

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de chimie

Mémoire

Présenté par :

KHELIFA YACINE
BOUHENNOUCHE YUCEF

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie des Matériaux

Sujet :

Étude des propriétés structurale, électrostatique et relation entre structure / activité d'un dérivé du composé organique morpholine

Présenté le : 01 juillet 2019

Mr. T. MOUMEN	Président (M.C.A)	UNIV -Tiaret
Mme. S. SOUALMI	Examinatrice (M.C.A)	UNIV -Tiaret
Mme. M. DRISSI	Encadreur (M.C.A)	UNIV -Tiaret



Remerciements

Nous remercions en premier lieu notre dieu qui nous a éclairé le chemin du savoir et qui nous a donné la volonté et la patience d'achever ce modeste travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à notre promotrice Dr. DRISSI Mokhtaría, maître de conférences classe A à l'Université IBN KHALDOUN - TIARET qui a proposé et a dirigé ce travail; et aussi pour son encouragement et son écoute à notre égard et son entière disponibilité.

Nous tenons à adresser nos vifs remerciements et l'expression de nos profonds respects à Monsieur T.

MOUMEN, maître de conférence classe A et à Madame S. SOUALMI, maître de conférences classe A à l'Université IBN KHALDOUN - TIARET, nous ont fait en acceptant d'examiner notre travail.

*Khelifa yacine.✍
Bouhennouche youcef.*

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur
de L'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur
procure*

bonne santé et longue vie.

A toute ma famille (mes frères et mes sœurs)

A mon professeur

Dr. M. DRISSI qui mérite tous mes respects

À MES AMIS DE TOUJOURS :

*Ali ,Nourddine,Fayçel,Saïd,Habïb,Mokhtar,Hamïd,Ahmed,
Walïd,Mansour*

*En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des
moments agréables que nous avons passés ensemble. Veuillez
trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus
profond et mon affection la plus sincère.*

A mon binôme Yacine

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, je vous
dis merci.*

Youcef 

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur
de L'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur
procure*

bonne santé et longue vie.

A toute ma famille (mes frères et mes sœurs)

A mon professeur

Dr. M. DRISSI qui mérite tous mes respects

À MES AMIS DE TOUJOURS :

*Ali ,Nourddine,Fayçel,Saïd,Habïb,Mokhtar,Hamïd,Ahmed,
Walïd,takïeddïn*

*En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des
moments agréables que nous avons passés ensemble. Veuillez
trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus
profond et mon affection la plus sincère.*

A mon binôme Youcef

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, je vous
dis merci.*

Yacine 

Table des Matière

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction Générale	1
Référence bibliographiques	3

**CHAPITRE I : Approches théoriques et expérimentales
d'analyse structural**

I.1.Introduction.....	4
I.2. Approche expérimentale : Diffraction des Rayon X.....	4
I.2.1. Principe de diffraction des rayons X par les cristaux (Loi de Bragg).....	4
I.2.2. Nature des rayons X.....	6
I.2.3. Production du RX.....	6
I.2.4. Propriétés de RX	8
I.3. Approche théorique : modélisation moléculaire.....	9
I.3.1.Mécanique Quantique	9
I.3.1.1. Bases de la mécanique quantique	9
I.3.1.2. Équation de Schrödinger.....	10
I.3.1.3. Méthodes ab-initio (Hartree- Fock- Roothann).....	11
I.3.1.4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	12
I.3.1.5. Méthodes de semi-empiriques.....	12
I.4. Mécanique moléculaire	14
I.5. Le champ de force	15
I.5.1. Energie d'interaction entre atomes lies.....	15
I.5.1.1. Energie d'élongation.....	16
I.5.1.2 Energie de flexion	16
I.5.1.3. Energie de torsion	17

I.5.2. Energie d'interaction entre atomes non liés	18
I.5.2.1. Energie de Van der Waals	19
I.5.2.2. Les interactions électrostatiques	20
I.5.2.3. Liaison hydrogène	20
I.6. Domaine d'application de la modélisation moléculaire	20
I.6.1. Etude de la structure	21
I.6.2. Interprétation de la réactivité	21
I.6.3. Analyse conformationnelle	21
I.7. Limitation de la modélisation moléculaire	22
Références bibliographiques	23

