

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
UNIVERSITÉ DE SAIDA Dr MOULAY TAHAR

Faculté des Sciences  
Département de Chimie



Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du

DIPLÔME DE MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie théorique et computationnelle

Thème

**Etude théorique des propriétés structurale, vibrationnelle et électronique de la 4-Acetylpipérazinuim picrate**

Présenté par : BELMOKHTAR Hanane

Soutenu le 19/09/2021 devant le jury composé de :

<b>Présidente</b>	Dr BENHALIMA Nadia	MCA	Université de Saida
<b>Encadrante</b>	Dr. YAHIA CHERIF Fatima	MCB	Université de Saida
<b>Examineur</b>	Dr HADJI Djebar	MCA	Université de Saida

Année universitaire 2020/2021

## REMERCIEMENT

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

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

*Je tiens à exprimer mes profondes gratitude et mes reconnaissances à mon encadreur, **Mme YAHYA CHERIF Fatima** qui s'est montré à l'écoute et disponible, ainsi pour l'inspiration, l'aide et les conseils fructueux qu'il ma a prodiguées tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Mes vifs et sincères remerciements vont également à madame **BENHALIMA Nadia** Professeur à l'université de Saida pour l'honneur qu'elle nous a fait d'accepter de présider le jury de ce mémoire.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à monsieur **HADJI Djebbar** Docteur à l'université de Saida qui m'a fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.*

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

*Enfin, je remercié Dr **KADARI Rekia** qui m'a aidée.*

# Dédicace

*Quoi de plus que de pouvoir partager les meilleurs moments de ma vie avec les personnes qu'on aime.*

*J'ai le grand plaisir de dédier ce travail.*

*A ma chère mère pour son amour, ses sacrifices et sa tendresse.*

*A mon père, mon exemple éternel, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir.*

*A mes chers frères : Mohammed et Abderrahmen.*

*A mes chères sœurs : Nessrine et Amina et ma copine Chaimaa et Imane qui m'ont toujours soutenu et encouragée.*

*A mon cher cousin Reda.*

*A toute personne qui m'aide.*

*A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.*

**Hanane**

## Résumé :

Les dérivés de pipérazine constituent une vaste classe de composés chimiques dont beaucoup sont dotés de propriétés pharmacologiques intéressantes. Parmi ces dérivés, nous nous sommes intéressés à la molécule synthétisée du type 4-Acetylpipérazinim picrate. L'étude expérimentale de la structure cristalline de ce composé montre qu'il existe des liaisons hydrogène de type N-H.....O. Notre objectif consiste à la détermination de la structure ainsi que des propriétés vibrationnelle et électronique par l'étude théorique. Cette étude a été réalisée en utilisant des méthodes de chimie théorique de type DFT avec les fonctionnelles B3LYP, B3PW91, CAM-B3LYP, BPV86, WB97XD et LSDA et les bases 6-31+G(d,p) et 6-31++G(d,p). Les résultats de l'étude structurale montrent que les paramètres géométriques obtenus théoriquement sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement. Les petites valeurs du gap énergétique et les grandes valeurs du moment dipolaire montrent que la molécule 4-Acetylpipérazinim picrate présente des propriétés d'optique non linéaire (ONL). L'analyse de spectroscopie IR a permis d'attribuer les fréquences aux différents modes de vibration de la molécule et confirme la présence de liaison hydrogène N-H.....O.

**Mot clés :** 4-Acetylpipérazinim picrate, pipérazine, HOMO, LUMO, Spectroscopie IR

## Abstract:

Piperazine derivatives constitute a large class of chemical compounds, many of which have valuable pharmacological properties. Among these derivatives, we are interested in the synthesized molecule of the 4-Acetylpiperazinim picrate. The experimental study of the crystal structure of this compound shows that there are N-H.....O hydrogen bonds. Our objective is to determine the structure as well as the vibrational and electronic properties by theoretical study. This study was carried out using theoretical chemistry methods of the DFT type with the functional B3LYP, B3PW91, CAM-B3LYP, BPV86, WB97XD and LSDA and 6-31+G (d, p) and 6-31++G (d, p) basis set. The results of the structural study show that the geometric parameters obtained theoretically are in good agreement with those obtained experimentally. The small values of the energy gap and the large values of the dipole moment show that the 4-Acetylpiperazinim picrate molecule exhibits nonlinear optical properties (ONL). IR spectroscopy analysis allowed the frequencies to be assigned to the different modes of vibration of the molecule and confirmed the presence of N-H.....O hydrogen bond.

**Keywords:** piperazine derivative, piperazine, HOMO, LUMO, IR spectroscopy

## المخلص:

تشكل مشتقات البيبرازين فئة كبيرة من المركبات الكيميائية، والعديد منها له خصائص دوائية قيمة. من بين هذه المشتقات، نحن مهتمون بالجزيء المركب من نوع 4-Acetylpiperazinim picrate. تظهر الدراسة التجريبية للتركيب البلوري لهذا المركب أن هناك روابط هيدروجينية من النوع N-H.....O. هدفنا هو تحديد البنية وكذلك الخصائص الاهتزازية والإلكترونية من خلال الدراسة النظرية. أجريت هذه الدراسة باستخدام حسابات الكيمياء الكمية وتقريباتها معتمدين على مختلف مستويات ودقة الحساب. أظهرت نتائج الدراسة النظرية البنوية تطابق جيد مع النتائج التي تم الحصول عليها تجريبياً. توضح القيم الصغيرة لفجوة الطاقة والقيم الكبيرة للعزم ثنائي القطب أن جزيء 4-Acetylpiperazinim picrate يمتلك خصائص بصرية غير خطية (ONL). سمح التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتعيين الترددات لأنماط مختلفة من اهتزاز الجزيء وأكد وجود رابطة الهيدروجين N-H.....O.

**الكلمات المفتاحية:** مشتق البيبرازين، البيبرازين، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء

## TABLE DES MATIERE

Introduction générale :	1
Chapitre 1 : Activités biologiques des dérivés de la pipérazine	2
1.1 INTRODUCTION :	2
1.2 Origine de dénomination :	3
1.3 Dérivés de la pipérazine :	3
1.3.1 Benzylpipérazine (BZF) :	4
1.3.2 La 1-(3-chlorophenyl)-piperazine ( <i>m</i> CPP) :	4
1.3.3 La 1-(3-trifluorométhyl)phényl pipérazine (TEMPP):	5
1.3.4 La 1-(3-4 méthylendioxybenzyl)pipérazine (MDBZP):	5
1.3.5 La 1,4-diformylpipérazine :	6
1.3.6 La bis-N,N'-trisubstitué 1,2,4-triazolo-pipérazines :	7
1.3.7 L'hydroxyzine:	7
1.3.8 Dérivés de N1-(7-Chloro-4-quinolyl)-1,4-bis(3-aminopropyl)pipérazine	8
1.3.9 Dérivé de la N-{3-[4-(3-aminopropyl)pipérazinyl]propyl}-3-O-acétylursolamide 9	9
1.3.10 Dérivés de la 1,4- di-substitué-pipérazine	9
1.3.11 Dérivés de la 1-benzhydryl-pipérazine sulfonamide et carboxamide	10
1.3.12 Dérivés de la pipérazine contenant un groupement sulfonyloxy aryle	10
1.3.13 L'ester d'acide dithiocarbamique 3-cyano-3,3-diphénylpropyl 4- méthylpipérazine-1-carbodithioate	10
1.4 Synthèse d'une pipérazine 2,3,5-tione:	11
1.4.1 Synthèse d'une pipérazine substituée à partir d'un éthylène diamine :	11
1.4.2 Synthèse générale et pratique des N-aryle pipérazines :	11
1.4.3 Synthèse d'un dérivé de la pipérazine en phase solide :	12
Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique	17
2.1 Introduction :	17
2.2 Les méthodes de chimie quantique :	18
2.2.1 L'équation de Schrödinger	18
2.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer :	19

2.2.3	L'approximation orbitale :	21
2.2.4	La méthode de Hartree-Fock :	22
2.2.5	L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan :	24
2.2.6	Les fonctions de base :	27
2.3	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :	29
2.3.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn :	29
2.3.2	Les équations de Kohn-Sham	31
2.3.3	Fonctionnelle d'échange et corrélation:	32
2.3.3.1	L'approximation locale de la densité :	32
2.3.3.2	Approximation du gradient généralisé (GGA) :	32
2.3.4	Fonctionnelles hybrides :	33
Chapitre 3 : Etude conformationnelle , structurale, électronique et spectroscopique de la 1,4-diformylpipérazine et la 1,4-dithionylpipérazine		35
3.1	Introduction :	34
3.2	Détail de calcul :	35
3.3	Etude des paramètres géométriques :	35
3.4	Etude des propriétés électroniques :	40
3.4.1	Analyse des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO :	40
3.4.2	Moment dipolaire :	42
3.4.3	Potentiel électrostatique :	43
3.5	Etude vibrationnelle :	45
3.5.1	Aspects théoriques de la spectroscopie de vibration dans l'infrarouge	45
3.5.2	Spectre infrarouge de la 4-Acetylpiperazinium picrate :	46
Conclusion générale		56

## LISTE DES FIGURES :

**Figure 1.1 :** Structure de la pipérazine

**Figure 1.2 :** La structure de la 1-benzylpipérazine (BZP)

**Figure 1.3 :** Structure de la 1-(3-chlorophényl)pipérazine (*m*CPP)

**Figure 1.4 :** Structure de la 1-(3-(trifluorométhyl)phényl)pipérazine (TEMPP)

**Figure 1.5 :** Structure de la 1-(3,4-méthylènedioxybenzyl)pipérazine (MDBZP)

**Figure 1.6 :** Structure de la 1,4-diformylpipérazine

**Figure 1.7 :** Structure de la bis-N, N'-trisubstitué 1,2,4-triazolo-pipérazines

**Figure 1.8 :** Structure de l'hydroxyzine

**Figure 1.9 :** Structure du Puissant antipsychotique

**Figure 1.10 :** Structure de l'Agent Antihypertenseur

**Figure 1.11 :** Structure de la N1-(7-Chloro-4-quinolyl)-1,4-bis(3-aminopropyl)pipérazine

**Figure 1.12 :** Structure de dérivé de la N-{3-[4-(3-aminopropyl)pipérazinyl]propyl}-3-O-acétylursolamide

**Figure 1.13 :** Structure de dérivés de la 1,4- di-substitué-pipérazine

**Figure 1.14 :** Structure de dérivés de la 1-benzhydryl-pipérazine sulfonamide et carboxamide

**Figure 1.15 :** Structure de dérivés de la pipérazine contenant un groupement sulfonyloxy aryle

**Figure 1.16 :** Structure de dérivés de l'ester d'acide dithiocarbamique 3-cyano-3,3-diphénylpropyl 4-methylpipérazine-1-carbodithioate

**Figure 3.1 :** La structure de l'acide picrique (2,4,6-trinitrophénol)

**Figure 3.2 :** structure de l'Acetylpepirazinium picrate

**Figure 3.3 :** Représentation des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la 4-Acetylpipérazinium picrate avec la méthode BPV86/6-311+G(d,p)

**Figure 3.4 :** Potentiel électrostatique MEP de la 4-Acetylpipérazinium picrate

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

**Figure 3.6 :** spectre d'absorption infrarouge de la 4-Acetylpipérazinium picrate obtenu théoriquement

## LISTE DES TABLEAUX

**Tableau 3.1 :** Energies de la 4-Acetylpipérazinium picrate **obtenues** par les fonctionnelles B3LYP, B3PW91, BVP86, WB97XD, CAM-B3LYP et LSDA avec les deux base 6-31+G (d,p) et 6-31++G(d,p).

**Tableau 3.2 :** Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule 4-Acetylpipérazinium picrate

**Tableau 3.3 :** Angles de valences (°) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule 4-Acetylpipérazinium picrate

**Tableau 3.4 :** Angles de torsion (°) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule 4-Acetylpipérazinium picrate

**Tableau 3.5 :** Energies des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule 4-Acetylpipérazinium picrate obtenues par les fonctionnelles B3LYP, B3PW91, BVP86, WB97XD, CAM-B3LYP et LSDA avec les deux base 6-31+G(d,p) et 6-31++G(d,p)

**Tableau 3.6 :** Moments dipolaires (Debye) obtenues par les fonctionnelles B3LYP, B3PW91, BVP86, WB97XD, CAM-B3LYP et LSDA avec les deux base 6-31+G (d,p) et 6-31++G(d,p) de la molécule 4-Acetylpipérazinium picrate

**Tableau 3.7 :** Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus en utilisant les fonctionnelle B3LYP et BPV86 avec la base 6-31+G(d,p) de la 4-Acetylpipérazinium picrate

# Introduction générale

## Introduction générale :

Un très grand nombre de substances naturelles et de médicaments sont des dérivés de la pipérazine. Les dérivés de la pipérazine sont reconnus pour avoir des activités biologiques variées, tels que les antifongiques, les antibactériens, les antipaludiques et les anti-psychothiques, entre autres, inhibiteur de protéase du virus de l'immunodéficience humaine (VIH) et antagonistes du facteur d'activation des plaquettes (PAF).

Les dérivés de la pipérazine forment avec l'acide picrique des sels qui présentent des forces électrostatiques, des liaisons hydrogène multiples et des interactions  $\pi$ - $\pi$ , qui améliorent la qualité de ces sels. Parmi ces composés nous nous sommes intéressés à l'Acétylpipérazinium picrate qui se cristallise avec un cation d'acétylpipérazinium et un anion picrate. Des liaisons hydrogène intermoléculaires N-H...O reliant les anions aux cations ont été observées<sup>1</sup>.

L'objectif principal de notre travail consiste à l'étude théorique des propriétés structurale, vibrationnelle et électronique de la molécule 4-Acétylpipérazinium picrate. Il s'agit d'une part de déterminer les paramètres géométriques et les comparer avec ceux issues de l'expérimental ainsi que du calcul du moment dipolaire, le gap énergétique (entre la HOMO et la LUMO) et le potentiel électrostatique. D'autre part, notre travail consiste à déterminer le spectre infrarouge (IR) théorique et les différentes assignations des fréquences de vibrations du composé étudié. La méthode de calcul utilisées dans cette étude est de type DFT avec les fonctionnelles B3LYP, B3PW91, CAM-B3LYP, BPV86, WB97XD et LSDA avec les deux bases 6-31+G(d,p) et 6-31++G(d,p).

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

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

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

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

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

---

<sup>1</sup> Kavitha, C. N., Kaur, M., Jasinski, J. P., & Yathirajan, H. S. (2014). 4-Acétylpipérazinium picrate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 70(6), o717-o718.

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

---

## 1.1 INTRODUCTION :

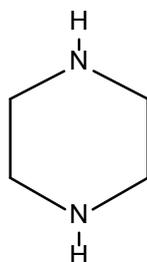
La pipérazine, nommée également 1,4-diazocyclohexane, de formule brute  $C_4H_{10}N_2$  est un composé hétérocyclique contenant quatre atomes de carbone et deux atomes d'azote en positions 1 et 4 du cycle (**Figure 1.1**).

