

**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 : Physique des Rayonnements**

Par

**BOUTERCHA Djema**

Sur le thème

**Analyses structurale, vibrationnelle et électroniques d'un matériau  
organique conjugué**

**Soutenu le : 23 /06/2022 devant le jury composé de :**

<b>Mr. EIKEURTI Mohammed</b>	<b>Pr.</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	<b>Président</b>
<b>Mme. KOURAT Oumria</b>	<b>MCB</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	<b>Encadreur</b>
<b>Mme. BENHALIMA Nadia</b>	<b>MCA</b>	<b>Université Dr. Tahar Moulay de Saida</b>	<b>Examineur</b>

**Année Universitaire 2021 - 2022**

# DEDICACE

*Je remercie **Dieu** tout puissant de m'avoir aidé pour achever ce modeste travail que je dédie :*

✚ *À mes **chers parents**, ma mère et mon père, pour l'éducation qu'ils m'ont prodiguée avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard, pour leur patience, leur amour et leurs encouragements.*

*Que ce travail leur apporte joie et fierté;*

✚ *À tous mes enseignants, particulièrement mon encadreur **Oumria Kourat** que je ne remercierai jamais assez, vous serez toujours en ma mémoire, un symbole de sagesse et de bravoure;*

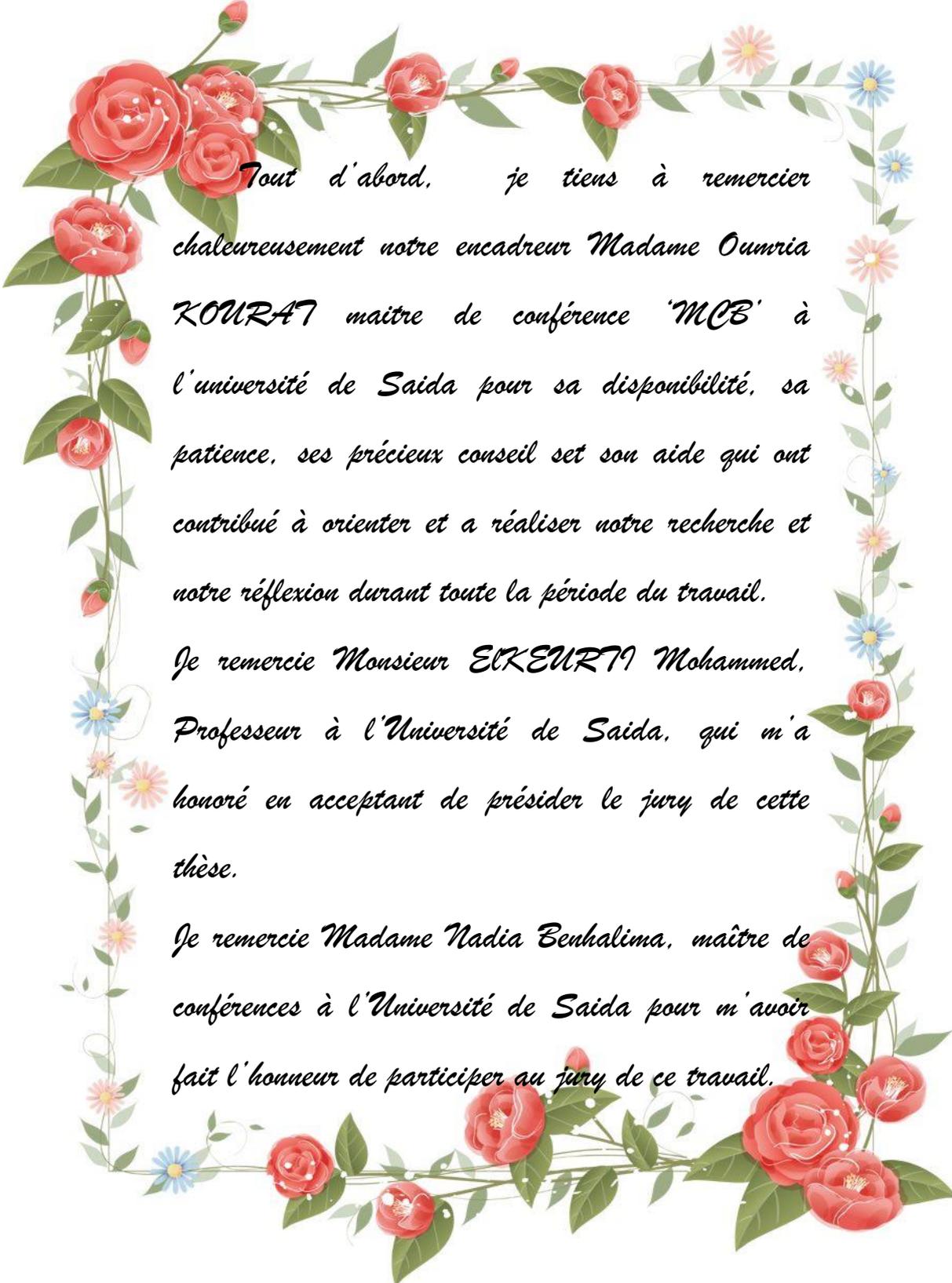
✚ *À mes **chers frères** Mahmoud, Mohammed, Abdallah et Abdelsamed*

✚ *À **Mes sœurs** Chaimaà, Meriem et sa petite famille (Hadil, Moad et Fatna)*

✚ *À mes très chers amis pour leurs aides et soutiens.*

**Djema**

## Remerciement



*Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement notre encadreur Madame Oumria KOURA7 maître de conférence 'MCB' à l'université de Saida pour sa disponibilité, sa patience, ses précieux conseil set son aide qui ont contribué à orienter et a réaliser notre recherche et notre réflexion durant toute la période du travail.*

*Je remercie Monsieur ELKEURTI Mohammed, Professeur à l'Université de Saida, qui m'a honoré en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie Madame Nadia Benhalima, maître de conférences à l'Université de Saida pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de ce travail.*

# Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	1
<i>Références Bibliographiques</i> .....	3
<b>Chapitre I: Techniques expérimentales de caractérisation</b> .....	6
Introduction.....	6
I.1. Diffraction des rayons X.....	7
I.1.1. Intensité diffractée.....	7
I.1.2. Corrections apportées aux intensités mesurées.....	8
I.1.3. Collection et traitement des données.....	10
I.1.4. Principes de résolution et affinement de structure.....	18
I.1.5. Présentation des résultats.....	21
I.2. Techniques d'analyse spectroscopique.....	24
I.2.1. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge.....	24
I.2.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.....	24
I.2.3. Spectroscopie UV-Visible.....	24
<i>Références du chapitre I</i> .....	26
<b>Chapitre II: Méthodes de Chimie quantique</b> .....	27
Introduction.....	27
II.1. Approches ab-initio.....	27
II.1.1. Equation de Schrödinger.....	27
II.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique).....	29
II.1.3. Approximation Hartree (des électrons libres).....	30
II.1.4. Approximation Hartree-Fock.....	31
II.1.5. La méthode de perturbation Møller-Plesset.....	32
II.2. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	34
II.2.1. La densité électronique( $\rho$ ).....	35
II.2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	35
II.2.3. Equation de Kohn et Sham.....	36
II.3. Approximations de la fonctionnelle d'échange – corrélation.....	38
II.3.1. Approximations de la densité locale (LDA).....	38
II.3.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	39
II.3.3. Les fonctionnelles hybrides.....	39
II.4. Succès et limites de la DFT.....	40
<i>Références du chapitre II</i> .....	41
<b>Chapitre III: Analyse structurale du composé NBQA</b> .....	43
III.1. Dérives quinoléiques.....	43
III.2. Intérêt biologique et chimique des dérivés de la quinoléine.....	44
III.3. Domaines d'application.....	46
III.4. Méthodes de synthèse des dérivés de la quinoléine.....	48
III.5. Détermination de la structure cristalline de E-N'-(4- <i>itrobenzylidene</i> )-2-quinolin-8-yloxy) aceto-hydrasid monohydrate (NBQA).....	49
III.5.1. Synthèse et caractérisations spectroscopique.....	49
III.5.2. Étude structurale.....	53
<i>Références du chapitre III</i> .....	61
<b>Chapitre IV : Description structurale moléculaire</b> .....	67
IV. Description structurale moléculaire.....	67
IV.1. Géométrie moléculaire du composé NBQA.....	67
IV.2. Caractéristiques supramoléculaires.....	74
IV.3. Analyse de surface d'Hirshfeld.....	75
<i>Références du chapitre IV</i> .....	79

## Sommaire

---

<b>Chapitre V: Propriétés électroniques moléculaires</b> .....	82
V.1. Spectroscopie UV-Visible.....	82
V.2. Spectroscopie par la résonance magnétique nucléaire.....	85
V.3. Orbitales moléculaires frontières (FMO).....	89
V.4. Indices de réactivité globaux.....	90
V.5. Etude de la distribution de charge.....	92
V.6. Potentiel électrostatique.....	94
V.7. Orbitales naturelles de liaison (NBO).....	96
V.8. Propriétés optiques non linéaires.....	98
V.9. Analyse du gradient réduit de la densité (RDG).....	102
<i>Références du chapitre V</i> .....	104
<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	107

---

## *Liste des tableaux*

<i>Tableau. III.1</i>	<i>Paramètres cristallographiques et conditions de mesures de NBQA.</i>	56
<i>Tableau. IV.1</i>	<i>Distances (en Angstrom) théoriques (MP2, DFT/ BPV86, GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule NBQA.</i>	68
<i>Tableau. IV.2</i>	<i>Angles de liaison (en degrés) théoriques (MP2, DFT/ BPV86 et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule NBQA.</i>	69
<i>Tableau. IV.3</i>	<i>Angles dièdres (en degrés) théoriques (MP2, DFT/ BPV86 et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule NBQA.</i>	70
<i>Tableau. IV.4</i>	<i>Energie de formation de NBQA, nombre de processeurs et temps de calcul des différentes approches.</i>	71
<i>Tableau. IV.5</i>	<i>Liaisons hydrogènes dans la structure cristalline de NBQA.</i>	74
<i>Tableau. V.1</i>	<i>Transitions électroniques de la molécule étudiée obtenues par la méthode TD-DFT avec la fonctionnelle BPV86/ 6-311g (d,p)</i>	83
<i>Tableau. V.2</i>	<i>Comparaison des valeurs BPV86 / 6-311G (d,p) calculées et expérimentales des déplacements chimiques RMN 1H et 13C (ppm) par rapport au TMS</i>	87
<i>Tableau. V.3</i>	<i>Energies des HOMO-LUMO de la molécule en (eV)</i>	89
<i>Tableau. V.4</i>	<i>Indices globaux de réactivité en (eV) de la molécule étudiée, calculés Par les deux fonctionnelles BPV8 et BPE avec la base de calcul 6-311G (d,p)</i>	92
<i>Tableau. V.5</i>	<i>Charges de Mulliken et de NBO de la molécule NBQA optimisée aux niveaux de calcul BPV86/6-311G (d,p).</i>	93
<i>Tableau. V.6</i>	<i>Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule NBQA optimisée au niveau de calcul DFT/BPV86/6-311G(d,p)</i>	97
<i>Tableau. V.7</i>	<i>Valeurs de moments dipolaires (Debye), polarisabilités (<math>\times 10^{-24}</math> esu) et hyper-polarisabilités (<math>\times 10^{-30}</math> esu) de NBQA obtenues par DFT</i>	100

---

## *Liste des Figures*

<i>Figure I.1</i>	<i>Principe d'un diffractomètre à quatre cercles avec la construction kappa illustrée</i>	12
<i>Figure I.2</i>	<i>Diffractomètre automatique « Kappa CCD »</i>	12
<i>Figure I.3</i>	<i>Microscope optique binoculaire pour le choix du monocristal</i>	13
<i>Figure I.4</i>	<i>Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion</i>	14
<i>Figure I.5</i>	<i>Trièdre attaché au cristal</i>	15
<i>Schéma I.1</i>	<i>Programmes utilisés pour les traitements des données d'après le formalisme de Blessing</i>	17
<i>Figure I.6</i>	<i>Calcul de la longueur de liaison AB</i>	22
<i>Figure I.7</i>	<i>Calcul de l'angle de liaison</i>	22
<i>Figure I.8</i>	<i>Angle de torsion (dièdre) formé entre deux plans</i>	23
<i>Figure III.1</i>	<i>Structure de la quinoléine</i>	43
<i>Figure III.2</i>	<i>Différents modes de préparation des dérivés de la quinoléine</i>	48
<i>Figure III.3</i>	<i>Synthèse des dérivés de la quinoléine à partir d'arylamines et de composés 1,3-dicarbonylés.</i>	48
<i>Schéma III.1</i>	<i>Synthèse de la molécule NBQA.</i>	49
<i>Figure. III.4.</i>	<i>Specre FT-IR de la molécule NBQA</i>	50
<i>Figure III.5</i>	<i>Specre RMN de la molécule NBQA : a) <sup>1</sup>H, b) <sup>13</sup>C</i>	52
<i>Figure III.6</i>	<i>Formule développée de la molécule NBQA</i>	53
<i>Figure. III.7</i>	<i>Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule</i>	58
<i>Figure III.8</i>	<i>Structure de la molécule NBQA après résolution (sans atomes d'hydrogène)</i>	58

---

Figure III.9	Structure de la molécule NBQA. Les ellipsoïdes sont dessinées pour une probabilité de présence de 50% sauf pour les atomes d'hydrogène représentés par des sphères de diamètre arbitraire.	60
Figure.IV.1	Structure cristalline de NBQA obtenue: (a) par DRX et (b) par modélisation moléculaire (BPV86 / 6-311G (d,p))	67
Figure. IV.2	Empilement moléculaire dans la maille de NBQA	74
Figure IV.3	(a) Surface d'Hirshfeld de la molécule NBQA (b) Empreintes digitales 2D	76
Figure IV.4	Contacts des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques. H-H, C-H /H-C, O-H /H-O et H-N /N-H	78
Figure V.1	a) Spectre UV-Visible et b) Diagramme de densité d'états totale (TDOS)	84
Figure V.2	Spectres théoriques RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$	86
Figure V.3	Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule NBQA	90
Figure V.4	Représentation graphique des charges atomiques de NBQA calculées avec le niveau BPV86/6-311G (d,p) en utilisant les analyses de population de Mulliken et NBO	93
Figure V.5	Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule NBQA	95
Figure. V.6.	Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons (D) relié par un système $\pi$ conjugué à un groupement accepteur d'électrons (A)	99
Figure V.7	Comparaison entre les valeurs d'hyperpolarisabilités ( $\beta$ ) de certains composés NLO	101
Figure V.8	Isosurfaces RDG colorées représentant des régions d'interaction non covalente de molécules étudiées	103

---

## *Liste des abréviations*

<b>BPV86</b>	Burke and Perdew's 1986
<b>B3LYP</b>	Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr
<b>CC</b>	Coupled-Cluster
<b>DFT</b>	Density Functional Theory
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>E<sub>(2)</sub></b>	Stabilization energy
<b>ED</b>	Electron density, donors and acceptors
<b>FMO</b>	Frontier Molecular Orbital
<b>GCRD</b>	Global chemical reactivity descriptors
<b>GGA</b>	Generalized Gradient Approximation
<b>GIAO</b>	Gauge-independent atomic orbital
<b>GTO</b>	Gaussian Type Orbital
<b>HMO</b>	Hückel Molecular Orbital method
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>ICT</b>	Intramolecular Charge Transfer
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>LCAO</b>	Linear Combination of Atomic Orbitals
<b>LDA</b>	Local Density Approximation
<b>LP (n)</b>	Lone Pair
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>MEP</b>	Potentiel électrostatique moléculaire

---

<b>MPA</b>	Analyse de population de Mulliken
<b>MP2</b>	Møller-Plesset d'ordre 2
<b>NBO</b>	Natural Bond Orbitals
<b>NBQA</b>	E-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-quinolin-8-yloxy) acetohydraside monohydrate
<b>NLO</b>	Nonlinear optical properties
<b>PBE</b>	Perdew-Burke-Ernzerhofexchange-correlation functional
<b>PCM</b>	Polarizable Continuum Model
<b>RDG</b>	Reduced density gradient
<b>RMN</b>	Résonance Magnétique Nucléaire
<b>SCF</b>	Self Consistent Field (méthode du champ auto-cohérent)
<b>SH</b>	Surface d'Hirshfeld
<b>TD-DFT</b>	Time-Dependent-DensityFunctional
<b>TDOS</b>	Total density of states
<b>TMS</b>	Tétraméthylsilane
<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>VDW</b>	Van der Waals

Ces dernières années, les composés hétérocycliques contenant un noyau quinoléine ont été largement investis dans plusieurs travaux de recherche [1-3]. Les dérivés quinoléiques sont des molécules à transfert de charges qui trouvent leurs applications dans divers domaines tels que l'optoélectronique [4-5], le photovoltaïque [6-7] et le domaine de l'activité biologique [8-10]. Des recherches sur ce type de composés ont montré qu'ils peuvent avoir des applications dans le domaine de l'optique non linéaire [11-13]. Par ailleurs, le groupe quinoléique associé au groupe hydrazide donne lieu à des composés hétérocycliques avec des propriétés de transfert de charges remarquables.

Ce travail présente un intérêt réel puisqu'il est consacré à l'étude structurale du nouveau composé organique hétérocyclique de la famille des quinoléines de formule chimique  $C_{18}H_{14}N_4O_4 \cdot H_2O$  et d'acronymes NBQA.

Une caractérisation expérimentale complète a été réalisée. Nous présentons ici l'ensemble des résultats issus des diverses techniques utilisées comme la diffraction des rayons X sur monocristal, la spectroscopie infrarouge (FT-IR) qui sert à identifier les groupements fonctionnels vibrationnels, la spectroscopie UV-visible qui sert à vérifier la conjugaison des liaisons chimiques au niveau de la structure moléculaire et la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton et du carbone qui sert à confirmer la stéréochimie moléculaire du matériau étudié. On note au passage que la diffraction des rayons X sur les monocristaux reste la méthode la mieux adaptée pour la détermination de la structure tridimensionnelle absolue de ces composés cristallins [14-18].

Une collecte de données a été réalisée en utilisant les données de diffraction des rayons X enregistrées à basse température (173K). Il a été montré que le NBQA se cristallise dans le groupe d'espace  $C2/c$  du système cristallin monoclinique avec  $Z = 8$ .

Une étude théorique des propriétés structurales et spectroscopiques du composé en question a également été menée. L'ensemble des calculs théoriques ont été effectués à l'aide du programme Gaussian09 [19]. 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 cinq chapitres :

Outre une introduction générale, le premier chapitre présente des généralités relatives à la détermination de structures à partir des rayons X. Quelques notions théoriques sur les techniques d'analyse spectroscopiques les plus fréquemment utilisées pour l'identification des structures moléculaires ont été présentées.

Le second chapitre comprend un rappel bibliographique sur les différentes méthodes utilisées en chimie quantique telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode de Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2). Ce chapitre s'achève par un bref aperçu sur la théorie des orbitales naturelles de liaison (NBO).

Les principaux résultats obtenus ainsi que leurs analyses et discussions sont présentés dans les trois chapitres qui suivent. En effet, le troisième chapitre donne en premier lieu une revue bibliographique sur des composés organiques hétérocycliques de la famille des quinoléines. La relation entre la structure et les domaines d'application est aussi mise en évidence. Dans ce chapitre on a entamé la résolution et l'affinement de la structure cristalline du composé étudié.

Le quatrième chapitre regroupe d'une part les résultats expérimentaux et théoriques quant à la détermination de la structure cristalline de la molécule étudiée. D'autre part, une étude détaillée des liaisons hydrogènes et l'analyse des interactions moléculaires a été proposée. Toutes les interactions intermoléculaires présentes dans la structure étudiée ont été élucidées en établissant des surfaces d'Hirshfeld autour du composé étudié.

Le dernier chapitre récapitule les propriétés moléculaires obtenus par des calculs théoriques, entre autres, les charges de Mulliken, les charges NBO, le potentiel électrostatique, le moment dipolaire, les orbitales moléculaires frontières, le gap énergétique, les transitions électroniques et les orbitales naturelles de liaison.

L'ensemble de ces propriétés permettra de mettre en évidence le transfert de charge au sein de la molécule. Les propriétés optiques non linéaires (polarisabilité  $\alpha$  et hyperpolarisabilité  $\beta$ ) ont été aussi abordées dans ce chapitre.

Nous clôturons ce modeste travail par une conclusion générale et quelques perspectives.

### Références bibliographiques

- [1] N.C. Desai, A.H. Makwana, K.M. Rajpara, Synthesis and study of 1,3,5-triazine based thiazole derivatives as antimicrobial agents, *J. Saudi Chem. Soc*, 20 (2016) 334-341.
- [2] A. Berisha, F. Podvorica, V. Mehmetietcoll, Theoretical and experimental studies of thecorrosion behavior of some thiazole derivatives toward mild steel in sulfuric acid media, *J. Chem and ChemEng*,34 (2015) 287-294.
- [3] M. F. Hassan, A. Rauf, Synthesis and study on the binding of thiazol-2(3H)-ylidinederivativewith human serum albumin using spectroscopic and molecular docking methods, *J. Biological.Chem Luminescence*, 4 (2016) 1-10.
- [4] Y. Lin, H. Fan, Y. Li, X. Zhan, Thiazole-based organic semiconductors for organic letronics, *Adv Mater*,24(2012) 3087-3106.
- [5] V. Smokal, A. Kolendo, O. Krupka, Molecular Crystals and Liquid Crystals New MethacrylicOxazolone and Thiazolidinone Containing Polymers for Nonlinear Optical Applications,*Mol.Cryst. Liq. Cryst*,485 (2012) 263-270.
- [6] J-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu, Molecular understanding of organic solar cells: The challenges, *Acc. Chem. Res*, 42 (2009) 1691–1699.
- [7] L. Zhang, A. Fonari, Y. Liu, A.-L. M. Hoyt, H. Lee, D. Granger, S. Parkin, T. P. Russell, J. E. Anthony, J.-L. Brédas, V. Coropceanu, A. L. Briseno, Bistetracene: An air-stable, high-mobility organic semiconductor with extended conjugation, *J. Am. Chem. Soc*, 136 (2014) 9248–9251.
- [8] D. Gautam, R. P. Chaudhary, Synthesis, structure and antimicrobial evaluation of new 3a,4,5-tetrahydro-2H-benzo[g]indazol-2-yl-thiazol-4(5H)-ones, *SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135 (2015) 219-226
- [9] S. Eswaran, A. V. Adhikari, I. H. Chowdhury, N. K. Pal, K. D. Thomas, New quinoline derivatives: synthesis and investigation of antibacterial and antituberculosis properties, *Eur. J. Med. Chem*, 45 (2010) 3374–3383.
- [10] M. C. Mandewale, B. Thorat, Y. Nivid, R. Jadhav, A. Nagarsekar, R. Yamgar, Synthesis, structural studies and antituberculosis evaluation of new hydrazone derivatives of quinoline and their Zn(II) complexes, *J. Saudi Chem. Soc*, 22 (2018) 218–228.

- [11] A. G. Mac Diarmid, A. J. Epstein, Application of thin films of polyaniline and polypyrrole in novel lightemitting devices and liquid-crystal devices, *J. Am. Chem. Soc. Eds*, Ch026 (1997) 395–407.
- [12] A. J. Epstein, Electrically conducting polymers, *Science Technology MRS. Bull*, 22 (1997) 16–23.
- [13] S. Yahiaoui, A. Moliterni, N. Corriero, C. Cuocci, K. Toubal, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, 2-thioxo- 3N-(2-methoxyphenyl)-5-[4'-methyl -3'N -(2'-methoxyphenyl) thiazol-2'(3'H)-ylidene] thiazolidin-4-one:synthesis, characterization, X-ray single crystal structure investigation and quantum chemical calculations, *J.Mol. Struct*, 1177 (2019) 186–192.
- [14] F. Hamzaoui, Etude par diffraction des rayons-X et calcul semi-empirique des grandeurs électrostatiques moléculaires du composé 3-Methyl-4-Nitropyridine N-Oxide (POM), Thèse de doctorat , Université des Sciences et Technologie de Lille,(1995).
- [15] A. Chouaih, Etude par diffraction des rayons X des propriétés structurales de molécules D'intérêt industriel, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2006).
- [16] M. Drissi, Analyse de la densité de charge dans le composé M-Nitrophenol à partir d'une étude de diffraction X, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2008).
- [17] N. Benhalima, Modélisation de la structure d'un nouveau composé à propriétés optiques non linéaires, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2013).
- [18] S. Yahiaoui, Analyse structurale et thermique du composé C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ONFBr<sub>2</sub>, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2014).
- [19] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S.

## Introduction Générale

---

Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

# **Chapitre I: Techniques expérimentales de caractérisation**

## INTRODUCTION

L'identification spectrométrique des matériaux est une technique d'analyse spectrale qui est largement utilisée pour la caractérisation des nouveaux matériaux fonctionnels. Cette méthode s'appuie sur des méthodes d'analyse physicochimiques parmi lesquelles la diffraction de rayons X, la spectroscopie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour:

- ✚ investigation des architectures tridimensionnelle des matériaux,
- ✚ détermination des paramètres cristallins ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ), le groupe d'espace, la disposition des atomes constituant le cristal les uns par rapport aux autres.

La spectroscopie infrarouge permet d'identifier les groupements fonctionnels formant le matériau. En outre, la RMN est une technique complémentaire pour la détermination de la structure qui permettra d'identifier les positions des atomes de carbone et d'hydrogène dans la molécule. La spectroscopie UV-Visible moléculaire est une autre technique d'analyse utilisée pour l'identification de la nature d'un matériau considéré et pour la détermination de sa structure électronique en apportant des informations sur la délocalisation des électrons dans les structures moléculaires.

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure tridimensionnelle des molécules. Cette technique a connu un développement spectaculaire et s'avère la technique de détermination structurale la plus puissante dont dispose le chimiste.

Cette partie du chapitre est consacré, après un bref rappel théorique sur l'intensité diffractée, à la description du dispositif expérimental que nous avons utilisé (Nonius Kappa CCD pour la diffraction des rayons X). Les principes fondamentaux de la procédure de R.H. Blessing [1] employée pour le traitement et la correction des intensités mesurées par diffraction des rayons X y sont également détaillés. L'expérience de diffraction des rayons X sur monocristal fournit un ensemble d'intensités diffractées associées au passage d'un nœud du réseau réciproque à travers la sphère d'Ewald. Ces intensités doivent être corrigées d'un certain nombre de phénomènes pour permettre l'obtention de la valeur la plus précise possible des modules des facteurs de structure correspondants.

La procédure utilisée est comme suit :

- ✚ intégration des données de diffraction, i.e. indexations des réflexions et extraction des intensités diffractées.
- ✚ correction de ces intensités.
- ✚ moyenne des données dans le groupe ponctuel associé à la symétrie du cristal.
- ✚ résolution et affinement de la structure.

## I.1. DIFFRACTION DES RAYONS X

La détermination des structures cristallines par diffraction des rayons X nécessite deux grandes étapes. La première concerne la collection et le traitement des données cristallographiques et la deuxième étape est relative à la résolution et l'affinement de la structure. Ces deux étapes sont basées sur l'étude de l'intensité des pics diffractés.

### I.1.1. Intensité diffractée

L'interaction entre un faisceau de rayons X et la matière provoque une vibration des électrons des atomes. Cette vibration, qui est due au champ électrique associé au faisceau incident, est caractérisée par la diffusion d'un rayonnement de même longueur d'onde. Les nœuds du réseau cristallin constituent des sources cohérentes et les ondes diffusées interfèrent, donnant ainsi des pics de diffraction dans des directions bien déterminées.

La formule qui relie l'intensité intégrée d'un pic de diffraction au facteur de structure dans une expérience de diffraction des rayons X s'écrit :

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = \lambda^3 r_0^2 \frac{V}{V_c} \frac{1}{\varpi} [L] \times [P] \times [A] \times [T] \times [E] |F_{hkl}|^2 \quad (\text{I-1})$$

Relation dans laquelle :

- $I_0$  est l'intensité du faisceau incident,
- $\lambda$  sa longueur d'onde,
- $r_0$  le rayon classique de l'électron,
- $V_c$  le volume de la maille élémentaire,
- $V$  le volume de l'échantillon diffractant,

- $\omega$  la vitesse de balayage angulaire (rotation du cristal autour de l'axe  $\omega$ ),
- [L] le facteur géométrique, appelé facteur de Lorentz, qui dépend de la façon dont l'intensité intégrée a été mesurée.
- [P] le facteur de polarisation,
- [A] est un facteur qui compte des effets d'absorption,
- [E] est un facteur qui compte des effets d'extinction,
- [T] est le facteur de Debye-Waller, qui provient du fait que les atomes vibrent autour de leur position moyenne.

La formule (II-1) peut être simplifiée en prenant les facteurs [A] et [E] égaux à l'unité. Ceci est valable pour un cristal de petite taille ou pour un cristal mosaïque constitué de cristallites légèrement désorientées [2].

Au niveau expérimental les mesures de ces intensités sont affectées de plusieurs erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction (polarisation et Lorentz), et les autres sont liées à la nature du cristal.

Pour comparer les intensités diffractées aux intensités calculées, il faut appliquer des corrections aux intensités mesurées.

### I.1.2. Corrections apportées aux intensités mesurées

Les intensités  $I_{hkl}$  brutes enregistrées des réflexions  $hkl$  forment l'ensemble des données pour un cristal. L'intensité d'une réflexion est proportionnelle au carré du facteur de structure :

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2 \quad (\text{I-2})$$

Avant d'utiliser cette information, l'ensemble des données doit subir quelques corrections. Les corrections apportées à ce stade sont :

- ✚ la correction de Lorentz, L, qui est relative à la géométrie du mode de collection des données.
- ✚ la correction de polarisation, P, qui permet de tenir compte du fait qu'un faisceau de rayons X non polarisé peut le devenir partiellement par réflexion.
- ✚ la correction d'absorption est aussi fréquemment appliquée aux données, particulièrement pour les structures inorganiques.

- ✚ d'autres corrections peuvent être aussi faites comme la correction de température et la correction d'extinction qui sont liées à des propriétés physiques et à la nature du cristal.

### ➤ Correction de Lorentz-polarisation

Les intensités diffractées sont dans un calcul préalable, corrigées du phénomène de Lorentz-polarisation. Cette correction comprend deux termes : le facteur de Lorentz "L" et le facteur de polarisation "P".

Le facteur de Lorentz, dans le cas où le cristal tourne d'un angle  $2\theta$ , rend compte du fait que les nœuds du réseau réciproque rencontrent la sphère d'Ewald avec des vitesses différentes. Ce facteur s'exprime par :

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (\text{I-3})$$

La polarisation provient des réflexions successives sur le monochromateur et sur l'échantillon. Cette polarisation dépend de l'arrangement du dispositif de diffraction mis en cours et de l'angle de diffusion du faisceau X diffracté. Le facteur de polarisation P est donné par la relation suivante :

$$P = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (\text{I-4})$$

où  $\theta$  est l'angle de Bragg de la réflexion considérée.

L'angle  $2\theta$  variant entre  $0$  et  $\pm 2\pi$  et par conséquent le facteur de polarisabilité P varie entre  $\frac{1}{2}$  et  $1$ .

### ➤ Correction d'absorption

Quand un faisceau de rayons X traversant un matériau donné, une partie de ce rayonnement est absorbée et se traduit par une diminution de son intensité. L'intensité diffusée est donnée par la formule de Beer-Lambert :

$$I/I_0 = e^{-\mu x} \quad (\text{I-5})$$

où  $I_0$ : Intensité incidente,

I: Intensité transmise après la traversée d'une épaisseur L,

$\mu$ : Coefficient d'absorption.

La correction d'absorption revient à ramener tous les trajets  $\mathcal{X}$  de rayonnement à l'intérieur de la matière à la même longueur.

Le coefficient d'absorption linéaire croît avec le numéro atomique  $Z$ . Dans le cas des matériaux organiques où  $Z$  est faible [généralement il s'agit d'atomes de carbone ( $Z=6$ ), d'oxygène ( $Z=8$ ), d'azote ( $Z=7$ ) et d'hydrogène ( $Z=1$ )], l'absorption n'intervient pas de façon importante dans nos expériences de diffraction X.

### ➤ Correction d'extinction

L'extinction est un phénomène purement expérimental a pour effet d'affaiblir les réflexions fortes dues à une réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son chemin à travers le cristal. Elle peut être de deux types : l'extinction primaire et l'extinction secondaire. L'extinction primaire est observée dans les structures cristallines parfaites pour lesquelles les désorientations des plans réticulaires sont très faibles. Elle résulte de l'interférence destructive entre les rayonnements incidents et diffusés.

Les cristaux moléculaires et hybrides ne sont pas parfaits et peuvent être considérés comme de petits blocs présentant une légère désorientation les uns par rapport aux autres: l'écart angulaire de désorientation mesure la mosaïcité du cristal.