CHAPITRE II : Analyse Structurale de C₁₈H₁₉NO₃S

II.1. Modélisation moléculaire	24
II.2. Description de la molécule	24
II.2.1. Description Cristallographiques	24
II.3. Domaine d'application	26
II.4. Outils informatique	27
II.4.1. Gaussian09	27
II.4.2. Gaussian View05	27
II.4.3. Logiciel Cristallographique MoPro	28
II.4.3.1. MoPro : analyse de la structure et densité électronique moléculaire (cristallographie)	28
II.5. Application de la modélisation moléculaire sur (2E)-1-[4-hydroxy-3-(morpholin- 4-ylmethyl)-phenyl]-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one	29
II.5.1. Optimisation géométrique	29
II.6. Analyse structurale	32
II.6.1. Longueurs des liaisons chimiques	32
II.6.2. Angles de valence	33
II.6.3. Angles de torsion	35

II.7. Conclusion.....	37
Références bibliographiques.....	38

Chapitre III: Propriétés vibrationnelle et optiques non linéaires

III.1. Introduction.....	39
III.2. Analyses vibrationnel théoriques de la molécule.....	39
III.2.1. Généralités sur la spectroscopie infrarouge.....	39
III.2.2. Principe de la spectroscopie IR.....	40
III.2.3. Fréquence de vibration.....	41
III.2.4. Energie de vibration.....	41
III.2.5. Modes vibrationnels.....	41
III.2.5.1. Vibrations d'Élongation.....	41
III.2.5.2. Vibrations de déformation dans et hors du plan.....	42
III.2.6. Etude des propriétés vibrationnelles de la molécule (2E)-1-[4-hydroxy-3-(morpholin - 4-ylmethyl)-phenyl]-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one.....	42
III.3. Quelques vibrations caractéristiques d'élongation de C ₁₈ H ₁₉ NO ₃ S.....	43
III.3.1. Vibrations d'élongation de liaison C-H (ν_{C-H}).....	43
III.3.2. Vibrations d'élongation de liaison O-H.....	44
III.3.3. Vibrations d'élongation de liaison C=O ($\nu_{C=O}$).....	44
III.3.4. Vibrations d'élongation de liaison C=C ($\nu_{C=C}$).....	45
III.3.5. Vibration d'élongation de la liaison C-N.....	45
III.4. Quelques vibrations caractéristiques déformations de C ₁₈ H ₁₉ NO ₃ S.....	46
III.4.1. Vibration de déformation de cycle benzène.....	46
III.4.2. Vibration de la liaison C-S.....	46
III.5. Analyse optique non linéaire : Polarisabilité et Hyperpolarisabilité.....	47

III.6. Energies des orbitales moléculaires et transfert de charge.....	50
III.7. Conclusion.....	53
Références bibliographiques.....	54

Chapitre IV: Analyse expérimentale de la densité de charge moléculaire

IV. Introduction.....	55
IV.2. Fonctionnalités générales du logiciel MoPro: analyse de la structure et densité électronique moléculaire (cristallographie)	55
IV.2.1. Contexte d'utilisation du logiciel.....	56
IV.2.2. Affinement structurale	56
IV.3. Affinement de la distribution de la charge de la molécule.....	60
IV.3.1. Déformation de la charge dans le groupe thiophène	60
IV.3.2. Déformation de la charge dans le groupe aromatique.....	61
IV.3.3. Déformation de la charge dans le groupe Morpholine.....	61
IV.4. Propriétés physiques dérivées de la densité électronique.....	63
IV.4.1. Charges nettes atomiques	63
IV.4.2. Moment dipolaire moléculaire.....	64
IV.4.3. Potentiel électrostatique.....	67
IV.5. Conclusion.....	70
Références bibliographique.....	71
Conclusion et perspectives.....	72
Annexe.....	75

Liste des abréviations

Liste d'abréviation

AM1	Austrin Model 1
CNDO	Complete Neglect Of Differential Overlep
DFT	Théorie de La Fonctionnelle de Densité
DRX	Diffraction des Rayons X
HF	Hartree-Fock
INDO	Intermediate Neglect Of Differential Overlap
MM	Mécanique Moléculaire
MINDO	Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap
MNDO	Modified Neglect Of Diatomic Overlap
MQ	Mécanique Quantique
PM 3	Parametric Method 3
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SAM1	Semi-Ab-Intio Model 1
SCF	Self Consistent Field

