

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



*MEMOIRE*

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER**

Spécialité : **PHYSIQUE**  
Option : **Computationnelle**

Par

Nadri Maria

Sur le thème

**Étude théorique par la méthode DFT des propriétés structurale,  
vibrationnelle, électronique et optique non linéaire de dérivés de  
benzimidazole**

Soutenu le : .. / .. /2020 devant le jury composé de :

Mr. EIKEURTI Mohammed	<b>Pr</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	Président
Mme. BENHALIMA Nadia	<b>MCA</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	Encadreur
Melle. Ould Kada Moukhtaria	<b>MCB</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	Examineur

**Année Universitaire 2019 - 2020**

# DEDICACE



*C'est avec une grande joie que je dédie ce  
modeste mémoire, à tous mes proches*

 *À tous les membres de ma famille  
sans aucune exception.*

 *À tous mes amis*

 *À tous ceux ou celles qui me sont  
chers*

*J'espère que vous retrouverez dans la dédicace  
de ce travail, le témoignage de mes sentiments  
les plus sincères.*

# REMERCIEMENT

*Je remercie tout d'abord **ALLAH** qui ma donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail*

*En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur **Benhlina Nadia** pour sa disponibilité, sa patience, ses précieux conseil set son aide qui ont contribué à orienter et a réaliser notre recherche et notre réflexion durant toute la période du travail*

*Je remercie Monsieur **El-Korti. Mohamed**, maitre assistant 'Pr' à l'université de Saida, qui a bien voulu participer au jugement de mon travail*

*Je remercie **Mademoiselle Ould Kada Moukhtaria**, maitre de conférence 'MCB' à l'université de Saida qui a aimablement accepté de siéger à ce jury.*

# Tables des matières

<i>Introduction générale</i>	01
<i>Chapitre I : Concepts théoriques</i>	
I.1 Introduction	03
I.2 Approches ab.initio	03
I.2.1 Equation de Schrödinger	04
I.2.2 Approximation de Born.Oppenheimer (adiabatique)	06
I.2.3 Approximation Hartree (des électrons libres)	06
I.2.4 Approximation Hartree-Fock	08
I.2.5 Fonction de Base	08
I.2.6 Formulation de la Corrélation Electronique	10
I.2.6.1 Corrélation courte-portée/dynamique	10
I.2.6.2 Corrélation longue-portée/non dynamique	11
I.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	12
I.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	14
I.3.2 Equations de Kohn-Sham	15
I.3.3 Solutions d'équation de Kohn-Sham	16
I.3.4 Fonctionnelle d'échange et corrélation	18
I.3.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)	18
I.3.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	19
I.3.4.3 Fonctionnelles hybrides	19
I.4 Succès et limites de la DFT	20
<i>Chapitre II : Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzimidazole</i>	
II.1. Définition	22
II.1.1. Dérives de benzimidazole	22
II.1.2. Synthèse	23
II.1.3. Utilisation	23
II.2. Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzimidazole	24
II.2.1. Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT	24
II.2.2. Analyse des données géométriques	24
<i>Chapitre III : Analyse vibrationnelle des dérivés de benzimidazole</i>	
III.1. Spectroscopie infrarouge	38
III.2. Principes et mise en œuvre	38
III.3. Molécules poly-atomiques	39
III.4. Modes de vibration	39
III.4.1. Variation des fréquences des modes normaux	40
III.4.2. Facteurs qui influencent les fréquences de vibration	41
III.4.3. Différentes zones du spectre en infrarouge	42
III.4.4. Calcul analytique des spectres IR	44
III.5. Etude spectroscopique par infrarouge	45
III.5.1- Comparaison des résultats calculés avec les résultats expérimentaux	45
<i>Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de</i>	

<i>benzimidazole</i>	
<b>IV-1- Propriétés électroniques moléculaires</b>	<b>55</b>
<b>IV-1-1- Orbitales moléculaires frontières (FMO)</b>	<b>55</b>
<b>IV-1-2 Indices de réactivité globaux</b>	<b>58</b>
<b>IV-2- Propriétés optiques non linéaires</b>	<b>61</b>
<b>IV-2-1 Propriétés optiques non linéaires de dérivés de benzimidazole</b>	<b>62</b>
<b>IV-3- Charges de Mulliken</b>	<b>67</b>
<b>IV-4- Potentiel électrostatique</b>	<b>69</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>71</b>
<b><i>Bibliographies</i></b>	<b>72</b>

## *Liste de figures*

Figure. I.1 Organigramme d'un calcul auto cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique	<b>17</b>
Figure II.1 1H-benzimidazole	<b>22</b>
Figure II.2 Numérotation des atomes des molécules Cl-F, F-F et Br-F	<b>25</b>
Figure II.3 Longueurs de liaison obtenues à partir de la DFT/HSEH1PBE/6-31G (d,p)	<b>29</b>
Figure II.4 Angles de valences partir de la DFT/B3LYP/6-31G (d,p)	<b>29</b>
Figure II.5 Longueurs de liaison obtenue à partir de la DFT/HSEH1PBE/6-31G (d,p)	<b>33</b>
Figure II. 6 Angles de valences partir de la DFT /B3LYP/6-31G (d,p)	<b>33</b>
Figure II. 7 Longueurs de liaison obtenues à partir de la DFT/B3LYP/6-31G (d,p)	<b>37</b>
Figure II. 8 Angles de valences partir de la DFT/HSEH1PBE/6-31G (d,p)	<b>37</b>
Figure.III.1 Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique	<b>39</b>
Figure.III.2 Vibration d'élongation	<b>40</b>
Figure.III.3 Vibration dans le plan	<b>40</b>
Figure III.4 Vibration hors du plan	<b>40</b>
Figure III.5 Différentes zones du spectre infrarouge	<b>43</b>
Figure III.6 Spectre IR calculé par la fonctionnelle PBE de quelques modes de F-Cl	<b>48</b>
Figure III.7 Spectre IR calculé par la fonctionnelle PBE de quelques modes de F-F	<b>50</b>
Figure III.8 Spectre IR calculé par la fonctionnelle PBE de quelques modes de F-Br	<b>53</b>
Figure III.9 Représentation de quelques modes théoriques de (F-Cl) et (F-F) et (F-Br)	<b>54</b>
Figure IV.1 Présentation HOMO et LUMO des molécules F-Cl, F-F et F-Br. Les énergies de ces niveaux sont calculées par la méthode DFT/PBE dans la base 6-31(d, p)	<b>58</b>
Figure IV.2 Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons (D) relié par un système $\pi$ conjugué à un groupement accepteur d'électrons (A)	<b>61</b>
Figure IV.3 Variation du moment dipolaire de F-Cl, F-F et F-Br obtenus au niveau B3LYP, PBE et HSEH1PBE	<b>63</b>
Figure IV.4 Variation du polarisabilités de F-Cl, F-F et F-Br obtenus au niveau B3LYP, PBE et HSEH1PBE	<b>64</b>
Figure IV.5 Variation d' Hyperpolarisabilités de F-Cl, F-F et F-Br obtenus au niveau B3LYP, PBE et HSEH1PBE	<b>66</b>
Figure V.6 Charges des atomes de F-Cl, F-F et F-Br obtenus au niveau B3LYP	<b>67</b>
Figure VI.7 Potentiel électrostatique de F-Cl, F-F, F-Br respectivement	<b>70</b>

## *Liste des tableaux*

Tableau II.1 Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-Cl)	<b>26</b>
Tableau II.2 Angles de valences (°) calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-Cl)	<b>27</b>
Tableau II.3 Angles de torsion (°) calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-Cl)	<b>28</b>
Tableau II.4 Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-F)	<b>30</b>
Tableau II.5 Angles de valences (°) calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-F)	<b>31</b>
Tableau II.6 Angles de torsion (°) calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-F)	<b>32</b>
Tableau II.7 Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-Br)	<b>34</b>
Tableau II.8 Angles de valences (°) calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-Br)	<b>35</b>
Tableau II.9 Angles de torsion (°) calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-Br)	<b>36</b>
Tableau III.1 Nombres d'onde (cm <sup>-1</sup> ), intensités IR calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-Cl)	<b>46</b>
Tableau III.2 Nombres d'onde (cm <sup>-1</sup> ), intensités IR calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-F)	<b>49</b>
Tableau III.3 Nombres d'onde (cm <sup>-1</sup> ), intensités IR calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-Br)	<b>51</b>
Tableau IV.1 Energie de gap ( $\Delta E$ ), potentiel d'ionisation( $I$ ), affinité électronique( $A$ ), potentiel chimique( $\mu$ ), électronégativité ( $\chi$ ), la dureté ( $\eta$ ), et l'indice d'électrophile( $\omega$ ) de dérivés de benzimidazole calculés par DFT au niveau 6-31G(d,p)	<b>60</b>
Tableau IV.2 Moment dipolaire $\mu_{tot}$ (D) de dérivés de benzimidazole calculés par DFT au niveau 6-31G (d,p)	<b>62</b>
Tableau IV.3 Polarisabilités $\alpha_{tot} \times 10^{-23}$ (esu) de dérivés de benzimidazole calculés par DFT au niveau 6-31G (d,p)	<b>65</b>
Tableau IV.4 Hyperpolarisabilités $\beta_{tot} \times 10^{-30}$ (esu) de dérivés de benzimidazole calculés par DFT au niveau 6-31G (d,p)	<b>65</b>
Tableau IV.5. Charges de Mulliken de dérivés de benzimidazole optimisée aux niveaux de calcul B3LYP, PBE et HSE1HPBE avec la base 6-31G(d,p)	<b>68</b>

# *Introduction Générale*

Au cours de ces dernières décennies, les composés hétérocycliques pentagonaux et leurs divers dérivés ont suscité un intérêt particulier pour leurs remarquables applications dans de divers domaines de la physique allant de l'activité biologique jusqu'aux propriétés optiques non linéaires et photovoltaïques. Les nombreux types de composés hétérocycliques contenant l'azote tels que le benzimidazole ont fait l'objet de nombreux travaux récents. Parmi ces hétérocycles, on retrouve le noyau benzimidazole qui a été largement étudié.

Le benzimidazole est un composé hétérocyclique aromatique résultant de deux cycles accolés : un cycle benzénique et un imidazole <sup>(1)</sup>. Les dérivés du benzimidazole jouent un rôle important dans le domaine médical avec de nombreuses activités pharmacologiques telles que l'activité antimicrobienne, anti-inflammatoire, analgésique, antibactérienne, antifongique, antivirale, antidiabétique et anticancéreuse et bien d'autres. La puissance de ces médicaments cliniquement utiles dans le traitement des infections microbiennes et d'autres activités a encouragé le développement de certains composés plus puissants et plus importants. Les dérivés du benzimidazole retrouvent également un intérêt considérable dans les domaines de l'optoélectronique grâce au transfert de charge existant au sein de ces composés. <sup>(2)</sup>

Le développement important des moyens informatiques (microprocesseur plus puissant, mémoire plus importante, calcul scientifique, infographie,.....) au cours de ces dernières années a permis à la chimie et la physique de s'enrichir d'outils permettant à tout chimiste de mieux appréhender les problèmes liés au domaine moléculaire : la modélisation moléculaire. La modélisation moléculaire implique l'utilisation de méthodes de calcul théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique *ab initio* ou semi-empirique.....) permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques associées <sup>(3,4,5)</sup>.

---

<sup>1</sup> Barker HA, Smyth RD, Weissbach H, Toohey JI, Ladd JN and Volcani BE. Isolation and properties of crystalline cobamide coenzymes containing Benzimidazole or 5,6-Dimethylbenzimidazole. *Journal of Biological Chemistry*. 1960;235(2):480-488.

<sup>2</sup> Patil A, Ganguly S and Surana S. A systematic review of benzimidazole derivatives as an anti-ulcer agent. *Rasayan J Chem*. 2008;1(3):447-460

<sup>3</sup> Berbouche Dalila, Étude théorique et modélisation des quelques molécules biologiques actives, thèse de doctorat, Université Med Khider Biskra, 2014

<sup>4</sup> C.C.J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys*. 1951 ; 23 :69.

<sup>5</sup> W. Heisenberg, *Z. (1927) ;Physik* 43, 172.

Nous présentons dans ce mémoire une étude comparative portant sur la géométrie moléculaire d'un composé hétérocyclique de formule chimique  $C_7H_6N_2$ .

L'analyse structurale réalisée dans notre travail donne dans le détail les résultats théoriques de l'optimisation moléculaire obtenue à partir de la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour compléter cette analyse structurale nous avons également fait appel à la spectroscopie IR pour identifier les différents modes de vibrations présents dans la molécule.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres principaux. Outre une introduction générale, un rappel bibliographique des différentes méthodes utilisées en chimie quantique moderne y compris celle relatives à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et une description des bases d'orbitales atomiques font l'objet du premier chapitre.

Dans la deuxième chapitre, nous avons calculé la conformation moléculaire de dérivés de benzimidazole F-Cl, F-F et F-Br (F-Cl : 2-(4-chloro-3-fluorophenyl), F-F : 2-(3,4-Difluorophenyl) et F-Br : (4-bromo-3-fluorophenyl)), nous avons utilisé la chaîne des programmes Gaussian (09) pour les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelles de corrélation et d'échange B3LYP et HSEH1PBE le jeu de base 6-31G(d,p) en effectuant une étude comparative avec les données expérimentales.

Dans le troisième chapitre, nous avons commencé par clarifier quelques notions théoriques sur la spectroscopie IR puis les différentes modes de vibrations des composés étudiés obtenues par la méthode de DFT.

Dans la quatrième chapitre, nous décrivons les propriétés moléculaires obtenus par calcul théorique tels que les charges des atomes, le potentiel électrostatique, le moment dipolaire, les orbitales moléculaires frontières ainsi que le gap énergétique, indices de réactivité globaux, Charges de Mulliken, Potentiel électrostatique et propriétés ONL des composés étudiés. L'ensemble de ces propriétés permettra de mettre en évidence le transfert de charge au sein de ces dérivés.

Nous terminons cette travaille par une conclusion générale et résumé.

# *Chapitre I*

*Concepts théoriques*

## I.1. Introduction

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules <sup>(6)</sup>, telles que les électrons et les noyaux. La mécanique quantique est apparue, elle permet de calculer et de comprendre les propriétés physiques, chimiques de systèmes atomiques et moléculaires.

Il existe trois grandes familles de modèles théoriques :

**Les méthodes quantiques** qui décrivent le système étudié par résolution de l'équation de Schrödinger (approchée, pour les systèmes supérieurs à un noyau et un électron). Parmi ces méthodes, il faut distinguer celles de type ab initio (décrites par une fonction d'onde) et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (basée sur la densité électronique et incluant la corrélation dynamique) qui seront employées ici.

- Les méthodes ab initio : elles visent à la résolution de l'équation électronique de Schrödinger pour déterminer la fonction d'onde approchée du système étudié.
- La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) : elle recherche la densité électronique la plus proche possible en partant du principe que la densité électronique d'un système d'électrons détermine toutes les propriétés de ce système .

**Les méthodes semi-empiriques**: elles sont une simplification des métho ab initio et sont paramétrées de façon à reproduire des résultats expérimentaux. Les méthodes semi empiriques sont surtout utilisées pour des systèmes moléculaires de très grande dimension ou pour une première optimisation de structures moléculaires.

**Les méthodes de mécanique moléculaire**, qui décrivent les atomes comme des particules classiques (sans expliciter les électrons), elles utilisent des champs de force paramétrisés sur des valeurs expérimentales pour décrire les interactions. Elles permettent de modéliser de grands systèmes tels que les protéines mais il n'est pas applicable que dans les conditions pour lesquelles la paramétrisation a été effectuée. Ces méthodes ne peuvent rendre compte des phénomènes impliquant des ruptures de liaisons.

## I.2. Approches ab-initio

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement

---

<sup>6</sup> Hu C., Chong D. P., "Encyclopedia of computational chemistry", (Von Ragué Schleyer P. Ed.), John Wiley and sons, 664, 1998

par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce « problème à plusieurs corps » en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

### 1.2.1. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est le point de départ de toutes les études quantitatives du système quantique des cristaux, décrites le système de particules (ions + électrons) a interagi avec l'équation de Schrödinger suivante (7) :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Où

- H est l'opérateur hamiltonien du système.
- $\Psi$  est la fonction d'onde du système.
- E est l'énergie totale du système.

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

$$H_t = T_t + V_t \quad (1.2)$$

$$H_t = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (1.3)$$

Les termes sont exprimés en (SI)

Où :

- $T_e = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$ : L'énergie cinétique des N électrons.
- $T_n = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2$ : L'énergie cinétique des M noyaux.
- $V_{n-n} = +\frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$ : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.
- $V_{e-n} = -\sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}$ : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
- $V_{e-e} = +\frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.
- $i, j$  : Les coefficients Spécifique aux électrons.

<sup>7</sup> Schrödinger, E. Ann. Physik.(1926) ,84, 361.

- $I, J$  : Les coefficients Spécifique aux noyaux.
- $Z_1 e^2$  : La Charge du noyau.
- $|\vec{R}_1 - \vec{R}_J|$  : La distance entre les noyaux.
- $|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|$  : La distance entre noyaux-électrons.
- $|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|$  : La distance entre les électrons.
- $m, M$  : Les masses des électrons et des noyaux.
- $\nabla_i^2$  : Laplacien  $\nabla_i^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2}$

Où  $E$  est l'énergie associée à la fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ , obtenue en Résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \tag{I.4}$$

Qui n'est autre que l'équation aux valeurs de l'hamiltonien  $H$ . Les fonctions  $\Psi_i$  solutions de l'équation (I.4) sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies  $E_i$ . L'état  $\Psi_0$  associé à l'énergie la plus basse  $E_0$  est appelé état fondamental du système. A l'équation (I.4) de Schrödinger, pour un système de  $N$  noyaux et  $n$  électrons indépendante du temps, où  $E$  est l'énergie et  $H$  l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles :

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

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

### I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

Suivant Born et Oppenheimer on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci est dû au rapport  $M_n/m_e \approx 1800$

Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques.

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

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{R}) \quad (\text{I.6})$$

Cela signifie que les électrons seront traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couples ( $i \neq j$ ) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique  $\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  aussi l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient alors un constant  $V_{n-n} = \text{cts}$  qu'on peut choisir comme une nouvelle référence des énergies potentielles par conséquent le nouvel hamiltonien résultant de l'approximation de Born-Oppenheimer devient <sup>(8)</sup> :

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

Avec

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

$H_e$  : L'hamiltonien des électrons

Donc l'équation de Schrödinger des électrons est :

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

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

### I.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres)

L'approximation Hartree <sup>(9)</sup> consiste à supposer que chaque électron du système polyélectronique peut être décrit par sa propre fonction d'onde.

Chaque électron est soumis à un potentiel global (moyen) qui résulte des autres électrons.

La fonction d'onde totale du système d'un N électrons  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$  est décomposé en un produit de fonctions d'ondes élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier :

<sup>8</sup>Born, D; Oppenheimer, J.R. Ann. Phys. Rev. (1927), 84, 457.

<sup>9</sup>D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc, (1928), 24, 89.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I.10})$$

Qui veut dire que les électrons sont considérés indépendants, par conséquent, chacun d'eux se sent dans le potentiel moyen créé par les autres électrons (N-1<sup>e</sup>)

L'équation de Schrödinger relative à un électron appelée équation de H

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{I.11})$$

Où

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

Et tel que :

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

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

Le potentiel de Hartree  $V_i(\mathbf{r})$  est calculé en supposant qu'il existe une densité des électrons  $\rho_i$  associée à chaque électron. cette densité est la probabilité de présence de l'électron

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

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

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

Somme étendue aux Ne états occupés. Substituant (I.12, I.13, I.14) dans (I.11)

Obtient l'équation de Hartree mono électronique

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

### Remarque

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

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i}^N |\Psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.16})$$

### I.2.4. Approximation Hartree-Fock

L'approximation orbitalaire, introduite par Hartree, consiste à écrire la fonction d'onde pour un système poly électronique sous forme de produit de spin-orbitales mono électroniques supposées normalisées. Ce concept a été ensuite généralisé par Hartree et Fock <sup>(10)</sup> en écrivant la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater construit sur la base des fonctions d'onde de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli <sup>(11)</sup>. Il est possible, dans ce cas, d'évaluer la meilleure fonction d'onde, pour un tel système en minimisant, l'énergie à l'aide du principe variationnelle.

$$\Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_N(r_N) \\ \Psi_1(r_N) & \Psi_2(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.17})$$

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

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

#### Remarque

- Les méthodes Hartree-Fock (HF) ne comprennent pas de traitement de la corrélation.
- La méthode **HF** peut être restreinte, **RHF** pour (« Restricted Hartree-Fock ») et concernera les systèmes à couches fermées (sans les électrons célibataires), et contraignant les spin orbitales appariés de spin différents à avoir la même partie spatiale. Une deuxième approche, dite non restreinte, **UHF** (pour «Unrestricted Hartree-Fock») <sup>(12,13)</sup> s'appliquera aux systèmes dits à couches ouvertes. Elle consiste à traiter indépendamment les orbitales  $\alpha$  (spin up) et  $\beta$  (spin down). Les orbitales n'étant plus totalement occupées, le nombre des intégrales à calculer est doublé et demande plus de temps de calcul.

### I.2.5. Fonction de Base

Après avoir présenté sur le choix de la méthode pour le calcul de la fonction d'onde, il convient à présent de parler du choix de la base, qui va elle aussi conditionner la qualité du résultat des calculs. Les calculs de chimie quantique sont réalisés majoritairement dans

<sup>10</sup>V. Fock, Z. Phys. (1930), 61, 126.

<sup>11</sup>J. L. Rivail, *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Inter-Editions/Éditions du CNRS: Paris, 1989.

<sup>12</sup>G. Berthier, J. Chem Phys, (1954), 51, 363.

<sup>13</sup>J. A. Pople, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys, (1954), 22, 571.

l'approximation **LCAO** (Linear Combinaison of Atomic Orbitals). Les orbitales moléculaires (**OM**) sont alors traitées comme des combinaisons linéaire d'orbitale atomiques (**OA**) :

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (\text{I.18})$$

Où  $n$  est le nombre d'**OA**,  $\Phi_{\mu}$  la  $\mu^{eme}$  **OA** et  $\Psi_i$  la  $i^{eme}$  **OM**. Les coefficients  $C_{\mu i}$  sont relatifs au poids de chaque **OA** dans chaque **OM**. Historiquement, les premières **OA** avoir été utilisées étaient de type Slater (Slater Type Orbitals (**STO**) en anglais). Celles-ci prennent alors la forme suivante :

$$\Phi_i(\zeta, n, l, m, r, \theta, \Phi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \Phi) \quad (\text{I.19})$$

où  $r$ ,  $\theta$  et  $\Phi$  représentent les coordonnées sphériques,  $N$  est le coefficient de normalisation,  $\zeta$  est appelé "exposant" et  $Y_{lm}$  est le moment angulaire de l'orbitale (**s, p, d, ...**).  $n, l$  et  $m$  représentent les trois nombres quantiques (respectivement nombre principal, moment angulaire et moment magnétique). Ce type de base reste très peu usité au vu de la difficulté que celles-ci engendrent lors du calcul des intégrales bi-électroniques, difficultés due à la présence du terme en  $e^{-\zeta r}$ . Afin de résoudre ce problème, Boys <sup>(14)</sup> démontra que des orbitales de type Slater pouvaient être approximées par une combinaison linéaire d'orbitales de type gaussienne (Gaussian Type Orbitals (**GTO**)) de forme :

$$g(\alpha, l, m, n, x, y, z) = N r^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad (\text{I.20})$$

En effet, bien que comportant toujours un terme exponentiel, le fait que celui-ci soit en  $r^2$  simplifie grandement le calcul des intégrales bi-électroniques, du fait que sa dérivée soit nulle pour  $r = 0$ . Ces gaussiennes sont alors qualifiées de primitives. Dans le cadre du calcul moléculaire, ces primitives sont alors contractées, c'est à dire que sont réalisées des combinaisons de gaussiennes. Le choix le plus simple réside alors en ne considérer qu'une seule contraction pour chaque **OA**. Une telle base est alors qualifiée de minimale ou **simple- $\zeta$** . Cependant, ces bases possèdent beaucoup de défauts, notamment leur incapacité à décrire correctement la polarisation du nuage électronique lors de la formation de liaison. On peut alors utiliser des bases de qualité double voir **triple- $\zeta$**  où chaque **OA** est à présent représentée respectivement par **2** ou **3** contractions de gaussiennes. Cela permet alors une meilleure flexibilité radiale de la base ce qui permet à la fonction d'onde de mieux s'adapter au système étudié. Ces bases peuvent être aussi augmentées par des orbitales de polarisation et des orbitales diffuses (permettant un meilleur traitement du système), celles-ci n'étant généralement pas peuplées à l'état fondamental.

<sup>14</sup> S. Boys, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990), 1950, 200(1063), 542-554.

Parmi l'ensemble des bases existantes, on peut citer deux grandes familles :

- les bases dites "split valence" ou l'on utilise plus de contractions pour décrire les OA de valences, celles-ci étant les plus importantes car elles participent à la liaison chimique et sont susceptibles d'être réactives.
- les bases "corrélation consistant" introduites par Dunning en 1989. Celles-ci ont alors l'avantage d'avoir été paramétrées sur la base de calcul faisant intervenir la corrélation électronique. Elles sont donc particulièrement bien adaptées aux méthodes corrélées (**post-HF**).

Cependant, l'utilisation de telles bases restent en général assez lourdes d'utilisation, particulièrement dans le cas où les molécules étudiées possèdent des atomes lourds (possédant de nombreux électrons de cœur).