D'une façon générale, on peut exprimer l'intensité corrigée de l'extinction sous la forme:

$$I_{\text{corrigée}} = \frac{I_{\text{mesurée}}}{Y} \quad (\text{I-6})$$

où  $Y$  représente le coefficient d'extinction.

## I.1.3. Collection et traitement des données

### I.1.3.1. Dispositif expérimental d'enregistrement des données

L'étude par DRX sur monocristal a été effectuée sur un diffractomètre à quatre cercles automatique Nonius Kappa CCD (Charge Coupled Device, dispositif à transfert de charges) comprenant :

- ✚ un dispositif composé d'un goniomètre à quatre cercles,
- ✚ un générateur de rayons X,
- ✚ un dispositif de détection du rayonnement
- ✚ et un ordinateur pour piloter le goniomètre et accumuler les données.

✚ Un dispositif cryogénique qui maintient la température des échantillons à la température voulue.

### a. Le système diffractométrique

Nonius kappa CCD a la particularité de posséder la géométrie kappa dans laquelle les axes  $\omega$  et  $\chi$  font entre eux un angle de  $50^\circ$  (Figure I.2). Cette géométrie réduit les zones aveugles rencontrées dans la géométrie Eulerienne. En outre, elle rend plus aisée l'utilisation d'appareils comme les chambres basse et haute températures.

Ce système diffractométrique comprend quatre principales parties:

#### ✚ Production des rayons X

Un tube de rayons X à anticathode de molybdène génère un faisceau de RX qui est monochromatisé au moyen d'une lame de graphite puis collimaté. Le faisceau a une section de l'ordre du  $\text{mm}^2$ . Cette section est un facteur limitant la taille des échantillons étudiés car le cristal doit être intégralement insolé par les rayons X.

#### ✚ Détecteur

Les faisceaux diffractés sont détectés par un compteur à scintillations tournant autour d'un axe vertical (l'axe  $\theta$ ).

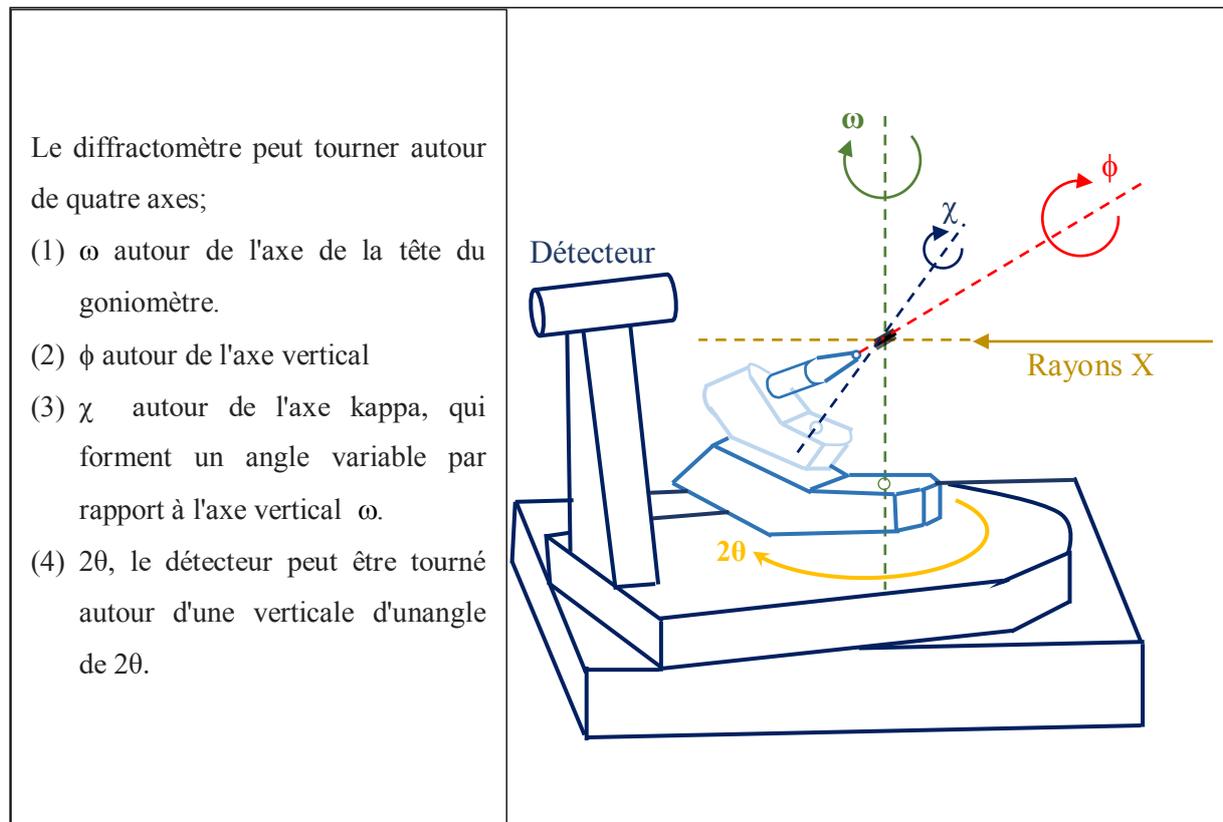
#### ✚ Le goniomètre à 4 cercles

Le cristal est placé sur une tête goniométrique et ajusté au centre optique de l'appareil à l'aide d'une lunette pourvue d'un micromètre. Ce dispositif mécanique permettant quatre rotations autour de son centre : trois rotations  $\omega, \chi, \phi$  concernant l'orientation du cristal, et une rotation  $2\theta$  relative au détecteur. (Figure I.1)

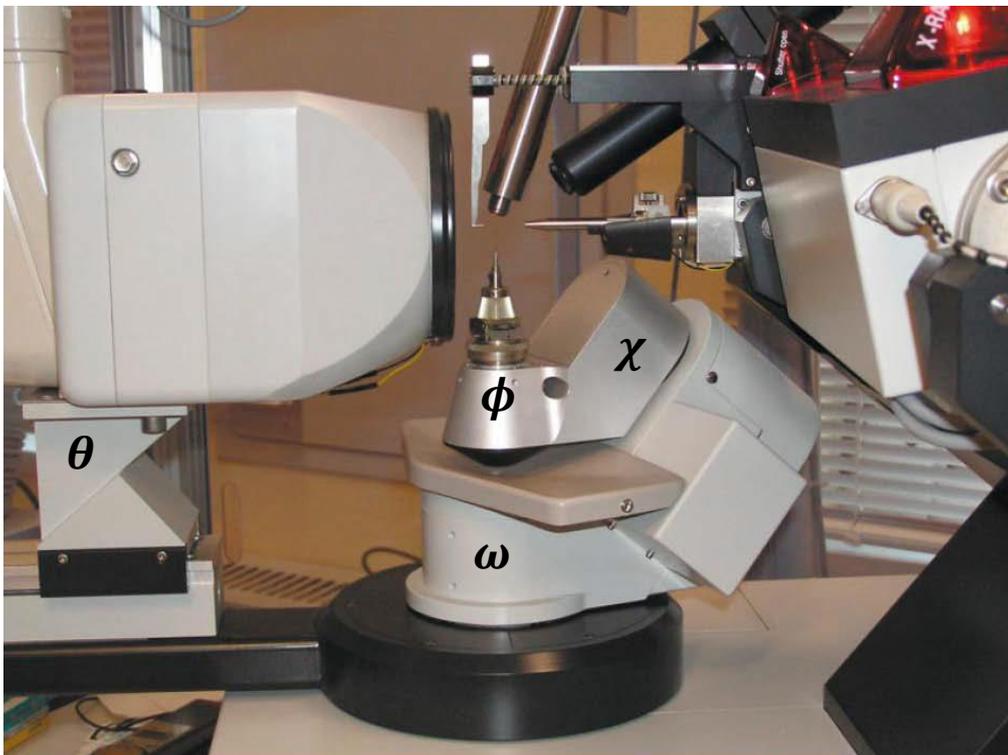
Ces différentes rotations sont nécessaires pour amener une famille de plans réticulaires d'un cristal (d'orientation quelconque) en position de réflexion sélective, selon la formule de Bragg:  $2d \sin \theta = n\lambda$  (I-7)

Une fois le cristal monté sur la tête goniométrique et centré par rapport au faisceau incident, un balayage permet l'exploration d'une section d'espace définie par l'utilisateur par la donnée des limites angulaires  $\omega, \chi$  et  $\phi$ .

Il est à noter que la précision de la réalisation mécanique de cet appareil est telle que les quatre axes de rotation se croisent dans une sphère de diamètre inférieur à  $10 \mu\text{m}$ .



**Figure. I.1.** Principe d'un diffractomètre à quatre cercles avec la construction kappa illustrée



**Figure. I.2.** Diffractomètre automatique « Kappa CCD »

### ✚ Système de collecte des données

C'est un ordinateur du type Microvax II, de grande capacité, qui met en œuvre un certain nombre de logiciels pour piloter les rotations et accumuler les données sur un disque dur.

#### I.1.3.2.Choix du monocristal

Le développement des matériaux nécessite, généralement, une étude physique de l'état solide, celle-ci ne peut être faite de façon détaillée que grâce à l'emploi d'échantillons monocristallins.

Le monocristal désiré doit satisfaire les critères suivants:

- avoir un volume diffractant satisfaisant;
- un volume réduit pour minimiser les effets d'absorption;
- avoir un cristal homogène possible et de forme isotropique.

Afin de satisfaire à toutes ces conditions le cristal doit avoir des dimensions moyennes inférieures à 0,5 mm. La figure I.3 montre le microscope utilisé pour sélectionner le monocristal.

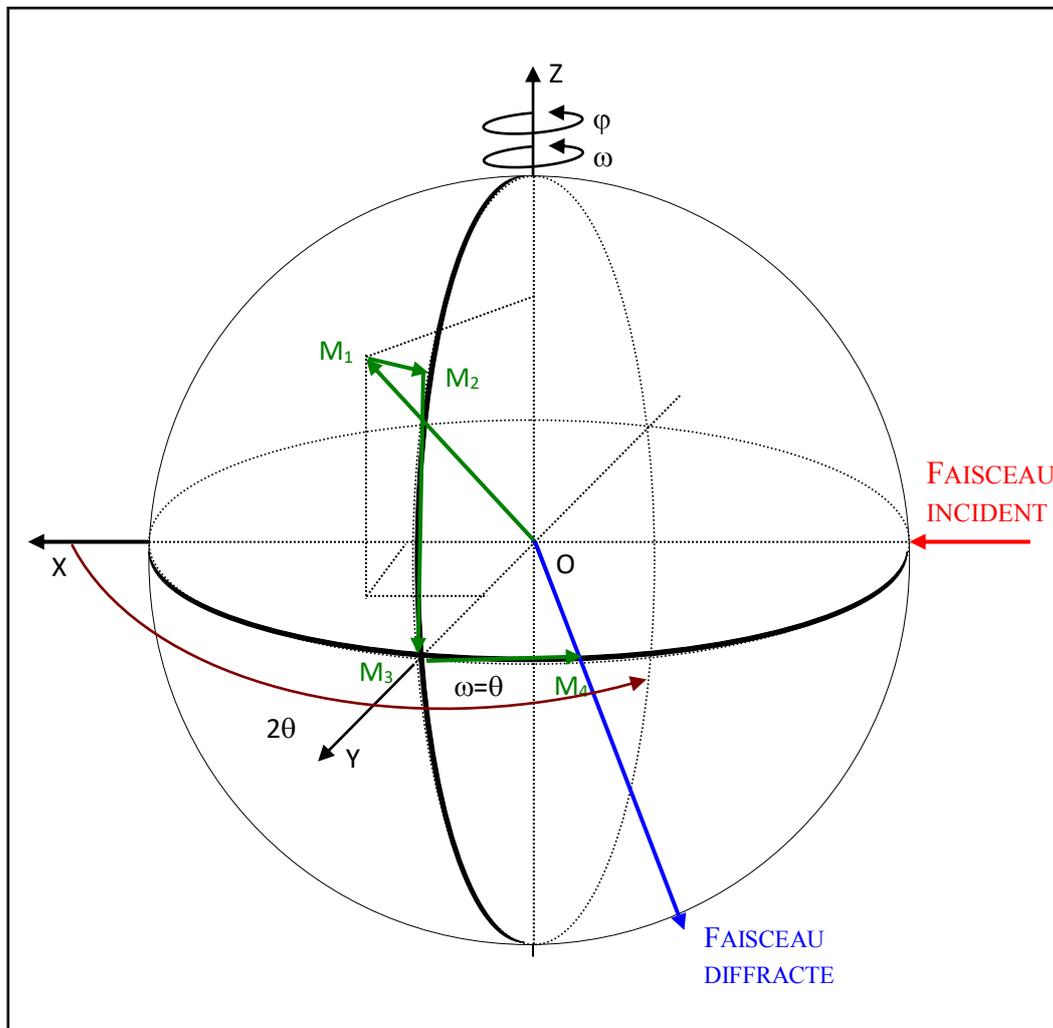


**Figure. I.3.**Microscope optique binoculaire pour le choix du monocristal

### I.1.3.3. Matrice d'orientation

Une fois le cristal monté sur la tête goniométrique et centré par rapport au faisceau incident, un balayage « Peak-Hunting » permet l'exploration d'une section d'espace définie par l'utilisateur par la donnée des limites angulaires  $\omega$ ,  $\chi$  et  $\phi$ .

Considérons un vecteur de diffusion en position quelconque repéré par  $\vec{M}_1$  (figure I.4). La rotation  $\phi$  amène ce vecteur de  $\vec{M}_1$  à  $\vec{M}_2$ . Celui-ci se trouve alors dans le plan  $\chi$  perpendiculaire au faisceau incident. La rotation  $\chi$  amène ce vecteur de  $\vec{M}_2$  en  $\vec{M}_3$  dans le plan d'incidence. Il reste maintenant à faire tourner  $\vec{M}_3$  de l'angle  $\omega$  pour amener son extrémité sur la sphère d'Ewald : soit  $\vec{M}_4$  la position de réflexion. La rotation  $2\theta$  de même axe que  $\omega$  permet de détecter le faisceau diffracté.



**Figure I.4.** Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion

Si on définit un système d'axes X, Y, Z représenté sur la figure I.5 tel que:  $\vec{X}$  est suivant le faisceau incident,  $\vec{Z}$  est vertical au faisceau incident,  $\vec{Y}$  est tel que le trièdre X Y Z soit direct.

On déduit les coordonnées de  $\vec{M}_4 = 2 \sin \theta_{bragg} = ha^* + kb^* + lc^*$  (en prenant  $\lambda$  comme unité).

$$\begin{aligned} X &= 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \sin \varphi \\ Y &= 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \cos \varphi \\ Z &= -2 \sin \theta \cdot \sin \chi \end{aligned} \tag{I.8}$$

Pour un nombre limité de réflexions (généralement 25) l'ordinateur mesure X Y Z, et à partir de là, bâtit autour de l'origine le réseau réciproque du cristal. A partir de ces réflexions, il détermine la matrice d'orientation du cristal. Il choisit pour  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  les trois nœuds les plus proches de l'origine et linéairement indépendants.

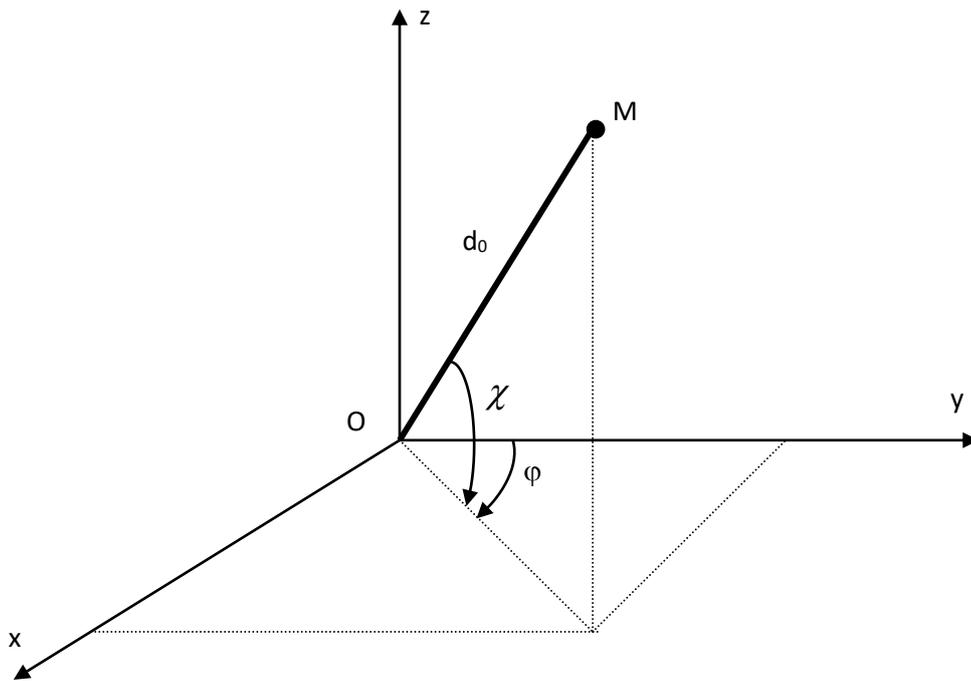


Figure.I.5. Trièdre attaché au cristal

Les coordonnées d'un vecteur de base du réseau réciproque correspondant sont :

$$\vec{a} \begin{cases} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{cases} \quad \vec{b} \begin{cases} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{cases} \quad \vec{c} \begin{cases} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{cases}$$

Plus généralement, les coordonnées d'un vecteur  $d^*$  s'écrivent :

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = UB \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

$$UB = \begin{bmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{bmatrix} \text{ est la matrice d'orientation}$$

La connaissance des angles  $\omega$ ,  $\chi$ ,  $\varphi$  et de la matrice UB définissent alors parfaitement les indices de Miller des différentes réflexions.

La précision sur la matrice UB est d'une importance capitale dans la mesure où l'enregistrement des pics de diffraction se fait par balayage autour des positions données par cette matrice. L'examen des pics (profil et largeur des raies) ainsi que l'affinement de la maille permettent de tester les cristaux utilisés et de rejeter donc ceux dont la qualité est mauvaise.

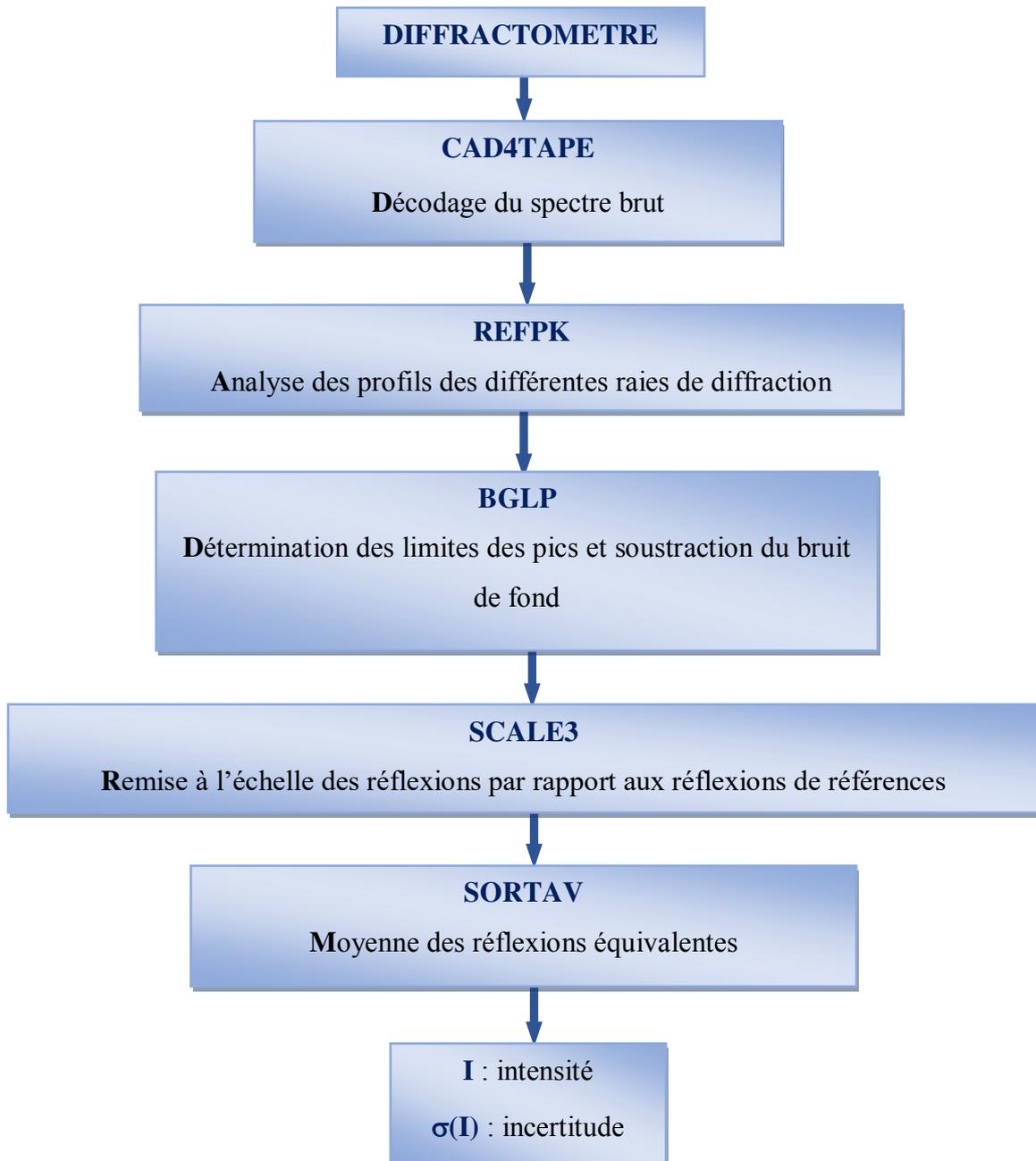
#### I.1.3.4. Indexation et intégration des intensités

Pour avoir un cristal parfait qui répond à toutes les exigences de diffraction, un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction X est nécessaire. Sur chaque image on enregistre les taches de diffraction qui correspondent aux plans en position de diffraction. La première étape consiste à associer à chaque pic les indices de Miller ( $h k l$ ). Ceci est réalisé en déterminant les paramètres de maille et leurs orientations par rapport au repère du goniomètre (matrice d'orientation). Une fois tous les pics indexés, la matrice d'orientation est affinée sur l'ensemble des images. Pour chaque réflexion on détermine l'intensité diffractée et son incertitude en choisissant un profil de raie autour des positions prédites des réflexions. Ensuite il faut soustraire le fond continu de l'intensité. Les données brutes ainsi obtenues sont assez complexes. Il est nécessaire donc de les intégrer et de corriger avant de pouvoir affiner des paramètres structuraux.

Le formalisme décrit pour le traitement des données brutes de l'enregistrement est celui utilisé par R. H. Blessing (schéma I.1) [3]

On abordera successivement:

- ✚ la localisation des limites du pic de diffraction et l'évaluation de l'intensité nette intégrée,
- ✚ l'évaluation du facteur d'échelle et la moyenne des réflexions équivalentes,
- ✚ l'estimation des erreurs expérimentales et leurs propagations.



**Schéma.I.1.** Programmes utilisés pour les traitements des données d'après le formalisme de Blessing

### I.1.3.5. Réduction des données

Après l'intégration et les corrections décrites ci-dessus, les réflexions enregistrées plusieurs fois au cours de la mesure (redondantes) et les réflexions équivalentes sont moyennées selon :

$$\langle I \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N w_i I_i}{\sum_{i=1}^N w_i} \quad (\text{I-9})$$

Si l'on considère  $N$  le nombre de réflexions équivalentes d'intensité  $I_i$  et  $w_i$  est la pondération on obtient ainsi un ensemble de données contenant uniquement les réflexions indépendantes. Le facteur d'accord interne reflétant la qualité de la mesure et des corrections apportées aux intensités est donné par :

$$R_{\text{int}}(I) = \frac{\sum_{i=1}^N |I_i - \langle I \rangle|}{\sum_{i=1}^N I_i} \quad (\text{I-10})$$

La qualité de mesure et de traitement est jugée par le facteur d'accord interne  $R_{\text{int}}$  dont la valeur doit être inférieure à 10%. L'extraction du module des facteurs de structure  $F$  des intensités de diffraction  $I$  est réalisée automatiquement par les programmes informatiques qui produisent un fichier contenant les indices  $(hkl)$ , les valeurs de  $F_o^2$  (facteur de structure observé) et leurs écart-types  $\sigma(F_o^2)$ .

### I.1.4. Principes de résolution et affinement de structure

#### ➤ Résolution de structure

La résolution structurale d'un cristal revient à rechercher la densité électronique en tout point de la maille. En effet, la densité électronique du cristal est une fonction périodique tridimensionnelle qui peut se développer en série de Fourier dont les coefficients du développement sont les facteurs de structure :

$$F(hkl) = V \int_{\text{maille}} \rho(x, y, z) \exp [i2\pi(hx + ky + lz)] dx dy dz \quad (\text{I-11})$$

où  $V$  est le volume de la maille.

On sait que le facteur de structure d'un plan ( $hkl$ ) est une grandeur complexe:

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (\text{I-12})$$

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j))$$

$$A_{hkl} = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (\text{I-13})$$

$$B_{hkl} = \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

Le nombre complexe  $F$  peut se mettre aussi sous la forme:

$$\begin{aligned} F &= |F| \cdot \exp i\varphi \\ A &= |F| \cdot \cos \varphi \\ B &= |F| \cdot \sin \varphi \quad \text{et } \operatorname{tg} \varphi = \frac{B}{A} \\ \Rightarrow |F|^2 &= A^2 + B^2 \end{aligned} \quad (\text{I-14})$$

Ce facteur complexe a un module  $|F|$  et une phase  $\varphi$ . Le module peut être déterminé expérimentalement cependant la phase n'est pas accessible par une mesure de diffraction. Plusieurs méthodes permettent d'estimer ces phases. Citons la méthode de l'atome lourd, méthode de Patterson, les méthodes directes etc.... Une fois les phases estimées par l'une de ces méthodes, on a alors accès à la densité électronique dans la maille, les paramètres de vibration thermique et donc à la nature et aux coordonnées des atomes. Cela permet d'avoir la conformation des molécules dans la maille et permet de calculer avec précision les distances et les angles entre les atomes.

La plupart des méthodes de résolution structurales nécessitent au préalable le choix d'un groupe d'espace avant de commencer la recherche des phases. Le groupe d'espace est déterminé en se basant sur les absences systématiques et la distribution des intensités des réflexions contenues dans les clichés de diffraction obtenus durant la collecte des données. Plusieurs logiciels de résolution, de visualisation et d'analyse structurale tel que WinGX [4], contient des programmes informatiques (SHELXS, SIR-92) qui peuvent résoudre des structures cristallines à partir des données de diffraction en utilisant des algorithmes de la méthode de Patterson les méthodes directes. Le choix de la méthode dépend plutôt du problème qui se pose (présence d'atomes lourds, taille de la structure, etc...) [5].

➤ **Affinement de la structure**

Une fois tous les atomes non-hydrogènes du modèle structural localisés et bien répartis, la structure est essentiellement résolue. A ce stade, le fichier .res contient la liste des atomes de la maille ainsi que leurs coordonnées et paramètres d'agitation thermique. Ces paramètres numériques feront l'objet d'un affinement afin de minimiser les écarts entre le module des facteurs de structure observés  $|F_{obs}|$  et le module des facteurs de structure calculés  $|F_{cal}|$ . Lorsque les atomes du modèle se déplacent isotropiquement ils sont décrits avec quatre paramètres d'affinements (trois coordonnées  $x, y, z$  et un paramètre d'agitation thermique isotrope  $U$ ) et lorsqu'ils se déplacent anisotropiquement ils sont décrits par neuf paramètres (trois coordonnées  $x, y, z$ , et six paramètres d'agitation thermiques anisotropes  $U_{ij}$ ). Comme ils ne sont pas toujours faciles à localiser de manière précise en diffraction des rayons X car ne possédant qu'un seul électron, les atomes d'hydrogène ne sont introduits dans le modèle qu'après l'affinement anisotropique.

L'étape de la résolution permet de placer approximativement les atomes dans la maille, mais il faut affiner leurs positions par la méthode des moindres carrés [6] sur tous les facteurs de structures observés  $F_{obs}$  et calculés  $F_{cal}$ , où  $w = \frac{1}{\sigma(F_{obs})^2}$  est le poids de réflexion. Il tient compte de l'importance de l'erreur  $\sigma$  associée à chaque  $F_{obs}$ . Plus l'erreur est grande, moins sa part est importante dans le calcul du facteur d'accord [7].

✚ Deux facteurs  $R$  et  $wR$  permettent de juger la validité du modèle à affiner:

$R$  (facteur de reliabilité ou facteur résiduel non pondéré) avec  $2\% < R < 5\%$ .

$wR$  (facteur résiduel pondéré) avec  $4\% < wR < 10\%$

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{obs}| - k^{-1/2} |F_{cal}| \right|}{\sum_{hkl} |F_{obs}|} \quad (\text{I-15})$$

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( |F_{obs}|^2 - k^{-1} |F_{cal}|^2 \right)^2}{\sum_{hkl} w \left( |F_{obs}|^2 \right)^2}} \quad (\text{I-16})$$

où  $k$  le facteur de remise à l'échelle et  $w$  la pondération.

- ✚ Un facteur de fiabilité (reliability factor) est généralement utilisé pour évaluer l'affinement d'un modèle structural. Ce facteur est nommé le facteur de qualité (Goodness of fit) GoF, GooF noté  $S$  dont la valeur doit être proche de 1 pour avoir un bon affinement.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( |F_{obs}|^2 - k^{-1} |F_{cal}|^2 \right)^2}{n - p}} \quad (\text{I-16})$$

Où  $n$  est le nombre de réflexions observées et  $p$  le nombre de variables utilisées dans l'affinement.

### I.1.5. Présentation des résultats

Une fois l'analyse de la structure est complète, nous devons exprimer nos résultats en terme de géométrie moléculaire et disposition des atomes les uns par rapport aux autres. Il est ainsi possible de calculer les paramètres géométriques caractérisant la structure tels que :

- ✚ les longueurs de liaison chimiques
- ✚ les angles de liaison
- ✚ les angles de torsion
- ✚ les distances intermoléculaires

#### ✓ Longueurs des liaisons chimiques

Soient  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  les différences entre les coordonnées d'un atome A et d'un atome B. D'après la figure I.6, le calcul de la longueur de liaison se fait aisément en plaçant l'origine du réseau en A.  $\overline{AB}$  sera le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  et les coordonnées absolues  $a\Delta x$ ,  $b\Delta y$ ,  $c\Delta z$ .

La longueur de la liaison AB est donnée par :

$$AB^2 = a^2(\Delta x)^2 + b^2(\Delta y)^2 + c^2(\Delta z)^2 + 2ab\Delta x\Delta y \cos \gamma + 2bc\Delta y\Delta z \cos \alpha + 2ca\Delta z\Delta x \cos \beta$$

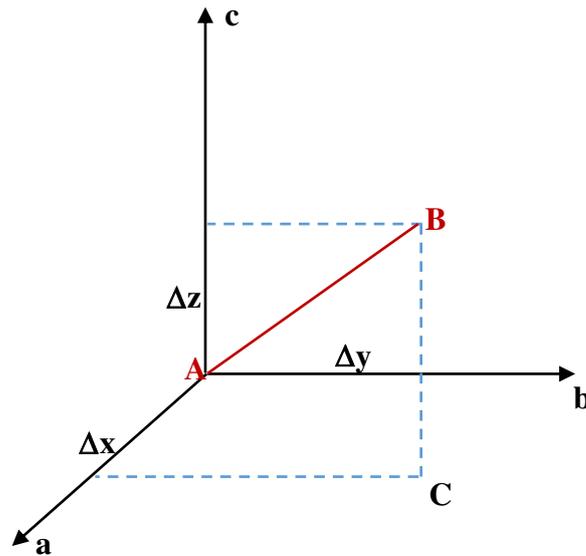


Figure I.6. Calcul de la longueur de liaison AB

✓ Angles de liaisons (angles de valence)

Soient A, B, C trois sites atomiques dans la maille (figure I.7), le produit scalaire entre deux vecteurs  $\overrightarrow{AB}$  et  $\overrightarrow{AC}$  est donné par:

$$\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC} = AB AC \cos \gamma \quad (\text{I-17})$$

$$\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC} = a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C$$

où:  $\Delta x_B, \Delta y_B, \Delta z_B$  sont les coordonnées de AB,  $\Delta x_C, \Delta y_C, \Delta z_C$  sont les coordonnées de  $\overrightarrow{AC}$ .

