

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 : Rayonnement

Par

Cherfi imene

Sur le thème

**Étude théorique par la méthode DFT des propriétés structurale,
vibrationnelle, électronique de coumarine**

Soutenu le : 07 / 07 /2021 devant le jury composé de :

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

Année Universitaire 2020 - 2021



Remerciement

Tout d'abord, je tien à remercier le bon Dieu le tout Puissant d'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail, également je remercie infiniment mes parents, qui notre encouragé et aidé à arriver à ce stade de formation.

Je tené tout à adresser nos profonds Remerciements et gratitude à Mme. BENHALIMA Nadia, pour sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'orientation, la confiance, la patience et le temps qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.

Je tien aussi à remercier les membres de jury Mr. ELKEURTI Mohammed et Melle. Ould Kada Moukhtaria pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leurs propositions.

A la fin je tien à remercier tous ceux et celle qui ont contribué à finaliser ce modeste travail.



Dédicace

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A mon mari Rabeh

A mes chères sœurs Mouna et Maroua et Rachha leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

A mes nièces Alâa et Mohamed

A mes chers frères, Ali et Zakaria pour leur appui et leur encouragement.

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

À mes fidèles amis Maroua Bo; Kenza Bo qui ont

M'accompagne tout au long de mes 5 ans.

Tables des matières

Introduction générale	01
Chapitre I : Concepts théoriques	
I.1. Introduction	04
I.1.1. Méthodes quantiques	04
I.1.2. Méthodes semi empiriques	04
I.1.3. Méthodes de mécanique moléculaire	05
I.2. Méthodes ab-initio	05
I.2.1. Equation de Schrödinger	06
I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	07
I.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres)	08
I.2.4. Approximation Hartree-Fock	09
I.2.5. Fonction de Base	10
I.2.6. Formulation de la Corrélation Electronique	12
I.2.6.1 Corrélation courte-portée/dynamique	12
I.2.6.2. Corrélation longue-portée/non dynamique	13
I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	14
I.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	16
I.3.2. Equations de Kohn-Sham	17
I.3.3. Solutions d'équation de Kohn-Sham	18
I.3.4. Fonctionnelle d'échange et corrélation	19
I.3.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)	19
I.3.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	20
I.3.4.3. Fonctionnelles hybrides	20
I.3.5. Base 6-311+G (d, p)	21
I.3.6. Succès et limites de la DFT	22
Chapitre II : Etude des propriétés géométriques de dérivés de Coumarine	
II.1. Définition	24
II.1.1. Coumarines simples	25
II.1.2. Domaines d'application	26
II.2. Etude des propriétés géométriques de dérivés de coumarines	27
II.2.1. Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT	27
II.2.2. Analyse des données géométriques	27
Chapitre III : Analyse vibrationnelle des dérivés de Coumarine	
III.1. Aspects théoriques de la spectroscopie de vibration dans l'infrarouge	36
III.1.1. Spectroscopie infrarouge	36
III.1.2. Principes et mise en œuvre	37
III.2. Vibration dans les molécules poly-atomiques	38

Tables des matières

<i>III.3. Modes de vibrations moléculaires</i>	38
<i>III.3 .1. Vibration de valence</i>	39
<i>III.3 .2. Vibration angulaire</i>	39
<i>III.3.3 Influence de divers facteurs sur les fréquences de vibration</i>	40
<i>III.3.4. Différentes zones du spectre en infrarouge</i>	41
<i>III.4.4. Calcul analytique des spectres IR</i>	42
<i>III.5. Caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge</i>	42
<i>III.5.1. Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge du composé OH-COUM et CH₃-CH₂-COUM</i>	43
<i>Chapitre IV: Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de coumarine</i>	
<i>IV.1 Propriétés électroniques moléculaires</i>	53
<i>IV.1.1 Orbitales moléculaires frontières (FMO)</i>	53
<i>IV.1.2 Indices de réactivité globaux</i>	55
<i>IV.2. Propriétés optiques non linéaires</i>	57
<i>IV.3. Etude de la distribution de charge</i>	62
<i>IV.4. Potentiel électrostatique</i>	65
<i>Conclusion générale</i>	68
<i>Bibliographies</i>	69

Liste des Figures

Figure. I.1 Organigramme d'un calcul auto cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique	19
Figure. I.2 Organigramme des méthodes utilisées en chimie quantique	22
Figure II.1 Plante Fève tonka	24
Figure II.2 Structure de coumarine	25
Figure II. 3 Numérotation des atomes des molécules OH-COUM et CH ₃ -CH ₂ -COUM	28
Figure III.1 Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique	38
Figure III.2 Vibration d'élongation symétrique et asymétrique	39
Figure III.3 Vibration angulaire dans le plan	40
Figure III.4 Vibration angulaire hors du plan	40
Figure III.5 Différentes zones du spectre infrarouge	42
Figure III.6 Spectre infrarouge théorique de la molécule OH-COUM	47
Figure III.7 Représentation de quelques modes théoriques de la molécule OH-COUM	48
Figure III.8 Spectre infrarouge théorique de la molécule CH ₃ -CH ₂ -COUM	51
Figure III.9 Représentation de quelques modes théoriques de la molécule CH ₃ -CH ₂ -COUM	52
Figure IV. 1 les orbitales HOMO, LUMO et leur écart d'énergie (ΔE) obtenu par la Méthode DFT/ BPV86 6-311+ G (d,p) de la molécule OH-COUM	54
Figure IV. 2 les orbitales HOMO, LUMO et leur écart d'énergie (ΔE) obtenu par la Méthode DFT/ BPV86 6-311+ G (d,p) de la molécule CH ₂ -CH ₃ -COUM	55
Figure IV.3 Représentation schématique d'une molécule « push-pull »	58
Figure IV.4 Variation du moment dipolaire d'OH-COUM et CH ₂ -CH ₃ -COUM obtenus au niveau LSDA, BPV86 et B3LYP	59
Figure IV.5 Variation du polarisabilités d'OH-COUM et CH ₂ -CH ₃ -COUM obtenus au niveau LSDA, BPV86 et B3LYP	61
Figure IV.6 Variation d' Hyperpolarisabilités d'OH-COUM et CH ₂ -CH ₃ -COUM obtenus au niveau LSDA, BPV86 et B3LYP	61
Figure IV.7 Représentation graphique des charges atomiques d'OH - COUM calculées avec les trois fonctionnelles	64
Figure IV.8 Représentation graphique des charges atomiques de CH ₂ -CH ₃ -COUM calculées avec les trois fonctionnelles	64
Figure IV.9 Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule OH-COUM	66
Figure IV.10 Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule CH ₂ -CH ₃ -COUM	67

Liste des Tableaux

Tableau II.1	<i>Structure chimique des coumarines simples hydroxylés, hydroxyle méthylé et hétérosidique en C6, C7 ou C8</i>	26
Tableau II.2	<i>Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule du OH-COUM</i>	29
Tableau II.3	<i>Angles de valences (°) calculés aux niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule du OH-COUM</i>	30
Tableau II.4	<i>Angles de torsion (°) calculés aux niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule du OH-COUM</i>	31
Tableau II.5	<i>Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule du CH₃-CH₂-COUM</i>	32
Tableau II.6	<i>Angles de valences (°) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule du CH₃-CH₂-COUM</i>	33
Tableau II.7	<i>Angles de torsion (°) calculés aux niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base 6-31+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule du CH₃-CH₂-COUM</i>	34
Tableau III.1	<i>Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé OH-COUM</i>	44
Tableau III.2	<i>Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé CH₃-CH₂-COUM</i>	49
Tableau IV.1	<i>Energies des HOMO-LUMO de la molécule en (eV)</i>	54
Tableau IV.2	<i>Indices globaux de réactivité en (eV) des molécules étudiées, calculés par les trois fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p)</i>	57
Tableau IV.3	<i>Valeurs de moments dipolaires (Debye) des deux molécules OH-COUM et CH₂CH₃-COUM obtenues par les trois fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p)</i>	59
Tableau IV.4	<i>Valeurs de polarisabilités ($\times 10^{-24}$ esu) des deux molécules OH-COUM et CH₂CH₃-COUM obtenues par les trois fonctionnelles</i>	60
Tableau IV.5	<i>Valeurs de hyper-polarisabilités ($\times 10^{-30}$ esu) des deux molécules OH-COUM et CH₂CH₃-COUM obtenues par les trois fonctionnelles</i>	60
Tableau IV.6	<i>Charges de Mulliken des deux molécules OH-COUM et CH₂CH₃-COUM obtenues par les trois fonctionnelles</i>	63



Introduction Générale



Introduction Générale

Ces dernières années, les composés hétérocycliques contenant un noyau coumarine ont été largement investis dans plusieurs travaux de recherche. Les dérivés coumarines sont des molécules à transfert de charges qui trouvent leurs applications dans divers domaines tels que l'optoélectronique, le photovoltaïque ^(1,2,3) et le domaine de l'activité pharmacologique, biologique et industriel. Des recherches sur ce type de composés ont montré qu'ils peuvent avoir des applications dans le domaine de l'optique non linéaire ^(4,5).

Les coumarines constituent une grande classe d'hétérocycles, très répandue dans le règne végétal ou elles sont à l'origine de divers métabolites secondaires au sein de certaines plantes (*Arabidopsis thaliana*, *Salvia officinalis*, *Marila Pluricostata*...). La plupart d'entre elles sont douées d'activités biologiques et pharmacologiques dues essentiellement à la présence de l'hétérocycle pyran-2-one au sein de leurs structures. Parmi ces activités on peut citer : l'activité antispasmodique, anti-inflammatoire, antioxydant, anticoagulant, antibiotique, anti-tumorale, antibactérien, antiviral, antifongique, anticancéreuse, antihypertenseur, antituberculeux, anticonvulsivant, analgésique, et anti HIV, photochimique, ainsi que diverses applications en agroalimentaire, et en cosmétique ^(6,7).

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 le physique de s'enrichir d'outil est apparu 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 ^(8,9)

¹ J.-C. Mialocq, T. Gustavsson et S. Pommeret, J Phys. IV France 9 (1999)

² A.G.Pramod , Y.F.Nadaf , C.G.Renuka , Journal of Molecular Structure 1194, 271-283 ,(2019)

³ Haijing Feng , Ranran Li , Yicong Song, Xiaoyan Li , Bo, Liu, Journal of Power Sources 345(31) 59-66 (2017)

⁴ Pascal Didier, These de doctorat, Université Louis Pasteur (Strasbourg I),(2004)

⁵ Jian Sun· Mingming Zheng· JianhongJia· Wenbiao Wang· Yanhong Cui· Jianrong Gao· Dyes and Pigments 164, 287-295, (2019)

⁶ L. Wu, X. Wang, W. Xu, F. Farzaneh, R. Xu. Current Medicinal Chemistry 16, 4236–4260, (2009)

⁷ Mehdi Rajabi, Zinatossadat Hossaini, Mohammad A. Khalilzadeh, Shubhashis Datta, Mintu Halder, Shaker A. Mousa, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology (2015)

⁸ C.C.J. Roothaan. Rev. Mod. Phys ; 23 :69, (1951)

⁹ W. Heisenberg ,Z ;Physik43, 172 , (1927)

Introduction Générale

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous intéresserons à l'optimisation de la structure de dérivés de coumarine et l'obtention des propriétés moléculaires par calcul théorique. En outre, la modélisation moléculaire sera utilisée, dans cette étude, dans le but d'établir la relation entre les propriétés structurales et les propriétés optiques non linéaires de ces dérivés.

L'intérêt de mon travail est voir avec quelle précision on pouvait comparer les résultats d'optimisation de la géométrie moléculaire obtenue à partir des calculs théoriques (DFT) avec celles obtenues par la cristallographie pour ces molécules. Pour compléter cette analyse structurale nous avons également fait appel à la spectroscopie Infra Rouge pour identifier les différents modes de vibrations des liaisons présentes dans ces molécules.

Ce travail est consacré à l'étude structurale, vibrationnelle de deux composés organiques hétérocycliques de la famille des coumarines de formules chimiques $C_{15}H_9NO_5$ (7-Hydroxy-3-(4-nitrophenyl)-2H-chromen-2-one) (¹⁰) et $C_{17}H_{13}NO_5$ (8-ethoxy-3-(4-nitrophenyl)-2H-chromen-2-one) (¹¹) et d'acronymes OH-COUM et CH₂-CH₃-COUM, respectivement. Une étude théorique des propriétés physico-chimique des composés en question a également été menée. L'ensemble des calculs théoriques ont été effectués à l'aide du programme Gaussian 09 (¹²), ces calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les fonctionnelles de corrélation et d'échange LSDA .BPV86 et B3LYP et la base 6-311+G (d,p).

La stabilité de la structure obtenue ainsi que le transfert de charges au sein de la molécule ont été confirmés par la détermination des énergies des niveaux HOMO et LUMO ainsi que l'énergie du gap théorique.

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 le second chapitre, on évoquera des généralités sur les dérivées de coumarine, qui sont les éléments clés de notre étude et la relation entre la structure et les domaines d'application est aussi mise en évidence. Nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie de deux molécules OH-COUM et CH₂-CH₃-COUM. Ces calculs sont de différents

¹⁰ ShashikanthWalki, S. Naveen, S. Kenchanna, K. M. Mahadevan, M. N. Kumara and N. K. Lokanath, IUCr Data. 1, x160329 , (2016)

¹¹ Shashikanth Walki, S. Naveen, S. Kenchanna, K. M. Mahadevan, M. N. Kumarac and N. K. Lokanath, Acta Cryst. E71, o860–o861 (2015)

¹² M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et all Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009)

Introduction Générale

degré de précision, en utilisant le programme Gaussian09 basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) aux niveaux des fonctionnelles LSDA .BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) généralement bien adaptées pour les molécules organiques pouvant conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs des liaisons.

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.

On conclura ce modeste travail par une conclusion générale.



Chapitre I : Concepts théoriques



I.1. Introduction

Un nouvel outil est apparu permettant à tout chimiste et physicien de mieux appréhender les problèmes liés au domaine moléculaire "*la Modélisation Moléculaire*". La modélisation moléculaire implique l'utilisation de méthodes de calculs théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, Docking, 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 de la molécule étudiée. La modélisation moléculaire permet d'interpréter des phénomènes physico-chimiques, de suggérer des nouvelles expériences et d'analyser ainsi des résultats d'une façon plus critique que les expériences classiquement utilisées, elle est donc complémentaire à l'expérience ^(13,14).

Il existe trois grandes familles de modèles théoriques :

I.1.1. Méthodes quantiques

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 ⁽¹⁵⁾.

- 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 .

I.1.2. Méthodes semi empiriques

Les méthodes semi empiriques sont des techniques de résolution de l'équation de Schrödinger de systèmes à plusieurs électrons. Contrairement aux ab initio, les méthodes semi empirique utilisent de données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs. La longueur et la difficulté des calculs est en grande partie due aux intégrales

¹³ G. Náray-Szabó, I. Berente, Journal of Molecular Structure (Theochem), Computer Modeling of Enzyme Reaction, 637-644, (2003)

¹⁴ D. Liotta. Advances in Molecular Modeling, Ed, JAI Press, 1, (1988)

¹⁵ Hu C., Chong D. P., "Encyclopedia of computational chemistry", (Von Ragué Schleyer P. Ed.), John Wiley and sons, 664, (1998)

biélectroniques qui apparaissent aux cours du processus de résolution. Plusieurs méthodes semi-empiriques ont été développées telles que CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) elle a été proposée par Pople, Segal et Santry en 1965, INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) Proposée par Pople, Beveridge et Dobosh en 1967, MINDO/3: Proposée par Bingham, Dewar et Lo en 1975, MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) Proposée par Dewar et Thiel en 1977, NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap)...etc. Les méthodes les plus connues sont la méthode AM1 (Austin Model 1) Proposée par Dewar en 1985. et la méthode PM3 (Parametric Method 3) Proposée par Stewart en 1989, SAM 1 (Semi-empirical Model 1) La méthode la plus récente proposée par Dewar en 1993 qui offrent des avantages réellement significatifs concernant la rapidité du calcul et une plus grande flexibilité dans la dimension du système à étudier ^(16, 17, 18).

Les méthodes semi empiriques sont surtout utilisées pour des systèmes moléculaires de très grande dimension ou pour une première optimisation de structures moléculaires.

I.1.3. Méthodes de mécanique moléculaire

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. Méthodes ab-initio

Le but ultime en physique et en chimie quantique est de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger, ce qui revient à chercher les énergies. Les méthodes ab initio sont des méthodes non empiriques, toutes les intégrales sont rigoureusement calculées et il n'y a pas d'approximation à faire sauf celle de Born Oppenheimer et l'approximation OM-CLOA ⁽¹⁹⁾. Dans les méthodes ab-initio, toutes les particules (noyaux et électrons) sont traitées explicitement. Cette méthode permet d'obtenir des résultats fiables et précis pour des molécules de petite taille. Cependant il est également possible d'obtenir de bons résultats à partir de méthodes quantiques moins exigeantes en moyens informatiques : les méthodes

¹⁶ J. L. Rivail, Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes, CNRS Editions, Paris, (1999)

¹⁷ M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 107, 3902-3909, (1985)

¹⁸ J. J. P. Stewart, J. Comput. Chem. 10, 209-220, (1989)

¹⁹ G. Boucekkine, Méthodes de la chimie quantique, Techn. Ing., (2007)

Chapitre I : Concepts théoriques

basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont atteint un niveau de fiabilité compétitif avec des méthodes *ab initio* incluant la corrélation électronique, tout en permettant de réduire considérablement la charge de calculs.

I.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 ⁽²⁰⁾ :

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi \quad (\text{I.1})$$

Où

- H est l'opérateur hamiltonien du système.
- Ψ 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)

$$H_t = T_t + V_t \quad (\text{I.2})$$

$$H_t = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (\text{I.3})$$

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.
- $V_{n-n} = +\frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$: L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.
- $V_{e-n} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
- $V_{e-e} = +\frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.
- i, j : Les coefficients Spécifique aux électrons.
- I, J : Les coefficients Spécifique aux noyaux.
- $Z_I e^2$: La Charge du noyau.
- $|\vec{R}_I - \vec{R}_J|$: La distance entre les noyaux.

²⁰ Schrödinger, E. Ann. Physik 84, 361, (1926)

Chapitre I : Concepts théoriques

- $|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|$: 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.
- ∇_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 :

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

Qui n'est autre que l'équation aux valeurs de l'hamiltonien \mathbf{H} . Les fonctions Ψ_i solutions de l'équation (I.4) sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies E_i . L'état Ψ_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 \mathbf{H} l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles :

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

L'équation de Schrödinger (I.1) contient $3(Z+1)N$ variables ; N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^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.

Chapitre I : Concepts théoriques

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 $\varphi_{\mathbf{r}}(\mathbf{R})$ et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons $\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$

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

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 ⁽²¹⁾ :

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

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 ⁽²²⁾ consiste à supposer que chaque électron du système polyelectronique 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 décomposée en un produit de fonctions d'ondes élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier :

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

Qui veut dire que les électrons sont considérés indépendants, par conséquent, chacun d'eux se meut dans le potentiel moyen créé par les autres électrons ($N-1$ é)

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

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

²¹Born, D; Oppenheimer, J.R. Ann. Phys. Rev.84, 457, (1927)

²²D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc 24, 89, (1928)

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 ρ_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 N_e 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 termes de ces même fonction 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 N_e mis en jeu 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 ⁽²³⁾ 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 . Il est possible,

²³V. Fock, Z. Phys 61, 126, (1930)

Chapitre I : Concepts théoriques

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») (^{24, 25}) s'appliquera aux systèmes dits à couches ouvertes. Elle consiste à traiter indépendamment les orbitales α (spin up) et β (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 l'approximation **LCAO** (Linear Combinaison of Atomic Orbitals). Les orbitales moléculaires (**OM**) sont alors traitées comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (**OA**) :

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

Où n est le nombre d'**OA**, Φ_{μ} la $\mu^{\text{ème}}$ **OA** et Ψ_i la $i^{\text{ème}}$ **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 , θ et Φ représentent les coordonnées sphériques, N est le coefficient de normalisation, ζ est appelé "exposant" et Y_{lm} est le moment angulaire de l'orbitale (**s**, **p**, **d**,...). n , l et m

²⁴ G. Berthier, J. Chem Phys 51, 363, (1954)

²⁵ J. A. Pople, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys 22, 571, (1954)

Chapitre I : Concepts théoriques

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 du à la présence du terme en $e^{-\zeta r}$. Afin de résoudre ce problème, Boys ⁽²⁶⁾ démontra que des orbitales de type Slater pouvaient être approximées par une combinaison linéaires d'orbitales de type gaussienne (Gaussian Type Orbitals (GTO)) de forme :

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

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 dérive 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- ζ** . 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- ζ** ou 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.