### I.2.6. Formulation de la Corrélation Electronique

L'approximation Hartree-Fock consiste à remplacer le terme d'interaction inter-électronique de l'équation de Schrödinger par une interaction de champ moyen. Dans ce cadre, un électron est soumis au champ de répulsion moyen créé par les autres électrons. L'utilisation de la méthode Hartree-Fock avec une base de fonctions suffisamment importante permet de récupérer **99%** de l'énergie. Néanmoins, les **1%** restants sont souvent cruciaux pour décrire les phénomènes chimiques, comme par exemple la formation de liaisons. La différence d'énergie entre l'énergie exacte non-relativiste et l'énergie Hartree-Fock est l'énergie de corrélation électronique <sup>(15)</sup>.

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} \quad (I.21)$$

Généralement, la corrélation peut être séparée en deux types : la corrélation courte-portée et la corrélation longue-portée, même si la frontière entre les deux reste vague.

#### I.2.6.1 Corrélation courte-portée/dynamique

La fonction d'onde électronique d'un système physique doit satisfaire l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi(r_1, r_2) = E\Psi(r_1, r_2) \quad (I.22)$$

Si on considère un atome d'hélium, le Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (I.23)$$

<sup>15</sup> P. O. Löwdin, Phys. Rev. (1955), 97, 1474.

On constate que lorsque  $\mathbf{r}_{12}$  tend vers zéro, il y a un paradoxe. En effet, la partie de gauche de l'équation (I.22) semble devenir infinie (à cause de la singularité créée par le terme en  $1/r_{12}$ ), alors que la partie de droite reste raisonnable. L'énergie  $\mathbf{H}\Psi/\Psi$  ne peut pas avoir de singularité car elle est constante. Il doit donc y avoir à gauche de l'équation (I.22) un terme supplémentaire qui annule la singularité de la composante en  $1/r_{12}$  au voisinage de  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{0}$ . La transformation de l'équation (I.23) dans le référentiel du centre de masse, et le développement de la fonction d'onde en série de Taylor permet d'établir la condition suivante :

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right|_{r_{12}=0} = \frac{\Psi}{2} \Big|_{r_{12}=0} \quad (\text{I.24})$$

C'est la condition du cusp électronique (<sup>16,17,18,19</sup>) (ou trou de Coulomb), qui montre que quel que soit la direction dans laquelle on se déplace aux alentours de  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{0}$ , la fonction d'onde croît linéairement. Une étude du comportement de la fonction d'onde Hartree-Fock pour l'atome d'hélium au voisinage de  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{0}$  montre que la condition énoncée équation (I.24) n'est pas respectée.

De la même manière qu'il existe un trou de Coulomb pour les électrons présentant des spins opposés, il existe un trou de Fermi pour les électrons de spins parallèles. Par contre, la méthode Hartree-Fock permet de prendre en compte une grande partie de la corrélation apportée par cette condition de répulsion par le biais du principe de Pauli, qui stipule que deux électrons possédant les mêmes nombres quantiques ne peuvent se trouver dans la même spin-orbitale. La corrélation électronique est ainsi plus importante pour les électrons de spins opposés. La corrélation courte-portée est récupérée par les méthodes de type Interaction de Configuration (IC), et est aussi appelée corrélation dynamique. Dans les systèmes où la corrélation dynamique est importante, Hartree-Fock va généralement surestimer les longueurs de liaisons.

### I.2.6.2. Corrélation longue-portée/non dynamique

La corrélation longue-portée est importante pour les molécules où l'état fondamental est décrit par plusieurs déterminants de Slater possédant de large coefficients. Pour la plupart des systèmes dans leurs états fondamentaux près de la géométrie d'équilibre, la corrélation dynamique prime. Par contre, pour des molécules dans des états excités, ou proches de la

<sup>16</sup> E. Fermi, Rend. Lincei, 1928, 7, 342–346.

<sup>17</sup> P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., 1964, 136(3B), 864–871.

<sup>18</sup> W. Kohn, L. Sham, et al., Phys. Rev, 1965, 140(4A), A1133–A1138

<sup>19</sup> P. Dirac In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol. 1930,26.

dissociation, la corrélation non dynamique est prédominante. Toutes les méthodes qui s'appuient sur un état obtenu après un calcul Hartree-Fock ne sont ainsi pas valables pour traiter la corrélation longue-portée (**CC**, **MP2** ...). Une des manières d'obtenir une bonne description de cette corrélation consiste à utiliser des approches multi-déterminantales comme la méthode **CASSCF** (Complete Active Space Self-Consistent-Field), ou **MCSCF** (Multi-Configurational Self-Consistent Field) <sup>(20,21,22)</sup>.

Il est à noter, que ces dernières ne sont pas adaptées aux grands systèmes moléculaires comme les complexes à transition de spin. Une solution tenant compte de la corrélation pour de tels composés et qui permet de résoudre le système en fonction de sa densité mono électronique, est apportée par la théorie de la fonctionnelle de densité **DFT**.

### I.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT « Density Functional Theory », est une méthode de la chimie quantique où ces bases ont été posées en 1927 par Thomas <sup>(23)</sup> et Fermi <sup>(24)</sup> qui calculent l'énergie d'un atome en exprimant son énergie cinétique en fonction de la densité. Cette théorie venant compléter les méthodes HF et Post HF et elle présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, sur tout en chimie et science des matériaux.

- Elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.
- Elle peut être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents et ioniques.
- L'aspect mono-électronique permet de donner une interprétation « chimique » de la fonction d'onde

Aussi, cette méthode utilise la fonctionnelle de densité électronique  $\rho$  du système comme variable fondamentale définissant l'énergie <sup>(25)</sup>, tandis que dans le cas des méthodes **HF**, il s'agissait d'exprimer l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde  $\Psi$ .

En **1920**, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique. L'idée de Hohenberg et Kohn en **1964** fut

---

<sup>20</sup>T. Kato, Perturbation theory for linear operators, Springer. (1980).

<sup>21</sup>M. R. Hoffmann, H. F. Schaefer, Adv. Quantum Chem. (1986),18, 207– 279.

<sup>22</sup>J. Hinze, C. C. J. Roothaan. Phys. Suppl. (1967),40, 37–51.

<sup>23</sup>L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc (1928), 23 , 542.

<sup>24</sup>E. Fermi. Z. Phys (1928), 48, 73.

<sup>25</sup>W. Kohn, Density functional theory: Fundamentals and applications, In F Bassani, F.Fumi, M. P. Tosi, editors, Highlights of Condensed Matter Theory (Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"). Elsevier Science Ltd, (1985).

de généraliser cette approche à tout système électronique <sup>(26)</sup>. Ces derniers montrent que l'énergie totale  $E$  d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électron  $\rho(\mathbf{r})$

$$E = E_{(\rho)} \quad (\text{I.25})$$

$$E_{v_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \mathbf{T} + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{V}_{ext} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \mathbf{T} + \mathbf{V}_{e-e} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \mathbf{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{I.26})$$

$$E_{v_{ext}}[\rho] = F_{HF}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{V}_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.27})$$

Et comme la valeur minimale de la fonction de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamentale du système. Ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \quad (\text{I.28})$$

Reste à déterminer  $F_{HF}[\rho]$ . Formellement :

$$F_{HF}[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{T}[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{V}_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.29})$$

Où  $\mathbf{T}[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $\mathbf{V}_{e-e}[\rho(\mathbf{r})]$  est le terme d'interaction électrons-électron. Comme les expressions de  $\mathbf{T}$  et de  $\mathbf{V}_{e-e}$  n'étaient pas connues, Kohn et Sham <sup>(27)</sup> ont proposés les séparations suivantes :

$$\mathbf{T}[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{T}_s[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{T}[\rho(\mathbf{r})] - \mathbf{T}_s[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{T}_s[\rho(\mathbf{r})] - \mathbf{V}_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.30})$$

$\mathbf{T}_s[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie cinétique d'un gaz d'électron sans interaction

$\mathbf{V}_c[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock

$$\mathbf{V}_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{V}_H[\rho(\mathbf{r})] + (\mathbf{V}_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] - \mathbf{V}_H[\rho(\mathbf{r})]) = \mathbf{V}_H[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{V}_X[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.31})$$

$\mathbf{V}_H[\rho(\mathbf{r})]$  est la composante de Hartree de l'énergie

$\mathbf{V}_X[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree

Donc:

$$\begin{aligned} F_{HF}[\rho(\mathbf{r})] &= \mathbf{T}_s[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{V}_c[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{H}_c[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{V}_X[\rho(\mathbf{r})] \\ &= \mathbf{T}_s[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{E}_H[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{E}_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (\text{I.32})$$

Tel que :

$$\mathbf{E}_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{V}_X[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{V}_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.33})$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$\mathbf{E}_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \{\mathbf{V}_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] - \mathbf{E}_H[\rho(\mathbf{r})]\} + \{\mathbf{T}[\rho(\mathbf{r})] - \mathbf{T}_s[\rho(\mathbf{r})]\} \quad (\text{I.34})$$

<sup>26</sup> P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B (1964) ,136, 864.

<sup>27</sup> W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A (1965) 140, 1133

C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie, ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prise en compte dans  $T_s$  et  $E_H$ . On en déduit les équations de Kohn et Sham qui permettent de résoudre le problème :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.35})$$

Tel que :

$$V_{eff} = V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.36})$$

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{occup} \Phi_{i(\mathbf{r})}^* \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.37})$$

Où :

- Les  $\Phi_i$  sont les états d'une seule particule
- $V_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$
- $V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})}$  (est le potentiel d'échange et de corrélation)

L'équation (I.35) peut être vue comme une équation de Schrödinger d'une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (I.36). Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de  $N$  équations de ce type.

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

### I.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

**Théorème 1** « Toute quantité observable d'un système quantique stationnaire est déterminée par la seule densité électronique de l'état fondamental ».

**Théorème 2** « La densité électronique exacte de l'état fondamental d'un système dans un potentiel externe donné peut être obtenue par la minimisation de la fonctionnelle d'énergie ». Hohenberg-Kohn<sup>(28)</sup>, a pris l'énergie totale du système des électrons en interaction dans un potentiel externe (potentiels de noyaux) est la seule fonction de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Autrement dit,

$$E = E(\rho) \quad (\text{I.38})$$

<sup>28</sup> H. Masumoto, K. Watanabe, J. Phys. Soc. Jpn. 1972, 32, 281–281

Où ils ont démontré que la densité qui donne le minimum est exactement la densité de l'état fondamentale des particules, chaque les propriétés d'état fondamentale sont fonction de la densité électronique, comme suit :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{I.39})$$

Cela exprime la fonction d'énergie :

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{I.40})$$

Où

$$F_{H,K}(\rho) = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (\text{I.41})$$

Où

- **U** : Le potentiel
- **T** : L'énergie cinétique des électrons

En utilisant l'approximation Hartree, nous trouvons :

$$\begin{aligned} F_{H,K}(\rho) &= \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G(\rho) \\ &= F_{H,K}(\rho) + \int V_{ext} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{I.42})$$

Où :

**G(ρ)**: L'énergie cinétique des électrons plus représente la différence entre l'énergie de réaction réelle et l'énergie de réaction Hartree.

Hohenberg-Kahun a également démontré que la densité de l'état fondamental est la densité minimale  $F_{H,K}$

### I.3.2. Equations de Kohn-Sham

**Théorème** « La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction ».

En 1965, Kohn-Sham<sup>(29)</sup> a écrit la densité d'électrons comme la somme de la densité des particules avec l'utilisation de principe de covariance pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, de sorte que la densité de probabilité de la charge est donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.43})$$

Où l'énergie total des électrons  $E_e(\rho)$  et l'énergie de Hartree-Fock  $E_{HF}(\rho)$  donnée par :

$$E_e(\rho) = T + V \quad (\text{I.44})$$

<sup>29</sup> K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongebreur, J. Magn. Magn. Mater. (1983), 38, 1.

$$E_{HF}(\rho) = T_0 + (V_H + V_X) \quad (I.45)$$

Où :

- $T$  : l'énergie cinétique des particules en interaction
- $V$  : le potentiel d'interaction électron-électron
- $V_H$  : le potentiel de Hartree
- $T_0$  : L'énergie cinétique des électrons libres
- $V_X$  : le potentiel d'échange des électrons qui connu par :  $V_X = V - V_H$
- $V_C$  : le potentiel de corrélation des électrons qui connu par :  $V_C = T - T_0$

Donc la fonction  $F_{HF}$  est :

$$\begin{aligned} F_{HF} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V_H + (V_X + V_C) \end{aligned} \quad (I.46)$$

$V_{XC} = V_X + V_C$  est le potentiel d'échange-corrélation

Alors, l'énergie totale est :

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{XC} + V_{ext}(\rho) \quad (I.47)$$

L'équation de Kohn-Sham est :

$$(T + V_{ei}(r) + V_{XC}(r) + V_H + V_H(r))\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (I.48)$$

### 1.3.3 Solutions d'équation de Kohn-Sham

Les différentes méthodes de calcul de la structure des bandes d'énergie sont initialement focalisées sur la **DFT** et sont organisées en fonction de leur utilisation de la densité, de la latence et des orbitales de Kohn-Sham <sup>(30)</sup>.

La méthode d'onde à augmentation linéaire **FP-LAPW** s'appuie sur les orbitales de Kohn-Sham, et donc la fonction d'onde de base est :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (I.49)$$

Où  $C_{i\alpha}$  sont les coefficients de propagation pour la fonction d'onde. Pour calculer les coefficients  $C_{i\alpha}$ ,

pour que l'énergie du système soit prise au minimum les solutions d'équation de Kohn-Sham est :

$$(H + \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (I.50)$$

- $H$  : l'hamiltonien de Kohn-Sham

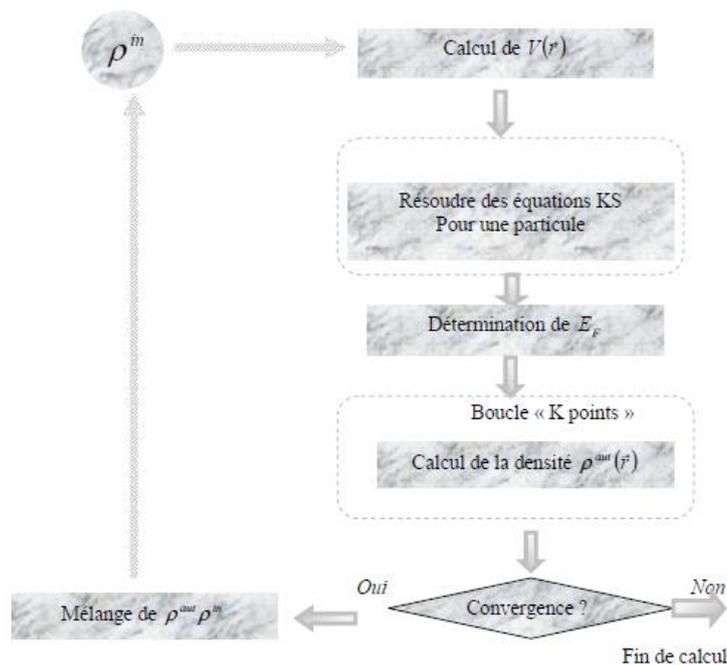
<sup>30</sup> P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Alloys and compounds of d-elements with main group elements Part 2, in: H.R.J. Wijn (Ed.), Landolt-Börnstein, New Series, Group III, vol. 19/c, Springer, Berlin, 1988, pp. 75-184.

- $O$  : matrice de couverture

L'équation de Kohn-Sham KS est résolue d'une manière itérative selon un schéma proposé ci-dessous.

- 1 Commencer par une densité d'essai pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques.
- 2 Faire un maillage 3D pour le calcul point par point de la densité et du potentiel d'échange-corrélation.
- 3 Calculer la matrice KS.
- 4 Résoudre les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales KS.
- 5 Calculer la nouvelle densité.
- 6 Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critères de convergence), retourner à l'étape 1.
- 7 Si les critères de convergence sont respectés, aller à l'étape suivante.
- 8 Calculer les propriétés ; fin du calcul.

On peut présenter ce cycle par le schéma suivant :



**Figure. I.1** Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique

### I.3.4. 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.

#### I.3.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) <sup>(31)</sup>, qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^3 \quad (\text{I.51})$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité  $\rho$  que l'on connaît, sa forme est :

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.52})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la densité de spin locale (LSDA: local spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r}^3 \quad (\text{I.53})$$

Sachant que, l'énergie d'échange - corrélation est divisée en deux parties.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{I.54})$$

l'énergie d'échange est :  $\varepsilon_x = \frac{-0.4582}{r_s}$  et Ça avec l'utilisation des unités atomiques et

$$\rho = \left( \frac{4\pi r_s^3}{3} \right)^{-1}$$

l'énergie de corrélation est :  $\varepsilon_c = \frac{-0.44}{r_s + 7.8}$

Pour calculer la densité des électrons, toutes les orbitales occupées sont collectées

C'est-à-dire :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.55})$$

<sup>31</sup> L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev (1966) 145, 561

### I.3.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^3 \quad (I.56)$$

$\nabla \rho(\mathbf{r})$  : exprimer le gradient de la densité électronique.

La **GGA** est donnée par différentes para métrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs<sup>(32,33)</sup>

### I-3-4-3 Fonctionnelles hybrides

Ce dernier type de fonctionnelle est basé sur le formalisme de connexion adiabatique<sup>(34)</sup>. L'utilisation de ce formalisme permet alors l'utilisation de l'échange **HF** dans le formalisme Kohn-Sham. La première fonctionnelle de ce type a été développée par Becke et contient **50 %** d'échange **HF**. Ce fonctionnel est appelé half-half. Celle-ci semble cependant posséder l'inconvénient d'une trop forte proportion **HF**.

Parmi ces fonctionnelles hybrides, la plus communément utilisée de nos jours pour traiter de systèmes organiques est la fonctionnelle **B3LYP**<sup>(35)</sup>. Celle-ci ne contient alors que **20%** d'échange **HF** et est constituée de **3** paramètres combinant les fonctionnelles d'échange de Becke et d'échange **HF** avec les fonctionnelles de corrélations locales (**VWN**) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr (**LYP**).

La fonctionnelle **B3LYP** est :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + \alpha_0 (E_x^{hf} - E_x^{LDA}) + \alpha_x (E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + \alpha_c (E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (I.57)$$

Des travaux plus récents ont vu l'apparition de nouvelles fonctionnelles sans paramètres.

On peut par exemple citer celle développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (**PBE**)<sup>(36)</sup> ainsi que sa forme hybride développée par Adamo et Barone<sup>(37)</sup>.

<sup>32</sup> J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, phys Rev. (1992), B.46, 6671.

<sup>33</sup> J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. (1996) Let.77, 3865.

<sup>34</sup> J. Harris and R. Jones, J. Phys. F, 1974, 4, 1170–1186.

<sup>35</sup> A. Becke, J. Chem. Phys., 1993, 98(7), 5648–5652.

<sup>36</sup> J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, et al., Phys. Rev. Lett., 1996, 77(18), 3865–3868.

<sup>37</sup> C. Adamo and V. Barone, J. Chem. Phys., 1999, 110(13), 6158–6170.

peut être déterminée la fonctionnelle **PBE** comme une intégrale de la densité d'échange, et qui s'écrit :

$$E_x^{PBE} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{PBE}(\rho(\mathbf{r}), \mathbf{s}(\mathbf{r})) \quad (\text{I.58})$$

Où  $\mathbf{s} = |\nabla| / (2k_f \rho)$  est la réduction de gradient avec  $k_f = (2\pi^2 \rho)^{1/3}$

$$\varepsilon_x^{PBE}(\rho(\mathbf{r}), \mathbf{s}(\mathbf{r})) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) * \mathbf{F}_x^{PBE}(\mathbf{s}(\mathbf{r})) \quad (\text{I.59})$$

$$\mathbf{F}_x^{PBE}(\mathbf{s}(\mathbf{r})) = -\frac{8}{9} \int_0^\infty y dy J^{PBE}(\mathbf{s}, y)$$

Où  $J^{PBE}(\mathbf{s}, y)$  est la partie d'échange de la fonctionnelle **PBE**.

La fonctionnelle **HSE** est :

La HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) d'échange-corrélation fonctionnelle utilise une fonction d'erreur filtré potentiel coulombien pour calculer la section d'échange de l'énergie afin d'améliorer l'efficacité de calcul, en particulier pour des systèmes métalliques.

$$E_{xc}^{\omega PBEh} = \alpha E_x^{HF,SR}(\omega) + (1-\alpha) E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}(\omega) \quad (\text{I.60})$$

où  $\omega$  est le paramètre de mélange et est un paramètre ajustable contrôlant le court-rangeness de l'interaction. Valeurs standard et ont été montrés (généralement appelés **HSE06**) pour donner de bons résultats pour la plupart des systèmes. Dégénérés fonctionnels **HSE** échange corrélation avec la fonction hybride **PBE0** pour . est la courte portée Hartree-Fock change exact fonctionnel, et sont les composants de la gamme courte et longue de l'échange de PBE

fonctionnel, et est la corrélation PBE fonctionnelle.  $\alpha \omega \alpha = 1/4 \omega = 0.2 \omega = 0$

$$E_x^{HF,SR}(\omega), E_x^{PBE,SR}(\omega), E_x^{PBE,LR}(\omega), E_c^{PBE}(\omega) \quad (\text{I.61})$$

#### I.4. Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, ce que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (semi-conducteurs, métalliques, ioniques, organométalliques, organique, hybrides, métaux de transition...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP. Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi, il semblerait,

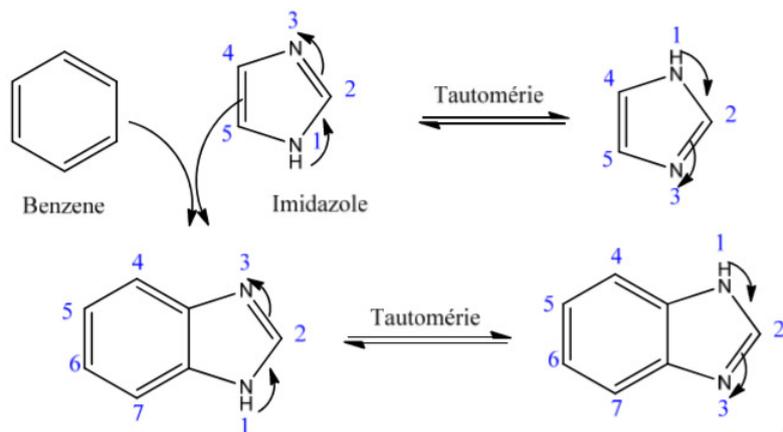
jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou de Van der Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf dans les fonctionnelles développées spécialement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes. De plus, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

# *CHAPITRE II*

*ETUDE DES PROPRIÉTÉS  
GÉOMÉTRIQUES DE DÉRIVÉS DE  
BENZIMIDAZOLE*

## II.1. Définition

Le benzimidazole est un composé organique aromatique hétérocyclique. C'est un pharmacophore important et une structure privilégiée en chimie médicinale. C'est un composé bicyclique formé par la fusion des noyaux benzène et imidazole. Les composés hétérocycliques occupent une place centrale dans la chimie des médicaments et revêtent un intérêt particulier et une importance significative dans la recherche de nouvelles molécules bioactives dans l'industrie pharmaceutique <sup>(38)</sup>. Les hétérocycles contenant un atome d'azote, en particulier, présentent une gamme d'activités biologiques variées, due en partie à leurs similitudes avec de nombreuses molécules naturelles et synthétiques ayant des activités biologiques connues <sup>(39)</sup>. Les noyaux benzimidazoles ont été couramment utilisés comme échafaudages privilégiés pour le développement de molécules thérapeutiques d'intérêt pharmaceutique ou biologique (figure1).



**Figure II.1** 1H-benzimidazole

### II.1.1. Dérivés de benzimidazole

En effet les dérivés du benzimidazole ont révélé des activités anti-inflammatoires et analgésiques <sup>(40)</sup>, anthelminthiques antivirale antibactériennes, anti protozoaires, antifongiques, Ils ont été aussi reconnus comme IMAO. Certains dérivés du benzimidazole ont été considérés comme antiviraux potentiels. Des agents

<sup>38</sup> M.Gaba, S.Singh, C. Mohan. Benzimidazole: an emerging scaffold for analgesic and anti-inflammatory agents. Eur J Med Chem. (2014), 76:494-505.

<sup>39</sup> R.W.DeSimone, K.S.Currie, S.A.Mitchell, J.W.Darrow, D.A.Pippin. Privileged structures: applications in drug discovery. Comb Chem High T Scr. (2004), 7:473-494.

<sup>40</sup> Mariappan G, Bhuyan NR, Kumar P, Kumar D, Murali K, Synthesis and biological evaluation of Mannich bases of benzimidazole derivatives, Indian J. Chem., 2011, 1216-1219

## CHAPITRE II Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzimidazole

antiulcéreux de la famille des IPP comme l'oméprazole et le pantoprazole sont aussi des dérivés du benzimidazole <sup>(41)</sup>. Un autre dérivé du benzimidazole est l'émédastine qui est un antihistaminique H1 utilisé sous forme de difumarate dans les conjonctivites allergiques <sup>(42)</sup>. A cause de cette étonnante polyvalence, il n'est pas surprenant d'observer aussi pour les dérivés du benzimidazole, des activités anti-hypertensives <sup>(43)</sup>, anxiolytiques, anti-convulsivantes et anti-tumorales.