Il est présente dans le globe terrestre sous forme de petits cristaux déliquescents alcalins incolore à odeur d'ammoniac avec un gout salé.

La pipérazine est utilisée dans les médicaments humains et vétérinaires, dans la formulation de lavage de gaz en laveurs, et en tant que catalyseur dans la production d'uréthane, traitement de certaines parasitoses notamment l'oxyurose, dans la fabrication des matières plastique, des résines, des pesticides et autres matériaux industriels [1,2].

Elle est également utilisée comme catalyseur dans le traitement des gaz par les amines : elle améliore la capacité de la N-methyldiethanolamine à capter le  $CO_2$ .

Au sens large, les pipérazines constituent une vaste classe de composés chimiques, dont beaucoup ont d'importantes propriétés pharmacologiques : comme anticancéreux [3,4], antibactériens [5], antifongiques [6], antimalariques [7], antipsychotiques [8], antidépresseurs [8], inhibiteurs de protéase d'HIV [8], antagonistes du PAF [9] et antagonistes sélectif de récepteur de la dopamine D4 [10].



**Figure 1.1** : Structure de la pipérazine

La pipérazine et ses dérivés sont des composés synthétiques qui n'existent pas naturellement. Il peut être synthétisé par réaction d'ammoniac alcoolique avec 1,2-dichloroéthane, par l'action du sodium et de l'éthylène glycol d'éthylène diamine, ou par réduction de la pyrazine de sodium dans l'éthanol.

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

---

## 1.2 Origine de dénomination :

La pipérazine a été nommée à l'origine en raison de leur similitude chimique avec la pipéridine dans le poivre noir (*Piper nigrum*). Il est important de noter cependant, que les pipérazines ne sont pas des dérivées de plantes du genre *Piper*.

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

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

Du point de vue synthétique, la substitution sur un carbone du cycle induit l'apparition de plusieurs centres ce qu'il la rend actifs après d'autres modifications [12]. D'après une étude sur plus de 1000 médicaments administrés par voie orale, 6% d'entre eux contiennent des pipérazines [13]. Les dérivés pipéraziniques sont les composés les plus recherchés par l'industrie pharmaceutique pour le développement de nouveaux médicaments [14-18] à cause de leurs activités biologiques très variés.

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

## 1.3 Dérivés de la pipérazine :

Les dérivés de la pipérazine sont des composants cycliques importants dans le domaine industriel en tant que matières premières pour le durcisseur des résines époxydes, des inhibiteurs de corrosion, des insecticides, des accélérateurs pour le caoutchouc, des catalyseurs d'uréthane et des antioxydants. Ils ne sont chimiquement similaires à aucune des substances plus courantes faisant l'objet d'une utilisation abusive, mais ont un lien plus éloigné avec la phéncyclidine et la 1-phényléthylamine et ses dérivés. Les pipérazines

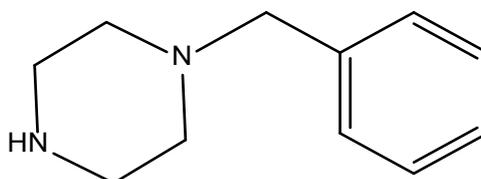
# Chapitre 1 : Etude bibliographique

---

substituées sont des amines dibasiques synthétiques sans stéréo-isomères, la plupart de ces dérivés peuvent être classés comme phénylpipérazines, benzylpipérazines, diphenylmethylpipérazines, pyridinylpipérazines, pyrimidinylpipérazines, ou les antidépresseurs tricycliques (avec la pipérazine fixée au groupement hétérocyclique par une chaîne latérale). Parmi les dérivés de la pipérazine on peut citer :

## 1.3.1 Benzylpipérazine (BZF) :

La benzylpipérazine (**Figure 1.2**) est un composé avec un petit groupe de pipérazines à noyau benzyle substitué. Elle est produite commercialement sous forme d'un médicament qui produit des effets de type amphétamine chez l'être humain, y compris un sens élevé de l'énergie [19]. La benzylpipérazine (BZP) est un stimulant qui produit de l'euphorie et les effets cardiovasculaires. Les effets de la drogue sont comparables à ceux de l'amphétamine, mais il est environ 10 fois moins puissant. Les comprimés de BZP sont également présentés comme une alternative à l'ecstasy. Il est utilisé illicitement dans de nombreux pays.



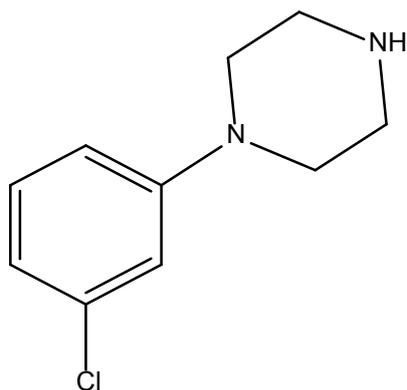
**Figure 1.2:** La structure de la 1-benzylpipérazine (BZP)

## 1.3.2 La 1-(3-chlorophényl)-pipérazine (mCPP) :

D'autres dénominations chimiques pour la 1-(3-chlorophényl)pipérazine (**Figure 1.3**) de formule brute  $C_{10}H_{13}ClN_2$  sont méta-chlorophénylpipérazine, 1-(3-chlorophényl)pipérazine, 3CPP et 3Cl-PP. C'est une N-arylpipérazine dont la pipérazine portant un substituant 3-chlorophényle en position 1. Elle a un effet agoniste sur certains récepteurs de la sérotonine. C'est l'un des métabolites pharmacologiquement actifs de deux antidépresseurs, le nefaradone et le trazodone [20].

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

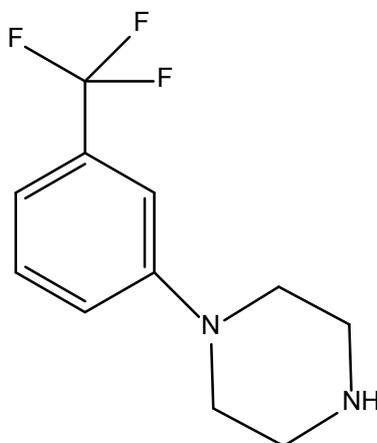
---



**Figure 1.3** : Structure de la 1-(3-chlorophényl)pipérazine (*mCPP*)

### 1.3.3 La 1-(3-trifluorométhyl)phényl pipérazine (TEMPP):

La 1-(3-(trifluorométhyl)phényl)pipérazine (**Figure 1.4**) est une N-arylpipérazine dont la pipérazine est substituée par un groupe 3-(trifluorométhyl)phényle en position 1. C'est un agoniste sérotoninergique qui est utilisé comme une drogue récréative. Il a un rôle de xénobiotique, de contaminant environnemental, de médicament psychotrope et d'agoniste sérotoninergique [21].



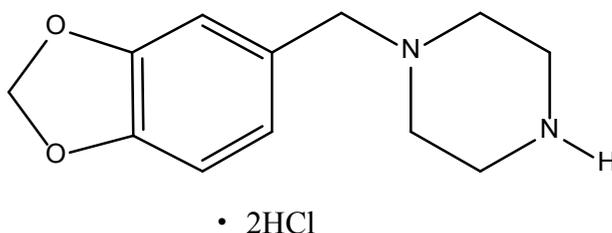
**Figure 1.4** : Structure de la 1-(3-(trifluorométhyl)phényl)pipérazine (TEMPP)

### 1.3.4 La 1-(3,4-méthylènedioxybenzyl)pipérazine (MDBZP):

Il existe très peu d'informations disponibles sur la 1-(3,4-méthylènedioxybenzyl)pipérazine (MDBZP ou MDBP). C'est un dérivé de la pipérazine mais ses effets sont largement inconnus. Le MDBZP n'a jamais été homologué en tant que médicament, mais il s'agit d'un métabolite d'un médicament nootrope retiré, le fipexide (Stancheva et Al 1993 ; Lucchi et Al

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

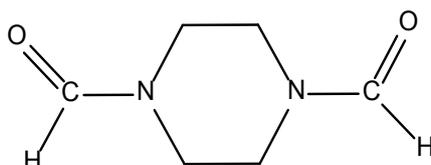
1986 ; Rolandi et Coll 1984). Cela a été retiré en raison d'effets toxiques indésirables (fièvre et hépatotoxicité).



**Figure 1.5 :** Structure de la 1-(3,4-méthylènedioxybenzyl)pipérazine (MDBZP)

## 1.3.5 La 1,4-diformylpipérazine :

Appelé aussi Pipérazine-1,4-dicarbaldehydo et Pipérazine-1,4-dicarbaldihyde (**Figure 1.6**), est un dérivé de la pipérazine 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.



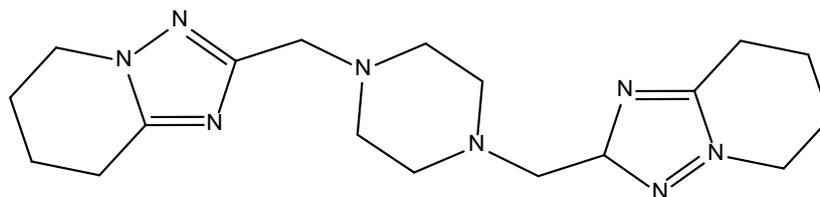
**Figure 1.6 :** Structure de la 1,4-diformylpipérazine

Ce dérivé est synthétisé à partir de la pipérazine, soit en présence de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$ , ou bien avec le  $(\text{N}^+, \text{HCOO}^-)$  en présence du DMSO [22]. Comme il peut être obtenu également par réaction de  $\text{HCOOH}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en présence du DMSO [23]. Cette molécule possède les propriétés physiques suivantes : sa température de fusion est de l'ordre de (126-129) °C [24], sa température d'ébullition est de l'ordre de (154 - 158) °C [25] et sa densité vaut 1.391 [24]. Le spectre IR [26] de ce dérivé montre la présence de la fonction aldéhyde. En effet, l'apparition d'une bande à  $2800\text{-}2900\text{cm}^{-1}$  correspond bien à une élongation de la liaison CH de la fonction aldéhyde. La bande située entre  $1600\text{et } 1700\text{ cm}^{-1}$  prouve 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 [27].

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

## 1.3.6 La bis-N,N'-trisubstitué 1,2,4-triazolo-pipérazines :

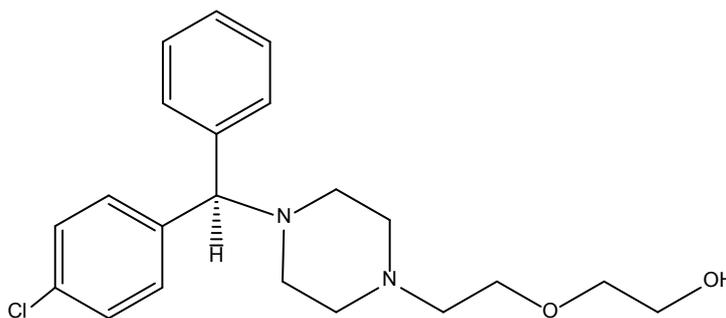
Une série de 1,4-bis-(1,5-dialkyl-1H-1,2,4-triazol-ylméthyl)pipérazines et d'analogues de N-méthyl-pipérazine ont été préparés à partir de la cycloaddition de divers réactifs cumulènes avec le pipérazino-1,4-(bis-éthanenitrile) et 1-cyanométhyl-4-méthyl-pipérazine, respectivement. Ces nouveaux composés ont montré leur affinité à l'ADN et leur activité antitumorale [28].



**Figure 1.7 :** Structure de la bis-N, N'-trisubstitué 1,2,4-triazolo-pipérazines

## 1.3.7 L'hydroxyzine:

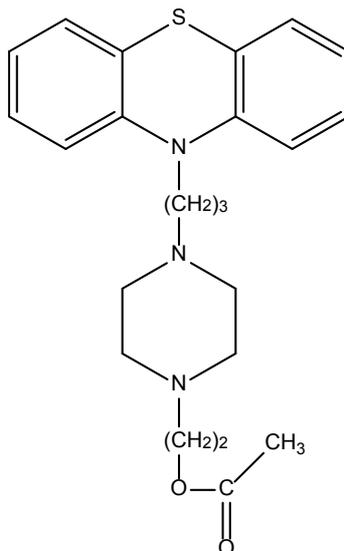
Autre dérivé de la pipérazine est l'hydroxyzine (**Figure 1.8**) de formule  $C_{21}H_{27}ClN_2O_2$  qui fait partie des classes chimique du diphenylméthane et de l'éthanol. Sa principale propriété est d'être un antagoniste des récepteurs  $H_1$  de l'histamine [29]. Il est utilisé en thérapeutique humaine comme antihistaminique, on note d'autre dérivés comme le puissant antipsychotique (**Figure 1.9**) et l'agent Antihypertenseur (**Figure 1.10**)



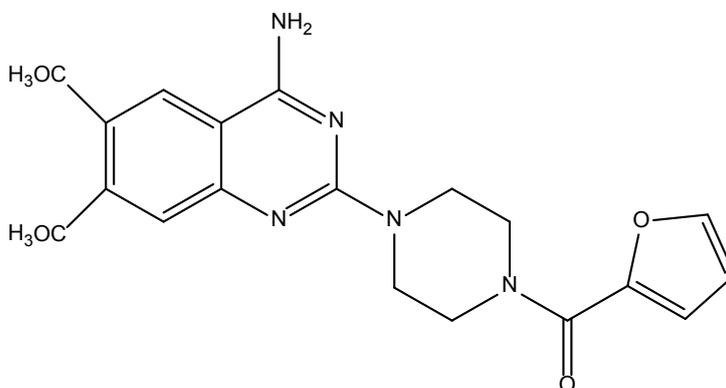
**Figure 1.8 :** Structure de l'hydroxyzine

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

---



**Figure 1.9 :** Structure du Puissant antipsychotique



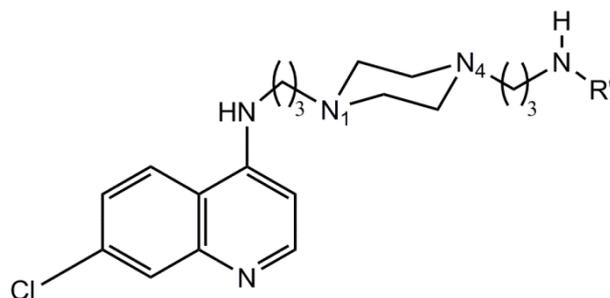
**Figure 1.10 :** Structure de l'Agent Antihypertenseur

## 1.3.8 Dérivés de N1-(7-Chloro-4-quinolyl)-1,4-bis(3-aminopropyl)pipérazine

Trois séries de la monoquinolines constituées d'un 1,4-bis(3-aminopropyl)pipérazine et d'une grande variété de groupes terminaux ont été synthétisées par Adina Ryckebusch [30]. Ces molécules ont montrés une activité antiplasmodiale (anti-malaria).