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**).

²⁶ S. Boys, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 200(1063), 542–554 , (1950)

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 ⁽²⁷⁾.

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

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 :

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{I.22})$$

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

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

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 $H\Psi/\Psi$ 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 :

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

²⁷ P. O. Löwdin, Phys. Rev 97, 1474, (1955)

Chapitre I : Concepts théoriques

C'est la condition du cusp électronique (^{28,29,30,31}) (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 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) (^{32,33,34}). 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

²⁸ E. Fermi, Rend. Lincei 7, 342–346, (1928)

²⁹ P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev 136(3B), 864–871, (1964)

³⁰ W. Kohn, L. Sham, et al., Phys. Re 140(4A), 1133–1138, (1965)

³¹ P. Dirac In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 26, (1930)

³² T. Kato, Perturbation theory for linear operators, Springer. (1980)

³³ M. R. Hoffmann, H. F. Schaefer, Adv. Quantum Chem 18, 207–279, (1986)

³⁴ J. Hinze, C. C. J. Roothaan. Phys. Supp 140, 37–51, (1967)

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 (DFT)

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 ⁽³⁵⁾ et Fermi 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 ρ du système comme variable fondamentale définissant l'énergie ⁽³⁶⁾, tandis que dans le cas des méthodes **HF**, il s'agissait d'exprimer l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde Ψ .

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 de généraliser cette approche à tout système électronique ⁽³⁷⁾. 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 $\rho(\mathbf{r})$

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

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

$$E_{\text{vext}}[\rho] = E_{\text{HF}}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.27})$$

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.

³⁵ L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23, 542, (1928)

³⁶ 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)

³⁷ P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864, (1964)

Chapitre I : Concepts théoriques

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

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

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

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

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

$T_s[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électron sans interaction

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

$$V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] = V_H[\rho(\mathbf{r})] + (V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] - V_H[\rho(\mathbf{r})]) = V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_X[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.31})$$

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

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

Donc :

$$\begin{aligned} F_{HF}[\rho(\mathbf{r})] &= T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_c[\rho(\mathbf{r})] + H_c[\rho(\mathbf{r})] + V_X[\rho(\mathbf{r})] \\ &= T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (\text{I.32})$$

Tel que :

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = V_X[\rho(\mathbf{r})] + V_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.33})$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \{V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] - E_H[\rho(\mathbf{r})]\} + \{T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]\} \quad (\text{I.34})$$

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 :

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

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 :

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

Où :

- Les Φ_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 $Exc[\rho(\mathbf{r})]$ 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 (³⁸), 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,

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

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

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

Où

- **U** : potentiel
- **T** : énergie cinétique des électrons

En utilisant l'approximation Hartree, nous trouvons :

$$F_{\text{H.K}}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G(\rho) \quad (\text{I.42})$$

³⁸ H. Masumoto, K. Watanabe, J. Phys. Soc. Jpn 32, 281–281, (1972)

Chapitre I : Concepts théoriques

$$=F_{H,K}(\rho)+\int V_{ext} \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

Où :

$G(\rho)$: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 ».

En1965,Kohn-Sham (³⁹) 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 :

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

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

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 :

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

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

Alors, l'énergie totale est :

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

L'équation de Kohn-Sham est :

³⁹ K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongebreur, J. Magn. Mater 38, 1. (1983)

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

I.3.3. Solutions d'équation de Kohn-Sham

Les différentes méthodes de calcul de la structure des gangs d'énergie sont initialement focalisées sur la **DFT** et sont organisées en fonction de leur utilisation de la densité, de latence et des orbitales de Kohn-Sham ⁽⁴⁰⁾.

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 :

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

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 aux minimales solutions d'équation de Kohn-Sham est :

$$(\mathbf{H}+\varepsilon_i\mathbf{O})C_i=0 \quad (\text{I.50})$$

- **H** : l'hamiltonien de Kohn-Sham
- **O** : matrice de couverture

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

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

On peut présenter ce cycle par le schéma suivant :

⁴⁰ 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, 75–184. (1988)

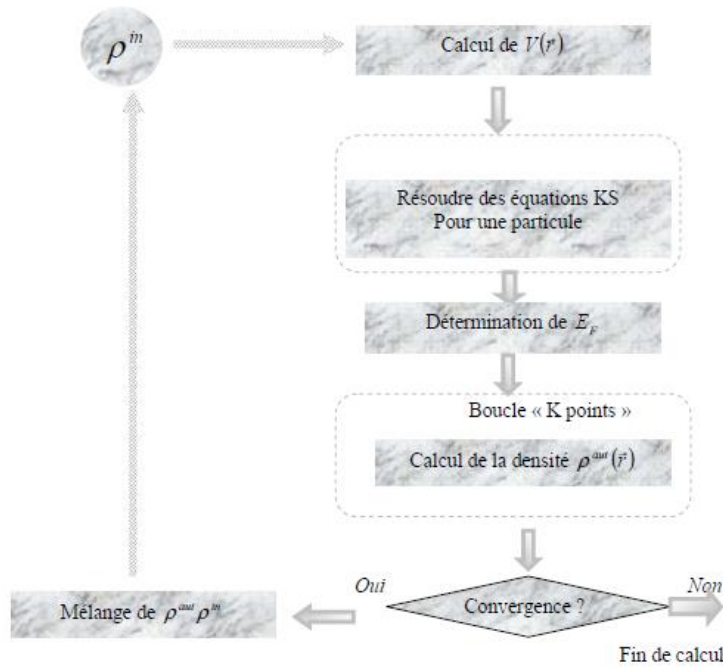


Figure. I.1 Organigramme d'un calcul auto cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique

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)

La fonctionnelle d'échange-corrélation est une grandeur physique dépendante de plusieurs paramètres comme la densité électronique, l'énergie cinétique, etc. Afin d'obtenir une bonne approximation de cette fonction, elle doit reproduire au mieux les caractéristiques physiques du trou d'échange-corrélation. Elle se base sur les propriétés d'un gaz homogène d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes.

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) ⁽⁴¹⁾, qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

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

⁴¹ L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145, 561(1966)

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

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

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 :

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

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

$$\mathcal{E}_{xc}(\rho) = \mathcal{E}_x(\rho) + \mathcal{E}_c(\rho) \quad (\text{I.54})$$

l'énergie d'échange est : $\mathcal{E}_x = \frac{-0.4582}{r_s}$ 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 : $\mathcal{E}_c = \frac{-0.44}{r_s + 7.8}$

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

C'est-à-dire :

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

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 :

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

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

La **GGA** est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs^(42,43)

I.3.4.3. Fonctionnelles hybrides

Ce dernier type de fonctionnelle est basé sur le formalisme de connexion adiabatique⁽⁴⁴⁾. L'utilisation de ce formalisme permet alors l'utilisation de l'échange **HF**

⁴² 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 , 6671, (1992)

⁴³ J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let 77, 3865, (1996)

Chapitre I : Concepts théoriques

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 appelée half-half. Celle-ci semble cependant posséder l'inconvénient d'une trop forte proportion **HF**.

Parmi ces fonctionnels hybrides, la plus communément utilisée de nos jours pour traiter de systèmes organiques est la fonctionnelle **B3LYP** ⁽⁴⁵⁾. 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 corrige du gradient de Lee, Yang et Parr (**LYP**).

La fonctionnelle **B3LYP** est :

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

avec $\alpha_0 = 0.20$, $\alpha_x = 0.72$, $\alpha_c = 0.81$

α_0 , α_x et α_c : sont des coefficients optimisés pour adhérer à des données expérimentales de systèmes standards servant de tests.

I.3.5. Base 6-311+G (d, p)

Base 6-311+G

Concernant la base 6-311+G, chaque OA de cœur d'un atome est représentée par une gaussienne unique contractée composée de 6 primitives et chaque orbitale de valence par trois gaussiennes «interne» et une gaussienne «externe». Dans la base 6-311+G, encore plus étendue, chaque orbitale de valence est représentée par cinq gaussiennes, réparties en trois groupes. La qualité des bases peut encore être améliorée en ajoutant : fonctions de polarisation et fonctions diffuses ⁽⁴⁶⁾.

Fonctions de polarisation : le but de ces orbitales est de décrire une modification de la forme de la densité électronique autour d'un noyau. Pratiquement, il s'agit de modifier la forme des orbitales atomique. Pour cela, il suffit d'ajouter des orbitales de type p aux atomes d'hydrogène, des orbitales de type d au carbone...

Fonctions diffuses : un autre type de fonctions est indispensable à inclure dans la base d'orbitale atomique chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Ce sont les fonctions diffuses, qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales

⁴⁴ J. Harris and R. Jones, J. Phys. F 4, 1170–1186, (1974)

⁴⁵ A. Becke, J. Chem. Phys 98(7), 5648–5652, (1993)

⁴⁶ C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev B, 37, 785, (1988)

Chapitre I : Concepts théoriques

diffuses est indispensable. On note par le signe (+) la présence d'orbitales diffuses, et par un astérisque (*) les orbitales de polarisation.

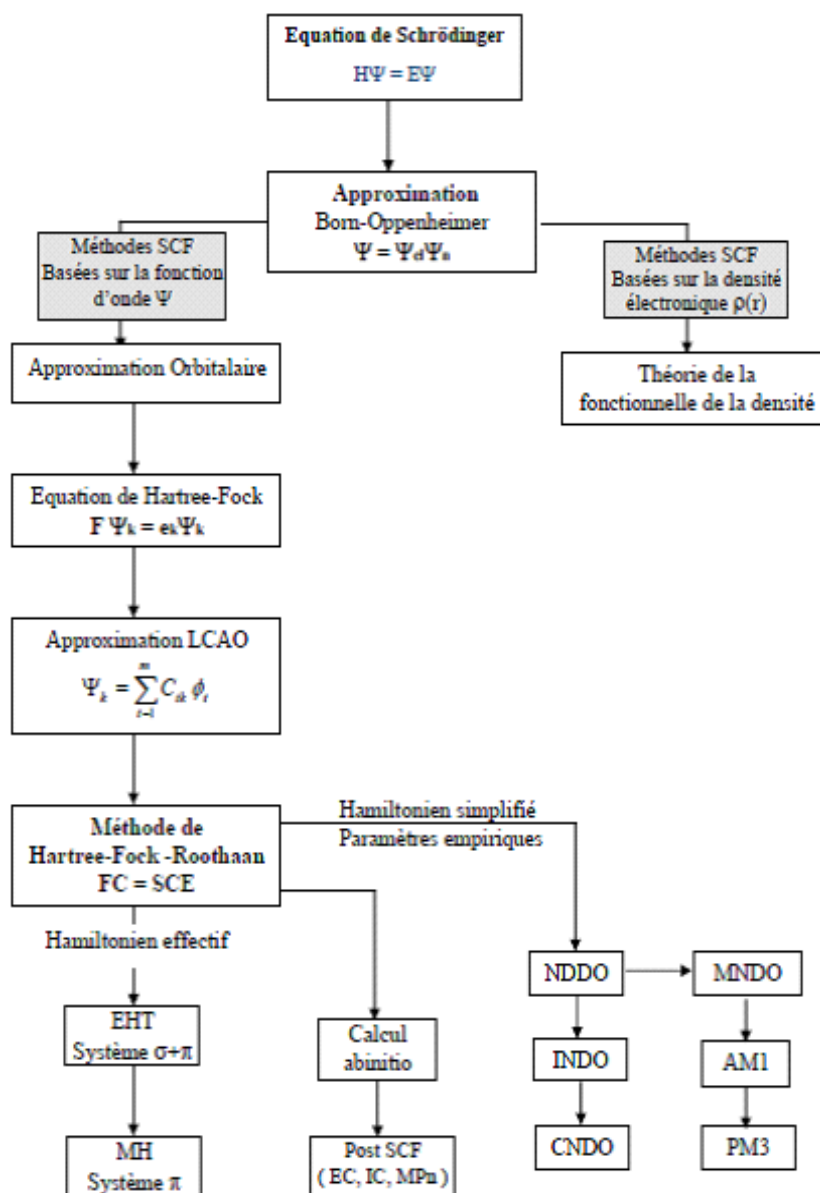


Figure. I.2 Organigramme des méthodes utilisées en chimie quantique

I.3.6. 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

Chapitre I : Concepts théoriques

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
PROPRIETES GEOMETRIQUES DE
DERIVES DE COUMARINES*



CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE COUMARINES

II.1.Définition

Historiquement le nom de coumarine vient de « cumaru » qui représente, en langue amazonienne, l'arbre de « Tonka », dont les fèves contiennent 1 à 3% de coumarine. Ces composés sont très importants et diversifiés car, beaucoup d'entre eux, existent à l'état naturel.



Figure II.1 Plante Fève tonka

Les coumarines ont été isolées pour la première fois en 1820, elles sont formées dans les différentes parties des plantes et s'accumulent essentiellement dans les fruits et les racines, telles que les racines des flouves, suivies par les feuilles et les écorces, ainsi que les tissus âgés ou lésés. On trouve des coumarines simples chez les Oléacées, Loganiacées et Solanacées, et on trouve des coumarines complexes chez les Apiacées, Astéracées, Fabacées, Moracées, Rosacées, Rubiacées, Rutacées. Les coumarines sont également présentes dans

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE COUMARINES

plusieurs plantes comme l'herbe vanille, la cannelle, on les trouve aussi dans le miel, le thé vert, etc. ^(47,48,49)

Les coumarines sont des substances naturelles et synthétiques connues depuis longtemps. Elles ont un grand intérêt en raison de leurs applications potentielles biologiques. Coumarine est un composé chimique hétérocyclique, produit par la combinaison d'un noyau benzène avec un pyrane, présentant une fonction cétone en position α par rapport à l'oxygène.

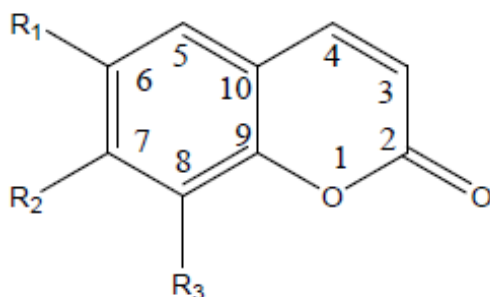
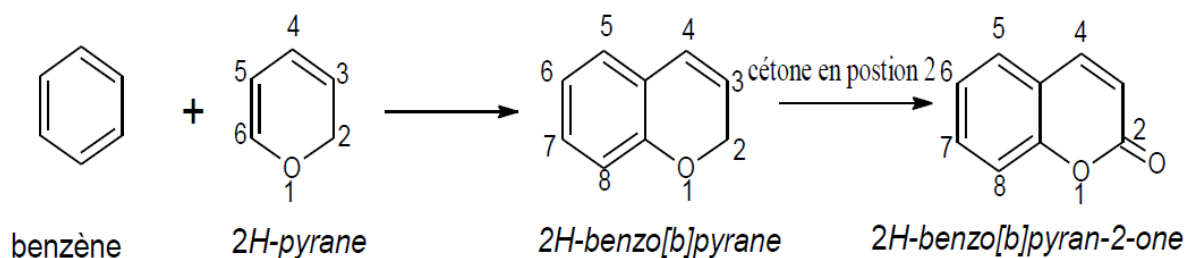


Figure II.2 Structure de coumarine

La coumarine est le point de départ d'une famille de composés, qui se forment par substitution de son cycle aromatique ⁽⁵⁰⁾. De ce fait, d'après la nature des substituants. On peut classer les coumarines en :

II.1.1. Coumarines simples

Les coumarines les plus répandues dans le règne végétal possèdent des Substitutions (OH ou OCH₃) en 6 et 7 : les génines, les hétérosides.

⁴⁷ Murray R D H, Mendez J, and Brown S A. Plant, Cell & Environment 5 , 435–436, (1982)

⁴⁸ Lacy A, O'Kennedy R. PubMed 10(30), 3797-3811,(2004)

⁴⁹ Bruneton J. Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales 4ème édition.parris : Tec & Doc ,(2009)

⁵⁰ Boisse P M, Meuly W C. Coumarin. Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4 ème édition (2007)

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE COUMARINES

Tableau II.1

Structure chimique des coumarines simples hydroxylés, hydroxyle méthylé et hétérosidique en C6, C7 ou C8

Composé	Génines			Composé	Hétérosides		
	R6	R7	R8		R6	R7	R8
Ombéliférone	H	OH	H	Esculoside	OGlu	OH	H
Daphnetine	H	H	OH	Cichoriine	OH	OGlu	H
Esculitétine	OH	H	OH	Scopoline	OCH3	OGlu	H
Esculétol	OH	OH	H	Fraxoside	OCH3	OGlu	OH
Scopolétol	OCH3	OH	H	Skimmine	H	OGlu	H
Scopolétine	OCH3	H	OH				
Herniarine	H	OCH3	H				
Fraxétine	OCH3	OH	OH				

II.1.2. Domaines d'application

Activité pharmacologique et biologique

Les coumarines ont de nombreuses propriétés biochimiques et pharmacologiques. L'activité de ces molécules dépend de la structure et de la nature des substituant. Les propriétés pharmacologiques ont été attribuées aux coumarines naturelles, notamment des effets vaso-protecteurs, anticancéreux, anti tumoraux , antioxydants, anti inflammatoires , antimicrobiens, cytotoxiques, antifongiques, antinéoplasiques , antibiotiques, antibactérienne, antimicrobiennes ...

Activité photovoltaïque

Au cours des vingt dernières années, les composés photovoltaïques organiques (OPV) et en particulier les matériaux issus de systèmes conjugués étendus, ont fait l'objet d'une intense activité de recherche car ils apparaissent comme des alternatives peu coûteuses par rapport aux dispositifs photovoltaïques semi-conducteurs conventionnels. Cependant, ils doivent encore améliorer leurs performances en termes d'efficacité et de durée de vie. Les composés organiques comportant le motif coumarine et ses dérivés ont montré une activité photovoltaïque importante ^(51,52)

⁵¹ Shaoliang Jiang , Yaqian Chen , Yujin Li , Liang Han, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 384 , 112031 , (2019)

⁵² Amtul Musawwir , Afifa Farhat Rasheed Ahmad Khera , Ali Raza Ayub , Javed Iqbal, Computational and Theoretical Chemistry 1201, 113271, (2021)

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIÉTÉS GÉOMÉTRIQUES DE DÉRIVÉS DE COUMARINES

Activité optique non linéaire

Les dérivés de la coumarine sont ainsi prometteurs dans le domaine de l'optique non linéaire en raison de leurs applications dans le traitement du signal optique et le stockage d'informations. ^(53,54)

II.2. Etude des propriétés géométriques de dérivés de coumarines

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

La géométrie la plus stable pour la molécule OH-COUM correspond aux énergies minimales de formation : -1002.7005143, -1008.1672777 et -1008.0796006 u.a. obtenues à partir des calculs de la DFT avec les fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP, respectivement. La géométrie la plus stable pour la molécule CH₃-CH₂-COUM correspond aux énergies minimales de formation : -1080.8948339, -1086.7972448 et -1086.7118659 u.a. Les meilleurs résultats de l'étude conformation elles ont été obtenues par la méthode DFT en utilisant la méthode hybride BPV86.

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 angles de torsion. Par ailleurs, le choix de la méthode de calcul est un outil important pour attester les résultats expérimentaux ^(55,56).