### II.1.2.Synthèse

Le benzimidazole est vendu dans le commerce. Il est généralement préparé par condensation d'orthophénylènediamine avec l'acide formique, HCOOH ou avec l'équivalent orthoformiate de triméthyle HC(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> :



En changeant l'acide carboxylique utilisé, il est généralement possible d'obtenir des benzimidazoles 2-substitués par cette méthode <sup>(44)</sup>.

### II.1.3.Utilisation

Les benzimidazoles, qui peuvent être vus comme une extension du modèle bien connu de l'imidazole, ont été utilisés comme squelette carboné pour la préparation de carbènes N-hétérocycliques (NHC). Ces composés sont utilisés comme ligands pour les complexes de métaux de transition. Ils sont souvent préparés par déprotonation par une base en position 2 d'un sel de benzimidazolium N, N'-disubstitué. Le benzimidazole a également des propriétés fongicides. Il agit en se liant aux microtubules fongiques et en stoppant la croissance des hyphes. Il se lie aussi aux microtubules du fuseau et bloque leur division nucléaire.

Le Benzimidazole est aussi utilisé contre l'échinocoque responsable de l'échinococcose alvéolaire (avant cela seule la chirurgie pouvait être utilisée). Il a longtemps et communément été présenté comme « médicament parasitostatique », c'est-à-dire bloquant l'avancée de la maladie plutôt que « *parasitocide* » (c'est-à-dire

<sup>41</sup> Lednicer D, Mitscher LL, The organic chemistry of drug synthesis, Wiley Interscience, 2005, (5), 115

<sup>42</sup> Bielory L, Lien KW, Bigelsen S, Efficacy and tolerability of newer antihistamines in the treatment of allergic conjunctivitis, Drugs, (2005), (65), 215–228.

<sup>43</sup> Sharma S, Sharma MC, Kohli DV, Design, synthesis and pharmacological investigation of some benzimidazole derivatives 4'-(5,6-Substitued-2-trifluoromethyl benzoimidazol-1-ylmethyl)-biphenyl-2-carboxylic acid as a potent antihypertensive agents. J. Optoelectron. Biomed. M., 2010, (2), 203-211.

<sup>44</sup> file:///C:/Users/hp/Desktop/10%20chapitre%201%20et%20%20correction%20de%20benzimi

permettant à lui seul une guérison complète et définitive) ce pourquoi il était systématiquement prescrit en traitement à vie (chimiothérapie de long terme). Une étude récente (2014) mise en œuvre par le groupe suisse d'étude de l'échinococcose (SESG pour Swiss Echinococcosis Study Group) ayant porté sur 34 patients non opérables et traités par ce médicament a cependant montré que ce médicament semble avoir bien tué le parasite chez 1/3 de ces patients (11 patients sur 34 exactement). L'étude n'a pas précisé pourquoi certains patients ont guéri et d'autres non. Selon cette étude, si le parasite ne réapparaît pas dans les 24 mois suivant l'arrêt de la chimiothérapie, il peut alors être considéré comme éradiqué <sup>(45)</sup>.

## **II.2. Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzimidazole**

### **II.2.1. Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT**

La géométrie la plus stable pour la molécule F-Cl 2-(4-chloro-3-fluorophenyl) correspond aux énergies minimales de formation : -1168.89 6223, -1168.7364549 et -1168.894 6223 u.a. obtenues à partir des calculs de la DFT avec les fonctionnelles B3LYP, PBE et HSEH1PBE, respectivement. La géométrie la plus stable pour la molécule F-F 2-(3,4-Difluorophenyl) correspond aux énergies minimales de formation : -809.4043024, -808.4792007 et -808.5912346 u.a et pour la molécule F-Br (4-bromo-3- fluorophenyl) l'énergie minimales de formation : -3280.195579, -3280.0426035 et -3280.1955791 u.a obtenues à partir des calculs de la DFT avec les fonctionnelles B3LYP, PBE et HSEH1PBE, respectivement. Les meilleurs résultats de l'étude conformationnelle ont été obtenus par la méthode DFT en utilisant la méthode hybride B3LYP.

### **II.2.2. Analyse des données géométriques**

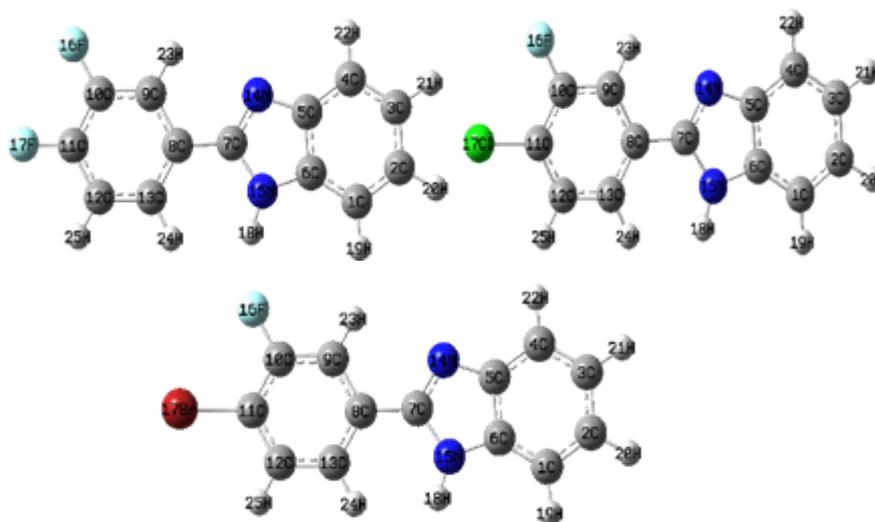
Du point de vue général, la détermination de structures géométriques moléculaires est très intéressante pour l'étude de toutes les propriétés physico-chimiques. Ces dernières années des nombreux travaux ont été réalisés, montrent que les calculs basés sur les méthodes ab initio et la théorie de la fonctionnelle de la densité permettent de donner des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique, sur les positions atomiques dans la maille, les distances inter-atomiques, les angles de valence et les

---

<sup>45</sup> <https://fr.wikipedia.org/wiki/Benzimidazole>

## CHAPITRE II *Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzimidazole*

angles de torsion. Par ailleurs, le choix de la méthode de calcul est un outil important pour attester les résultats expérimentaux. Généralement une structure est décrite par les différentes positions des atomes qui la constituent. A partir des positions atomiques il est possible de calculer les distances interatomiques, les angles de valence et les angles de torsion d'un composé. Nous présentons ci-dessous la description des structures du F-Cl, F-F et F-Br. L'optimisation géométrique en utilisant le logiciel Gaussian 09 a été effectuée avec la base d'orbitale atomique 6-31G (d,p) qui décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électrons de valence les plus éloignés du noyau. Nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie de des dérivés de benzimidazole par la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant le fonctionnelle B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base de calcul 6-31G (d,p). Les paramètres géométriques trouvés par nos analyses des résultats de calcul sont donnés dans les tableaux (II.1-9), respectivement, dans lesquelles nous avons représenté Les longueurs de liaison, les angles de valences et les angles dièdres obtenus à partir la méthode de la DFT (Pour la numérotation des atomes, voir la figure II.2). Tous les calculs théoriques ont été effectués à l'aide du programme Gaussian09 et le programme Gauss-View52 <sup>(46)</sup>.



**Figure II. 2** Numérotation des atomes des molécules F-Cl, F-F et F-Br

<sup>46</sup> A. E. Frisch, A. B. Nielsen, A. J. Holder, Gauss view, Gaussian Inc., Pittsburg, USA (2003).

## CHAPITRE II Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzimidazole

Les paramètres géométriques de la structure la plus stable de la molécule (F-Cl) déterminés théoriquement à l'aide des fonctionnelles B3LYP, PBE et HSEH1PBE sont reportés dans le tableau ci-dessous. Comme l'illustre le **tableau II.1**, les distances optimales obtenues par les fonctionnelles B3LYP, HSEH1PBE et PBE avec la base de calcul 6-31G (d,p) sont identiques. Nous remarquons d'abord que la plus grande différence notée est de l'ordre de 0,03 Å pour quelques distances seulement (N2—C7, C1—C2 et C11—C10) et pour le reste des distances la différence varie entre 0,001 et 0,02 Å. Les longueurs des liaisons du F-Cl calculées par la fonctionnelle HSEH1PBE sont légèrement plus courtes par rapport à celles trouvées par la fonctionnelle PBE et B3LYP.

**Tableau II.1**

Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux **B3LYP**, **PBE** et **HSEH1PBE** avec la base 6-31G (d,p) du (F-Cl)

Distances (Å)	RX	B3LYP	PBEPBE	HSEH1PBE
N1—C7	1.329	1.318	1.330	1.313
N1—C5	1.392	1.382	1.384	1.374
N2—C7	1.362	1.384	1.390	1.375
N2—C6	1.374	1.382	1.384	1.375
C11—C11	1.719	1.744	1.741	1.726
C1—C2	1.373	1.392	1.399	1.388
C1—C6	1.389	1.396	1.401	1.393
C2—C3	1.403	1.410	1.416	1.407
C3—C4	1.380	1.390	1.397	1.386
C4—C5	1.394	1.402	1.408	1.399
C9—C10	1.376	1.384	1.391	1.380
C13—C12	1.375	1.393	1.398	1.389
C10—F1	1.337	1.341	1.346	1.332
C5—C6	1.409	1.417	1.428	1.414
C7—C8	1.461	1.465	1.464	1.460
C8—C9	1.388	1.404	1.411	1.399
C8—C13	1.389	1.404	1.411	1.400
C11—C10	1.378	1.399	1.408	1.396
C11—C12	1.387	1.394	1.401	1.391

Les résultats regroupés dans le tableau **II.2**, **II.3** et qui représentent les angles de liaison de la molécule F-Cl montrent que la différence entre les valeurs obtenues par la B3LYP, HSEH1PBE et PBE ne dépasse pas 4° ce qui confirme que les résultats obtenus par les trois fonctionnelles sont similaires. La fonctionnelle qui donne les

## CHAPITRE II Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzimidazole

meilleurs résultats de les angles de liaison est la fonctionnelle **PBE**. En ce qui concerne les angles dièdres, les écarts entre les valeurs obtenues par la fonctionnelle hybride **B3LYP** sont plus au moins importants. **PBE** et **HSEH1PBE** donne des résultats un peu plus élevés par rapport à **B3LYP**. L'écart le plus significatif est de l'ordre de 25° noté pour les deux angles dièdres **N1—C7—C8—C9** et **N2—C7—C8—C13**. Et pour les autres angles dièdres, la différence est inférieure à 6°. Les valeurs des angles dièdres présentées dans le tableau ci-dessus montrent que la géométrie du F-Cl n'est pas plane et ceci ( **B3LYP** ).

### Tableau II.2

Angles de valences (°) calculés aux niveaux **B3LYP**, **PBE** et **HSEH1PBE** avec la base 6-31G (d,p) du (F-Cl)

Angles (°)	RX	B3LYP	PBE/PBE	HSEH1PBE
C7—N1—C5	104.82	105.54	105.24	105.37
C7—N2—C6	107.33	107.32	107.49	107.35
C2—C1—C6	117.30	116.62	116.49	116.54
C1—C2—C3	121.41	121.61	121.67	121.64
C4—C3—C2	121.40	121.45	121.54	121.49
C9—C8—C7	120.94	118.17	117.96	117.91
C13—C8—C7	119.91	122.92	123.13	123.02
C10—C11—C11	120.18	119.96	119.81	119.88
C12—C11—C11	120.69	120.99	121.11	121.06
N2—C7—C8	122.16	123.48	123.54	124.01
C9—C8—C13	119.13	118.91	118.91	119.08
C10—C9—C8	119.06	119.87	119.97	119.84
C10—C11—C12	119.13	119.06	119.08	119.06
C12—C13—C8	121.35	120.75	120.74	120.64
C3—C4—C5	118.11	117.97	117.97	117.95
N1—C5—C4	130.80	129.91	129.97	129.90
N1—C5—C6	109.54	110.33	110.61	110.38
C4—C5—C6	119.63	119.76	119.60	119.72
N2—C6—C1	132.36	132.90	132.90	132.91
N2—C6—C5	105.50	104.51	104.37	104.43
C1—C6—C5	122.12	122.59	122.73	122.66
N1—C7—N2	112.82	112.30	112.29	112.47
N1—C7—C8	124.92	124.23	123.54	124.01
C13—C12—C11	119.40	120.11	120.16	120.15
F1—C10—C9	120.70	119.25	119.40	119.35
F1—C10—C11	117.39	119.45	119.40	119.35
C9—C10—C11	121.90	121.30	121.16	121.24

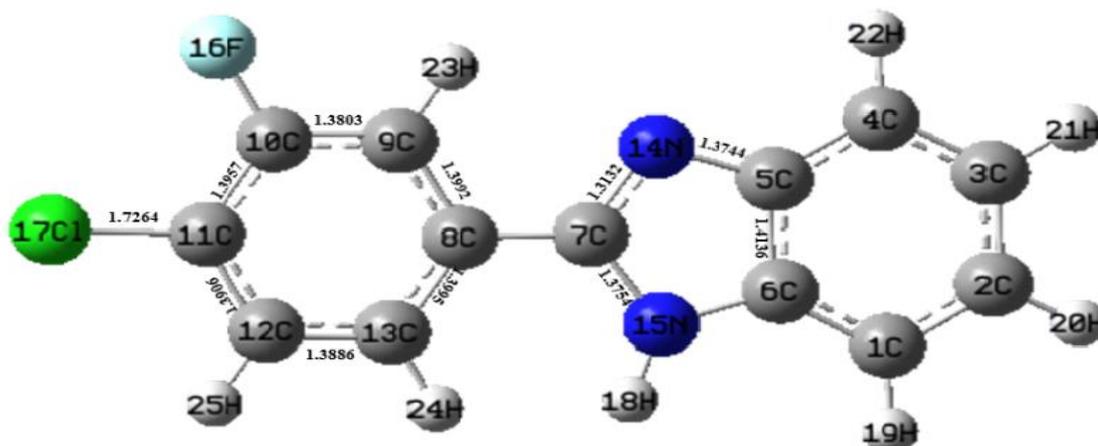
## *CHAPITRE II Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzimidazole*

**Tableau II.3**

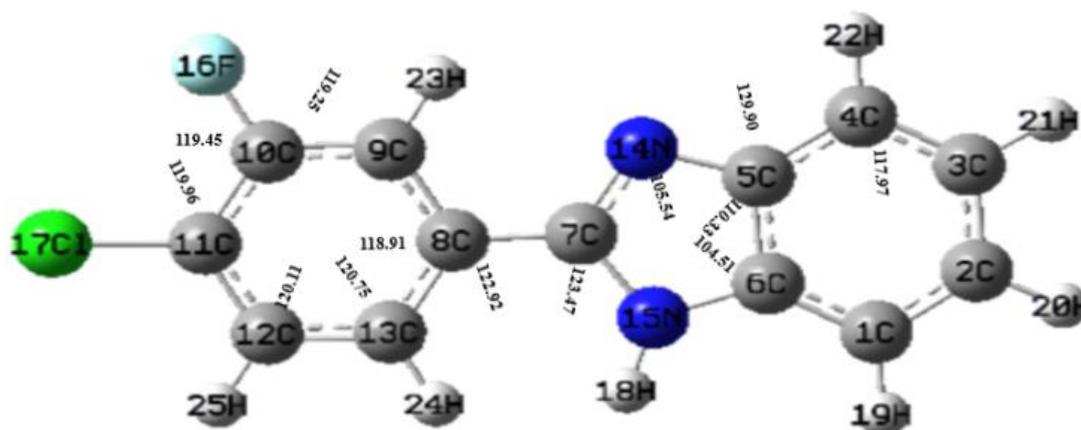
Angles de torsion (°) calculés aux niveaux **B3LYP**, **PBE** et **HSEH1PBE** avec la base 6-31G (d,p) du (F-Cl)

Angles de torsion (°)	RX	B3LYP	PBEPBE	HSEH1PBE
C6—C1—C2—C3	1.5	0.0	0.0	0.0
C1—C2—C3—C4	-0.3	0.0	0.0	0.0
C2—C3—C4—C5	-1.1	0.0	0.0	0.0
C7—N1—C5—C4	178.2	-180.0	-180.0	180.0
C7—N1—C5—C6	0.2	0.0	0.0	0.0
C3—C4—C5—N1	-176.6	179.9	180.0	180.0
C3—C4—C5—C6	1.2	-0.1	0.0	0.0
C7—N2—C6—C1	-178.1	179.8	180.0	-180.0
C7—N2—C6—C5	0.3	-0.2	0.0	0.0
C2—C1—C6—N2	176.80	179.9	180.0	-180.0
C2—C1—C6—C5	-1.4	0.0	0.0	0.0
N1—C5—C6—N2	-0.3	0.2	0.0	0.0
C4—C5—C6—N2	-178.58	-179.9	-180.0	180.0
N1—C5—C6—C1	178.26	-179.8	-180.0	-180.0
C4—C5—C6—C1	0.0	0.1	0.0	0.0
C5—N1—C7—N2	0.0	-0.1	0.0	0.0
C5—N1—C7—C8	-176.36	179.9	-180.0	-180.0
C6—N2—C7—N1	-0.2	0.2	0.0	0.0
C6—N2—C7—C8	176.25	-179.8	-180.0	180.0
N1—C7—C8—C9	-27.5	-4.3	0.0	0.0
N2—C7—C8—C9	156.49	175.7	180.0	0.0
N1—C7—C8—C13	150.8	175.6	180.0	180.0
N2—C7—C8—C13	-25.3	-4.4	180.0	0.0
C13—C8—C9—C10	-1.8	0.2	0.0	0.0
C7—C8—C9—C10	176.41	-179.9	180.0	-180.0
C9—C8—C13—C12	1.3	-0.2	0.0	0.0
C7—C8—C13—C12	-176.97	179.9	180.0	180.0
C8—C13—C12—C11	-0.1	0.1	0.0	0.0
C10—C11—C12—C13	-0.6	0.1	0.0	0.0
C11—C11—C12—C13	179.62	-180.0	180.0	-180.0
C8—C9—C10—F1	179.91	179.9	180.0	180.0
C8—C9—C10—C11	1.2	0.0	0.0	0.0
C12—C11—C10—F1	-178.73	180.0	180.0	-180.0
C11—C11—C10—F1	1.1	0.0	0.0	0.0
C12—C11—C10—C9	0.0	-0.2	0.0	0.0
C11—C11—C10—C9	179.80	179.9	180.0	180.0

Les figures suivantes (figures II.3, II.4) montrent l'effet de la substitué (Cl) sur les distances et les angles.



**Figure II. 3** Longueurs de liaison obtenues à partir de la DFT /HSEH1PBE/631G (d,p)



**Figure II. 4** Angles de valences obtenues à partir de la DFT /B3LYP/631G (d,p)

Les paramètres géométriques de la structure la plus stable de la molécule (F-F) déterminés théoriquement à l'aide des fonctionnelles B3LYP, PBE et HSEH1PBE sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Comme l'illustre le tableau II.4, les distances optimales obtenues par les fonctionnelles B3LYP, HSEH1PBE et PBE avec la base de calcul 6-31G (d,p) sont identiques. Nous remarquons d'abord que la plus grande différence notée est de l'ordre de 0,05 Å pour quelques distances seulement (N2—C7 et N1—C7) et pour le reste des distances la différence varie entre 0,002 et 0,01 Å. Les longueurs des liaisons du F-F calculées par la fonctionnelle HSEH1PBE sont légèrement plus courtes par rapport à celles trouvées par la fonctionnelle PBE et B3LYP.

## CHAPITRE II Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzimidazole

**Tableau II.4**

Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-F)

Distances (Å)	RX	B3LYP	PBEPBE	HSE1PBE
F17—C11	1.344	1.342	1.348	1.334
F16—C10	1.349	1.343	1.348	1.335
N1—C7	1.366	1.317	1.330	1.313
N1—C5	1.378	1.383	1.384	1.375
N2—C7	1.326	1.384	1.390	1.375
N2—C6	1.393	1.383	1.384	1.375
C5—C4	1.394	1.402	1.408	1.375
C5—C6	1.412	1.417	1.427	1.414
C7—C8	1.474	1.466	1.465	1.461
C3—C4	1.388	1.390	1.397	1.386
C3—C2	1.403	1.410	1.415	1.406
C2—C1	1.380	1.392	1.400	1.388
C1—C6	1.388	1.396	1.401	1.392
C8—C13	1.386	1.403	1.411	1.399
C8—C9	1.386	1.406	1.413	1.402
C13—C12	1.396	1.395	1.400	1.391
C12—C11	1.376	1.387	1.395	1.384
C11—C10	1.379	1.397	1.407	1.394
C10—C9	1.371	1.382	1.389	1.378

Les résultats regroupés dans le tableau II.5, II.6 et qui représentent les angles de liaison de la molécule F-F montrent que la différence entre les valeurs obtenues par la B3LYP, HSEH1PBE et PBE ne dépasse pas 5° ce qui confirme que les résultats obtenus par les trois fonctionnelles sont similaires. La fonctionnelle qui donne les meilleurs résultats de les angles de liaison est la fonctionnelle **B3LYP**.

En ce qui concerne les angles dièdres, les écarts entre les valeurs obtenues par la fonctionnelle hybride B3LYP sont plus au moins importants. PBE et **HSEH1PBE** donne des résultats un peu plus élevés par rapport à B3LYP. L'écart le plus significatif est de l'ordre de 23° noté pour les deux angles dièdres N1—C7—C8—C9 et N2—C7—C8—C13. Et pour les autres angles dièdres, la différence est inférieure à 7°. Les valeurs des angles dièdres présentées dans le tableau ci-dessus montrent que la géométrie du F-C1 n'est pas plane et ceci est confirmé par la fonctionnelle B3LYP.

## *CHAPITRE II Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzimidazole*

**Tableau II.5**

Angles de valences (°) calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-F)

Angles (°)	RX	B3LY	PBEPBE	HSE1PBE
C7—N1—C5	106.7	105.5	105.2	105.4
C7—N2—C6	105.2	107.3	107.5	107.4
N1—C5—C4	132.4	129.9	129.8	129.9
N1—C5—C6	105.9	110.3	110.6	110.4
C4—C5—C6	121.6	119.7	119.6	119.7
N2—C7—N1	113.1	112.3	112.3	112.5
N2—C7—C8	124.4	123.4	123.5	123.5
N1—C7—C8	122.4	124.3	124.2	124.1
C4—C3—C2	121.2	121.4	121.5	121.5
C3—C4—C5	117.1	118.0	118.0	118.0
C13—C8—C9	119.5	119.1	119.1	119.2
C13—C8—C7	118.9	122.8	123.1	123.0
C9—C8—C7	121.6	118.1	117.8	117.8
C8—C13—C12	121.4	120.7	120.7	120.7
C1—C2—C3	121.8	121.6	121.6	121.6
C2—C1—C6	117.7	116.6	116.5	116.6
C1—C6—N2	130.2	132.9	132.9	132.9
C1—C6—C5	120.6	122.6	122.7	122.7
N2—C6—C5	109.1	104.5	104.4	104.4
C11—C12—C13	118.0	119.5	119.6	119.5
F17—C11—C12	119.8	120.6	120.7	120.7
C12—C11—C10	120.6	120.2	120.1	120.2
F16—C10—C9	120.9	120.5	120.7	120.7
C9—C10—C11	121.4	120.7	120.6	120.7
C10—C9—C8	119.1	119.8	119.9	119.8
F17—C11—C10	119.5	119.2	119.2	119.1
F16—C10—C11	117.6	118.7	118.7	118.7

## *CHAPITRE II Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzimidazole*

**Tableau II.6** Angles de torsion (°) calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-F)

Angles de torsion (°)	RX	B3LY	PBEPBE	HSE1PBE
C7—N1—C5—C4	176.2	180.0	180.0	180.0
C7—N1—C5—C6	-0.7	0.0	0.0	0.0
C6—N2—C7—N1	-0.5	0.4	0.0	0.0
C6—N2—C7—C8	175.3	-179.6	180.0	180.0
C5—N1—C7—N2	0.7	-0.2	0.0	0.0
C5—N1—C7—C8	-175.1	179.8	-180.0	-180.0
C4—C3—C2—C1	-0.3	0.1	0.0	0.0
C3—C2—C1—C6	1.6	-0.1	0.0	0.0
C2—C1—C6—N2	175.1	179.9	-180.0	-180.0
C2—C1—C6—C5	-1.6	-0.1	0.0	0.0
C7—N2—C6—C1	-177.0	179.7	-180.0	0.0
C7—N2—C6—C5	0.0	-0.4	0.0	0.0
N1—C5—C6—C1	177.8	-179.8	180.0	180.0
C4—C5—C6—C1	0.5	0.2	0.0	0.0
N1—C5—C6—N2	0.4	0.3	0.0	0.0
C4—C5—C6—N2	-176.8	-179.8	180.0	180.0
C2—C3—C4—C5	-0.8	0.0	0.0	0.0
N1—C5—C4—C3	-175.7	179.8	-180.0	-180.0
C6—C5—C4—C3	0.7	-0.2	0.0	0.0
N2—C7—C8—C13	-26.6	-7.4	0.2	0.2
N1—C7—C8—C13	148.7	172.6	-179.8	-179.8
N2—C7—C8—C9	153.6	172.8	-179.8	-179.8
N1—C7—C8—C9	-31.1	-7.2	0.2	0.2
C9—C8—C13—C12	0.5	-0.4	0.0	0.0
C7—C8—C13—C12	-179.4	179.8	-180.0	-180.0
C8—C13—C12—C11	-0.8	0.2	0.0	0.0
C13—C12—C11—F17	-178.5	-180.0	-180.0	180.0
C13—C12—C11—C10	0.4	0.1	0.0	0.0
F17—C11—C10—F16	0.3	0.1	0.0	0.0
C12—C11—C10—F16	-178.5	179.9	-180.0	-180.0
F17—C11—C10—C9	179.2	179.9	-180.0	-180.0
C12—C11—C10—C9	0.4	-0.3	0.0	0.0
F16—C10—C9—C8	178.2	179.9	-180.0	-180.0
C11—C10—C9—C8	-0.7	0.1	0.0	0.0
C13—C8—C9—C10	0.3	0.2	0.0	0.0
C7—C8—C9—C10	-179.9	-179.9	180.0	180.0

Les figures suivantes (figures II.5, II.6) montrent l'effet de la substitué (F) sur les distances et les angles



## CHAPITRE II Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzimidazole

**Tableau II.7**

Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (BR-F)

Distances (Å)	B3LYP	PBEPBE	HSEH1PBE
N1—C7	1.313	1.330	1.313
N1—C5	1.374	1.384	1.374
N2—C7	1.375	1.390	1.375
N2—C6	1.375	1.384	1.375
Br—C11	1.877	1.893	1.877
C1—C2	1.388	1.399	1.388
C1—C6	1.393	1.401	1.393
C2—C3	1.407	1.416	1.407
C3—C4	1.386	1.397	1.386
C4—C5	1.399	1.408	1.399
C9—C10	1.380	1.391	1.380
C13—C12	1.389	1.399	1.389
C10—F1	1.333	1.346	1.333
C5—C6	1.414	1.428	1.414
C7—C8	1.460	1.464	1.460
C8—C9	1.399	1.411	1.399
C8—C13	1.400	1.411	1.400
C11—C10	1.394	1.405	1.394
C11—C12	1.390	1.400	1.390

Les résultats regroupés dans le tableau II.8, II.9 et qui représentent les angles de liaison de la molécule F-Br montrent que la différence entre les valeurs obtenues par la B3LYP et PBE, HSEH1PBE ne dépasse pas 1° ce qui confirme que les résultats obtenus par les trois fonctionnelles sont similaires. En ce qui concerne les angles dièdres, les écarts entre les valeurs obtenues par la fonctionnelle hybride B3LYP et la fonctionnelle PBE et HSEH1PBE sont identiques. Les valeurs des angles dièdres montrent que tous les angles sont nuls, donc on dit que le F-Br a une structure plane parfaite. D'après les résultats obtenus, on conclut qu'il y a une similitude entre les résultats de calcul par la fonctionnelle B3LYP et les résultats expérimentaux.