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C}{AB AC} \quad (\text{I-18})$$

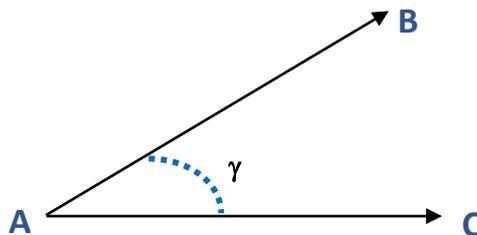
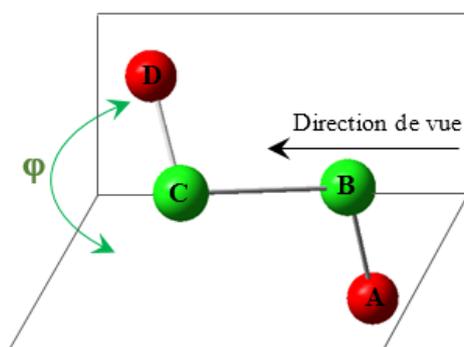


Figure I.7. Calcul de l'angle de liaison

## ✓ Angles de torsion

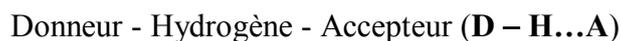
Dans l'enchaînement non linéaire des atomes A-B-C-D (figure I.8), l'angle formé par le plan contenant les atomes A, B, C et celui qui contient les atomes B, C, D est défini comme étant un angle de torsion  $\varphi$  [8]. C'est un paramètre typique permettant de décrire la conformation d'une molécule. Puisqu'il s'agit d'un angle formé entre deux plans, il est aussi appelé angle dièdre.



**Figure. I.8.** Angle de torsion (dièdre) formé entre deux plans

## ✓ Les distances intermoléculaires

L'arrangement tridimensionnel des molécules dans le cristal est assuré par les interactions intermoléculaires. Un cas particulier de ces interactions est la liaison hydrogène, définie comme étant une liaison se formant entre un groupe donneur de protons D-H et un groupe accepteur A [9].



Les critères géométriques pour qu'une interaction forte soit acceptée comme une liaison hydrogène sont :

$$d_{D...A} < r_D + r_A + 0.5$$

$$d_{H...A} < r_H + r_A - 0.12 \quad (\text{I-19})$$

$$\varphi_{D-H...A} > 100^\circ$$

## I.2. TECHNIQUES D'ANALYSE SPECTROSCOPIQUE

### I.2.1. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic très puissant de caractérisation dans l'identification des groupements moléculaires et fournit de nombreuses informations microscopiques sur leurs conformations et leurs éventuelles interactions. Le phénomène d'absorption dans l'infrarouge est basé sur le fait que toutes les liaisons d'une molécule vibrent. Ces vibrations peuvent être excitées par l'absorption de radiations électromagnétiques et l'observation des fréquences d'absorption donne des informations précieuses sur l'identité de la molécule et fournit des informations quantitatives sur la flexibilité des liaisons.

Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio-ultracourtes. En fait, le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est très limité et s'étend de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres infrarouges IR des composés synthétisés dans cette étude ont été réalisés avec un appareil de type JASCO : FT/IR-4200 en utilisant des pastilles de bromure de potassium (KBr).

### I.2.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire est une technique spectroscopique qui permet de détecter les noyaux atomiques, et identifier dans quel type d'environnement ces noyaux se trouvent à l'intérieur d'une structure moléculaire étudiée. Les applications les plus importantes pour la chimie organique sont la RMN du proton  $^1\text{H}$  et du carbone  $^{13}\text{C}$ .

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur un appareil de type Brüker AC250 dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) comme solvant en utilisant du tétraméthylsilane comme étalon de référence interne.

### I.2.3. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode spectroscopique qui permet d'observer et de quantifier l'énergie sous la forme de la lumière dans la région spectrale UV-Vis (200-800 nm) en se référant à la spectroscopie d'absorption ou de la réflectance. Les molécules contenant les électrons des liaisons  $\sigma$  ou  $\pi$  et les doublets non liants  $n$  des atomes tels H, C, N, O, peuvent absorber l'énergie sous la forme des rayons ultraviolets ou de lumière visible afin d'exciter ces électrons à des orbitales moléculaires plus puissantes.

La simulation des spectres UV-Visible par les méthodes de calcul chimique est particulièrement très utile, puisque les approches modernes peuvent fournir de bons résultats comparables à ceux obtenus par l'expérience. Dans ce sens, la méthode basée sur la théorie "Time-Dependent-Density Functional" (TD-DFT) [10], donne des résultats très précis.

**Références du chapitre I**

- [1] R. H. Blessing, Data Reduction and Error Analysis for Accurate Single Crystal Diffraction Intensities, *Crystallography Reviews*, 1 (1987) 3-58.
- [2] J. L. Martin, A. George, *Traité des matériaux. Caractérisation expérimentale des matériaux II*, presses polytechniques et universitaires Romandes, 1998.
- [3] A. B. Voufack, Modélisation multi-technique de la densité électronique, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2018).
- [4] L. J. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 837-838.
- [5] M. Diallo, Matériaux moléculaires à base de lanthanides et de métaux de transition : de la synthèse à l'architecture cristalline, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2020).
- [6] D. Foucher, Impact de l'eau dans la flexibilité des MOFs, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, (2016).
- [7] B. Fournier, Modélisation des propriétés électrostatiques des complexes macromoléculaires à partir des données de diffraction des rayons X à très haute résolution, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I, (2010).
- [8] M. E. Di Pietro, U. Sternberg, B. Luy, Molecular Dynamics with Orientational Tensorial Constraints: A New Approach to Probe the Torsional Angle Distributions of Small Rotationally Flexible Molecules, *J. Phys. Chem. B*, 123 (2019) 8480–8491.
- [9] G. Gilli, P. Gilli, *The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory*, Oxford Univ. Press, (2013).
- [10] Í. Muz, M. Kurban, M. Dalkilic, DFT and TD-DFT studies of new pentacene-based organic molecules as a donor material for bulk-heterojunction solar cells. *J. Comput. Electr.*, 19 (2020) 895-904.

# **Chapitre II: Méthodes de Chimie quantique**

## INTRODUCTION

Au cours de ces dernières décennies, le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques. Ce développement important a permis à la chimie de s'enrichir de logiciels spécialisés dans la représentation des molécules. C'est dans ce contexte que la modélisation moléculaire est perçue comme moyen de calcul et d'approche de la structure et des diverses propriétés des molécules.

La modélisation d'un système consiste à établir un modèle mathématique décrivant ce système, afin de trouver une solution analytique permettant de prévoir son comportement. La modélisation à l'échelle atomique et moléculaire vise la compréhension et la prédiction du comportement de la matière. Elle peut ainsi éviter de lourds travaux expérimentaux.

Certaines méthodes se basent sur l'application stricte des lois fondamentales de la physique. C'est pour cette raison qu'elles sont appelées méthodes *ab initio*. D'autres au contraire, utilisent les résultats expérimentaux pour paramétrer les atomes. Elles sont dites alors semi-empiriques. Dans toutes ces méthodes, la variable de base est bien la fonction d'onde mono électronique. Cependant, le nombre de fonctions d'onde à prendre en considération pour des systèmes étendus, rend son application coûteuse pour des molécules complexes.

La théorie de la fonctionnelle de la densité constitue une alternative de choix aux méthodes *ab-initio*. Elle utilise la densité électronique comme variable de base à la place de la fonction d'onde. Quel que soit le système utilisé, une seule densité caractérise le système. Cette dernière théorie est donc plus pratique et plus rapide car elle offre donc l'avantage d'étudier plus facilement des systèmes complexes.

### II.1.APPROCHES AB-INITIATION

#### II.1.1.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 [1]

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

Où H est l'opérateur hamiltonien du système

$\psi$  est la fonction d'onde du système.

$E$  est l'énergie totale du système.

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

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

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

Les termes sont exprimés en (SI) Où :

$$\star T_e = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des } N \text{ électrons.}$$

$$\star T_n = - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 : \text{L'énergie cinétique des } M \text{ noyaux.}$$

$$\star V_{n-n} = + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux}$$

$$\star V_{e-n} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons}$$

$$\star V_{e-e} = + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons}$$

$\star i, j$  : Les coefficients Spécifique aux électrons

$\star I, J$ : Les coefficients Spécifique aux noyaux.

$\star Z_I e^2$  : La Charge du noyau

$\star |\vec{R}_I - \vec{R}_J|$  : La distance entre les noyaux

$\star |\vec{r}_i - \vec{R}_j|$ : La distance entre noyaux-électrons

$\star m, M$  : Les masses des électrons et des noyaux.

$$\star \nabla_i^2 : \text{Laplacien } \nabla_i^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2}$$

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

$$H\psi(r_1, r_2 \dots r_N) = E\psi(r_1, r_2 \dots r_N) \quad (\text{II.4})$$

Qui n'est autre que l'équation aux valeurs de l'hamiltonien  $H$  Les fonctions  $\psi_i$  solutions de l'équation (II.4) sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies  $E_i$ . L'état  $\psi_0$  associé à l'énergie la plus basse  $E_0$  est appelé état fondamental du système. A l'équation (II.4) de Schrödinger, pour un système de  $N$  noyaux et  $n$  électrons indépendante du temps, où

$E$  est l'énergie et  $H$  l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles :

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

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

### II.1.2. 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  $M_n/m_{e=1800}$ . Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques

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

$$\psi(r, R) = \psi_{R(r)} \varphi_r(R) \quad (\text{II.6})$$

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  $\psi_{R(r)}$  aussi l'énergie potentielle 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 [2] :

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

Avec

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

$H_e$ : L'hamiltonien des électrons

Donc l'équation de Schrödinger des électrons est :

$$H_e \psi_R(r) = [T_e + V_{ee} + V_{ne}] \psi_R(r) \quad (\text{II.9})$$

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

### II.1.3. Approximation Hartree (des électrons libres)

L'approximation Hartree [3] consiste à supposer que chaque électron du système poly électronique 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  $\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$  est décomposée en un produit de fonctions d'ondes élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier :

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II.10})$$

Qui veut dire que les électrons sont considérés indépendants, par conséquent, chacun d'eux se ment dans le potentiel moyen créé par les autres électrons (N-1é) L'équation de Schrödinger relative à un électron appelée équation de H

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{II.11})$$

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

Et tel que :

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

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

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

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

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

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^N |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.14})$$

Somme étendue aux  $N$  états occupés. Substituant (II.12, II.13, II.14) dans (II.11) Obtient l'équation de Hartree mono électronique

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(r) \right) \psi_i(r) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i}^N \iiint \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{II.15})$$

Remarque :

Le potentiel de Hartree  $V_i(r)$  donnée par la relation (II.13) qui en détermine les fonctions d'onde mono électroniques  $\psi_i(r)$  est exprimé en termes de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation de (II.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  $N$  mis en jeu est très grand, la densité mono électronique  $\rho_i(r)$  est supposée égale à la densité électronique totale  $\rho(r)$

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

#### II.1.4. Approximation Hartree-Fock

L'approximation orbitale, 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 [4] 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 [5]. Il est possible dans ce cas, d'évaluer la meilleure fonction d'onde, pour un tel système en minimisant, l'énergie à l'aide du principe variationnelle.

$$\psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \right| \quad (\text{II.17})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ : 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 spins orbitales appariés de spin différents à avoir la même partie spatiale. Une deuxième approche, dite non restreinte, UHF (pour « Unrestricted Hartree-Fock ») [6, 7] s'appliquera aux systèmes dits à couches ouvertes. Elle consiste à traiter indépendamment les orbitales  $\alpha$  (*spin up*) et  $\beta$  (*spin down*). Les orbitales n'étant plus totalement occupées, le nombre des intégrales à calculer est doublé et demande plus de temps de calcul.

### II.1.5. La méthode de perturbation Møller-Plesset

La méthode de perturbation due à Møller-Plesset [8] est basée sur la théorie des perturbations et est généralement notée  $MP_n$ ,  $n$  étant un entier représentant l'ordre de perturbation considéré qui varie généralement de 2 à 6. Cette méthode est une adaptation aux systèmes poly-électronique de la théorie, plus générale, développée par Rayleigh et Schrödinger et connue sous le nom de théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT: Many Body Perturbation Théorie). Cette méthode consiste à écrire l'Hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie du système étudié sous la forme d'une somme d'un terme d'ordre zéro et de termes de perturbation de différents ordres. L'opérateur Hamiltonien d'ordre zéro considéré est la somme des opérateurs mono électroniques de Fock, soit:

$$H^0 = \sum_{i=1}^N F(i) \quad (\text{II.18})$$

$H$  étant l'Hamiltonien du système à  $N$  électrons, l'opérateur de perturbation  $V$  s'écrit

$$V = H - H^0 \quad (\text{II.19})$$

Dans ce cas, les déterminants mono-excités n'interagissent pas avec la fonction d'onde d'ordre zéro 0 (propriété connue sous le nom de théorème de Brillouin). La somme des énergies à l'ordre 0 et à l'ordre 1 est égale à l'énergie Hartree-Fock :

$$E_{HF} = E_0^0 + E_0^1 \quad (\text{II.20})$$

Les corrections dues à l'énergie de corrélation sont données par les termes d'ordre supérieur si bien que l'énergie Møller-Plesset à l'ordre n s'écrit :

$$E_{MP_n} = E_{HF} + \sum_{P=2}^n E_0^{(P)} \quad (\text{II.21})$$

En notant  $\alpha$  les états propres de  $H^0$  avec les valeurs propres  $E_\alpha^{(0)}$ , la contribution à l'ordre 2 s'écrit :

$$E_0^{(2)} = \sum_{\alpha \neq 0} \frac{|\langle 0 | V | \alpha \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} \quad (\text{II.22})$$

où seuls les déterminants  $\alpha$  correspondant aux doubles excitations par rapport à l'état de référence Hartree-Fock  $|0\rangle$  apportent une contribution non nulle.

La perturbation la plus couramment utilisée est cette perturbation au deuxième ordre. Elle est connue sous le nom de « MP2 ». Cette méthode permet de prendre en compte une grande partie de l'énergie de corrélation. Elle est perturbative et basée sur une référence unique (la fonction d'onde de Hartree-Fock).

### Méthode de Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2)

Cette approche, proposée par Møller-Plesset [8], tient compte de la corrélation électronique en utilisant la théorie des perturbations. L'Hamiltonien poly-électronique s'écrit :

$$H = H^0 + \lambda V \quad (\text{II.23})$$

$H^0$ , représente l'Hamiltonien d'ordre zéro, pris comme une somme d'opérateurs mono électroniques de Fock : l'équation (II.19)

La fonction d'onde et l'énergie du même état du système ont les formes suivantes:

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \quad (\text{II.24})$$

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 + \dots \quad (\text{II.25})$$

où  $E_n^0$ ,  $E_n^1$  et  $E_n^2$  sont respectivement les corrections énergétiques au premier, second et troisième ordre. La correction énergétique d'ordre  $n$  s'obtient en appliquant la méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger. Celle d'ordre 1 et qui correspond à l'énergie Hartree-Fock est donnée par l'équation (II.18).

L'énergie de corrélation est donnée par la somme des corrections énergétiques d'ordre supérieur à un. Celle du deuxième ordre est définie par [9]:

$$E_{MP2} = E_n^{HF} + E_n^2 \quad (\text{II.26})$$

$$E_{MP2} = \sum_k e_k - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{1}{4} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \frac{\left\langle \frac{re}{tu} \right\rangle^2}{e_r + e_s + e_t + e_u} \quad (\text{II.27})$$

De la même manière, on obtient les autres ordres de perturbation.

Il faut noter que les énergies calculées par la méthode de Møller-Plesset peuvent être trouvées inférieures à l'énergie exacte du système du fait du caractère perturbatif de la méthode.

Cette méthode est très efficace et nécessite dans la pratique des temps de calculs acceptables.

Les méthodes ab initio ne font appel à aucun paramètre ajusté à l'expérience. Les calculs sont généralement plus complexes mais cette complexité ne signifie pas que les résultats soient exacts et non critiquables. En effet, ces méthodes utilisent toutes des approximations. Les calculs ab initio proviennent soit des méthodes d'Hartree Fock (et post-Hartree Fock) soit de celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces deux approches diffèrent dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Contrairement à la méthode d'Hartree Fock, la description du système quantique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité est basée non pas sur la fonction d'onde mais sur la densité électronique  $\rho(r)$ . Le principal avantage de la DFT est l'économie du temps de calcul.

## II.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est une méthode quantique fondée sur des principes de la physique quantique. C'est une méthode récente, bien connue en chimie quantique et en physique du solide. Le but de la DFT est de déterminer les grandeurs physiques et quantiques d'un système donné (solide, molécule...), afin de définir sa structure électronique, son énergie d'ionisation, son gap.....etc. A l'inverse de l'approximation de Hartree-Fock, la DFT présente l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  l'équation de Schrödinger est ainsi simplifiée

par la DFT. Le fondement de cette théorie consiste à réécrire un problème d'ordre quantique à N particules en un problème mono-particule avec  $\rho$  comme seule variable. Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique ( $\rho$ )

### II.2.1. La densité électronique ( $\rho$ )

La densité électronique  $\rho(r)$  est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire défini par Elle est déterminée par la fonction d'onde à N électrons qui dépend, elle même, de 4N variables (3N spatiales et N coordonnées de spin) :

$$\rho(r) = N \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \int dr_2 \dots \int |\psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_N, s_N)|^2 dr_N = \langle \psi | \rho^2 | \psi \rangle \quad (\text{II.29})$$

Dans les théories de HF et DFT, la fonction d'onde est typiquement représentée par un déterminant de Slater unique construit à partir des N orbitales avec les occupations correspondantes, la densité se simplifie alors comme suit :

### II.2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le principe de la DFT est fondé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [10,11], après avoir corrigé la théorie de la DFT proposée par Fermi et Thomas [12], ils énoncent dans leur article publié en 1964 ces 2 théorèmes :

#### ✚ Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité de la de la particule dans son état fondamental. Le schéma ci-dessous illustre l'apport que fournit le premier théorème de Hohenberg et Khom.

$$V_{ext}(r) \Downarrow \Leftarrow n_0(r)$$

$$\downarrow \qquad \uparrow$$

$$\psi_i(r) \rightarrow \psi_0(r)$$

D'après ce schéma, on conclut que : on peut déterminer les différents états électroniques, l'état fondamental et la densité lui correspondant, ce qui signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminée

### Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Il existe une fonctionnelle universelle  $E[\rho(r)]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{ext}(r)$ . Pour chaque  $V_{ext}(r)$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité  $\rho(r)$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $\rho_0(r)$  de l'état fondamental. :

$$E = E[\rho] \qquad \text{(II.30)}$$

Ils ont démontré que la véritable densité de l'état fondamental est celle qui minimise  $E[\rho]$  et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi des fonctions de cette densité électronique de l'état fondamental. Les deux théorèmes exposés par Hohenberg-Kohn permettent de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multi-électronique. Cependant, afin de fournir les fondements nécessaires pour pouvoir exploiter de façon effective ces deux théorèmes, nous avons recours à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham

### II.2.3. Equation de Kohn et Sham

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [13] en 1965 est de ramener le système des électrons interagissant à un système fictif des électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde à  $N_e$  électrons à un problème à fonctions d'ondes mono-électroniques appelées états de Kohn Sham. On note l'énergie cinétique du système de électrons indépendants et l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree :

$$V_{ind} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \qquad \text{(II.31)}$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho] = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II.32})$$

et

$$F_{HF} = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.33})$$

Avec est la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme contient tous les effets multiélectroniques.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{ind}[\rho] + V[\rho] - V_{ind}[\rho] \quad (\text{II.34})$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (II-12) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left[ \frac{\delta T_{ind}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(\hat{r})d\hat{r}}{|r-\hat{r}|} + V_{e-n}(r) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \right] \delta \rho(r) = 0 \quad (\text{II.35})$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta \rho(r)dr = 0 \quad (\text{II.36})$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (II-15) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.37})$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(\hat{r})d\hat{r}}{|r-\hat{r}|} \quad (\text{II.38})$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.39})$$

Avec (II-15) et (II-17) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des  $N_e$  équations de Schrödinger mono-électroniques qui permet de trouver les  $N_e$  états Kohn Sham :

$$\phi_i(r): \left[ -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad , i = 1, \dots, N \quad (\text{II.40})$$

Avec  $\varepsilon_i$  les énergies Kohn Sham. Munis de ces états, il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn Sham :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.41})$$

Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bandes. Dans de nombreux cas, pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états Kohn Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde de électrons du système.

## II.3. Approximations de la fonctionnelle d'échange – corrélation

### II.3.1. Approximations de la densité locale (LDA)

Elles dépendent uniquement de la densité électronique en chaque point du système et négligent toute influence de l'inhomogénéité du système. On distingue la contribution à  $E_{xc}^{LDA}$  due à l'échange ( $E_x^{LDA}$ ) et celle due à la corrélation ( $E_c^{LDA}$ ).

$$E_{xc}^{LDA} = (E_x^{LDA}) + (E_c^{LDA}) = E_x^{gazuniforme} + E_c^{locale} \quad (\text{II.42})$$

L'énergie de corrélation ne dépend que de la densité locale. La fonctionnelle de corrélation la plus connue est la fonctionnelle VWN (Vosko, Wilk et Nusair) [14].

La fonctionnelle LDA donne de bons résultats pour les géométries, toutefois les distances des liaisons impliquées dans des liaisons hydrogènes sont généralement trop courtes. Il se peut que, dans certains cas, que la fonctionnelle LDA donne un état de transition comme un minimum. De plus, au contraire de la méthode Hartree-Fock, la LDA surestime les énergies de liaison, par contre, les fréquences de vibrations sont généralement assez bonnes [15].

### II.3.2. 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 :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (\text{II.43})$$

$\nabla \rho(r)$ : exprime le gradient de la densité électronique.

La *GGA* est donnée par différentes para métrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [16]

### II.3.3. Fonctionnelles hybrides

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnelles « hybrides », basées sur le formalisme de la connexion adiabatique [17]. Il s'agit d'utiliser tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50% d'échange HF; c'est la fonctionnelles « half and half ». La fonctionnelle hybride actuellement la plus utilisée est celle sous l'acronyme B3LYP [18]. Pour la partie échange, elle contient les fonctionnelles d'échange locale, d'échange de Becke et d'échange HF. Pour la partie corrélation elle utilise les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr (LYP).

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + \alpha_0 (E_{xc}^{HF} - \varepsilon_{xc}^D) + \alpha_x (E_x^{B88} - \varepsilon_x^D) + \alpha_c (E_c^{LYP} - E_c^{VWN}) \quad (\text{II.44})$$

où  $E_x^{B88}$  est la fonctionnelle d'échange, aussi de type gradient corrigé de Becke. Les valeurs suivantes pour les trois paramètres  $\alpha_0 = 0.20$ ,  $\alpha_x = 0.72$  et  $\alpha_c = 0.81$  ont été déterminées par optimisation des énergies d'atomisation, énergies d'ionisation, affinités électroniques ou protoniques d'un ensemble de molécules tests. Ces paramètres peuvent également être considérés comme des paramètres variationnels.

Enfin, de nouveaux travaux sont entrepris afin de développer des nouvelles fonctionnelles ab-initio sans paramètres, citons la fonctionnelle élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [19], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitation électronique.

#### II.4. Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, ce que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs

DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (semi-conducteurs, métalliques, ioniques, organométalliques, organique, hybrides, métaux de transition...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP. Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi, il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou de Van der Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf dans les fonctionnelles développées spécialement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes. De plus, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

**Références du chapitre II:**

- [1] E.Schrödinger , La physique des semiconducteurs, Ann. Phys, 79 (1926) 84-361.
- [2] D.Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln. Annalen Der Physik, Ann. Phys. Rev, 389 (1927) 457-484.
- [3] D. R. Hartree, The Wave m Mechanics of an Atowith a Non-Coulomb Central Field, Part I. Theory and Methods. Proc. Cambridge Philos. 24 (1928) 89-110.
- [4] V. Fock, Méthode d'approximation pour résoudre le problème multi-corps de la mécanique quantique, J. Phys, 61 (1930) 126-148.
- [5] W. Pauli, The Connection Between Spin and Statistics, Phys. Rev, 58 (1940) 716-722.
- [6] G.Berthier, Configurations électroniques incomplètes, J.Chem Phys, 51 (1954) 363-371.
- [7] J.A.Pople, R. K. Nesbet, Orbitales auto-cohérentes pour les radicaux, J. Chem. Phys, 22 (1954) 571 -572.
- [8] C. Møller, M. S. Plesset, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, Phys. Rev 46 (1934) 618-622.
- [9] J. L. Rivail, Elements de chimie quantique, CNRS Editions, Paris, (2012).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev, 136 (1964) 864-871.
- [11] Soumia Lardjane, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé 0 au Cobalt, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, (2013).
- [12] W.Kohn, L.J.Sham, Self-Consistent EIncluding Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev, A1133 (1965) 140.
- [13] W. Kohn, L.J. Sham, The extension of reference 1 to magnetized system is suggested in this paper for the purpose of computing the spin susceptibility of a paramagnetic inhomogeneous system, Phys. Rev, 140 (1965) 1133.
- [14] S.H. Vosko, L. Wilk., M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. Can, J. Phys, 58 (1980) 1200-1211.
- [15] H. Chermette, Density functional theory: A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry, Coord. Chem. Rev, 699 (1998) 178-180.

[16] J. P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*, 33 (1986) 8822-8824.

[17] J. Hrris, R O. Jones, The surface energy of a bounded electron gas, *Phys.F.Met. Phys*, 4 (1974) 1170.

[18] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys*, 98 (1993) 5648-5652.

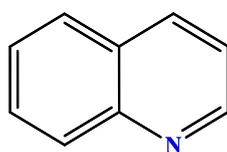
[19] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof Errata, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett*, 78 (1997) 1396-1396.

# **Chapitre III: Analyse structurale du composé NBQA**

### III.1. DERIVES QUINOLEIQUES

Les dérivés de la quinoléine occupent une place très importante dans plusieurs domaines, notamment dans le domaine pharmaceutique. Aussi, les modifications de structure de base de la quinoléine, ont permis la synthèse de nouveaux dérivés présentant un large spectre d'activités biologiques.

La quinoléine, également nommée leucoline, 1-benzazine, ou benzopyridine et appartenant à la famille des alcaloïdes, est un composé organique aromatique hétérocyclique de formule chimique  $C_9H_7N$  (Figure III.1).



**Figure III.1 :** Structure de la quinoléine

Bien que les quinoléines aient été très utilisées comme antipaludiques, elles se sont révélées également très efficaces comme anti-inflammatoires [1], bactéricides [2] et antitumoraux [3].

Certains dérivés naturels de la quinoléine ont montré un profil pharmacologique favorable et un pouvoir bactéricide confirmé sur des souches sensibles [4]. Il est à noter que les dérivés de la quinoléine présentent plusieurs sites réactionnels, leur conférant une grande réactivité, faisant de ces hétérocycles d'excellents précurseurs dans la synthèse de nouveaux systèmes hétérocycliques susceptibles de présenter d'intéressantes propriétés biologiques, relatives autraitemment de la malaria [5], des maladies cardiovasculaires [6], antifongiques [7], antibiotiques [8], anti-tumorales [9], antimicrobiennes. Ils sont également utilisés contre des microorganismes pathogènes, en particulier contre des microbes résistants [10] et comme des inhibiteurs de corrosion [11-12].

Les dérivés de la quinoléine sont également utilisés dans le domaine de l'industrie, comme cellules photovoltaïques et diodes électroluminescentes organiques (OLED), ainsi que comme solvants pour les résines et les terpènes. En outre, les colorants à base de quinoléine tels que l'iodure d'éthyle rouge (D) et le pinacyanol (E), ont été utilisés depuis le début du XIXe siècle dans des plaques photographiques [13].

### III.2. Intérêt biologique et chimique des dérivés de la quinoléine

Les bactéries sont maintenant reconnues comme des micro-organismes avec une énorme diversité et adaptabilité, en raison de leur capacité de survivre dans des conditions extrêmes telles que l'absence d'oxygène (anaérobiose) et la haute température [14]. En outre, aujourd'hui, la résistance à la chimiothérapie est l'une des principales menaces immédiates à la santé humaine [15-16]. Des études épidémiologiques ont également révélé que l'émergence de nouvelles maladies a eu lieu à des taux alarmants dans les dernières années [17]. Sur la base des données expérimentales provenant de diverses études, les chimistes ont montré que les quinoléines peuvent contribuer dans la recherche médicale. Ceci est dû à un large spectre d'activité biologique et pharmacologique qu'ils possèdent. Nous proposons quelques exemples des activités des dérivés de la quinoléine.

#### ✚ Activité anti-malarique

Le paludisme est une maladie infectieuse tropicale qui pose de sérieux problèmes pour la santé de l'homme [18-19]. Elle est causée principalement par un protozoaire *Plasmodium falciparum*, qui est responsable de la mort de plus de 1 million de personnes chaque année avec un risque de contamination de plus de 40% de la population mondiale [20]. Au cours des 10 dernières années, des progrès réels ont été réalisés dans l'élargissement de la lutte antipaludique et les efforts de prévention, en faisant appel aux composés bis-quinoléines, développés par Raynes et al. [21], et qui possèdent une activité antimalarique remarquable contre les parasites sensibles et résistants à la Chloroquine.

#### ✚ Activité antibactérienne

Ma et al. [22], ont synthétisé des quinoléines substituées par des groupements phénoxy, phénylsulfanyle et benzyl-oxy avec une bonne activité antibactérienne.

Sanchez et al. [23], ont développé certains acides quinoléine-carboxyliques 8-substitués avec une activité antibactérienne remarquable.

Upadhayaya et al. [24], ont développé des dérivés de la quinoléine par des techniques de modélisation moléculaire, qui se sont avérés être actifs contre la souche *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv. Ce sont des dérivés de la 3-benzyl -6-bromo -2-méthoxy quinoléine.

#### ✚ Activité anti-inflammatoire

Les dérivés de 2-(furan-2-yl) -4-phénoxyquinoléine développés par Chen et al. [25] réagissent comme des inhibiteurs du lysozyme et de la libération de la b-glucuronidase.

Certains travaux développés par Baba et al. [26], ont décrit, un dérivé de la quinoléine avec un effet anti-inflammatoire puissant dans le modèle de rat arthrite adjuvant.

#### ✚ Activité antivirale

Les dérivés d'anilidoquinoléine synthétisés par Ghosh et al. [27] ont montré un degré d'activité in vitro contre le virus de l'encéphalite japonaise.

Massari et al. [28] ont développé certains dérivés de la fluoroquinolone pour le traitement de l'infection VIH.

#### ✚ Activité analgésique

Des études récentes ont montré que les dérivés de la 7-trifluorométhylquinoléine -4-substituée, synthétisés par Abadi et al, [29] se sont révélés avoir une bonne activité analgésique. L'activité est attribuée à leurs propriétés de libération de l'oxyde nitrique.

#### ✚ Activité antifongique

Gholap et al. [30], ont préparé certaines tétrahydroquinoléines qui se sont révélées avoir un bon degré d'activité contre les champignons *Candida albicans*, *Fusarium oxysporum* et *Mucor* sp.

#### ✚ Activité antihelminthique

Rossiter et al. [31] ont synthétisé des 2,4-arylquinoléines substituées, pourvues d'un degré important d'activité contre le nématotepe *Haemonchus contortus*. Ces aryl-quinoléines possèdent, également, une activité contre les souches résistantes au lévamisole, à l'ivermectine et au thiabendazole de H.

#### Activité Anti-protozoaire

Fournet et al. [32] ont observé que les alcaloïdes de quinoléines 2-substituées, isolés à partir de la plante *G. longiflora* utilisée pour le traitement de la nouvelle leishmaniose cutanée, ont une activité anti-leishmatique in vitro contre les formes extracellulaires de *Leishmania* spp. (la leishmaniose cutanée est la forme la plus commune de leishmaniose). C'est une infection

cutanée provoquée par un parasite unicellulaire qui est transmis par des piqûres de phlébotome)

#### ✚ **Activité sur le système nerveux central (SNC)**

Les antagonistes du récepteur NK3 à base de quinoléine, ayant une activité sur le SNC, ont été développés par Smith et al. [33].

#### ✚ **Activité cardiovasculaire**

Certaines quinoléines développées par Bernotas et al. [34] agissent comme agonistes du récepteur X du foie et sont utiles dans des conditions de dyslipidémie. Ces agents inversent également les conditions d'artériosclérose.

Les acides quinoléines -4-carboxyliques synthétisés par Lloyd et al. [35] sont des antagonistes des récepteurs de l'angiotensine II et agissent, donc, comme agents hypotenseurs.

### **III.3. Domaines d'application**

La chimie des dérivés de la quinoléine présente une richesse très importante due à la présence dans leurs structures de plusieurs sites réactifs susceptibles d'être engagés dans des réactions d'alkylation, d'amination, de sulfuration, de condensation, et de cycloaddition.

Les études effectuées sur ces dérivés ont montré que la modification structurale permet d'améliorer son profil pharmacologique lui conférant tout particulièrement des propriétés psychotropes, anti-inflammatoires, anticancéreuses, antipaludiques et anti-hypertensives.