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. Le travail que nous avons réalisé dans cette partie concerne l'étude théorique des propriétés structurales des

⁵³ Yusuf Sert , Mehmet Gümüş , Halil Gökce , İbrahim Kani , İrfan Koca, Journal of Molecular Structure 1171, 850-866 (2018)

⁵⁴ B.Latha , P.Kumaresan , S.Nithiyantham , K.Sampathkumar , Journal of Molecular Structure 1142, 255-260, (2017)

⁵⁵ N. Benhalima, A. Djedouani, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, E. Elandaloussi, J. Modelling and Simulation 14 , 3-11, (2018)

⁵⁶ R. Rahmani, A. Djafri, J. C. Daran, A. Djafri, A. Chouaih, F.Hamzaoui, Acta Cristal E 72 ,155–157, (2016)

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE COUMARINES

composés organiques de la famille des coumarines (OH-COUM et CH₃-CH₂-COUM). Les calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les fonctionnelles LSDA, BPV86, B3LYP. La base de calcul employée est 6-311+G (d,p). Tous les calculs théoriques et la visualisation des molécules ont été effectués à l'aide du programme Gaussian 09 et le programme Gauss-View5. Les paramètres géométriques (longueurs de liaison, angles de valences et angles dièdres) de la structure la plus stable de cette molécule déterminés théoriquement à l'aide des différents fonctionnelles utilisés et ceux obtenus par diffraction des rayons X sont reportés dans les tableaux II.2-7 (Pour la numérotation des atomes, voir la figure II.3).

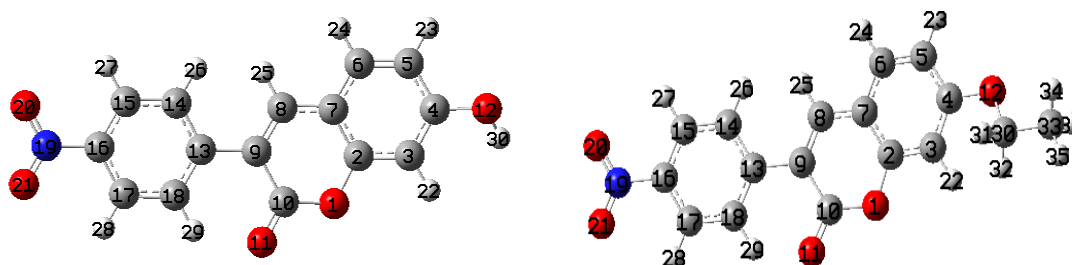


Figure II. 3 Numérotation des atomes des molécules OH-COUM et CH₃-CH₂-COUM

Les paramètres géométriques de la structure la plus stable de la molécule déterminés théoriquement à l'aide des fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP sont reportés dans les tableaux ci-dessous. Comme l'illustre le tableau II.2, les distances optimales obtenues par les fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p) sont identiques. Nous remarquons d'abord que la plus grande différence notée est de l'ordre de 0,04 Å pour quelques distances seulement (C9—C10, O1—C2) et pour le reste des distances la différence varie entre 0,0003 et 0,03 Å. Les longueurs des liaisons du OH-COUM calculées par la fonctionnelle B3LYP sont légèrement plus courtes par rapport à celles trouvées par la fonctionnelle LSDA et BPV86. Les résultats regroupés dans le tableau II.3 et le tableau II.4 et qui représentent les angles de liaison de la molécule OH-COUM montrent que la différence entre les valeurs obtenues par LSDA, BPV86 et B3LYP ne dépasse pas 3° 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 les deux fonctionnelle hybride BPV86 et B3LYP sont plus importants. LSDA donne des résultats plus élevés par rapport à les autres fonctionnelles. L'écart le plus significatif est de l'ordre de 10° noté pour les deux angles

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE COUMARINES

dièdres C10—C9—C13—C14 et C10—C9—C13—C18 ce qui confirme que la structure n'est pas plane. Et pour les autres angles dièdres, la différence entre les valeurs obtenues est inférieure à 7 ° ces résultats obtenus par la fonctionnelle LSDA. Les valeurs des angles dièdres présentées dans le tableau ci-dessus montrent que la différence entre les valeurs obtenues est inférieure à 3 ° pour les deux autres fonctionnelles.

Tableau II.2

Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule du OH-COUM

Distances (Å)	RX	LSDA	BPV86	B3LYP
O1—C2	1.378	1.342	1.3641	1.3586
O1—C10	1.393	1.3886	1.4208	1.3978
O11—C10	1.230	1.204	1.2124	1.2022
O12—C4	1.373	1.3408	1.3653	1.3587
O20—N19	1.219	1.2227	1.2392	1.2258
O21—N19	1.230	1.2216	1.2383	1.2249
N19—C16	1.467	1.4539	1.4823	1.4763
C2—C3	1.383	1.3821	1.3976	1.3912
C2—C7	1.397	1.4013	1.4152	1.4039
C3—C4	1.387	1.3867	1.4006	1.3925
C4—C5	1.389	1.3998	1.414	1.4066
C5—C6	1.376	1.3711	1.3853	1.3789
C6—C7	1.407	1.4017	1.4173	1.4098
C7—C8	1.443	1.4089	1.4269	1.4282
C8—C9	1.360	1.3651	1.3771	1.3637
C9—C10	1.430	1.4538	1.471	1.4713
C9—C13	1.492	1.4581	1.4802	1.4807
C13—C18	1.404	1.4	1.4135	1.4053
C13—C14	1.390	1.4009	1.4143	1.4059
C14—C15	1.382	1.3776	1.3933	1.3876
C15—C16	1.394	1.3839	1.3984	1.3908
C16—C17	1.368	1.3824	1.3981	1.391
C17—C18	1.393	1.3804	1.3945	1.3883

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE COUMARINES

Tableau II.3

Angles de valences (°) calculés aux niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule du OH-COUM

Angles (°)	RX	LSDA	BPV86	B3LYP
C2—O1—C10	122.5	123.84	123.29	123.73
O20—N19—O21	123.3	125.07	124.77	124.59
O21—N19—C16	117.9	117.50	117.64	117.73
O20—N19—C16	118.8	117.44	117.59	117.68
O1—C2—C7	120.1	120.62	120.77	120.61
C3—C2—C7	122.3	121.68	121.80	121.90
O1—C2—C3	117.6	117.70	117.42	117.49
C2—C3—C4	117.4	118.80	118.67	118.66
O12—C4—C5	117	116.78	116.59	116.70
C3—C4—C5	121.8	120.81	120.92	120.85
O12—C4—C3	121.2	122.41	122.48	122.45
C4—C5—C6	120.4	119.58	119.50	119.53
C5—C6—C7	119.4	121.09	121.18	121.12
C2—C7—C6	118.8	118.05	117.91	117.94
C2—C7—C8	117.5	117.43	117.61	117.53
C6—C7—C8	123.7	124.53	124.47	124.53
C7—C8—C9	122.3	122.57	122.68	122.57
C8—C9—C10	119.1	118.98	119.27	119.13
C10—C9—C13	120.1	119.53	119.24	119.15
C8—C9—C13	120.8	121.48	121.50	121.72
O1—C10—C9	118.5	116.46	116.34	116.40
O11—C10—C9	128	127.23	127.67	126.95
O1—C10—O11	113.6	116.30	115.98	116.65
C9—C13—C18	122	121.94	121.91	121.83
C9—C13—C14	118.5	119.44	119.68	119.72
C14—C13—C18	119.6	118.61	118.40	118.44
C13—C14—C15	121	121.23	121.31	121.30
C14—C15—C16	118	118.53	118.67	118.66
N19—C16—C15	116.9	118.89	119.07	119.08
N19—C16—C17	120.4	119.17	119.28	119.27
C15—C16—C17	122.7	121.94	121.65	121.65
C16—C17—C18	118.9	119.11	119.15	119.12
C13—C18—C17	119.8	120.57	120.80	120.82

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE COUMARINES

Tableau II.4

Angles de torsion (°) calculés aux niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule du OH-COUM

Angles de torsion (°)	RX	LSDA	BPV86	B3LYP
C10—O1—C2—C3	177.3	178.99	179.01	179.23
C10—O1—C2—C7	1.6	-0.58	-0.65	-0.51
C2—O1—C10—O11	178.3	-177.48	-178.48	-178.89
C2—O1—C10—C9	1.1	2.79	2.03	1.53
O20—N19—C16—C17	179.5	-179.56	-179.68	-179.57
O20—N19—C16—C15	1.2	-0.28	-0.15	0.01
O21—N19—C16—C15	178.9	179.86	-179.99	-179.84
O21—N19—C16—C17	0.7	0.58	0.49	0.58
O1—C2—C3—C4	179.8	-179.44	-179.58	-179.67
C3—C2—C7—C8	178.9	179.58	179.91	179.98
C3—C2—C7—C6	2.3	-0.41	-0.34	-0.27
C7—C2—C3—C4	1	0.13	0.08	0.07
O1—C2—C7—C6	178.8	179.14	179.30	179.46
O1—C2—C7—C8	0.1	-0.87	-0.44	-0.29
C2—C3—C4—C5	0.9	0.14	0.15	0.11
C2—C3—C4—O12	178	-179.98	-179.96	-179.97
O12—C4—C5—C6	177.6	-180.00	-180.00	-179.99
C3—C4—C5—C6	1.3	-0.10	-0.09	-0.07
C4—C5—C6—C7	0.2	-0.20	-0.18	-0.15
C5—C6—C7—C2	1.9	0.45	0.40	0.31
C5—C6—C7—C8	179.4	-179.54	-179.88	-179.96
C6—C7—C8—C9	179	179.89	-179.72	-179.78
C2—C7—C8—C9	2.3	-0.09	0.01	-0.04
C7—C8—C9—C10	2.8	2.36	1.43	1.09
C7—C8—C9—C13	175.6	-178.36	-178.79	-178.95
C8—C9—C13—C14	35.2	27.41	34.84	37.07
C8—C9—C13—C18	143.7	-151.88	-144.06	-141.69
C10—C9—C13—C14	143.1	-153.31	-145.39	-142.98
C10—C9—C13—C18	37.9	27.40	35.71	38.26
C8—C9—C10—O1	1.1	-3.59	-2.37	-1.78
C8—C9—C10—O11	179.7	176.71	178.22	178.68
C13—C9—C10—O1	177.3	177.11	177.85	178.27
C13—C9—C10—O11	2	-2.58	-1.56	-1.27
C9—C13—C14—C15	178.7	-177.89	-177.68	-177.60
C18—C13—C14—C15	0.3	1.43	1.26	1.20
C9—C13—C18—C17	179.7	177.74	177.50	177.41
C14—C13—C18—C17	0.8	-1.56	-1.41	-1.36
C13—C14—C15—C16	0.4	-0.37	-0.33	-0.31
C14—C15—C16—N19	178.7	-179.88	-179.99	179.98
C14—C15—C16—C17	0.5	-0.61	-0.48	-0.45
N19—C16—C17—C18	179.7	179.75	179.83	179.86
C15—C16—C17—C18	1.5	0.48	0.32	0.29
C16—C17—C18—C13	1.6	0.63	0.65	0.64

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE COUMARINES

Les paramètres géométriques de la structure la plus stable de la molécule CH₃-CH₂-COUM déterminés théoriquement à l'aide des fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP sont reportés dans le tableau ci-dessous. Comme l'illustre le tableau **II.5**, les distances optimales obtenues par les deux fonctionnelles B3LYP et BPV86 avec la base de calcul 6-311+G (d,p) sont identiques. Nous remarquons d'abord que la plus grande différence notée est de l'ordre de 0,04 Å pour quelques distances seulement (O1—C10, C15-C16) et pour le reste des distances la différence varie entre 0,0001 et 0,02 Å. Les longueurs des liaisons du CH₃-CH₂-COUM calculées par la fonctionnelle LSDA sont légèrement plus courtes par rapport à celles trouvées par la fonctionnelle BPV86 et B3LYP.

Tableau II.5

Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule du CH₃-CH₂-COUM

Distances (Å)	RX	LSDA	BPV86	B3LYP
O1—C2	1.372	1.3716	1.3407	1.3636
O1—C10	1.372	1.3724	1.3801	1.4104
O11—C10	1.210	1.21	1.2045	1.2133
O12—C3	1.363	1.3628	1.3345	1.3578
O20—N19	1.217	1.2172	1.2224	1.239
O21—N19	1.220	1.22	1.2214	1.2381
N19—C16	1.474	1.4742	1.4549	1.4832
C2—C3	1.403	1.4027	1.4023	1.4192
C2—C7	1.394	1.3942	1.3939	1.4087
C3—C4	1.380	1.3796	1.3872	1.4017
C4—C5	1.400	1.4	1.396	1.4104
C5—C6	1.357	1.3567	1.3737	1.3869
C6—C7	1.410	1.41	1.4022	1.4177
C7—C8	1.430	1.43	1.4149	1.433
C8—C9	1.354	1.3545	1.3616	1.3735
C9—C10	1.468	1.4679	1.4579	1.475
C9—C13	1.491	1.4906	1.4586	1.4808
C13—C18	1.401	1.4005	1.3996	1.4132
C13—C14	1.403	1.4033	1.4003	1.414
C14—C15	1.373	1.3735	1.3777	1.3934
C12—C30	1.451	1.4507	1.4142	1.4448
C30—C31	1.490	1.4904	1.4942	1.5182
C15—C16	1.363	1.3631	1.3838	1.3983
C17—C18	1.382	1.3816	1.3807	1.3947
C16—C17	1.376	1.3757	1.3823	1.398

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE COUMARINES

Tableau II.6

Angles de valences (°) calculés aux niveaux, BPV86et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule du CH₃-CH₂-COUM

Angles (°)	RX	LSDA	BPV86	B3LYP
C2—O1—C10	122.84	122.84	123.57	123.23
O20—N19—O21	123.3	123.30	125.10	124.79
O21—N19—C16	118.08	118.08	117.50	117.64
O20—N19—C16	118.6	118.61	117.40	117.58
O1—C2—C7	120.86	120.86	121.62	121.44
C3—C2—C7	121.17	121.17	121.12	121.19
O12—C2—C3	116.32	116.32	116.26	116.08
O1—C2—C3	117.97	117.97	117.25	117.37
C2—C3—C4	118.04	118.04	118.22	118.05
C3—C4—C5	120.88	120.89	120.83	120.93
O12—C4—C3	125.63	125.63	125.53	125.87
C4—C5—C6	121.24	121.23	120.80	120.84
C5—C6—C7	119.30	119.30	119.49	119.49
C2—C7—C6	119.36	119.36	119.55	119.50
C2—C7—C8	117.19	117.19	116.66	116.96
C6—C7—C8	123.44	123.43	123.80	123.54
C7—C8—C9	122.85	122.85	122.60	122.79
C8—C9—C10	118.45	118.45	119.12	119.24
C10—C9—C13	120.19	120.18	119.46	119.27
C8—C9—C13	121.30	121.30	121.42	121.49
O1—C10—C9	117.77	117.77	116.35	116.30
O11—C10—C9	126.14	126.14	126.69	127.13
O1—C10—O11	116.10	116.10	116.96	116.57
C9—C13—C18	123.50	123.50	121.87	121.85
C9—C13—C14	118.97	118.96	119.37	119.64
C14—C13—C18	117.46	117.46	118.75	118.49
C13—C14—C15	121.42	121.41	121.17	121.27
C14—C15—C16	119.05	119.05	118.48	118.64
N19—C16—C15	119.02	119.02	118.82	119.03
N19—C16—C17	118.84	118.84	119.15	119.25
C15—C16—C17	122.13	122.14	122.03	121.72
C16—C17—C18	118.76	118.75	119.07	119.12
C13—C18—C17	121.10	121.10	120.49	120.75
O12—C30—C31	107.35	107.35	117.48	107.39
O12—C30—C3	117.00	117.00	117.48	118.12

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE COUMARINES

Tableau II.7

Angles de torsion (°) calculés aux niveaux LSDA, BPV86et B3LYP avec la base 6-31+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule du CH₃-CH₂-COUM

Angles de torsion (°)	RX	LSDA	BPV86	B3LYP
C10—O1—C2—C3	179.35	179.3474	179.0964	179.1918
C10—O1—C2—C7	0.3	-0.3166	-0.4878	-0.4834
C2—O1—C10—O11	179.25	-179.2569	-177.6506	-178.7208
C2—O1—C10—C9	0.8	0.825	2.535	1.7108
O20—N19—C16—C17	176.1	176.0846	-179.647	-179.7773
O20—N19—C16—C15	4.9	-4.9043	-0.3106	-0.3041
O21—N19—C16—C15	175.2	175.2349	179.8637	179.8763
O21—N19—C16—C17	3.8	-3.7763	0.5273	0.4031
O1—C2—C3—C4	179.4	-179.4147	-179.5607	-179.7135
C3—C2—C7—C8	178.89	-178.8892	179.6802	179.9897
C3—C2—C7—C6	0.1	-0.0562	-0.2484	-0.1928
C7—C2—C3—C4	0.3	0.2482	0.0257	-0.0374
O1—C2—C7—C6	179.6	179.5969	179.3198	179.47
O1—C2—C7—C8	0.8	0.7639	-0.7516	-0.3474
C2—C3—C4—C5	0.5	-0.5289	0.1254	0.1568
C7—C2—C3—O12	179.02	179.0157	-179.9634	179.9643
O12—C3—C4—C5	179.2	-179.1699	-179.8865	-179.8452
C3—C4—C5—C6	0.6	0.6363	-0.0517	-0.0436
C4—C5—C6—C7	0.4	-0.4286	-0.1738	-0.1907
C5—C6—C7—C2	0.1	0.1436	0.3205	0.3056
C5—C6—C7—C8	178.9	178.8997	-179.6028	-179.8896
C6—C7—C8—C9	179.3	179.3117	179.6597	179.999
C2—C7—C8—C9	1.9	-1.9071	-0.2655	-0.1916
C7—C8—C9—C10	2.5	2.4423	2.3607	1.4673
C7—C8—C9—C13	179.53	179.5287	-178.4703	-178.8529
C8—C9—C13—C14	25.2	25.1646	28.3223	35.0861
C8—C9—C13—C18	151.6	-151.6214	-150.6979	-143.6475
C10—C9—C13—C14	157.80	-157.799	-152.5114	-145.2341
C10—C9—C13—C18	25.4	25.4151	28.4684	36.0322
C8—C9—C10—O1	1.9	-1.8552	-3.397	-2.1574
C8—C9—C10—O11	178.2	178.2359	176.8094	178.3268
C13—C9—C10—O1	178.98	-178.9753	177.4174	178.1556
C13—C9—C10—O11	1.1	1.1158	-2.3763	-1.3603
C9—C13—C14—C15	174.2	-174.2352	-177.6147	-177.5291
C18—C13—C14—C15	2.8	2.7446	1.4362	1.247
C9—C13—C18—C17	175.17	175.1679	177.3926	177.28
C14—C13—C18—C17	1.7	-1.663	-1.6334	-1.4677
C13—C14—C15—C16	1.2	-1.1744	-0.2961	-0.224
C14—C15—C16—N19	179.4	179.4226	179.9953	179.9205
C14—C15—C16—C17	1.6	-1.6003	-0.6884	-0.6198
N19—C16—C17—C18	178.37	-178.378	179.803	179.8586
C15—C16—C17—C18	2.6	2.6432	0.4888	0.4
C16—C17—C18—C13	0.9	-0.9345	0.6969	0.6674
C2—C3—O12—C30	179.77	-179.7666	-179.9963	-179.8479
C4—C3—O12—C30	1.1	-1.1048	0.0155	0.154
C3—O12—C30—C31	176.8	176.8055	179.6194	179.6194

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE COUMARINES

Les résultats regroupés dans les tableaux II.6 et II.7 et qui représentent les angles de liaison de la molécule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COUM}$ montrent que la différence entre les valeurs obtenues par la $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COUM}$ 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. LSDA et B3LYP donne des résultats un peu plus élevés par rapport à B3LYP. L'écart le plus significatif est de l'ordre de 10° noté pour l'angle dièdre C9—C10—C18—C13. Et pour les autres angles dièdres, la différence est inférieure à 4. Les valeurs des angles dièdres présentées dans le tableau ci-dessus montrent que la géométrie du $\text{CH}_3\text{ CH}_2\text{-COUM}$ n'est pas plane et ceci est confirmé par la fonctionnelle B3LYP.

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 $\pi\text{-}\pi\dots$, qui peuvent avoir lieu avec les molécules voisines dans le système cristallin.