L'objectif était de prouver que c'est la deuxième moitié de quinoline de la bisquinoline apparentée qui est responsable de la cytotoxicité et que ce n'est pas une condition absolue pour surmonter la résistance à la chloroquine.

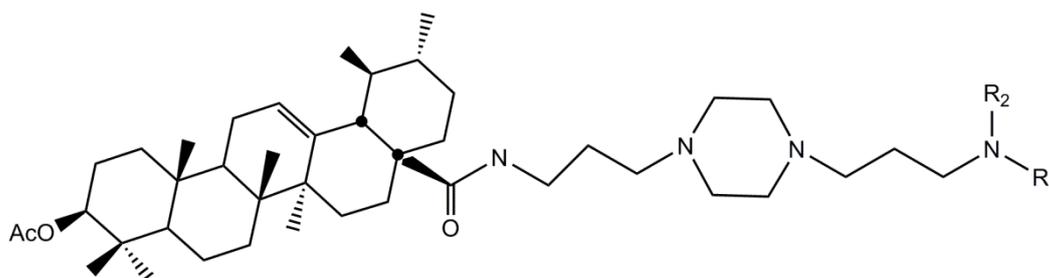
# Chapitre 1 : Etude bibliographique



**Figure 1.11** : Structure de la N1-(7-Chloro-4-quinolyl)-1,4-bis(3-aminopropyl)pipérazine

## 1.3.9 Dérivé de la N-{3-[4-(3-aminopropyl)pipérazinyl]propyl}-3-O-acétylursolamide

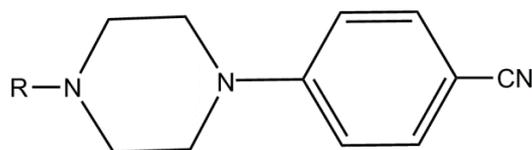
Une série de composés obtenues par la condensation de l'acide ursolique et de la 1,4-bis(3-aminopropyl)pipérazine ont montrés une activité anti-malaria par Simone C. B. Gnoatto [31].



**Figure 1.12** : Structure de dérivé de la N-{3-[4-(3-aminopropyl)pipérazinyl]propyl}-3-O-acétylursolamide

## 1.3.10 Dérivés de la 1,4- di-substitué-pipérazine

Dans la recherche des agents antibactériens, des dérivés de la 4-phénylpipérazine ont été préparés. Leurs structures comprennent des systèmes hétérocycliques (thiazole, oxadiazole, pipérazine et benzimidazole), ainsi que des groupes fonctionnels (thioamide et amidoxime), fréquemment présents dans les composés biologiquement actifs. Les Thioamides et les amidoximes ont été synthétisés et ont montré une activité antibactérienne [32].

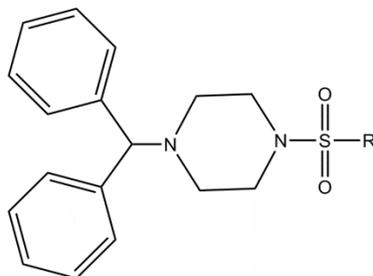


**Figure 1.13** : Structure de dérivés de la 1,4- di-substitué-pipérazine

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

## 1.3.11 Dérivés de la 1-benzhydryl-pipérazine sulfonamide et carboxamide

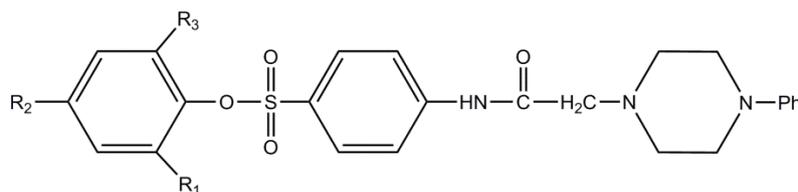
Une série de composés de type 1-benzhydryl-pipérazine sulfonamide et benzamides substitués ont été synthétisés et leurs activités antimicrobiennes ont été montrées *in vitro* par C. S. Ananda Kumar [33].



**Figure 1.14 :** Structure de dérivés de la 1-benzhydryl-pipérazine sulfonamide et carboxamide

## 1.3.12 Dérivés de la pipérazine contenant un groupement sulfonyloxy aryle

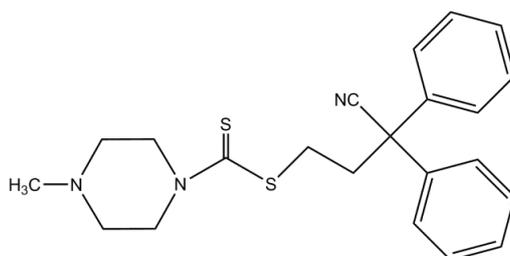
Les dérivés de la pipérazine contenant un groupement sulfonyloxy aryle ont été synthétisés par H. S. Patel [34]. Ces molécules présentent une activité antibactérienne.



**Figure 1.15 :** Structure de dérivés de la pipérazine contenant un groupement sulfonyloxy aryle

## 1.3.13 L'ester d'acide dithiocarbamique 3-cyano-3,3-diphénylpropyl 4-méthylpipérazine-1-carbodithioate

Ce type de composé avec une nouvelle structure présente une activité anticancéreuse significative et une très faible toxicité [35].



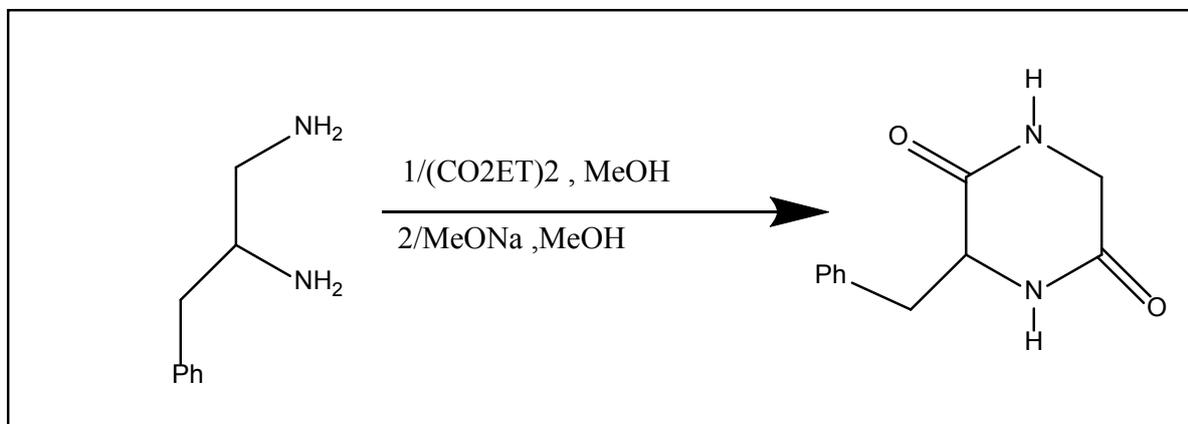
**Figure 1.16 :** Structure de dérivés de l'ester d'acide dithiocarbamique 3-cyano-3,3-diphénylpropyl 4-méthylpipérazine-1-carbodithioate

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

## 2- Synthèse de quelque dérivés de la pipérazine:

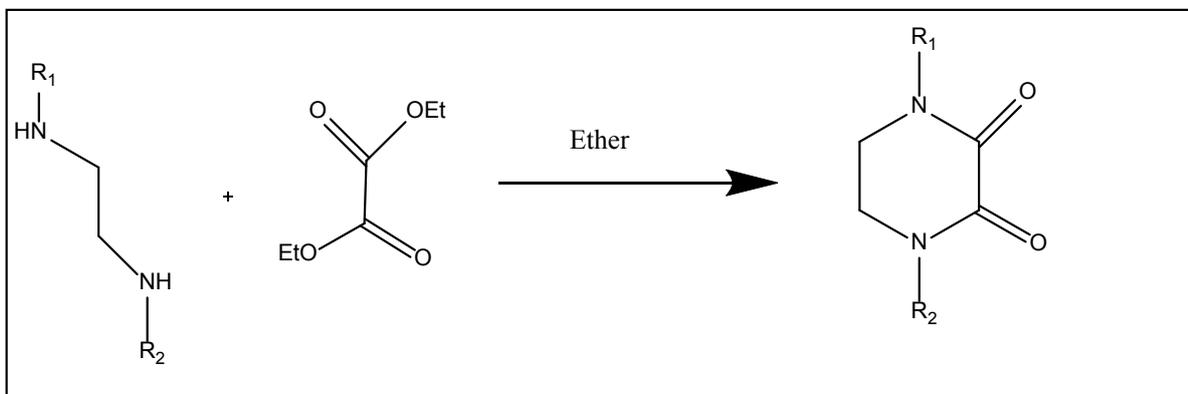
### 2-1- Synthèse d'une pipérazine 2,3,5-tione:

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



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

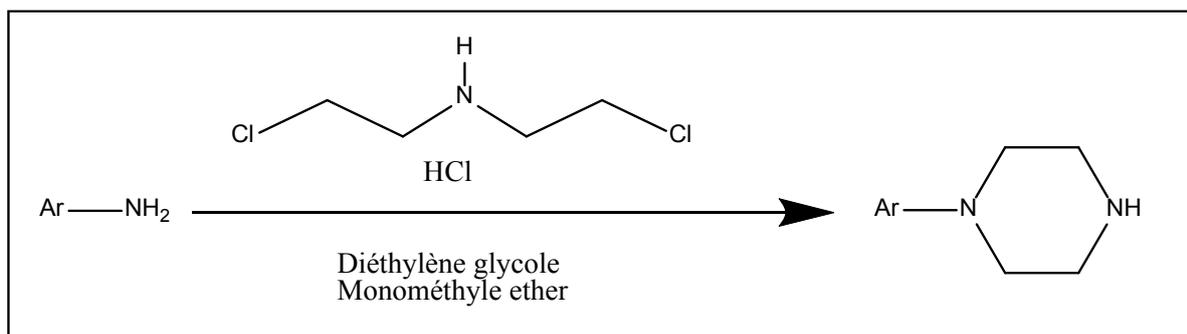
La synthèse représentée ci-dessous est une méthode très simple qui permet d'obtenir une pipérazine avec quatre substituant



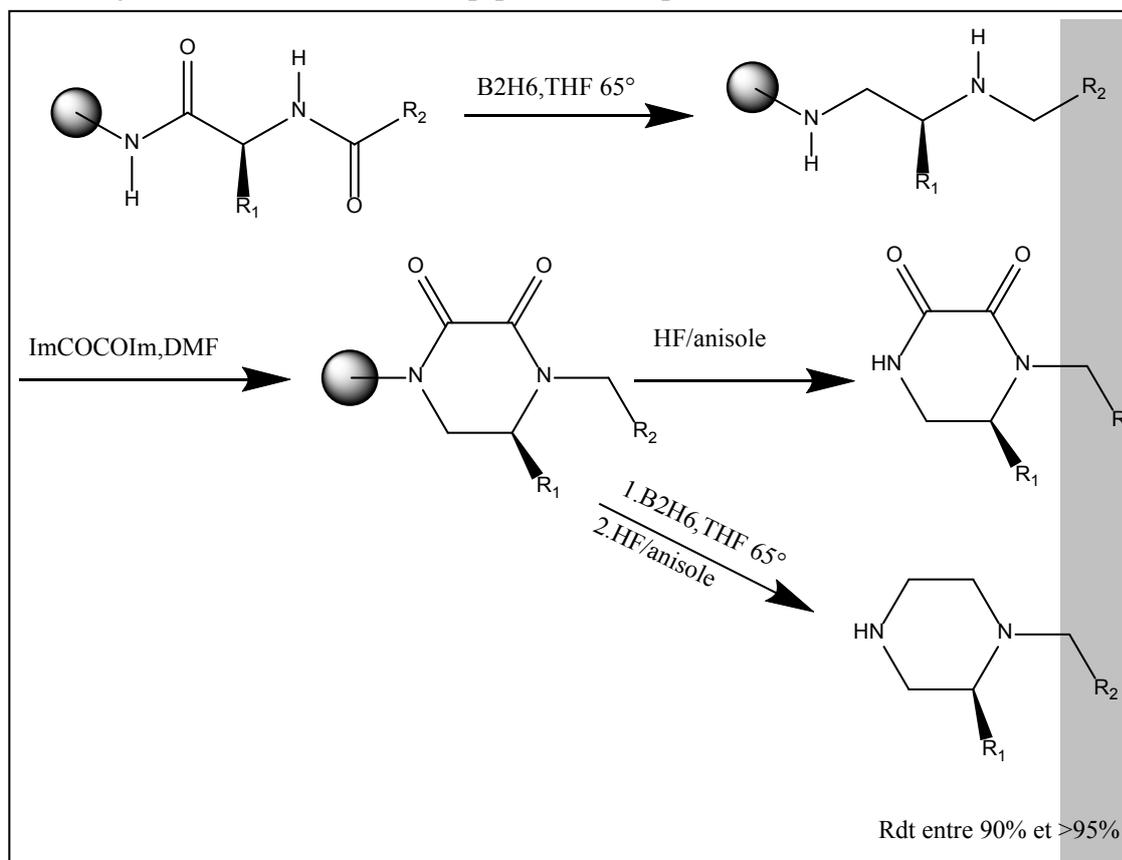
### 2-3- Synthèse générale et pratique des N-aryle pipérazines :

Les N-aryle pipérazine ont synthétisé à partir deux amines, une des deux est primaire et l'autre est secondaire

# Chapitre 1 : Etude bibliographique



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



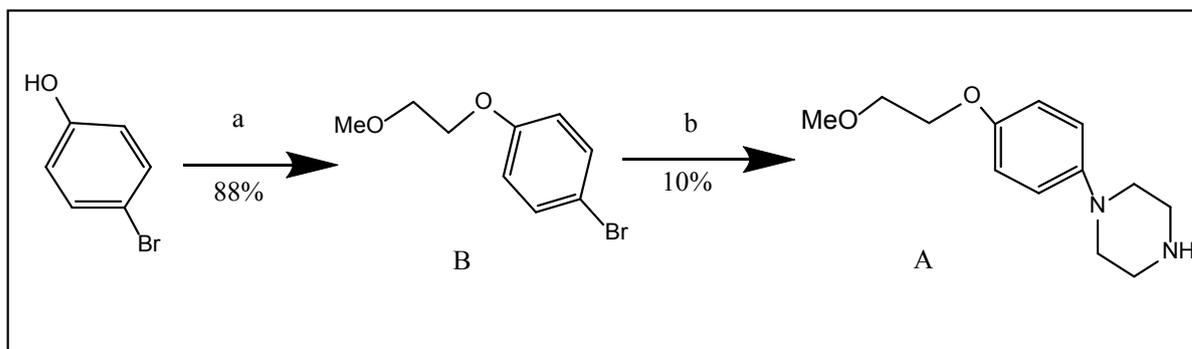
## 2-5- Synthèse de la 1-(4-(2-méthoxyéthoxy)phényl)pipérazine:

La synthèse de la 1-(4-(2-méthoxyéthoxy)phényl)pipérazine peut être réalisée en deux voies :

- 1- La première partie du synthèse permet d'accéder en deux étapes au produit attendu 1-(4-(2-méthoxyéthoxy)phényl)pipérazine (A) à partir du 4-bromophénol commercial. Ce dernier est o-alkylé par le 1-bromo-2-méthoxyéthane en présence de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans le DMF (diméthylformamide) pour donner le 1-bromo-4-(2-méthoxyéthoxy)benzène (B) avec un rendement de 88%. Une réaction de Buchwald-Hartwig est ensuite réalisée par

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

action de la pipérazine <sup>[31]</sup> pour obtenir le composé (A) avec un rendement de 10% après purification par chromatographie sur gel de silice.