## *CHAPITRE II Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzimidazole*

**Tableau II.8**

Angles de valences (°) calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-Br)

<b>Angles (°)</b>	<b>B3LYP</b>	<b>PBEPBE</b>	<b>HSEH1PBE</b>
C7—N1—C5	105.4	105.2	105.4
C7—N2—C6	107.4	107.5	107.3
C2—C1—C6	116.5	116.5	116.5
C1—C2—C3	121.7	121.7	121.7
C4—C3—C2	121.5	121.5	121.5
C9—C8—C7	117.8	117.9	117.8
C13—C8—C7	123.1	123.2	123.1
C10—C11—Br	119.8	119.7	119.8
C12—C11—Br	121.1	121.2	121.1
N2—C7—C8	123.6	123.6	123.6
C9—C8—C13	119.1	118.9	119.1
C10—C9—C8	119.8	119.9	119.8
C10—C11—C12	119.1	119.2	119.1
C12—C13—C8	120.6	120.7	120.6
C3—C4—C5	117.9	118.0	117.9
N1—C5—C4	129.9	129.8	129.9
N1—C5—C6	110.4	110.6	110.4
C4—C5—C6	119.7	119.6	119.7
N2—C6—C1	132.9	132.9	132.9
N2—C6—C5	104.4	104.4	104.4
C1—C6—C5	122.6	122.7	122.6
N1—C7—N2	112.5	112.3	112.5
N1—C7—C8	124.0	124.2	124.0
C13—C12—C11	120.1	120.1	120.1
F1—C10—C9	119.2	119.3	119.2
F1—C10—C11	119.5	119.5	119.5
C9—C10—C11	121.3	121.2	121.3

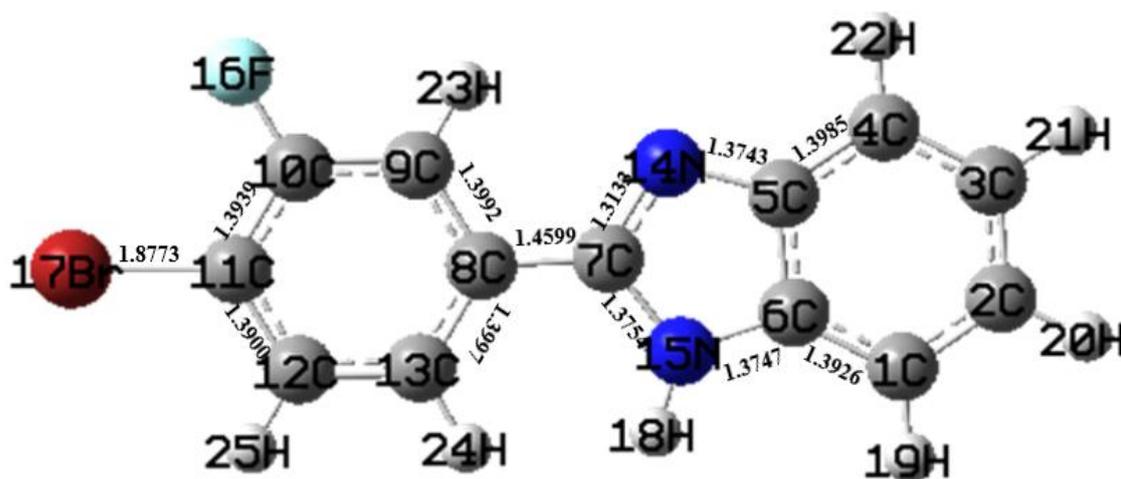
## *CHAPITRE II Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzimidazole*

**Tableau II.9**

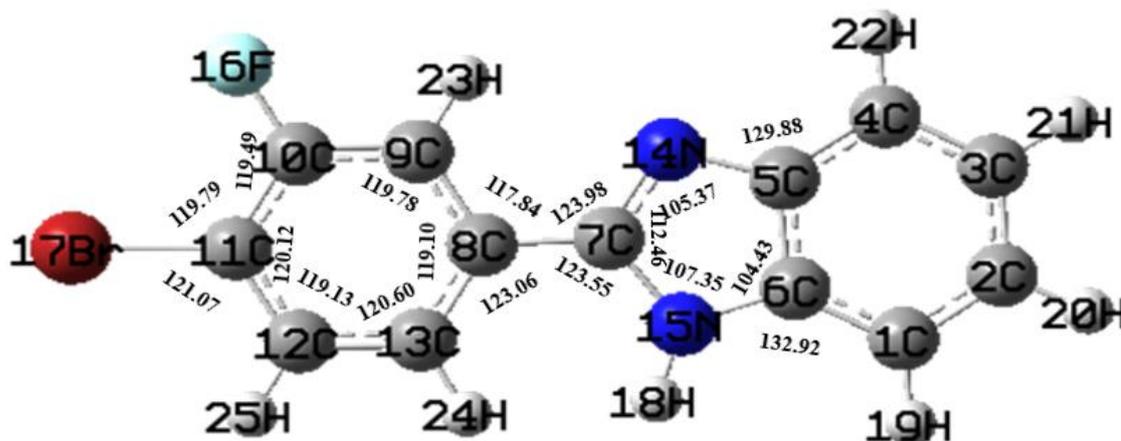
Angles de torsion (°) calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-Br)

Angles de torsion (°)	B3LYP	PBE/PBE	HSEH1PBE
C6—C1—C2—C3	0.0	0.0	0.0
C1—C2—C3—C4	0.0	0.0	0.0
C2—C3—C4—C5	0.0	0.0	0.0
C7—N1—C5—C4	180.0	-180.0	-180.0
C7—N1—C5—C6	0.0	0.0	0.0
C3—C4—C5—N1	180.0	-180.0	180.0
C3—C4—C5—C6	0.0	0.0	0.0
C7—N2—C6—C1	-180.0	180.0	-180.0
C7—N2—C6—C5	0.0	0.0	0.0
C2—C1—C6—N2	-180.0	-180.0	-180.0
C2—C1—C6—C5	0.0	0.0	0.0
N1—C5—C6—N2	0.0	0.0	0.0
C4—C5—C6—N2	180.0	-180.0	180.0
N1—C5—C6—C1	-180.0	-180.0	-180.0
C4—C5—C6—C1	0.0	0.0	0.0
C5—N1—C7—N2	0.0	0.0	0.0
C5—N1—C7—C8	-180.0	180.0	-180.0
C6—N2—C7—N1	0.0	0.0	0.0
C6—N2—C7—C8	180.0	-180.0	180.0
<b>N1—C7—C8—C9</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>
<b>N2—C7—C8—C9</b>	<b>180.0</b>	<b>180.0</b>	<b>180.0</b>
N1—C7—C8—C13	180.0	180.0	180.0
N2—C7—C8—C13	0.0	0.0	0.0
C13—C8—C9—C10	0.0	0.0	0.0
C7—C8—C9—C10	-180.0	180.0	-180.0
C9—C8—C13—C12	0.0	0.0	0.0
C7—C8—C13—C12	180.0	-180.0	180.0
C8—C13—C12—C11	0.0	0.0	0.0
C10—C11—C12—C13	0.0	0.0	0.0
Br—C11—C12—C13	-180.0	-180.0	-180.0
C8—C9—C10—F1	-180.0	180.0	-180.0
C8—C9—C10—C11	0.0	0.0	0.0
C12—C11—C10—F1	180.0	180.0	180.0
Br—C11—C10—F1	0.0	0.0	0.0
C12—C11—C10—C9	0.0	0.0	0.0
Br—C11—C10—C9	180.0	180.0	180.0

Les figures suivantes (figures II.7 et II.8) montrent l'effet de la substitué (Br) sur la les distances et les angles



**Figure II.7** Longueurs de liaison obtenues à partir de la DFT /HSEH1PBE/ 631G (d,p)



**Figure II.8** Angles de valences partir de la DFT /HSEH1PBE/ 631G(d,p)

Lorsque en comparant les valeurs théoriques à celles obtenues par l'expérience, quelques écarts apparaissent au niveau des paramètres géométriques (Distances, Angle, Angles de torsion). Cet écart est dû au fait que dans les calculs, on considère la molécule isolée dans son état fondamental, alors que dans l'analyse par rayons X, la molécule est décrite en tenant compte des interactions intermoléculaires telles que les liaisons hydrogène, les interactions de Van Der Waals, les interactions de type  $\pi$ - $\pi$ ..., qui peuvent avoir lieu avec les molécules voisines dans le système cristallin.

# *Chapitre III*

*Analyse vibrationnelle des  
Dérivés de Benzimidazole*

### III.1. Spectroscopie infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) a été découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. La spectroscopie infrarouge est une méthode rapide permettant la caractérisation des groupements fonctionnels et des composantes majeures de différents échantillons. Cette technique analytique consiste à produire un rayonnement infrarouge et lorsque la molécule reçoit ce rayonnement à une fréquence où elle peut entrer en résonance, celle-ci absorbe cette énergie et l'amplitude de ses vibrations se trouve augmentée. La spectroscopie infrarouge produit un rayonnement dont la fréquence (nombre d'onde) varie de 660 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La notation "nombre d'onde" exprimée en  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'inverse de la longueur d'onde exprimé en  $\mu\text{m}$ .

### III.2. Principes et mise en œuvre

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par la matière, car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique. La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est partagée en trois domaines : le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14 000 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  (0,7-2,5  $\mu\text{m}$  en longueurs d'onde) ; l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5-25  $\mu\text{m}$ ) et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10  $\text{cm}^{-1}$  (25-1000  $\mu\text{m}$ ) (figure.III.1). La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge. Cette spectroscopie, très sélective, est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intramoléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière <sup>(47)</sup>...

---

<sup>47</sup> <http://dx.doi.org/10.1051/photon/20115368>

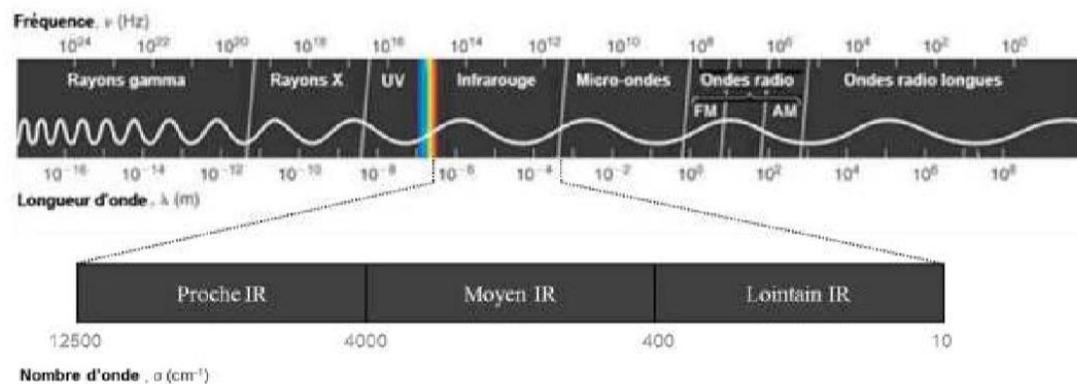


Figure III.1 Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

### III.3. Molécules poly-atomiques

Considérons une molécule composée de  $N$  atomes.  $3N$  coordonnées sont nécessaires pour définir la position de  $N$  atomes. Le mouvement global d'une molécule non linéaire est repéré par 6 coordonnées (3 pour la translation du centre de gravité, et 3 pour les rotations du système autour de celui-ci), et le mouvement global d'une molécule linéaire est repéré par 5 coordonnées (3 pour la translation du centre de gravité, et 2 pour les rotations parce que la rotation autour de l'axe de la molécule n'a pas de signification physique).

Donc, en règle générale, le nombre de modes de vibration est :

- ❖  $3N - 6$  pour une molécule poly-atomique non linéaire
- ❖  $3N - 5$  pour une molécule poly-atomique linéaire.

### III.4. Modes de vibration

L'absorption infrarouge par une molécule poly-atomique se traduit par deux types de vibration :

- ❖ Vibration de valence (élongation) ;
- ❖ Vibration angulaire (déformation).

#### 1) Vibration de valence (stretching) :

La distance interatomique varie sur l'axe de liaison.



Symétrique



Asymétrique

Figure III.2 Vibration d'élongation

2) Vibration angulaire (Bending):

L'angle formé par les deux liaisons varie. Elles sont moins intenses et plus nombreuses.

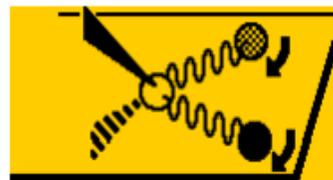
On distingue :

- Vibration dans le plan ;
- Vibration hors du plan.

2.1) Vibration dans le plan :



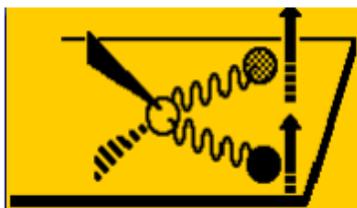
Symétrique : cisaillement.



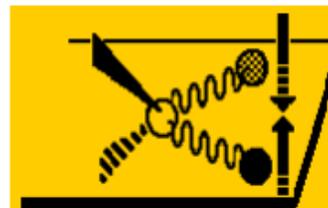
Asymétrique: balancement.

Figure III.3 Vibration dans le plan

2.2) Vibration hors du plan :



Symétrique : va et vient.



Asymétrique : torsion.

Figure III.4 Vibration hors du plan

III.4.1. Variation des fréquences des modes normaux

Les fréquences d'élongation peuvent être estimées par l'application de la loi de Hooke. Dans l'application de cette loi, deux atomes et leur liaison se traitent comme un simple oscillateur harmonique composé de deux masses reliées par un ressort. L'équation

suivante, dérivée de la loi de Hooke, établit la relation entre la fréquence d'oscillations, les masses atomiques et la constante de force de la liaison.

$$\nu = \frac{2}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{III.1})$$

- ❖  $\nu$  = fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )
- ❖  $c$  = vitesse de la lumière ( $\frac{\text{cm}}{\text{s}}$ )
- ❖  $K$  = constante de force de la liaison ( $\frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$ )
- ❖  $\mu$  = masse réduite  $\mu = \frac{m_x m_y}{m_x + m_y}$

On peut remarquer qu'elle augmente avec la force de la liaison ( $k$ ), et diminue quand la masse des atomes augmente. Pour des liaisons comportant un même élément (C), la "fréquence" d'élongation sera la plus élevée pour la liaison associant cet élément à l'élément le plus léger de la série (H). De manière globale, la variation de la constante de force est plus faible que celle de la masse réduite  $\mu$ .  $k$  ne varie au maximum que d'un facteur 4 (entre la liaison simple et la liaison triple) alors que  $\mu$  peut varier bien plus. Aussi, le facteur prépondérant pour la variation de la "fréquence" est la masse réduite  $\mu$ , puis, de manière moindre, la constante de force  $k$ . La constante de force  $k$  varie peu pour un même type de liaison, par contre, les fréquences de vibration varient en sens inverse de  $\mu$  <sup>(48,49)</sup>.

#### III.4.2. Facteurs qui influencent les fréquences de vibration

L'intensité des bandes dépend de la nature et de la polarité de la liaison. La fréquence de vibration, quant à elle dépend des atomes constituant la liaison, de la multiplicité de la liaison et de son environnement. D'une manière générale, les liaisons entre atomes légers vibrent à plus haute fréquence que les liaisons entre atomes plus lourds. Plus la constante  $K$  (constante de force de la liaison) est importante et plus la fréquence de vibration est

---

<sup>48</sup> G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold, New York, N.Y., (1945), Chapitre 2.

<sup>49</sup> Erwin Klingsberg. Pyridine and its derivatives part one interscience publishers, Editor Atiricron Cyanamid company, Bound Brook, New Jersey, INC. NEW YORK Interscience Publishers LTD., London (1960)

élevée. L'environnement de la liaison peut avoir une incidence électronique ou mécanique sur la vibration de cette fréquence. Nous allons citer quelques exemples :

➤ **Effets électriques :**

Les effets d'électronégativité et de conjugaison peuvent entraîner des déplacements importants des fréquences de vibration. Liaison hydrogène : Pour certaines fonctions telles que -OH, -NH, -SH, il y a possibilité de formation de liaison hydrogène lorsque ces dernières perçoivent dans leur voisinage moléculaire la présence d'un atome électronégatif. Ceci se traduit par un allongement de la liaison X-H et donc un affaiblissement de sa constante de force.

➤ **Effets stériques :**

La fréquence d'une vibration dépend des contraintes stériques associées à ce vibreur. La vibration  $\nu$  (C=C) apparaît à une fréquence d'autant plus haute que l'angle de valence COC est petit.

➤ **Couplage mécanique :**

Lorsque dans une molécule des vibrations de même nature se trouvent au voisinage l'un de l'autre, en ayant un atome en commun par exemple, ils ne vibrent pas indépendamment l'un de l'autre. Il en résulte que les fréquences sont affectées par rapport à celles généralement observées. Ce phénomène est dû à l'existence d'un couplage mécanique.

### III.4.3. Différentes zones du spectre en infrarouge

D'une manière générale, les masses des atomes étudiés en chimie organique (C, N, O...) sont quasiment identiques, de même, les énergies des liaisons sont relativement semblables, ce qui conduit à dégager différentes zones du spectre en fonction de l'absorption observée. La figure III.5 représente les différentes zones du spectre infrarouge :

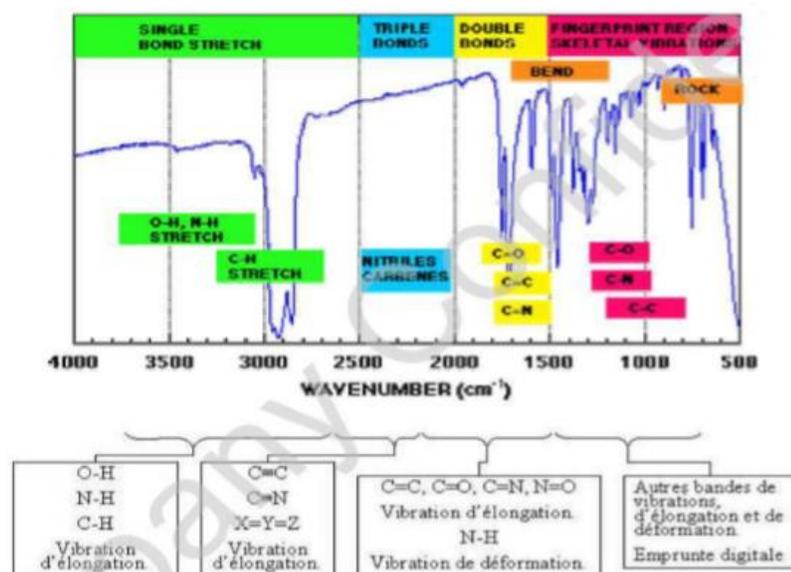


Figure III.5 Différentes zones du spectre infrarouge

### ➤ Vibrations d'élongation des liaisons O-H et N-H

En phase gazeuse, les vibrations d'élongation des liaisons O-H et N-H se présentent sous la forme d'une bande fine, respectivement entre 3590 et 3650  $\text{cm}^{-1}$  et 3862,94  $\text{cm}^{-1}$ . En solution ou en liquide pur, les hydrogènes sont engagés dans des liaisons H, ce qui a pour effet, d'une part d'affaiblir la liaison (baisse du nombre d'onde) et d'autre part de provoquer un élargissement des raies par effet de solvation.

### ➤ Vibrations d'élongation des liaisons C-H

Les bandes de vibration d'élongation des liaisons C-H s'étendent sur une plage allant de 2850 à 3100  $\text{cm}^{-1}$ . Un des intérêts principaux est que les vibrations des liaisons C-H dépendent largement de l'atome de carbone portant l'hydrogène : les hydrogènes liés à un carbone saturé présentent leurs bandes de vibration en deçà de 3000  $\text{cm}^{-1}$ , alors que dans le cas d'un carbone insaturé, ces bandes sont au-delà de 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

### ➤ Vibrations d'élongation des liaisons C=O

La vibration d'élongation de la liaison C=O absorbe entre 1773 et 1715  $\text{cm}^{-1}$ , région peu sollicitée par d'autres absorptions, et est donc facilement reconnaissable.

De nombreuses informations peuvent être obtenues à partir de la position de la bande d'absorption.

### ➤ Vibrations de déformations angulaires dans les composés aromatiques

Les vibrations de déformation ont en général une fréquence d'absorption plus basse et une intensité plus faible que les vibrations d'élongation, ce qui amène les bandes dans la zone d'empreinte digitale et rend leur repérage et leur analyse délicate. Toutefois, dans le cas des composés aromatiques, les bandes de déformation hors du plan, situées entre 680 et 900  $\text{cm}^{-1}$ , sont intenses et permettent de déterminer les différentes substitutions du cycle aromatique.

### III.4.4. Calcul analytique des spectres IR

Les constantes de force permettent le calcul des fréquences vibrationnelles harmoniques. Elles sont obtenues en coordonnées cartésiennes à partir des dérivées secondes analytiques de l'énergie par rapport aux coordonnées nucléaires ( $\partial^2 E / \partial x^2$ ,  $\partial^2 E / \partial y^2$ ,  $\partial^2 E / \partial z^2$ ,  $\partial^2 E / \partial x \partial y$ , ...), déterminées pour chaque géométrie optimisée en utilisant la technique de différenciation analytique grâce au programme Gaussian 09. Ces constantes de force cartésiennes sont ensuite transformées en constantes de force exprimées en coordonnées internes pour chaque mode de vibration par le programme VEDA 4 (Vibrational Energy Distribution Analysis version 4) <sup>(50)</sup>. Outre les fréquences vibrationnelles, un calcul de modes normaux permet aussi d'obtenir les distributions d'énergie potentielle PED qui donnent des informations sur les contributions relatives (exprimées en %) des constantes de force à l'énergie potentielle d'un mode normal de vibration. La PED est une donnée importante qui constitue la seule indication permettant de savoir si une fréquence calculée est conforme ou non à l'attribution en termes de vibration de groupe. Les calculs de la PED et des vecteurs propres ont été effectués pour chaque mode de vibration à partir des constantes de force exprimées en coordonnées locales de symétrie grâce au programme VEDA 4.

---

<sup>50</sup> M.H. Jamroz, Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4, Warsaw, 2004.

### III.5. Etude spectroscopique par infrarouge

Le calcul des modes normaux de vibration de dérivés de benzimidazole (F-Cl), (F-F), (F-Br) a été effectué à l'aide du programme de calcul quantique Gaussian 09. Les calculs théoriques au niveau de DFT ont permis de déterminer les nombres d'onde de vibration, l'intensité infrarouge. Les composés étudiés sont constituées de 25 atomes, qui subissent 69 modes de vibration normaux. Nous avons observé que toutes les valeurs de fréquences calculées obtenues à partir de la DFT et sont positives, donc il n'y a pas des fréquences imaginaires, ce qui explique le bon choix des fonctionnelles utilisées dans notre étude. Les assignations des modes vibratoires ont été effectuées à l'aide de la distribution d'énergie potentielle (PED) en utilisant le programme VEDA4. Les nombres d'onde de vibration calculés par la méthode DFT ainsi que les intensités infrarouges sont rassemblés dans les tableaux III.1, III.2, III.3.