*Chapitre III : Analyse vibrationnelle des
Dérivés de coumarine*



III.1. Aspects théoriques de la spectroscopie de vibration dans l'infrarouge

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories : les translations, les rotations et les vibrations. De nos jours, les études par spectroscopie vibrationnelle sont, de plus en plus, complétées par des calculs de chimie quantique (^{57, 58}). Dans ce cas, l'apport de la modélisation moléculaire est très important pour comprendre des mécanismes réactionnels ou avoir accès à des propriétés chimiques. En effet, les méthodes de la chimie quantique permettent de modéliser un très grand nombre de grandeurs caractéristiques des systèmes atomiques ou moléculaires ou de simuler une grande variété de processus réactionnels. Aussi, la combinaison de ces deux techniques se révèle très puissante pour expliquer à l'échelle moléculaire des détails mécanistiques (⁵⁹). Le but principal de la spectroscopie vibrationnelle est la détermination des fréquences de vibration d'une molécule. Ces fréquences dépendent de la masse des atomes impliqués dans le mode normal de vibration ainsi que de la force des liaisons interatomiques. En conséquence, des informations précises sur la structure d'une molécule peuvent être déduites à partir d'un spectre vibrationnel (^{60, 61}). Les vibrations moléculaires ont lieu à différentes fréquences (ν_{vib}) qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Ces fréquences correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique (⁶²).

III.1.1. 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 cm^{-1} . La notation "nombre d'onde" exprimée en cm^{-1} correspond à l'inverse de la longueur d'onde exprimée en μm .

⁵⁷E.B. Wilson, Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra, Courier Dover Publications, (1955)

⁵⁸X. Zhou; L. Wang; P. Qin, J. Comput.Theor. Nanosci 9 , 814 , (2012)

⁵⁹É. Biémont, Spectroscopie moléculaire: structures moléculaires et analyse spectrale, De Boeck Supérieur, (2008)

⁶⁰I. Taleb, Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, Reims, (2013)

⁶¹A. CHEDIN; Z. CIHLA, Cahiers de Physique 21 , 129 , (1966)

⁶²M. Dalibart, Spectroscopie Dans l'infrarouge Ed. Techniques Ingénieur, (2000)

III.1.2. 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. Cette radiation électromagnétique est découverte en **1800** par Frédéric Wilhelm Herschel, le domaine infrarouge s'étend de 0,8 à 1000 μm (10 à 12500 cm^{-1}). Il est situé entre la région du spectre visible et micro-onde, peut être divisé en trois catégories selon les longueurs d'onde :

- Le proche infrarouge entre 0,8 et 2,5 μm (4000 - 12500 cm^{-1}), le plus énergétique peut provoquer les vibrations complexes (harmoniques, combinaisons) ;
- Le moyen infrarouge entre 2,5 et 25 μm (400 - 4000 cm^{-1}), peut être utilisé pour étudier les vibrations et les rotations des molécules, cette région la plus riche en informations sur les structures des composés examinés ;
- Le lointain infrarouge entre 25 et 1000 μm (10 - 400 cm^{-1}), faible énergie, peut être utilisé pour étudier les rotations des molécules.

(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 (⁶³, ⁶⁴)...

⁶³ Céline Daher, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. Paris, (2012)

⁶⁴ Emil Biémont. Spectroscopie moléculaire, structures moléculaires et analyse spectrale. De Boeck Université. Bruxelles, (2008)

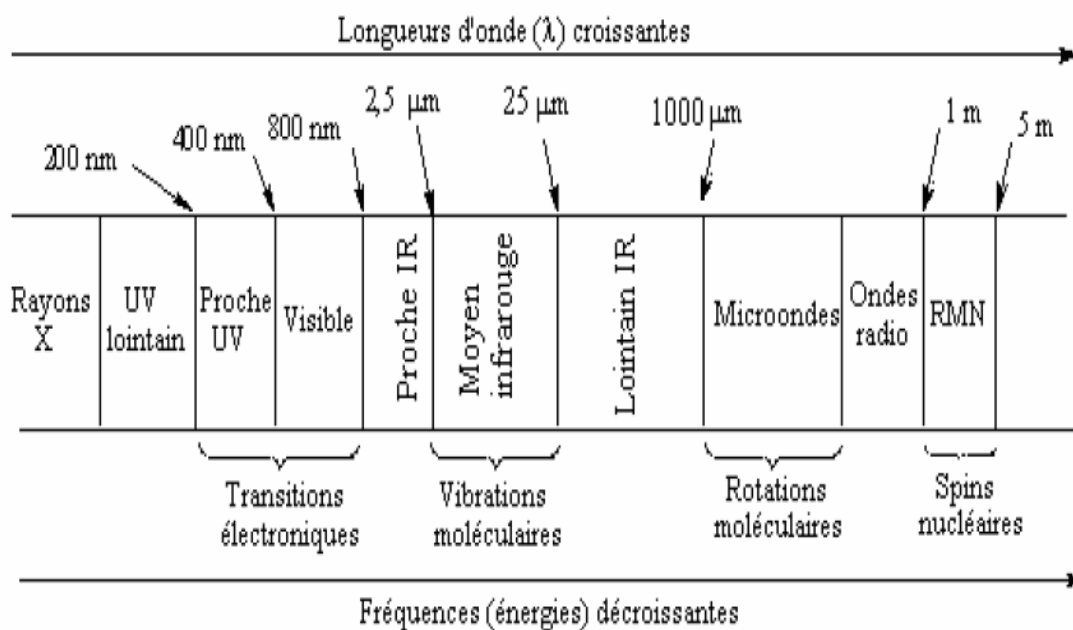


Figure III.1 Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

III.2. Vibration dans les 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.3. Modes de vibrations moléculaires

Les vibrations moléculaires dépendent de la géométrie de la molécule, des atomes qui la composent et de la nature des liaisons entre les atomes. Une vibration moléculaire se produit lorsque les atomes d'une molécule sont dans un mouvement périodique pendant que la molécule dans son ensemble subit un mouvement de translation et de rotation. La fréquence du mouvement périodique est appelée fréquence de vibration. Une vibration est un mouvement oscillatoire, donc on peut modéliser la molécule comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres. Tous les atomes de la molécule vibrent avec une

fréquence autour de leur position d'équilibre. Chacune de ces vibrations est appelée mode normal de vibration. Les modes normaux des molécules poly-atomiques sont indépendants les uns des autres, chacun d'entre eux impliquant des vibrations simultanées des différentes parties de la molécule. Les vibrations simples peuvent être classées en deux grands groupes

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

III.3 .1.Vibration de valence

Il concerne les vibrations du nombre d'atomes lesquelles deux atomes liés oscillent continuellement en changeant la distance entre eux sans changement ni de l'axe, ni de l'angle de liaison. Il peut se produire dans des molécules linéaires ou poly atomiques. Les vibrations d'élongation sont symbolisées par « ν ». Ces vibrations se situent dans la région du spectre allant de 4000 à 1000 cm^{-1} .

Vibration symétrique (ν_s) : c'est une vibration avec conservation de la symétrie moléculaire.

Vibration asymétrique (ν_{as}) : c'est une vibration avec une perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule ce qui exige plus d'énergie.

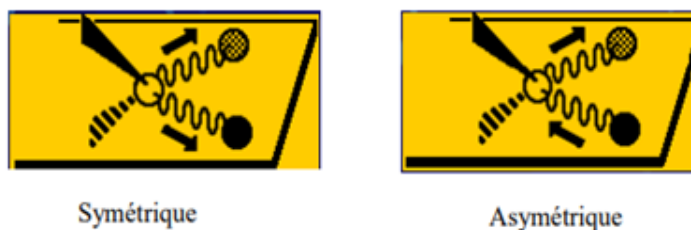


Figure III.2 Vibration d'élongation symétrique et asymétrique

III.3 .2.Vibration angulaire

Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante, l'angle formé par les deux liaisons varie. Ces vibrations sont d'intensité plus faible que celle d'élongation, et constituent la région du spectre dite «empreinte digitale» (1000 à 600 cm^{-1}). Elles sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement, car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins. Elles sont souvent difficiles à attribuer. Ces vibrations peuvent être classées en deux catégories : dans le plan et hors du plan.

Vibration angulaire dans le plan

Dans le plan : on distingue les déformations angulaires symétriques et antisymétriques correspondent à des mouvements de cisaillement δ (scissoring) ou de rotation ρ (rocking) de trois atomes formant l'angle.



Symétrique : cisaillement.

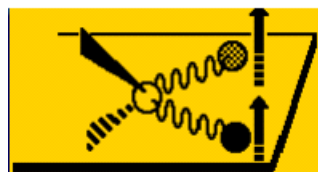


Asymétrique: balancement.

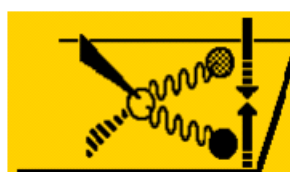
Figure III.3 Vibration angulaire dans le plan

Vibration angulaire hors du plan

Hors du plan : il s'agit des déformations angulaires hors d'un plan moléculaire qui peuvent induire un mouvement collectif de la molécule correspondant à des mouvements de torsion τ (twisting) ou de balancement ω (wagging).



Symétrique : va et vient.



Asymétrique : torsion.

Figure III.4 Vibration angulaire hors du plan

III.3.3 Influence de divers facteurs sur les fréquences de vibration

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 oscillateur harmonique simple composé de deux masses reliées par un ressort. Loi de Hooke établit la relation entre la fréquence d'oscillations, les masses atomiques et la constante de force de la liaison.

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

- ν = fréquence de vibration (cm^{-1})
- c = vitesse de la lumière ($\frac{\text{cm}}{\text{s}}$)
- K = constante de force de la liaison ($\frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$)

Chapitre III : Analyse vibrationnelle des Dérivés de coumarine

- $\mu = \text{masse réduite } \mu = \frac{m_x m_y}{m_x + m_y}$

On peut remarquer que la fréquence augmente avec la force de la liaison (k), et diminue quand la masse des atomes augmente.

➤ Influence de μ

L'augmentation de la masse réduite μ déplace logiquement la fréquence de vibration ν vers les basses fréquences, par exemple : C-H (3000 cm^{-1}), C-C (1200 cm^{-1}), C-O (1100 cm^{-1}), C-Cl (800 cm^{-1}) et C-Br (550 cm^{-1}).

➤ Influence de la multiplicité

La constante de force k augmente avec la multiplicité, par exemple :

- $\nu_{C-C} (1200 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{C=C} (1650 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{C\equiv C} (2150 \text{ cm}^{-1})$
- $\nu_{C-H} (sp^3, 2900 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{C-H} (sp^2, 3100 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{C-H} (sp, 3300 \text{ cm}^{-1})$

➤ Influence des liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogènes apparaissent dans tout système contenant un groupe donneur de proton (X...H) et un groupe accepteur de proton (Y). Les liaisons hydrogène modifient la constante de force des deux groupes ; ainsi, les fréquences des vibrations d'élongation et de déformation angulaire sont modifiées. Les bandes d'élongation X...H se déplacent vers des fréquences plus basses et avec un accroissement d'intensité et d'un élargissement de la bande.

III.3.4. 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 :

On peut distinguer quatre régions principales :

- ❖ 4000-2500 cm^{-1} : Elongations X-H (O-H, N-H, C-H)
- ❖ 2500-1900- cm^{-1} : Elongations des triples liaisons $C\equiv C$ et $C\equiv N$ et des doubles liaisons cumulées $X=Y=Z$ (allènes, iso cyanates...)
- ❖ 1900-1500 cm^{-1} : Elongations des doubles liaisons (C=O, C=N, C=C, NO₂)
- ❖ 1500-200 cm^{-1} : Elongations de simples liaisons (C-N (NO₂ : forte à $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$) ; C-O : forte entre 1000 et 1300 cm^{-1} ...). Cette zone, appelée région des empreintes digitales, est utilisée pour identifier avec certitude un composé et attester de sa pureté.

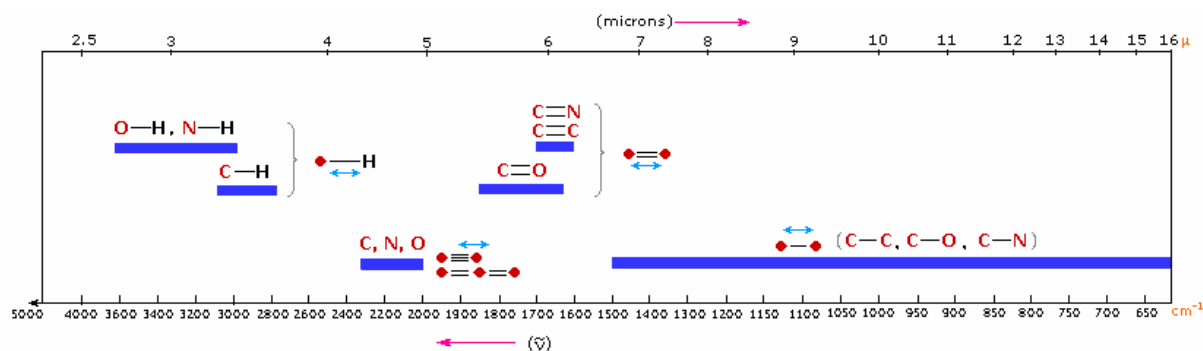


Figure III.5 Différentes zones du spectre infrarouge

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 ($\partial^2 E/\partial x^2$, $\partial^2 E/\partial y^2$, $\partial^2 E/\partial z^2$, $\partial^2 E/\partial x \dots$), 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). 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.

III.5. Caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge

Le but essentiel de cette partie du travail est d'assigner l'ensemble des modes de vibration internes de la molécule pour l'obtention d'une conformation moléculaire calculée similaire à celle donnée par l'expérience. Les fréquences de vibration calculées avec les trois fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP accompagnées de la distribution d'énergie

potentielle (PED) sont rassemblées dans les tableaux III.1 et III.2. Le PED a été calculé à l'aide du programme VEDA.7 (⁶⁵).

Les composés étudiés sont constitués de (30 et 36) atomes, qui subissent 84 et 102 modes de vibration normaux pour les deux molécules. Ils comportent quatre types de vibration fondamentaux à savoir:

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

Aucune fréquence négative n'a été trouvée ce qui confirme que la géométrie optimale de la molécule est située dans un minimum local dans la surface d'énergie potentielle, ce qui explique aussi le bon choix des fonctionnelles utilisées dans notre étude.

III.5.1. Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge du composé OH-COUM et CH₃-CH₂-COUM

Nous avons séparé les modes de vibrations en :

Vibrations du groupe nitro NO₂

Les bandes les plus caractéristiques du groupement nitro dans les spectres des molécules organiques sont dues aux vibrations d'élongation ν_{NO_2} . Dans les composés aromatiques contenant un groupement nitro, les vibrations d'élongation asymétriques sont toujours observées à un nombre d'ondes plus élevé que les vibrations d'élongation symétriques. Les vibrations d'élongation asymétriques du nitrobenzène substitué se produisent dans la région 1570-1485 cm⁻¹ par contre, les vibrations d'élongation symétriques apparaissent dans la région 1370-1320 cm⁻¹ (⁶⁶)

Vibrations du groupe carbonyle C=O

Généralement, les vibrations d'élongation C=O du groupement carbonyle se produisent dans la région 1870 –1540 cm⁻¹ (⁶⁷). Dans la présente étude, Les valeurs théoriques correspondantes sont 1791.9, 1739.92 et 1793.38 cm⁻¹ avec les fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP, respectivement avec une distribution d'énergie potentielle de 85 %.

⁶⁵ M.H. Jamróz, Vibrational Energie Distribution Analysis (VEDA): Scopes and limitations, Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectros, 114 220-230, (2013)

⁶⁶ O. Tamer, D. Avci, Y. Atalay, Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. Part B Spectrochim, Acta 136 644-650, (2015)

⁶⁷ B. H. Stuart, Infrared spectroscopy: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, (2004)

Chapitre III : Analyse vibrationnelle des Dérivés de coumarine

Tableau III.1

Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé OH-COUM

N	LSDA		BPV86		B3LYP		OH-COUM Prédiction de modes de vibration
	Fréq		Fréq		Fréq		
84	3717.92	168.1	3702.70	123.13	3826.13	130.37	vOH coum(100%)
83	3144.65	5.06	3154.49	0.34	3229.88	0.68	vCH phy(90%)
82	3138.15	0.41	3145.76	1.72	3222.84	1.86	vCH coum(94%)
81	3136.84	6.13	3141.25	1.99	3217.46	1.66	vCH phy (95%)
80	3133.06	7.87	3136.41	2.54	3206.80	2.43	vCH phy (90%)
79	3110.02	3.2	3111.54	4.72	3185.52	3.58	vCH coum (93%)
78	3108.54	0.99	3110.39	3.88	3183.48	3.95	vCH coum (93%)
77	3105.9	1.58	3105.86	4.39	3176.72	4.99	vCH coum (95%)
76	3084.9	4.13	3090.91	6.85	3167.73	6.70	vCH coum (99%)
75	1791.9	413.68	1739.92	418.53	1793.38	495.14	vO=C coum (85%)
74	1657.52	508.61	1608.71	406.55	1656.13	267.38	vCC coum (47%)
73	1639.4	78.27	1594.79	68.08	1648.16	259.66	vCCphy (51%)
72	1632.4	43.39	1582.48	128.34	1636.32	67.87	NasNO2 phy (68%)
71	1624.09	191.88	1580.02	89.53	1631.97	176.05	vCCphy (43%)
70	1591.8	84.73	1549.75	101.25	1599.25	106.63	vCC coum(51%)
69	1584.35	155.59	1500.94	192.16	1571.14	213.73	vs NO2 phy(69%)
68	1527.69	95.17	1491.12	71.14	1537.29	44.38	vOC coum (35%) + δ HCC coum(19%)
67	1492.73	40.48	1472.42	15.84	1524.52	12.50	vCCphy (24%) + δ HCCphy (29%)
66	1467.66	20.56	1430.91	43.09	1473.91	51.27	vCC coum(46%) + δ HCCcoum (14%)
65	1439.89	50.96	1398.58	9.80	1440.54	7.71	vCC coum(57%)
64	1432.1	20.84	1383.31	34.29	1388.42	37.16	vCCphy (62%) + δ HCCphy (13%)
63	1411.75	12.95	1360.17	23.40	1383.65	23.14	vCC phy (38%)
62	1368.65	594.96	1324.76	21.57	1365.13	623.67	vs NO2phy(67%)
61	1366.99	322.5	1299.46	59.95	1347.55	13.74	vCCcoum (28%)+ vs NO2 phy(12%)
60	1319.27	51.08	1291.51	671.31	1339.68	18.43	vCCphy (24%)
59	1308.25	8.5	1279.50	22.41	1317.89	5.22	vOCcoum (15%)+ δ HCC coum (22%)
58	1261.35	8.03	1275.93	57.94	1303.37	120.04	ρ HCCC phy(76%)
57	1251	1.54	1240.02	40.51	1279.16	35.14	vOC coum(12%) + ρ HCCC phy(76%)
56	1199.61	316.61	1201.13	86.36	1237.26	63.68	vOC coum(15%)+ δ HCC coum(44%)
55	1195.09	57.91	1171.86	3.33	1210.92	9.90	vOC coum(22%)+ δ HCC coum(36%)
54	1173.7	12.98	1164.10	300.05	1201.55	282.12	vCC phy(25%)+ δ HCC phy(47%)
53	1134.97	163.09	1151.61	131.35	1183.98	183.19	δ HOC coum (53%)
52	1104.52	55.16	1107.55	33.44	1142.76	39.26	vCC phy(23%)+ δ HCC phy (25%)
51	1100.86	81.64	1097.54	11.33	1135.66	8.95	δ HCC coum(47%)
50	1084.17	20.56	1080.19	130.28	1119.34	106.05	vCC phy(10%)+ δ HCCphy (73%)
49	1077.34	32.11	1032.90	17.70	1080.08	18.18	vOCcoum (28%)
48	1005.4	1.83	997.96	0.35	1030.99	1.17	δ CCC phy (57%)+ δ HCCphy (18%)+
47	982.96	8.08	967.70	16.17	1002.13	18.62	vCC coum(27%)+ δ HCC coum(14%)
46	962.42	5.04	953.47	2.61	998.99	5.33	τ HCCC phy (70%)+ τ CCCC phy (16%)
45	950.71	1.91	944.15	1.51	987.81	1.80	τ HCCC phy(77%)
44	934.04	15.46	925.96	4.59	972.34	4.45	vOC coum(19%)+ δ CCC coum (36%)
43	929.24	4.9	905.39	5.84	951.30	5.80	τ HCCCcoum (71%)
42	904.71	9.03	890.46	48.54	939.75	45.86	τ HCCC coum (62%)
41	870.29	49.81	842.68	47.02	874.84	43.46	vCC phy(32%)+ δ ONOphy (35%)
40	846.69	48.76	834.83	54.92	870.85	62.52	ω HCCC phy(53%)
39	834.78	21.25	814.29	15.72	847.50	2.58	τ HCCC coum(14%)
38							vCCcoum (10%)+ δ CCC coum(12%)+
	825.65	1.59	810.57	3.95	846.94	42.00	τ HCCC coum(10%)