Les principales activités de ces composés sont présentes ci-après:

#### **III.3.1. Activités biologiques**

L'azote et leurs dérivés présentent une classe de composés de grand intérêt scientifique en raison de leurs propriétés chimiques et leurs activités pharmacologiques polyvalentes et intéressantes telles que: antibiotiques, [36] antidépresseurs, [37] antifongiques, [38-39] antibactériennes, [40] antivirale, anti-inflammatoire [41]

La quinoléine, extraite du goudron de houille, est une base organique, constituée de la juxtaposition d'un noyau pyridinique et d'un noyau benzénique. Elle constitue même le motif structural principal d'un grand nombre de molécules présentant des propriétés pharmacologiques, et qui ont trouvé leur utilisation dans le domaine thérapeutique.

La quinine constitue le meilleur remède, connu contre la malaria, utilisée comme des antiparasites [42], principe actif extrait de l'écorce de la racine séchée de *Cinchona succiruba* (Rubiaceae). C'est le plus ancien et le plus connu des dérivés de la quinoléine. Sous forme de chlorhydrate, elle a une bonne résorption au niveau de l'intestin grêle et possède une action aussi bien préventive que curative contre le paludisme. La quinine est également utilisée dans le traitement de certaines maladies cardiaques, car elle régularise la circulation sanguine coronarienne [43-44]. Elle présente un pouvoir vasodilatateur coronarien [45].

La quinidine, énantiomère de la quinine, est un régulateur du rythme cardiaque. Elle a pour effet de freiner l'entrée du sodium dans la cellule et de réduire par conséquent, la vitesse de dépolarisation cellulaire, c'est une substance anti arythmique. Le sulfate de la quinidine est employé dans le traitement des tachycardies et de l'arythmie.

### III.3.2. Activité optique non linéaire

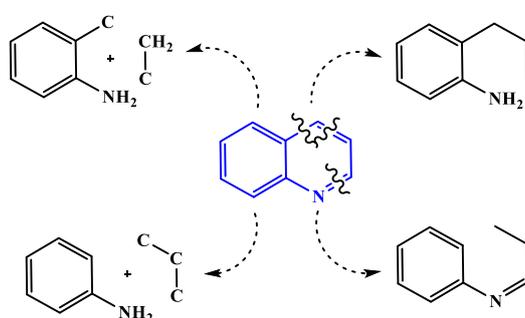
Depuis quelques années de nouvelles stratégies apparaissent. Elles visent à concilier la forte efficacité non-linéaire des matériaux organiques avec les avantages qu'offrent les cristaux inorganiques. Ces composés organiques présentent une grande réponse non linéaire, un temps de commutation extrêmement rapide et des voies d'optimisation commodes par le génie moléculaire par rapport aux matériaux inorganiques connus en littérature tel que le KDP (KTiOPO) LiNbO<sub>3</sub> et  $\beta$ BBO ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Les dérivés de la quinoléine 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. [46-47]

### III.3.3. 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 quinoléine et ses dérivés ont montré une activité photovoltaïque importante. [48- 49]

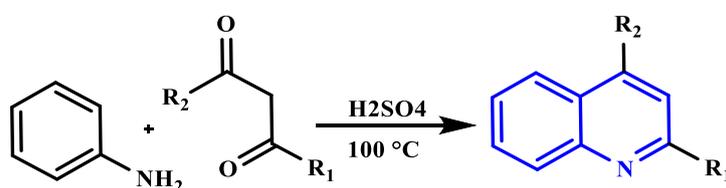
### III.4. Méthodes de synthèse des dérivés de la quinoléine

La littérature rapporte un certain nombre de travaux relatifs à la synthèse des quinoléines [50-51]. En raison de l'intérêt pharmacologique des dérivés de cet hétérocycle, un certain nombre de stratégies de synthèse de ces dérivés ont été entreprise depuis longtemps. Elle est réalisée selon une réaction de condensation d'amines aromatiques, avec des dérivés carbonylés suivie d'une cyclisation intramoléculaire, permettant de préparer un certain nombre de quinoléines différemment substituées [52-53]. Les différents modes de préparation de la quinoléine sont représentés dans le schéma rétro synthétique suivant : (Figure III.2)



**Figure III.2:** Différents modes de préparation des dérivés de la quinoléine.

Parmi les premiers travaux sur la synthèse de quinoléines, il y a ceux décrits par Combes et al., [54] qui ont réalisé la synthèse des  $\beta$ -aminoénones par condensation des  $\beta$ -dicétones ou des aldéhydes  $\beta$ -cétoniques avec les arylamines, par chauffage à 100°C. (Figure III.3)



**Figure III.3:** Synthèse des dérivés de la quinoléine à partir d'arylamines et de composés 1,3-dicarbonylés.

### III.5. Détermination de la structure cristalline de E-N'-(4-ityrobenzylidene)-2-quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate (NBQA)

#### III. 5. 1. Synthèse et caractérisations spectroscopiques

Le composé étudié E-N'-(4-ityrobenzylidene)-2-quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate (NBQA) est un cristal de couleur jaune et de formule brute  $C_{18}H_{14}N_4O_4 \cdot H_2O$ . Ce composé est un dérivé des quinoléines et a été synthétisé au niveau du Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) à l'université d'Oran-1 selon le schéma réactionnel suivant:

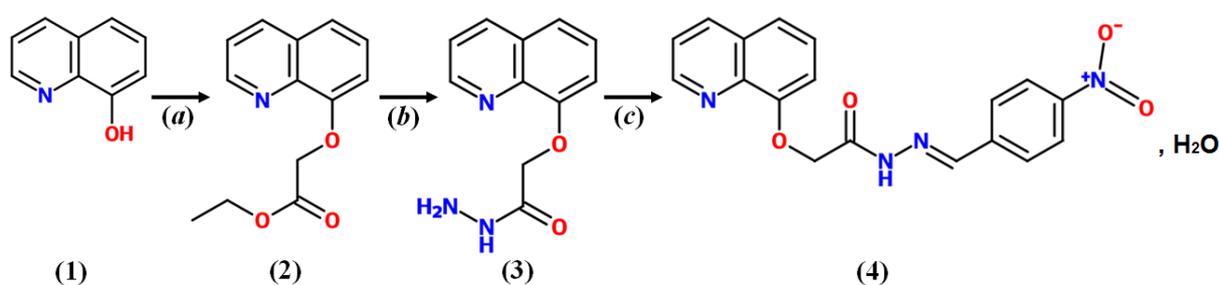


Schéma III.1. Synthèse de la molécule NBQA.

#### Réactifs et conditions:

*a*:  $BrCH_2COOC_2H_5$ , acetone, reflux,

*b*:  $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ , ethanol, reflux.

*c* : Paranitrobenzaldehyde, ethanol, reflux.

Le composé NBQA a été synthétisé comme indiqué par les voies chimiques du schéma III.1. La condensation de la 8-hydroxyquinoléine (1) s'effectue avec le bromoacétate d'éthyle dans de l'acétone sèche pendant 12 heures, en présence d'acétate de méthyle (quinoléine-8-yloxy) anhydre  $K_2CO_3$  (2). Ce dernier a été mélangé avec de l'hydrate d'hydrazine dans l'éthanol et le mélange a été chauffé au reflux pendant 1 heure. Le solide obtenu a été isolé, lavé avec de l'eau froide, filtré, séché et recristallisé dans l'éthanol pour donner le 2- (quinolin-8-yloxy) acétohydrazide (3). Ensuite, le para-nitrobenzaldéhyde a été ajouté à la solution de l'intermédiaire ainsi obtenu (composé 3) dans de l'éthanol absolu pour obtenir le composé en question (E) -N'-(4-nitrobenzylidène) -2- (quinolin-8-yloxy) acétohydrazide (4).

La structure de la molécule NBQA synthétisée est mise en évidence par la spectroscopie IR, RMN- $^1\text{H}$  et RMN- $^{13}\text{C}$ .

Le composé synthétisé (NBQA) présente en infrarouge des bandes principales caractéristiques entre 3000-3500, 1671, 1590, 1587, 1081 et 1110  $\text{cm}^{-1}$ .

- ✚ Une assez large bande d'absorption située entre 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  montre la présence de  $\text{H}_2\text{O}$ . D'où l'impossibilité de détecter les bandes d'absorption de vibration stretching des groupements CH qui devaient être visibles en 3174 et 3093  $\text{cm}^{-1}$ ,
- ✚ La fréquence de vibration notée à 1671  $\text{cm}^{-1}$  caractérise le groupement carbonyle ( $\text{C}=\text{O}$ ),
- ✚ La bande de vibration d'élongation située à 1590  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la fonction imine ( $\text{C}=\text{N}$ ),
- ✚ Présence de deux bandes d'absorption à 1338  $\text{cm}^{-1}$  et à 1504  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que bande d'absorption à 468  $\text{cm}^{-1}$  indiquent la présence du groupement nitro  $\text{NO}_2$  aromatique,
- ✚ Les fréquences de vibrations mesurées à 1587, 1081  $\text{cm}^{-1}$  et 1110  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la double liaison  $\text{C}=\text{C}$ , la liaison simples  $\text{C}-\text{N}$  et la liaison simple  $\text{N}-\text{N}$ , respectivement.

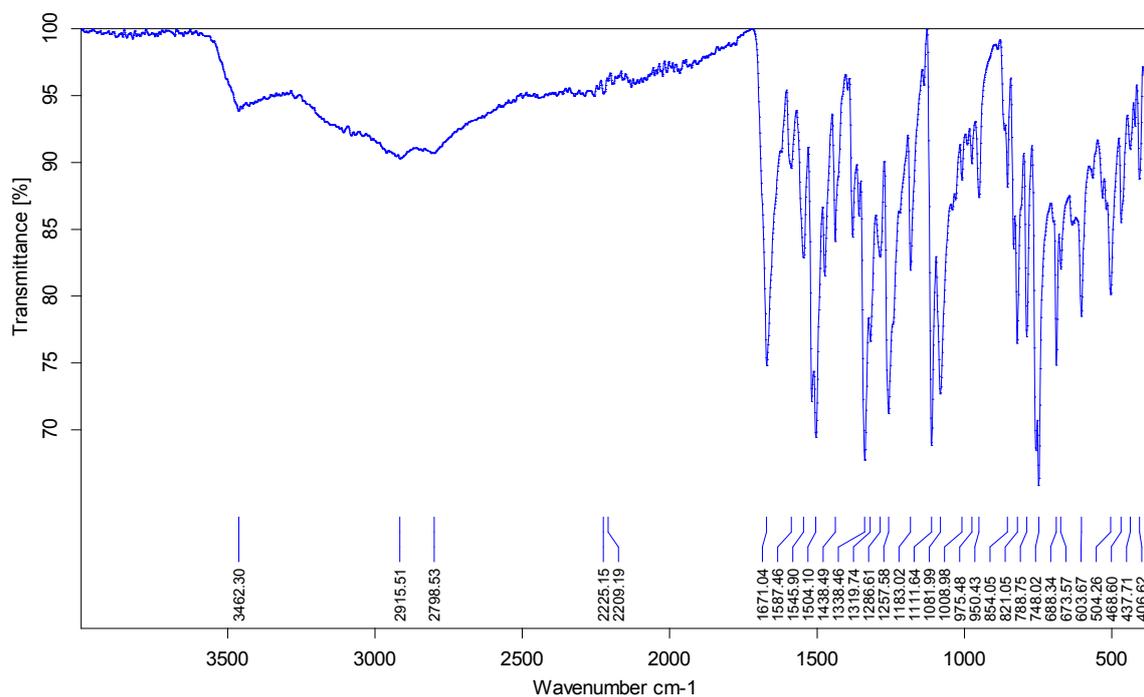


Figure. III.4. Spectre FT-IR de la molécule NBQA

Pour confirmer ce résultat nous avons effectué des mesures par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN). Ces mesures nous permettent d'avoir des informations sur notre molécule.

Les résultats de la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  obtenus pour la molécule NBQA sont cités ci-après et le spectre expérimental est représenté sur la figure III.5.

**$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  (ppm) :**

12.49 (s, 1H, N-H), 8.96 (d, 1H, H-quinolin near N), 8.48 (s, 1H, N=CH), 8.28-7.33 (m, 9H, Ar-H), 4.99 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz)  $\delta$  (ppm):**

176.44(C=O), 165.76, 165.01(C-NO<sub>2</sub>), 154.25(C=N quinolin), 152.21, 148.99, 148.67, 146.02, 139.85, 137.09, 129.79, 128.27, 127.29, 123.92, 122.71, 122.14, 114.88, 71.44 (O-CH<sub>2</sub>).

En Effet, le spectre RMN du proton (Figure III.5.a) présente en plus des pics de résonance correspondant aux cycles quinoléine et phényle de NBQA (de 7.33 à 8.96 ppm). Un signal caractéristique du groupement NH à une valeur plus élevée (12,49 ppm) en raison du caractère électronégatif de l'atome N. Le pic singulet caractéristique de deux protons de OCH<sub>2</sub> est apparu à  $\delta = 4.99$  ppm. Cette grande valeur est directement liée à la coordination de l'atome d'oxygène électronégatif et les deux protons du groupe CH<sub>2</sub> sont dans le même environnement.

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (Figure III.5.b) montre les différents signaux relevant des carbones de NBQA et confirme la présence du groupement carbonyle (176.44 ppm) que nous n'avons pas pu caractériser par RMN  $^1\text{H}$ . Les déplacements chimiques des atomes de carbone C<sub>8</sub> et C<sub>16</sub> présentent les valeurs les plus élevées car ils sont directement liés aux atomes d'oxygène qui sont connus pour leur grande électronégativité. De plus, le déplacement chimique de l'atome C<sub>12</sub> est calculé dans la région de haute résonance avec une valeur de 147,089 ppm due à l'effet du groupe imino (C = N).

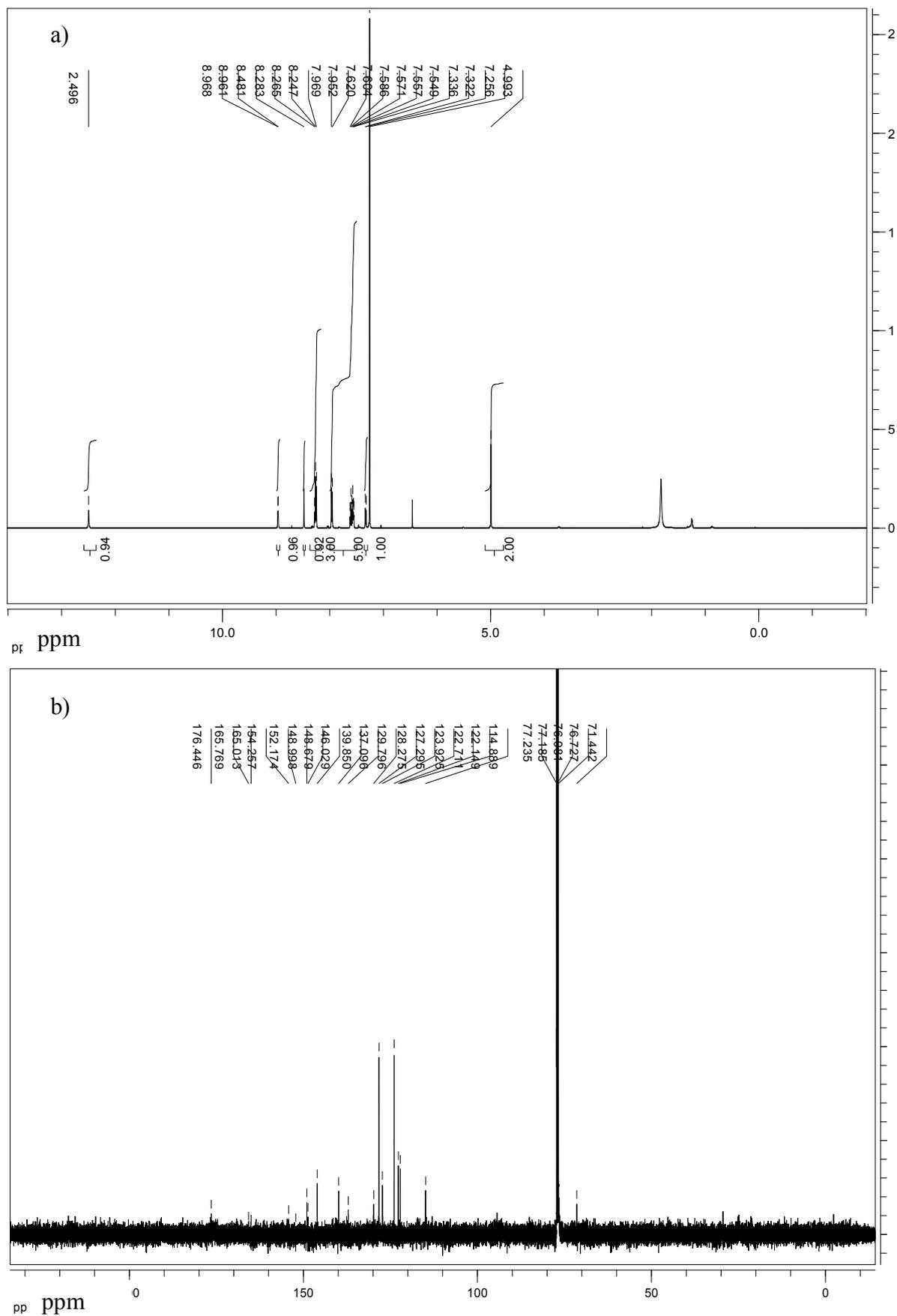
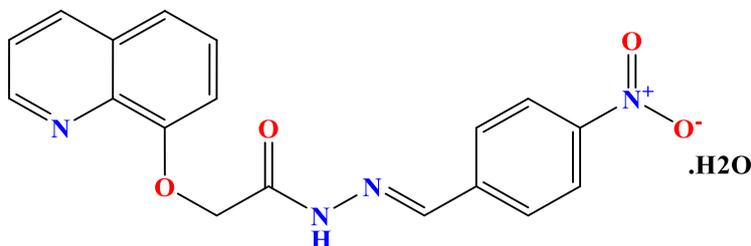


Figure III.5. Spectre RMN de la molécule NBQA : a)  $^1\text{H}$ , b)  $^{13}\text{C}$

Les résultats obtenus à l'aide des deux techniques d'analyses (IR et RMN) confirment la structure proposée. La figure ci-dessous illustre la formule développée de la molécule NBQA.



**Figure III.6.** Formule développée de la molécule NBQA.

### III. 5. 2. Étude structurale

La détermination structurale sera faite à l'aide du programme SHELXS [55] implémenté dans le programme WinGX version 1.80.05 [56]. En fait, WINGX est une interface Windows qui regroupe des logiciels nécessaires aux traitements de la plus part des problèmes cristallographiques. La fenêtre de WINGX avec les différents menus, icônes possibles :



**File** : éditeur de texte et de fichier

**Model** : analyse de la qualité des données

**Data** : traitement des données (symétrie, profil, groupe d'espace.

**Absorb** : correction d'absorption

**Solve** : résolution des structures (SHELXS....)

**Refine** : affinement de la structure (SHELXL-97)

**Maps** : calcul de synthèse de Fourier et tracer les cartes sur la densité électronique

**Graphics** : représentation graphique de la structure

**Analyse** : calcul les grandeurs géométrique (les distances ; angles ; polyèdres, .....)

**Publish** : crée le fichier filename.cif nécessaire pour la publication dans Acta Cryst

**Help** : aide des logiciels

### Recherche des Paramètres de la Maille

L'analyse par diffraction des rayons X de ce monocristal a conduit à une maille monoclinique avec les paramètres suivants :

$$a = 21.8850\text{\AA}, b = 11.8960\text{\AA}, c = 13.0420\text{\AA}.$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 92.620^\circ.$$

Le nombre de molécules par maille ( $Z$ ), est calculé par l'expression suivante :

$$Z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molécule}}$$

$$Z = \frac{\rho \cdot V \cdot N}{M} \quad (\text{III.1})$$

$\rho$ : Masse volumique,

$V$  : Volume de la maille,

$N$  : Nombre d' Avogadro,

$M$  : Masse moléculaire.

Le volume de la maille monoclinique est donné par la formule suivante :

$$V = a \cdot b \cdot c (\sin \beta) \quad (\text{III.2})$$

$$\text{Donc } V = 3391.86\text{\AA}^3$$

✚ La masse volumique de la molécule NBQA est de  $1.443 \text{ g/cm}^3$ .

✚ La formule chimique de la molécule étudiée est  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et sa masse molaire est égale à  $368.35 \text{ g/mol}$ .

En utilisant la formule (III.1) nous trouvons :  $Z=8$  ce qui signifie que nous avons huit molécules par maille.

### Détermination du groupe d'espace

Le groupe d'espace peut être déterminé soit par l'examen manuellement du fichier NBQA.hkl ou direct par le logiciel WINGX :

#### ➤ Par l'examen direct du fichier filename.hkl

L'examen attentif du fichier filename.hkl permet de :

- Rechercher les extinctions systématiques sur hkl dues au mode de réseau A, B, C, I, F.
- Rechercher les extinctions systématiques dues aux plans de glissement et aux axes hélicoïdaux.

Connaissant les règles d'extinctions systématiques, les Tables Internationales de Cristallographie [International tables, vol A, (1999)] permettent de proposer un ou plusieurs groupes d'espace. Cet examen a révélé l'existence des conditions de réflexions suivantes :

$$hkl : h+k=2n, \quad Ok0 : k=2n$$

$$h0l : h, l=2n, \quad h00 : h=2n$$

$$Ok l : k=2n \quad 00l : l=2n$$

$$hk0 : h+k=2n$$

Le groupe d'espace étant alors : **C2/c**

Système cristallin : Monoclinique

Groupe ponctuel : 2/m

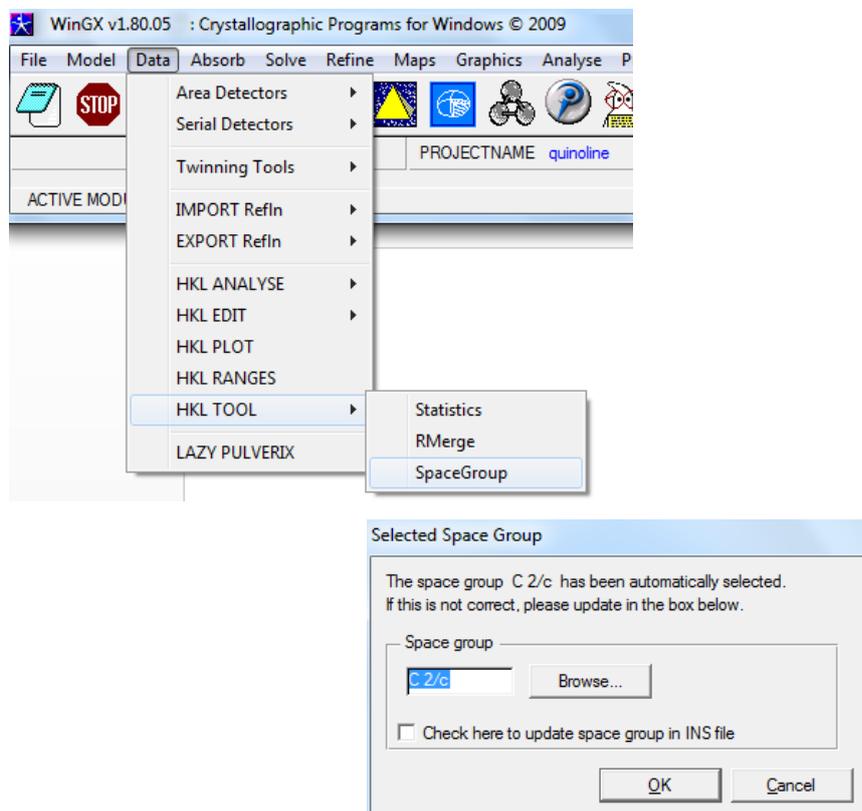
Les positions équivalentes qui correspondent à ce groupe d'espace sont [57]:

$$1. x, y, z \quad 3. -x, -y, -z$$

$$2. -x, y, -z+1/2 \quad 4. x, -y, z+1/2$$

### ➤ Par le logiciel WINGX

Dans la fenêtre WINGX cliquer sur le menu **DATA** puis **HKL TOOL** ensuite sur **Space Group** (groupe d'espace)



On voit bien que le groupe d'espace **C2/c** est vérifié par le programme.

Les données cristallographiques de la maille élémentaire de la molécule NBQA et les conditions d'enregistrements des données sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau III.1** Paramètres cristallographiques et conditions de mesures de NBQA.

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule Chimique	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O
Masse molaire (g/mol)	368.35
Système cristallin	Monoclinic, C2/c
Temperature (K)	173
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	21.885 (3), 11.896 (1), 13.042 (2)
$\beta$ (°)	92.62 (1)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3391.9 (8)
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.443
<i>Z</i>	8
Coefficient d'absorption ( $\mu$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0.108
Dimensions du cristal (mm)	0.20 × 0.18 × 0.16
couleur	Jaune
<b>Enregistrement des données</b>	
Diffractomètre	Kappa CCD Nonius
Type de radiation	Mo K $\alpha$
Longueur d'onde (Å)	0,71073
N <sup>bre</sup> des réflexions mesurées, indépendantes, utilisées	15924, 3567, 2700
<i>h</i>	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 26
<i>k</i>	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 14
<i>l</i>	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 17
$\theta$ min (°)	3.28
$\theta$ max (°)	28.072

### Stratégie de la résolution et l'affinement

Deux fichiers sont nécessaires pour le lancement de cette procédure. Un fichier contenant les réflexions mesurées (NBQA.hkl) et un second fichier contenant les données cristallographiques de la molécule avec les instructions correspondantes (NBQA.ins).

```

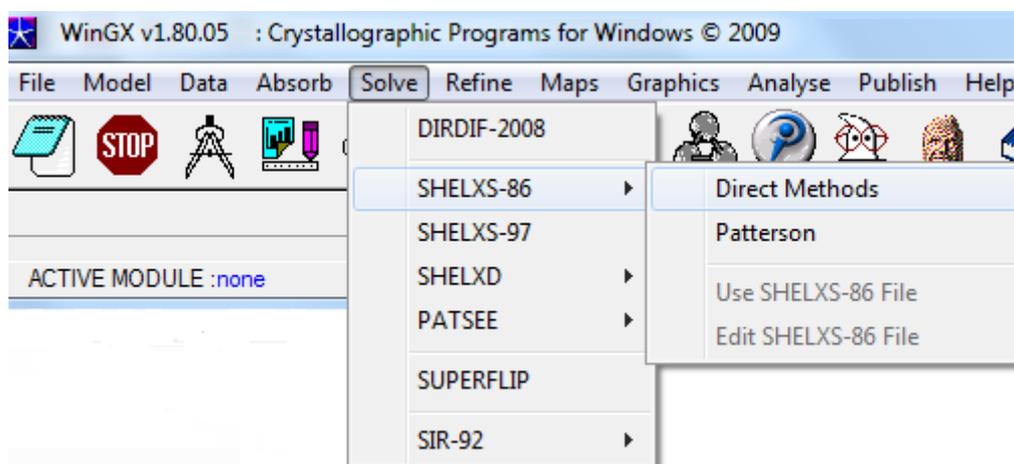
Fichier NBQA.ins

TITLNBQA in C 2/c
CELL 0.71073 21.8850 11.8960 13.0420 90.000 92.620 90.000
ZERR 7 0.0020 0.0020 0.0020 0.000 0.010 0.000
LATT 7
SYMM -X,+Y,1/2-Z
SFAC C H N O
UNIT 126 112 28 35
OMIT
HKLF 4
```

La procédure pour lancer le programme de la résolution structurale est la suivante :

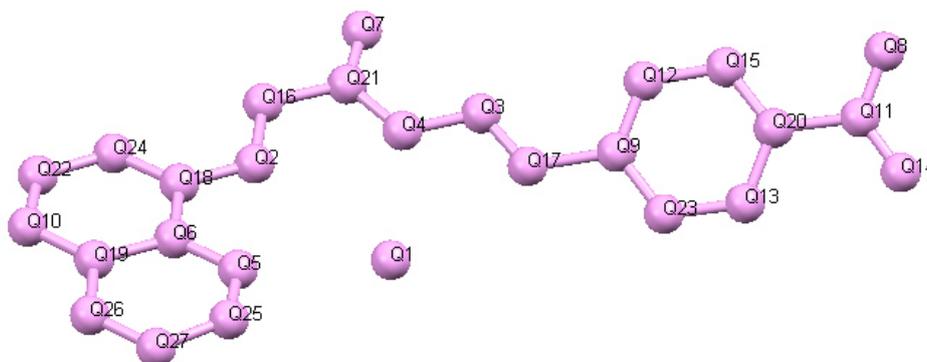
Dans la fenêtre de WINGX, cliquer sur les menus suivants :

- SOLVE
- SHELXS-97
- DIRECT



L'exécution du programme SHELXS a donné les différents pics de densité. Les maxima de ces pics correspondent aux positions des différents atomes de la molécule étudiée.

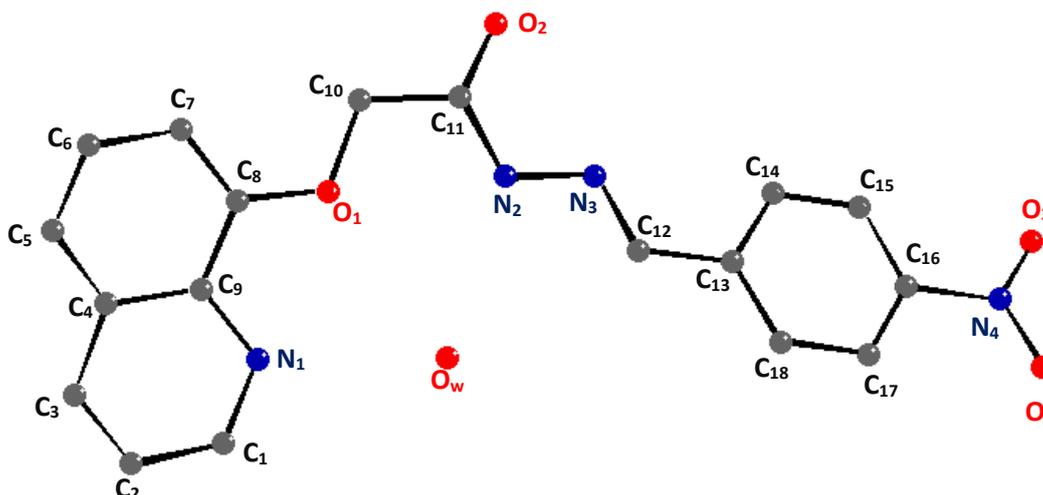
La figure III.7 illustre les pics de densité de la molécule obtenue à l'aide du programme Mercury [58] après élimination des pics parasites.



**Figure. III.7.** Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule

Par une simple examination, nous avons pu obtenir les positions des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote. Chaque pic intense représente un atome dont sa position est donnée suivant sa localisation dans la formule brute.

Le squelette de la molécule obtenue à l'aide du programme Cameron [59] après l'identification des pics est illustré dans la figure III.8.



**Figure III.8.** Structure de la molécule NBQA après résolution (sans atomes d'hydrogène)

### Affinement de la structure

L'affinement de la structure permet d'améliorer les positions des atomes de la molécule obtenue lors de la résolution de structure. Il est effectué à l'aide de la méthode des moindres carrés, disponibles dans le programme SHELXL-2014 [60]. Cette méthode permet de minimiser les écarts entre les intensités observées et celles calculées, en d'autres termes, à minimiser la somme des carrés d'erreurs.

Deux fichiers sont nécessaires pour l'exécution du programme de SHELXL :

- Un fichier NBQA.hkl contenant les intensités des réflexions ainsi que leurs indices de Miller correspondants.
- Un fichier NBQA.ins contient les coordonnées des atomes obtenues lors de la résolution structurale et les instructions de l'affinement.

L'expression analytique du facteur de structure est la suivante :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[-2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(-2\pi^2 \begin{bmatrix} \beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \\ 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl \end{bmatrix}\right)$$

Cette formule se présente sous la forme d'une équation à 9N variables. Chacun des N atomes a 9 paramètres. Pour résoudre ce problème, il nous faut donc 9N équations. Les paramètres suivants doivent être affinés d'une manière successive et individuelle :

- ✚ Le facteur d'échelle.
- ✚ Les positions atomiques.
- ✚ Les paramètres d'agitation thermique.

Les premiers cycles d'affinement consistent à ramener les facteurs d'échelle observés et calculés à la même échelle en fixant les positions atomiques par l'instruction « AFIX ».

Après l'affinement, la valeur de R obtenu est de l'ordre de 15,45%.

Ensuite, nous avons procédé à l'affinement des positions atomiques  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  des atomes de la molécule. Par conséquent, le nombre de variables  $N_v$ , devient alors 3N (N= 18 atomes de Carbone + 5 atomes d'Oxygène + 4 atomes d'Azote) alors  $N_v = 81$ .

