constate que les conformations chaise A-A et E-E sont symétriques, puisqu'elles possèdent des moments dipolaires nuls. Les différentes bases de calculs confirment cette constatation. Par contre la conformation chaise A-E et les différentes formes bateau (A-A, A-E et E-E) qui ne sont pas symétrique présentent des moments dipolaires différents de zéro. Les valeurs des moments dipolaires obtenus par différents bases sont très proches. Elles varient entre 2.0300- 2.1134, 0.9060-1.3856, 1.7267- 1.9666 et 1.7863-2.0442 debye pour les conformations chaise A-E, bateau A-A, bateau A-E et bateau E-E respectivement.

III-2- Etude théorique de la 1,4-diformylpipérazine:

Notre étude effectuée dans la première partie montre que la pipérazine est stable dans la conformation chaise E-E. Vu la planéité des amides et les carbonyles des groupes amides dans cette conformation, la pipérazine chaise E-E présente deux conformations privilégiées, Cisoïde (les carbonyles de la fonction aldéhyde se trouvent dans le même côté) et Transoïde (les carbonyles de la fonction aldéhyde sont opposés) (**Figure2**).



a- Forme Cisoïde

b- Forme Transoïde

Figure 3 : deux conformères des 1,4-diformylpipérazine

L'objectif de notre contribution consiste en une étude conformationnelle de la 1,4-diformylpipérazine dans sa conformation de base chaise-équatorial-équatorial.

III-2-1- Stabilité relative des conformations :

Nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie libres de ces deux conformations Cisoïde et Transoïde. Le calcul du moment dipolaire des conformations optimisées a été également effectué. Ces calculs sont de différents degré de précision, il s'agit de calculs de type HF avec différentes bases (3-21G, 6-31G 6-31G(d)).

Les résultats obtenus concernant la stabilité des deux conformations sont illustrés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4 : Les énergies des deux conformations Cisoïde et Transoïde

La méthode	La base	E (Cisoïde) UA	E (Transoïde) UA	ΔE (kcal/mol)
HF	3-21G	-488.92516665	-488.92600753	0.527681
	6-31G	-491.436709242	-491.437661473	0.597524
	6-31G(d)	-491.669907022	-491.670639196	0.459407
	6-31G(d;p)	-491.685621376	-491.686369127	0.469259

Dans ce tableau on remarque que la méthode de calcul HF avec les différentes bases utilisé dans cette étude favorise la conformation Transoïde d'être la plus stable. Cette différence de stabilité est due au fait que les nuages électronique des groupements carbonyle sont très proches l'un par rapport à l'autre conformation cisoïde contrairement à la conformation

Chapitre III : Résultats et discussion

transoïde. Les écarts énergétiques entre les conformations Cisoïde et transoïde obtenus avec la méthode HF sont très proches. Elles varient entre 0.459407 et 0.597524 kcal/mol.

A partir de ce tableau on constat aussi que les énergies obtenues au niveau de calcul HF, en utilisant les bases 6-31G (d,p) et 6-31G(d) sont inférieures par rapport a celles obtenues par les deux autres bases (3-21G et 6-31G). Alors l'ajout d'une orbitale de polarisation d à l'oxygène, l'azote et le carbone et l'orbitale de polarisation p à l'hydrogène abaisse l'énergie de ces deux conformation.

On note aussi que les écarts énergétiques entre les deux conformations Cisoïde et Transoïde sont très faibles. Cela est dû au fait que les groupements qui changent d'orientations relatives sont suffisamment éloignés.

III-2-2- Etude des distances entre les carbones et entre les oxygènes des deux groupements carbonyles :

Le **tableau 5** présente les distances calculées entre les atomes d'oxygène, ainsi que les distances entre les carbones des groupes carbonyles des différentes conformations optimisées. Ces distances sont des indices concernant la taille de notre molécule et son volume.

La méthode		Cisoïde		Transoïde	
		D(C-C) A°	D(O-O) A°	D(C-C) A°	D(O-O) A°
HF	3-21G	5.33527	6.66962	5.33090	6.96991
	6-31G	5.37559	6.74833	5.37135	7.03848
	6-31G(d)	5.39997	6.76051	5.39384	7.03409
	6-31G(d;p)	5.39627	6.75377	5.39000	7.02802

A partir de ce tableau, on peut constater que la longueur de la liaison O-O dans la conformation Transoïde est toujours supérieure par rapport à celle de la conformation Cisoïde, quelque soit la méthode de calcul utilisée. Ceci est due au fait que les deux fonctions carbonyles sont positionnées dans deux plans opposés dans la conformation Transoïde, par contre dans la conformation Cisoïde ils sont dans le même plan.

En ce qui concerne la distance interatomique des carbones de la fonction carbonyle, on remarque que leurs valeurs dans les conformations Cisoïde et Transoïde sont très proches. On

Chapitre III : Résultats et discussion

constate aussi que les valeurs de ces distances obtenues avec les différentes bases utilisées dans notre étude sont aussi proches.