Chapitre III : Analyse vibrationnelle des Dérivés de coumarine

37	812.17	43.77	803.75	43.00	841.20	13.88	τ HCCC coum(66%)+ τ CCCC coum(17%)
36	808.55	4.78	798.83	8.70	828.37	7.65	τ HCCC phy (79%)
35	791.28	1.61	788.38	2.82	825.56	6.72	τ HCCC coum (75%)+ β OCCC coum (12%)
34	759.17	9.33	740.16	7.75	778.10	10.53	β OCON phy(14%)+ β OCOC phy(57%)
33	744.53	2.02	728.65	4.61	754.66	3.40	vCC coum (13%)+ δ COC coum(13%)+ δ CCC coum(11%)
32	726.88	3.91	706.15	1.88	736.72	2.89	β OCONphy (35%)+ β OCOC phy(13%)
31	705.38	3.93	691.83	1.80	723.37	2.78	vCC phy (11%)+ δ ONOphy (19%)+ δ CCC phy(25%)
30	700.62	1.93	689.97	4.20	714.60	6.52	τ HCCC coum (13%)+ τ CCCC coum (39%)
29	685.52	19.06	672.54	16.97	701.24	17.36	τ CCCC phy(11%)+ τ CCCC coum(24%)+ β OCONcoum (16%)
28	636.89	2.87	627.89	2.26	650.36	3.28	δ CCC coum(49%)
27	627.33	6.18	615.90	5.84	640.14	6.06	Out OCCC coum (63%)
26	616.52	1.35	610.29	2.34	633.28	3.28	δ CCC phy(67%)
25	585.73	3.1	573.59	4.48	592.97	3.19	δ COC coum(44%)
24	536.85	8.3	524.71	22.71	542.40	23.72	δ CCC phy(11%)+ δ CNO (54%)
23	528.72	10.35	516.52	6.61	535.30	6.99	δ CCC coum (28%)
22	505.25	16.07	496.76	11.58	515.12	10.83	β CCCC phy (45%)
21	462.39	28.22	449.89	20.39	465.52	24.68	δ CCOcoum (48%)
20	446.88	7	443.56	8.42	462.96	7.91	τ CCCC coum(62%)
19	428.05	15.41	420.74	6.08	439.50	4.08	δ CCO coum (28%)
18	414.95	19.32	410.77	14.46	427.57	12.79	τ HCCC coum (12%) β OCOC coum(11%)
17	408.25	2.54	403.46	0.37	420.11	0.33	τ HCCC phy(13%)+ τ CCCC phy(21%)+
16	403.57	28.12	393.98	2.20	408.10	2.41	τ HOCC coum (25%)
15	399.4	56.28	387.72	12.49	402.92	1.84	τ HOCC coum (52%)
14	381.87	11.77	373.78	88.43	361.05	109.36	δ CCC phy (15%)+ β CCCC phy(10%)
13	335.32	0.72	326.00	0.59	336.41	0.95	δ CCC phy(16%)+ β NCCCphy(12%)
12	281.53	4.55	270.83	2.54	280.30	2.85	δ CCN phy (13%)
11	249.19	0.16	244.06	4.14	254.12	3.90	τ CCCC coum(77%)
10	247.26	4.44	241.79	0.41	252.27	1.12	δ CCO coum(10%)+ β NCCCcoum (20%)
09	214.48	0.66	207.36	0.87	215.30	0.77	δ CCN phy(49%)
08	200.37	1.05	193.84	0.99	199.25	0.85	vCC phy(12%)
07	163.66	1.38	157.19	1.72	163.07	1.98	τ CCCC coum(26)
06	102.83	3.2	101.64	3.52	106.59	3.98	δ CCC coum (18%)
05	91.22	1.25	88.51	1.29	92.53	1.39	τ CCOC coum(75%)
04	70.79	0.41	65.18	0.50	64.21	0.43	β CCCC phy(84%)
03	57.04	1.7	51.41	1.16	52.58	1.05	β CCCCphy(24%)
02	40.89	0.51	37.46	0.38	37.49	0.43	τ CCCC phy(37%)
01	28.59	0.03	28.88	0.05	30.48	0.06	τ CCCC phy(57%)

v: élongation; as : asymétrique, s : symétrique δ : déformation angulaire dans le plan (cisaillement); ρ : déformation angulaire dans le plan (rotation) ; τ déformation angulaire hors le plan (torsion) ; ω déformation angulaire hors le plan (balancement)
 β : déformation hors du plan; coum : coumarine ; phy : phényle

Vibrations d'élongation des liaisons C-H

Selon la littérature, les vibrations d'élongations caractéristiques ($\nu_{\text{C-H}}$) dans les dérivés aromatiques sont attendues à apparaître dans la région 2900-3100 cm^{-1} (⁶⁸). L'élongation $\nu_{\text{C-H}}$ du cycle aromatique est identifiée à (3144.65, 3136.84, 3133.06) et (3143.93, 3137.49, 3137.49 et 3108.75) pour les molécules OH-COUM /CH₃-CH₂-COUM respectivement avec des valeurs de PED supérieures à 90%. Les vibrations de déformation CH dans le plan se trouvent dans la région 1300-1000 cm^{-1} (⁶⁹). Cette vibration de déformation a été calculée dans la plage de longueur d'onde 1492.73–1005.4 cm^{-1} avec la fonctionnelle LSDA. Les vibrations de déformation CH hors du plan donnent lieu à des bandes dans la région 1000–750 cm^{-1} (⁷⁰). Cette vibration a été prédite à 950.71 cm^{-1} avec la fonctionnelle LSDA.

Vibrations d'élongation des liaisons C=C

Généralement les vibrations d'élongation C=C dans les composés aromatiques se produisent dans la région 1600–1400 cm^{-1} (⁷¹). Pour l'OH-COUM, les vibrations d'élongation C-C sont calculées dans l'intervalle 1639.4 –1411.75 cm^{-1} .

Vibration de cycle coumarine

Dans l'OH-COUM, l'analyse vibrationnelle de coumarine est faite principalement sur la base des vibrations C-H, C=C, et C-O. Nos calculs théoriques prédisent la présence des vibrations d'élongation C=C qui apparaissent à l'intervalle 1657.52 –1366.99 cm^{-1} . Selon la littérature, les vibrations d'élongations caractéristiques ($\nu_{\text{C-H}}$) dans les dérivés coumarine sont attendues à apparaître dans la région 2900-3100 cm^{-1} . L'apparition de trois ou quatre pics est attendue dans cette région. L'élongation $\nu_{\text{C-H}}$ du cycle 3105.9 est identifiée à (3138.15, 3110.02, 3108.54 et 3105.9) et (3136.96, 3086.43, 3125.37 et 3112.17) pour les molécules OH-COUM /CH₃-CH₂-COUM respectivement avec des valeurs de PED supérieures à 90%.

Vibrations du groupe CH₂

Le groupe méthyle peut avoir les types de vibrations suivants: d'élongation symétrique et asymétrique, rotation, balancement, cisaillement et torsion. Les vibrations d'élongation symétriques et asymétriques C-H sont habituellement attendues autour de 2900-2800 cm^{-1} et

⁶⁸ M. Rafilovich, J. Bernstein, J. Am. Chem. Soc, 128 12185–12191, (2006)

⁶⁹ Ö. Tamer, B. S. Arslan, D. Avcı, M. Nebioğlu, Y. Atalay, B. Çoşut, J. Mol. Struct, 1106 89–97, (2016)

⁷⁰ T. Polat, F. Bulut, I. Arıcan, F. Kandemirli, G. Yildirim, J. Mol. Struct. 1101189–211, (2015)

⁷¹ F. Chain, E. Romano, P. Leyton, C. Paipa, C. A. N. Catalan, M. A. Fortuna, S. A. Brandan, J. Mol. Struct. 1065-1066 160–169, (2014)

Chapitre III : Analyse vibrationnelle des Dérivés de coumarine

3100-2900 cm^{-1} respectivement ⁽⁷²⁾. Dans cette étude, les modes de vibration du groupe CH₂ ont été attribués facilement. En effet, les vibrations d'élongation (ν_{CH_2}) asymétriques et symétriques ont été évaluées dans l'intervalle 2956.05–2916.70 cm^{-1} avec la fonctionnelles LSDA. Les vibrations d'élongation du groupe CH₃ sont attendues dans la région de 2900-3050 cm^{-1}

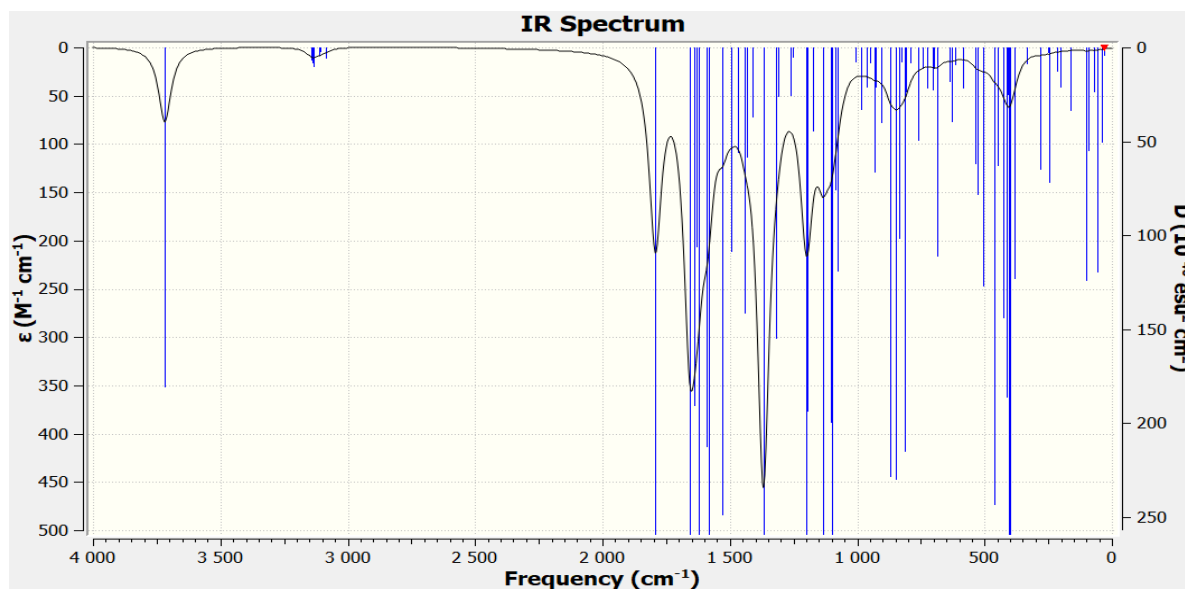


Figure III.6 Spectre infrarouge théorique de la molécule OH-COUM

⁷² M. Silverstein, G. C. Basseler, C. Morill, Spectrometric identification of organic compounds, Wiley, New York, (1981).

Chapitre III : Analyse vibrationnelle des Dérivés de coumarine

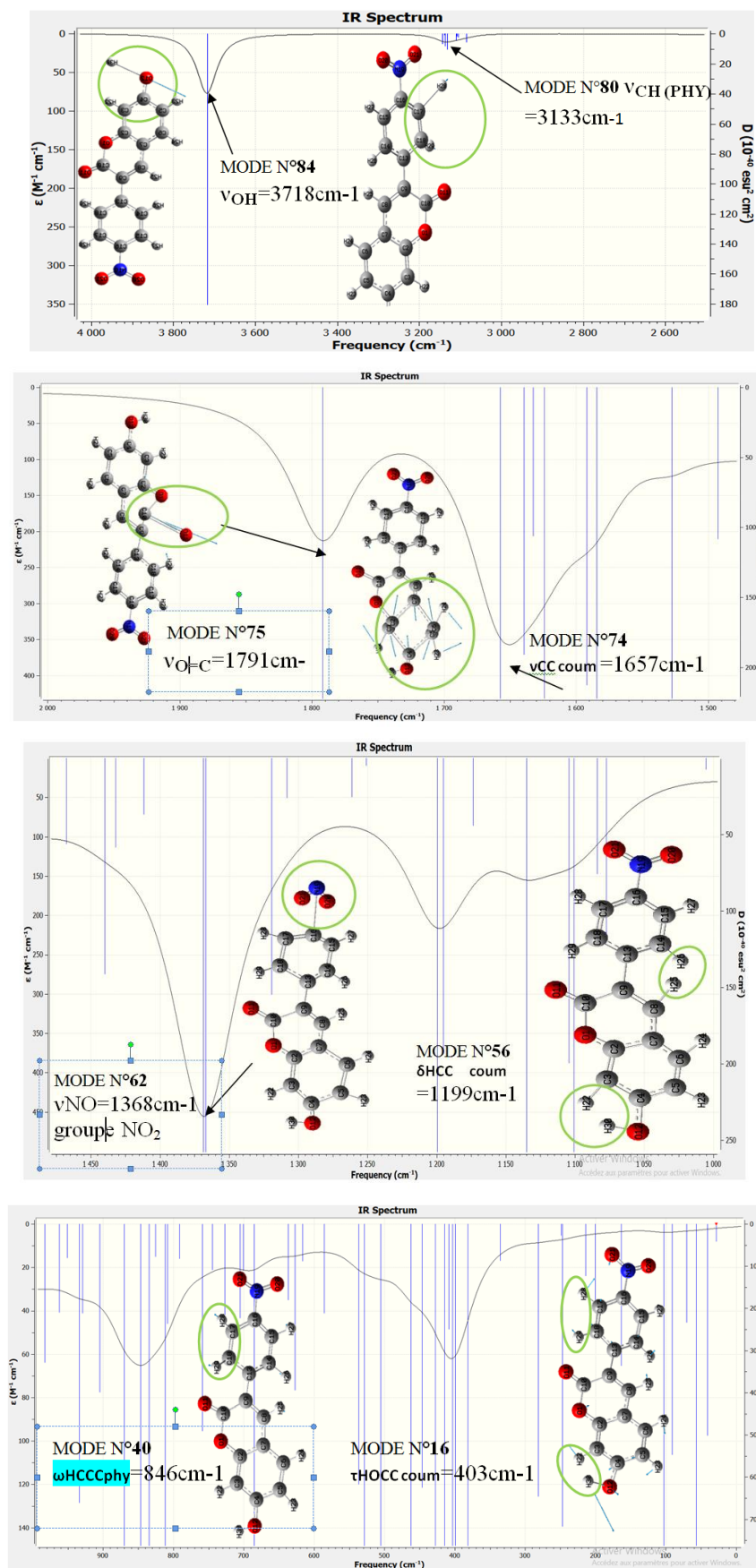


Figure III.7 Représentation de quelques modes théoriques de la molécule OH-COUM

Chapitre III : Analyse vibrationnelle des Dérivés de coumarine

Tableau III.2

Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé CH₃-CH₂-COUM

N	LSDA		BPV86		B3LYP		CH ₃ -CH ₂ -COUM Prédiction de modes de vibration
	Fréq		Fréq		Fréq		
102	3143.93	5.13	3154.46	0.36	3229.62	0.63	vCH phy (92%)
101	3137.49	6.69	3145.86	1.75	3222.92	1.90	vCH phy (94%)
100	3136.96	0.47	3141.36	2.15	3217.07	1.81	vCH coum (94%)
99	3132.93	8.49	3137.82	5.71	3212.71	4.81	vCH phy (93%)
98	3125.37	4.98	3121.16	13.55	3192.28	13.38	vCH coum (89%)
97	3112.17	0.11	3108.48	3.34	3184.13	2.80	vCH coum (81%)
96	3108.75	1.34	3106.30	1.12	3177.17	1.97	vCH phy (94%)
95	3086.43	5.44	3092.01	8.50	3169.66	7.75	vCH coum (89%)
94	3072.81	7.11	3059.19	18.54	3118.53	22.06	vasCH ₃ coum (77%)
93	3072.54	7.12	3050.35	17.85	3108.23	21.58	vasCH ₃ coum (99%)
92	2986.12	7.89	2977.75	17.59	3040.97	18.70	vsCH ₃ coum (99%)
91	2956.05	20.45	2966.71	26.61	3039.49	26.53	vasCH ₂ coum (99%)
90	2916.70	30.79	2926.81	36.91	3001.29	34.19	vsCH ₂ coum (98%)
89	1788.53	431.64	1734.58	432.66	1788.52	514.09	vOC coum (86%)
88	1642.35	28.32	1598.33	19.57	1654.17	35.63	vCC coum (42%)
87	1638.59	21.37	1590.89	12.63	1639.88	11.77	vCC coum (39%)
86	1633.41	94.65	1582.48	52.67	1636.51	82.83	vCC phy (56%)
85	1624.92	116.27	1579.33	104.21	1631.58	93.47	vCC coum (61%)
84	1597.97	41.73	1551.56	69.17	1602.91	69.75	vCC phy (53%)
83	1585.63	192.47	1501.46	216.46	1571.56	228.22	vasON phy (71%)
82	1502.88	212.15	1474.71	25.45	1526.25	23.59	vCC coum (12%)
81	1490.75	11.82	1469.48	7.12	1521.42	8.49	vCC coum (28%)
80							vCC coum (15%)+ δHCC coum (11%) +δHCC phy (23%)
	1475.73	11.36	1454.75	1.69	1501.65	17.55	
79	1443.80	29.28	1454.02	4.48	1501.00	7.26	δCH coum (72%)+ τHCOC coum (14%)
78	1435.05	0.28	1443.09	148.79	1492.08	128.00	vCC coum (61%)
77	1430.66	19.93	1437.24	8.83	1484.25	8.16	vCC phy (64%)+ δHCC phy (12%)
76	1425.02	10.91	1397.10	3.97	1439.26	2.44	δCH ₂ (69%)+ τHCCO coum (20%)
75	1406.57	12.51	1380.18	31.16	1428.13	43.43	δCH ₂ (70%)+ τHCCO coum (12%)
74	1405.81	4.02	1367.94	8.60	1403.33	1.60	vCC phy (29%)
73	1369.93	661.34	1358.65	26.17	1381.37	69.27	vsON phy (64%)
72							vsON phy (13%)+ δHCH coum (10%)+ τHCOC coum (18%)
	1367.70	109.64	1348.26	11.08	1376.26	8.89	
71	1347.76	141.77	1319.21	38.00	1365.73	587.96	δHCC coum (11%)+ vCC coum (16%)
70	1332.22	21.41	1293.62	663.07	1345.50	5.73	vCC coum (14%)
69							δCH ₃ coum (16%)+ τHCOC coum (34%)
	1322.12	46.91	1288.07	32.17	1318.56	83.27	
68	1281.32	159.09	1276.98	8.23	1317.95	29.72	vCC coum (22%)+ ρHCC coum (38%)
67	1272.65	27.20	1258.60	221.98	1304.90	1.38	vCC coum (48%)
66	1260.20	0.79	1258.51	65.89	1300.35	239.98	ρHCC phy (75%)
65	1251.38	0.85	1219.14	21.62	1256.79	28.28	δHCC coum (70%)
64	1200.91	4.53	1196.57	8.44	1231.93	9.64	δHCC coum (49%)
63	1178.64	110.10	1173.22	53.03	1210.05	32.74	δHCC coum (29%)
62	1173.60	0.77	1170.74	1.57	1209.59	34.23	δHCC phy (37%)
61							δHCC coum (18%)+ τHCCO coum (61%)
	1131.28	4.78	1134.76	3.76	1177.50	3.91	