L'affinement des paramètres positionnels des différents atomes a permis de réduire la valeur de R à 11,38 %. A cette étape d'affinement, une nette amélioration des positions atomiques a été remarquée. Les positions des atomes obtenues seront fixées pour permettre l'affinement des autres paramètres.

L'introduction du facteur de température propre à chaque type d'atome nous conduit à effectuer un affinement isotrope pour tous les atomes. A ce stade d'affinement, le nombre de paramètres à affiner s'élève à  $N_v = 108$  (trois coordonnées  $x$ ,  $y$ ,  $z$  et la composante du facteur de température pour  $4N$  atomes). A ce stade d'affinement, le facteur de reliabilité  $R$  s'est fixé à la valeur de 9 %. On constate que l'agitation thermique isotrope a permis de réduire la valeur de  $R$ .

Nous procédons ensuite à l'affinement du facteur de température anisotrope en incorporant les six paramètres d'agitation thermique pour chacun des atomes. Le nombre de paramètres affinaibles est amené à  $9N$ , chacun des  $N$  atomes ayant trois coordonnées et les six composantes du tenseur d'agitation thermique. A ce stade d'affinement, le facteur  $R$  est alors réduit à la valeur de 7,85%.

Pour clôturer cette procédure d'affinement de structure, nous avons localisé les atomes hydrogènes dans leurs positions théoriques en tenant en compte de l'hybridation de l'atome porteur de ces hydrogènes, avec l'utilisation de l'instruction HFIX. Les atomes hydrogènes sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique isotrope identique.

La procédure d'affinement se termine avec la convergence du facteur  $R$  dont la valeur est égale à 3.68%.

La figure III.9, réalisée avec le programme ORTEP [56] montre l'unité asymétrique du (E)-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrizide monohydrate.

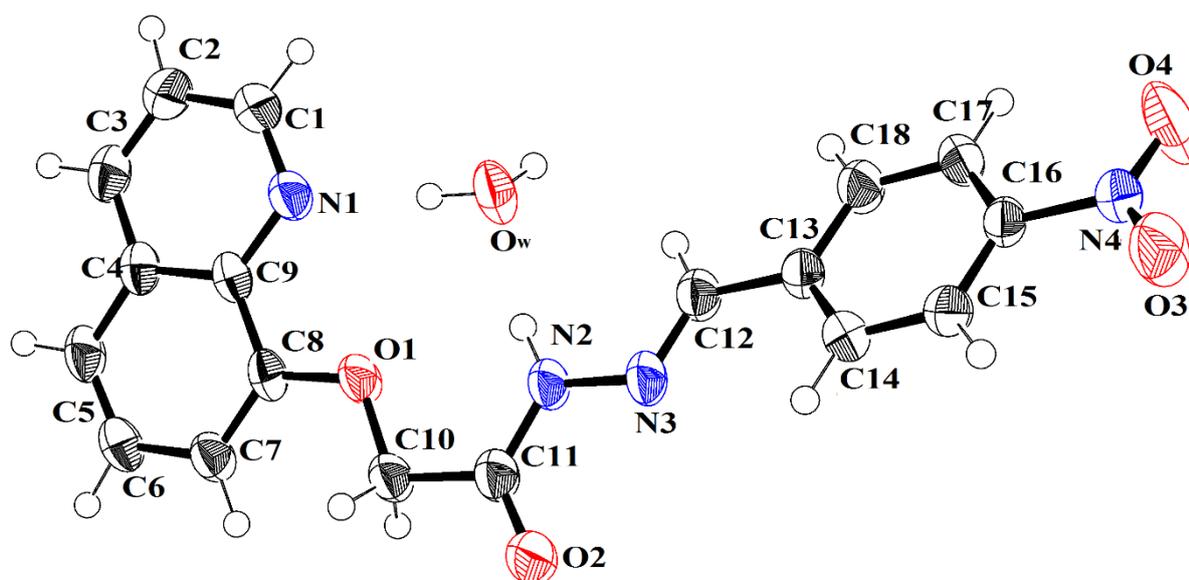


Figure III.9. Une vue Ortep de la molécule NBQA.

Les ellipsoïdes sont dessinés pour une probabilité de présence de 50% sauf pour les atomes d'hydrogène représentés par des sphères de diamètre arbitraire.

## Références du chapitre III

- [1] W. Solomon, V. N. Ronihold, Ed. S. W. Pelletie, *The Chemistry of Alkaloids*, New York, (1970) 301.
- [2] T. H. Chan, I. Fleming, *Electrophilic Substitution of Organosilicon Compounds-Applications to Organic Synthesis*. *Synthesis*, 10 (1979) 761–786.
- [3] D. Kaminsh, R. Murayama, R. I, *J. Med. Chem*, 11 (1968) 160.
- [4] C. Spinorin, *Ann. Rev. Microbiol*, 43 (1989) 60.
- [5] H. Beruer, *Atlas de la chimie*, 1<sup>ere</sup> éd. Edition la Pochothèque, France, (2000) 411.
- [6] H. Beruer, *Atlas de la chimie*, 1<sup>ere</sup> éd. Edition la Pochothèque, France (2000) 412.
- [7] A. Korolhovas, J. H. Burckhaltre, *Essentials of medicinal chemistry*, éd. Wiley Interscience Pub, New york, (1983) 404.
- [8] J. J. Poccidalo, *Les nouvelles quinolones*, éd. Arnette, Paris, (1985).
- [9] J. C. Bergh, A. Lazovios, G. Somogyi, L. Feher, *The first clinical pilot study of roquinimex (Linomide®) in cancer patients with special focus on immunological effects*, *Cancer invest*, 15 (1997) 204-411.
- [10] R. Khunt, N. Datta, F. Bharmal, AR Rarikh, *Synthesis and biological evaluation of cyanopyridine and isozazole derivatives*, *J. Ind. Chem. Soc*, 78 (2001) 47.
- [11] Y. Filali Baba, H. Elmsellem, Y. Kandri Rodi1, H. Steli, F. Ouazzani Chahdi, Y. Ouzidan  
, N. K. Sebbar, E. M. Essassi, F. El-Hajjaji, B. Hammouti, *Experimental and quantum chemical studies on corrosion inhibition effect of 6-bromo-2-oxo-1,2-dihydroquinoline-4-carboxylic acid on mild steel in HCl solution*, *Der Pharmacia Lettre*, 8 (2016) 128-137.
- [12] Y. Filali Baba, H. Elmsellem, Y. Kandri Rodi , H. Steli, F. Ouazzani Chahdi , Y. Ouzidan , N. K. Sebbar , E. M. Essassi , K. Cherrak, *A study of 6- chloro-2-oxo-1,2-dihydroquinoline-4-carboxylic acid as new corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution*, *J. Mater. Environ. Sci*, 7 (2016) 2424-2434
- [13] G. K. Verma, R. K. Verma, G. Shukla ,N. Anugula, A. Srivastava, M. S. Singh, *One-pot straightforward approach to 2,3-disubstituted benzo/naphtho[b]furans via domino annulation*

of  $\alpha$ -oxoketene dithioacetals and 1,4-benzo/naphthoquinone mediated by  $AlCl_3$  at room temperature, *J. Chem. Asian* 69 (2013) 6612-6619

[14] J. F. Fisher, S. O. Meroueh, S. Mobashery, Bacterial Resistance to  $\beta$ -Lactam Antibiotics: Compelling Opportunism, Compelling Opportunity†, *Chem. Rev.*, 105 (2005) 395–424.

[15] G. W. Kaatz, F. McAleese, S. M. Seo, Multidrug Resistance in *Staphylococcus aureus* Due to Overexpression of a Novel Multidrug and Toxin Extrusion (MATE) Transport Protein *Antimicrob. Agent Chemother.*, 49 (2005) 1857–1864

[16] N. B. Dyatkina, C. D. Roberts, J. D. Keicher, Y. Dai, J. P. Nadherny, W. Zhang, U. Schmitz

, A. Kongpachith, K. Fung, A. A. Novikov, L. I. Lou, M. Velligan, A. A. Khorlin., M.S.Chen, Minor Groove DNA Binders as Antimicrobial Agents. 1. Pyrrole Tetraamides Are Potent Antibacterials against Vancomycin Resistant Enterococci and Methicillin Resistant *Staphylococcus aureus* *J. Med. Chem.*, 45 (2002) 805-817.

[17] N. Nayak, T. C. Nag, G. Satpathy, S. B. Ray, Ultrastructural analysis of slime positive & slime negative *Staphylococcus epidermidis* isolates in infectious keratitis, *Indian. J. Med. Res.*, 125 (2007) 767-771.

[18] P.W. Lee, C.T. Liu, H. S. Rampao, V. E. Rosario, M.F. Shaio, Pre-elimination of malaria on the island of Príncipe, *J. Malar.*, 9 (2010) 1-10.

[19] S. I. Hay, C. A. Guerra, A. J. Tatem, P. M. Atkinson, R. W. Snow, Urbanization, malaria transmission and disease burden in Africa, *Nat. Rev. Microbiol.*, 3 (2005) 81-90.

[20] World Health Organisation (WHO), World Malaria Report, 2005. Available online at: <http://rbm.who.int/wmr>.

[21] K. Raynes, M. Foley, L. Tilley, L.W. Deady, Novel bisquinoline antimalarials: synthesis, antimalarial activity, and inhibition of haem polymerization, *Biochem. Pharmacol.*, 52 (1996) 551-559.

[22] X. Ma, W. Zhou, R. Brun, Synthesis, in vitro antitrypanosomal and antibacterial activity of phenoxy, phenylthio or benzyloxy substituted quinolones, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 19 (2009) 986–989.

[23] J.P. Sanchez, J.M. Domagala, S.E. Hagen, C.L. Heifetz, M.P. Hutt, J.B. Nichols, A.K. Trehan, Quinolone antibacterial agents. Synthesis and structure-activity relationships of 8-

substituted quinoline-3-carboxylic acids and 1, 8-naphthyridine-3-carboxylic acids, *J. Med. Chem* 31 (1988) 983-991.

[24] R.S. Upadhyaya, J.K. Vandavasi, N.R. Vasireddy, V. Sharma, S.S. Dixit, J. Chattopadhyaya, Design, synthesis, biological evaluation and molecular modelling studies of novel quinoline derivatives against *Mycobacterium tuberculosis*, *Bioorg. Med. Chem*, 17 (2009) 2830-2841.

[25] Y. Chen, Y. Zhao, C. Lu, C. Tzeng, J.P. Wang, Synthesis, cytotoxicity, and anti-inflammatory evaluation of 2-(furan-2-yl)-4-(phenoxy)quinoline derivatives, *Bioorg. Med. Chem*, 14 (2006) 4373-4378.

[26] A. Baba, N. Kawamura, H. Makino, Y. Ohta, S. Taketomi, T. Sohda, Studies on Disease-Modifying Antirheumatic Drugs: Synthesis of Novel Quinoline and Quinazoline Derivatives and Their Anti-inflammatory Effect<sup>1</sup>, *J. Med. Chem*, 39 (1996) 5176-5182.

[27] J. Ghosh, V. Swarup, A. Saxena, S. Das, A. Hazra, P. Paira, S. Banerjee, N. B. Mondal, A. Basu, Therapeutic effect of a novel anilidoquinoline derivative, 2-(2-methyl-quinoline-4ylamino)-N-(2-chlorophenyl)-acetamide, in Japanese encephalitis: correlation with in vitro neuroprotection, *Int. J. Antimicrob. Agents*, 32 (2008) 349-354.

[28] S. Massari, D. Daelemans, G. Manfroni, S. Sabatini, O. Tabarrini, C. Pannecouque, V. Cecchetti, Studies on anti-HIV quinolones: New insights on the C-6 position, *Bioorg. Med. Chem*, 17 (2009) 667-674.

[29] A.H. Abadi, G.H. Hegazy, A.A.E. Zaher, Synthesis of novel 4-substituted-7-trifluoromethylquinoline derivatives with nitric oxide releasing properties and their evaluation as analgesic and anti-inflammatory agents, *Bioorg. Med. Chem*, 13 (2005) 5759- 5765.

[30] A.R. Gholap, K.S. Toti, F. Shirazi, R. Kumari, M.K. Bhat, M.V. Deshpande, K.V. Srinivasan, Synthesis and evaluation of antifungal properties of a series of the novel 2-amino-5-oxo-4-phenyl-5,6,7,8-tetrahydroquinoline-3-carbonitrile and its analogues, *Bioorg. Med. Chem*, 15 (2007) 6705-6715.

[31] S. Rossiter, S. J. Peron, P. J. Whitfield, K. Jones, Quinoline: A versatile heterocyclic, *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 15 (2005) 4806-4808.

- [32] A. Fournet, A.A. Barrios, V. Munoz, R. Hocquemiller, A. Cave, 2-substituted quinoline alkaloids as potential antileishmanial drugs. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, J. Bruneton, *Agents Chemother*, 37 (1993) 859- 863.
- [33] P.W. Smith, P.A. Wymana, P. Lovell, C. Goodacre, H.T. Serafinowska, A. Vong, F. Harrington, S. Flynn, D.M. Bradley, R. Porter, S. Coggon, G. Murkitt, K. Searle, D.R. Thomas, J.M. Watson, W. Martin, Z. Wu, L.A. Dawson, New quinoline NK3 receptor antagonists with CNS activity, *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 19 (2009) 837-840.
- [34] R.C. Bernotas, R.R. Singhaus, D.H. Kaufman, J. Ullrich, H. Fletcher, E. Quinet, P. Nambi, R. Unwalla, A. Wilhelmsson, A.G. Nilsson, M. Farnegardh, J. Wrobel, Biarylether amide quinolines as liver X receptor agonists, *Bioorg. Med. Chem*, 17 (2009) 1663-1670.
- [35] J. Lloyd, D.E. Ryono, J.E. Bird, J. Buote, C.L. Delaney, T. Dejneka, K.E.J. Dickinson, S. Moreland, D.E. Normandin, S. Skwish, E.R. Spitzmiller, T.L. Waldron, Nonpeptide Angiotensin II Receptor Antagonists: The Next Generation in Antihypertensive Therapy, *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 4 (1994) 195-200.
- [36] M. Vevka, M. Markalin, C. Miroslav; CS. 234, 892 (CI.CO 7D249/12), 15 jan 1987, appl.84/882, 08 Feb 1984; SPP. *Chem. Abstr.*, 108, 6027j, (1988).
- [37] M.J. Kane, F.P. Miller, U.S.4, 952, 593 (C1.514-340; A61K31/34), 28 aug 1990, USAppl. 792, 367, 29 Oct 1985; 4PP. Cont-in-part of U.S. Ser. No. 792, 367, abandoned. *Chem. Abstr.*, 108, 6027j, (1988).
- [38] D. K. Mahapatra, S. K. Bharti, V. Asati, S. K. Singh, Perspectives of medicinally privileged chalcone based metal coordination compounds for biomedical applications. *European J. Med. Chem*, 174 (2019) 142-158.
- [39] J. Ramírez-Prada, S. M. Robledo, I. D. Vélez, M. Crespo, P. del, J. Quiroga, R. Abonia, B. Insuasty, Synthesis of novel quinoline-based 4,5-dihydro-1 H -pyrazoles as potential anticancer, antifungal, antibacterial and antiprotozoal agents, *European J. Med. Chem*, 131 (2017) 237-254.
- [40] B. D. Vanjare, P. G. Mahajan, M. Hassan, H. Raza, S.-Y. Seo, S.-K. Hong, K. H. Lee, Design, Synthesis, Photophysical Properties, Biological Estimation and Molecular Docking Studies of Novel Schiff Base Derivatives as Potential Urease Inhibitors, *J. Fluorescence* 28 (2018) 1295-1304.

- [41] F. Jafari, H. Baghayi, P. Lavaee, F. Hadizadeh, F. Soltani, H. Moallemzadeh, S. Mirzaei, S. M. Aboutorabzadeh, R. Ghodsi . Design, synthesis and biological evaluation of novel benzo- and tetrahydrobenzo-[h]quinoline derivatives as potential DNA-intercalating antitumor agents. *Euro. J. Med. Chem*, 164 (2019) 292-303.
- [42] A. E. Sausins, V. K. Lusic, G. J. Dubur, J. Beilis, J. Khem. *Geterotsikl. soed.* (1978)1508.
- [43] J. J. Wade, E. H. Erickson, R. F. Hegel, L. R. Lappi, T. K. Rice, Antiallergic activity of tetracyclic derivatives of quinoline-2-carboxylic acid. 2. Some benzothienoquinolinecarboxylic acids, *J. Med. Chem* 21 (1978) 941-948.
- [44] N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. Jong, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C.A. Stevens, *Chimie Organique*, Edscience/Mc Graw- Hill, (1975) 774.
- [45] J. J. Wade, E. H. Erickson, R. F. Hegel, T. K. Rice, Antiallergic activity of tetracyclic derivatives of quinoline-2-carboxylic acid. 2. Some benzothienoquinolinecarboxylic acids, *J. Med. Chem*, 21 (1978) 941-948.
- [46] R. T. Ulahannan, C. Y. Panicker, , H. T. Varghese, R. Musiol, J. Jampilek, , C. V. Alsenoy, A. A. Al-Saadi, Vibrational spectroscopic and molecular docking study of (2 E )- N -(4-chloro-2-oxo-1,2-dihydroquinolin-3-yl)-3-phenylprop-2-enamide, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 151(2015) 335-349.
- [47] R. T. Ulahannan, C. Y. Panicker, , H. T. Varghese, R. Musiol, J. Jampilek, , C. V. Alsenoy, J.A. War, T.K. Manojkumar. Vibrational spectroscopic studies and molecular docking study of 2-[(E)-2-phenylethenyl] quinoline-5-carboxylic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 150 (2015) 190-199.
- [48] Y. Yue, N. Salim, Y. Wu, X. Yang, A. Islam, W. Chen, J. Liu, E. Bi, F. Xie, M. Cai, L. Han, Enhanced Stability of Perovskite Solar Cells through Corrosion-Free Pyridine Derivatives in Hole-Transporting Materials, *Advanced Materials*, 28 (2016) 10738-10743.
- [49] H. W. Lin, C. W. Lu, L.Y. Lin, Y.H.Chen, W.C. Lin, K.T. Wong, F. Lin, Pyridine-based electron transporting materials for highly efficient organic solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 1770-1777.
- [50] S.E. Denmark, S. Venkatraman, On the Mechanism of the Skrapu–Doebner–Von Miller Quinoline Synthesis, *J. Org. Chem*, 71 (2006) 1668-1676.

- [51] L. Gaina, C. Cristea, C. Moldovan, D. Porumb, E. Surducan, C. Deleanu, A. Mahamoud, J. Barbe, I.A. Silberg, Microwave-Assisted Synthesis of Phenothiazine and Quinoline Derivatives, *Int. J. Mol. Sci*, 8 (2007) 70-80.
- [52] J. M. Yuan, J. Li, H. Zhou, J. Xu, F. Zhu, Q. Liang, J. Huang, Synthesis of 3-sulfonylquinolines by visible-light promoted metal-free cascade cycloaddition involving N-propargylanilines and sodium sulfinates, *New J. Chem* 44 (2020) 3189-3193.
- [53] L.S. Povarov, V.I. Grigos, B.M. Mikhailov, Reaction of benzylideneaniline with some unsaturated compounds, *Acad. Sci. USSR*, 12 (1963) 1878-1880.
- [54] A. Combes, *Bull. Soc. Chim. Fr*, 49 (1888) 89.
- [55] GM. Sheldrick A short history of SHELX. *Acta Cryst*, 64 (2008) 112-122.
- [56] L J. Farrugia WinGX and ORTEP for Windows: an update. *J. Appl. Cryst*, 45 (2012) 849-854.
- [57] A. J. C. Wilson, Prince E. International tables of crystallography, vol. III, second edition, Kluwer Academic Publishers, (1999).
- [58] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. Van de Streek, Mercury: visualization and analysis of crystal structures, *J. Appl. Cryst*, 39 (2006) 453-457.
- [59] D. J. Watkin, C.K. Prout, L. J. Pearce, CAMERON. Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, England, (1996).
- [60] G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with *SHELXL*, *Acta Cryst*, 71 (2015) 3-8.

**Chapitre IV:**  
**Description structurale**  
**moléculaire**

## IV. DESCRIPTION STRUCTURALE MOLECULAIRE

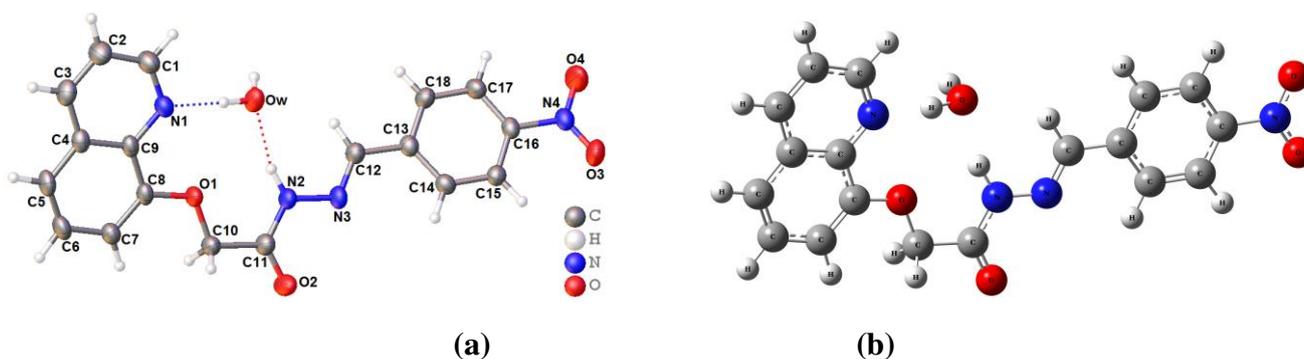
Le travail que nous avons réalisé dans cette partie concerne l'étude théorique des propriétés structurales et spectroscopiques d'un composé organique de la famille des quinoléines.

Les calculs sont basés sur la méthode ab initio de type Möller-Plesset (MP2) [1-2] et la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les deux fonctionnelles BPV86 (Burke and Perdew's 1986 functional with correlation replaced by Vosko et al.) [3-4] et GGA-PBE (the 1996 exchange functional of Perdew, Burke, and Ernzerhof) [5]. Ces calculs ont été effectués en simulant une solvation de la molécule avec le tétrachlorure de carbone (CCL<sub>4</sub>). La base de calcul employée est 6-311G avec des orbitales de polarisation d et p. Des calculs de fréquences ont été réalisés après chaque optimisation pour s'assurer que les structures optimales obtenues sont des minimums dans les surfaces de potentiel.

Tous les calculs ont été effectués à l'aide du software Gaussian 09, [6] et les géométries optimisées ont été visualisées à l'aide du logiciel GaussView version 5.0.8. [7]

### IV.1. Géométrie moléculaire du composé NBQA

La géométrie moléculaire affinée du composé NBQA a été numérotée et insérée à côté de celle optimisée par calcul théorique effectué à l'aide de la DFT, dans la figure IV.1.



**Figure IV.1.** Structure cristalline de NBQA obtenue: (a) par DRX et (b) par modélisation moléculaire (BPV86 / 6-311G (d, p)).

Les paramètres géométriques 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 ci-dessous.

**Tableau IV.1.** Distances (en Angstrom) théoriques (MP2, DFT/ BPV86, GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule NBQA

Longueurs de liaison (Å)	6-311G (d,p)			Exp
	BPV86	PBE	MP2	
N1–C1	1.34	1.34	1.34	1.315 (2)
N1–C9	1.37	1.37	1.36	1.369 (17)
O1–C8	1.37	1.36	1.36	1.376 (15)
N3–N2	1.36	1.36	1.36	1.387 (15)
N3–C12	1.30	1.30	1.30	1.278 (18)
N4–O3	1.24	1.24	1.23	1.213 (16)
N4–O4	1.24	1.24	1.23	1.215 (16)
N2–C11	1.38	1.38	1.37	1.344 (19)
C3–C2	1.38	1.38	1.38	1.363 (2)
C9–C8	1.44	1.44	1.43	1.421 (2)
C9–C4	1.43	1.43	1.43	1.421 (18)
N4–C16	1.47	1.47	1.47	1.473 (17)
C5–C6	1.38	1.38	1.38	1.353 (2)
O1–C10	1.42	1.43	1.42	1.419 (18)
O2–C11	1.23	1.23	1.22	1.223 (18)
C12–C13	1.46	1.46	1.47	1.468 (19)
C13–C18	1.41	1.41	1.41	1.396 (2)
C18–C17	1.39	1.39	1.40	1.384 (2)
C17–C16	1.40	1.40	1.39	1.380 (2)

Comme l'illustre le tableau IV.1, les distances optimales obtenues par MP2 et les deux fonctionnelles BPV86, GGA-PBE avec la base de calcul 6-311G (d,p) sont identiques. Nous remarquons d'abord que la plus grande différence notée est de l'ordre de 0,02 Å pour

quelques distances seulement et pour le reste des distances la différence varie entre 0,001 et 0,009 Å.

**Tableau IV.2.** Angles de liaison (en Degrés) théoriques (MP2, DFT/ BPV86 et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule NBQA

Angles de valence (°)	6-311G (d,p)			Exp
	BPV86	PBE	MP2	
C8 – O1 – C10	117.45	117.44	115.74	115.71 (10)
C9 –N1–C1	118.78	118.79	118.33	117.72 (12)
N3 – N2 – C11	118.44	118.55	118.33	118.04 (12)
N2 – N3 – C12	116.54	116.66	115.62	115.02 (12)
O3 – N4 – O4	124.07	124.18	124.75	122.55 (12)
O1–C8–C9	115.66	115.66	115.55	115.50 (11)
C5—C4—C9	120.11	120.12	120.05	119.50 (14)
C8—C7—C6	120.62	120.62	120.25	120.02 (15)
C9 –C4 –C3	117.21	117.19	117.47	117.63 (13)
O2 –C11–C10	118.23	118.30	118.52	117.86 (13)
O1–C8– C7	124.68	124.51	124.82	124.25 (13)
N1 –C9 –C8	119.37	119.35	118.70	119.25 (12)
N1—C1—C2	123.56	123.57	123.70	124.56 (15)
N1—C9—C4	121.91	121.92	122.25	121.94 (13)
O3–N4–C16	117.92	117.87	117.64	119.00 (12)
O4–N4–C16	117.99	117.95	117.61	118.44 (12)
O2–C11–N2	125.35	125.31	125.77	124.52 (13)
N2 –C11 –C10	116.42	116.39	115.92	117.60 (13)
C17 –C16 –N4	119.06	119.07	118.75	119.16 (12)
N3 –C12 –C13	120.05	120.00	119.58	120.70 (13)
N1–C1–C2	123.56	123.57	123.70	124.56 (15)
N4–C16–C15	119.10	119.11	118.96	118.34 (12)
C15 –C16– C17	121.84	121.82	122.49	122.48 (13)

**Tableau IV.3.** Angles dièdres (en Degrés) théoriques (MP2, DFT/ BPV86 et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule NBQA

Angles de torsion (°)	6-311G (d,p)			Exp
	BPV86	PBE	MP2	
C10-O1-C8-C7	-2.15	-2.20	-2.48	-8.2 (2)
N3-N2-C11-O2	-0.95	-1.03	-0.48	-5.5 (2)
N2-N3-C12-C13	-179.84	-179.93	-179.86	175.40 (12)
C1-N1-C9-C4	0.42	0.34	-0.28	-1.3 (2)
O1-C8-C9-N1	0.97	0.93	0.74	2.77 (19)
O1-C8-C9-C4	-179.04	-179.09	-177.83	-178.72 (12)
C11-N2-N3-C12	-178.85	-178.78	-179.09	170.03 (14)
C9-C8-C7-C6	-0.02	-0.05	1.38	-2.1 (2)
N1-C9-C4-C5	179.47	179.52	179.08	178.91 (13)
N1-C9-C4-C3	-0.51	-0.45	0.27	1.0 (2)
C8-C9-C4-C3	179.50	179.57	178.89	-177.52 (13)
O4-N4-C16-C17	-179.81	-179.82	-162.33	174.95 (14)
O4-N4-C16-C15	0.22	0.20	17.80	-3.7 (2)
O1-C10-C11-O2	175.70	175.96	171.81	175.86 (14)
O1-C10-C11-N2	-3.88	-3.55	-8.49	-5.8 (2)
C12-C13-C14-H14	0.01	0.05	-0.23	2.63
C12-C13-C18-C17	-179.98	179.95	179.82	178.35 (14)
C14-C13-C12-N3	0.88	0.96	-0.08	-
C12-C13-C14-C15	179.96	-179.97	179.81	-177.21 (13)
C14-C13-C18-H18	-179.95	-179.95	179.80	178.97

Ces paramètres géométriques caractérisant la structure cristalline de la molécule NBQA sont en très bon accord avec ceux calculés par les méthodes de calcul théorique. Une légère dissemblance des distances interatomiques et des angles de valence estimée par une unité ou deux unités a été marqué entre les valeurs obtenues expérimentalement et celles calculées théoriquement.

✓ **Interprétation des résultats**

A l'issue de ce travail, nous rapportons une étude comparative entre la géométrie obtenue à partir des données expérimentales et la géométrie optimisée prédite à partir des méthodes de calcul théorique MP2 et DFT à l'état fondamental.

Par comparaison, il apparaît que les paramètres géométriques (longueurs et angles de liaison) calculées au niveau DFT sont surestimées en moyenne de 0,005 Å et 0,004 Å pour GGA-PBE /6-311G (d,p) et BPV86/6-311G (d,p) respectivement. Par ailleurs, les calculs effectués au niveau BPV86/6-311G (d,p) sont particulièrement encourageants en raison de leur très faible coût computationnel. (Tableau IV.4).

**Tableau IV.4.** Energie de formation de NBQA, nombre de processeurs et temps de calcul des différentes approches

Paramètre	NBQA		
	MP2	PBE	BPV86
GAP=HOMO-LUMO (ev)	3.23	2,19	2.13
Energie de stabilisation (a .u)	-1287.38079	-1289.4432	-1291.02870
N <sup>bre</sup> de processeurs / % mémoire	16/25GB	16/25GB	16/25GB
Temps de calcul	23 jours 12 heures	8 heures 55	8 heures 55
	2 minutes 36.4	minutes 36.2	minutes 30.3
	secondes.	secondes	secondes

Généralement, l'examen du tableau IV.4 montre que :

- ✚ La géométrie la plus stable pour la molécule NBQA, correspond à une énergie minimale -1291.0286992 u .a obtenue à partir des calculs de la méthode BPV86 /6-311G (d,p) alors que celle calculée par la méthode MP2 est de -1287.3807869 u .a.
- ✚ La différence de niveaux d'énergie entre les deux orbitales HOMO et LUMO (GAP=HOMO-LUMO) peut servir de mesure d'excitabilité de la molécule: plus la différence d'énergie est petite, plus la molécule peut être facilement excitée. Les résultats théoriques montrent que notre molécule présente un gap obtenu par la méthode DFT (2.13, 2.19 eV) plus faible que les valeurs obtenues par la méthode de calcul MP2.

✚ Les calculs DFT sont moins coûteux que ceux des méthodes ab-initio. Le coût de calcul et l'espace disque de la fonctionnelle BPV86 sont néanmoins réduits par deux ordres de grandeur par rapport à la méthode MP2. Ce qui nous conduit à recommander l'utilisation des méthodes BPV86 pour le calcul des propriétés électroniques de notre molécule.

✚ L'analyse des résultats expérimentaux montre que:

➤ **Liaison N-O**

Les longueurs de liaison N4–O3 et N4–O4 sont de l'ordre de 1.213, 1.215 Å. Les valeurs de ces liaisons ne correspondent ni à la liaison simple N–O qui est de l'ordre de 1,36 Å, ni à la liaison double N=O qui vaut 1,14 Å. [8] Cependant, ces deux distances correspondent parfaitement à une liaison Nitrogène-Oxygène d'un groupement nitro attaché à un cycle aromatique qui est de l'ordre de  $1.227 \pm 0.0015$  Å. [9]

➤ **Liaison C-N**

Pour le cycle quinoléine, la longueur de liaison N1–C1 = 1,325 Å est plus courte que celle N1–C9 = 1.369 Å et les deux ont un caractère d'une liaison simple (C–N). Cette différence est probablement à cause de la forme de résonance dans la quinoléine. Concernant, les distances carbone-azote du groupement hydrazide C12-N3 (1.278 Å) et C11-N2 (1.344 Å) ont des valeurs intermédiaires entre les liaisons C-N simples typiques (1.47 Å) et doubles typiques (1.27 Å).

Quant au groupement nitro, les longueurs de liaison C-N sont dans la plage normale et correspondent bien aux valeurs rapportés dans la littérature [10].

➤ **Liaison C-O**

La distance O<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> se comporte comme une vraie liaison simple puisque sa valeur est de l'ordre de 1.431 Å. Alors que la distance O<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> a une valeur un peu plus courte (1.376 Å). Ceci peut être due à la conjugaison entre les orbitales π occupées par les doublets libres des atomes d'oxygène de groupement carbonyle et les orbitales π du cycle quinoléine adjacent.