#### III.5.1. Comparaison des résultats calculés avec les résultats expérimentaux

Par comparaison, les spectres IR obtenus à partir du PBE/ 6-31G (d, p) ont donné de bons résultats par rapport aux spectres IR expérimentaux. Nous avons séparé les modes de vibrations en :

➤ **N-H vibrations :**

Il est connu que la vibration d'élongation de la fonction (N-H) apparaît généralement dans la région 3590 et 3650  $\text{cm}^{-1}$ . Les calculs de DFT sur les molécules (F-Cl, F-F, F-Br) ont donné (3592.06, 3592.42, 3592.29) respectivement dans le spectre IR

➤ **C-H vibrations :**

- Selon la littérature, les vibrations d'élongations caractéristiques ( $\nu$ C-H) dans les dérivés aromatiques sont attendues à apparaître dans la région 2900-3100  $\text{cm}^{-1}$  (<sup>51,52</sup>). L'apparition de trois ou quatre pics est attendue dans cette région. L'élongation  $\nu$  C-H du cycle aromatique B est identifiée à (3164.92, 3124.94,

<sup>51</sup> Anto, P.; Panicker, C. Y.; Varghese, H. T.; Philip, D.; Arpaci, O. T.-; Tekiner-Gulbas, B.; Yildiz, I. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2007, 67, 744.

<sup>52</sup> Saxena, R.; Kandpal, L.; Mathur, G. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2002, 40, 3959.

3154.88) et (3164.49, 3156.53, 3125.65) et (3164.42, 3155.08, 3124.15) pour les molécules F-Cl, F-F, F-Br respectivement avec des valeurs de PED supérieures à 90%. Par contre un pic est observé à (3151.59, 3151.02, 3151.45) dans le spectre I.R et correspond à l'élongation (C-H) du cycle aromatique A.

**Tableau III.1**

Nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ), intensités IR calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-Cl)

N	B3LYP		BBPBEPBE		HSEH1PBE		F-Cl
	Fréq	I	Fréq	I	Fréq	I	
69	3684	39.49	3592	30.05	3723	46.02	vNHA(100)
68	3240	4.25	3165	5.10	3257	5.69	vCHB(99)
67	3222	2.46	3155	1.75	3246	1.31	vCHB(92)
66	3216	16.98	3152	16.22	3242	12.66	vCHA(23)+ vCHA( 67)
65	3206	25.16	3142	20.93	3233	19.21	vCHA(24) + vCHA( 47)+ vCHA (21)
64	3194	14.18	3131	8.45	3220	8.04	vCHA( 45)+ vCHA( 46)
63	3194	9.19	3125	12.70	3218	12.19	vCHB(93)
62	3185	0.22	3121	0.08	3211	0.61	vCHA (28)+ vCHA(45)+ vCHA( 24)
61	1677	2.11	1634	1.99	1706	2.22	vCCA(17)+ vCCA (19)+ vCCA( 12)+ vNCA(13)
60	1659	16.13	1612	17.23	1686	16.76	vCCB(14)+ vCCB(28)
59	1636	4.56	1592	4.72	1661	5.22	vCCA (10)+ $\delta$ CNCA (10)+ $\delta$ CCNA( 11)+ $\delta$ CCCA(13)
58	1626	23.17	1580	25.29	1654	25.49	vCCB(15)+ vCCB(26)+ $\delta$ CCCB(13)+ $\delta$ CCCB(10)
57	1577	9.56	1533	6.59	1604	10.54	vNCA (14)+ vCC (20)+ $\delta$ HNCA (10)
56	1534	17.25	1492	7.14	1552	13.21	vCCA(27)+ $\delta$ HCCA (11)+ $\delta$ HCCA(18)
55	1516	121.96	1469	165.52	1532	151.08	$\delta$ HCCB(20)
54	1490	90.66	1448	76.79	1514	124.93	vNCA(21)+ vCCB16)+ $\delta$ HCCB(12)
53	1479	64.28	1437	31.87	1495	39.13	$\delta$ HCCA (13)+ $\delta$ HCCA (17)
52	1431	2.20	1408	2.28	1453	1.04	vCCA (11)+ vCCA (12)+ $\delta$ HCCA(15)
51	1392	39.62	1375	39.88	1420	47.21	vCCB(17)+ vCCB(20)
50	1357	5.25	1352	9.17	1386	2.21	vCCB(11)+ vCCB(25)
49	1333	18.88	1313	19.61	1360	27.32	vCCA (11)+ vNCA (20)
48	1321	16.48	1287	7.31	1339	5.97	vNCA(38)+ $\delta$ HCCA (20)
47	1294	14.07	1263	15.26	1310	15.16	vFCB (12)+ $\delta$ CCCB(10)
46	1273	40.92	1233	43.21	1280	39.52	vCCB(21)+ vFCB (10)+ $\delta$ HCCB(35)
45	1258	5.52	1224	7.90	1268	7.73	vCCA (11)+ vNCA (10)+ $\delta$ HCCA(19)+ $\delta$ HCCA(23)
44	1220	28.40	1181	23.28	1227	19.93	$\delta$ HNCA(30)+ $\delta$ HCCB(30)
43	1180	7.75	1148	6.51	1187	5.40	vCCB(22)+ $\delta$ HCCB(19)+ $\delta$ HCCB(30)
42	1176	1.52	1144	0.74	1178	2.61	$\delta$ HCCA(12)+ $\delta$ HCCA (25)+ $\delta$ HCCA(16)
41	1143	2.65	1111	3.26	1148	3.36	vCCA (13)+ vCCA (12)+ $\delta$ CCCA (12)+ $\delta$ HCCA(12)+ $\delta$ HCCA(11)
40	1112	14.41	1078	11.67	1123	13.47	vNCA (17)+ $\delta$ HNCA (10)+ $\delta$ HCCB(23)
39	1072	40.61	1043	43.77	1089	38.46	vCICB (11)+ $\delta$ CCCB(21)+ $\delta$ CCCB(15)+ $\delta$ CCCB(13)
38	1034	4.79	1010	4.90	1044	5.44	$\delta$ CNCA(10)+ $\delta$ HCCA (11)+ $\delta$ CCNA(17)+ $\delta$ CCNA(18)
37	991	3.78	962	3.52	1003	3.87	vNCA (22)
36	979	0.03	936	0.03	985	0.03	$\tau$ HCCCA(23)+ $\tau$ HCCCA(41)+ $\tau$ HCCCA(24)
35	937	5.61	892	1.33	943	6.95	$\tau$ HCCNA(24)+ $\tau$ HCCCA(34)+ $\tau$ HCCCA(29)
34	936	1.31	891	6.61	942	1.33	$\tau$ HCCCB(12)+ $\tau$ HCCCB(47)+ $\tau$ HCCCB(20)+ $\tau$ CCCB(13)

33	912	10.32	883	7.85	916	19.73	$\delta$ CCCA(29)+ $\delta$ CCCA(33)
32	908	14.36	879	14.85	912	16.27	$\nu$ FCB(10)+ $\delta$ NCNA(28)
31	905	14.99	866	13.85	911	5.09	$\tau$ HCCCAB(69)
30	861	0.41	824	0.60	864	0.45	$\tau$ HCCNA(39)+ $\tau$ HCCCA(22)+ $\tau$ HCCCA(14)+ $\beta$ CNCNA(11)
29	813	7.38	793	4.73	821	5.23	$\nu$ CCA (14)+ $\nu$ CCA (15)+ $\delta$ CNCA (13)+ $\delta$ CNCA(11)
28	811	15.80	771	18.62	813	20.34	$\tau$ HCCCB(27)+ $\tau$ HCCCB(43)
27	774	11.49	745	8.88	777	13.32	$\tau$ CCCCA(17)+ $\tau$ CNCNA(30)+ $\beta$ CNCCA(10)+ $\beta$ CNCNA(15)
26	757	54.72	726	58.13	759	66.61	$\tau$ HCCNA(17)+ $\tau$ HCCCA(28)+ $\tau$ HCCCA(22)+ $\tau$ HCCCA(22)
25	730	1.46	701	1.57	735	1.02	$\tau$ HCCCB(17)+ $\beta$ CNCNA(37)
24	712	17.22	691	17.55	719	17.77	$\nu$ C CB(25)+ $\nu$ CICB (15)+ $\delta$ CCCB(10)+ $\delta$ CCCB(20)
23	694	0.26	665	0.11	702	0.50	$\tau$ CCCCB(20)+ $\tau$ CCCCB(22)+ $\tau$ CCCCB(24)+ $\beta$ FCCCB(12)
22	631	1.80	611	1.74	633	1.98	$\nu$ CCA (18)+ $\nu$ CCA (20)+ $\delta$ CNCA (21)+ $\delta$ CNCA(17)
21	612	8.97	592	4.60	616	11.50	$\nu$ CICB (21)+ $\delta$ CCCA(11)
20	608	4.62	591	10.17	614	4.16	$\tau$ CCCCB(11)+ $\beta$ FCCCB(28)+ $\beta$ CCCCB(15)
19	586	2.26	567	2.33	589	2.23	$\tau$ CCCCA(12)+ $\tau$ CCCNNA(32)+ $\tau$ CNCCA(10)+ $\beta$ CNCNA(21)
18	571	0.58	554	0.59	573	0.35	$\delta$ CCCC(17)+ $\delta$ CCNA(13)+ $\delta$ CCCB(12)+ $\delta$ FCCB(17)
17	562	5.30	545	5.25	565	4.58	$\nu$ C CB(12)+ $\nu$ FCB (14)+ $\delta$ CCCB(24)+ $\delta$ CICCB(12)
16	511	24.63	498	23.69	515	23.08	$\nu$ CICB (14)+ $\delta$ CCCC(14)+ $\delta$ CCNA(17)
15	465	3.84	446	4.37	466	3.88	$\tau$ HCCCB(10)+ $\tau$ CCCCB(28)+ $\beta$ FCCCB(18)+ $\beta$ CNCCA(14)
14	442	0.20	424	0.36	443	2.61	$\tau$ CCCCA(14)+ $\beta$ CNCCA(44)
13	424	21.23	415	75.38	436	82.57	$\tau$ HNCCA(79)
12	417	63.37	411	0.81	426	0.79	$\nu$ CICB(13)+ $\delta$ CCCB(11)+ $\delta$ CCNA(10)+ $\delta$ FCCB(20)+ $\delta$ CICCB(10)
11	358	0.36	345	0.33	361	0.24	$\tau$ CCCNNA(14)+ $\tau$ CNCNA(10)+ $\beta$ CICCCB(24)
10	288	1.28	279	1.26	289	1.50	$\delta$ CCCC(10)+ $\delta$ CCCB(21)+ $\delta$ FCCB(20)
9	280	0.27	271	0.00	283	0.00	$\tau$ CCCNNA(12)+ $\beta$ FCCCB(16)+ $\beta$ CICCCB(32)
8	259	4.28	249	4.34	259	4.91	$\tau$ CCCCA(15)+ $\tau$ CNCNA(14)+ $\tau$ CNCCA(26)+ $\beta$ CNCCA(11)
7	238	0.65	232	0.62	240	0.54	$\nu$ C CB(11)+ $\nu$ CC(23)+ $\delta$ CCCB(21)
6	225	0.05	219	0.02	226	0.02	$\delta$ FCCB(12)+ $\delta$ CICCB(63)
5	208	2.49	201	1.92	209	2.38	$\tau$ CCCCB(35)+ $\beta$ FCCCB(13)+ $\beta$ CCCCB(20)
4	119	0.80	114	0.68	119	0.78	$\tau$ CCCCB(32)+ $\tau$ CNCCA(11)+ $\beta$ CICCCB(14)
3	83	0.59	81	0.62	84	0.64	$\delta$ CCCC(40)+ $\delta$ CCCB(40)
2	45	0.04	44	0.03	45	0.02	$\tau$ CCCCB(19)+ $\tau$ CNCCA(11)+ $\beta$ CCCCB(30)
1	13	2.06	16	2.10	11	2.16	$\tau$ NCCC(87)

$\nu$ : élongation;  $\delta$ : déformation dans le plan;  $\tau$ : torsion;  $\beta$ : déformation hors du plan;  
A : aromatique 1 ; B : aromatique 2

➤ C=N et C-N vibrations :

Il est connu que la vibration d'élongation de la fonction (C=N) apparaît généralement dans la région 1650-1500  $\text{cm}^{-1}$  (<sup>53</sup>54).

<sup>53</sup> Durig, J.R., Zhou, S.X., Zhou, C.X., Durig, N.E., J. Mol. Struct. 967, 1–14, (2010).

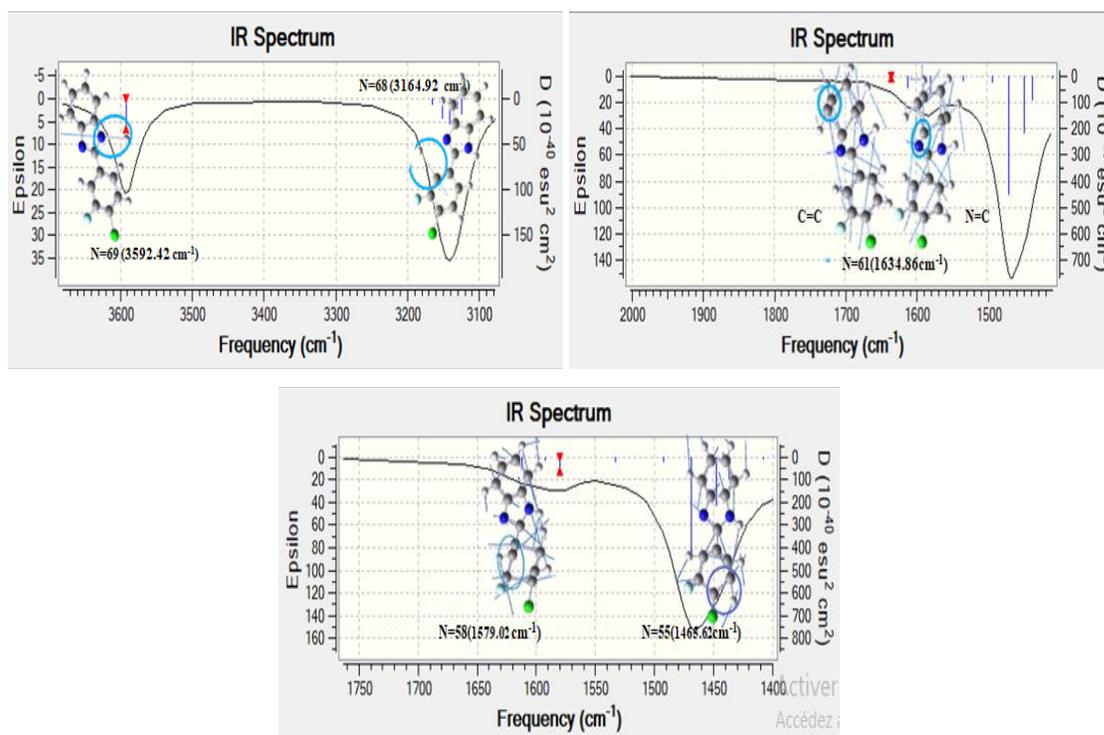
<sup>54</sup> Socrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Freq, third ed., Wiley, New York (2001).

La présence de vibration d'élongation C-N observée dans la région 1382-1266  $\text{cm}^{-1}$  (<sup>55</sup>). Les calculs de DFT ont donné (1634.24, 1634.86, 1634.27) pour les trois molécules (Mode d'élongation C=N), (1287.25, 1287.53, 1286.90) (mode d'élongation C-N) dans le spectre IR. La comparaison de l'affectation générale est bonne.

### ➤ C=C vibrations :

L'élongation (C=C) du cycle benzylique et ses dérivés, s'observe dans la région 1400-1625  $\text{cm}^{-1}$  (<sup>56,57</sup>). Dans le spectre de ces produits, pour les 3 molécules la vibration d'élongation est trouvée à (1634.24, 1634.86, 1634.27) pour le cycle aromatique A et (1612.03, 1625.01, 1608.18) pour le cycle aromatique B.

Le spectre IR calculé par la fonctionnelle PBE/6-31G (d, p) de quelques modes de les molécules (F-CL, F-F,F-BR) est représenté respectivement sur les figures III.6, III.7, III.8



**Figure III.6** Spectre IR calculé par la fonctionnelle PBE de quelques modes de F-Cl

<sup>55</sup> Sundaraganesan, N., Meganathan, C., Mustafa Kurt. J.Mol.Struct. (2008),891, 284.

<sup>56</sup> Li, L.; Cai, T.; Wang, Z.; Zhou, Z.; Geng, Y.; Sun, T. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2014, 120, 106.

<sup>57</sup> Roeges, N. P. Wiley 1994.

Tableau III.2

Nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ), intensités IR calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-F)

N	B3LYP		PBE		HSEH1PBE		F-F Prédiction de modes de vibration
	Fréq	$I_R$	Fréq	$I_R$	Fréq	$I_R$	
69	3683	39.24	3592	29.43	3724	45.43	vNHA (100)
68	3239	4.39	3164	5.54	3257	6.19	vCHB(99)
67	3223	3.09	3157	2.35	3249	1.54	vCHB(93)
66	3216	16.62	3151	15.81	3242	12.06	vCHA(23)+ vCHA( 67)
65	3205	25.19	3141	21.15	3232	19.45	vCHA(23)+ vCHA( 48)+ vCHA( 22)
64	3195	12.42	3130	8.98	3220	8.57	vCHA(45)+ vCHA(46)
63	3194	10.59	3126	12.47	3218	11.75	vCHB94
62	3184	0.16	3120	0.07	3210	0.63	vCHA (29)+ vCHA(44)+ vCHA (24)
61	1678	5.68	1635	3.98	1707	6.39	vCCA(17)+ vCCA(18)+ vCCA(12)+ vNCA (12)
60	1672	3.12	1625	3.51	1700	3.96	vCCB (32)+ vCCB(13)
59	1646	26.32	1598	21.92	1673	30.85	vCCB(20)+ vCCB (20)+ $\delta$ CCCB (11)+ $\delta$ CCCB(10)
58	1637	9.19	1593	15.48	1661	10.75	vCCA(12)+ $\delta$ CCCA(10)+ $\delta$ CNCA(11)+ $\delta$ CCNA(10)+ $\delta$ CCCA(12)
57	1591	69.61	1546	70.19	1618	62.51	vCC(18)
56	1545	224.85	1499	215.49	1564	310.00	/
55	1530	43.25	1488	82.13	1550	14.44	vCCA(23)+ vCCA(11)+ $\delta$ HCCA(11)
54	1493	80.45	1452	66.23	1518	102.61	vNCA(18)+ vCCB(12)+ $\delta$ HCCB(10)
53	1482	56.92	1440	29.83	1497	39.45	vCCA(10)+ $\delta$ HCCA(14)+ $\delta$ HCCA(18)
52	1432	6.42	1409	1.40	1455	4.75	vCCA(11)+ vCCA(12)+ $\delta$ HCCA(15)
51	1394	46.55	1381	47.53	1422	54.42	vCCB(13)+ vCCB(18)+ vCCB(17)+ vCCB(12)
50	1360	1.51	1353	13.34	1390	1.06	vNCA(12)+ vCCB(16)
49	1341	6.53	1317	4.18	1366	4.49	vCCA(10)+ vNCA(18)
48	1321	11.48	1288	8.89	1339	8.14	vNCA(27)+ $\delta$ HCCA(17)
47	1311	146.33	1279	127.65	1330	124.30	vNCA(14)+ vFCB(19)+ $\delta$ HCCB(13)+ $\delta$ HCCB(10)
46	1292	6.38	1258	7.83	1306	9.00	$\delta$ HCCB(25)
45	1258	3.51	1224	1.92	1268	2.00	vCCA(11)+ vNCA(11)+ $\delta$ HCCA(19)+ $\delta$ HCCA(24)
44	1241	20.05	1200	21.11	1248	26.77	vFCB(11)+ vFCB(13)+ $\delta$ HCCB(26)+ $\delta$ HCCB(18)
43	1214	18.34	1178	17.01	1225	14.63	vFCB (13)+ $\delta$ HNCA (32)+ $\delta$ HCCAB(19)
42	1177	2.84	1144	1.51	1178	2.60	$\delta$ HCCA (11)+ $\delta$ HCCA (29)+ $\delta$ HCCA (19)
41	1154	21.09	1120	21.56	1158	20.32	vCCB(15)+ $\delta$ HCCB(32)+ $\delta$ HCCB(21)
40	1142	5.59	1110	6.49	1147	6.79	vCCA(12)+ vCCA(12)+ $\delta$ CCCA(12)+ $\delta$ HCCA(12)+ $\delta$ HCCA(11)
39	1095	2.80	1065	2.22	1108	2.84	vNCA (23)+ $\delta$ CCCB(10)+ $\delta$ HNCA(12)+ $\delta$ HCCB(18)
38	1035	4.69	1010	4.85	1044	5.42	$\delta$ CNCA(10)+ $\delta$ HCCA(10)+ $\delta$ HCCA(12)+ $\delta$ CCNA(17)
37	989	5.11	960	4.83	1000	4.99	vNCA(19)
36	978	0.04	935	0.03	984	0.03	$\tau$ HCCCA(23)+ $\tau$ HCCCA (41)+ $\tau$ HCCCA( 24)
35	934	1.50	891	1.26	941	1.76	$\tau$ HCCNA (24)+ $\tau$ HCCCA (34)+ $\tau$ HCCCA (29)
34	930	12.09	883	10.34	934	15.69	$\delta$ CCCA(25)+ $\delta$ CCCA(26)
33	912	13.32	883	15.68	917	18.03	$\tau$ HCCCB(38)+ $\tau$ HCCCB(32)+ $\tau$ HCCCB(14)
32	907	6.62	880	7.62	911	1.43	$\delta$ CCCA(10)+ $\delta$ NCNA( 23)
31	902	10.32	858	7.48	904	10.02	$\tau$ HCCCB(44)+ $\tau$ HCCCB(23)+ $\tau$ HCCCB(19)
30	861	0.42	823	0.61	864	0.46	$\tau$ HCCNA (39)+ $\tau$ HCCCA (22)+ $\tau$ HCCCA (14)+ $\beta$ CCNCA(11)
29	818	16.82	797	13.00	826	16.05	vCCA(14)+ vCCA(15)+ $\delta$ CNCA(12) $\delta$ CNCA(11)
28	813	22.53	771	32.79	814	26.48	vCCB(12)+ vCCB (34)+ vFCB (16)
27	792	32.40	771	23.01	802	32.93	$\tau$ HCCCB(28)+ $\tau$ HCCCB(40)
26	774	11.58	744	8.73	777	13.38	$\tau$ NCCCA(17)+ $\tau$ CNCNA(29)+ $\beta$ CNCCA(11)+ $\beta$ CCNCA (15)
25	757	54.20	725	57.99	758	66.38	$\tau$ HCCNA(17)+ $\tau$ HCCCA(28)+ $\tau$ HCCCA(22)+ $\tau$ HCCCA(15)
24	729	1.19	700	1.43	734	1.01	$\tau$ HCCCB(13)+ $\beta$ NCNCA (41)

23	666	0.19	636	0.35	671	0.05	$\tau$ NCCCB(20)+ $\tau$ NCCCB(14)+ $\tau$ NCCCB(29)+ $\beta$ FCCCB(11)
22	656	5.00	635	4.45	658	4.47	vCC (11)+ $\delta$ CCCB (13)
21	631	1.85	611	1.81	633	1.98	vCCA(17)+ vCCA(20)+ $\delta$ CNCA(20)+ $\delta$ CNCA(18)
20	608	7.39	585	9.31	610	10.57	$\tau$ NCCCB(12)+ $\beta$ FCCCB(13)+ $\beta$ FCCCB (27)+ $\beta$ CCCCB(12)
19	588	2.35	571	2.51	592	2.93	vCCB (12)+ $\delta$ CCCB(12)+ $\delta$ FCCB(18)+ $\delta$ FCCB( 22)
18	586	4.00	567	2.42	590	2.31	$\tau$ NCCCA(12)+ $\tau$ CCCN A (32)+ $\beta$ CNCA(21)
17	570	3.04	552	3.61	571	2.69	$\delta$ CCCB (11)+ $\delta$ CCCA(14)+ $\delta$ CCCB(14)+ $\delta$ CCNA(13)
16	536	14.63	520	14.33	538	15.13	$\delta$ CCCA(11)+ $\delta$ NCCA(20)+ $\delta$ CCNA(20)
15	463	2.70	444	2.11	465	1.51	$\tau$ HCCCB(10)+ $\tau$ NCCCB(17)+ $\beta$ FCCCB(24)+ $\beta$ CNCCA(13)
14	452	2.37	438	0.94	454	1.13	$\delta$ CCCB (19)+ $\delta$ CCNA (11)+ $\delta$ FCCB (18)
13	444	1.37	426	0.73	445	0.35	$\tau$ NCCCA(12)+ $\beta$ CNCCA(43)
12	421	82.63	412	76.11	433	85.75	$\tau$ HNCCA (81)
11	383	0.21	368	0.04	385	0.01	$\tau$ CCCN A (10)+ $\tau$ NCCCB(19)+ $\beta$ FCCCB (29)
10	304	1.18	289	0.18	302	0.28	$\tau$ CCCN A(17)+ $\tau$ NCCCB(10)+ $\beta$ FCCCB (16)+ $\beta$ FCCCB(12)
9	291	1.63	288	1.83	298	2.22	$\delta$ CCCB (26)+ $\delta$ FCCB(13)
8	283	0.01	272	0.05	283	0.01	$\delta$ CCCB (10)+ $\delta$ FCCB (37)+ $\delta$ FCCB(28)
7	259	4.02	249	4.33	259	4.93	$\tau$ NCCCA(15)+ $\tau$ CNCNA (14)+ $\tau$ CNCCA(25)+ $\beta$ CNCCA (11)
6	250	0.84	245	0.59	253	0.72	vCC(22)+ $\delta$ CCCB (19)+ $\delta$ FCCB (16)
5	212	1.76	203	1.53	212	1.88	$\tau$ NCCCB(43)+ $\beta$ FCCCB (13)+ $\beta$ CCCCB (11)
4	141	1.55	134	1.11	140	1.42	$\tau$ NCCCB (27)+ $\tau$ CNCCA (11)
3	89	0.50	88	0.54	90	0.56	$\delta$ NCCA (41)+ $\delta$ CCCB( 41)
2	53	0.01	51	0.00	53	0.00	$\tau$ CNCCA (14)+ $\beta$ CNCA (10)+ $\beta$ CCCCB (36)
1	18	1.92	9	2.12	-8	2.18	$\tau$ NCCC (86)

v: élongation;  $\delta$ : déformation dans le plan;  $\tau$ : torsion;  $\beta$ : déformation hors du plan;  
A : aromatique1 ;B :aromatique2