Liste des figures

liste des figures

Figure I.1	Loi de Bragg.....	5
Figure I.2	Production de rayons X par un tube à rayons X (ici à anode fixe)	7
Figure I.3	Spectre produit avec un tube à rayons X	7
Figure I.4	Interaction non-liantes.....	15
Figure I.5	Energie d'élongation entre deux atomes liés	16
Figure I.6	Energie de déformation des angles de valence	17
Figure I.7	Angle dièdre formé par les atomes i-j-k-l.....	17
Figure I.8	Interactions électrostatiques entre deux atomes.....	19
Figure II.1	Structure géométrique de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$	25
Figure II.2	Représente la forme cristallographique de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$	26
Figure II.3	Optimisation de la molécule obtenue par la méthode DFT/6-311G+(d).	30
Figure II.4	Optimisation de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$ obtenue par Mopro	30
Figure II.5	Représentation des distances interatomiques.....	32
Figure II.6	Représentation des angles de valence.....	33
Figure II.7	Schéma descriptif d'un angle de torsion.....	35
Figure III.1	Spectre électromagnétique d'ans l'infrarouge	40
Figure III.2	Spectre d'IR de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$	43
Figure III.3	Représente Vibrations d'élongation de liaison C-H(ν_{c-h}) de $C_{18}H_{19}NO_3S$	43
Figure III.4	Vibrations d'élongation de liaison O-H de $C_{18}H_{19}NO_3S$	44
Figure III.5	Vibrations d'élongation de liaison C=O de $C_{18}H_{19}NO_3S$	44

Figure III.6 Vibrations d'élongation de liaison C=C ($\nu_{C=C}$) de $C_{18}H_{19}NO_3S$	45
Figure III.7 Vibrations d'élongation de liaison C-N de $C_{18}H_{19}NO_3S$	45
Figure III.8 Déformation de cycle benzène de $C_{18}H_{19}NO_3S$	46
Figure III.9 Vibration déformation de la liaison C-S la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$	46
Figure III.10 Représent l'énergie de Gap de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$ par la méthode DFT/6-311G+(d)	51
Figure.IV.1: Structure finale de la molécule après l'affinement structurale.....	60
Figure IV. 2. Déformation de la charge dans le groupe thiophène.....	60
Figure IV.3 : Déformation de la charge dans le groupe aromatique.....	61
Figure IV.4 : Déformation de la charge dans le groupe Morpholine.....	62
Figure IV.5: Déformation de la charge dans le plan C15-N1-C18 du groupe Morpholine...	62
Figure IV.6: Déformation de la charge dans le plan C16-O3-C17 du groupe Morpholine....	62
Figure IV.7 : Orientation du moment dipolaire moléculaire du composé $C_{18}H_{19}NO_3S$	66
Figure IV.8 : Potentiel électrostatique de la molécule (a) expérimental (b) théorique	68
Figure IV.9 : Potentiel électrostatique dans le groupe morpholine de la molécule : (c) expérimental, (d) théorique.....	67
Figure IV.10 : montre que le MEP de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$	69

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Données cristallographiques et les conditions expérimentales	25
Tableau II.2 : Paramètres positionnelles (Å) de la molécule obtenues par DFT/6-311G+(d).....	31
Tableau II.3 : Longueurs de liaisons (Å) de la molécule obtenues par B3LYP et DRX	32
Tableau II.4 : Angles de valence en (°) de la molécule obtenus par DFT et DRX	34
Tableau II.5 : Angles de torsion en (°) de la molécule obtenus par DFT et DRX	36
Tableau III.1 : Valeurs de α , β du premier ordre de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$ Obtenus au niveau d'HF et de la DFT/B3LYP	49
Tableau III.2 : Energies des HOMO-LUMO de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$	52
Tableau IV.1 : Facteurs de confiance de l'affinement	57
Tableau IV.2 : Paramètres positionnels (Å) de la molécule obtenues par DRX.....	58
Tableau IV.3 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope de la molécule obtenue par DRX	59
Tableau IV.4 : Charges nettes (q) pour les différents atomes du composé $C_{18}H_{19}NO_3S$	64
Tableau IV.5 : Composants du moment dipolaire de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$ obtenus par l'affinement multipolaire, HF et DFT/B3LYP.....	66

Introduction Générale

Introduction générale

Depuis l'avènement de l'outil informatique, et la performance croissante des appareils de diffraction des rayons X, la détermination de la structure cristalline des monocristaux, à partir des données des rayons X, reste la méthode la plus aisée et la plus efficace à mettre en œuvre pour caractériser les propriétés structurales des solides cristallins.