Chapitre III : Analyse vibrationnelle des Dérivés de coumarine

60	1125.63	41.58	1107.93	75.39	1146.03	67.86	vOC coum (18%)+ δ HCC coum (44%)
59							vCC coum (44%)+ δ CCO coum (10%)+ τ HCCO coum (19%)
	1110.81	14.26	1097.44	6.02	1135.12	5.64	
58	1103.99	47.18	1091.62	45.36	1124.95	26.11	vNC phy (14%)+ δ HCC phy (32%)
57	1089.19	186.07	1079.97	115.23	1118.87	115.71	vCC phy (24%)
56	1084.72	18.71	1072.20	23.93	1102.38	14.89	δ HCC phy (74%)
55							vCC coum (11%)+ δ HCC coum (33%)+ δ CCC coum (10%)
	1079.63	24.35	1034.55	139.56	1086.47	176.11	
54	1049.56	5.32	1006.11	9.03	1037.25	9.85	vCC coum (17%)+ vOC coum (22%)
53	1005.79	2.01	998.51	0.13	1031.18	0.71	δ HCC phy (17%)+ δ CCC phy (50%)
52	962.87	2.37	953.96	1.74	998.50	1.10	τ HCCC phy (70%)
51	952.94	8.06	942.50	1.10	986.25	0.94	τ HCCN phy (62%)
50	946.25	30.28	927.06	1.68	974.14	1.75	vCC coum (18%)+ τ HCCN phy (19%)
49	932.11	1.27	913.28	7.76	958.29	7.41	τ HCCC coum (71%)
48	913.55	9.10	898.69	73.94	950.42	68.05	τ HCCC coum (51%)
47							vCC coum (10%)+ vOC coum (13%)+ τ HCCC coum (11%)+ τ HCCO coum (17%)
	908.13	3.97	892.05	7.73	923.43	6.56	
46	881.66	6.53	854.14	1.05	884.69	0.42	δ ONO phy (14%)
45	857.59	61.36	839.85	4.74	882.26	1.58	δ ONO phy (36%)
44							τ HCCC coum (11%)+ ω HCCC phy (57%)
	847.84	34.10	834.35	38.33	871.75	43.74	
43	840.70	14.73	830.70	93.01	864.02	89.54	τ HCCC coum (55%)
42	814.19	1.85	809.99	0.86	844.65	1.32	ω HCCC phy (94%)
41	804.46	1.18	809.46	1.75	837.24	0.20	τ HCOC coum (65%)
40	787.06	11.77	770.43	7.24	795.64	9.41	δ CCC coum (22%)
39							ω HCCC coum (26%)+ β CCCC coum (44%)
	766.83	8.13	750.78	19.98	789.63	15.12	
38	761.17	10.14	742.64	9.21	779.72	15.36	β CCCC coum (48%)
37	734.32	9.29	719.00	11.76	745.55	11.35	vCC coum (12%)
36							β OCON phy (28%)+ β CCCC phy (18%)
	723.72	9.17	708.77	30.74	741.70	32.62	
35							ω HCCC coum (69%)+ β CCCC coum (13%)
	713.99	51.35	703.97	10.73	731.56	14.90	
34	709.87	0.33	692.68	4.26	716.26	4.38	δ CCC phy (17%)+ δ ONO phy (17%)
33	685.85	18.70	673.54	17.68	701.90	18.81	τ HCCC phy (13%)+ τ CCCC phy (55%)
32	633.12	1.73	625.17	0.88	647.44	1.24	δ CCC phy (41%)
31	613.11	1.58	605.00	1.95	628.79	2.77	δ OCO coum (54%)
30	596.88	1.06	583.51	2.41	602.14	1.63	vCC coum (10%)+ δ COC coum (37%)
29							τ CCCC coum (12%)+ β CCCC coum (27%)
	582.09	3.15	572.57	3.04	596.63	2.42	
28							δ CCC phy (14%)+ δ CCC coum (24%)+ τ HCCC coum (11%)+ τ CCCC (26%)+ β CCCC coum (16%)
27							
	543.26	1.89	533.04	1.77	554.65	1.41	
26	532.56	0.57	516.56	0.96	534.90	1.54	δ CNO phy (69%)
25	501.14	10.36	495.27	8.43	514.97	8.35	τ CCCC phy (10%)+ β CCCC phy (44%)
24							vNC phy (15%)+ δ CCC coum (14%)+ δ OCC coum (22%)
	472.64	16.05	457.67	13.46	473.83	14.01	
23							vCC coum (11%)+ δ CCC coum (19%)+ δ CCO coum (11%)
	455.29	4.36	443.76	2.27	459.43	3.09	
22	414.97	6.23	412.63	0.79	431.28	0.15	δ OCC coum (14%)
21	408.10	0.26	402.80	1.35	419.16	0.74	τ CCCC phy (54%)
20	404.25	0.99	397.91	3.80	412.09	6.58	τ CCCC phy (11%)

Chapitre III : Analyse vibrationnelle des Dérivés de coumarine

19	362.28	1.42	355.83	1.66	369.02	1.57	δ CCC phy (17%)+ β CCCC coum (24%)
18	334.37	0.74	325.12	0.26	335.30	0.18	δ CCO coum (30%)
17	330.40	1.06	320.89	1.44	330.25	1.16	
16	298.22	0.24	292.08	0.15	303.51	0.19	τ CCCC coum (41%)
15	274.30	2.33	264.84	2.26	273.76	2.42	δ CCO coum (12%)+ δ COC phy (27%)
14	251.99	0.47	245.95	0.38	252.47	0.43	τ HCCO coum (83%)
13	236.82	0.46	233.10	0.35	243.66	0.31	δ COC coum (13%)+ δ CCN coum (26%)
12	205.52	0.73	195.39	0.99	201.58	1.03	
11							τ CCCC coum (10%)+ τ COCC
	195.19	0.99	187.69	1.02	194.23	0.97	coum (11%)
10	181.64	1.20	172.30	1.28	177.60	1.53	τ CCCC phy (11%)+ β CCCC phy (19%)
09	135.45	0.15	127.66	0.36	130.59	0.64	τ COCC coum (29%)
08	119.15	2.26	110.43	2.05	110.99	1.99	τ COCC coum (19%)
07							τ CCCC phy (17%)+ τ COCC
	96.24	1.45	93.63	1.84	96.51	2.14	coum (10%)
06							τ CCCC coum (10%)+ τ COCC
	86.73	0.93	83.93	0.80	86.68	0.52	coum (20%)+ β CCCC coum (14%)
05							τ CCCC phy (16%)+ τ CCNO
	74.22	1.59	68.63	2.09	68.90	2.54	phy (14%)+ τ COCC coum (46%)
04	65.94	0.57	58.39	0.46	57.69	0.41	τ CCNO phy (65%)
03	48.28	2.29	43.69	1.69	44.72	1.73	τ CCCC phy (20%)+ β CCCC phy (14%)
02							τ CCCC phy (44%)+ τ COCC
	38.29	0.16	35.35	0.16	35.04	0.22	coum (14%)
01	21.86	0.24	21.45	0.28	22.69	0.29	

v: élongation; as: asymétrique, s: symétrique δ : déformation angulaire dans le plan (cisaillement); ρ : déformation angulaire dans le plan (rotation); τ : déformation angulaire hors le plan (torsion); ω : déformation angulaire hors le plan (balancement); β : déformation hors du plan; coum: coumarine; phy: phényle

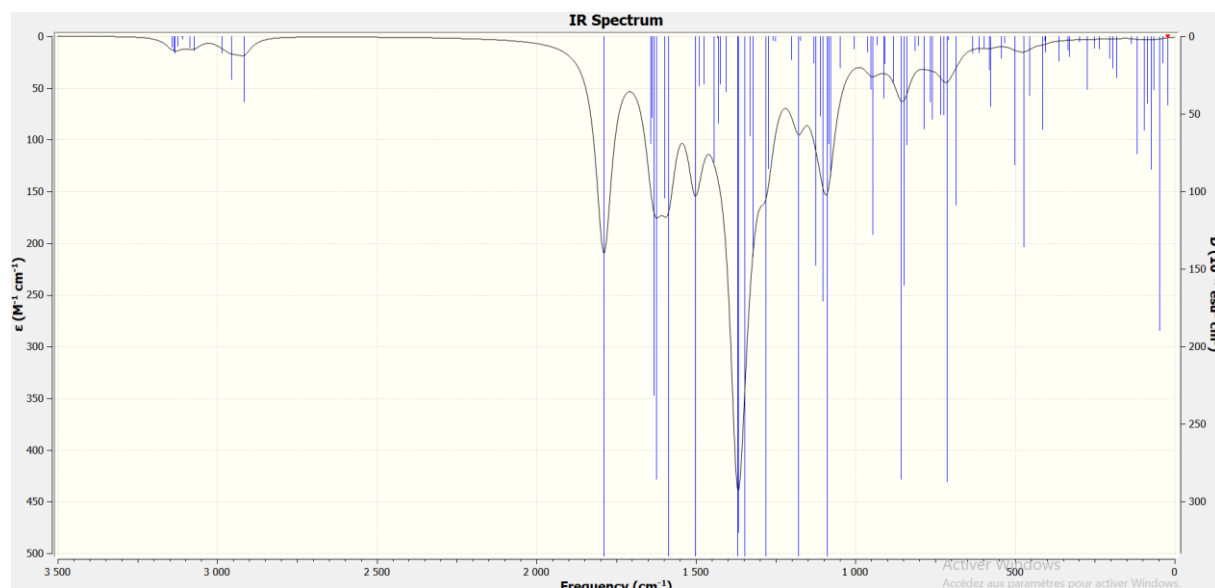


Figure III.8 Spectre infrarouge théorique de la molécule CH₃-CH₂-COUM

Chapitre III : Analyse vibrationnelle des Dérivés de coumarine

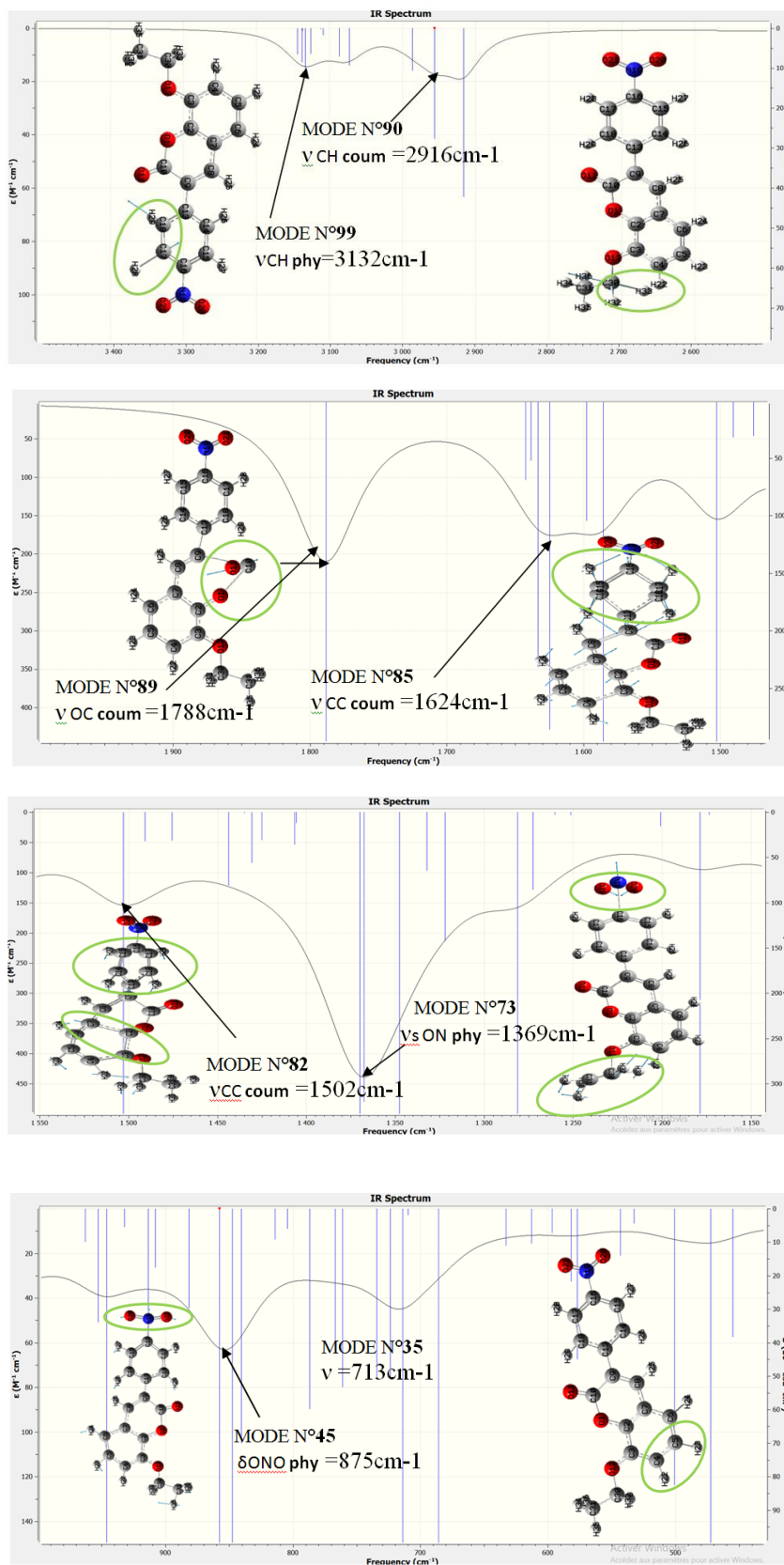


Figure III9 Représentation de quelques modes théoriques de la molécule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COUM}$



*Chapitre IV : Etude des propriétés
physico-chimie de dérivés de coumarine*



Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de coumarine

IV.1 Propriétés électroniques moléculaires

Les propriétés intéressantes de cette molécule proviennent essentiellement de la présence des liaisons doubles conjuguées ainsi que de la délocalisation des électrons π le long de la chaîne.

Aussi, un effort considérable a été consacré à la compréhension des propriétés fondamentales de cette molécule. Théoriquement, il est difficile d'étudier les propriétés électroniques de ce système où le désordre structural joue un rôle majeur dans la détermination de leurs propriétés physiques.

IV.1.1 Orbitales moléculaires frontières (FMO)

Les orbitales moléculaires frontières jouent un rôle crucial dans la détermination de la réactivité chimique, la stabilité moléculaire, ainsi que les propriétés électriques et optiques (⁷³). Les orbitales moléculaires les plus importantes sont l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) qui peut intervenir dans une réaction en tant que donneur d'électrons, et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital), qui, puisqu'elle est vide, peut recevoir des électrons. 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. Nous avons présenté les valeurs des orbitales HOMO et LUMO et leur écart d'énergie (le gap (ΔE)) obtenu par la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP en utilisant la 6-311+G (d,p) représenté dans la figure IV.1 et la figure IV.2. A partir de la structure optimisée des molécules en question, nous avons effectué une analyse des orbitales moléculaires.

Les calculs indiquent que la molécule OH-COUM contient 512 orbitales moléculaires, dont 73 orbitales sont occupées. L'énergie du niveau HOMO est de -6.02748 eV et l'énergie du niveau LUMO est de -3.74679 eV. La valeur absolue du gap énergétique obtenue par la BPV86 qui est de l'ordre de 2.28069 eV est supérieure à celle obtenue par la LSDA et B3LYP qui vaut 2.2923 et 3.6126 eV respectivement.

La faible valeur du gap énergétique obtenue permettra un écoulement facile des électrons. Par conséquent, ce gap facilite ainsi le transfert de charge intramoléculaire qui se produit dans la molécule à travers le trajet π -conjugué. Cette absorption électronique correspond à la

⁷³ R. R. Saravanan, S. Seshadri, S. Gunasekaran, R. Mendoza-Meroño, Garcia-Granda S. Spectrochim. Acta Part A, 121 268-275, (2014)

Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de coumarine

transition de l'état fondamental au premier état excité et c'est une excitation électronique de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée vers l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée.

Tableau IV. 1

Energies des HOMO-LUMO de la molécule en (eV)

Molécules	Fonctionnelles	HOMO	LUMO	ΔE
OH-COUM	LSDA	-6.6193	-4.3270	2.2923
	BPV86	-6.0275	-3.7468	2.2807
	B3LYP	-6.6347	-3.0221	3.6126
CH ₂ -CH ₃ -COUM	LSDA	-6.5796	-4.3478	2.2318
	BPV86	-5.9386	-3.7484	2.1902
	B3LYP	-6.6725	-3.0167	3.6558

La phase positive est représentée en rouge tandis que la phase négative est représentée en verte. Ces orbitales moléculaires du composé OH-COUM sont illustrées dans la figure IV.1. Comme le montre la figure IV.1, les deux orbitales sont sensiblement réparties sur le plan de la conjugaison. On remarque aussi que l'orbitale HOMO est fortement localisé sur toute la molécule tandis que l'orbitale LUMO est principalement délocalisée sur toute la molécule sauf le fragment carbonyle

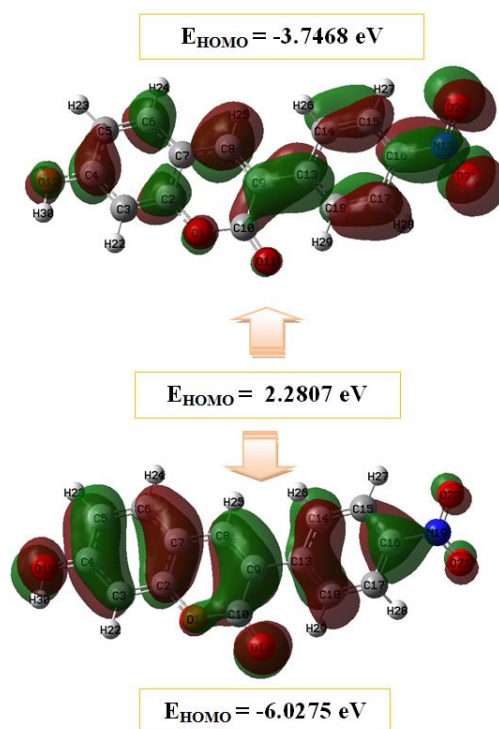


Figure IV. 1 les orbitales HOMO, LUMO et leur écart d'énergie (ΔE) obtenu par la Méthode DFT/ BPV86 6-311+ G (d,p) de la molécule OH-COUM

Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de coumarine

La structure moléculaire de CH₂-CH₃-COUM contient 579 orbitales moléculaires dont 81 orbitales sont occupées. L'énergie du niveau HOMO est de -5.9386 eV et l'énergie du niveau LUMO est de -3.7484 eV. L'écart énergétique entre ces deux orbitales moléculaires est de 2.1902 eV. Ces résultats sont représentés dans la figure IV.2.

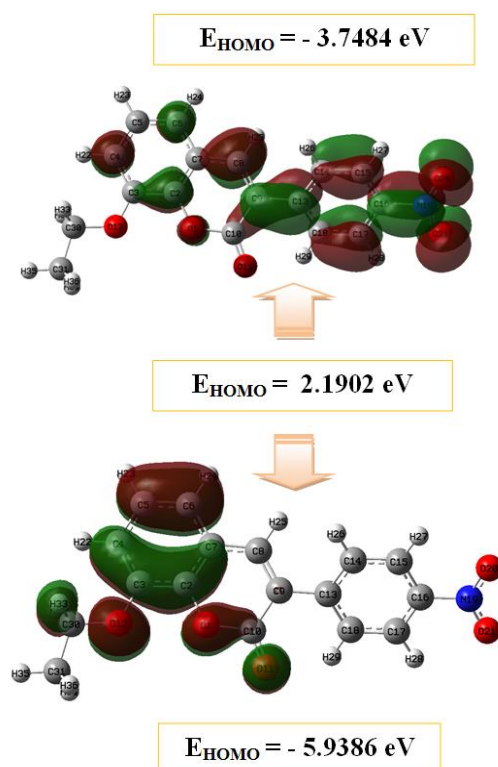


Figure IV. 2 les orbitales HOMO, LUMO et leur écart d'énergie (ΔE) obtenu par la Méthode DFT/ BPV86 6-311+ G (d,p) de la molécule CH₂-CH₃-COUM

L'orbitale HOMO est localisé sur le cycle coumarine, tandis que l'orbitale LUMO est localisée sur le groupement nitro-phényle. Les petites valeurs d'écart d'énergie indiquent que les deux molécules sont plus réactives et peuvent être très prometteuses pour les applications optiques non linéaires (NLO).