L'ajout de l'orbitale de polarisation d et p au niveau de la base dans les méthodes de calcul HF utilisé dans cette étude fait diminué les distances interoxygène et les distances interatomiques des carbones de la fonction carbonyle. Alors qu'une augmentation de ces distances est noté lorsqu'on introduit les orbitales de polarisation d et p dans la même fonction.

Donc on voit bien que les distances interatomiques des oxygènes changent en fonction de la conformation. Tandis qu'il n'y a pas une différence entre les valeurs de distances entre les carbones de la fonction carbonyle dans les deux conformations.

III-2-3- Etude du moment dipolaire :

Après avoir optimisé les deux conformations de la molécule 1,4-diformylpipérazine, nous avons effectué des calculs du moment dipolaire. Le **tableau 6** regroupe les différents résultats obtenus.

La méthode	μ (Cisoïde)	μ (Transoïde) Debye
HF	3-21G	4.9654
	6-31G	5.520
	6-31G(d)	4.744
	6-31G(d,p)	4.762

Etant donné que la conformation Transoïde est Centro-symétrique, son moment dipolaire est nul. Les différentes bases utilisées dans cette étude confirment cette constatation. Par contre la conformation Cisoïde qui n'est pas Centro-symétrique présente un moment dipolaire différent de zéro. Les valeurs de moments dipolaires calculés en utilisant différentes bases sont très proches.

On note aussi que les bases de la méthode HF agie différemment sur la valeur du moment dipolaire. Il augmente lorsqu'on augmente le nombre des orbitales contractés, alors qu'il diminue lorsqu'on introduction des orbitales de polarisations d.

Chapitre III : Résultats et discussion

III-2-4-Etude des énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO :

Dans cette partie, on présente les résultats qui concernent la HOMO et la LUMO de notre molécule dans ces deux conformations. Le **tableau 7** contient les énergies de ces orbitales ainsi que le gap énergétique ($|E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}|$) :

Tableau 7 : Les énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO

la méthode	la base	Cisoïde			Transoïde		
		E(HOMO) UA	E(LUMO) UA	ΔE (ev)	E(HOMO) UA	E(LUMO) UA	ΔE (ev)
HF	3-21G	-0,35300	0,19431	14,89	-0,35317	0,19395	14,88
	6-31G	-0,36606	0,16940	14,57	-0,36627	0,16908	14,56
	6-31G(d)	-0,36794	0,18708	15,10	-0,36786	0,18708	15,09
	6-31G (d,p)	-0,36727	0,18672	15,07	-0,37536	0,17891	15,08

A partir de ce tableau, on remarque que les valeurs d'énergies des orbitales HOMO et LUMO dans des conformations Cisoïde et Transoïde obtenues en utilisant la méthode HF avec tous les bases sont très proches.

On constate aussi que la valeur de l'énergie de HOMO dans les deux conformations Cisoïde et Transoïde est diminuée avec l'augmentation du nombre de fonction contractés et l'orbitale de polarisation d. Alors que les valeurs des énergies de l'orbitale LUMO dans les conformations Cisoïde et Transoïde diminuent avec l'augmentation de la fonction contractée, puis elles augmentent lorsqu'on utilise l'orbitale de polarisation d.

Les écarts énergétiques entre les orbitales HOMO et LUMO dans les deux conformations Cisoïde et Transoïde sont très proches quelque soit la base utilisée.

Donc on conclue que la conformation n'influe pas sur les orbitales HOMO et LUMO (leur énergie et le gap énergétique).

Conclusion Générale

Conclusion Générale :

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif l'élucidation et la prédiction des conformations les plus stables de la molécule 1,4-diformylpipérazine à l'aide de la méthode quanto-chimique HF.

Dans un premier temps nous avons fait une étude conformationnelle sur la pipérazine. nous avons trouvé que la conformation chaise E-E est la plus stable quelque soit la fonction utilisée. Les paramètres géométriques obtenus sont comparables par rapport à ceux du rayon X . on conclue également que la conformation chaise A-A et E-E sont symétriques, puisqu'elles possèdent des moments dipolaires nuls.

Dans un deuxième temps, on a étudié la stabilité conformationnelle de la molécule 1,4-diformylpipérazine. Nous avons trouvé que les bases utilisées sont en accord, puisqu'elles suggèrent que la conformation Transoïde est plus stable que le Cisoïde, le moment dipolaire de la conformation plus stable c-à-d Transoïde est nul, cela est dû au fait que la molécule est centro-symétrique. Alors qu'il est différent de zéro dans la conformation Cisoïde. Les énergies des orbitales HOMO et LUMO et les paramètres géométriques sont presque les mêmes quelque soit la conformation est la base utilisée.