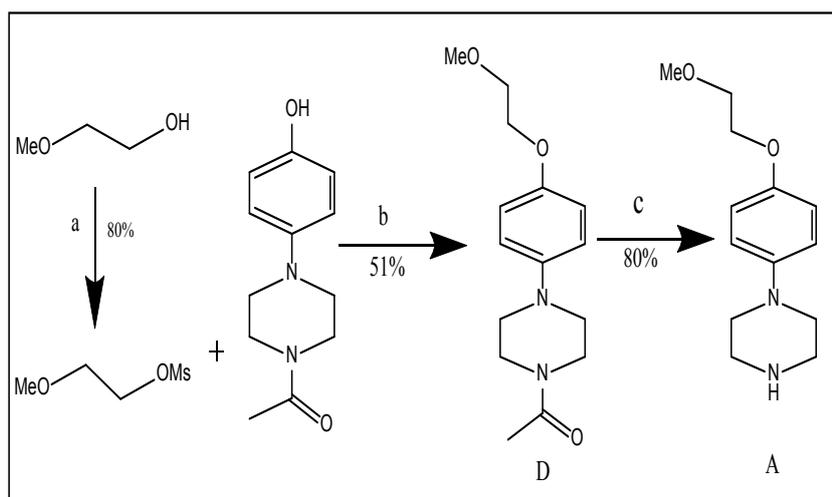


**Réactifs et conditions :** a) 1-bromo-2-méthoxyéthane, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> , DMF, 60°C

b) NaOtBu , Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (1%), BINAP (3%), pipérazine , toluène, N<sub>2</sub>, reflux

2- Une deuxième partie de la synthèse décrite par **Silverman**<sup>[32]</sup> à été effectuée. La 1-acétyl-4-(4-hydroxyphényl)pipérazine commerciale est traité par du NaH dans du DMF (diméthylformamide) en présence du 2-méthoxyéthyle méthanesulfonate (C) pour donner le composé (D) avec un rendement de 49% .

La déprotection de la pipérazine est ensuite effectuée au reflux d'HCl (3N) avec un rendement de 80% . Il à noter que le 2-méthoxyéthyle méthanesulfonate (C) est obtenu avec un rendement de 80% par traitement du 2-méthoxyéthanol commercial avec du chlorure de mésyle en présence de Et<sub>3</sub>N dans le DCM (dichlorométhane).



**Réactifs et conditions :**

a) MsCl , DCM, 25°C ; b) NaH , DMF , 70°C ; c) HCl (3N) (25.0 éq.), 80 °C

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

---

## Références :

- [1] <https://wikivisually.com/wiki/Piperazine>.
- [2] <https://echa.europa.eu/documents/10162/c0bde562-8fc4-47f4-a230-6177790aae1a>.
- [3] Haga N, Ishibashi T, Hara A ,Abiko Y , pharmacology 1985, 31 , 208
- [4] Swindell . EldenP . cancerResearch , 2015,75(15) , 4389-4389
- [5] Foroumadi A ,Ghodsi S ,Emami S ,Najjari S , Samedi N , Faramarzi MA, Beikmohammadi L, Shirazi FH , shafieenA , Bioorh Med ChemLett ,2006 ,16 , 3499
- [6] Upadhayaya RS, Sinha N, Jain S, Kishore N, Chandra R, Arora SK, *Bioorg Med Chem*, 2004, 12, 2225.
- [7] Ryckebusch, A.; Poulain, R.; Maes, L.; Debreu-Fontaine, M.-A.; Mouray, E.; Grellier, P.; Sergheraert, *C. J. Med. Chem.* 2003, 46, 542.
- [8] Mohammad Shaquiquzzaman et al, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2015, 102, 487-529.
- [9] Lamouri A., Heymans F., Tavet F., Dive G., Batt J.-P., Blavet N., Braquet, P. and Godfroid J.-J, *J. Med. Chem*,1993, 36, 990-1000
- [10] Mark A, Matulenko Ahmed A, Hakeem Kolasa T, Nakane M, Marc A, Terranova Marie E, Uchic Loan N, Chang MR, Diana L, Roberts M, Marian T, Namovic Robert B, Moreland Jorge D, Brioni Andrew O, *Stewart Bioorg Med Chem*,2004, 12, 3471.
- [11] Mateescu, C., Wikete, C., Costisor, O., Bouet, G., & Khan, M. A. (2005). Protonation behaviour of N, N'-piperazine-dipropionic acid. *Comptes Rendus Chimie*, 8(6-7), 1149-1153.
- [12] Mateescu, C., Wikete, C., Costisor, O., Bouet, G., & Khan, M. A. (2005). Protonation behaviour of N, N'-piperazine-dipropionic acid. *Comptes Rendus Chimie*, 8(6-7), 1149-1153.
- [13] Nordstrøm, L. U., & Madsen, R. (2007). Iridium catalysed synthesis of piperazines from diols. *Chemical Communications*, (47), 5034-5036.
- [14] Shaquiquzzaman, M., Verma, G., Marella, A., Akhter, M., Akhtar, W., Khan, M. F., Tasneem, S., & Alam, M. M. (2015). Piperazine scaffold: A remarkable tool in generation of diverse pharmacological agents. *European journal of medicinal chemistry*, 102, 487-529.
- [15] Haga, N., Ishibashi, T., Hara, A., & Abiko, Y. (1985). Effect of NCO-700, an inhibitor of protease, on myocardial pH decreased by coronary occlusion in dogs. *Pharmacology*, 31(4), 208-217.
- [16] Swindell, E. P., Ugolkov, A., Freguia, C., Dubrovskiy, O., Hankins, P. L., Yang, J., ... & O'Halloran, T. V. (2015). Liposomes containing piperazine compounds inhibit tumor growth

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

---

- in a patient-derived xenograft model of glioblastoma multiforme. *Cancer Research*, 75(15), 4389-4389.
- [17] Foroumadi, A., Ghodsi, S., Emami, S., Najjari, S., Samadi, N., Faramarzi, M. A., Shirazi, F. H., & Shafiee, A. (2006). Synthesis and antibacterial activity of new fluoroquinolones containing a substituted N-(phenethyl) piperazine moiety. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 16(13), 3499-3503.
- [18] Upadhayaya, R. S., Sinha, N., Jain, S., Kishore, N., Chandra, R., & Arora, S. K. (2004). Optically active antifungal azoles: synthesis and antifungal activity of (2R, 3S)-2-(2, 4-difluorophenyl)-3-(5-{2-[4-aryl-piperazin-1-yl]-ethyl}-tetrazol-2-yl/1-yl)-1-[1, 2, 4]-triazol-1-yl-butan-2-ol. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 12(9), 2225-2238.
- [19] Pesek, J. J., Matyska, M. T., Watanabe, S., Makhanov, M., Lopez, A., Alejo, K., ... Doan, L. (2018). Evaluation of silica hydride materials for the LC–MS analysis of cathinones and benzylpiperazines. *Forensic Chemistry*, 8, 90–94. doi:10.1016/j.forc.2018.03.002.
- [20] [http:// mona.fiehnlab.ucdavis.edu/spectra/browse?inchikey=VHFVKMTVMIZMIK-UHFFFAOYSAN](http://mona.fiehnlab.ucdavis.edu/spectra/browse?inchikey=VHFVKMTVMIZMIK-UHFFFAOYSAN)
- [21] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>
- [22] Leo Schmid, Adrian Canonica, Alfons Baiker, *Applied Catalysis A*: 2003, General 255, 23-33.
- [23] Bimbisar Desai, Timothy N. Danks and Gabriele Wagner. *Tetrahedron*. 2005, Letters 46, 955-957.
- [24] <http://www.chemicalland21.com/index.html>
- [25] <http://www.chem007.com/en/product.asp>.
- [26] <http://newsearchch.chemexper.com/cheminfo/servlet/org.cheminfo.applet.nemo.NemoServlet>.
- [27] <http://www.chemexper.com/cheminfo/servlet/org.cheminfo.applet.nemo.NemoServlet>.
- [28] Al-Soud, Y. A., & Al-Masoudi, N. A. (2004). DNA-directed alkylating agents: synthesis, antitumor activity and DNA affinity of bis-N, N'-trisubstituted 1, 2, 4-triazolo-piperazines. *Il Farmaco*, 59(1), 41-46.
- [29] <https://boowiki.info/art/des-alcools/hydroxyzine.html>
- [30] Ryckebusch, A., Deprez-Poulain, R., Maes, L., Debreu-Fontaine, M. A., Mouray, E., Grellier, P., & Sergheraert, C. (2003). Synthesis and in Vitro and in Vivo Antimalarial Activity of N-(7-Chloro-4-quinolyl)-1, 4-bis (3-aminopropyl) piperazine Derivatives. *Journal of medicinal chemistry*, 46(4), 542-557.

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

---

- [31] Gnoatto, S. C., Susplugas, S., Dalla Vecchia, L., Ferreira, T. B., Dassonville-Klimpt, A., Zimmer, K. R., [Demailly, C.](#), [Da Nascimento, S.](#), [Guillon, J.](#), [Grellier, P.](#), Verli, H., [Gosmann, G.](#), & [Sonnet P.](#) (2008). Pharmacomodulation on the 3-acetylursolic acid skeleton: Design, synthesis, and biological evaluation of novel N-{3-[4-(3-aminopropyl) piperazinyl] propyl}-3-O-acetylursolamide derivatives as antimalarial agents. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 16(2), 771-782.
- [32] Pancechowska-Ksepko, D., Spalińska, K., Foks, H., Kędzia, A., Wierzbowska, M., Kwapisz, E., Janowiec, M., Zwolska, Z., & Augustynowicz-Kopeć, E. (2008). Synthesis and Antibacterial Activity of New 1, 4-Disubstituted Piperazine Derivatives. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 183(5), 1252-1263.
- [33] Ananda Kumar, C. S., Vinaya, K., Narendra Sharath Chandra, J., Thimmegowda, N. R., Benaka Prasad, S. B., Sadashiva, C. T., & Rangappa, K. S. (2008). Synthesis and antimicrobial studies of novel 1-benzhydryl-piperazine sulfonamide and carboxamide derivatives. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 23(4), 462-469.
- [34] Patel, H. S., Desai, H. D., & Mistry, H. J. (2004). Synthesis and antimicrobial activity of some new piperazine derivatives containing aryl sulfonyloxy group. *Journal of Chemistry*, 1(2), 93-98.
- [35] Hou, X., Ge, Z., Wang, T., Guo, W., Cui, J., Cheng, T., Laib, C., & Li, R. (2006). Dithiocarbamic acid esters as anticancer agent. Part 1: 4-substituted-piperazine-1-carbodithioic acid 3-cyano-3, 3-diphenyl-propyl esters. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 16(16), 4214-4219.

# **Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique**

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

---

### 2-1- Introduction :

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

La chimie assistée par ordinateur (« Computational Chemistry » en anglais) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique [1]. L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire. Les méthodes de chimie quantique permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques et magnétiques, de même qu'elles conduisent à l'obtention d'indices de réactivité et d'autres caractéristiques encore. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

### 2-2- Les méthodes de chimie quantique :

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

#### 2-2-1- L'équation de Schrödinger

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

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

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

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

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

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

$\hbar$  est la constante de Planck h divisée par  $2\pi$  :

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$m_e$  est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron,  $M_A$  est la masse du noyau A,  $r_{kA}$  est la distance entre l'électron k et le noyau A,  $R_{AB}$  est la distance entre les noyaux de l'atome A

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

et de l'atome B dont les charges nucléaires sont respectivement  $Z_A$  et  $Z_B$ .  $\nabla_k^2$  est le laplacien du  $k^{\text{ième}}$  électron défini de la manière suivante :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En écrivant l'hamiltonien  $H$  sous la forme :

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

### 2-2-3- L'approximation orbitale :

La fonction d'onde électronique  $\psi_e$  (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre  $\psi$ ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si  $2n$  est le nombre d'électrons ( $2n$  est choisi ici par commodité),  $\psi$  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 [3], consiste à découpler les  $2n$  électrons en développant la fonction  $\psi(1, 2, \dots, 2n)$  en un produit de  $2n$  fonctions mono électroniques, de sorte que :

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

où l'indice  $i$  désigne l'orbitale  $i$

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

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

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

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

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

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

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

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

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

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

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

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

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

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

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

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

### 2-2-4- La méthode de Hartree-Fock :

A partir de l'Hamiltonien électronique, équation (11) et de la norme de la fonction d'onde équation (16), on peut trouver l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développés de façon simultanée et indépendante ce

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

---

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  $\Phi$ . La seule fois où nous faisons référence au spin est lors du remplissage des orbitales ou nous plaçons deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité "aufbau").

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

Ici  $\varepsilon_i$  est l'énergie de l'orbitale  $i$  et  $F_i$  est l'opérateur de Fock donné par :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les équations de Hartree-Fock sont donc un jeu d'équations intégral-différentielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont définies en fonction des orbitales  $\Phi_i$  et  $\Phi_j$ . Ce qui veut dire que pour déterminer  $F_i(1)$  dans l'équation (18) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales  $\Phi_j$ . Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi,

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

---

on construit ensuite l'opérateur de Fock et l'équation (17) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ auto cohérent (SCF = Self Consistent Field) car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. Ces équations peuvent s'interpréter comme étant des équations de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, et dont les valeurs propres sont les énergies mono électroniques  $E_i$  associées aux fonctions propres, les spin-orbitales.

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

### 2-2-5- L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan :

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

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

Si l'on considère un ensemble de  $m$  orbitales atomiques ( $\chi_\lambda, \chi_\mu, \chi_\nu, \chi_\rho$ ) servant de base au développement des  $m$  orbitales moléculaires  $\varphi_i(\mathbf{r})$  d'un système à couches fermées comportant

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

2n électrons, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

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

Les  $C_{\mu i}$  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  $\mu$  correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale  $\chi$ . 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  $\varphi_i$  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 :

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

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

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

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

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

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

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

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

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

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

Et

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

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

Le choix de la base constituée par les orbitales atomiques  $\chi_\mu$  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  $\varepsilon_i$  relatifs), ce qui conduit à l'équation séculaire du système étudié :

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

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

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

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

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

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

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

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

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

$$F' C' = C' E' \quad (36)$$

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

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

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

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

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

### 2-2-6- Les fonctions de base :

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs. Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant. Le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater qui sont des puissances de x,y,z multiplié par  $\exp(-\zeta r)$  où  $\zeta$  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  $\exp(-\alpha r^2)$ ,  $\alpha$  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.