En ce qui concerne la liaison C=O, du groupement carbonyle C<sub>11</sub>-O<sub>2</sub>, elle est égale à 1.223 Å. Cette liaison a un caractère double C=O et sa valeur est en bon accord avec celles des composés similaires. [11-12]

➤ *Liaison C-C*

Les longueurs de liaisons Carbone-Carbone des trois cycles aromatiques sont observées dans l'intervalle 1,329– 1,444 Å. Ces valeurs sont consistantes avec des études antérieures effectuées sur des composés contenant un groupe quinoléine [13-14]. En outre les valeurs des distances C-C du fragment hydrazide dévoilent la présence d'un caractère simple avec les valeurs C<sub>10</sub>-C<sub>11</sub> qui valent 1.512 Å et C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> égalent à 1.468 Å.

➤ *Liaison N-N*

Pour les longueurs de liaison N–N du fragment hydrazide, on note que la liaison N<sub>2</sub>–N<sub>3</sub> vaut 1.387 Å est plus petite que la liaison normale Nsp<sup>2</sup>– Nsp<sup>2</sup> (1,45 Å) ce qui suggère l'existence des doubles liaisons délocalisées. [15]

Les résultats des longueurs de liaison C-N, C-O, C-C et N-N obtenus pour la molécule étudiée sont en excellent accord avec la littérature et ils montrent qu'il y a une délocalisation parfaite le long de la molécule ce qui favorise le transfert de charge au sein de la molécule.

Pour les angles de valence, les valeurs de C<sub>5</sub>–C<sub>4</sub>–C<sub>9</sub> et C<sub>6</sub>–C<sub>7</sub>–C<sub>8</sub> sont 119.50° et 120.02°. On constate que les angles de liaisons sont caractérisés par une valeur moyenne <C-C-C > = 119,76°. On peut encore remarquer que parmi les angles du cycle benzénique, seulement l'angle de liaison C<sub>15</sub>–C<sub>16</sub>–C<sub>17</sub> possède une valeur supérieure à 120° (122.48°).

Cette observation pourrait refléter la tendance des électrons π du cycle à se déplacer vers l'atome d'azote du groupement nitro.

Ensuite, les grandes valeurs des angles de liaison de N<sub>1</sub>–C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub> = 124.56° et N<sub>1</sub>–C<sub>9</sub>–C<sub>4</sub> = 123.94° sont dus à la présence de l'électron d'une seule paire d'azote.

La valeur moyenne des angles de valence suivantes, C<sub>8</sub>–O<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>, O<sub>2</sub>–C<sub>11</sub>–C<sub>10</sub>, N<sub>3</sub>–N<sub>2</sub>–C<sub>11</sub>, N<sub>2</sub>–N<sub>3</sub>–C<sub>12</sub>, N<sub>3</sub>–C<sub>12</sub>–C<sub>13</sub> et N<sub>2</sub>–C<sub>11</sub>–C<sub>10</sub> est aux alentours de 117.49° en tenant compte des résultats des trois méthodes.

Ceci confirme la délocalisation électronique et favorise d'avantage le transfert de charge au sein de la molécule.

La molécule d'eau participe à l'organisation structurale en couplant les couches organiques par des liaisons hydrogène. Ces liaisons sont de caractère fort ou faible selon le type d'interaction. Dans ce contexte, il est intéressant de noter que dans le composé étudié la molécule d'eau est liée par le biais d'une liaison hydrogène forte aux groupements amide (N<sub>2</sub>) de la partie acétohydrazide.

## IV.2. Caractéristiques supramoléculaires

Un cas particulier de liaison non covalente, la liaison hydrogène, est d'une grande importance en chimie par une interaction notée  $D-H\cdots A$  qui peut se former d'une façon générale entre un atome d'hydrogène H à un atome électronégatif A porteur d'un doublet d'électrons libres ou bien des électrons  $\pi$  polarisables (appelé accepteur).

On peut définir la liaison hydrogène par les trois variables suivantes :

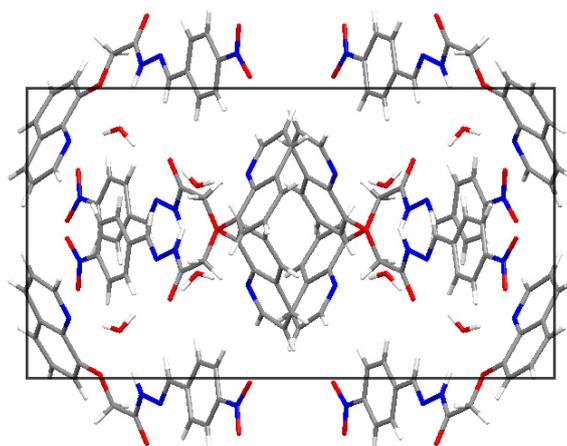
- la distance donneur-hydrogène: D-H.
- la distance hydrogène-accepteur: H...A.
- l'angle donneur-hydrogène-accepteur: D-H...A.

Les caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène sont rapportées dans le tableau IV.5. Ces liaisons assurent les empilements moléculaires dans la maille, comme on peut les voir sur la figure IV.2.

**Tableau. IV.5.** Liaisons hydrogènes dans la structure cristalline de NBQA

D—H...A	D—H	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
C <sub>12</sub> —H <sub>12</sub> ...O <sub>w</sub>	0.954	2.541	3.249	131.1
N <sub>2</sub> —H...O <sub>1</sub>	0.909	2.315	2.664	102.6
N <sub>2</sub> —H...O <sub>w</sub>	0.909	1.905	2.793	165.2
O <sub>w</sub> —H <sub>wa</sub> ...O <sub>1</sub>	0.91	2.588	3.021	110.1
O <sub>w</sub> —H <sub>wa</sub> ...N <sub>1</sub>	0.91	1.88	2.783	172.5
O <sub>w</sub> —H <sub>wb</sub> ...O <sub>2</sub> <sup>(i)</sup>	0.87	2.01	2.743	142
C <sub>12</sub> —H <sub>12</sub> ...O <sub>2</sub> (i)	0.954	2.455	3.377	162.3
C <sub>7</sub> —H <sub>7</sub> ...O <sub>w</sub> <sup>(ii)</sup>	0.958	2.434	3.211	137.9
C <sub>1</sub> —H <sub>1</sub> ...O <sub>4</sub> <sup>(iii)</sup>	0.964	2.455	3.097	123.9

(i)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (ii)  $x, -y+1, z-1/2$ ; (iii)  $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$ .



**Figure IV.2.** Empilement moléculaire dans la maille de NBQA

### IV.3. Analyse de surface d'Hirshfeld

Pour comprendre les différents contacts et interactions dans le cristal, il est nécessaire de représenter la surface d'Hirshfeld (SH). Il a été montré récemment que la surface d'Hirshfeld est une méthode très efficace pour caractériser les interactions intra- et intermoléculaires.

Une analyse de SH a été réalisée avec le logiciel Crystal Explorer17.5 [16]. Une surface Hirshfeld est définie comme le rapport entre la densité électronique promoléculaire et la densité électronique du procrystal est supérieur ou égal à 0,5.

#### Propriétés des surfaces $d_i$ et $d_{norm}$

Certaines propriétés peuvent être représentées sur une surface Hirshfeld telles que

- ✓ Le terme  $d_i$  correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'*intérieur* de la surface.
- ✓ Le terme  $d_e$  correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'*extérieur* à cette surface.
- ✓ Le terme  $d_{norm}$  [17] correspond à distance normalisée par rapport aux rayons de Van Der Waals des atomes.

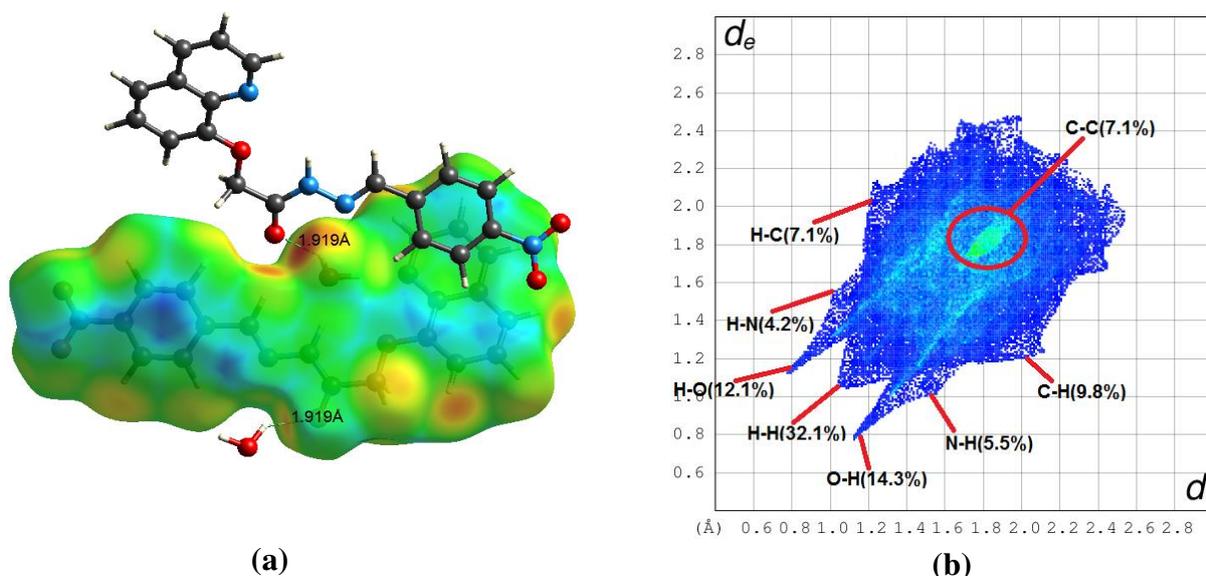
$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{VDW}}{r_i^{VDW}} + \frac{d_e - r_e^{VDW}}{r_e^{VDW}}$$

Où :  $r_i^{VDW}$  et  $r_e^{VDW}$  sont les rayons de Van der Waals des atomes.

La surface d'Hirshfeld du composé étudié est présentée sur la figure IV.3. (a). Cette figure montre la surface cartographiée ( $d_{norm}$ ) dans l'intervalle de - 0.533 à 1.313Å. Les grandes taches rouges foncés sur la SH indiquent les interactions de contact étroit, qui sont principalement responsables des contacts de liaison hydrogène significatifs.

L'empilement cristallin du composé étudié est assuré par des liaisons faibles de type hydrogène qui forment l'architecture tridimensionnelle de cet empilement. Ces liaisons sont de type O–H...O, C–H...O et N–H...O. D'autres liaisons qui assurent le lien, d'une part entre les cycles quinoléiques des molécules voisines et d'autre part entre le cycle quinoléique et le groupement nitrobenzène des molécules voisines sont aussi observées. Pour ces liaisons, la distance entre les deux barycentres étant 3.494 Å.

La figure IV.3. (b) illustre le graphique de l’empreinte 2D de tous les contacts contribuant à la surface d’Hirshfeld de la molécule. Chaque point de la surface d’Hirshfeld est lié à une valeur de  $d_i$  et  $d_e$ . Comme le montre la figure IV.3. (b), les contacts H...H sont les plus importants en surface avec une contribution de 32.1% à la SH du NBQA. D'autres contributions importantes sont mises en évidence sur la figure IV.3. (b).



**Figure IV.3.** (a) Surface d’Hirshfeld de la molécule NBQA (b) Empreintes digitales 2D

### IV.3.1. Analyse des interactions moléculaires par la surface d’Hirshfeld de la molécule étudiée

Afin d’examiner plus les contacts intermoléculaires, dans le composé NBQA, il existe pour une seule molécule plusieurs surfaces en fonction de la structure cristalline à laquelle elle fait partie. L’analyse de surface d’Hirshfeld est une méthode réalisée pour quantifier et étudier les interactions moléculaires dans l’environnement cristallin. Le mode de représentation  $d_{norm}$  de la SH établie autour du composé montre des différences tailles des taches rouges distribuées d’une façon hétérogène qui permet implique l’existence des contacts intermoléculaires, et indiquant des positions de donneurs et/ou d’accepteurs d’hydrogène. Les interactions sont de type H...H; C...H/H...C ; O...H/H...O ; N...H/H...N.

La couleur rouge présente la région où la distance intermoléculaire entre deux atomes est plus courte que la somme de leurs rayons de Van Der Waals, les régions bleues qui représentent des contacts plus longs et les régions blanches représentent la distance des contacts avec la valeur de  $d_{norm}$  égal zéro [18]. L’intensité de la couleur indique l’intensité

des interactions. Il est évident qu'il y a un grand nombre d'interactions avec les molécules voisines.

Les surfaces Hirshfeld ainsi que les empreintes digitales caractéristiques au composé sont visualisés avec le programme Crystal Explorer. Afin d'analyser la proposition de diverses interactions, des figures de proportionnalité ( $de = f(di)$ ) sont illustrés dans la figure IV.4

#### IV.5.1. Contact de type H...H

Ce type de contact est représenté avec un amas des point centré au niveau du digramme 2D contribue à la surface totale avec un pourcentage de 32% (figure IV.4) la majorité des interactions intermoléculaire sont de type H...H.

#### IV.5.2. Contacts de type C...H/H...C

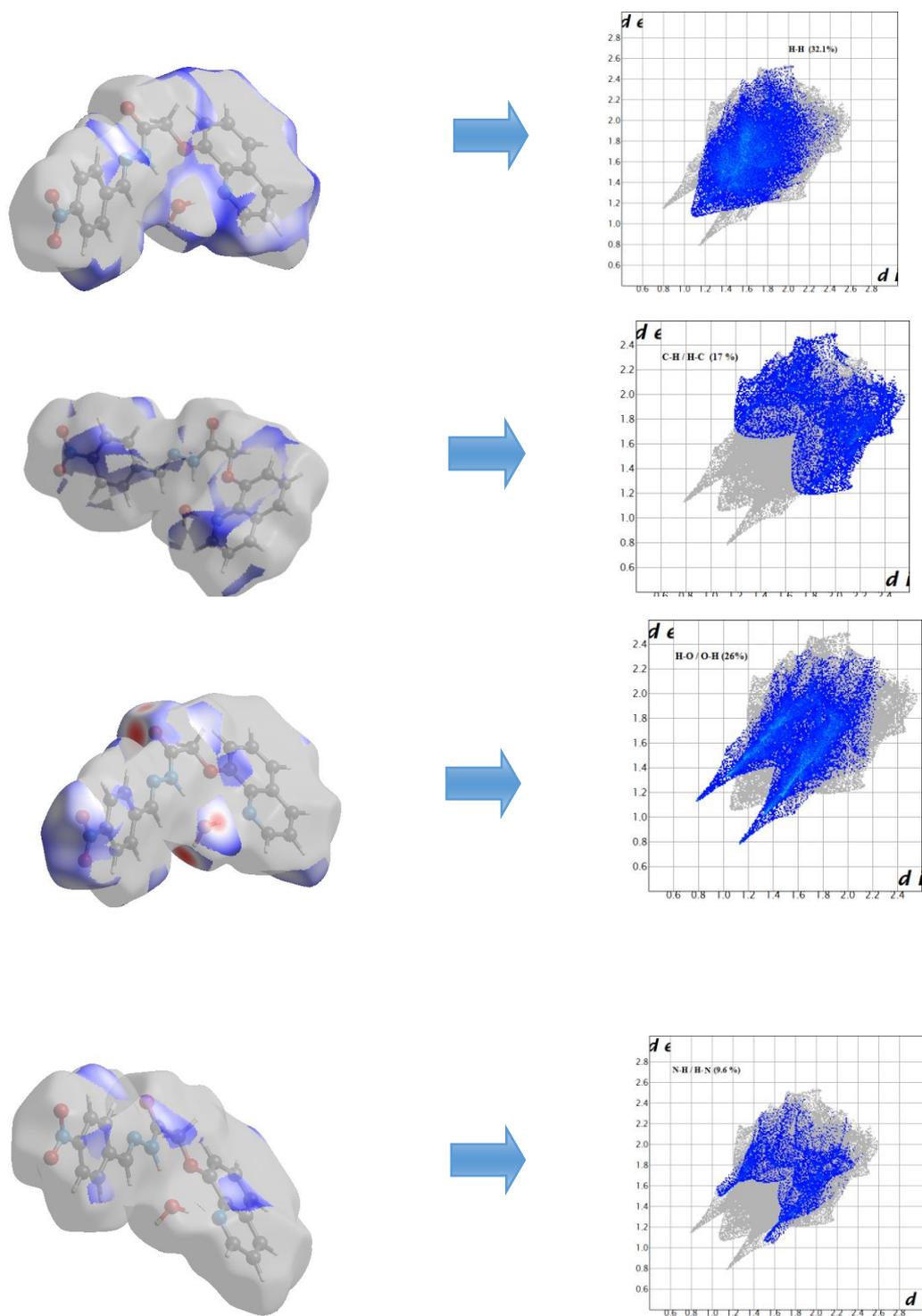
Au sein de la structure cristalline, ce type de contact se représentent par deux lames larges situe à l'extrémité de la SH. Après les contacts de H...H, ceux de type C...H/H...C viennent en deuxième position et participent avec 17% (figure IV.4) à la totalité de contribution de la SH.

#### IV.5.3. Contacts de type O...H/H...O

Les contacts H...O dépeintes par deux pics situent en bas et nuages des points en haut de la surface Hirsfeld. L'analyse des empreintes digitales exhibent une participation de ces contacts avec une teneur de pourcentage 26.4% (figure IV.4), au sein de la molécule, les atomes d'hydrogéné jouent un rôle de donneurs et les atomes d'oxygène participent comme accepteurs.

#### IV.5.4. Contacts de type N...H/H...N

L'empreinte digitale illustrée sur la (figure IV.4), définit l'ensemble des contacts N...H/H...N représentés sous forme d'une lame située sur les côtés de la SH avec un pourcentage de 9.6 %.



**Figure IV.4.** Contacts des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques H-H, C-H /H-C, O-H /H-O et H-N /N-H

## Références du chapitre IV

- [1] G. M. J. Barca, S. C. McKenzie, N. J. Bloomfield, A. T. B. Gilbert, P. M. W. Gill, Q-MP2-OS: Møller-Plesset correlation energy by quadrature, *J. Chem. Theory. Comput.*, 16 (2020) 1568-1577.
- [2] J. Řezáč, C. Greenwell, G. J. O. Beran, Accurate Noncovalent Interactions via Dispersion-Corrected Second-Order Møller–Plesset Perturbation Theory, *J. Chem. Theory. Comput.*, 11 (2018) 1-33.
- [3] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200-1211.
- [4] J.P. Perdew II, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, 33 (1986) 8822-8822.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 1396-1396.
- [6] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [7] E. Frisch, H.P. Hratchian, R.D. Dennington II, T.A. Keith, John Millam, B. Nielsen, A.J. Holder, J. Hiscocks. Gaussian, Inc. GaussView Version 5.0.8, (2009).

- [8] T. Lister, J. Renshaw, Understanding Chemistry for Advanced Level, Third Edition. Edt. Nelson Thornes, (2000).
- [9] K. Toubal, N. Boukabcha, O. Tamer, N. Benhalima, S. Alturk, D. Avcı, A. Chouaih, Y. Atalay, A. Djafri, F. Hamzaoui, Spectroscopic (FT-IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR) characterization and density functional theory calculations for (Z)-5-(4-nitrobenzyliden)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidin-4-one (ARNO). *Journal of Molecular Structure*, 1147 (2017) 569–581.
- [10] N. Benhalima, K. Toubal, A. Chouaih, G. Chita, S. Maggi, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis and molecular structure investigation by DFT and X-ray diffraction of ARNO, *J. Chem. Crystallogr.* 41 (2011) 1729-1736.
- [11] O. Tamer, D. Avcı, Y. Atalay, Calculations of electronic structure and nonlinear optical parameters of 4-methoxybenzaldehyde-n-methyl-4-stilbazolium tosylate, *J. Appl. Spectrosc.* 80 (2014) 971-982.
- [12] R. Rahmani, N. Boukabcha, A. Chouaih, F. Hamzaoui, S. Goumri-Said, On the molecular structure, vibrational spectra, HOMO-LUMO, molecular electrostatic potential, UV-Vis, first order hyperpolarizability, and thermodynamic investigations of 3-(4-chlorophenyl)-1-(1-ylidene-3-yl) prop-2-en-1-one by quantum chemistry calculations, *J. Mol. Struct.* 1155 (2018) 484-495.
- [13] R.I. Bahoussi, A. Djafri, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of ethyl 2-[[4-ethyl-5-(quinolin-8-ylloxymethyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfonyl]acetate, *Acta Crystallogr.* 73 (2017) 173-176.
- [14] S. Sarveswari, A. Srikanth, N. Arul Murugan, V. Vijayakumar, Jerry P. Jasinski, Hanna C. Beauchesne, Ethan E. Jarvis, Synthesis, characterization of (3E)-1-(6-chloro-2-methyl-4-phenyl quinolin-3-yl)-3-aryl prop-2-en-1-ones through IR, NMR, single crystal X-ray diffraction and insights into their electronic structure using DFT calculations, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 136 (2015) 1010-1017.
- [15] A. Esme, S. Günes, do\_gdu Sa\_gdınç, Molecular structures, spectroscopic (FTeIR, NMR, UV) studies, NBO analysis and NLO properties for tautomeric forms of 1,3-dimethyl-5-(phenylazo)-6-aminouracil by density functional method, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 188 (2018) 443-455.

[16] M. J. Turner, J. J. MacKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, Crystal Explorer 17.5, University of Western Australia, (2017).

[17] N. E. H. Belkafouf, F. Triki Baara, A. Altomare, R. Rizzi, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, PXRD structural determination, Hirshfeld surface analysis and DFT/TD-DFT investigation of 3N-ethyl-2N'-(2-ethylphenylimino) thiazolidin-4-one, J. Mol. Struct, 1189 (2019) 8–20.

[18] G. M. Sheldrick, SHELXL97 Program for crystal structure refinement, University of Göttingen, Göttingen, Germany (1997).

# **Chapitre V: Propriétés électroniques moléculaires**

## V. 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  $\pi$  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.

### V.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption UV-Visible est une technique importante dans la spécification des propriétés structurales électroniques et optoélectroniques des nouveaux matériaux fonctionnels [1-3]. Dans cette partie, on s'intéresse plus particulièrement à la description des spectres UV-Visible théorique ou expérimental.

La simulation des spectres UV-Vis par les méthodes de calcul chimique est particulièrement très utile, puisque les approches modernes peuvent fournir de bons résultats comparables à ceux obtenus par l'expérience. Dans ce sens, la méthode basée sur la théorie "Time-Dependent-Density Functional" (TD-DFT) [4-5], donne des résultats très précis.

Le spectre UV-Visible expérimental de la molécule étudié (NBQA) a été enregistré dans le deutérochloroforme à température ambiante. Le spectre théorique correspondant a été obtenu en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) avec le niveau de calcul BPV86/6-311G(d,p) et la géométrie optimisée comme décrits précédemment.

Les résultats obtenus tels que, les valeurs des longueurs d'onde ( $\lambda$ ) en nm, les valeurs des forces de l'oscillateur ( $f$ ), les énergies des transitions ( $E_{ex}$ ) en eV ainsi que les contributions des orbitales moléculaires dans chaque transition sont regroupés dans le tableau V.1.

La superposition des spectres UV-Visible théorique et expérimental est illustrée dans la figure V.1.a.

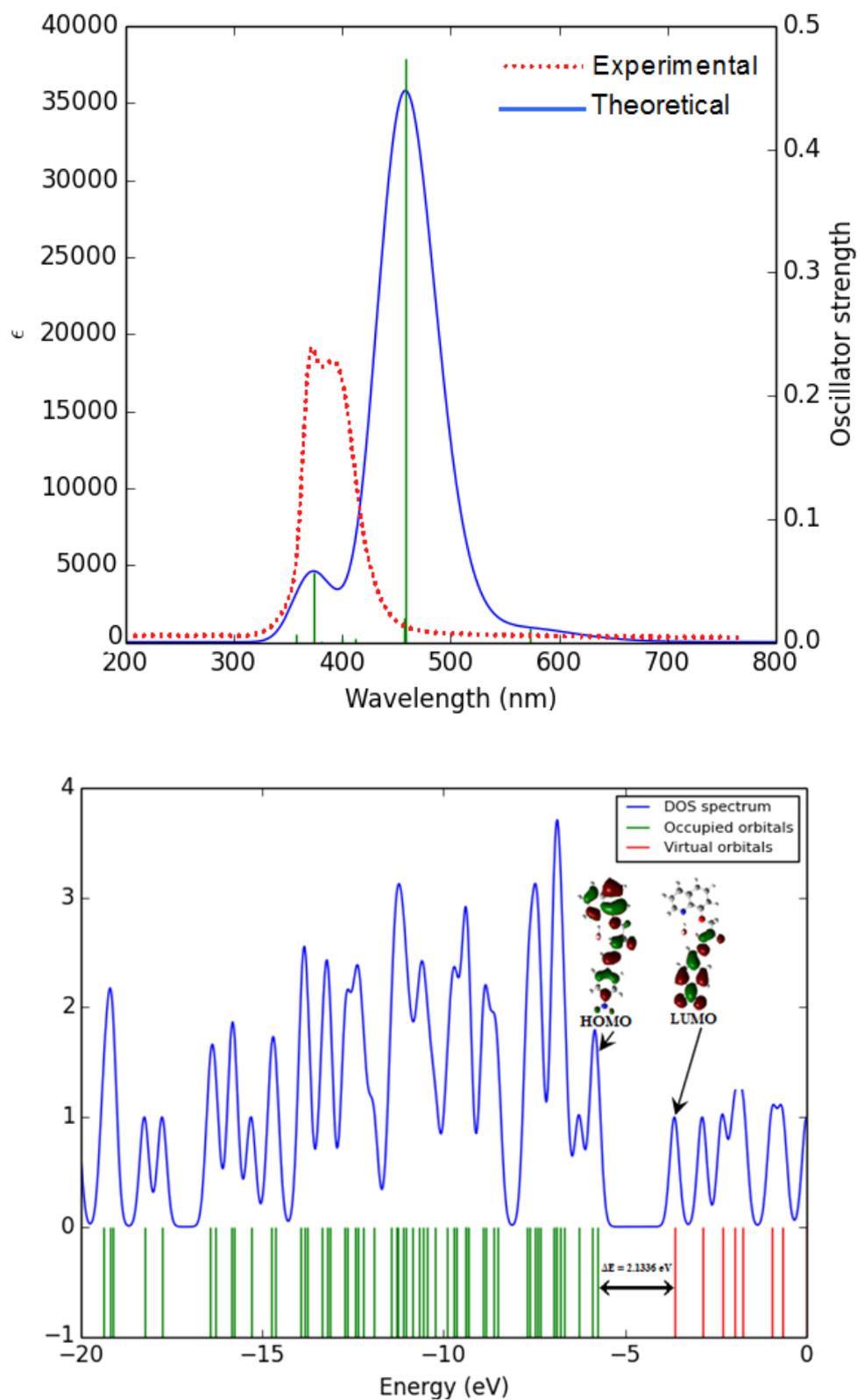
Le tableau V.1 regroupe les transitions électroniques de l'état fondamental des molécules étudiées ( $S_0$ ) aux états excités qui sont au nombre de 10 ( $S_1, S_2, \dots, S_{10}$ ).

**Tableau. V.1.** Transitions électroniques de la molécule étudiée obtenues par la méthode TD-DFT avec la fonctionnelle BPV86/ 6-311g (d,p)

Transitions électroniques	NBQA				
	$\lambda_{\text{exp}}$ (nm)	$\lambda_{\text{theo}}$ (nm)	(f)	$E_{\text{ex}}$ (eV)	Contribution ( $\geq 10\%$ )
S0→S1		572.79	0.0116	2.1646	HOMO→LUMO (86%)
S0→S2	384	458.47	0.4740	2.7043	HOMO-1→LUMO (78%) HOMO→LUMO (12%)
S0→S3		456.65	0.0197	2.7151	HOMO-2→LUMO (96%)
S0→S4		411.71	0.0027	3.0114	HOMO-1→LUMO+1 (64%) HOMO→LUMO+1 (36%)
S0→S5		399.72	0.0026	3.1018	HOMO-3→LUMO (99%)
S0→S6		381.16	0.0001	3.2528	HOMO-6→LUMO (20%) HOMO-5→LUMO (79%)
4S0→S7		380.08	0.0001	3.2620	HOMO-6→LUMO (79%) HOMO-5→LUMO (19%)
S0→S8	372	373.95	0.0573	3.3155	HOMO-1→LUMO+1 (34%) HOMO→LUMO+1 (57%)
S0→S9		370.70	0.0001	3.3446	HOMO-4→LUMO (98%)
S0→S10		357.81	0.0069	3.4651	HOMO-1→LUMO+2 (15%) HOMO→LUMO+2 (84%)

Le spectre UV-Visible expérimental pour la NBQA révèle la présence de deux bandes de longueurs d'onde égales à 372 et 384 nm. Ces bandes d'absorption sont attribuées à des transitions électroniques de types  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$ .

Les bandes d'absorptions les plus intenses situées à 572,79, 458,47, 456,65 et 373,95 nm proviennent des quatre transitions électroniques avec des forces d'oscillateur de 0,0116, 0,4740, 0,0197 et 0,0573 respectivement. Ces transitions électroniques sont: S0→S1, S0→S2, S0→S3, S0→S8 et correspondent bien aux énergies d'excitation : 2.1646 eV, 2.7043 eV, 2.7151 eV, 3.3155 eV respectivement. Le transfert électronique prépondérant dans ces transitions électroniques a été attribué entre les orbitales moléculaires suivantes: HOMO→LUMO (86%), HOMO-1→LUMO (78%), HOMO-2→LUMO (96%), HOMO-1→LUMO+1 (34%). Les longueurs d'onde théoriques correspondantes sont estimées à  $\lambda = 373.95\text{nm}$ ,  $f = 0.0573$  et  $\lambda = 458.47\text{ nm}$ ,  $f = 0.4740$ . La bande calculée à 374 nm avec un coefficient des forces d'oscillateur  $f = 0,0573$  indique un bon accord avec la longueur d'onde expérimentale de 372 nm. Cette absorption électronique est principalement décrite par l'excitation de HOMO -1 à LUMO + 1 et HOMO à LUMO + 1 avec des contributions de 34% et 57 %, respectivement.



**Figure. V. 1.a)** Spectre UV-Visible et b) Diagramme de densité d'états totale (TDOS)

Le spectre de la densité d'états totale (TDOS) de la structure moléculaire étudiée obtenu avec la méthode BPV86/6–311G (d,p) est représenté dans la figure V.1.b. Les lignes rouges désignent les orbitales virtuelles (LUMO) alors que les lignes vertes représentent les orbitales occupées (HOMO). Généralement, le diagramme DOS résulte de l'effet simultané des groupes donneurs et accepteurs sur la délocalisation des électrons.

## V.2. Spectroscopie par la résonance magnétique nucléaire

Les déplacements chimiques théoriques de la RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  de ce composé ont été déduits à partir des calculs réalisés par théorie DFT/BPV86/6-311G (d,p), en utilisant la méthode des Orbitales Atomiques Invariantes de Gauge (GIAO: Gauge-Independent Atomic Orbital) [6]. Le chloroforme a été introduit comme solvant à l'aide du modèle de solvation CPCM. Le but de cette étude est de reproduire les résultats des spectres RMN expérimentaux.

Afin d'obtenir le déplacement chimique en (ppm) de la molécule étudiée, il est nécessaire de calculer ses tenseurs d'écran électroniques isotropes et ceux de la molécule référence. Dans notre cas, nous avons utilisé la molécule tétra-méthyle silane comme modèle de référence.

La géométrie de la molécule de référence (TMS) a été d'abord optimisée avec le même niveau de calcul et en utilisant le même modèle de solvation. Un calcul de fréquence a été réalisé afin de s'assurer qu'il n'y a pas de fréquence imaginaire. Ces calculs ont été suivis par un calcul des paramètres RMN de la TMS. Les constantes d'écran de la molécule TMS obtenus avec le niveau de calcul BPV86/GIAO/6-311G (d,p) sont 31.59 ppm et 183.80 ppm pour la RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , respectivement.