IV.1.2 Indices de réactivité globaux

Les énergies HOMO et LUMO sont utilisées pour déterminer descripteurs globaux de réactivité chimique (GCRD), 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

Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de coumarine

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 (ω), le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ) et la duresté (η). Dans les approches de la théorie de l'orbitale moléculaire simple, l'énergie de HOMO ($EHOMO$) est lié à (IP) et l'énergie de LUMO ($ELUMO$) est lié à (EA) par le théorème de Koopmann avec ($IP = -EHOMO$ et $EA = -ELUMO$) (^{74,75,76}).

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

L'électronégativité (χ) 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 (μ) 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 (ω), il s'agit d'une grandeur positive. Plus la valeur de ω est élevée, plus le système est électrophile.

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

La duresté (η) 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 duresté et traduit une mesure de la polarisabilité de la molécule.

⁷⁴ R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 2, 782, (1934)

⁷⁵ J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, J. Phys. Chem., A 111, 1358–1361, (2007)

⁷⁶ R.G. Pearson, J. Chem. Sci, 117 ,369 –377, (2005)

Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de coumarine

Tableau IV.2

Indices globaux de réactivité en (eV) des molécules étudiées, calculés par les trois fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p)

Paramètres	OH-COUM			CH ₂ -CH ₃ -COUM		
	LSDA	BPV86	B3LYP	LSDA	BPV86	B3LYP
Potentiel d'ionisation IP	6.6193	6.0275	6.6347	6.5796	5.9387	6.6725
Affinité électronique EA	4.3270	3.7468	3.0221	4.3478	3.7484	3.0167
Electronégativité χ	5.4732	4.8871	4.8284	5.4637	4.8435	4.8446
Potentiel chimique μ	-5.4732	-4.8871	-4.8284	-5.4637	-4.8435	-4.8446
Dureté chimique η	1.1462	1.1403	1.8063	1.1159	1.0951	1.8279
Mollesse chimique S	0.4362	0.4385	0.2768	0.4481	0.4566	0.2735
Indice d'électrophilicité ω	13.0679	10.4723	6.4534	13.3757	10.7111	6.4200

Selon les résultats du tableau IV.2, Plus le potentiel d'ionisation est élevé, plus la molécule est dure, donc stable et moins réactif. Les calculs théoriques effectués avec la méthode BPV86/6-311+G (d,p) montrent que la molécule qui nécessite une grande énergie pour être ionisé est OH-COUM avec une énergie de 6.0275 eV. Par contre la forme moléculaire qui donne les électrons facilement (plus réactive) est CH₂-CH₃-COUM avec une valeur de 5.9387 eV. 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 OH-COUM avec un potentiel de -4.8871 eV, donc elle est moins stable et plus réactive. La dureté chimique peut être vue comme la résistance d'un système moléculaire au transfert d'électron, On observe que la molécule le plus résistante au transfert d'électrons est OH-COUM avec une valeur de 1.1403 eV

IV.2. Propriétés optiques non linéaires

Les molécules organiques utilisées pour l'optique non linéaire contiennent généralement une combinaison donneur-accepteur connectée par un pont conjugué. Ce système d'électrons π délocalisés reliant les cycles aromatiques utilisés comme donneurs ou accepteurs, autorise un transfert de charges important entre les groupes à ses extrémités, et par conséquent des moments dipolaires élevés d'états fondamentaux et excités sont possibles. Les moments dipolaires conduisent encore à une hyperpolarisabilité élevée du deuxième ordre qui est la condition pour l'utilisation en ONL. Les molécules dipolaires « push-pull » représentent la première famille de molécules qui présentent de fortes propriétés optiques non linéaires

Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de coumarine

(ONL). Ce sont en fait des molécules constituées d'un groupe électro-donneur (D) et d'un groupe électro-accepteur (A) reliés par un pont π -conjugué polarisable. La figure IV.3 présente le schéma classique des molécules push-pull avec des exemples de groupes (D, A) et de ponts conjugués. Les propriétés optiques non linéaires (ONL) de ce type de molécule sont caractérisées par un fort transfert de charges intramoléculaire (TCI) de faible énergie.



Figure IV.3 Représentation schématique d'une molécule « push-pull »

Les équations complètes pour calculer la grandeur du moment dipolaire totale (μ_{tot}), la polarisabilité totale (α_{tot}) et le premier ordre de l'hyper polarisabilité (β_{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 β et α sont exprimées en unités atomiques (a.u), de sorte qu'elles ont été converties en unités électroniques (esu).

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

Généralement, l'activité optique non linéaire est directement liée aux valeurs de la polarisabilité α_{tot} et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre β_{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. Le moment dipolaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre ont été calculés par les trois fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p). Les paramètres NLO sont regroupés dans les tableaux IV.3, IV.4 et

Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de coumarine

IV.5. La valeur maximale du moment dipolaire a été obtenue avec la fonctionnelle LSDA pour les deux molécules.

Tableau IV.3

Valeurs de moments dipolaires (Debye) des deux molécules **OH-COUM** et **CH₂.CH₃-COUM** obtenues par les trois fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p)

Molécules		μ_x	μ_y	μ_z	μ_{tot}
OH-COUM	LSDA	-8.5902	-2.2040	0.2775	8.8728
	BPV86	-8.1746	-2.2423	0.4246	8.4872
	B3LYP	-7.9542	-2.3842	0.4876	8.3181
CH ₂ .CH ₃ -COUM	LSDA	-8.9352	4.0447	-0.3164	9.8131
	BPV86	-8.7911	4.0344	-0.4662	9.6838
	B3LYP	-8.6973	4.3330	-0.5381	9.7318

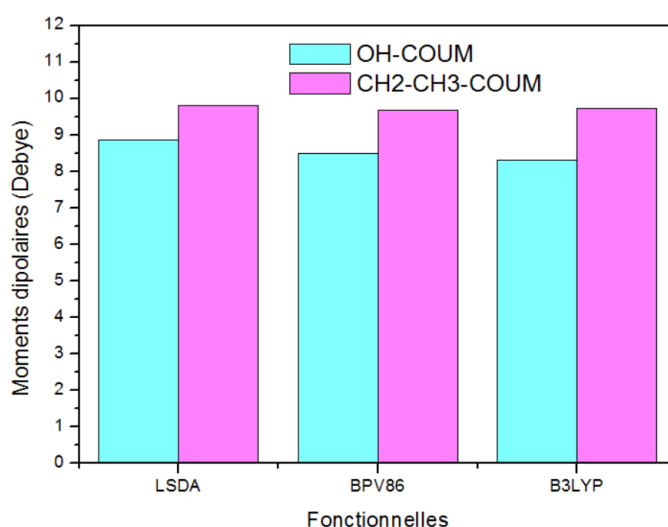


Figure IV.4 Variation du moment dipolaire d'OH-COUM et CH₂-CH₃-COUM obtenus au niveau LSDA, BPV86 et B3LYP

Pour la molécule OH-COUM, les valeurs du moment dipolaire moléculaire sont respectivement de 8.8728 (6 fois celle de l'urée $\mu = 1.3732$ Debye), 8.4872 et 8.3181 D obtenus par LSDA, BPV86 et B3LYP. Les valeurs de polarisabilité moléculaire (α_{tot}) sont respectivement égales à 37.303×10^{-24} , 37.714×10^{-24} et 34.694×10^{-24} esu obtenus par les trois fonctionnelles niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP. Les valeurs de l'hyperpolarisabilité β_{tot} , calculées avec les trois fonctionnelles sont de 85.60×10^{-30} (230 fois celle de l'urée $\beta = 0.3728 \times 10^{-30}$ esu), 88.27×10^{-30} (237 fois celle de l'urée) et 52.84×10^{-30} esu (142 fois celle de l'urée), respectivement.

Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de coumarine

Tableau IV.4

Valeurs de polarisabilités ($\times 10^{-24}$ esu) des deux molécules **OH-COUM** et **CH₂-CH₃-COUM** obtenues par les trois fonctionnelles

Molécules		α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	α (au) (au)	$\alpha \times 10^{-24}$ (esu)
OH-COUM	LSDA	452.683	18.091	200.048	0.018	4.462	102.399	251.710	37.303
	BPV86	453.619	18.389	200.974	-0.557	6.237	108.839	254.477	37.714
	B3LYP	400.632	18.554	193.347	-0.903	6.741	108.327	234.102	34.694
CH ₂ -CH ₃ -COUM	LSDA	450.312	-28.859	241.351	2.751	7.900	124.496	272.053	40.318
	BPV86	453.844	-29.053	242.950	3.428	9.449	130.699	275.831	40.878
	B3LYP	405.542	-26.697	232.908	3.487	9.929	129.663	256.038	37.945

Tableau IV.5

Valeurs de hyper-polarisabilités ($\times 10^{-30}$ esu) des deux molécules OH-COUM et CH₂-CH₃-COUM obtenues par les trois fonctionnelles

		β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	B_{yyy}	B_{xxz}	B_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	β (au)	$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	ΔE
OH-COUM	LSDA	10167.74	-757.20	-239.09	-53.53	96.36	14.76	8.08	-57.01	-30.96	17.01	9908.21	85.60	2.2923
	BPV86	10479.20	-735.92	-230.95	-60.62	125.16	11.15	6.05	-66.27	-33.51	21.46	10216.90	88.27	2.2807
	B3LYP	6385.50	-444.39	-229.65	-57.74	87.98	5.56	4.34	-63.55	-31.96	22.00	6116.73	52.84	3.6126
CH ₂ -CH ₃ -COUM	LSDA	6178.64	-178.83	64.30	304.39	13.98	-38.13	-20.52	-111.89	77.22	-24.35	6134.48	53.00	2.2318
	BPV86	6531.71	-240.25	69.58	310.55	0.05	-42.10	-18.61	-114.88	84.30	-32.16	6488.45	56.06	2.1902
	B3LYP	3849.04	-142.41	38.71	286.25	-14.61	-41.52	-14.01	-104.86	83.08	-33.57	3790.20	32.74	3.6558

Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de coumarine

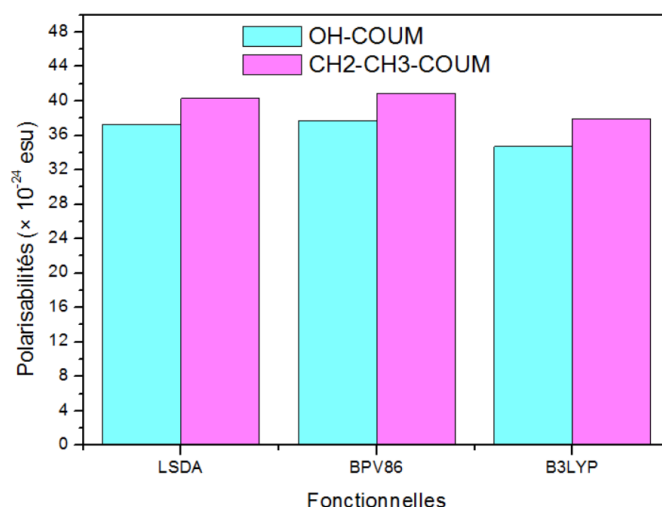


Figure IV.5 Variation du polarisabilités d'OH-COUM et CH2-CH3-COUM obtenus au niveau LSDA, BPV86 et B3LYP

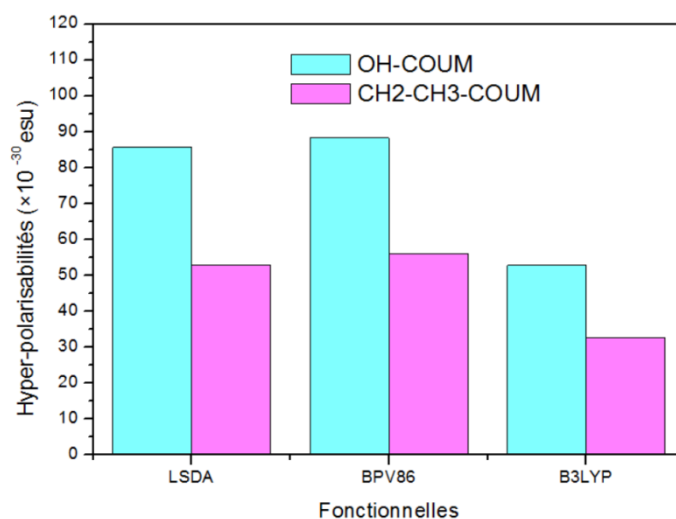


Figure IV.6 Variation d' Hyperpolarisabilités d'OH-COUM et CH2-CH3-COUM obtenus au niveau LSDA, BPV86 et B3LYP

Pou la molécule CH2-CH3-COUM, les valeurs du moment dipolaire moléculaire sont respectivement de 9.8131 (6 fois celle de l'urée $\mu = 1.3732$ Debye), 9.6838 et 9.7318 D obtenus par LSDA, BPV86 et B3LYP. Les valeurs de polarisabilité moléculaire (α_{tot}) sont respectivement égales à 40.318×10^{-24} , 40.878×10^{-24} et 37.945×10^{-24} esu obtenus par les trois fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP. Les valeurs de l'hyperpolarisabilité β_{tot} , calculées avec les trois fonctionnelles sont de 53.00×10^{-30} (142 fois celle de l'urée $\beta = 0.3728 \times 10^{-30}$ esu), 56.06×10^{-30} (150 fois celle de l'urée) et 32.74×10^{-30} esu (88 fois celle de

Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de coumarine

l'urée), respectivement. L'urée 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. On peut conclure que, tous ces résultats prédisent que nos molécules pourraient être des candidats potentiels pour de futures recherches sur les propriétés optiques non linéaires.

IV.3. Etude de la distribution de charge

Les charges atomiques contribuent à la caractérisation de comportement physicochimique des composés moléculaires organiques. Elles sont à l'origine de la création et même de la description de certaines propriétés des systèmes moléculaires (moment dipolaire, polarisabilité moléculaire, structure électronique...). Elles peuvent être utilisées dans la prédiction des sites réactionnels nucléophiles ou électrophiles favorisant les interactions intermoléculaires telles que les liaisons d'hydrogène dans les matériaux organiques (^{77,78}). La distribution des charges sur les atomes suggèrent la formation des paires donneur et accepteur impliquant le transfert de charge dans la molécule.

Les charges atomiques de Mulliken des deux molécules OH-COUM et CH₂-CH₃-COUM obtenus par les trois fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p) sont regroupées dans le Tableau IV.6.

La distribution des charges atomiques obtenues par la MPA de la structure moléculaire de OH-COUM et CH₂-CH₃-COUM est représentée sur les figures IV.7 et IV8, respectivement.

⁷⁷ R. Anbarasan, A. Dhandapani, S. Manivarman, S. Subashchandrabose, H. Saleem, *SpectrochimicaActa Part A: Mol and Biomol Spectroscopy* 146 , 261-272, (2015)

⁷⁸ Z. Demircioglu, Ç. A. Kastas, O. Büyüküngör, *J. Mol.Struct*1091 , 183–195, (2015)

Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de coumarine

Tableau IV.6

Charges de Mulliken des deux molécules OH-COUM et CH₂-CH₃-COUM obtenues par les trois fonctionnelles

Atomes	OH-COUM			Atomes	CH ₃ -CH ₂ -COUM		
	LSDA	BPV86	B3LYP		LSDA	BPV86	B3LYP
O1	0.036	-0.025	-0.112	O1	0.061	-0.021	-0.119
C2	-1.513	-1.360	-1.198	C2	-1.021	-0.666	-0.440
C3	-0.427	-0.405	-0.354	C3	-0.561	-0.393	-0.258
C4	-0.618	-0.550	-0.442	C4	0.265	0.277	0.222
C5	0.263	0.228	0.246	C5	-0.530	-0.549	-0.487
C6	-0.499	-0.325	-0.291	C6	-0.447	-0.417	-0.394
C7	1.513	1.550	1.368	C7	0.670	0.650	0.552
C8	-0.473	-0.315	-0.278	C8	-0.261	-0.319	-0.289
C9	0.755	0.569	0.472	C9	0.868	0.832	0.747
C10	-0.018	-0.168	-0.063	C10	0.021	-0.102	-0.069
O11	-0.211	-0.222	-0.263	O11	-0.201	-0.216	-0.253
O12	-0.173	-0.186	-0.231	O12	0.0001	-0.055	-0.140
C13	2.027	2.147	2.035	C13	2.240	2.030	1.947
C14	-1.019	-1.093	-1.084	C14	-1.381	-1.360	-1.328
C15	-0.370	-0.150	-0.142	C15	-0.188	-0.037	-0.030
C16	-0.805	-0.478	-0.243	C16	-0.837	-0.538	-0.308
C17	0.433	0.149	0.096	C17	0.315	0.243	0.198
C18	-0.428	-0.676	-0.688	C18	-0.359	-0.528	-0.596
N19	-0.205	-0.225	-0.236	N19	-0.204	-0.218	-0.229
O20	0.023	0.014	-0.004	O20	0.021	0.015	-0.004
O21	0.016	0.019	0.001	O21	0.020	0.015	-0.004
H22	0.159	0.135	0.124	H22	0.176	0.152	0.138
H23	0.175	0.152	0.140	H23	0.170	0.148	0.134
H24	0.169	0.147	0.134	H24	0.160	0.138	0.124
H25	0.167	0.146	0.137	H25	0.167	0.145	0.135
H26	0.165	0.145	0.131	H26	0.168	0.147	0.133
H27	0.194	0.173	0.163	H27	0.194	0.173	0.163
H28	0.196	0.176	0.166	H28	0.197	0.176	0.166
H29	0.194	0.171	0.157	H29	0.196	0.170	0.157
H30	0.272	0.258	0.259	C30	-0.154	-0.048	-0.018
				C31	-0.785	-0.703	-0.611
				H32	0.204	0.171	0.152
				H33	0.205	0.173	0.153
				H34	0.206	0.174	0.154
				H35	0.198	0.167	0.146
				H36	0.206	0.175	0.155

Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de coumarine

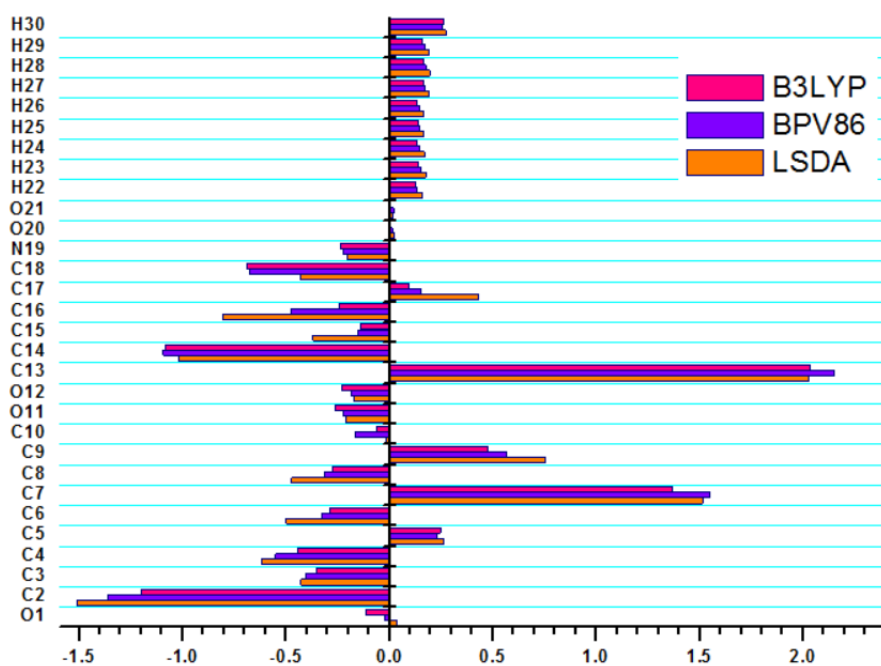


Figure IV.7 Représentation graphique des charges atomiques d'OH - COUM calculées avec les trois fonctionnelles

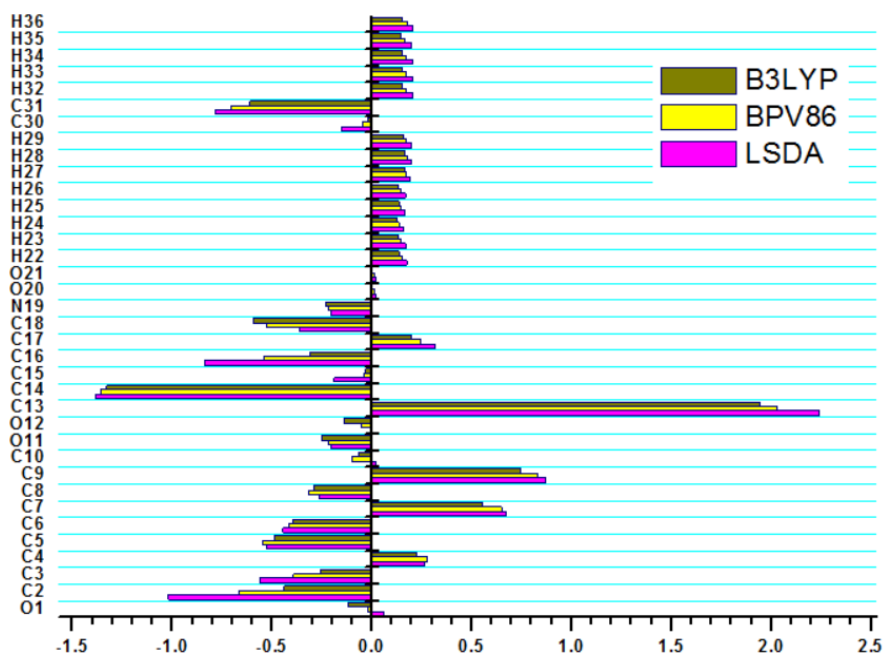


Figure IV.8 Représentation graphique des charges atomiques de CH₃-CH₂-COUM calculées avec les trois fonctionnelles

Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de coumarine

Les valeurs des charges atomiques des structures moléculaires OH – COUM et CH₂-CH₃-COUM calculées par les trois fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p) ont montré :

- ♣ Tous les atomes d'hydrogène associés à ces deux structures moléculaires sont chargés positivement, pour les ces atomes d'hydrogène, la différence varie entre 0,009 et 0.03
- ♣ les atomes O11, et H29 possèdent les plus grandes charges négatives et positives de valeurs -0.211et 0.194 respectivement pour les deux molécules. Ces résultats confirme l'existence d'une interaction de type C-O...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 utilisés. 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. 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.