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

---

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

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

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 astérisque sur la base en question par exemple 6-31G\*; dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné 6-31G(d). La base 6-31G\* ou 6-31G(d) signifie qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G\*\* ou 6-31G(d;p) signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutés aux autres atomes.

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

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

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

---

respectivement. Les bases de Dunning permettent aussi d'employer des orbitales diffuses par l'ajout du préfixe AUG- à la base utilisée.

### 2-3- Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

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

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

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

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

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

#### 2-3-1- Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

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

#### Théorème 1 :

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

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

---

potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  et donc entre  $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$  et la fonction d'onde de l'état fondamental  $\Psi_{\text{fond}}$ .

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

Avec :

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

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

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

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

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

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

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

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

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

### 2-3-2- Les équations de Kohn-Sham

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

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

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

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

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

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

Dans cette expression  $\mathbf{E}_{\text{XC}}$  est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définit par :

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

$\mathbf{T}_0[\rho]$  représente l'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

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

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

Par un problème plus simple :

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

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

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

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

### 2-3-3- Fonctionnelle d'échange et corrélation:

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

#### 2-3-3-1. L'approximation locale de la densité :

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

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

#### 2-3-3-2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

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

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

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

---

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

### 2-3-4- Fonctionnelles hybrides :

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

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

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

## Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

---

### References :

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

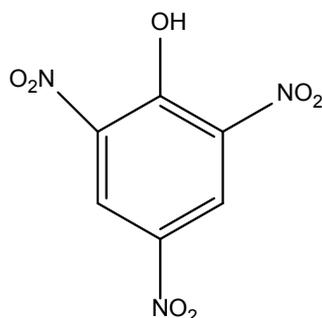
Chapitre 3 : Etude structurale,  
électronique et spectroscopique de la  
4-Acetylpipérazinuim picrate

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinium picrate

### 3-1- Introduction :

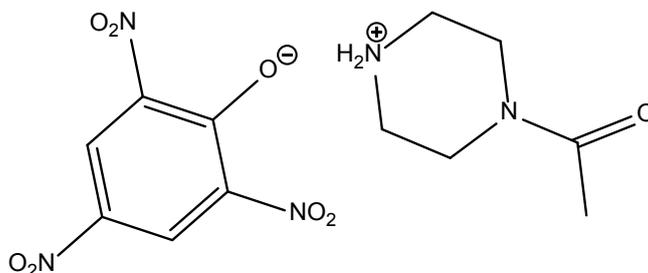
4-Acetylpipérazinium picrate (nom systématique : 4- acétylpipérazine-1-ium 2,4,6-trinitrophénolate) de formule brute  $C_6H_{13}N_2O^+ C_6H_2N_3O_7^-$  est synthétisé à partir de l'acétylpipérazine et de l'acide picrique (dissous dans le méthanol) [1].

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



**Figure 3.1** : La structure de l'acide picrique (2,4,6-trinitrophénol)

Le sel du 4-Acetylpipérazinium picrate cristallise avec un cation pipérazinium et un anion picrate (**Figure 3.2**). Dans le cation, le cycle pipérazinique a une conformation chaise légèrement déformée. Dans la structure cristalline des liaisons hydrogène intermoléculaires N-H...O reliant les anions aux cations sont observées. De plus, de faibles interactions intermoléculaires cations-anions C—H...O et une faible interaction d'empilement  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles phényles anioniques [distance inter-centroïde = 3,771 (8) Å] stabiliser l'emballage (**packing**) cristallin et générer une structure en feuille bidimensionnelle [1].



**Figure 3.2** : structure de l'Acetylpépirazinium picrate

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinium picrate

Afin d'étudier la structure, les interactions intramoléculaires et de faire une étude comparative par rapport à celles de l'expérimentale, nous avons effectué une étude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinium picrate

### 3-2- Détail de calcul :

Dans un premier temps nous avons effectué des calculs d'optimisations de géométrie ainsi que des calculs de fréquences de la molécule 4-Acetylpiperazinium picrate en phase gazeuse pour s'assurer que les structures optimales obtenues sont des minimums globaux. Ces calculs d'optimisations ont été effectués en utilisant les fonctionnelles B3LYP, B3PW91, CAM-B3LYP, BPV86, WB97XD et LSDA avec les deux bases 6-31+G(d,p) et 6-31++G(d,p). Le choix de ces méthodes réside dans le fait qu'ils prennent en compte la corrélation électronique. Une comparaison entre les paramètres géométriques de la structure optimisée de la molécule 4-Acetylpiperazinium picrate déterminée théoriquement et ceux obtenus par diffraction des rayons X a été également effectué. Le calcul du moment dipolaire, les énergies des orbitales frontières HOMO, LUMO et le gap énergétique ainsi que le potentiel électrostatique des géométries optimisées ont été également effectué.

Tous les calculs quantiques ont été effectués à l'aide du programme Gaussian09 [3]. Les modèles moléculaires ont été construits et visualisés en utilisant l'interface graphique Gaussview 5.0.

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

### 3-3- Etude des paramètres géométriques :

Les énergies des conformations les plus stables, obtenues par des optimisations libres de géométrie à différents niveaux de calcul, de la 4-Acetylpiperazinium picrate sont illustrés dans le **Tableau 3.1**.

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinim picrate

**Tableau 3.1** : Energies de la 4-Acetylpipérazinim picrate **obtenues** par les fonctionnelles B3LYP, B3PW91, BVP86, WB97XD, CAM-B3LYP et LSDA avec les deux base 6-31+G (d,p) et 6-31++G(d,p) :

Méthode		Energie (u.a)	$\Delta E$ (Kcal/mol)
B3LYP	6-31+G(d,p)	-1341,656766	94,26
	6-31++G (d,p)	-1341.657219	93,98
BPV86	6-31+G (d,p)	-1341,785280	13,62
	6-31++G (d,p)	<b>-1341.806982</b>	0
B3PW91	6-31+G (d,p)	-1341,144795	415,54
	6-31++G (d,p)	-1341.145248	415,25
WB97XD	6-31+G (d,p)	-1341,234043	359,53
	6-31++G (d,p)	-1341,234459	359,27
CAM-B3LYP	6-31+G (d,p)	-1341,093940	447,45
	6-31++G (d,p)	-1341,094369	447,18
LSDA	6-31+G (d,p)	-1334,786879	4405,26
	6-31++G (d,p)	-1334,787370	4404,95

Les résultats présentés dans ce tableau montrent que l'énergie la plus basse et donc la géométrie la plus stable est obtenu par la fonctionnelle BPV86 avec la base 6-31++G(d,p). La fonctionnelle B3LYP donne également des basses énergies.

Les paramètres géométriques de la structure la plus stable de la molécule déterminée théoriquement à l'aide des fonctionnelles BPV86 et B3LYP avec la base 6-31+G ainsi que ceux obtenus par diffraction des rayons X [1] sont reportés dans les tableaux ci-dessous. Le choix de ces fonctionnelle est justifié du fait que ces deux fonctionnelle donnent les énergies les plus basses.

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

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinim picrate

**Tableau 3.2** : Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule 4-Acetylpipérazinium picrate :

	<b>RX</b>	<b>B3LYP</b>	<b>BPV86</b>
<b>O1—C11</b>	<b>1.251</b>	1.2509	1.2509
<b>O2—N8</b>	<b>1.239</b>	1.2392	1.2392
<b>O4—N9</b>	<b>1.226</b>	1.2259	1.2259
<b>O7—N10</b>	<b>1.212</b>	1.2122	1.2122
<b>N8—C12</b>	<b>1.455</b>	1.455	1.455
<b>N9—C15</b>	<b>1.447</b>	1.447	1.447
<b>N10—C18</b>	<b>1.462</b>	1.4623	1.4623
<b>C11—C12</b>	<b>1.443</b>	1.4432	1.4432
<b>C11—C18</b>	<b>1.449</b>	1.4491	1.4491
<b>C12—C13</b>	<b>1.386</b>	1.3858	1.3858
<b>C13—H14</b>	<b>0.930</b>	0.9295	0.9295
<b>C13—C15</b>	<b>1.377</b>	1.3771	1.3771
<b>C15—C16</b>	<b>1.400</b>	1.3999	1.3999
<b>C16—H17</b>	<b>0.930</b>	0.9299	0.9299
<b>C16—C18</b>	<b>1.362</b>	1.3621	1.3621
<b>O19—C24</b>	<b>1.235</b>	1.2349	1.2349
<b>N20—C24</b>	<b>1.339</b>	1.339	1.339
<b>N20—C34</b>	<b>1.459</b>	1.4591	1.4591
<b>N20—C25</b>	<b>1.453</b>	1.4535	1.4535
<b>N21—H23</b>	<b>0.970</b>	0.9702	0.9702
<b>N21—C28</b>	<b>1.490</b>	1.4904	1.4904
<b>N21—C31</b>	<b>1.481</b>	1.4808	1.4808
<b>C24—C37</b>	<b>1.490</b>	1.4904	1.4904
<b>C25—H27</b>	<b>0.970</b>	0.9702	0.9702
<b>C25—C28</b>	<b>1.512</b>	1.5123	1.5123
<b>C28—H30</b>	<b>0.970</b>	0.9698	0.9698
<b>C31—H33</b>	<b>0.970</b>	0.9696	0.9696
<b>C31—C34</b>	<b>1.511</b>	1.5113	1.5113
<b>C34—H36</b>	<b>0.970</b>	0.9694	0.9694
<b>C37—H40</b>	<b>0.960</b>	0.9599	0.9599

D'après les résultats présentés dans le **Tableau 3.2** on constate que les valeurs des longueurs de liaisons obtenues par les deux fonctionnelles sont identiques. Un bon accord a été observé entre les résultats obtenus théoriquement avec les fonctionnelles (BPV86 et B3LYP) et les données expérimentales (RX), puisque les valeurs des longueurs de liaisons sont identiques.

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinium picrate

**Tableau 3.3** : Angles de valences (°) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule 4-Acetylpipérazinium picrate

Angles (°)	RX	B3LYP	BPV86
O2—N8—C12	117.9	117.831	117.831
O3—N8—O2	121.4	121.4226	121.4226
O4—N9—O5	122.81	122.8097	122.8097
O4—N9—C15	118.74	118.7447	118.7447
O6—N10—O7	123.95	123.9532	123.9532
O6—N10—C18	117.50	117.5153	117.5153
O1—C11—C12	127.34	127.3431	127.3431
O1—C11—C18	121.06	121.0578	121.0578
C12—C11—C18	111.57	111.5655	111.5655
C11—C12—N8	120.12	120.1118	120.1118
C12—C13—H14	120.1	120.1066	120.1066
C13—C15—N9	119.11	119.1006	119.1006
C15—C16—H17	121.3	121.3047	121.3047
C31—N21—H23	109.2	109.1962	109.1962
C31—N21—C28	111.88	111.8828	111.8828
O19—C24—N20	121.49	121.4775	121.4775
O19—C24—C37	119.48	119.4862	119.4862
N20—C25—H26	109.8	109.7554	109.7554
N20—C25—C28	109.51	109.5023	109.5023
H26—C25—H27	108.2	108.2505	108.2505
N21—C28—C25	110.09	110.0917	110.0917
N21—C28—H30	109.6	109.6533	109.6533
N21—C31—H32	109.7	109.7011	109.7011
C11—C18—N10	115.17	115.1637	115.1637
C16—C18—C11	126.31	126.3116	126.3116
C24—N20—C34	126.65	126.6471	126.6471
H22—N21—H23	107.9	107.935	107.935
C28—N21—H22	109.2	109.269	109.2674
N20—C34—H35	109.6	109.6099	109.6217
C24—C37—H39	109.5	109.4876	109.4876
H40—C37—H39	109.5	109.4944	109.4944

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

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinim picrate

**Tableau 3.4 :** Angles de torsion (°) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule 4-Acetylpipérazinium picrate

Angles de torsion (°)	RX	B3LYP	BPV86
O1—C11—C12—N8	0.0	-0.0627	-0.0627
O1—C11—C12—C13	178.68	178.6555	178.6555
O1—C11—C18—N10	0.5	0.4926	0.4926
O1—C11—C18—C16	-177.66	-177.6327	-177.6327
O2—N8—C12—C11	-23	-23.0783	-23.0783
O2—N8—C12—C13	158	158.1161	158.1161
O3—N8—C12—C11	172.35	172.366	172.366
O3—N8—C12—C13	-6.5	-6.4395	-6.4395
O4—N9—C15—C13	-4.8	-4.7925	-4.7925
O4—N9—C15—C16	176.84	176.8356	176.8356
O5—N9—C15—C13	174.87	174.8792	174.8792
O5—N9—C15—C16	-3.5	-3.4928	-3.4928
O6—N10—C18—C11	-111.79	-111.7883	-111.7883
O6—N10—C18—C16	66.5	66.4928	66.4928
O7—N10—C18—C11	70.6	70.6598	70.6598
O7—N10—C18—C16	-111.05	-111.0591	-111.0591
N8—C12—C13—C15	178.21	178.214	178.214
N9—C15—C16—C18	-179.75	-179.7367	-179.7367
C11—C12—C13—C15	-0.5	-0.5477	-0.5477
C12—C11—C18—N10	178.55	178.5292	178.5292
C12—C11—C18—C16	0.4	0.404	0.404
C12—C13—C15—N9	-179.20	-179.2113	-179.2113
C12—C13—C15—C16	-0.9	-0.8756	-0.8756
C13—C15—C16—C18	1.9	1.9319	1.9319
C15—C16—C18—N10	-179.80	-179.7868	-179.7868
C15—C16—C18—C11	-1.7	-1.7176	-1.7176
C18—C11—C12—N8	-177.95	-177.9471	-177.9471
C18—C11—C12—C13	0.8	0.7711	0.7711
N20—C25—C28—N21	-56.25	-56.2625	-56.2625
N21—C31—C34—N20	55.87	55.8646	55.8646
C24—N20—C25—C28	-123.25	-123.247	-123.247
C24—N20—C34—C31	123.37	123.3655	123.3655
C25—N20—C24—O19	1.2	1.1878	1.1878
C25—N20—C24—C37	-178.04 (17)	-178.0271	-178.0271
C25—N20—C34—C31	-59.09 (19)	-59.0943	-59.0943
C28—N21—C31—C34	-55.55(18)	-55.5559	-55.5559
C31—N21—C28—C25	56.01 (19)	56.0288	56.0288
C34—N20—C24—O19	178.54 (16)	178.5412	178.5412
C34—N20—C24—C37	-0.7 (3)	-0.6738	-0.6738
C34—N20—C25—C28	59.05 (19)	59.051	59.051

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinium picrate

Les valeurs des angles de torsion obtenus par les fonctionnelles B3LYP et BPV86 présentées dans le **Tableau 3.4** sont identiques par rapport à celles des rayons X ce qui confirme qu'il y'a un bon accord entre la théorie et l'expérimentale

### 3-4- Etude des propriétés électroniques :

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

Les Orbitales moléculaires frontières les plus importantes sont l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO). Ils jouent un rôle crucial dans la détermination de la réactivité chimique, la stabilité de la molécule, le spectre UV-Visible, les réactions chimiques ainsi que les propriétés électriques et optiques [4,5]. Conventionnellement, l'HOMO représente la capacité de donner un électron tandis que la LUMO représente la capacité d'accepter un électron. Le gap énergétique est défini comme étant l'écart entre ces deux orbitales. Une molécule avec un petit gap entre les orbitales frontières est plus polarisable et est généralement associée à une réactivité chimique élevée, une faible stabilité cinétique et elle est également appelée molécule molle [6].