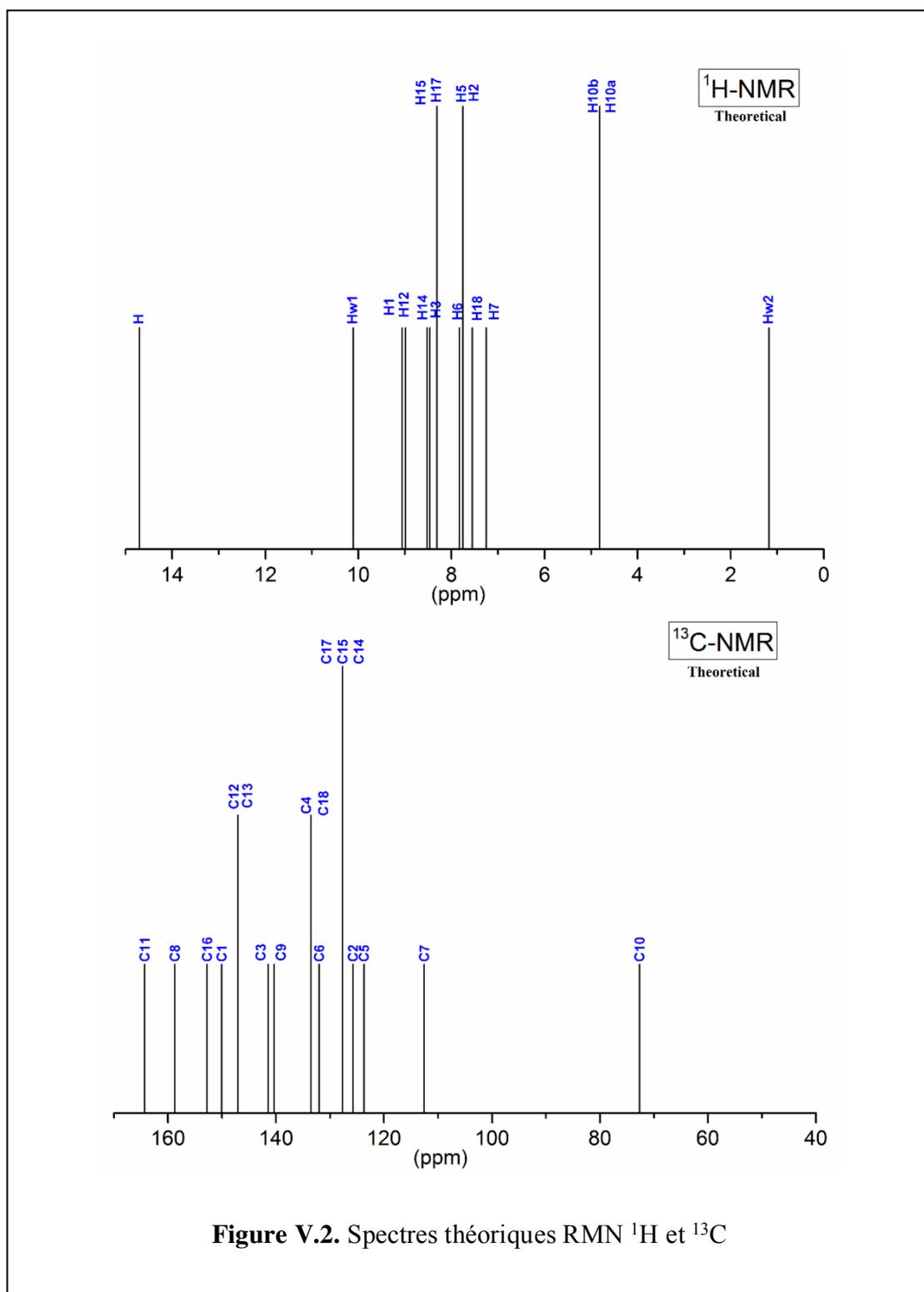
Par la suite, nous nous sommes servis de la géométrie optimale de la molécule NBQA pour effectuer le calcul des tenseurs d'écran électronique isotrope.

Le calcul des déplacements chimiques de la NBQA ( $\delta_{\text{NBQA}}$ ), est donné par la relation :

$$\delta_{\text{(NBQA)}} = \sigma_{\text{(TMS)}} - \sigma_{\text{(NBQA)}}$$

où  $\sigma_{\text{(TMS)}}$  et  $\sigma_{\text{(NBQA)}}$  sont les tenseurs d'écran correspondants à la substance de référence (TMS) et à la molécule NBQA, respectivement [7].

Les valeurs de déplacement chimique RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  théoriques et expérimentales sont listées dans le tableau V.2. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V.2 pour la RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ .



**Tableau. V.2.** Comparaison des valeurs BPV86 / 6-311G (d,p) calculées et expérimentales des déplacements chimiques RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (ppm) par rapport au TMS

Atomes	Déplacements chimiques (RMN $^{13}\text{C}$ )		Atomes	Déplacements chimiques (RMN $^1\text{H}$ )	
	Exp	Calculés		Exp	Calculés
C1	154.25	152.89	H	12.49	14.708
C2	122.71	127.11	H1	8.96	9.054
C3	148.67	143.89	H2	7.59	7.751
C4	139.85	135.73	H3	8.26	8.523
C5	122.14	125.47	H5	7.58	7.751
C6	129.79	133.43	H6	7.95	7.832
C7	114.88	113.70	H7	7.33	7.254
C8	165.76	160.70	H10a	4.99	4.812
C9	146.02	143.40	H10b	4.99	4.812
C10	71.44	70.89	H12	8.48	8.987
C11	176.44	167.38	H14	8.28	8.523
C12	148.99	148.82	H15	8.24	8.316
C13	152.21	149.60	H17	7.96	8.316
C14	127.29	129.64	H18	7.57	7.551
C15	123.92	129.45	Hw2	2.43	1.174
C16	165.01	154.61	Hw1	7.15	10.114
C17	128.27	129.69			
C18	137.09	135.34			

La détermination des déplacements chimiques des noyaux d'hydrogène associés à la structure moléculaire de NBQA par la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  montre que cette structure inclut 16 protons.

Tout d'abord, on commence par le groupe  $\text{CH}_2$ ; le pic singulet caractéristique de deux protons  $\text{CH}_2$  (H<sub>10a</sub> et H<sub>10b</sub>) génère une résonance à 4,99 ppm dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  expérimental et assigné à 4.81 ppm dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  théorique avec le niveau BPV86 / 6-311G.

Les données de spectroscopie expérimentale RMN  $^1\text{H}$  montrent également que le proton NH donne une résonance à une valeur plus élevée (12,49 ppm) en raison du caractère électro-négatif de l'atome N. Cette valeur est calculée à 14,71 ppm.

En outre, les protons des cycles aromatiques (quinoléine et phényle) associés à la structure moléculaire NBQA ont été résonnés expérimentalement dans l'intervalle 7.33-8.96 ppm et théoriquement dans l'intervalle 7.25-9.05 ppm sous forme d'un multiplet.

Généralement, Les signaux des protons du cycle aromatique sont assignés dans l'intervalle 7.00-8.00 ppm [8]. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Les déplacements chimiques obtenus par la spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  montrent que la structure moléculaire du composé NBQA contient 18 atomes de carbone. La faible valeur de résonance au sein de cette structure est associée au noyau de carbone de groupement méthylène apparaît expérimentalement à 71,44 ppm. Théoriquement ce signal de résonance a été calculé à 72,65 ppm. Les carbones de pont méthylène ont toujours résonné plus faiblement par rapport aux autres noyaux de carbone dans d'autres géométries moléculaires organiques [9-10].

De plus, dans cette structure moléculaire, les noyaux de carbone des cycles aromatique ont été identifiés expérimentalement dans la région 114,88-165,76ppm pour la quinoléine et 123,92-165,0ppm pour le phényle. La théorie leur prédit des valeurs dans la région 112,54-158,75ppm et 127,66 -152,74 ppm. Il est à rappeler que les carbones aromatiques dans les molécules organiques ont donné des signaux dans des zones superposées du spectre avec des valeurs de déplacement chimique de 100 à 150 ppm [11].

Les plus grandes valeurs de résonance magnétique sont associées aux noyaux du carbone  $\text{C}_8$  et  $\text{C}_{16}$ , car ils sont directement liés à des atomes d'oxygène connus pour leur grande électronégativité. Les signaux de résonance correspondants à ces deux noyaux carboniques ont été assignés à 165.76 ppm pour le  $\text{C}_8$  et à 165.01 ppm pour le  $\text{C}_{16}$  dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  expérimental. En ce qui concerne le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  théorique, ces deux signaux sont apparus, respectivement à 160.70 ppm et à 154.61ppm.

La valeur la plus élevée du déplacement chimique est associée au noyau de carbone  $\text{C}_{11}$  de groupement carbonyle qui s'observe expérimentalement à 176,44 ppm et se calcule théoriquement à 164,30 ppm.

Quant à l'atome  $\text{C}_{12}$  de la fonction imino ( $\text{C}=\text{N}$ ), il présente un signal dans le spectre expérimental à 148,99 ppm ainsi qu'une valeur théorique calculée de 148.82 ppm ( $\text{C} = \text{N}$ ).

### V.3. 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 [12]. 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. L'écart entre ces deux orbitales donne le gap énergétique.

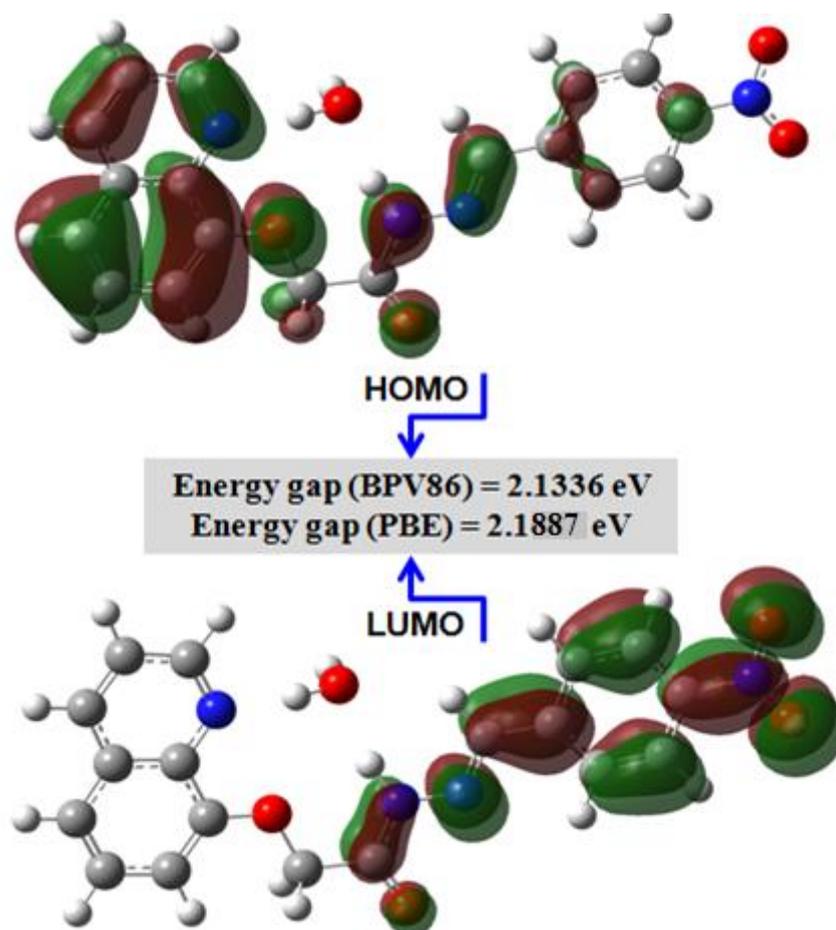
A partir de la structure optimisée des molécules en question, nous avons effectué une analyse des orbitales moléculaires. Les calculs indiquent que la molécule NBQA contient 582 orbitales moléculaires, dont 96 orbitales sont occupées. L'énergie du niveau HOMO est de  $-5.7676$  eV et l'énergie du niveau LUMO est de  $-3.6340$  eV (Tableau. V.3.). La valeur absolue du gap énergétique obtenue par la GGA-PBE qui est de l'ordre de  $2,1887$  eV est supérieure à celle obtenue par la BPV86 qui vaut  $2,1336$  eV. La faible valeur du gap énergétique obtenue permettra un écoulement facile des électrons. Par conséquent, ce gap facilite ainsi le transfert de charge intramoléculaire qui se produit dans la molécule à travers le trajet  $\pi$ -conjugué. Cette absorption électronique correspond à la transition de l'état fondamental au premier état excité et c'est une excitation électronique de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée vers l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée.

**Tableau. V.3.** Energies des HOMO-LUMO de la molécule en (eV)

		$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)
NBQA	BPV86	-5,7676	- 3,6340	2,1336
	PBE	- 5,6829	-3,4942	2,1887

La phase positive est représentée en rouge tandis que la phase négative est représentée en verte. Ces orbitales moléculaires du composé NBQA sont illustrées dans la figure V.3.

Comme le montre la figure V.3, 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 sauf le groupe nitro tandis que l'orbitale LUMO est principalement délocalisée sur le groupement nitro-phényle, l'hydrazide et le fragment carbonyle, ce qui semble confirmé que le transfert de la densité électronique lors de l'excitation s'effectue du cycle quinoléine donneur vers le groupement nitro-phényle accepteur.



**Figure. V.3.** Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule NBQA

#### V.4. 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 par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion), l'indice d'électrophile ( $\omega$ ), le potentiel chimique ( $\mu$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ) et la dureté ( $\eta$ ). Dans les approches de la théorie de l'orbitale moléculaire simple, l'énergie de HOMO ( $E_{HOMO}$ ) est lié à ( $IP$ ) et l'énergie de LUMO ( $E_{LUMO}$ ) est lié à ( $EA$ ) par le théorème de Koopmann avec ( $IP = -E_{HOMO}$  et  $EA = -E_{LUMO}$ ) [13-14-15].

$$\chi = \frac{IP + EA}{2} = -\frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2} \quad (\text{V.1})$$

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

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

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

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

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

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

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

$$S = 1/2\eta = 1/(IP - EA) \quad (\text{V.5})$$

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

Remarque

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

**Tableau V.4.** Indices globaux de réactivité en (eV) de la molécule étudiée, calculés Par les deux fonctionnelles BPV8 et BPE avec la base de calcul 6-311G (d,p)

Paramètres	NBQA	
	BPV86	GGA-BPE
Potentiel d'ionisation IP	5.7676	5,6829
Affinité électronique EA	3.6340	3,4942
Electronégativité $\chi$	4.7008	4,5886
Potentiel chimique $\mu$	-4.7008	-4,5886
Dureté chimique $\eta$	1.0668	1.0944
Mollesse chimique S	0.4687	0.4569
Indice d'électrophilicité $\omega$	10.3569	9.6201

Selon les résultats du tableau V.4, Plus le potentiel d'ionisation est élevé, plus la molécule est dure, donc stable et moins réactif. Les calculs théoriques effectués avec la méthode BPV86/6-311G(d,p) montrent que la structure moléculaire du composé NBQA est caractérisée par une électronégativité de 4.7008 eV, un potentiel électronique de -4.7008 eV, une dureté globale de 1.0668 eV, une mollesse globale de 0.4687 eV et une électrophilicité de 10.3569 eV.

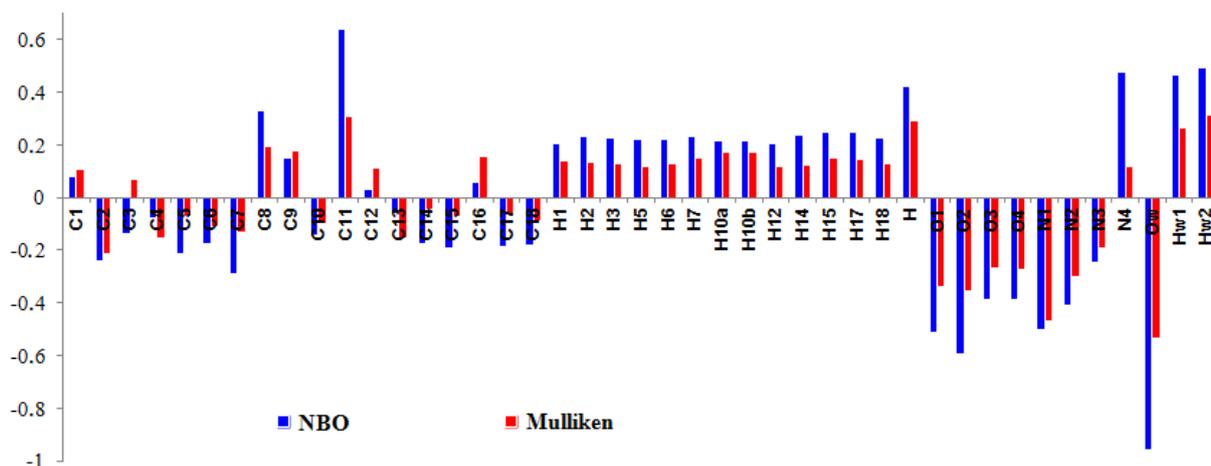
### V.5. Etude de la distribution de charge

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 [16-17]. La distribution des charges sur les atomes suggèrent la formation des paires donneur et accepteur impliquant le transfert de charge dans la molécule.

Le tableau V.5 regroupe les résultats de la distribution des charges sur les différents sites de la molécule étudiée, calculés suivant l'analyse de population de Mulliken (MPA) et l'analyse de l'orbitale naturelle de liaison (NBO) en utilisant le niveau de calcul BPV86/6-311G(d,p). La distribution des charges atomiques obtenues par la MPA et la NBO de la structure moléculaire de NBQA est représentée sur la figure V.4.

**Tableau.V.5.** Charges de Mulliken et de NBO de la molécule NBQA optimisée au niveau de calcul BPV86/6-311G (d,p)

Atomes	NBO	Mulliken	Atomes	NBO	Mulliken
O1	-0.513	-0.338	C14	-0.175	-0.047
O2	-0.597	-0.357	C15	-0.189	-0.072
O3	-0.386	-0.270	C16	0.061	0.159
O4	-0.387	-0.271	C17	-0.189	-0.069
Ow	-0.959	-0.533	C18	-0.183	-0.086
N1	-0.500	-0.467	H1	0.203	0.137
N2	-0.410	-0.299	H2	0.230	0.135
N3	-0.244	-0.193	H3	0.226	0.128
N4	0.478	0.119	H5	0.223	0.117
C1	0.077	0.109	H6	0.223	0.129
C2	-0.241	-0.212	H7	0.233	0.149
C3	-0.135	0.071	H10a	0.215	0.172
C4	-0.079	-0.153	H10b	0.214	0.173
C5	-0.214	-0.071	H12	0.202	0.120
C6	-0.178	-0.112	H14	0.238	0.126
C7	-0.292	-0.132	H15	0.247	0.149
C8	0.328	0.192	H17	0.247	0.147
C9	0.149	0.180	H18	0.227	0.129
C10	-0.144	-0.098	H	0.422	0.291
C11	0.642	0.307	Hw1	0.465	0.265
C12	0.033	0.114	Hw2	0.492	0.313
C13	-0.061	-0.152			

**Figure. V.4.** Représentation graphique des charges atomiques de NBQA calculées avec le niveau BPV86/6-311G(d,p) en utilisant les analyses de population de Mulliken et NBO

Les valeurs des charges atomiques de la structures moléculaire NBQA calculées par les deux analyses populationnelles (MPA et NBO) ont montré une même tendance sauf pour le cas de l'atome C<sub>3</sub>. Cet atome porte une charge positive en utilisant le calcul MPA et une charge négative par le calcul NBO. La seconde observation qu'on a remarquée est que, les valeurs absolues des charges atomiques déterminées par la NBO sont légèrement plus élevées par rapport à celles obtenues par la MPA. En plus, tous les atomes d'hydrogène associés à ces deux structures moléculaires sont chargés positivement.

Pour les deux analyses populationnelles, La valeur la plus élevée des charges atomiques positives est celle de l'atome C<sub>11</sub> de groupement carbonyle. Cette charge atomique a été influencée principalement par l'électronégativité de l'atome d'oxygène O<sub>2</sub> et l'atome d'azote N<sub>2</sub> reliés à eux. La distribution des charges atomiques calculée par la NBO révèle que les valeurs les plus élevés des charges atomiques négatives (à l'exception des atomes de carbone liés aux atomes d'hydrogène) ont été accordées aux hétéroatomes suivants : O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>4</sub>, O<sub>w</sub>, N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>, N<sub>4</sub>. Dans ce cas, la NBO a été plus prévisible que la MPA en ce qui concerne la tendance de la réactivité chimique. En comparant avec les interactions intermoléculaires trouvées expérimentalement par la DRX, on constate que les amplitudes des charges atomiques calculées par la NBO sont les plus crédibles par rapport à celles qui ont été calculées par la MPA. En fait, la NBO montre que l'atome O<sub>2</sub> du groupement carbonyle et les atomes d'azote dans le groupement nitro sont plus favorables d'être accepteurs dans les interactions intermoléculaires.

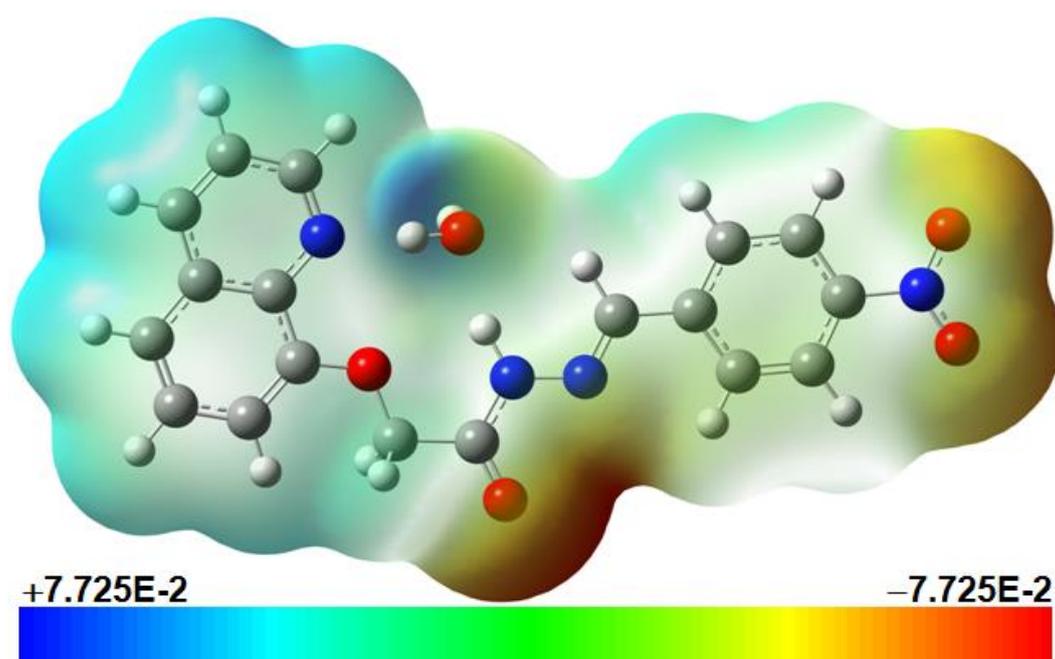
D'autre part, les charges positives les plus élevées sont portées par les hydrogènes de la molécule d'eau (H<sub>w1</sub> et H<sub>w2</sub>) et celui lié à l'atome d'azote. Une même prédiction a été montrée par les deux analyses de population MPA et NBO. Ces atomes d'hydrogène ont formé donc une région nucléophile qui possède plus d'aptitude d'interagir par des interactions intermoléculaires. Ce résultat a été aussi trouvé expérimentalement par la diffraction X.

### V.6. 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.

Les valeurs du potentiel électrostatique de la structure moléculaire de NBQA ont été représentées par des couleurs situées entre deux limites extrêmes. La limite inférieure est  $-7.725 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$  et la limite supérieure est  $7.725 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ . Le graphique représentant le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de cette structure est illustré dans la figure V.5.



**Figure. V.5.** Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule NBQA

L'analyse de la carte du potentiel électrostatique de la molécule NBQA 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 ( $O_3$  et  $O_4$ ) et l'atome d'oxygène du groupement carbonyle ( $O_2$ ).
- 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 liées aux cycles benzéniques. 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 zones proches de la neutralité sont apparues en vert au sein de la structure moléculaire étudiée.

### V.7. Orbitales naturelles de liaison (NBO)

Une analyse NBO a été réalisée afin de décrire la structure électronique et d'élucider le processus de délocalisation électronique des molécules étudiées. Ceci donne une indication sur la force du transfert de charge intramoléculaire (ICT) dans la molécule NBQA.

Dans la présente étude, les énergies de stabilisation ont été calculées à l'aide de la théorie de perturbation du second ordre en utilisant le programme NBO 3.1 [18] implémenté dans le programme Gaussian 09 au niveau de calcul BPV86 avec la base 6-311G(d,p). Les résultats ainsi obtenus sont listés dans le tableau V.6. Dans ce tableau, nous avons choisi les interactions ICT les plus importantes qui ont des énergies de stabilisation supérieures à 10 kcal/mol.

La valeur élevée de  $E^{(2)}$  indique l'interaction la plus intense entre les groupes donneurs et accepteurs [19].

La délocalisation de la charge dans la molécule NBQA peut être expliquée par, d'une part, les interactions donneur-accepteur entre les orbitales  $\pi$  (C-C) et les orbitales anti-liantes  $\pi^*$ (C-C) avec des valeurs d'énergie qui varient entre 11.73 et 29.52 Kcal/mol. D'autre part, les interactions entre les doublets libres des atomes d'oxygène et d'azote et les orbitales anti-liantes (C-C), (C-N), (N-O) et (C-O). Ces interactions contribuent de façon significative à la stabilisation du système avec des valeurs d'énergie très importantes. Parmi ces interactions, l'interaction intramoléculaire  $n_3$  ( $O_4$ )  $\rightarrow \pi^*$  ( $N_4-O_3$ ) entre le doublet libre de l'oxygène  $n_3$  ( $O_4$ ) et l'orbitale vacante anti-liante  $\pi^*$ ( $N_4-O_3$ ) est la plus forte avec une énergie de stabilisation de l'ordre de 122.72 Kcal/mol. De même, Les interactions hyperconjugatives intramoléculaires entre l'orbitale  $\pi$  ( $C_2-C_3$ ) et les orbitales anti-liantes  $\pi^*$  ( $C_1-N_1$ ) et  $\pi^*$  ( $C_4-C_9$ ) participe à la stabilisation du système avec des énergies considérables qui sont égales à 21.09 et 12.38Kcal / mol, respectivement.

En outre, les interactions les plus remarquables se produisent principalement entre les orbitales anti-liantes  $\pi^*(C_4-C_9)$ ,  $\pi^*(C_7-C_8)$  et  $\pi^*(C_{12}-N_3)$  comme donneur et les orbitales anti-liantes  $\pi^*(C_5-C_6)$ ,  $\pi^*(C_5-C_6)$  et  $\pi^*(C_{13}-C_{18})$  comme accepteur avec de fortes énergies de stabilisation de l'ordre de 183.39, 154.75 et 59.89 Kcal/mol, respectivement.

Toutes ces interactions intramoléculaires confirment la conjugaison du système étudié et entraînent un transfert de charge intramoléculaire (ICT) provoquant sa stabilisation.

**Tableau. V.6.** Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule NBQA optimisée au niveau de calcul DFT/BPV86/6-311G(d,p)

Donneur	type	ED (i)(e)	Accepteur	type	ED (j) (e)	$E^{(2)} \geq 10$ (kcal/mol)	$E(j)-E(i)$	$F(i,j)$
C1-N1	$\pi$	1.80029	C4-C9	$\pi^*$	0.46991	15.02	0.28	0.062
C1-N1	$\pi^*$	0.34565	C2-C3	$\pi^*$	0.23619	67.90	0.03	0.072
C1-N1	$\pi^*$	0.34565	C4-C9	$\pi^*$	0.46991	73.41	0.03	0.063
C2-C3	$\pi$	1.69507	C1-N1	$\pi^*$	0.34565	21.09	0.21	0.060
C2-C3	$\pi$	1.69507	C4-C9	$\pi^*$	0.46991	12.38	0.24	0.050
C4-C9	$\pi$	1.53333	C1-N1	$\pi^*$	0.34565	12.01	0.20	0.045
C4-C9	$\pi$	1.53333	C2-C3	$\pi^*$	0.23619	13.61	0.23	0.053
C4-C9	$\pi$	1.53333	C5-C6	$\pi^*$	0.26520	11.77	0.24	0.050
C4-C9	$\pi$	1.53333	C7-C8	$\pi^*$	0.33739	14.01	0.23	0.052
C4-C9	$\pi^*$	0.46991	C5-C6	$\pi^*$	0.46991	183.39	0.01	0.067
C5-C6	$\pi$	1.73652	C4-C9	$\pi^*$	0.46991	14.45	0.22	0.054
C5-C6	$\pi$	1.73652	C7-C8	$\pi^*$	0.33739	12.61	0.23	0.048
C7-C8	$\pi$	1.71283	C4-C9	$\pi^*$	0.46991	11.73	0.24	0.049
C7-C8	$\pi$	1.71283	C5-C6	$\pi^*$	0.26520	14.27	0.25	0.054
C7-C8	$\pi^*$	0.33739	C5-C6	$\pi^*$	0.26520	154.75	0.01	0.068
C13-C18	$\pi$	1.59202	C12-N3	$\pi^*$	0.20982	16.51	0.21	0.055
C13-C18	$\pi$	1.59202	C14-C15	$\pi^*$	0.25609	12.92	0.23	0.051
C13-C18	$\pi$	1.59202	C16-C17	$\pi^*$	0.39013	17.37	0.22	0.056
c14-C15	$\pi$	1.66851	C13-C18	$\pi^*$	0.37815	15.16	0.23	0.053
C14-C15	$\pi$	1.66851	C16-C17	$\pi^*$	0.39013	14.79	0.22	0.052

C16-C17	$\pi$	1.63308	C13-C18	$\pi^*$	0.37815	13.33	0.24	0.051
C16-C17	$\pi$	1.63308	C14-C15	$\pi^*$	0.25609	14.38	0.24	0.055
C16-C17	$\pi$	1.63308	N4-O3	$\pi^*$	0.66465	29.52	0.10	0.052
C12-N3	$\pi^*$	0.20982	C13-C18	$\pi^*$	0.37815	59.89	0.02	0.060
N4-O3	$\pi$	1.98449	O4	$n_3$	1.45049	11.35	0.15	0.069
N4-O3	$\pi^*$	0.66465	C16-C17	$\pi^*$	0.39013	13.47	0.14	0.053
O1	$\pi$	1.81881	C7-C8	$\pi^*$	0.33739	27.50	0.27	0.080
O2	$\pi$	1.84489	C10-C11	$\sigma^*$	0.06685	17.11	0.51	0.085
O2	$\pi$	1.84489	C11-N2	$\sigma^*$	0.08813	22.09	0.59	0.103
O3	$n_2$	1.89064	C16-N4	$\sigma^*$	0.11305	10.53	0.48	0.063
O3	$n_2$	1.89064	N4-O4	$\sigma^*$	0.06286	16.51	0.57	0.087
O4	$n_2$	1.89053	C16-N	$\sigma^*$	0.11305	10.55	0.48	0.063
O4	$n_2$	1.89053	N4-O	$\sigma^*$	0.06277	16.50	0.57	0.087
O4	$n_3$	1.45049	N4-O3	$\pi^*$	0.66465	122.72	0.10	0.102
N2	$n_1$	1.57321	C11-O2	$\pi^*$	0.31372	49.19	0.21	0.094
N2	$n_1$	1.57321	C12-N3	$\pi^*$	0.20982	25.08	0.20	0.068

E(2): Energie de stabilisation.

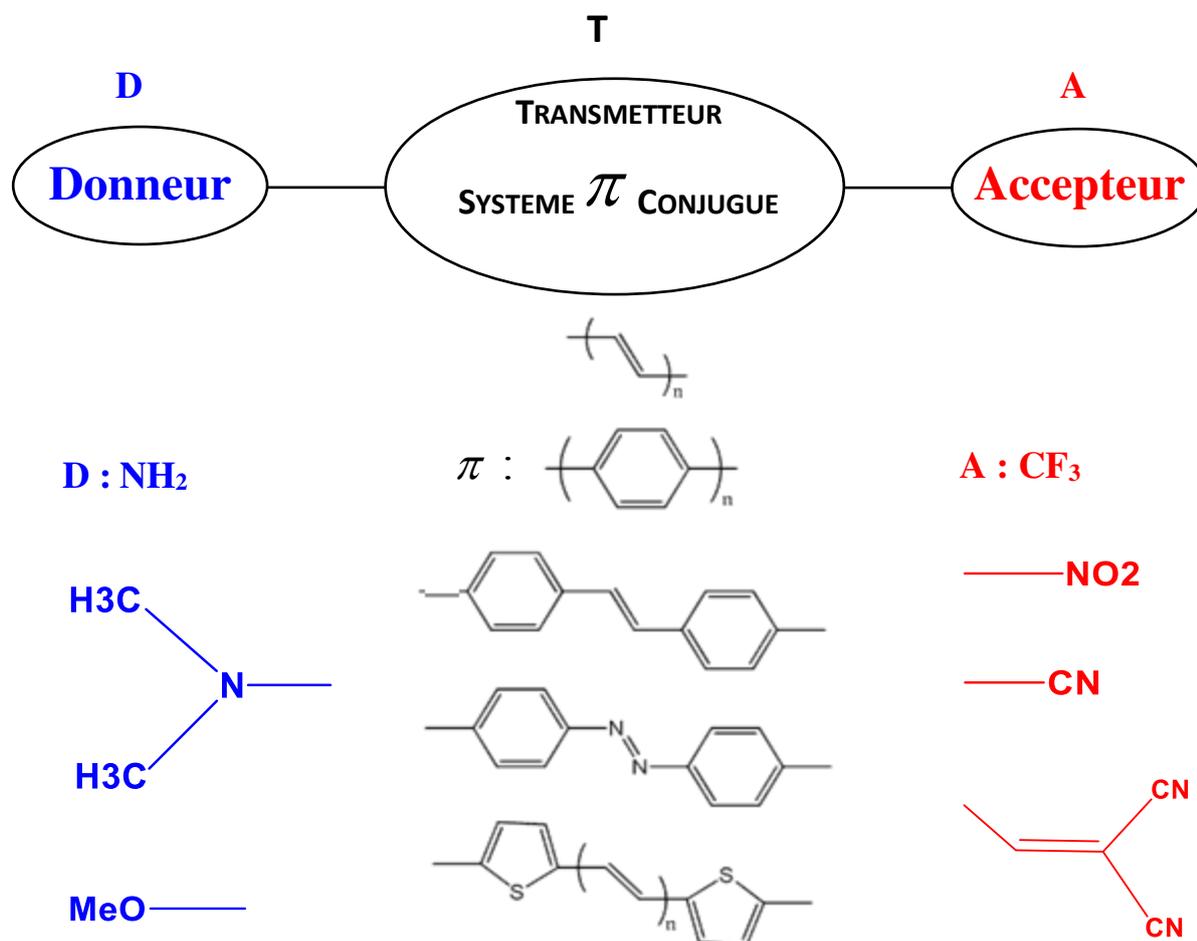
E(j)-E(i): Différence d'énergie entre donneur (i) et accepteur (j) des orbitales NBO.