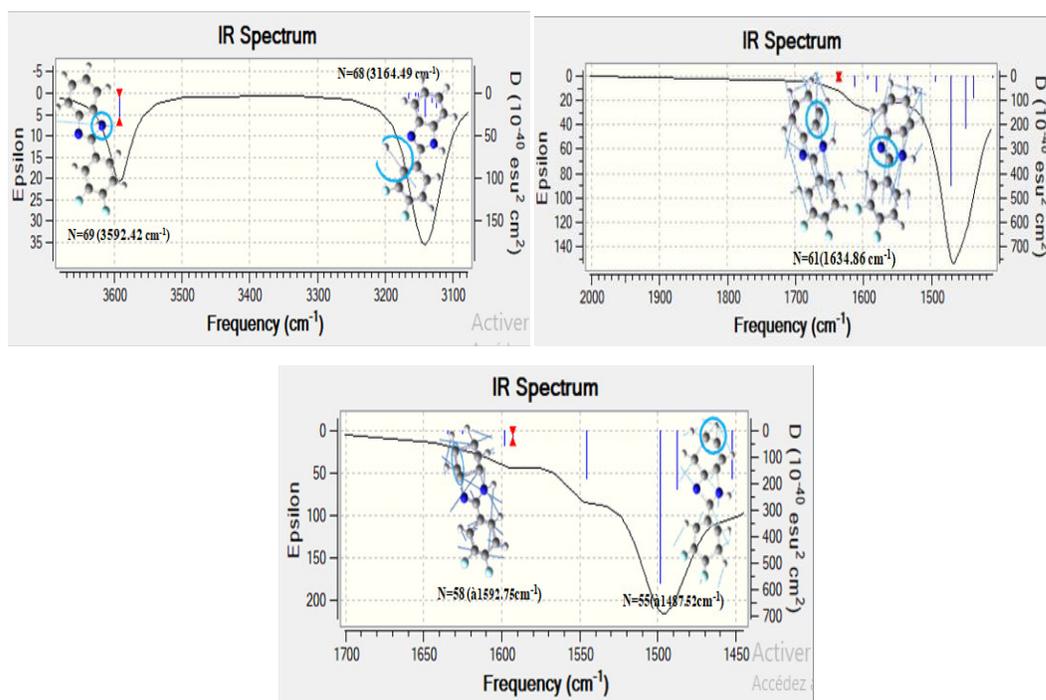


Figure III.7 Spectre IR calculé par la fonctionnelle PBE de quelques modes de F-F

**Tableau III.3**

Nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ), intensités IR calculés aux niveaux B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) du (F-Br)

N	B3LYP		PBE		HSEH1PBE		F-BR
	Fréq	I	Fréq	I	Fréq	I	Prédiction de modes de vibration
69	3723	45.88	3592	29.93	3723	45.88	vNHA(100)
68	3257	5.79	3164	5.23	3257	5.79	vCHB(99)
67	3246	1.16	3155	1.47	3246	1.15	vCHB(92)
66	3242	13.22	3151	16.60	3242	13.22	vCHA(19)+vCHA(71)
65	3233	19.29	3141	21.19	3233	19.29	vCHA(27)+ vCHA(50)+ vCHA(18)
64	3220	7.95	3131	8.39	3220	7.94	vCHA(49)+ vCHA(41)
63	3217	12.75	3124	13.31	3217	12.76	vCHB(92)
62	3211	0.52	3121	0.09	3211	0.52	vCHA(22)+vCHA(41)+vCHA(34)
61	1706	2.17	1634	1.99	1706	2.17	vCCA(17)+vCCA(17)+vNCA(12)
60	1682	15.76	1608	15.46	1682	15.82	vCCB (14)+ vCCB(28)+ vCCB(10)
59	1661	5.42	1592	4.53	1661	5.41	vCCA(11)+ $\delta$ CCCA(12)+ $\delta$ CCNA(12)+ $\delta$ CNCA(13)
58	1652	23.86	1579	24.16	1652	23.88	vCCB (26)+ vCCB (15)+ $\delta$ CCCB(13)
57	1603	10.94	1532	5.16	1603	10.93	vNCA (23)+ vCCB (10)+ vCC(19)
56	1552	9.80	1492	4.18	1552	9.82	vCCA(24)+ $\delta$ HCCA (10)+ $\delta$ HCCA (16) vNCA (11)+ vCCB (11)+ $\delta$ HCCB(21)+ $\delta$ HCCB(13)
55	1528	119.82	1466	140.15	1528	120.12	$\delta$ HCCB(13)
54	1512	127.90	1446	75.94	1512	127.74	vNCA (14)+ vCCB (13)
53	1494	43.61	1436	39.49	1494	43.49	$\delta$ HCCA (15)+ $\delta$ HCCA (18)
52	1452	0.40	1407	2.99	1452	0.40	$\delta$ HNCA (13)+ $\delta$ HCCA (14)
51	1419	44.34	1375	32.92	1419	44.35	
50	1386	3.55	1352	12.02	1386	3.53	vCCB (14)+ vCCB (14)+ vCCB(22)
49	1359	30.30	1313	22.30	1360	30.30	vCCA(11)+ vNCA (15)
48	1339	6.66	1287	8.65	1339	6.65	vNCA (34)+ $\delta$ HCCA (22)
47	1310	11.41	1262	11.77	1310	11.44	vFCB (12)+ $\delta$ CCCB (10)
46	1280	27.51	1234	30.60	1280	27.48	vCCB (20)+ $\delta$ HCCB(36)
45	1268	7.12	1224	7.10	1268	7.13	vCCA(12)+ $\delta$ HCCA (19)+ $\delta$ HCCA (23)
44	1227	19.94	1181	21.98	1227	19.90	$\delta$ HNCA(31)+ $\delta$ HCCB(28)
43	1183	5.63	1146	6.27	1183	5.64	vCCB (23)+ $\delta$ HCCB(18)+ $\delta$ HCCB(31)
42	1178	2.33	1142	0.99	1178	2.32	$\delta$ HCCA(12)+ $\delta$ HCCA(25)+ $\delta$ HCCA(16)
41	1148	3.86	1111	3.55	1148	3.86	vCCA(11)+vCCA(12)+ $\delta$ CCCA(12)+ $\delta$ HCCA(11)+ $\delta$ HCCA(17)
40	1118	3.07	1074	3.00	1118	3.05	vNCA (20)+ $\delta$ HNCA (10)+ $\delta$ HCCB(25) vCCB (11)+ vBrCB(10)+ $\delta$ CCCB(24)+ $\delta$ CCCB(12)+ $\delta$ CCCB(16)
39	1067	36.41	1024	40.28	1067	36.44	$\delta$ HCCA(11)+ $\delta$ CCNA(17)+ $\delta$ CNCA(11)+ $\delta$ NCNA(11)
38	1044	5.69	1010	5.34	1044	5.69	$\delta$ NCNA(11)
37	1003	3.72	962	3.37	1003	3.72	vNCA (19)
36	985	0.03	936	0.03	985	0.03	$\tau$ HCCCA(23)+ $\tau$ HCCCA(40)+ $\tau$ HCCCA(23)
35	959	3.78	907	3.60	959	3.79	$\tau$ HCCCB(53)+ $\tau$ HCCCB(19)+ $\tau$ CCCB(17)
34	942	1.67	892	1.19	942	1.66	$\tau$ HCCNA(26)+ $\tau$ HCCCA(32)+ $\tau$ HCCCA(29)
33	922	18.49	883	7.89	922	18.48	$\tau$ HCCCB(74)
32	916	19.95	878	16.54	916	19.98	$\delta$ CCCA(18)+ $\delta$ CCCA(18)+ $\delta$ NCNA(16)
31	911	6.74	877	16.44	911	6.70	$\delta$ CCCA (15)+ $\delta$ CCCA (17)+ $\delta$ NCNA (17) $\tau$ HCCNA(38)+ $\tau$ HCCCA(21)+ $\tau$ HCCCA(15)+ $\beta$ CCNCA(11)
30	864	0.47	824	0.62	864	0.47	

### Chapitre III Analyse vibrationnelle des dérivés de benzimidazole

29	821	4.71	793	4.33	821	4.70	vCCA(15)+ δCNCA(13)+ δCNCA(12)
28	819	19.69	777	17.92	819	19.69	τHCCCCB(25)+ τHCCCCB(50)
27	777	13.15	745	8.86	777	13.15	τCCCCA(16)+ τCNCNA(29)+ βCNCCA(10)+ βCCNCA(14)
26	759	65.59	726	57.25	759	65.59	τHCCNA(14)+ τHCCCA(26)+ τHCCCA(21)
25	739	0.19	705	0.63	739	0.19	τHCCCCB(14)+ βNCNCA(23)
24	723	1.08	687	0.62	723	1.08	τCCCCB(17)+ τCCCCB(18)+ βFCCCB(14)+ βNCNCA(13)
23	703	10.22	678	10.06	703	10.22	vCCB (20)+ δCCCCB(10)+ δCCCCB(26)
22	633	2.30	611	2.07	633	2.30	vCCA(18)+ vCCA(20)+ δCNCA(20)+ δCNCA(19)
21	620	10.84	595	9.70	620	10.84	τCCCCB(11)+ βFCCCB(26)+ βCCCCB(17)
20	591	0.17	571	0.14	591	0.17	vBrCB (11)+ δCCCA(15)+ δCCCA(11)
19	590	2.03	567	2.15	590	2.03	τCCCNCA(31)+ τCCCCA(12)+ τCNCCA(10)+ βCCNCA(21)
18	570	0.14	551	0.27	570	0.14	δNCC (20)+ δCCNA(11)+ δCCCCB(11)+ δFCCB(19)
17	559	3.70	539	3.99	559	3.70	vCCB (13)+ vFCB(16)+ δCCCCB(29)
16	494	22.20	476	22.18	494	22.20	vBrCB (13)+ δNCC (11)+ δCCNA (15)+ δFCCB(27)
15	472	4.88	451	5.18	472	4.88	τHCCCCB(12)+ τCCCCB(26)+ βFCCCB(18)+ βCNCCA(11)
14	443	3.45	424	0.31	443	3.48	τCCCCA(13)+ βCNCCA(45)
13	437	81.27	415	75.08	437	81.24	τHNCCA(77)
12	394	1.43	380	1.75	394	1.43	vCC(11)+ vBrCB( 20)
11	358	0.38	343	0.49	358	0.38	τCCCNCA(15)+ τCCCCA(10)+ τCNCNA(10)+ βBrCCCCB (20)
10	283	1.36	273	1.08	283	1.36	vCCB (10)+ δNCC (10)+ δCCCCB(17)+ δFCCB (20)
9	280	0.01	267	0.02	280	0.01	τCCCNCA(10)+ τCCCCB(10)+ βFCCCB(17)+ βBrCCCCB(29)
8	259	4.87	249	4.31	259	4.87	τCCCCA(15)+ τCNCNA(15)+ τCNCCA(26)+ βCCNCA(18)
7	208	2.65	200	2.18	208	2.65	τCCCNCA(10)+ τCCCCB(33)+ βFCCCB(11)+ βCCCCB(20)
6	199	0.38	193	0.51	199	0.38	vCC(20)+ vBrCB (24)+ δCCCCB(18)
5	191	0.09	184	0.11	191	0.09	δFCCB (10)+ δBrCCB (66)
4	111	0.45	106	0.38	111	0.45	τCCCCB(25)+ τCNCCA(15)+ βBrCCCCB (17)
3	76	0.64	74	0.63	76	0.64	δNCC (37)+ δCCCCB(39)
2	39	0.01	37	0.01	39	0.01	τCCCCB(20)+ τCNCCA(10)+ βCCCCB(28)
1	15	2.18	18	2.14	15	2.18	τNCCC (89)

v: élongation; δ: déformation dans le plan; τ:torsion; β: déformation hors du plan;  
A : aromatique1 ;B :aromatique2

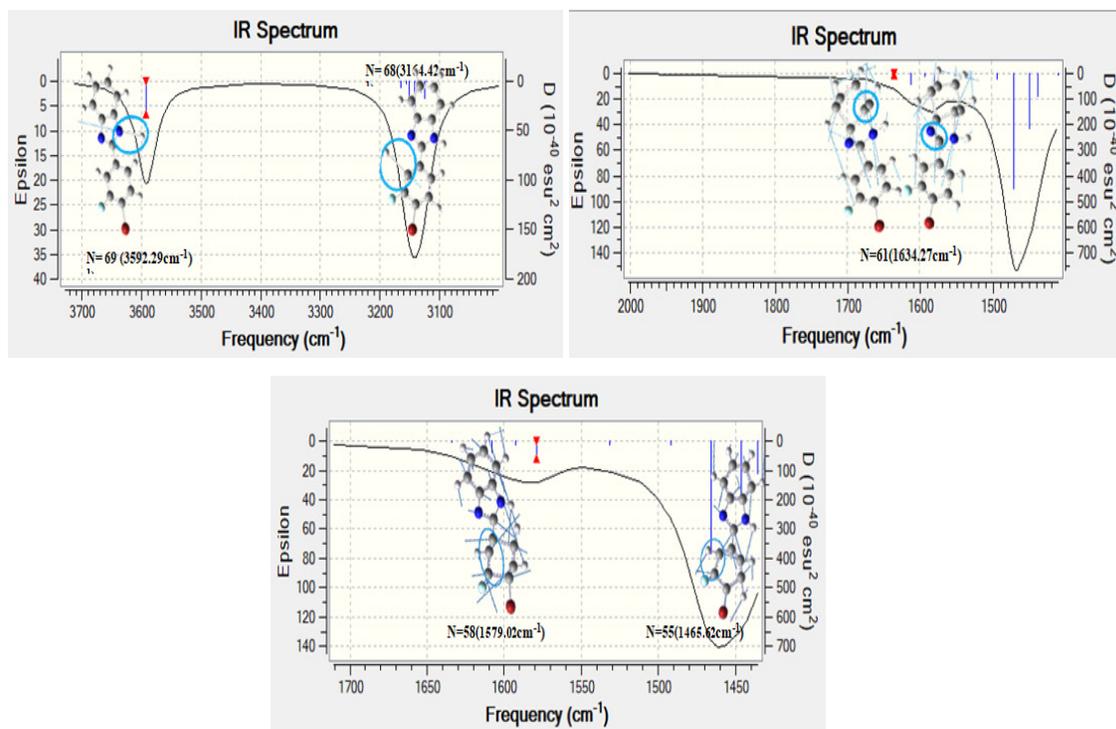
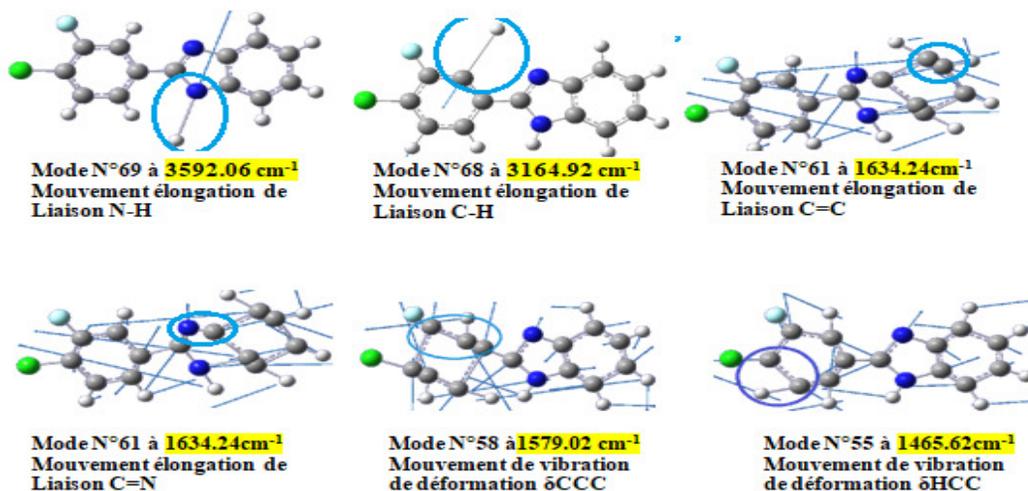


Figure III.8 Spectre IR calculé par la fonctionnelle PBE de quelques modes de F-Br



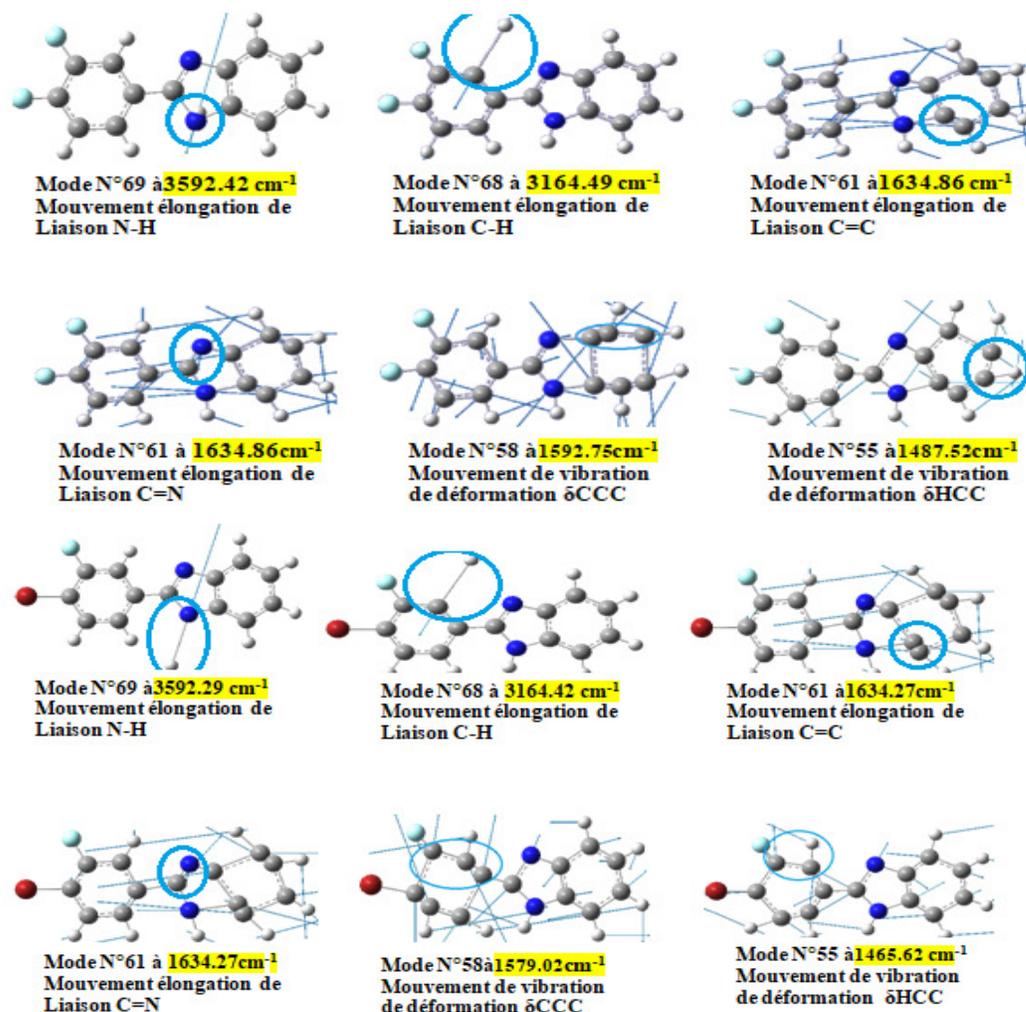


Figure III.9 Représentation de quelques modes théoriques de (F-Cl) et (F-F) et (F-Br)

# *Chapitre IV*

*Etude des propriétés physico-chimie de  
dérivés de benzimidazole*

## **IV-1 Propriétés électroniques moléculaires**

### **IV-1-1 Orbitales moléculaires frontières (FMO)**

Les Orbitales moléculaires frontières 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 <sup>(58,59)</sup>. Les Orbitales moléculaires les plus importantes sont l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO). Conventionnellement, La HOMO représente la capacité de donner un électron tandis que la LUMO représente la capacité d'accepter un électron. L'écart entre ces deux orbitales donne le gap énergétique. L'écart énergétique entre HOMO et LUMO détermine également la réactivité chimique, la polarisabilité optique et la dureté-douceur chimique d'une molécule. Une molécule avec un petit intervalle 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 douce <sup>(60)</sup>.

Les énergies HOMO et LUMO sont utilisées pour déterminer les descripteurs des réactivités globales, tels que le potentiel d'ionisation (*IP* : L'énergie d'ionisation d'un atome ou d'un ion est l'énergie minimale à fournir pour 'soustraire' complètement un électron à cet atome (ou ion). C'est à dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre à un cation, pris à l'état gazeux.), l'affinité électronique (*EA* : C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion), l'indice d'électrophile ( $\omega$ ), le potentiel chimique ( $\mu$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ) et la dureté ( $\eta$ ). Dans les approches de la théorie de l'orbitale moléculaire simple, l'énergie de HOMO (*EHOMO*) est lié à (*IP*) et

---

<sup>58</sup> Saravanan RR, Seshadri S, Gunasekaran S, Mendoza-Meroño R, Garcia-Granda S. Crystallographic, experimental (FT-IR and FT-RS) and theoretical (DFT) investigation, UV-Vis, MEP, HOMO-LUMO and NBO/NLMO of (E)-1-[1-(4-Chlorophenyl) ethylidene] thiosemicarbazide. Spectrochim. Acta Part A. 2014;121: 268-275.

<sup>59</sup> Fleming I. Frontier Orbitals, Organic Chemical Reactions. 1976, Wiley, London.

<sup>60</sup> PEARSON RG. Chemical hardness and density functional theory. J. Chem. Sci. 2005; 117(5): 369-377.

## Chapitre VI Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de benzimidazole

l'énergie de LUMO ( $ELUMO$ ) est lié à ( $EA$ ) par le théorème de Koopmann avec ( $IP = -EHOMO$  et  $EA = -ELUMO$ ) (<sup>61,62</sup>).

$$\chi = \frac{IP+EA}{2} = -\frac{[ELUMO+EHOMO]}{2} \quad (IV.1)$$

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

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

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

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

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

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

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

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (IV.5)$$

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

### Remarque

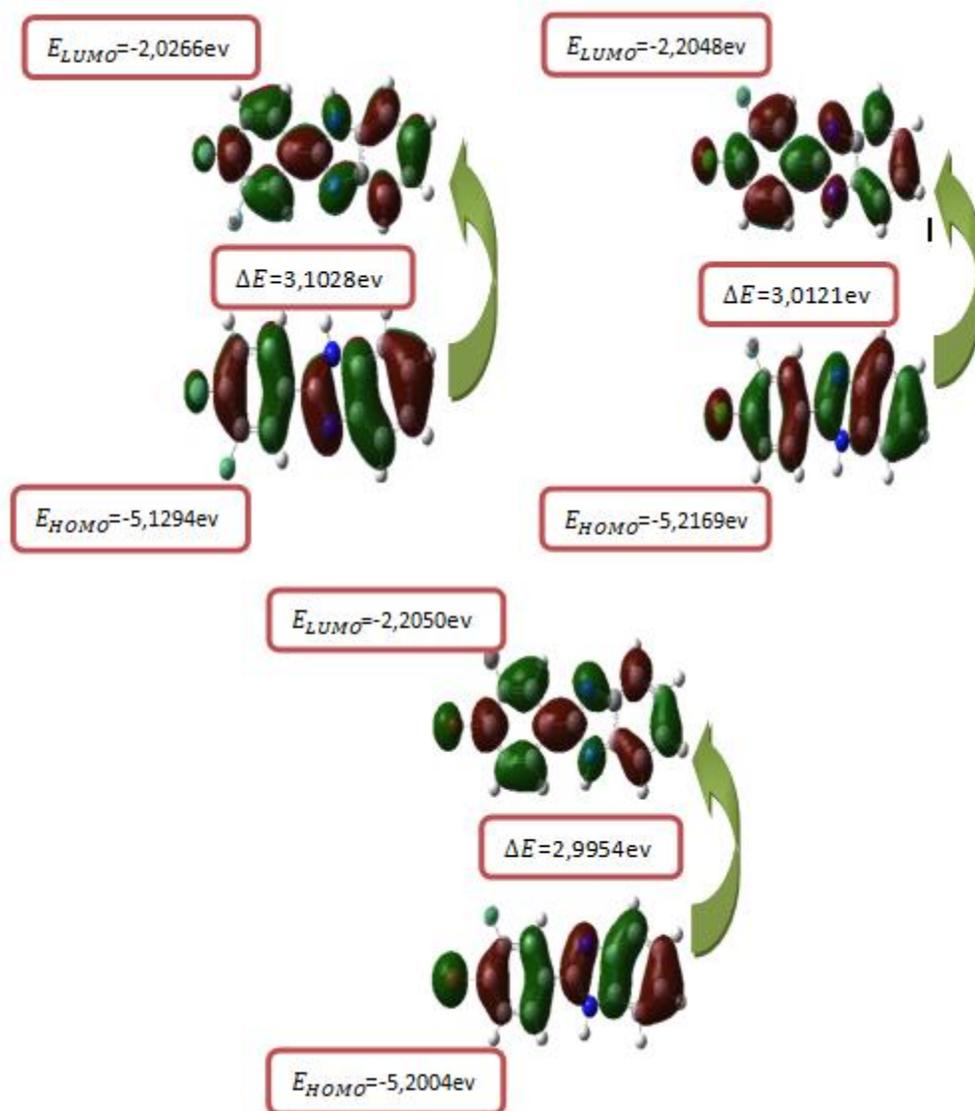
Un bon électrophile est donc associé à un potentiel chimique très bas et / ou à une faible dureté chimique.