Nous proposons de déterminer théoriquement les valeurs énergétiques des orbitales frontières (HOMO et LUMO) ainsi que le gap  $\Delta E = |E_{LUMO} - E_{HOMO}|$  de la géométrie optimisée de la 4-Acetylpipérazinium picrate, à l'aide de différents niveaux de calculs (B3LYP, BPV86, B3PW91, WB97XD, CAM-B3LYP et LSDA) avec les bases 6-31+G(d,p) et 6-31++G(d,p). D'après les résultats, la 4- Acetylpipérazinium picrate contient 93 orbitales moléculaires occupées et 470 orbitales moléculaires virtuelles inoccupées. Les énergies de l'HOMO, la LUMO et le gap énergétique obtenu sont illustrées dans le tableau ci-après et la figure II.5 illustre ces orbitales.

Selon les résultats présentés dans le **Tableau 3.5**, on remarque que les énergies les plus petites des orbitales HOMO et LUMO sont obtenues par la méthode BPV86/6-31+G(d,p) donc la valeur du gap énergétique qui est de l'ordre 0,26 eV est inférieure à celles obtenues par les autres méthodes. La valeur la plus élevée du gap énergétique qui vaut 11,56 eV est obtenue par la méthode CAM-B3LYP/6-31++G(d,p). On remarque également que les énergies de l'HOMO sont négatives, ce qui indique que le composé étudié est stable.

La faible valeur du gap énergétique obtenue permettra un écoulement facile des électrons. Par conséquent, ce gap facilite ainsi le transfert de charge intramoléculaire qui se produit dans la molécule à travers le trajet  $\pi$ -conjugué. Cette absorption électronique correspond à la transition de l'état fondamental au premier état excité et c'est une excitation électronique de

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinim picrate

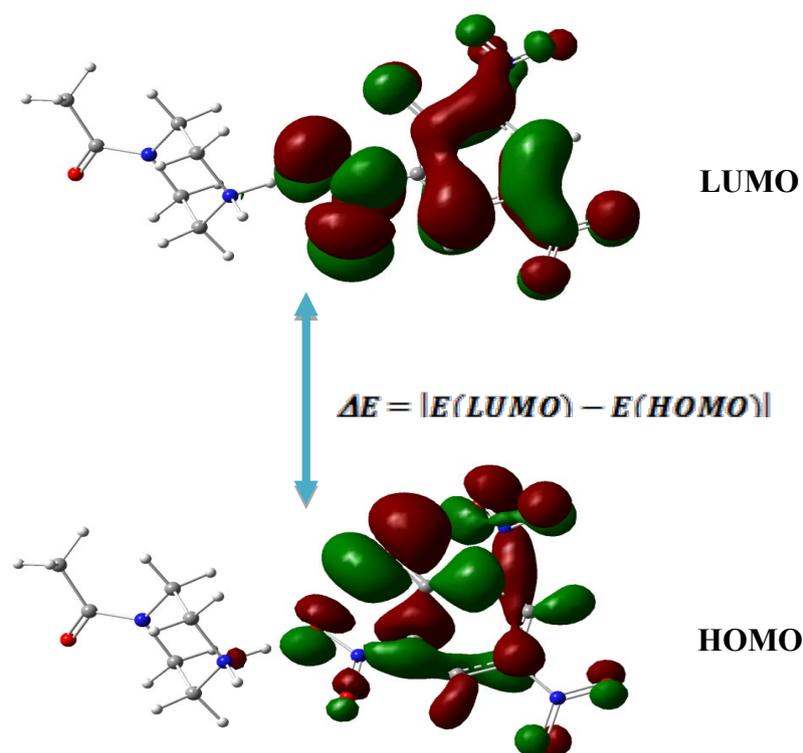
l'orbitale moléculaire la plus haute occupée vers l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée.

**Tableau 3.5 :** Energies des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule 4-Acetylpipérazinim picrate obtenues par les fonctionnelles B3LYP, B3PW91, BVP86, WB97XD, CAM-B3LYP et LSDA avec les deux base 6-31+G(d,p) et 6-31++G(d,p)

Méthode		E (HOMO) u.a	E (LUMO) u.a	$\Delta E$ (eV)
B3LYP	6-31+G(d,p)	-0,25915	-0,12075	3,76
	6-31++G(d,p)	-0,25919	-0,12082	3,76
BPV86	6-31+G(d,p)	0,00210	0,01178	<b>0,26</b>
	6-31++G(d,p)	-0,23480	-0,14908	2,33
B3PW91	6-31+G(d,p)	-0,18478	-0,10684	2,12
	6-31++G(d,p)	-0,26048	-0,11914	3,84
WB97XD	6-31+G(d,p)	-0,32682	-0,04791	7,59
	6-31++G(d,p)	-0,32681	-0,04794	7,59
CAM-B3LYP	6-31+G(d,p)	-0,30843	-0,07321	6,40
	6-31++G(d,p)	-0,30844	-0,7332	11,56
LSDA	6-31+G(d,p)	-0,24821	-0,17640	1,95
	6-31++G(d,p)	-0,24837	-0,17643	1,96

Comme on peut le voir sur la **Figure 3.3**, l'orbitale LUMO est fortement délocalisée sur tous les atomes de l'anion picrate tandis que l'orbitale HOMO est principalement localisée sur tous les atomes de l'anion picrate sauf l'azote du groupement nitro. La phase positive est représentée en rouge tandis que la phase négative est représentée en verte.

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinim picrate



**Figure 3.3** : Représentation des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la 4-Acetylpipérazinim picrate avec la méthode BPV86/6-311+G(d,p)

### 3-4-2. Moment dipolaire :

La notion de moment dipolaire en physique et en chimie repose sur l'existence de dipôles électrostatiques. Il s'agit d'une répartition hétéroclite de charges électriques telles que le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Le dipôle le plus simple est donc un couple de deux charges de signe opposés séparées par une distance non nulle. Un moment dipolaire est un vecteur noté généralement P ou D.

Il intervient pour décrire l'origine du rayonnement de ces systèmes ainsi que les forces de Van der Waals [7].

Après avoir optimisé la molécule 4-Acetylpipérazinim picrate, nous avons effectué des calculs du moment dipolaire de cette molécule dans la phase gazeuse. Le **Tableau 3.6** regroupe les différents résultats obtenus en utilisant les fonctionnelles B3LYP, B3PW91, BVP86, WB97XD, CAM-B3LYP et LSDA avec les deux base 6-31+G (d,p) et 6-31++G(d,p).

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinim picrate

**Tableau 3.6** : Moments dipolaires (Debye) obtenues par les fonctionnelles B3LYP, B3PW91, BVP86, WB97XD, CAM-B3LYP et LSDA avec les deux base 6-31+G (d,p) et 6-31++G(d,p) de la molécule 4-Acetylpipérazinim picrate :

Méthode	Base	Moment dipolaire
<b>B3LYP</b>	6-31+G(d,p)	11,2704
	6-31++G(d,p)	11.2637
<b>B3PW91</b>	6-31+G(d,p)	10,9909
	6-31++G(d,p)	10.9859
<b>BPV86</b>	6-31+G(d,p)	15,7517
	6-31++G(d,p)	10.8303
<b>WB97XD</b>	6-31+G(d,p)	10,5896
	6-31++G(d,p)	10,5838
<b>CAM-B3LYP</b>	6-31+G (d,p)	10,8884
	6-31++G(d,p)	10,8803
<b>LSDA</b>	6-31+G (d,p)	9,8424
	6-31++G (d,p)	9,8265

A partir des résultats présentés dans le **Tableau 3.6** on constate que la molécule 4-Acetylpipérazinim picrate possède un moment dipolaire élevée. On remarque également que la valeur maximale du moment dipolaire a été obtenue par la méthode BPV86/6-31+G(d,p). Cependant la plus petite valeur du moment dipolaire a été obtenu par le niveau LSDA/6-31+G(d,p).

### 3-4-3. Potentiel électrostatique :

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

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

Pour visualiser la distribution de charge dans une molécule on cartographier le potentiel électrostatique sous la forme d'un tracé de contour à deux dimensions ou de la distribution du potentiel électrostatique de surface (ESP) ou du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) à trois dimensions.

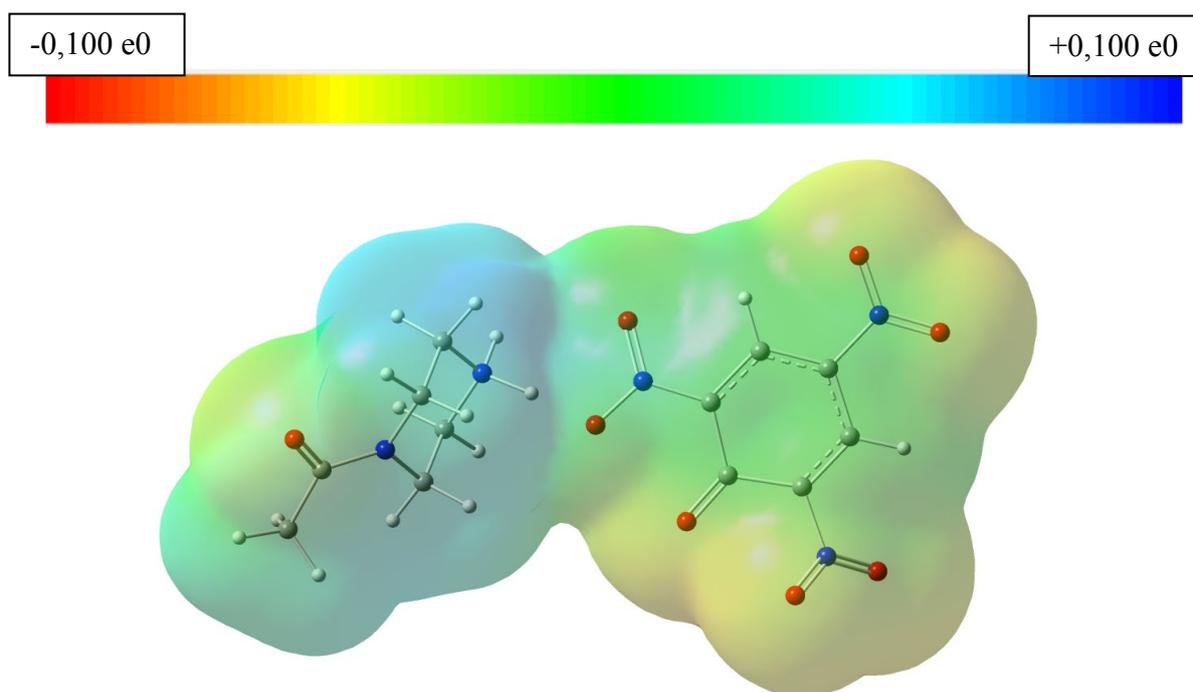
## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinim picrate

Le MEP est très essentiel et plus utilisés, son importance consiste dans le fait qu'il présente simultanément la taille moléculaire, la forme et aussi les régions de potentiel électrostatique positif, négatif et neutre en termes de graduation de couleurs.

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

Le graphique représentant le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de cette structure est illustré dans la figure

Le graphique (3D) du contour MEP de la molécule 4-Acetylpipérazinim picrate optimisée obtenus au niveau de calcul BPV86/6-31+G(d, p) sont illustrés dans la **Figure 3.4** .



**Figure 3.4** : Potentiel électrostatique MEP de la 4-Acetylpipérazinim picrate

D'après la **Figure 3.4** on remarque que la molécule possède trois sites d'interaction, le rouge est apparu dans les régions les plus électronégatives (maxima de densité électronique), ces régions sont donc des sites électrophiles correspond aux atomes d'oxygènes (de la 4-4-Acetylpipérazinim et le picrate). Le bleu représente les régions moléculaires polarisés positivement sont localisées sur tous atomes de la 4-Acetylpipérazinim (sauf l'oxygène).

## **Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinim picrate**

---

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

### **3-5- Etude vibrationnelle :**

#### **3-5-1. Aspects théoriques de la spectroscopie de vibration dans l'infrarouge**

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

On peut classer les mouvements des atomes dans une molécule en quatre catégories :

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

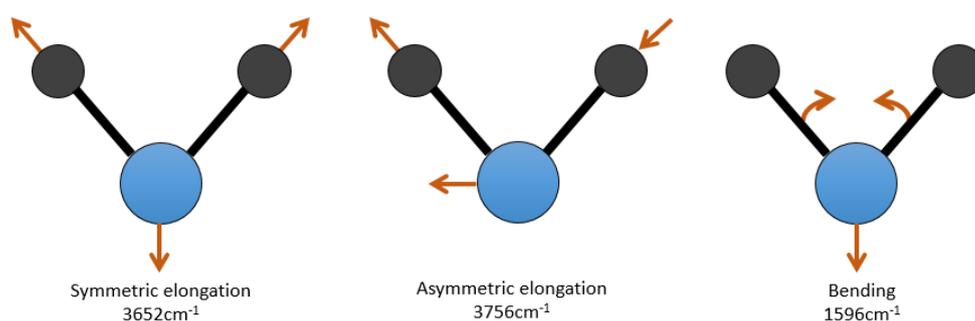
Les vibrations moléculaires dépendent de la nature des atomes qui la composent, la géométrie de la molécule et la nature des liaisons entre les atomes. Une liaison entre deux

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinim picrate

atomes n'a pas une longueur constante, les atomes vibrent autour de leur centre de masse avec une fréquence qui est caractéristique de la paire d'atomes.

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

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



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

### 3-5-2. Spectre infrarouge de la 4-Acetylpipérazinium picrate :

En parallèle au travail d'optimisation géométrique de la pipérazine, nous avons mené une étude spectroscopique IR de la conformation la plus stable (chaise E-E). Le but essentiel de cette partie du travail est d'assigner l'ensemble des modes de vibration interne de la 4-Acetylpipérazinium picrate pour obtenir une conformation moléculaire calculée similaire ou proche de celle fournie par l'expérience.

Une molécule à N atomes possède  $3N-6$  modes internes de vibration. Ainsi, la molécule étudiée est constituée de 40 atomes, elle possède donc 114 modes de vibration. Les fréquences de vibration calculées en utilisant les fonctionnelles BPV86 et B3LYP avec la base 6-31+G(d,p) accompagnées de la distribution d'énergie potentielle (PED) sont rassemblées dans le **Tableau 3.7**. Le PED a été calculé à l'aide du programme VEDA [16]. Aucune fréquence négative n'a été trouvée ce qui confirme que la géométrie optimale de la molécule est correspondue à un minimum local.