Le graphique représentant le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de cette structure est illustré dans la figure IV.9 et la figure IV.10

L'analyse de la carte du potentiel électrostatique de la molécule OH-COUM montre que :

Les régions moléculaires polarisées négativement sont schématisées en rouge et en jaune. Ces deux couleurs ont été localisées dans l'espace entourant les atomes d'oxygène du groupement nitro (O20 et O21) , les deux atomes d'oxygène du coumarine (O1, O11) et l'atome d'oxygène du groupement ethoxy (O12) . Ces régions sont caractérisées par les plus faibles

Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de coumarine

valeurs de potentiel électrostatique où la densité électronique est majoritaire. Ces parties sont donc des sites électrophiles. 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. Les graphiques (3D) MEP de la dérivés de coumarine obtenus avec la géométrie optimisée par le niveau de calcul LSDA/6-311+G (d, p) sont illustrés sur la figure IV.9 et la figure IV.10.

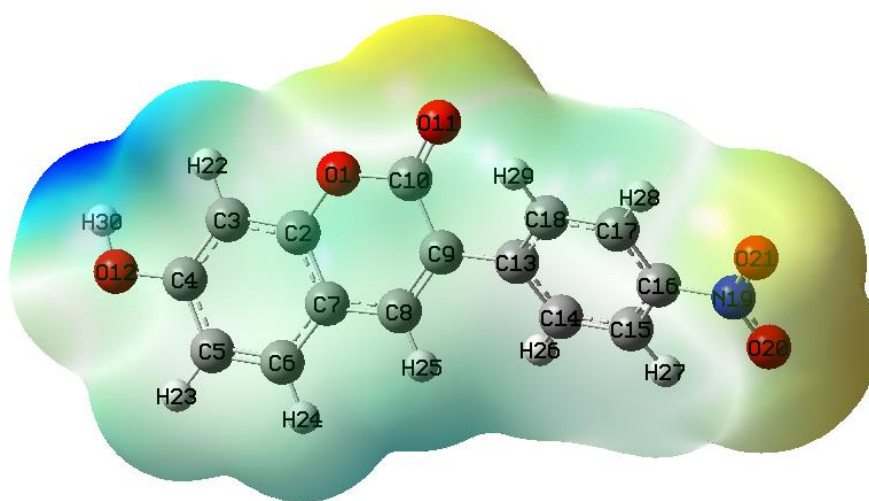


Figure IV.9 Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule OH-COUM

Les régions moléculaires polarisées négativement sont schématisées en rouge et en jaune. Ces deux couleurs ont été localisées dans l'espace entourant les atomes d'oxygène du groupement nitro (O20 et O21), les atomes d'oxygènes du cycle coumarine (O1, O11) et l'atome d'oxygène du groupement hydroxy (O12). Ces régions sont caractérisées par les plus faibles valeurs de potentiel électrostatique où la densité électronique est majoritaire. Ces parties sont donc des sites électrophiles. Les régions moléculaires polarisées positivement sont schématisées en bleu. Ces régions sont localisées sur les atomes d'hydrogène. Elles sont caractérisées par les valeurs les plus élevées de potentiel électrostatique où la densité électronique est minoritaire. Elles sont donc des sites nucléophiles. Les cartes MEP montrent que les sites potentiels moins négatifs sont situés sur les atomes d'azote (N19)

Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de coumarine

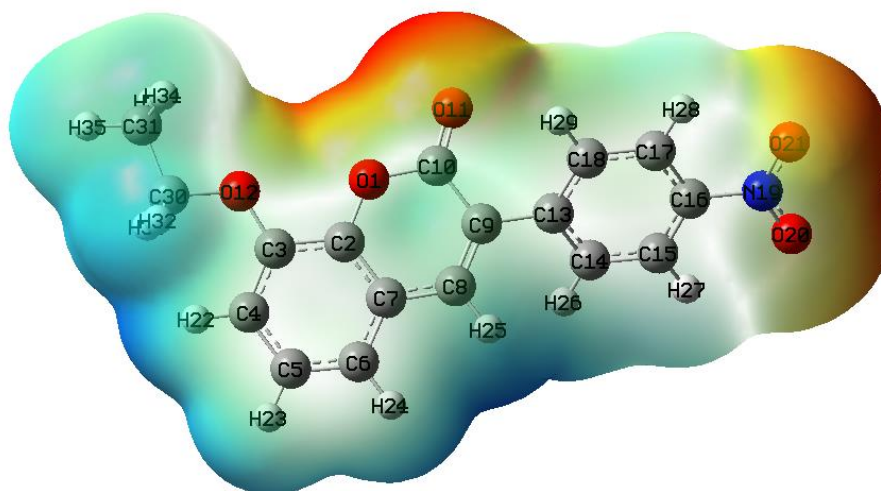


Figure IV.10 Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule CH₂-CH₃-COUM

Concernant la géométrie moléculaire de CH₂-CH₃-COUM. Le rouge est apparu dans les régions les plus électronégatives ou il y a un maxima de densité électronique. Ceci est associé aux atomes d'oxygène (O1, O11, O20, O21 et O12) .Ces régions sont caractérisées par les plus faibles valeurs de potentiel électrostatique où la densité électronique est majoritaire. Ces parties sont donc des sites électrophiles. Les régions moléculaires polarisées positivement sont schématisées en bleu. Ces régions sont localisées sur les atomes d'hydrogène. Elles sont caractérisées par les valeurs les plus élevées de potentiel électrostatique où la densité électronique est minoritaire. Elles sont donc des sites nucléophiles. Les cartes MEP montrent que les sites potentiels moins négatifs sont situés sur les atomes d'azote (N19) . Ces sites donnent des informations sur les régions à partir desquelles le composé peut avoir des interactions intermoléculaires. La figure IV.9 et la figure IV.10 confirme l'existence d'une interaction de type C-O...H29.



Conclusion Générale



Conclusion Générale

Nous avons effectué une étude théorique détaillée en utilisant les méthodes de chimie quantique afin de déterminer les propriétés structurales et Vibrationnelles des deux composés organiques hétérocycliques de la famille des coumarines, OH-COUM et CH₂-CH₃-COUM. Les calculs étant effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les trois fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p) implémentées dans le programme Gaussian 09. Les fréquences de vibration sont étudiés en utilisant la méthode de DFT avec la base 6-311+G (d, p). Chaque fréquence de vibration est attribuée sur la base de la distribution d'énergie potentielle (PED).

L'analyse computationnelle nous a permis de spécifier les propriétés électroniques des structures coumarines. A cet effet, les niveaux d'énergie HOMO – LUMO, le gap énergétique, les indices de réactivité globaux, le moment dipolaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité, les charges de Mulliken, le potentiel électrostatique ont été calculés. Ces calculs étant effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p). La théorie de la fonctionnelle BPV86 donne des résultats précis par rapport aux autres fonctionnelles DFT et 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 β et la plus petite valeur de l'écart énergétique.



Bibliographies



Bibliographies

- [1] J.-C. Mialocq, T. Gustavsson et S. Pommeret, *J Phys. IV France* 9 (1999)
- [2] A.G.Pramod , Y.F.Nadaf , C.G.Renuka , *Journal of Molecular Structure* 1194 , 271-283 (2019)
- [3] Haijing Feng , Ranran Li , Yicong Song, Xiaoyan Li , Bo, Liu, *Journal of Power Sources* 345(31) , 59-66, (2017)
- [4] Pascal Didier, *These de doctorat, Universit ´e Louis Pasteur (Strasbourg I)*, (2004)
- [5] Jian Sun· Mingming Zheng· JianhongJia· Wenbiao Wang· Yanhong Cui· Jianrong Gao· *Dyes and Pigments*, 164, 287-295, (2019)
- [6] L. Wu, X. Wang, W. Xu, F. Farzaneh, R. Xu. *Current Medicinal Chemistry*, 16, 4236–4260, (2009)
- [7] Mehdi Rajabi, Zinatossadat Hossaini, Mohammad A. Khalilzadeh, Shubhashis Datta, Mintu Halder, Shaker A. Mousa, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* (2015)
- [8] C.C.J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys* 23, 69, (1951)
- [9] W. Heisenberg , *Z, Physik* 43, 172 , (1927)
- [10] ShashikanthWalki, S. Naveen, S. Kenchanna, K. M. Mahadevan, M. N. Kumara and N. K. Lokanath, *IUCr Data*. 1, x160329, (2016)
- [11] Shashikanth Walki, S. Naveen, S. Kenchanna, K. M. Mahadevan, M. N. Kumarac and N. K. Lokanath, *Acta Cryst.* E71, o860–o861 (2015)
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et all *Gaussian 09, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009)
- [13] G. Náray-Szabó, I. Berente, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, *Computer Modeling of Enzyme Reaction*, 637-644, (2003)
- [14] D. Liotta. *Advances in MolecularModeling*,Ed, JAI Press, 1,(1988)
- [15] Hu C., Chong D. P., "Encyclopedia of computational chemistry", (Von Ragué Schleyer P. Ed.), John Wiley and sons, 664, (1998)
- [16] J. L. Rivail, *Elements de chimie quantique à l’usage des chimistes*, CNRS Editions, Paris, (1999)
- [17] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3902-3909, (1985)
- [18] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* 10, 209–220, (1989)
- [19] G. Boucekkine, *Méthodes de la chimie quantique*,Techn. Ing., (2007)
- [20] Schrödinger, E. *Ann. Physik* 84, 361, (1926)
- [21] Born, D; Oppenheimer, J.R. *Ann. Phys. Rev.*84, 457, (1927)
- [22] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc* 24, 89, (1928)
- [23] V. Fock, *Z. Phys* 61, 126, (1930)
- [24] G. Berthier, *J. Chem Phys* 51, 363, (1954)
- [25] J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys* 22, 571, (1954)
- [26] S. Boys, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical andPhysical Sciences* 200 (1063), 542–554, (1950)
- [27] P. O. Löwdin, *Phys. Rev* 97, 1474, (1955)

Bibliographies

- [28] E. Fermi, *Rend. Lincei* 7, 342–346, (1928)
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev* 136(3B), 864–871, (1964)
- [30] W. Kohn, L. Sham, et al., *Phys. Re* 140(4A), 1133–1138, (1965)
- [31] P. Dirac In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26, (1930)
- [32] T. Kato, *Perturbation theory for linear operators*, Springer. (1980)
- [33] M. R. Hoffmann, H. F. Schaefer, *Adv. Quantum Chem* 18, 207– 279, (1986)
- [34] J. Hinze, C. C. J. Roothaan. *Phys. Supp* 140, 37–51, (1967)
- [35] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc* 23 , 542, (1928)
- [36] 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)
- [37] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864, (1964)
- [38] H. Masumoto, K. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn* 32, 281–281, (1972)
- [39] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongebreur, *J. Magn. Magn. Mater* 38, 1. (1983)
- [40] 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, 75–184. (1988)
- [41] L.J.Sham, W.Kohn, *Phys.Rev* 145, 561(1966)
- [42] 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 , 6671, (1992)
- [43] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Let* 77, 3865, (1996)
- [44] J. Harris and R. Jones, *J. Phys. F* 4, 1170–1186, (1974)
- [45] A. Becke, *J. Chem. Phys* 98(7), 5648–5652, (1993)
- [46] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev B*, 37, 785, (1988)
- [47] Murray R D H, Mendez J, and Brown S A. *Plant, Cell & Environment* 5 , 435–436, (1982)
- [48] Lacy A, O’Kennedy R. *PubMed* 10(30), 3797-3811,(2004)
- [49] Bruneton J. *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales* 4ème édition.parris : Tec & Doc ,(2009)
- [50] Boisde P M, Meuly W C. *Coumarin. Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technologi*y, 4 ème édition (2007)
- [51] Shaoliang Jiang , Yaqian Chen , Yujin Li , Liang Han, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 384 , 112031 , (2019)
- [52] Amtul Musawwir , Afifa Farhat Rasheed Ahmad Khera , Ali Raza Ayub , Javed Iqbal, *Computational and Theoretical Chemistry* 1201, 113271, (2021)
- [53] Yusuf Sert , Mehmet Gümüş , Halil Gökce , İbrahim Kani , İrfan Koca, *Journal of Molecular Structure* 1171, 850-866 (2018)
- [54] B.Latha , P.Kumaresan , S.Nithiyantham , K.Sampathkumar , *Journal of Molecular Structure* 1142, 255-260, (2017)
- [55] N. Benhalima, A. Djedouani, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, E. Elandaloussi, *J. Modelling and Simulation* 14 , 3-11, (2018)
- [56] R. Rahmani, A. Djafri, J. C. Daran, A. Djafri, A. Chouaih, F.Hamzaoui, *Acta Cristal E* 72 ,155–157, (2016)

Bibliographies

- [57] E.B. Wilson, Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra, Courier Dover Publications, (1955)
- [58] X. Zhou, L. Wang; P. Qin, J. Comput.Theor. Nanosci 9 , 814 , (2012)
- [59] É. Biémont, Spectroscopie moléculaire: structures moléculaires et analyse spectrale, De Boeck Supérieur, (2008)
- [60] I. Taleb, Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, Reims, (2013)
- [61] A. CHEDIN, Z. CIHLA, Cahiers de Physique 21, 129, (1966)
- [62] M. Dalibart, Spectroscopie Dans l'infrarouge Ed. Techniques Ingénieur, (2000)
- [63] Céline Daher, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. Paris, (2012)
- [64] Emil Biémont. Spectroscopie moléculaire, structures moléculaires et analyse spectrale. De Boeck Université. Bruxelles, (2008)
- [65] M.H. Jamróz, Vibrational Energie Distribution Analysis (VEDA): Scopes and limitations, Spectrochim.Acta Part A: Mol. Biomol. Spectros, 114 220-230, (2013)
- [66] O. Tamer, D. Avcı, Y. Atalay , Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. Part B Spectrochim, Acta 136 644-650, (2015)
- [67] B. H. Stuart, Infrared spectroscopy: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, (2004)
- [68] M. Rafilovich, J. Bernstein, J. Am. Chem. Soc, 128 12185–12191, (2006)
- [69] Ö. Tamer, B. S. Arslan, D. Avcı, M. Nebioğlu, Y. Atalay, B. Çoşut, J. Mol. Struct, 1106 89–97, (2016)
- [70] T. Polat, F. Bulut, I. Arıcan, F. Kandemirli, G. Yildirim, J. Mol. Struct. 1101189–211, (2015)
- [71] F. Chain, E. Romano, P. Leyton, C. Paipa, C. A. N. Catalan, M. A. Fortuna, S. A. Brandan, J. Mol. Struct. 1065-1066 160–169, (2014)
- [72] M. Silverstein, G. C. Basseler, C. Morill, Spectrometric identification of organic compounds, Wiley, New York, (1981).
- [73] R. R. Saravanan, S. Seshadri, S. Gunasekaran, R. Mendoza-Meroño , Garcia-GrandaS. Spectrochim. Acta Part A, 121 268-275, (2014)
- [74] R.S. Mulliken, J. Chem. Phy. 2, 782, (1934)
- [75] J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, J. Phys. Chem., A 111, 1358–1361, (2007)
- [76] R.G. Pearson, J. Chem. Sci, 117 ,369 –377, (2005)
- [77] R. Anbarasan, A. Dhandapani, S. Manivarman, S. Subashchandrabose, H. Saleem, SpectrochimicaActa Part A: Mol and Biomol Spectroscopy 146 , 261-272, (2015)
- [78] Z. Demircioglu, Ç. A. Kastas, O. Büyükgüngör, J. Mol.Struct1091 , 183–195, (2015)

Résumé

Ce travail porte sur une étude théorique de dérivés de coumarines, Les calculs théoriques ont été réalisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT /LSDA), (DFT /BPV86) and (DFT / B3LYP) avec la base 6-311+G (d, p). Les résultats de calcul réalisés par (DFT) avec la Fonction BPV86 et la base 6-311+G (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 LSDA , BPV86 et B3LYP .Le moment dipolaire électrique μ , la polarisabilité α et l'hyperpolarisabilité β , la charge Mulliken, potentielle électrostatique ont été calculés en utilisant la méthode DFT. Les calculs d'HOMO, LUMO et ΔE montrent clairement la relation inverse de l'écart HOMO-LUMO avec l'hyperpolarisabilité.

Mots clés : DFT, COUMARINE, ONL, HOMO, LUMO

Abstract

This work relates to a theoretical study of coumarines derivatives, The theoretical calculations were carried out using the density functional theory (DFT /LSDA), (DFT /BPV86) and (DFT / B3LYP) with base 6-311+G (d, p). The calculation results carried out by (DFT) with the BPV86 function and the bases 6-311+G (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 Functionals LSDA , BPV86 and B3LYP . The electric dipole moment μ , the polarizability α and the hyperpolarisability β , the Mulliken charge, electrostatic potential were calculated using the DFT method. The HOMO, LUMO and ΔE calculations clearly show the inverse relationship of the HOMO-LUMO deviation with hyperpolarizability.

Key words: DFT, COUMARINE, ONL, HOMO, LUMO

ملخص

يتعلق هذا العمل بدراسة نظرية لمشتقات الكومارين، تم إجراء الحسابات النظرية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) (DFT /BPV86)، (DFT /LSDA) و (DFT / B3LYP) مع القاعدة 6-311+G (d, p). نتائج الحساب التي أجرتها (DFT) مع وظيفة BPV86 و القاعدة 6-311+G (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 التوابع LSDA, BPV86, B3LYP و القاعدة 6-311+G (d, p). تم حساب عزم ثنائي القطب الكهربائي μ ، الاستقطاب α وفرط الاستقطاب β ، شحنة مولكن ، الجهد الكهروستاتيكي باستخدام DFT. تظهر حسابات HOMO و LUMO و ΔE بوضوح العلاقة العكسية بين ΔE و فرط الاستقطاب.

المفتاحية الكلمات DFT, COUMARINE, ONL, HOMO, LUMO و الكومارين