F(i,j): Elément de la matrice de Fock entre les orbitales NBO (i) et (j).

### V.8. 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  $\pi$  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 (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  $\pi$ -conjugué polarisable. La figure V.6 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. V.6.** Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons (D) relié par un système  $\pi$  conjugué à un groupement accepteur d'électrons (A)

Les équations complètes pour calculer la grandeur du moment dipolaire totale ( $\mu_{tot}$ ), la polarisabilité totale ( $\alpha_{tot} = \alpha_0$ ) et le premier ordre de l'hyper polarisabilité ( $\beta_{tot}$ ), en utilisant les composantes x, y, z du programme Gaussienne 09 sont les suivantes

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (V.6)$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (V.7)$$

$$\Delta\alpha = \left[ \frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{V.8})$$

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (\text{V.9})$$

Ou :

$$\beta_x = (\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})$$

$$\beta_y = (\beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz})$$

$$\beta_z = (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})$$

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

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

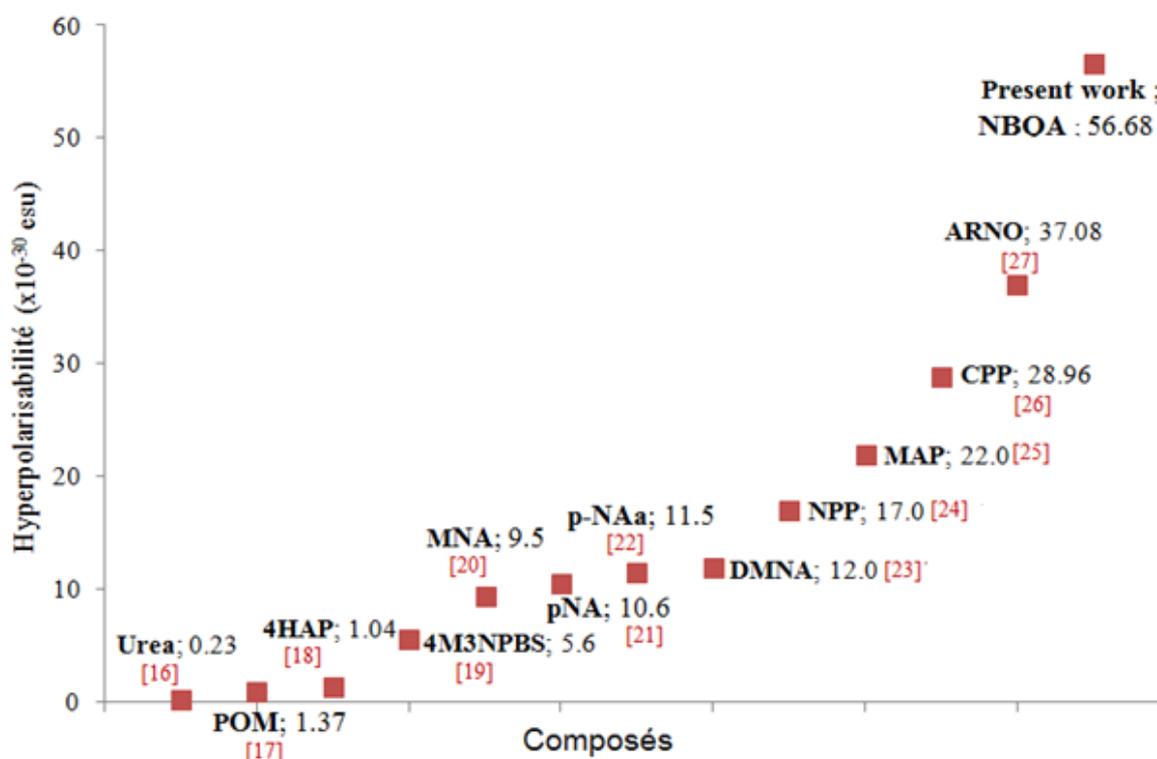
Généralement, l'activité optique non linéaire est directement liée aux valeurs de la polarisabilité  $\alpha_0$  et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre  $\beta_0$ . A partir des géométries optimisées, les composantes du tenseur de polarisabilité sont obtenues en calculant les dérivées premières, 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 BPV86 et PBE avec la base de calcul 6-311G (d,p). Le solvant chloroforme, eau et gaz ont été utilisés. Les paramètres NLO ainsi que l'écart énergétique HOMO-LUMO sont regroupés dans le tableau V.7.

**Tableau.V.7.** Valeurs de moments dipolaires (Debye), polarisabilités ( $\times 10^{-24}$  esu) et hyper-polarisabilités ( $\times 10^{-30}$  esu) de la molécule NBQA obtenues par DFT

solvants	$\mu$		$\alpha$		$\beta$		$E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ (ev)	
	BPV86	PBE	BPV86	PBE	BPV86	PBE	BPV86	PBE
Gaz ( $\epsilon = 1$ )	13.65	13.52	44.93	44.81	56.64	55.94	2.35	2.37
Chloroforme ( $\epsilon = 4.9$ )	15.96	16.01	57.46	57.23	148.46	143.77	2.13	2.19
Eau ( $\epsilon = 78.4$ )	16.71	16.53	62.10	61.83	198.71	192.06	1.97	2.00

Les valeurs du moment dipolaire moléculaire sont respectivement de 13.65 et 13,52 D pour les niveaux BPV86 et GGA-PBE. Les valeurs de polarisabilité moléculaire ( $\alpha_0$ ) sont respectivement égales à  $44,93 \times 10^{-24}$  et  $44,81 \times 10^{-24}$  esu pour les niveaux BPV86 et GGA-PBE. Les valeurs de l'hyperpolarisabilité  $\beta$  en phase gazeuse, calculées avec les deux fonctionnelles (BPV86 et GGA-PBE), sont de  $56,64 \times 10^{-30}$  (246 fois celle de l'urée [20]) et  $55,944 \times 10^{-30}$  esu (243 fois celle de l'urée), respectivement.

De plus, la valeur la plus importante obtenue pour  $\beta$  dans la phase gazeuse est comparable à des valeurs de  $\beta$  des molécules connues pour leurs propriétés NLO comme le montre la figure V.7. Par conséquent, tous ces résultats prédisent que nos molécules pourraient être des candidats potentiels pour de futures recherches sur les propriétés optiques non linéaires.



**Figure. V.7.** Comparaison entre les valeurs d'hyperpolarisabilité ( $\beta$ ) de certains composés à propriétés ONL

### V.9. Analyse du gradient réduit de la densité (RDG)

La méthode d'analyse des interactions non covalentes fournit la visualisation graphique des régions où des intra et inter interactions non covalentes se produisent dans l'espace réel, s'est avérée capable de distinguer les liaisons hydrogène, les interactions de Van der Waals et les interactions stériques répulsives [21]. Le RDG est donné par l'équation suivante:

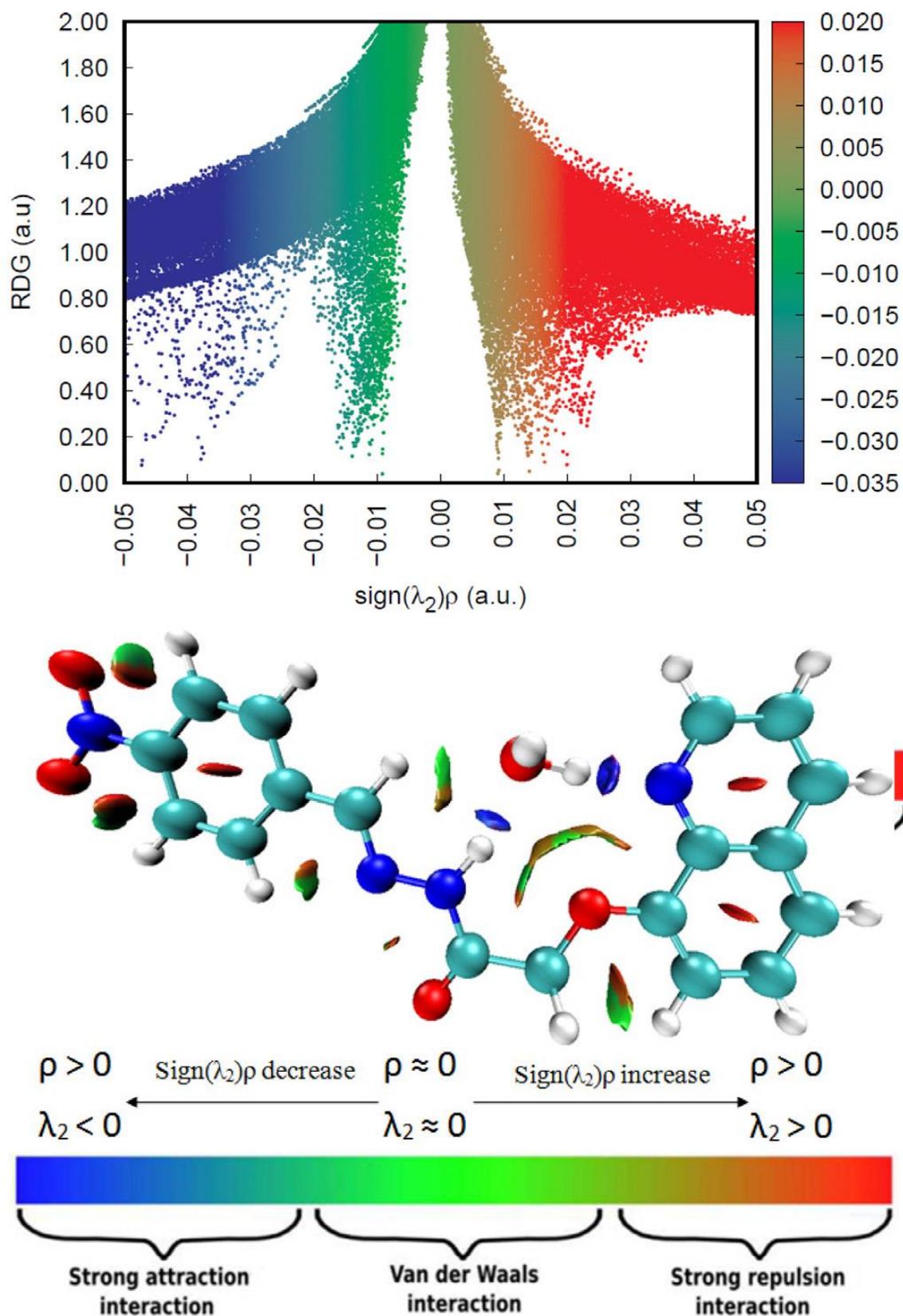
$$RDG(r) = \frac{1}{2(3\pi r^2)^{\frac{1}{3}}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{\frac{4}{3}}(r)}$$

Où  $\rho(r)$  est la densité électronique et  $\nabla\rho(r)$  est le vecteur gradient de la densité électronique. La visualisation spatiale 3D de l'isosurface NCI ("Non-Covalent Interaction") des deux orientations est représentée sur la figure V.8. les interactions de Van der Waals sont représentées par des taches vertes, les liaisons hydrogène sont représentées par taches bleues, les forces stériques répulsives sont visualisées par des taches rouges

Les résultats du calcul de l'interaction faible dépendent de la densité électronique et de la valeur propre  $\lambda_2$ . La valeur  $\lambda_2$  a été utilisée pour discriminer les types et les intensités d'interaction. Les liaisons sont représentées par une valeur supérieure à zéro, tandis que l'anti liaison est représenté par une valeur inférieure à zéro [22]. Plus précisément, le grand signe négatif ( $\lambda_2$ )  $\rho$  indique les interactions attractives, telles que la liaison hydrogène ou dipôle-dipôle, tandis que les grandes valeurs positives du signe ( $\lambda_2$ )  $\rho$  indiquent une interaction sans liaison. Dans un fort effet de répulsion ou stérique dans un anneau ou un boîtier, la valeur ( $\lambda_2$ )  $\rho$  est proche de zéro donc les interactions de Van der Waal (interaction faible) apparaissent. Les diagrammes de dispersion RDG colorés sont obtenus à l'aide du logiciel Multiwfn [23] et les isosurfaces RDG colorées sont tracées à l'aide du logiciel VMD [24].

Le nuage de points 2D et les densités d'isosurface RDG 3D de NBQA sont illustrés à la figure.V.8. A partir de cette figure, on peut voir que la valeur de contour des diagrammes de dispersion RDG est fixée à 0,05 et la plage de l'isosurface RDG est de -0,035 à 0,02 au. Dans laquelle la région bleue montre de fortes interactions attractives correspondant aux fortes liaisons hydrogène N2–H•••Ow et Ow –H •••N1.

La région verte peut être identifiée comme des interactions attractives faibles de Van der Waal dues à l'interaction H•••H ou à des interactions intermédiaires, tandis que la région rouge, principalement observée au centre des cycles aromatique, indique forte interaction répulsive.



**Figure V.8** Isosurfaces RDG colorées représentant des régions d'interaction non covalente de molécules étudiées

## Références du chapitre V

- [1] H. Wang, Y. Liu, W. Hu, W. Xu, P. Wang, Y. Wang, X. Luan, Novel spironaphthalenone-based host materials for efficient red phosphorescent and thermally activated delayed fluorescent OLEDs, *Organic Electronics*, 61 (2018) 376-382.
- [2] Y. Jia, Y. Zhanga, S. Fana, S. Wu, X. Zhao, S. Wang, X. Lia, A novel bipolar carbazole/phenanthroimidazole derivative for high efficiency nondoped deep-blue organic light-emitting diodes, *Organic Electronics*, 64 (2019) 259–265.
- [3] D. Chełminiak-Dudkiewicz, M. Ziegler-Borowska, M. Stolarska, L. Sobotta, M. Falkowski, J. Mielcarek, T. Goslinski, J. Kowalonek, K. Węgrzynowska-Drzymalska, H. Kaczmarek, The chitosan – Porphyrazine hybrid materials and their photochemical properties, *J. Photochem. Photobiology. B: Biology*, 181 (2018) 1-13.
- [4] M. D. Santis, L. Storchi, L. Belpassi, H. M. Quiney, F. Tarantelli, PyBERTHART: A Relativistic Real-Time Four-Component TDDFT Implementation Using Prototyping Techniques Based on Python, *J. Chem. Theory. Comput*, 16 (2020) 2410-2429.
- [5] M. AL. Marques, N. T. Maitra, F. MS. Nogueira, E.K.U. Gross, A. Rubio, Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2012).
- [6] K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations, *J. Am. Chem. Soc*, 112 (1990) 8251-8260.
- [7] J. A. Bohmann, F. Weinhold, T. C. Farrar, Natural Chemical Shielding Analysis of Nuclear Magnetic Resonance Shielding Tensors from Gauge-Including Atomic Orbital Calculations., *J. Chem. Phys*, 107 (1997) 1173-1184.
- [8] N. Subramania, N. Sundaraganesan, J. Jayabharathi, Molecular structure, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR, UV) studies and first-order molecular hyperpolarizabilities of 1,2-bis(3-methoxy-4-hydroxybenzylidene) hydrazine by density functional method, *Spectrochim. Acta A*, 76 (2010) 259–269.
- [9] F. Sen, M. Dincer, A. Cukurovali, Synthesis, spectroscopic characterization and quantum chemical computational studies on 4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-2-(2-undecylidenehydrazinyl) thiazole, *J. Mol. Struct*, 1076 (2014) 1–9.

- [10] H. Saracoglu, A. Cukurovali, Quantum chemical, spectroscopic and X-ray diffraction studies of 5-methoxy-2-((4-[3-methyl-3-mesityl-cyclobutyl]-thiazol-2-yl)-hydrazonomethyl)-phenol, *J. Mol. Struct.*, 1048 (2013) 382–391.
- [11] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *Carbon-13 NMR spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, (1988).
- [12] R. R. Saravanan, S. Seshadri, S. Gunasekaran, R. Mendoza-Meroño, Garcia-Granda S. Crystallographic, experimental (FT-IR and FT-RS) and theoretical (DFT) investigation, UV-Vis, MEP, HOMO-LUMO and NBO/NLMO of (E)-1-[1-(4-Chlorophenyl) ethylidene] thiosemicarbazide. *Spectrochim. Acta Part A*, 121 (2014) 268-275.
- [13] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 2 782. (1934)
- [14] J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, *J. Phys. Chem., A* 111, 1358–1361. (2007)
- [15] R.G. Pearson, *J. Chem. Sci.*, 117 369–377. (2005)
- [16] R. Anbarasan, A. Dhandapani, S. Manivarman, S. Subashchandrabose, H. Saleem, Synthesis and spectroscopical study of rhodanine derivative using DFT approaches, *Spectrochimica Acta Part A: Mol and Biomol Spectroscopy*, 146 (2015) 261-272.
- [17] Z. Demircioglu, Ç. A. Kastas, O. Büyükgüngör, Theoretical analysis (NBO, NPA, Mulliken Population Method) and molecular orbital studies (hardness, chemical potential, electrophilicity and Fukui function analysis) of (E)-2-((4-hydroxy-2-methylphenylimino) methyl)-3-methoxyphenol, *J. Mol. Struct.*, 1091 (2015) 183–195.
- [18] Glendening ED, Reed AE, Carpenter JE, Weinhold F. NBO 3.1 Program Manual, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI.
- [19] T.K. Kuruvilla, J.C. Prasana, S. Muthu, J. George, S.A. Mathew, Quantum mechanical and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman) study, NBO analysis, HO- MO-LUMO, first order hyperpolarizability and molecular docking study of methyl[(3R)-3-(2-methylphenoxy)-3-phenylpropyl]amine by density functional method, *Spectrochim Acta A*, 188 (2018) 382–393.
- [20] C. Adant, M. Dupuis, J.L. Bredas, Ab initio study of the nonlinear optical properties of urea: electron correlation and dispersion effects, *Int. J. Quantum Chem.*, 56 (1995) 497–507

- [21] Y. Yang, Z. Tang, P. Zhou, Y. Qi, Y. Wang, and H. Wang, Excited-state intramolecular proton transfer mechanism for 2-(quinolin-2-yl)-3-hydroxychromone: A detailed time-dependent density functional theory study, *Journal of Molecular Liquids* 260, (2018) 447-457.
- [22] G. Saleh, C. Gatti, L. Lo Presti, Non-covalent interaction via the reduced density gradient: independent atom model vs experimental multipolar electron densities, *Comput. Theor. Chem.* 998 (2012) 148–163.
- [23] T. Lu, F. Chen, Multiwfn : un analyseur de fonction d'onde multifonctionnel, *Journal of computational chemistry*, 33 (2012) 580–592.
- [25] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, VMD: Visual molecular dynamics, *Journal of molecular graphics*, 14 (1996) 33-38.

## Conclusion générale et perspectives

---

A l'issue de ce travail de recherche, la structure d'un nouveau composé organique hétérocyclique de la famille des quinoléines, NBQA, a été déterminée en utilisant, d'une part, la technique de diffraction X sur monocristal et d'autre part, les calculs théoriques de la chimie quantique. Ainsi, la structure de composé de formules chimiques,  $C_{18}H_{14}N_4O_4 \cdot H_2O$  a été déterminée par spectroscopie IR et spectroscopie RMN. Par la suite, une analyse structurale détaillée a été réalisée et les résultats sont utilisés pour l'étude des propriétés moléculaires, électroniques et optoélectroniques de ce matériau.

Les améliorations techniques des expériences de la diffraction de rayons X sur monocristal, le développement des progrès de l'informatique et plus particulièrement les logiciels de cristallographie nous ont permis de résoudre les structures moléculaires ainsi que les structures cristallographiques du nouveau composé quinoléique synthétique. Ceci constituait le premier objectif de ce travail.

Un objectif sous-jacent de notre étude consistait à exploiter les différents spectres issus des différentes techniques spectrales (IR, RMN, UV-Visible) et à chercher la conformation moléculaire la plus stable puis calculer les spectres moléculaires théoriques en utilisant la modélisation moléculaire. L'élucidation de ces structures moléculaires nous a permis d'accéder à leurs propriétés physicochimiques et électroniques.

Le premier matériau que nous avons étudié baptisé le NBQA, cristallise dans le système cristallin monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$  avec la multiplicité de huit molécules par unité asymétrique.

En plus de la diffraction des rayons X sur monocristal, la stéréochimie moléculaire de notre matériau NBQA a été confirmée par:

- ✚ la résonance magnétique nucléaire qui a permis d'élucider les squelettes carbonés ainsi que la répartition des atomes d'hydrogène formant les structures moléculaires de NBQA.
- ✚ l'absorption optique de rayonnement UV-Visible qui a permis de confirmer la délocalisation électronique et la conjugaison des liaisons chimiques formant notre structure moléculaire organique. Cette technique a été choisie pour cette étude vu son importance pour la détermination des propriétés électroniques et optoélectroniques des nouveaux matériaux fonctionnels.

## Conclusion générale et perspectives

---

L'étude des interactions inter- et intramoléculaires a été effectuée par l'analyse de surface d'Hirshfeld (HS). L'empilement cristallin de composé étudié est assuré par des liaisons faibles de type hydrogène qui forment l'architecture tridimensionnelle de cet empilement. Ces liaisons sont de type C–H...O et C–H...N. D'autres liaisons de type  $\pi$ – $\pi$  qui assurent le lien entre les cycles quinoléiques des molécules voisines sont aussi observées. Ces interactions ont été quantifiées et les contacts les plus importants sont les interactions de type H...H qui contribuent avec un pourcentage de 32.1% à la SH du NBQA.

En parallèle à l'étude expérimentale, nous avons procédé à une étude théorique détaillée en utilisant les méthodes de chimie quantique afin de déterminer les propriétés structurales et spectroscopiques de la molécule. Les calculs étant effectués à l'aide de la méthode ab initio de type Möller-Plesset (MP2) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les deux fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE avec la base de calcul 6-311G(d,p) implémentées dans le programme Gaussian 09. Les paramètres géométriques (distances interatomiques, angles de valence, angles dièdres) des structures moléculaires optimisées et celle déterminée par la diffraction de rayons X sont en très bon accord.

L'étude spectroscopique a indiqué qu'une bonne corrélation a été observée en comparant les résultats des analyses physicochimiques expérimentales avec ceux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces résultats sont représentés par les bandes d'absorption moléculaire déterminées par les spectres UV-Visible expérimentaux et théoriques obtenus par TD-DFT au niveau de calcul BPV86/6-311G(d,p) ainsi que les déplacements chimiques des noyaux de carbone et des noyaux d'hydrogène calculés par la méthode GIAO.

L'analyse computationnelle nous a permis de spécifier les propriétés électroniques des structures quinoléiques. A cet effet, le moment dipolaire, les charges de Mulliken, l'analyse de l'orbitale naturelle de liaison, le potentiel électrostatique, les niveaux d'énergie HOMO – LUMO, le gap énergétique, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité ont été calculés. Les calculs étant effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les deux fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE avec la base de calcul 6-311G(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.

## Conclusion générale et perspectives

---

Le caractère nucléophile ou électrophile des sites réactifs moléculaires caractérisant ce matériau quinoléique (NBQA) a été estimé par :

- ✚ le potentiel électrostatique moléculaire dans lequel les sites électrophiles sont colorés en rouge et jaune et situés sur les atomes d'oxygène du groupement nitro et l'atome d'oxygène du groupement carbonyle tandis que les sites nucléophiles sont colorés en bleu et localisés autour des atomes d'hydrogène.
- ✚ les charges atomiques calculées par les analyses de populations électroniques (MPA et NBO). En fait, les atomes de charges négatives représentent les sites réactifs de caractère électrophile alors que les atomes de charges positives les plus importantes indiquent les sites réactifs de caractère nucléophile.

Ensuite, d'autres grandeurs énergétiques ont été calculées comme le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique, l'électronégativité, le potentiel électronique, la dureté globale et la mollesse globale. Ces descripteurs globaux de réactivité chimique (GCRD) sont très importants pour identifier le comportement électronique de matériau étudié.

L'analyse de la forme des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) montre que l'orbitale HOMO est fortement délocalisée sur toute la molécule sauf le groupe nitro tandis que la LUMO est principalement délocalisée sur le groupement nitro-phényle et l'hydrazide et le fragment carbonyle.

La localisation des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) ainsi que la détermination des valeurs des gaps énergétiques théoriques ont permis de calculer le pourcentage de la contribution de chaque fragment moléculaire dans le transfert de charges.

En perspectives et dans la continuité de ce travail de recherche, il est souhaitable d'élargir et de compléter ce travail par une étude sur la détermination de la répartition de la densité de charge dans les composés organiques moléculaires. Cette étude peut être effectuée en utilisant un enregistrement des données de diffraction X à haute résolution et à très basse température afin d'éliminer l'effet de l'agitation thermique et de réduire l'impact des erreurs systématiques liées au phénomène de diffraction X.

Par ailleurs étant donné les valeurs de l'énergie du gap théoriques obtenues qui sont de l'ordre de 2,13 eV, le matériau analysé (NBQA) peut être ainsi un candidat potentiel pour des applications dans le domaine du photovoltaïque que nous envisageons également d'exploiter à l'avenir.

---

## **Résumé**

Notre travail a été consacré à l'étude structurale obtenue par diffraction des rayons X et par calcul théorique de d'un nouveau matériau quinoléique synthétisé, de formule chimique  $C_{18}H_{14}N_4 \cdot H_2O$  et d'acronyme NBQA.

Ce matériau organique (NBQA) a été caractérisé en utilisant deux approches complémentaires; l'approche expérimentale basée sur des techniques d'analyse physicochimique et l'approche théorique en utilisant des méthodes quanto-chimiques ab initio de type Möller-Plesset (MP2) et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec les fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE, en utilisant la base de calcul 6-311G(d,p). La méthode DFT donne des résultats qui sont en bon accord avec l'expérience.

D'un point de vue structurale, le composé NBQA cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$  avec huit molécules par maille cristalline. La structure cristallographique de notre matériau organique a été résolue par les méthodes directes et affinée par la méthode des moindres carrés sous le logiciel WINGX.

La structure moléculaire obtenue par la diffraction des rayons X a été confirmée par des mesures spectroscopiques : FT-IR, déplacements chimiques RMN de  $^1H$  et  $^{13}C$ , UV-Visible.

La cohésion cristalline dans ce matériau quinoléique est assurée par un réseau de liaisons hydrogènes de type  $C...H...N$  et  $C...H...O$ . Les transitions électroniques sont calculées par la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT). Le gap énergétique entre les énergies des orbitales moléculaires les plus hautes occupées (HOMO) et les énergies des orbitales moléculaires les plus basses vacantes (LUMO) est obtenu en calculant les énergies des orbitales moléculaires frontières en utilisant les niveaux de calcul BPV86/6-311G(d,p) et GGA-PBE/6-311G(d,p). Les énergies HOMO et LUMO calculées et l'analyse des orbitales naturelles de liaison (NBO) ont révélé que le transfert de charge se produit dans la molécule étudiée.

Les charges atomiques de Mulliken et le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) sont déterminés afin de trouver les sites les plus réactifs vis-à-vis d'attaques électrophiles et nucléophiles.

---

## ***Abstract***

Our work is devoted to a comparative study between X-ray experimental and theoretical structural analysis of new synthesized quinoleic material with chemical formula  $C_{18}H_{14}N_4O_4 \cdot H_2O$  and acronym NBQA.

The organic material was characterized using two complementary approaches; the experimental approach using physicochemical analysis methods and the theoretical ones using the quanta chemical methods ab initio Møller-Plesset (MP2) and the Density Functional Theory with BPV86 and GGA-PBE functionals at 6-311G (d,p) basis set. The DFT method gives results with good agreement to the experimental ones.

From a structural point of view, the NBQA compound crystallizes in the monoclinic system, the space group  $C2/c$ , with eight molecules per unit cell. The crystallographic structure of our organic material was determined by direct methods and refined by the least squares method under the WINGX software.

The molecular structure obtained by X-ray diffraction was confirmed by spectroscopic measurements: FT-IR,  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR chemical shifts, UV-Visible. The crystalline cohesion in the quinoleic material is ensured by a network of hydrogen bonds of the type  $C \dots H \dots N$  and  $C \dots H \dots O$ . The electronic transitions are calculated by time-dependent density functional theory (TD-DFT). The energy band gap between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies are obtained by computing the frontier molecular orbitals using the BPV86/6-311G(d,p) and PBE/6-311G(d,p) levels. The calculated HOMO and LUMO energies and NBO analysis revealed that charge transfer occurs within the molecule. Mulliken atomic charges and molecular electrostatic potential (MEP) are simulated using both functionals to find more reactive sites for electrophilic and nucleophilic attack.

## ملخص

لقد خصصنا عملنا هذا لدراسة مقارنة بين البنية البلورية الناتجة عن انعراج الأشعة السينية و الناتجة عن الدراسة النظرية للمادة الكينونية الجديدة المصنعة، ذات الصيغة الكيميائية  $C_{18}H_{14}N_4O_4 \cdot H_2O_2$  والمختصر NBQA . تتميز هذه المادة العضوية (NBQA) باستخدام نهجين متكاملين؛ النهج التجريبي القائم على تقنيات التحليل الفيزيائي الكيميائي والنهج النظري باستخدام الطرق الكيميائية الكمية *ab initio* من نوع Möller-Plesset (MP2) وتابع دالة الكثافة (DFT) مع التوابع BPV86 و GGA-PBE و القاعدة 6-311G (d, p). إن الدراسة النظرية DFT باستعمال التابعين السابقين الذكر أعطت نتائج مطابقة مع تلك المستقاة من التجربة.

من الناحية البنوية، يتبلور المركب NBQA طبقا للنظام الأحادي ذو الزمرة الفراغية C2/c بثماني جزيئات في وحدة الخلية البلورية. تم تحديد البنية البلورية لمادتنا العضوية بواسطة الطرق المباشرة وعدلت بطريقة المربعات الصغرى من خلال البرنامج WINGX.

البنية الجزيئية التي تم الحصول عليها بواسطة حيود الأشعة السينية تم تأكيدها عن طريق القياسات الطيفية: الأشعة تحت الحمراء. الرنين المغناطيسي النووي. الأشعة المرئية وفوق البنفسجية. هذه التقنيات التحليلية الطيفية أجريت كذلك نظريا باستعمال نفس طريقة الحساب التي نفذت أثناء التحسين الجزيئي. توفر التماسك البلوري عن طريق شبكة من الروابط الهيدروجينية من النوع CH...N و CH...O . أما الانتقالات الالكترونية فقد تمت دراستها باستعمال نظرية تابع دالة الكثافة المرتبطة بالزمن (TD-DFT). إن فجوة الطاقة بين المدارات الجزيئية العليا المملوءة (HOMO) والمدارات الجزيئية السفلى الفارغة (LUMO) تحصلنا عليها بدراسة المدارات الجزيئية الحدودية باستعمال طريقتي الحساب GGA-PBE / 6-311G (d, p) و BPV86 / 6-311G (d, p) . إن الطاقات HOMO و LUMO و توزيعها بالإضافة إلى المدارات الطبيعية للرابطة (NBO) بينت أن هناك انتقال للشحن في الجزيئة. و لقد تم أيضا حساب الشحن الذرية لميليكان و الكمون الكهروستاتيكي الجزيئي (MEP) من أجل معرفة المواقع النيكلوفيلية و الالكتروفيلية الفعالة.