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

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinium picrate

**Tableau 3.7** : Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus en utilisant les fonctionnelle B3LYP et BPV86 avec la base 6-31+G(d,p) de la 4-Acetylpipérazinium picrate

N	BPV86		B3LYP		Prédiction de modes de vibration
	Fréq	I	Fréq	I	
114	3397	31.56	3398	37.86	$\nu$ NH <b>pipe</b> (100%)
113	3169	13.16	3173	16.66	$\nu$ CH <b>Phy</b> (99%)
112	3159	8.85	3163	11.98	$\nu$ CH <b>Phy</b> (100%)
111	3110	3.18	3104	3.67	$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub> <b>Meth</b> (88%) , $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (11%)
110	3085	3.65	3084	4.67	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (94%)
109	3074	3.58	3070	4.18	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (89%)
108	3069	7.21	3066	11.20	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (94%)
107	3067	12.55	3065	7.44	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (87%)
106	3050	7.00	3043	7.81	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (100%)
105	3007	11.98	3008	13.16	$\nu_a$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (95%)
104	3004	11.80	3004	9.18	$\nu_s$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (95%)
103	2981	6.28	2984	6.04	$\nu_s$ CH <sub>3</sub> <b>Meth</b> (99%)
102	2963	27.35	2962	29.97	$\nu_s$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (91%)
101	2958	19.56	2957	14.56	$\nu_s$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (93%)
100	2037	4708.89	1981	4314.64	$\nu$ NH <b>Pipe</b> (81%)
99	1687	309.49	1741	100.02	$\nu$ CO <b>Acetyle</b> (85%)
98	1677	164.42	1684	356.66	$\delta$ NH <sub>2</sub> <b>phy</b> (62%), $\rho$ NH <sub>Pipe...O</sub> <b>Phy</b> (12%),
97	1646	417.40	1648	542.12	$\nu$ CO <b>Pic</b> (73%)
96	1589	40.75	1606	11.75	$\nu_s$ OC <b>Phy</b> (11%), $\nu_s$ CC <b>Phy</b> (57%)
95	1550	156.28	1599	81.15	$\nu$ CC <b>Phy</b> (78%)
94	1539	60.80	1561	208.21	$\delta$ NCH <b>Pipe</b> (31%), $\tau$ HNH <b>Pipe...N Pic</b> (27%), $\beta$ ONO <b>Pic...H Pipe</b> (11%)
93	1526	157.94	1520	0.54	$\nu$ ON <b>Phy</b> (92%)
92	1498	51.99	1519	179.68	$\nu$ CC <b>Phy</b> (84%)
91	1461	0.19	1514	5.45	$\delta$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (58%), $\delta$ CH <sub>2</sub> <b>Meth</b> (11%)
90	1456	2.93	1508	22.53	$\delta$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (63%)
89	1448	33.85	1504	3.28	$\delta$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (61%)
88	1446	4.76	1499	15.36	$\delta$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (75%)
87	1441	7.49	1491	55.17	$\delta$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (68%)
86	1429	12.05	1484	13.06	$\delta$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (15%), $\delta$ CH <sub>2</sub> <b>Meth</b> (59%), $\omega$ HCCN <b>Pipe</b> (13%)
85	1426	86.70	1461	13.57	$\nu$ CC <b>Phy</b> (48%)
84	1404	140.10	1445	50.41	$\delta$ HCN <b>Pipe</b> (10%), $\tau$ HCNC <b>Pipe</b> (12%) $\omega$ HNHPipe...N <b>Pic</b> (15%)
83	1398	82.75	1440	261.42	$\nu$ CC+ $\nu$ NC <b>Pipe</b> (15%), $\omega$ HNHPipe...N <b>Pic</b> (20%)
82	1379	120.22	1433	26.84	$\nu$ ON <b>Phy</b> (23%), $\rho$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (13%)
81	1366	162.70	1418	46.87	$\nu$ ON <b>Phy</b> (25%), $\tau$ HCNC <b>Pipe</b> (17%)
80	1355	31.74	1412	5.62	$\tau$ HCCN <b>PiP</b> (36%)
79	1347	15.50	1392	7.33	$\delta$ CH <sub>2</sub> <b>Pip</b> (76%)
78	1341	28.38	1379	77.86	$\nu$ ON <b>Phy</b> (12%), $\nu$ CC <b>Phy</b> (18%), $\delta$ HCC <b>Phy</b> (17%)
77	1330	12.57	1360	191.62	$\omega$ HCNC <b>PiP</b> (63%)
76	1310	443.91	1351	14.40	$\nu_s$ NO <sub>2</sub> <b>Phy</b> (49%)

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinim picrate

75	1297	129.04	1337	286.64	$\nu_s$ NO <sub>2</sub> <b>Phy</b> (23%)
74	1291	563.75	1334	16.34	$\nu_s$ NO <sub>2</sub> <b>Phy</b> (41%)
73	1290	27.08	1307	478.35	$\delta$ HCC <b>Pipe</b> (24%), $\tau$ HCCN <b>Pipe</b> (33%)
72	1269	7.10	1299	74.99	$\nu$ ON <b>Phy</b> (10%), $\nu$ CC <b>Phy</b> (10%), $\delta$ HCC <b>Phy</b> (20%)
71	1258	43.54	1285	37.14	$\nu$ NC <b>Pipe</b> (33%), $\delta$ HCC <b>Pipe</b> (11%)
70	1241	446.99	1274	82.90	$\delta$ HCN <b>Pipe</b> (13%)
69	1217	1764.67	1238	143.36	$\tau$ HCNC <b>Pipe</b> (13%)
68	1187	23.79	1221	2561.04	$\delta$ HCC <b>Pipe</b> (39%), $\omega$ HCNC <b>Pipe</b> (13%)
67	1155	3.98	1202	13.74	$\nu$ NC <b>Pipe</b> (20%), $\rho$ HCCN <b>Pipe</b> (24%)
66	1145	347.35	1183	43.07	$\nu$ NC <b>Phy</b> (45%), $\delta$ CCC <b>Phy</b> (20%)
65	1137	33.32	1162	24.01	$\tau$ CNCC <b>Pip</b> (17%)
64	1119	8.56	1159	856.24	$\nu$ CC <b>Phy</b> (12%), $\rho$ CCC <b>Phy</b> (13%), $\delta$ HCC <b>Phy</b> (45%)
63	1062	13.99	1090	94.41	$\nu$ NC <b>Pipe</b> (56%),
62	1051	69.75	1087	15.25	$\delta$ HCC <b>Phy</b> (46%), $\rho$ CCC <b>Phy</b> (12%)
61	1037	6.85	1079	29.49	$\nu$ NC <b>Pipe</b> (37%), $\delta$ HCCN <b>Pipe</b> (15%)
60	1029	55.57	1070	18.67	$\nu$ NC <b>Pipe</b> (21%), $\delta$ HCC <b>Pipe</b> (15%)
59	1022	13.06	1066	12.88	$\nu$ NC <b>Pipe</b> (11%), $\tau$ HCNC <b>Pip</b> (32%), $\omega$ NCCN <b>PiP</b> (10%)
58	1008	7.66	1061	44.58	$\rho$ CH <sub>2</sub> <b>Pipe</b> (12%), $\omega$ HCCN <b>Pipe</b> (14%), $\omega$ HCCN <b>Pipe</b> (23%), $\beta$ OCNC <b>Pipe</b> (20%)
57	969	47.41	1005	74.81	$\nu$ CC <b>Pipe</b> (37%), $\omega$ HCCN <b>PiP</b> (23%)
56	935	0.56	991	6.58	$\nu$ CC <b>Pipe</b> (31%)
55	928	6.50	979	23.58	$\nu$ NC <b>Phy</b> (19%)
54	915	30.55	971	99.11	$\tau$ HCCN <b>Phy</b> (57%)
53	913	44.97	954	0.96	$\tau$ HCCN <b>Phy</b> (26%)
52	904	25.12	935	18.85	$\omega$ HCCN <b>Pipe</b> (79%)
51	891	3.31	909	5.63	$\nu$ NC <b>Phy</b> (19%), $\rho$ ONO <b>Phy</b> (14%)
50	882	0.71	903	0.11	$\nu$ CC <b>Pipe</b> (13%), $\rho$ CCN <b>Pipe</b> (13%)
49	823	0.12	870	0.14	$\nu$ NC <b>Pipe</b> (14%), $\delta$ HCC <b>Pipe</b> (10%), $\delta$ HCC <b>Pipe</b> (10%) $\tau$ HCNC <b>Pipe</b> (40%)
48	819	4.43	832	7.55	$\nu$ NC <b>Pipe</b> (63%),
47	804	2.59	827	2.75	$\rho$ CCC <b>Phy</b> (12%), $\delta$ CCN <b>Phy</b> (25%)
46	783	11.77	807	12.65	$\nu$ CC <b>Phy</b> (11%), $\delta$ ONO <b>Phy</b> (49%)
45	759	9.88	792	20.52	$\beta$ OCCC <b>Phy</b> (60%)
44	735	0.56	773	12.36	$\beta$ OCON <b>Phy</b> (46%)
43	712	15.93	754	16.73	$\beta$ OCNC <b>Phy</b> (77%)
42	699	6.31	728	11.97	$\nu$ CC <b>Pipe</b> (66%)
41	694	45.68	720	10.39	$\delta$ ONO <b>Phy</b> (18%), $\rho$ ONO <b>Phy</b> (13%), $\beta$ OCON <b>Phy</b> (12%), $\beta$ OCON <b>Phy</b> (14%)
40	688	125.06	708	126.89	$\delta$ CCC <b>Phy</b> (11%), $\rho$ ONO <b>Phy</b> (32%)
39	680	27.23	701	66.13	$\rho$ ONO <b>Phy</b> (30%)
38	631	3.73	661	8.78	$\delta$ CNO <b>Phy</b> (10%), $\beta$ OCON <b>Phy</b> (36%)
37	592	0.68	630	1.65	$\delta$ OCC <b>Pipe</b> (21%), $\tau$ HCNC <b>Pipe</b> (12%)
36	565	5.58	611	5.47	$\omega$ CNO <b>Pipe</b> (14%), $\beta$ OCNC <b>Pipe</b> (43%)
35	553	11.57	575	13.25	$\delta$ OCC <b>Pipe</b> (12%), $\rho$ CCN <b>Pipe</b> (10%), $\beta$ OCNC <b>Pipe</b> (17%)
34	525	3.94	543	5.99	$\delta$ CNO <b>Phy</b> (67%)
33	503	17.54	535	7.36	$\delta$ CNO <b>Phy</b> (14%), $\tau$ CCCC <b>Phy</b> (41%)

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipezinim picrate

<b>32</b>	484	83.17	512	53.72	$\nu_{OH}$ Pipe...O Phy(10%), $\delta_{CNO}$ Phy (31%)
<b>31</b>	474	1.68	499	7.22	$\delta_{NCC}$ Pipe (12%), $\delta_{OCC}$ Pipe (13%),
<b>30</b>	453	93.08	474	140.32	$\nu_{OH}$ Pipe...O Phy(12%), $\delta_{CCO}$ Phy (12%), $\delta_{CNO}$ Phy (15%), $\tau_{CCCC}$ Phy (10%)
<b>29</b>	446	2.23	469	3.80	$\delta_{CNN}$ Pipe (49%)
<b>28</b>	416	55.47	445	50.94	$\delta_{CNC}$ Pipe (10%), $\tau_{HCNC}$ Pipe (15%)
<b>27</b>	392	21.61	416	60.69	$\tau_{HCNC}$ Pipe (15%)
<b>26</b>	367	16.80	385	26.48	$\delta_{CCO}$ Phy (19%)
<b>25</b>	358	6.79	374	6.49	$\delta_{OCC}$ Pipe (12%), $\delta_{CNC}$ Pipe (29%),
<b>24</b>	338	6.71	350	29.67	$\nu_{NC}$ Phy(24%), $\delta_{CCC}$ Phy (29%)
<b>23</b>	323	23.11	338	11.27	$\nu_{NC}$ Phy(17%), $\delta_{CCC}$ Phy (36%)
<b>22</b>	306	6.87	337	19.27	$\delta_{CCN}$ Pipe (23%), $\tau_{HCNC}$ Pipe (11%), $\omega_{NCCN}$ Pipe(12%)
<b>21</b>	305	1.19	319	3.39	
<b>20</b>	284	9.91	313	6.95	$\tau_{HCNC}$ Pipe (11%),
<b>19</b>	272	0.41	307	0.52	$\beta_{NCCC}$ Phy(17%)
<b>18</b>	210	2.62	294	3.50	$\delta_{CCN}$ Pipe (34%), $\omega_{NCCN}$ Pipe(21%)
<b>17</b>	199	30.64	234	3.44	$\nu_{O}$ Phy....H Pipe (17%)
<b>16</b>	180	3.10	218	26.28	$\omega_{CCCC}$ Phy(15%), $\omega_{CCCC}$ Phy(18%)
<b>15</b>	158	19.39	204	21.83	$\rho_{CCN}$ Phy(17%), $\rho_{NCC}$ Phy(19%)
<b>14</b>	152	1.24	178	26.51	$\tau_{HCCN}$ Pipe (53%), $\omega_{CCNC}$ Pipe(17%)
<b>13</b>	141	18.66	163	25.33	$\delta_{NCC}$ Phy (44%)
<b>12</b>	117	11.18	146	13.71	$\beta_{NCCC}$ Phy(65%)
<b>11</b>	109	3.47	141	4.11	$\omega_{CCNC}$ AcePipe(57%)
<b>10</b>	75	4.06	128	0.08	$\delta_{NO}$ Pic...HPipe (27%), $\omega_{CCNO}$ Phy(14%), $\omega_{CCNO}$ Phy(13%),
<b>9</b>	67	3.47	124	0.20	$\delta_{OPic}$ ...HNPipe (11%), $\delta_{HCN}$ Pipe (12%), $\beta_{NNOPhy}$ ...HPipe(13%)
<b>8</b>	60	0.98	123	3.21	$\tau_{CCNO}$ Phy (38%), $\tau_{CCNO}$ Phy (12%)
<b>7</b>	58	0.29	93	3.96	$\tau_{CCNO}$ Phy (61%),
<b>6</b>	51	0.99	91	0.08	$\tau_{CCNO}$ Phy (15%), $\tau_{CCNO}$ Phy (30%),
<b>5</b>	45	1.19	78	7.32	$\omega_{CCNO}$ Phy(23%), $\beta_{CCCN}$ Pipe(22%)
<b>4</b>	35	2.51	65	5.30	$\omega_{CCNO}$ Phy(14%), $\omega_{CCCC}$ Phy(16%), $\omega_{CCCC}$ Phy(12%), $\tau_{CCNO}$ Phy (12%), $\beta_{CCCN}$ Pipe(15%)
<b>3</b>	34	4.13	57	3.01	$\tau$ HPhy...ONCAcetylc (56%)
<b>2</b>	16	0.97	44	1.05	$\beta_{CCCN}$ Pipe(21%) ; $\omega_{CCNO}$ Pic (68%)
<b>1</b>	12	1.19	41	1.63	$\delta_{OPic}$ ...NHPipe(35%) , $\tau_{CCNH}$ Pipe(10%), $\beta_{CCCN}$ Pipe(19%), $\beta_{NH}$ Pipe...NOPic (10%)

$\nu$  : élongation (**as** : asymétrique, **s** : symétrique) ;

$\delta$ : déformation angulaire dans le plan (cisaillement) ;  $\rho$  : déformation angulaire dans le plan (rotation) ;

$\tau$  : déformation angulaire hors le plan (torsion) ;  $\omega$  : déformation angulaire hors le plan (balancement) ;  $\beta$  : déformation hors du plan;

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinium picrate

D'après les résultats présentés dans le **Tableau 3.7**, on remarque un bon accord entre les deux fonctionnelles puisque les fréquences obtenues sont proches.