<sup>61</sup> R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 2 (1934) 782.

<sup>62</sup> J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, Electrophilicitybased charge transfer descriptor. J. Phys. Chem. (2007), A 111, 1358–1361.

## Chapitre VI Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de benzimidazole

A partir de la structure optimisée avec les trois niveaux de calcul, nous avons effectué une analyse des orbitales moléculaires. Les énergies de HOMO, LUMO et l'écart énergétique ( $\Delta E = \text{HOMO} - \text{LUMO}$ ) ont été calculés à l'aide des trois fonctionnelles B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d,p) sont reportées dans le **Tableau IV.1**. Ces orbitales nous informent sur le mode d'interaction entre les entités moléculaires. La HOMO agit comme donneur d'électron et la LUMO agit comme accepteur d'électron. Le calcul du Gap énergétique d'orbitale frontière nous aide à caractériser la réactivité chimique et la stabilité cinétique de la molécule. Pour une molécule possédant une petite différence d'énergie (Gap) est polarisable et généralement associé à une réactivité élevée, et une basse stabilité cinétique et se nomme une molécule douce. Les représentations des orbitales moléculaires frontières pour les structures optimisées sont illustrées dans la **Figure IV.1**, les régions vertes et rouges des figures représentent les OM avec des phases totalement opposées. La phase positive de la molécule est représentée en couleur rouge et la phase négative en couleur verte. Selon les résultats du **tableau VI.1**, l'énergie obtenue par la fonctionnelle B3LYP pour l'orbitale HOMO est inférieure à celle calculée par PBE et HSEH1PBE. Cependant, l'énergie de l'orbitale LUMO obtenue par la B3LYP est élevée par rapport à celle obtenus par les fonctionnelles PBE et HSEH1PBE. Par conséquent, les valeurs absolues du gap énergétique ( $\Delta E$ ) obtenu par la PBE sont inférieures à celle obtenue par la B3LYP et HSEH1PBE. 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 l'orbitale moléculaire la plus haute occupée à l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée.



**Figure IV.1** Présentation HOMO et LUMO des molécules F-Cl, F-F et F-Br. Les énergies de ces niveaux sont calculées par la méthode DFT/PBE dans la base 6-31(d, p)

#### IV-1-2 Les indices de réactivité globaux

L'étude de la réactivité globale des molécules est basée sur le calcul des indices globaux déduits des propriétés électroniques à partir de la théorie fonctionnelle de densité conceptuelle. Ils sont déduits des valeurs de l'énergie des orbitales moléculaires frontières telles que : l'indice d'électrophile ( $\omega$ ), le potentiel chimique ( $\mu$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ) et la dureté ( $\eta$ ). Selon les résultats du **tableau VI.1**, Plus le

## *Chapitre VI Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de benzimidazole*

potentiel d'ionisation est élevé, plus la molécule est dure, donc stable et moins réactif, la molécule qui nécessite une grande énergie pour être ionisé est F-Cl avec une énergie de 5.9046 eV. Par contre la forme moléculaire qui donne les électrons facilement (plus réactive) est F-Br avec une valeur de 5.7596 eV. L'ordre décroissant des potentiels d'ionisation des molécules est les suivant :

$$\mathbf{IP}_{(F-Cl)} > \mathbf{IP}_{(F-F)} > \mathbf{IP}_{(F-Br)}$$

L'ordre décroissant d'affinité électronique est :

$$\mathbf{EA}_{(F-Br)} > \mathbf{EA}_{(F-Cl)} > \mathbf{EA}_{(F-F)}$$

Un bon électrophile est associé à un potentiel chimique très bas (électronégativité élevée) et à une faible dureté chimique. A partir des résultats la forme moléculaire qui a le potentiel le plus important est F-F avec un potentiel de -3.6056 eV, donc elle est moins stable et plus réactive. L'ordre du potentiel chimique des molécules est :

$$\mathbf{\mu}_{(F-F)} > \mathbf{\mu}_{(F-Cl)} > \mathbf{\mu}_{(F-Br)}$$

La dureté chimique peut être vue comme la résistance d'un système moléculaire au transfert d'électron, On observe que les molécules les plus résistantes au transfert d'électrons sont F-Br avec une valeur de -3.7878 eV et F-Cl avec une valeur de -3.7345 eV. Donc elles sont les plus stables par contre et les formes anioniques sont les plus molles. L'ordre de la dureté des molécules est :

$$\mathbf{\eta}_{(F-Br)} > \mathbf{\eta}_{(F-Cl)} > \mathbf{\eta}_{(F-F)}$$

## Chapitre VI Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de benzimidazole

**Tableau IV.1**

Energie de gap ( $\Delta E$ ), potentiel d'ionisation( $I$ ), affinité électronique( $A$ ), potentiel chimique( $\mu$ ), électronégativité ( $\chi$ ), la dureté ( $\eta$ ), et l'indice d'électrophile( $\omega$ ) de des dérivés de benzimidazole calculés par DFT au niveau 6-31G(d,p)

		E (ua)	$E_{HOMO}(ev)$	$E_{LUMO}(ev)$	$\Delta E(ev)$	IP(ev)	EA(ev)	$\mu(ev)$	$\chi(ev)$	$\eta(ev)$	S(ev)	$\omega(ev)$
F-Cl	B3LYP	-1168.8962	-5.9046	-1.5644	4.3403	5.9046	1.5644	-3.7345	3,7345	2.1701	1.0851	3,2133
	PBE	-1168.7365	-5.2169	-2.2048	3.0121	5.2169	2.2048	-3.7109	3.7109	1.5061	0.7530	4.5717
	HSEH1PBE F	-1168.8946	-5.7745	-1.8071	3.9674	5.7745	1.8071	-3.7908	3.7908	1.9837	0.9918	3.6221
F-F	B3LYP	-809.4043	-5.8358	<b>-1.3754</b>	4.4604	5.8358	<b>1.3754</b>	-3.6056	3.6056	2.2302	1.1151	2.9146
	PBE	-808.4792	-5.1295	-2.0266	3.1028	5.1295	2.0266	-3.5780	3.5780	1.5514	0.7757	4.1260
	HSEH1PBE	-808.5912	-5.7038	-1.6149	4.0889	5.7038	1.6149	-3.6593	3.6593	2.0444	1.0222	3.2749
F-Br	B3LYP	-3280.1956	-5.7596	-1.8160	3.9436	5.7596	1.8160	-3.7878	3.7878	1.9718	0.9859	3.6382
	PBE	-3280.0426	-5.2005	-2.2051	2.9954	5.2005	2.2051	-3.7028	3.7028	1.4977	0.7488	4.5772
	HSEH1PBE	-3280.1956	-5.7594	-1.8160	3.9434	5.7594	1.8160	-3.7877	3.7877	1.9717	0.9858	3.6382

### IV-2 Propriétés optiques non linéaires

Une grande famille de molécules organiques présentant de forte réponse non linéaire quadratique est basée sur une structure du type accepteur- $\pi$ -donneur où deux groupements respectivement accepteur et donneur d'électrons sont reliés par un réseau de liaisons  $\pi$ . Ce type de molécules présente généralement un fort moment dipolaire et est appelé « push-pull »<sup>(63)</sup>.



**Figure IV.2** Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons (D) relié par un système  $\pi$  conjugué à un groupement accepteur d'électrons (A)

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

$$\mu_{\text{tot}} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad \text{(IV.6)}$$

$$\alpha_{\text{tot}} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad \text{(IV.7)}$$

$$\beta_{\text{tot}} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad \text{(IV.8)}$$

Où :

- $\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$
- $\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz}$
- $\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yzz}$

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

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

---

<sup>63</sup>B.L.Davydov, L.D.Dekacheva, V.V.Dunina, M.E.Zhabotinski, V.F.Zolin, L.G.Koreneva et M.A.Samokhina. JETP Lettres, 12, 16, 1970 .

### IV-2-1 Propriétés optiques non linéaires de dérivés de benzimidazole

Dans la seconde partie de notre travail nous avons étudié les propriétés optiques non linéaires de dérivés de benzimidazole. La détermination de ces propriétés (ONL) avec précision reste difficile et demande une attention particulière notamment pour le choix de la base. Les géométries ont été obtenues par la méthode DFT avec la base 6-31G (d,p). Le choix de cette méthode est justifié par le fait qu'elle donne des bons résultats en ce qui concerne les paramètres géométriques moléculaires. La valeur maximale du moment dipolaire a été obtenue avec la fonctionnelle HSEH1PBE (4.3283D) pour F-Cl, Par contre la plus basse valeur a été obtenue par la fonctionnelle PBE (3.9380, 4.0259D) pour F-F, F-Br.

#### Tableau IV.2

Moment dipolaire  $\mu_{tot}$  (D) de dérivés de benzimidazole par DFT au niveau 6-31G (d,p)

		$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	$\mu_{tot}$
F-Cl	B3LYP	1.8291	-3.9228	0.0000	4.3283
	PBE	-1.7533	-3.7292	0.0000	4.1208
	HSEH1PBE	1.8291	-3.9228	0.0000	4.3283
F-F	B3LYP	1.3931	-3.9139	0.2395	4.1614
	PBE	-1.1199	-3.7754	0.0062	3.9380
	HSEH1PBE	-1.3402	-3.9641	0.0066	4.1846
F-Br	B3LYP	1.6101	-3.9266	0.0000	4.2439
	PBE	1.5087	-3.7325	0.0000	4.0259
	HSEH1PBE	1.6104	-3.9263	0.0000	4.2438

Généralement, l'activité optique non linéaire est directement liée aux valeurs de la polarisabilité  $\alpha_{tot}$  et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre  $\beta_{tot}$ . A partir des géométries optimisées, les composantes du tenseur de polarisabilité sont obtenues en calculant les dérivées premières, et secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées cartésiennes du champ électrique. Nous avons regroupé les résultats des propriétés ONL obtenus dans les tableaux IV.3 et IV.4. On remarque que la valeur de la polarisabilité  $\alpha_{tot}$  est comprise entre  $2,3291 \times 10^{-23}$  (esu) et  $2,8996 \times 10^{-23}$  (esu).

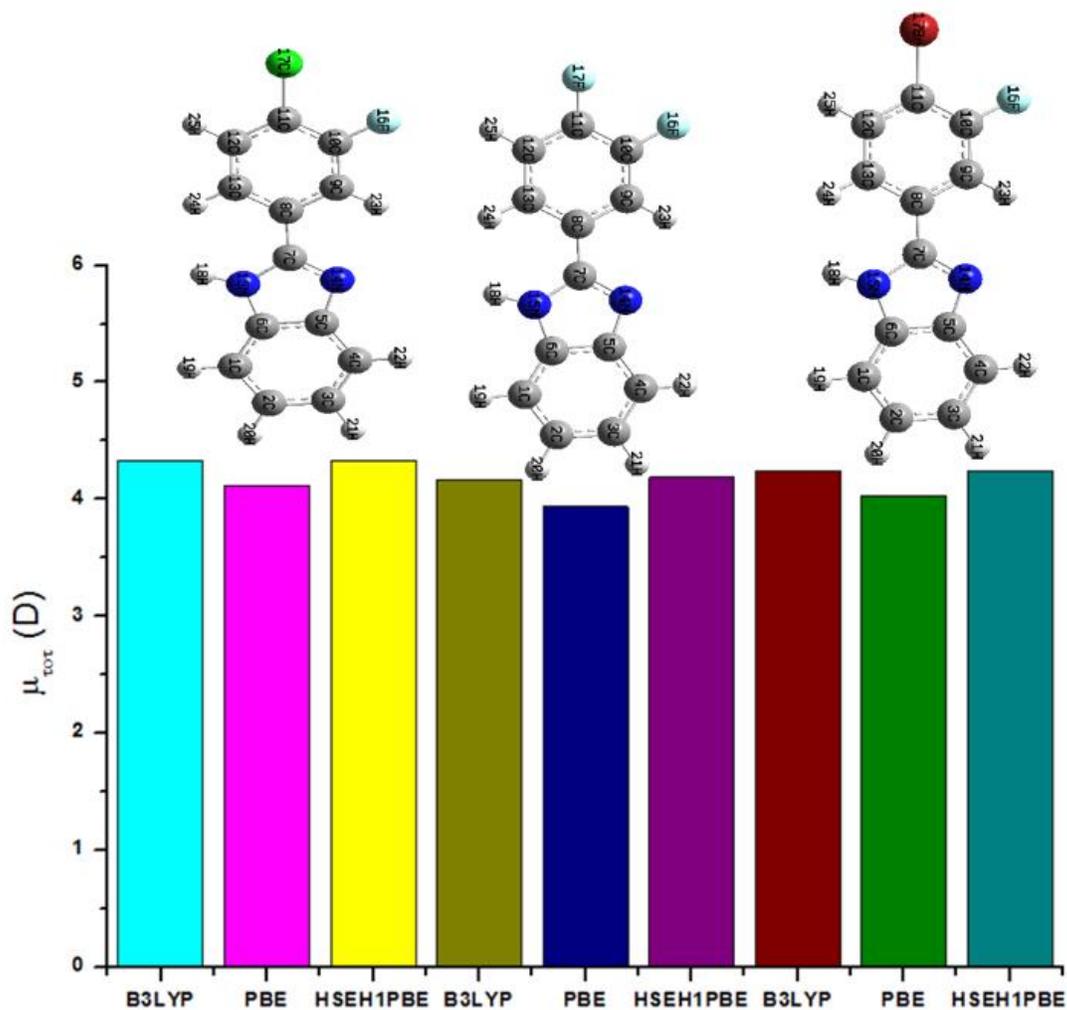


Figure IV.3 Variation du moment dipolaire de F-Cl, F-F et F-Br obtenus au niveau B3LYP, PBE et HSEH1PBE

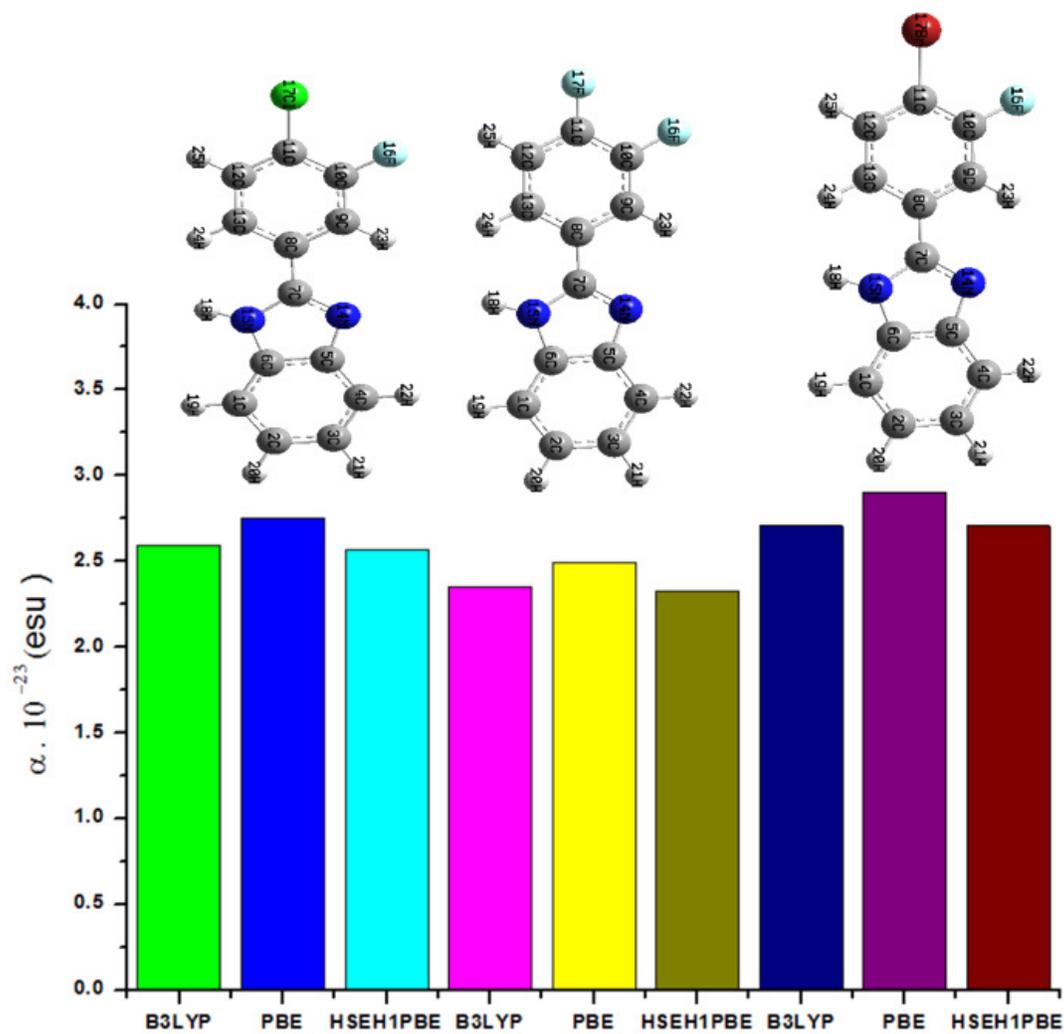


Figure IV.4 Variation du polarisabilités de F-Cl, F-F et F-Br obtenus au niveau B3LYP, PBE et HSEH1PBE

**Tableau IV.3**

Polarisabilités  $\alpha_{\text{tot}} \times 10^{-23}$  (esu) de dérivés de benzimidazole calculés par DFT au niveau 6-31G (d,p)

		$\alpha_{xx}$	$\alpha_{xy}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{xz}$	$\alpha_{yz}$	$\alpha_{zz}$	$\alpha(\text{au})$	$\alpha(\text{esu})$
F-Cl	B3LYP	320.0266	9.4714	151.4279	0.3720	-0.7954	53.5288	174.9944	2.5934
	PBE	347.7715	-9.8103	155.7829	0.0003	0.0003	54.2158	185.9234	2.7554
	HSEH1PBE	316.3223	9.2915	150.3709	0.0002	0.0003	53.7045	173.4659	2.5708
F-F	B3LYP	277.1683	10.2954	147.8953	0.7712	-1.3217	50.2943	158.4527	2.3483
	PBE	301.4022	-10.7997	152.5825	-0.0247	-0.0355	50.6522	168.2123	2.4929
	HSEH1PBE	274.2289	-10.1628	147.0913	-0.0220	-0.0353	50.1547	157.1583	2.3291
F-Br	B3LYP	334.8978	6.9328	154.0182	-0.0005	0.0011	58.9297	182.6152	2.7064
	PBE	368.0699	7.0894	159.4243	0.0003	-0.0002	59.4658	195.6533	2.8996
	HSEH1PBE	334.8917	6.9331	154.0180	-0.0005	0.0011	58.9297	182.6131	2.7063

**Tableau IV.4**

Hyperpolarisabilités  $\beta_{\text{tot}} \times 10^{-30}$  (esu) de dérivés de benzimidazole calculés par DFT au niveau 6-31G (d,p)

		$\beta_{xxx}$	$\beta_{xyx}$	$\beta_{yxy}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{xxz}$	$\beta_{xyz}$	$\beta_{yyz}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zzz}$	$\beta(\text{au})$	$\beta(\text{esu})$
F-Cl	B3LYP	-1002.6603	-31.5550	80.7914	-91.3496	-3.4581	-3.9037	-4.3810	-6.6875	0.4346	0.0022	936.6309	8.0918
	PBE	1036.7288	-33.2418	-99.4121	-106.5068	0.9119	0.1566	-1.1388	4.5719	-0.5590	-0.8229	952.2823	8.2271
	HSEH1PBE	-941.5138	-33.8641	80.9862	-88.6992	-0.3810	0.2169	0.3502	-5.7729	-1.3140	-0.4513	875.1127	7.5604
F-F	B3LYP	-727.8477	-61.8235	59.8333	-104.9479	-5.4362	-4.7000	-1.4214	-7.2517	-2.7901	0.4075	696.2592	6.0152
	PBE	827.2683	-68.3735	-73.0493	-121.0142	0.2441	1.8665	-1.6607	7.4123	-3.0044	0.8248	785.5555	6.7867
	HSEH1PBE	692.8435	-56.4881	-53.2540	-83.4866	1.8294	-3.1971	4.3679	6.2097	3.7518	0.4079	660.0432	5.7023
F-Br	B3LYP	-903.8680	-6.4226	78.3262	-87.0153	0.6874	-1.2418	-1.5991	-14.6137	0.4371	-0.3751	845.2882	7.3027
	PBE	-878.8223	-3.2741	98.7319	-105.1271	-2.0593	-1.4861	-0.6652	-14.4227	1.0724	-1.3957	801.7404	6.9265
	HSEH1PBE	-903.5785	-6.4421	78.3076	-87.0049	0.6839	-1.2439	-1.6011	-14.6125	0.4388	-0.3750	845.0185	7.3004

## Chapitre VI Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de benzimidazole

Il apparaît clairement que la plus grande valeur de l'hyperpolarisabilité est obtenue en utilisant fonctionnelle PBE. L'urée ( $\mu$  (1,3732 Debye) et  $\beta$  ( $0,3728 \times 10^{-30}$  esu)) est l'une des molécules prototypiques utilisées dans l'étude des propriétés NLO des systèmes moléculaires et elle a été utilisée comme une valeur seuil pour faire la comparaison..