### a. Les vibrations d'élongations dans la 4-Acetylpipérazinium :

#### - Vibrations d'élongations du groupement CH<sub>2</sub> :

Les fréquences de vibration d'élongation CH<sub>2</sub> asymétrique sont situées dans les modes : 111, 110, 109, 108, 107, 106 et 105. L'élongation antisymétriques CH<sub>2</sub> de la pipérazine a été observée à 2944 cm<sup>-1</sup>. Les valeurs théoriquement calculées pour cette élongation antisymétrique CH<sub>2</sub> en utilisant les fonctionnelle B3LYP et BPV86 sont dans les intervalles 3084-3043 cm<sup>-1</sup> et 3085-3050 cm<sup>-1</sup> respectivement. La bande observée expérimentalement à 2827 cm<sup>-1</sup> [17] est attribuée à l'élongation symétrique CH<sub>2</sub> de la pipérazine qui est calculé théoriquement avec des valeurs situées dans les fourchettes 3008-2957 et 3007-2958 cm<sup>-1</sup> en utilisant les fonctionnelle B3LYP et BPV86 respectivement. Les fréquences d'élongation CH<sub>2</sub> symétrique calculées théoriquement sont localisées dans les modes 105, 104, 102 et 101.

Les modes vibrationnel 91, 90, 89, 88 et 87 prédit par le calcul théorique avec la méthode BPV86, qui correspond aux fréquences : 1461, 1456, 1448, 1446 et 1441 cm<sup>-1</sup> respectivement, sont affectés à la déformation dans le plan du groupe CH<sub>2</sub> et la valeur observée expérimentalement est de 1446 cm<sup>-1</sup> [17]. Cependant les valeurs de ces fréquences calculées avec la fonctionnelle B3LYP sont : 1514, 1508, 1504, 1499 et 1491 cm<sup>-1</sup>.

La bande qui présente la vibration de rotation CH<sub>2</sub> est théoriquement calculée à 1008 cm<sup>-1</sup> et 1061 cm<sup>-1</sup> avec les fonctionnelles BPV86 et B3LYP respectivement.

La vibration d'élongation asymétrique du groupement méthyle CH<sub>3</sub> (dans le radical acétyle) est identifiée à 3110 cm<sup>-1</sup> et 3104 cm<sup>-1</sup> avec les fonctionnelles BPV86 et B3LYP dans le mode 111 avec un PED de 88%.

Cependant l'élongation symétrique est identifiée dans le mode 103 avec les fréquences de vibration qui vaut 2981 cm<sup>-1</sup> et 2984 cm<sup>-1</sup> en utilisant les fonctionnelles BPV86 et B3LYP respectivement avec un PED de 99%.

#### - Vibrations d'élongations du groupement C-N :

Notre calcul prévoit des valeurs dans la fourchette 1258-819 cm<sup>-1</sup> pour la vibration d'élongation C-N au niveau BPV86. Les fréquences d'élongation C-N sont apparues à 1115 cm<sup>-1</sup> dans les spectres IR expérimentale [17]. Les fréquences de vibration qui correspond à

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinim picrate

cette élongation sont obtenues également dans l'intervalle 1285-832 en utilisant la fonctionnelle B3LYP.

### - Vibrations d'élongations du groupement C-C :

La principale élongation C-C de la pipérazine a été observée expérimentalement à  $852\text{ cm}^{-1}$  [17] alors que le calcul théorique donne une valeur de vibration situé dans les régions [1404-882]  $\text{cm}^{-1}$  et [1445-903] avec les fonctionnelles BPV86 et B3LYP respectivement.

### - Vibrations d'élongations du groupement N-H :

Les modes vibrationnel N° 114 et 100, prédit par le calcul théorique à  $3397\text{ cm}^{-1}$  et  $2037\text{ cm}^{-1}$  avec des PED 100% et 81 respectivement, sont affectés à la vibration d'élongation du groupe N-H. Le mode 100 présente la plus forte intensité qui vaut 4708.89.

### b. Les vibrations d'élongations dans la Picrate :

#### - Vibration d'élongation du groupement nitro $\text{NO}_2$ :

Les bandes les plus caractéristiques par des groupement nitro ( $\text{NO}_2$ ) dans les spectres des molécules organique sont dues aux vibrations d'élongation  $\nu\text{NO}_2$  (symétriques et asymétriques). Les vibrations d'élongation symétrique  $\text{NO}_2$  ( $\nu\text{NO}_2$ ) sont obtenues théoriquement avec les valeurs  $1340.67$ ,  $1310.19$ ,  $1297.14$ ,  $1290.84\text{ cm}^{-1}$  dans les modes 78, 76, 75, 74 respectivement. Cependant les vibrations d'élongation asymétrique sont apparaissent aux valeurs  $1525.96\text{ cm}^{-1}$  (mode 93),  $1378.72\text{ cm}^{-1}$  (mode 82),  $1366.44\text{ cm}^{-1}$  (mode 81),  $1269.15\text{ cm}^{-1}$  (mode72).

On remarque que les vibrations d'élongation asymétrique sont toujours observées avec des fréquences plus grandes que les vibrations d'élongation symétrique.

#### - Vibration du groupement carbonyle $\text{C=O}$ :

Les vibrations d'élongation  $\text{C=O}$  du groupement carbonyle sont généralement produisent dans la région  $1870\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$  [18]. Les valeurs théoriques de l'élongation  $\text{C=O}$  du picrate sont obtenues à  $1686.93\text{ cm}^{-1}$  (mode 99),  $1645.68\text{ cm}^{-1}$  (mode 97) et  $1588.68\text{ cm}^{-1}$  (mode 96). Ce qui confirme que les valeurs théoriques sont en bon accord avec les valeurs expérimental.

#### - Vibration d'élongation C-N :

Les modes de vibration (66, 55, 51, 24 et 23) correspondent aux élongations de la liaison C-N dans le groupement phényl avec des valeurs de fréquences qui valent [1145, 928, 891, 338 et

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinim picrate

323]  $\text{cm}^{-1}$  et [1183, 979, 909, 350 et 338]  $\text{cm}^{-1}$  avec les fonctionnelles BPV86 et B3LYP respectivement.

### - Vibrations d'élongations du groupement N-H dans le phényle :

Les modes vibrationnel 113 et 112, correspondent à la vibration d'élongation du groupe N-H prédit par le calcul théorique à 3169  $\text{cm}^{-1}$  et 3159  $\text{cm}^{-1}$  avec des PED 99% et 100 respectivement avec la fonctionnelle BPV86.

### - Vibration d'élongation C-C :

La bande qui présente la vibration d'élongation C-C est théoriquement calculée à 1498  $\text{cm}^{-1}$  et 1519  $\text{cm}^{-1}$  (mode 92 avec un PED 84%) en utilisant les fonctionnelles BPV86 et B3LYP respectivement.

### - Autres vibrations :

Selon l'étude électronique et spectroscopique, on obtient des vibrations d'élongations sur les liaisons, et de vibrations sur les angles et les angles dièdre.

Les bandes observées aux [1461.31-1346.94], [1539.07-66.70] et [1340.67-822.77]  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation HCH, HCN et HCC respectivement.

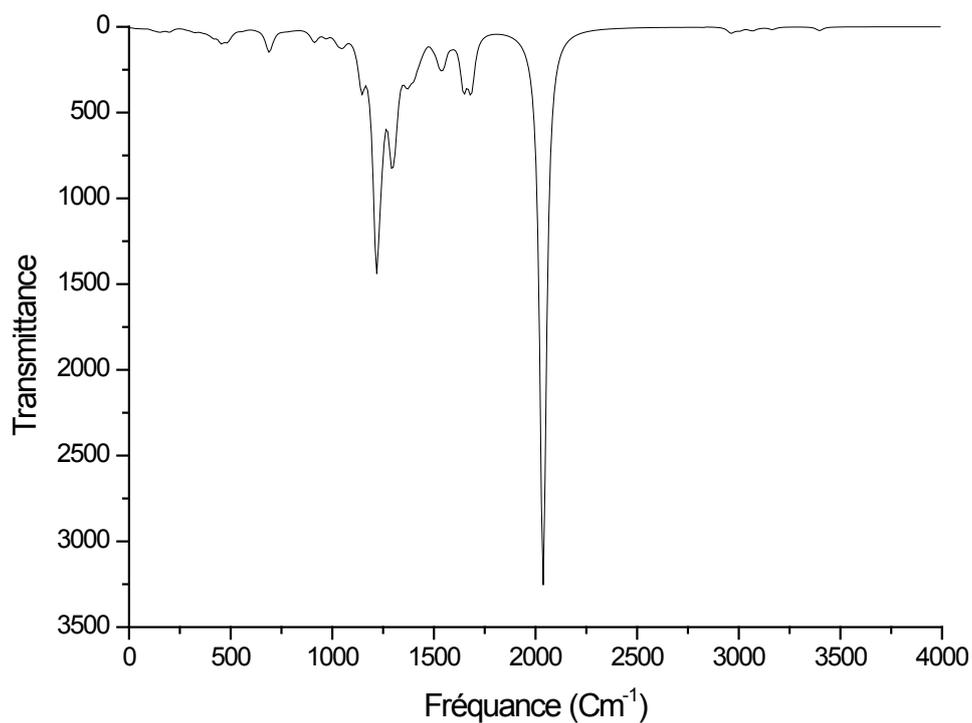
Les bandes observées à [1366.44-11.92]  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de torsion HCCN, HCNH, CNCC, OCON, OCCO, OCNC et CCC.

On remarque la formation des liaisons hydrogène dans la molécule étudiée, cela est apparu dans le spectre IR théorique par les bandes suivantes :  $\nu_{\text{OH}_{\text{Pipe}} \dots \text{O}_{\text{Phy}}}$ ,  $\delta_{\text{NO}_{\text{Phy}} \dots \text{H}_{\text{Pipe}}}$ ,  $\delta_{\text{O}_{\text{Pic}} \dots \text{HN}_{\text{Pipe}}}$  et  $\tau_{\text{H}_{\text{Phy}} \dots \text{ONC}_{\text{Acetyle}}}$  avec des fréquences qui vaut : 453, 75, 67 et 34 respectivement.

Aucune mode de vibration n'a été constatée dans les modes 21 et 2 parce que les fréquences sont très faibles.

### Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinim picrate

---



**Figure 3.6 :** Spectre d'absorption infrarouge de la 4-Acetylpipérazinim picrate obtenu théoriquement

## Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinium picrate

---

### Références :

- [1] Kavitha, C. N., Kaur, M., Jasinski, J. P., & Yathirajan, H. S. (2014). 4-Acetylpiperazinium picrate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 70(6), o717-o718.
- [2] <http://national.udppc.asso.fr/espace-labo-sp-1127088026/securite/21-espace-labo/securite/97-produit-en-question-lacide-picrique.html>.
- [3] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010. Gaussian 09, Revision B.01.
- [4] Saravanan, R. R., Seshadri, S., Gunasekaran, S., Mendoza-Meroño, R., & García-Granda, S. (2014). Crystallographic, experimental (FT-IR and FT-RS) and theoretical (DFT) investigation, UV-Vis, MEP, HOMO-LUMO and NBO/NLMO of (E)-1-[1-(4-Chlorophenyl) ethylidene] thiosemicarbazide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, 268-275.
- [5] Fleming, I. (1977). *Frontier orbitals and organic chemical reactions*. Wiley.
- [6] Pearson, R. G. (2005). Chemical hardness and density functional theory. *Journal of Chemical Sciences*, 117(5), 369-377.
- [7] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-moment-dipolaire-9262/>
- [8] <https://core.ac.uk/download/pdf/20638311.pdf>
- [9] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 1997; 78: 1396-1396.
- [10] E.B. Wilson, *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*, Courier Dover Publications, 1955.
- [11] X. Zhou; L. Wang; P. Qin, *J. Comput.Theor. Nanosci* 9 (2012) 814.

### Chapitre 3 : Etude structurale, électronique et spectroscopique de la 4-Acetylpipérazinim picrate

---

- [12] É. Biémont, Spectroscopie moléculaire: structures moléculaires et analyse spectrale, De Boeck Supérieur, 2008.
- [13] I. Taleb, Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, Reims, 2013
- [14] A. CHEDIN; Z. CIHLA, Cahiers de Physique. 21 (1966) 129
- [15] M. Dalibart, Spectroscopie Dans l'infrarouge, Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [16] Jamróz, M. H., (2004), Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4, program, Warsaw.
- [17] Hendra, P. J., & Powell, D. B. (1962). The infra-red and Raman spectra of piperazine. *Spectrochimica Acta*, 18(3), 299-306.
- [18] <https://phychim.ac-versailles.fr/IMG/pdf/Documents-formation-spectroscopies.pdf>

# Conclusion générale

## Conclusion générale :

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif l'étude théorique de la molécule 4-Acetylpipérazinim picrate et la détermination de paramètre structurale, des propriétés électronique et l'analyse vibrationnelle infrarouge (IR).

Dans un premier temps nous avons effectué des optimisations de géométries avec différents niveaux. Nous avons trouvé que les paramètres structural de la géométrie optimale obtenus théoriquement par les fonctionnelle BPV86 et B3LYP et la base 6-311+G (d,p) sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement.

En outre nous avons fait des calculs des énergie des orbitales frontières (HOMOLUMO), le gap énergétique et le moment dipolaire. Nous avons trouvé que la molécule étudiée présente des petites valeurs du gap énergétique et des grandes valeurs du moment dipolaire. Ce qui montre que la molécule 4-Acetylpipérazinim picrate présente des propriétés d'optique non linéaire (ONL).

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

Dans un deuxième temps, nous avons déterminé les fréquences de vibration en utilisant les fonctionnelles BPV86 et B3LYP avec la base 6-31+G(d,p). Chaque fréquence de vibration est attribuée sur la base de la distribution d'énergie potentielle (PED). Le spectre théorique IR a été bien produit et toutes les vibrations ont été identifiées.

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