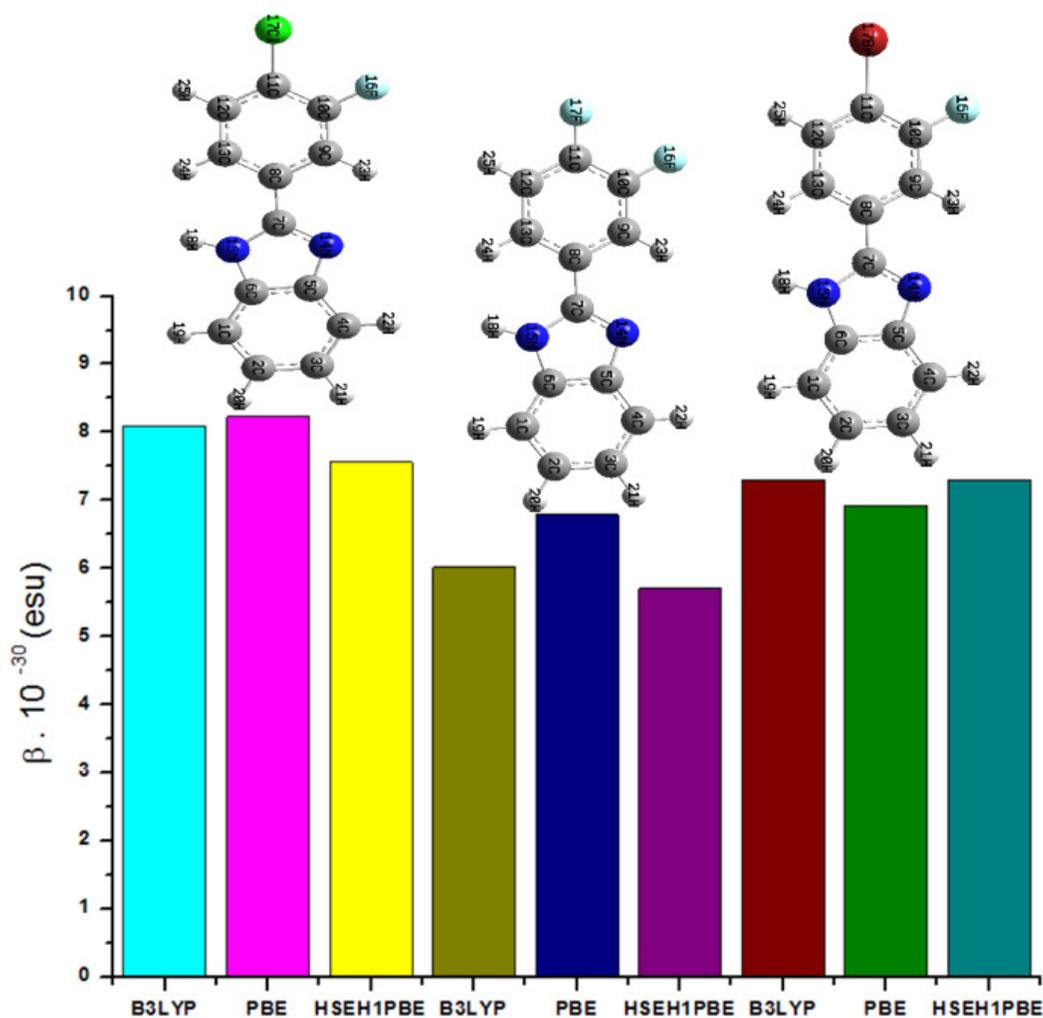
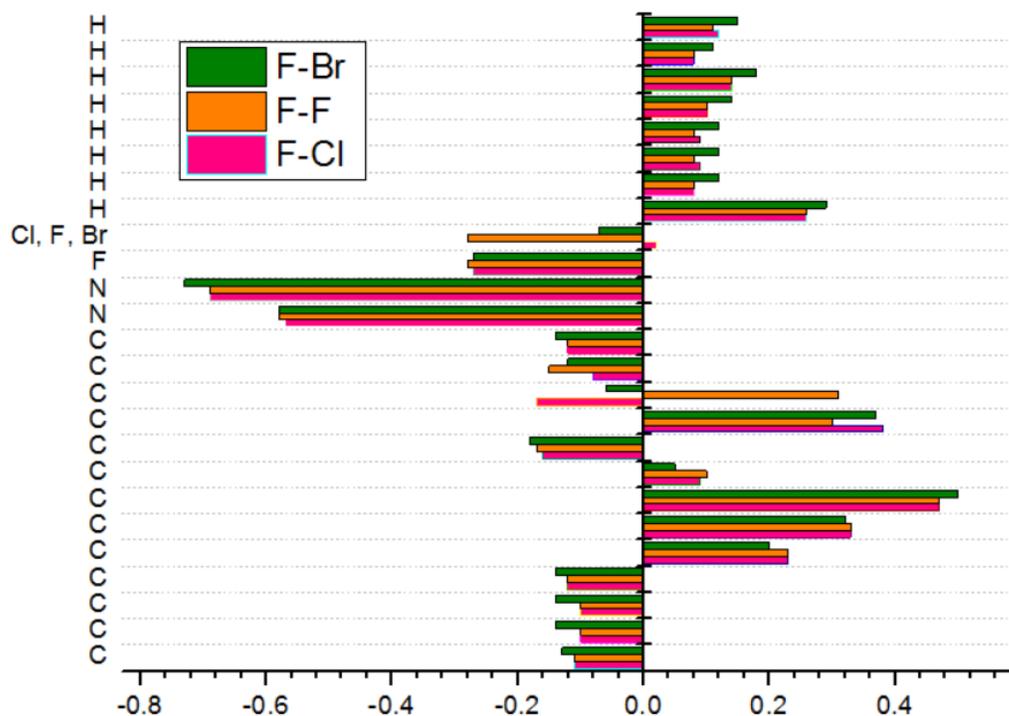


Figure IV.5 Variation d' Hyperpolarisabilités de F-Cl, F-F et F-Br obtenus au niveau B3LYP, PBE et HSEH1PBE

### IV.3. Charges de Mulliken

Le calcul des charges atomiques de Mulliken joue un rôle important dans l'application du calcul de chimie quantique des systèmes moléculaires en raison de l'effet des charges atomiques sur le moment dipolaire, la polarisabilité, la structure électronique et plusieurs d'autres propriétés des systèmes moléculaires. La distribution des charges sur les atomes suggèrent la formation des paires donneur et accepteur impliquant le transfert de charge dans la molécule. Les valeurs de la charge atomique ont été obtenues par l'analyse de la population de Mulliken <sup>(64)</sup>. Les charges atomiques de Mulliken de dérivés de benzimidazole obtenues par les fonctionnelles B3LYP, PBE et HSE1HPBE avec la base de calcul 6-31G (d,p) sont regroupées dans le Tableau VI.5.



**Figure V.6** Charges des atomes de F-Cl, F-F et F-Br obtenus au niveau B3LYP

---

<sup>64</sup> Mulliken RS, Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions, J. Chem. Phys. 1955;23:1833-1840.

## *Chapitre VI Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de benzimidazole*

Tableau VI.5.

Charges de Mulliken de dérivés de benzimidazole optimisée aux niveaux de calcul B3LYP, PBE et HSE1HPBE avec la base 6-31G (d,p)

N°	Atomes	F-Cl			F-F			F-Br		
		B3LYP	PBE	HS1HPBE	B3LYP	PBE	HS1HPBE	B3LYP	PBE	HS1HPBE
1	C	-0.11	-0.12	-0.13	-0.11	-0.12	-0.13	-0.13	-0.11	-0.13
2	C	-0.10	-0.12	-0.14	-0.10	-0.12	-0.14	-0.14	-0.12	-0.14
3	C	-0.10	-0.11	-0.14	-0.10	-0.11	-0.14	-0.14	-0.11	-0.14
4	C	-0.12	-0.13	-0.14	-0.12	-0.13	-0.14	-0.14	-0.13	-0.14
5	C	0.23	0.22	0.20	0.23	0.22	0.20	0.20	0.22	0.2
6	C	0.33	0.33	0.32	0.33	0.33	0.32	0.32	0.33	0.32
7	C	0.47	0.45	0.50	0.47	0.45	0.50	0.50	0.45	0.50
8	C	0.09	0.09	0.05	0.10	0.09	0.05	0.05	0.10	0.05
9	C	-0.16	-0.16	-0.18	-0.17	-0.17	-0.19	-0.18	-0.17	-0.18
10	C	0.38	0.35	0.39	0.30	0.28	0.30	0.37	0.33	0.37
11	C	-0.17	-0.19	-0.22	0.31	0.28	0.31	-0.06	-0.03	-0.06
12	C	-0.08	-0.09	-0.11	-0.15	-0.16	-0.19	-0.12	-0.11	-0.12
13	C	-0.12	-0.12	-0.13	-0.12	-0.13	-0.14	-0.14	-0.13	-0.14
14	N	-0.57	-0.55	-0.58	-0.58	-0.55	-0.58	-0.58	-0.55	-0.58
15	N	-0.69	-0.67	-0.73	-0.69	-0.67	-0.73	-0.73	-0.68	-0.73
16	F	-0.27	-0.24	-0.27	-0.28	-0.25	-0.28	-0.27	-0.23	-0.28
17	Cl, F, Br	0.02	0.04	0.05	-0.28	-0.24	-0.28	-0.07	-0.07	-0.07
18	H	0.26	0.26	0.29	0.26	0.26	0.29	0.29	0.26	0.29
19	H	0.08	0.09	0.12	0.08	0.09	0.12	0.12	0.09	0.12
20	H	0.09	0.10	0.12	0.08	0.10	0.12	0.12	0.10	0.12
21	H	0.09	0.10	0.12	0.08	0.10	0.12	0.12	0.10	0.12
22	H	0.10	0.11	0.14	0.10	0.11	0.13	0.14	0.11	0.14
23	H	0.14	0.15	0.18	0.14	0.15	0.18	0.18	0.15	0.18
24	H	0.08	0.08	0.11	0.08	0.08	0.11	0.11	0.08	0.11
25	H	0.12	0.13	0.15	0.11	0.12	0.15	0.15	0.12	0.15

Les résultats du tableau VI.5 révèlent l'effet de la fonctionnelle sur les valeurs des charges de Mulliken. Le même comportement est observé pour les fonctionnels hybrides B3LYP, PBE et HSE1HPBE. En effet, pour les atomes d'hydrogène, la différence varie entre 0,01 et 0.03 et pour les autres atomes, l'écart ne dépasse pas 0,04 e. L'analyse de la charge atomique de Mulliken montre que les deux atomes d'azote N14 et N15 ont des valeurs maximales de charge négative ce qui imposent des charges positives à tous les atomes de carbone liés à ces deux atomes très électronégatifs, D'autre part, la valeur de la charge positive maximale est obtenue pour l'atome C7 dû à la charge négative de d'azote N15. De plus, tous les atomes d'hydrogène ont des charges positives nettes de sorte que

tous les atomes de carbone liés à ces atomes électropositifs présentent des charges négatives.

Le tableau VI.5. Montre que les atomes N14, et H23 possèdent les plus grandes charges négatives et positives de valeurs **-0.57** et **0.14** respectivement pour les trois molécules. Ces résultats confirment l'existence d'une interaction de type C-N...H.

#### **IV.4. Potentiel électrostatique**

Une façon courante pour visualiser la distribution de charge dans une molécule est de cartographier le potentiel électrostatique sous la forme d'un tracé de contour à deux dimensions ou de la distribution du potentiel électrostatique de surface (ESP) ou du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) à trois dimensions. Le MEP est très important et plus largement utilisé. Son importance réside dans le fait qu'il présente simultanément la taille moléculaire, la forme ainsi que les régions de potentiel électrostatique positif, négatif et neutre en termes de graduation de couleur. Cette propriété physique est très utile dans l'étude de la structure moléculaire <sup>(65)</sup>. En général, les différentes valeurs du potentiel électrostatique sont représentées par des couleurs différentes dans un intervalle donné. Le rouge représente les régions les plus négatives (potentiel électrostatique négatif correspond à une attraction du proton par la densité des électrons dans la molécule), le vert et le jaune montrent les régions les moins électrostatiques et le bleu indique les régions les plus positives (potentiel électrostatique positif correspond à la répulsion du proton par les noyaux atomiques dans les régions où la densité électronique est faible) du potentiel électrostatique et le vert représente la région du potentiel zéro.

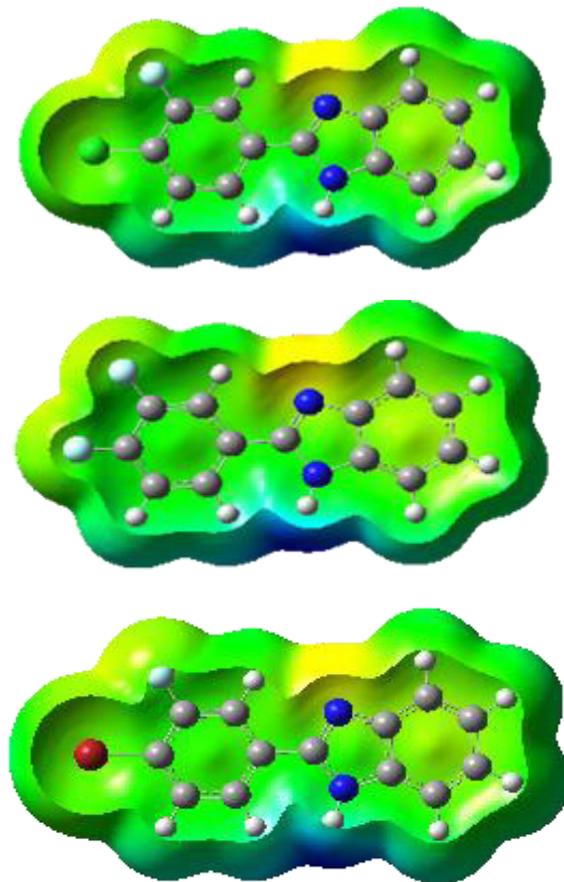
En outre, le potentiel électrostatique est un concept très utile dans la compréhension des sites pour l'attaque électrophile et nucléophile ainsi que les interactions de liaison hydrogène <sup>(66)</sup>.

---

<sup>65</sup> Drissi M, Chouaih A, Megrouss Y, Hamzaoui F. Electron Charge Density Distribution from X-Ray Diffraction Study of the 4-Methoxybenzenecarbothioamide Compound. *Journal of Crystallography*, 2013;2013 : 1-7.

<sup>66</sup> Scrocco E, Tomasi J. Electronic Molecular Structure, Reactivity and Intermolecular Forces: An Euristic Interpretation by Means of Electrostatic Molecular Potentials. *Adv.*

Les graphiques (3D) MEP de la dérivés de benzimidazole obtenus avec la géométrie optimisée par le niveau de calcul B3LYP/6-31G (d, p) sont illustrés sur la **figure VI.3**.



**Figure VI.7** Potentiel électrostatique de F-Cl, F-F, F-Br respectivement

Selon Les résultats obtenus, les cartes MEP montrent que les sites potentiels moins négatifs sont situés sur les atomes d'azote (N14). Par contre les sites potentiels positifs sont localisés autour des atomes d'hydrogène pour les trois molécules, Ces sites donnent des informations sur les régions à partir desquelles le composé peut avoir des interactions intermoléculaires. La figure. V.3 confirme l'existence d'une interaction de type C-N...H23

*Conclusion*

## *Conclusion générale*

---

Nous avons effectué une étude théorique des propriétés géométriques, propriétés Vibrationnelles de dérivés de benzimidazole. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP, PBE et HSEH1PBE avec la base 6-31G (d, p). Les calculs d'optimisation de géométrie de ces molécules ont été effectués en utilisant le logiciel Gaussian 09. A ce stade de travail, les résultats obtenus par la fonctionnelle B3LYP sont meilleurs. Les fréquences de vibration sont étudiés en utilisant la méthode de DFT avec la base 6-31G (d, p). Chaque fréquence de vibration est attribuée sur la base de la distribution d'énergie potentielle (PED).

L'énergies HOMO – LUMO, le gap énergétique, moment dipolaire, polarisabilité, l'hyperpolarisabilité, indices de réactivité globaux et les charges de Mulliken ont été calculés par la méthode de la DFT utilisant les fonctionnelles B3LYP, HSEH1PBE, PBE avec la base 6-31G (d,p).

Nous pouvons dire que la DFT reste la méthode la plus appropriée pour ce type de paramètres. Par conséquent, ces résultats montrent que ces composés présentent une délocalisation électronique importante et ils peuvent avoir des applications diverses en relation avec le transfert d'électrons.

Ces simulations numériques permettent néanmoins d'obtenir des informations fiables sur le rôle de la structure géométrique, et de la nature des substituant sur les propriétés ONL. Elles constituent un outil précieux pour prédire l'évolution des caractéristiques moléculaires, et permettent ainsi d'optimiser le choix des molécules, avant de les synthétiser. Il pourrait être intéressant de synthétiser les composés ayant la plus grande valeur de  $\beta$  et la plus petite valeur de l'écart énergétique.

# *Bibliographies*

1. Barker HA, Smyth RD, Weissbach H, Toohey JI, Ladd JN and Volcani BE. Isolation and properties of crystalline cobamide coenzymes containing Benzimidazole or 5,6-Dimethylbenzimidazole. *Journal of Biological Chemistry*. 1960;235(2):480-488.
2. Patil A, Ganguly S and Surana S. A systematic review of benzimidazole derivatives as an antiulcer agent. *Rasayan J Chem*. 2008;1(3), 447-460.
3. Berbouche Dalila, Etude théorique et modélisation des quelques molécules biologiques actives, thèse de doctorat, Université Med Khider Biskra, 2014
4. C.C.J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys*. 1951 ;23 ,69.
5. W. Heisenberg ,*Z. Physik* (1927) 43, 172.
6. Hu C., Chong D. P., "Encyclopedia of computational chemistry", (Von Ragué Schleyer P. Ed.), John Wiley and sons, 664, 1998
7. Schrödinger, E. *Ann. Physik*.(1926) ,84, 361.
8. Born, D; Oppenheimer, J.R. *Ann. Phys. Rev.* (1927), 84, 457.
9. D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc*, (1928), 24, 89.
10. V. Fock, *Z. Phys.* (1930), 61, 126.
11. J. L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Inter-Editions/Editions du CNRS: Paris, **1989**.
12. G. Berthier, *J. Chem Phys*, (1954), 51, 363.
13. J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys*, (1954),22, 571.
14. S. Boys, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* (1934-1990), 1950, 200(1063), 542–554.
15. P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* (1955), 97, 1474.
16. E. Fermi, *Rend. Lincei*, 1928, 7, 342–346.
17. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, 136(3B), 864–871.
18. W. Kohn, L. Sham, et al., *Phys. Rev*, 1965, 140(4A), A1133–A1138
19. P. Dirac In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Vol.26, 1930.
20. T. Kato, *Perturbation theory for linear operators*, Springer. (1980).
21. M. R. Hoffmann, H. F. Schaefer, *Adv. Quantum Chem*. (1986),18, 207– 279.
22. J. Hinze, C. C. J. Roothaan. *Phys. Suppl.* (1967), 40, 37–51.
23. L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc* 23 (1928) 542.
24. E. Fermi. *Z. Phys* 48 (1928) 73.
25. W. Kohn, *Density functional theory: Fundamentals and applications*, In F Bassani, F. Fumi, M. P. Tosi, editors, *Highlights of Condensed Matter Theory* (Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"). Elsevier Science Ltd, (1985).
26. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
27. W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133
28. H. Masumoto, K. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn*. 32, 1972, 281–281
29. K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongebreur, *J. Magn. Magn. Mater.* 38 (1983) 1.
30. P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Alloys and compounds of d-elements with main group elements Part 2*, in: H.R.J. Wijn (Ed.), *Landolt-Börnstein, New Series, Group III*, vol. 19/c, Springer, Berlin, 1988, pp. 75–184.
31. L.J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev* 145 (1966) 561

## *Bibliographies*

---

32. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *phys Rev. B* 46 (1992) 6671.
33. J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
34. J. Harris and R. Jones, *J. Phys. F*, 1974, 4, 1170–1186.
35. A. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98(7), 5648–5652.
36. J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(18), 3865–3868.
37. C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110(13), 6158–6170.
38. M. Gaba, S. Singh, C. Mohan. Benzimidazole: an emerging scaffold for analgesic and anti-inflammatory agents. *Eur J Med Chem.* (2014), 76:494-505.
39. R.W. DeSimone, K.S. Currie, S.A. Mitchell, J.W. Darrow, D.A. Pippin. Privileged structures: applications in drug discovery. *Comb Chem High T Scr.* (2004), 7:473-494.
40. Mariappan G, Bhuyan NR, Kumar P, Kumar D, Murali K, Synthesis and biological evaluation of Mannich bases of benzimidazole derivatives, *Indian J. Chem.*, 2011, 1216-1219
41. Lednicer D, Mitscher LL, *The organic chemistry of drug synthesis*, Wiley Interscience, 2005, (5), 115
42. Bielory L, Lien KW, Bigelsen S, Efficacy and tolerability of newer antihistamines in the treatment of allergic conjunctivitis, *Drugs*, (2005), (65), 215–228.
43. Sharma S, Sharma MC, Kohli DV, Design, synthesis and pharmacological investigation of some benzimidazole derivatives 4'-(5,6-Substitued-2-trifluoromethyl benzoimidazol-1-ylmethyl)-biphenyl-2-carboxylic acid as a potent antihypertensive agents. *J. Optoelectron. Biomed. M.*, 2010, (2), 203-211.
44. <file:///C:/Users/hp/Desktop/10%20chapitre%2001%20et%20%20correction%20de%20benzimi>
45. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Benzimidazole>
46. A. E. Frisch, A. B. Nielsen, A. J. Holder, *Gauss view*, Gaussian Inc., Pittsburg, USA (2003).
47. <http://dx.doi.org/10.1051/photon/20115368>
48. G. Herzberg, “*Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*”, Van Nostrand Reinhold, New York, N.Y., (1945), Chapitre 2.
49. Erwin Klingsberg. *Pyridine and its derivatives part one interscience publishers*, Editor Atircricon Cyanamid vompany, Bound Brook, New Jersey, INC. NEW YORK Interscience Publishers LTD., London (1960)
50. M.H. Jamroz, *Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4*, Warsaw, 2004.
51. Anto, P.; Panicker, C. Y.; Varghese, H. T.; Philip, D.; Arpaci, O. T.-.; Tekiner-Gulbas, B.; Yildiz, I. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2007, 67, 744.
52. Saxena, R.; Kandpal, L.; Mathur, G. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2002, 40, 3959.
53. Durig, J.R., Zhou, S.X., Zhou, C.X., Durig, N.E., *J. Mol. Struct.* (2010), 967, 1–14.
54. Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Freq*, third ed., Wiley, New York (2001).
55. Sundaraganesan, N., Meganathan, C., Mustafa Kurt. *J. Mol. Struct.* (2008), 891, 284.

## *Bibliographies*

---

- 56.** Li, L.; Cai, T.; Wang, Z.; Zhou, Z.; Geng, Y.; Sun, T. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2014, 120, 106.
- 57.** Roeges, N. P. Wiley 1994.
- 58.** Saravanan RR, Seshadri S, Gunasekaran S, Mendoza-Meroño R , Garcia-Granda S. Crystallographic, experimental (FT-IR and FT-RS) and theoretical (DFT) investigation, UV-Vis, MEP, HOMO-LUMO and NBO/NLMO of (E)-1-[1-(4-Chlorophenyl) ethylidene] thiosemicarbazide. *Spectrochim. Acta Part A.* 2014;121: 268-275.
- 59.** Fleming I. *Frontier Orbitals, Organic Chemical Reactions.* 1976, Wiley, London.
- 60.** PEARSON RG. Chemical hardness and density functional theory. *J. Chem. Sci.* 2005; 117(5): 369–377.
- 61.** R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 2 (1934) 782.
- 62.** J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, Electrophilicitybased charge transfer descriptor. *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 1358–1361.
- 63.** B.L.Davydov, L.D.Dekacheva, V.V.Dunina, M.E.Zhabotinski, V.F.Zolin, L.G.Koreneva et M.A.Samokhina. *JETP Lettres*, 1970, 12, 16.
- 64.** Mulliken RS, Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions, *J. Chem. Phys.* 1955;23:1833-1840.
- 65.** Drissi M, Chouaih A, Megrouss Y, Hamzaoui F. Electron Charge Density Distribution from X-Ray Diffraction Study of the 4-Methoxybenzenecarbothioamide Compound. *Journal of Crystallography*, 2013;2013 : 1-7.
- 66.** Scrocco E, Tomasi J. Electronic Molecular Structure, Reactivity and Intermolecular Forces: An Euristic Interpretation by Means of Electrostatic Molecular Potentials. *Adv. Quantum Chem.* 1978;11:115-193. doi: 10.1016/S0065-3276(08)60236-1

## Résumé

Ce travail porte sur une étude théorique de dérivés de benzimidazole, Les calculs théoriques ont été réalisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT/ B3LYP), (DFT/ PBE) et (DFT/ HSEH1PBE) avec les bases 6-31G (d, p). Les résultats de calcul réalisés par (DFT) avec la Fonction B3LYP et la base 6-31G (d,p) conduit à des résultats similaires dans les angles et longueurs de liaison par rapport à l'expérience. Les calculs de spectroscopie IR ont permis d'attribuer des fréquences aux différents modes de vibration de la molécule. Cette étude a été réalisée pour plusieurs propriétés telles que les propriétés électroniques et les propriétés optiquement non-linéaires. Celles-ci ont été calculées en utilisant les méthodes DFT avec les Fonctionnelles B3LYP, HSEH1PBE, PBE. Le moment dipolaire électrique  $\mu$ , la polarisabilité  $\alpha$  et l'hyperpolarisabilité  $\beta$ , la charge Mulliken, potentielle électrostatique ont été calculés en utilisant la méthode DFT. Les calculs d'HOMO, LUMO et  $\Delta E$  montrent clairement la relation inverse de l'écart HOMO-LUMO avec l'hyperpolarisabilité.

**Mots clés :** DFT, benzimidazole, ONL, HOMO, LUMO

## Abstract

This work relates to a theoretical study of benzimidazole derivatives, The theoretical calculations were carried out using the density functional theory (DFT / B3LYP), (DFT / PBE) and (DFT / HSEH1PBE) with bases 6-31G (d, p). The calculation results carried out by (DFT) with the B3LYP function and the bases 6-31G (d, p) leads to similar results in the angles and lengths of connection compared to the experiment. The IR spectroscopy calculations made it possible to assign frequencies to the different modes of vibration of the molecule. This study was carried out for several properties such as electronic properties and optically non-linear properties. These were calculated using the DFT methods with the Functional B3LYP, HSEH1PBE, PBE. The electric dipole moment  $\mu$ , the polarizability  $\alpha$  and the hyperpolarizability  $\beta$ , the Mulliken charge, electrostatic potential were calculated using the DFT method. The HOMO, LUMO and  $\Delta E$  calculations clearly show the inverse relationship of the HOMO-LUMO deviation with hyperpolarizability.

**Key words:** DFT, benzimidazole, ONL, HOMO, LUMO

## ملخص

يتعلق هذا العمل بدراسة نظرية لمشتقات البنزيميدازول، تم إجراء الحسابات النظرية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT / B3LYP) و (DFT / PBE) و (DFT / HSEH1PBE) مع القاعدة 31G-6(d,p). نتائج الحساب التي أجرتها (DFT) مع وظيفة B3LYP و القاعدة 31G-6(d,p) يؤدي إلى نتائج مماثلة في الزوايا وأطوال الاتصال فيما يتعلق بالتجربة. جعلت حسابات التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء من الممكن تعيين الترددات لمختلف طرق اهتزاز الجزيء. أجريت هذه الدراسة لعدة خصائص مثل الخصائص الإلكترونية والخصائص غير الخطية ضوئياً، وقد تم حسابها باستخدام طرق DFT الوظيفية مع التتابع B3LYP ، HSEH1PBE ، PBE و القاعدة 31G-6(d,p). تم حساب عزم ثنائي القطب الكهربائي  $\mu$ ، الاستقطاب  $\alpha$  وفرط الاستقطاب  $\beta$ ، شحنة مولكن، الجهد الكهروستاتيكي باستخدام DFT. تظهر حسابات HOMO و LUMO و  $\Delta E$  بوضوح العلاقة العكسية بين  $\Delta E$  و فرط الاستقطاب.

**الكلمات المفتاحية:** البنزيميدازول , DFT , HOMO, ONL, LUMO