Afin d'attester la qualité des spectres de la diffraction des rayons X, la chimie théorique doit être présente dans une étude structurale moléculaire dans le terme d'étude comparative ou complémentaire. La chimie théorique est une application des méthodes théoriques et des méthodes de calcul pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique. Ces méthodes peuvent être relativement simples et utilisables rapidement ou au contraire elles peuvent être extrêmement complexes et demander des centaines d'heures de temps d'ordinateur. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire.

Les méthodes théoriques utilisées pour l'obtention de modèles permettant de comprendre de prédire la structure, les propriétés physicochimiques et les interactions moléculaires sont connues sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Ces méthodes permettent de fournir des informations complémentaires à celles obtenues par des méthodes expérimentales. Dans la recherche structurale des nouveaux composés il faut toujours valider une étude expérimentale (RX, RMN....) par confrontation la modélisation moléculaire avec sur des molécules [1-5].

Le présent de travail s'inscrit dans le cadre de déterminer la distribution de la densité électronique précise sur le long des liaisons de la molécule dans un composé : (2E)-1-[4-hydroxy-3-(morpholin-4-ylmethyl)-phenyl]-3-(thiophen-2-yl) prop-2-en-1-one ($C_{18}H_{19}NO_3S$), à partir des données expérimentales DRX et des calculs théoriques d'une part et d'autre part de calculer le moment dipolaire moléculaire et déterminer la nature de transfert de charge en présentant la répartition du potentiel électrostatique de la molécule. Sachant que la molécule a une propriété dans le domaine biologique.

La morpholine présente les propriétés chimiques caractéristiques d'une amine secondaire. Cependant, la présence de l'oxygène dans l'hétérocycle a pour effet de réduire la densité électronique sur l'atome d'azote. Les propriétés nucléophiles et basiques de la morpholine sont donc moins marquées que pour les amines secondaires de structure proche (la pipéridine par exemple)[6].

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres principaux. Outre une introduction générale, un rappel bibliographique des différentes méthodes utilisées en chimie quantique moderne y compris celle relatives à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode Hartree-Fock (HF), les méthodes semi-empiriques et une description des bases d'orbitales atomiques font l'objet du premier chapitre. Et le second chapitre contient la description moléculaire de notre composé et aussi les outils informatiques utilisés dans ce travail. Après cette étape nous avons effectué une étude théorique des paramètres géométriques tels que les longueurs des liaisons, les angles de valence et les angles de torsion avec deux méthodes de la chimie quantique HF [7] et DFT [8] en utilisant la base 6-311G(d,p). Les résultats obtenus sont comparés avec ceux obtenus à partir des données de diffraction des rayons X.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons successivement :

- une étude vibrationnelle de la spectroscopie infrarouge en utilisant les calculs théoriques pour décrire les modes normaux de vibrations à partir de la DFT et HF.
- Une étude de l'effet de la méthode, la fonctionnelle (DFT et HF) sur les propriétés optiques non linéaires et les propriétés énergétiques tel que le gap énergétique

Dans le quatrième chapitre, nous allons effectuer une étude des propriétés électroniques telles que le moment dipolaire, les charges atomiques de la molécule telle que les charges de Mulliken et le potentiel électrostatique. Nous présenterons ainsi les cartes de densité électronique pour illustrer la répartition des charges électroniques sur les atomes et le long des différentes liaisons de la molécule. On verra que l'obtention de ces cartes est soumise à la connaissance avec la plus grande précision possible des paramètres structuraux (paramètres de position et d'agitation thermique) des atomes constituant la molécule (2E)-1-[4-hydroxy-3-(morpholin-4-ylmethyl)-phenyl]-3-(thiophen-2-yl) prop-2-en-1-one.

Nous clôturons par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus et leur apport significatif sur ce vaste thème de recherche. Quelques perspectives de recherche sur la suite de ce travail seront données.



Références

- [1]. **Hamzaoui F**, Etude par diffraction des rayons-X et calcul semi-empirique des grandeurs électrostatiques moléculaires du composé 3-Methyl-4-Nitropyridine N-Oxide (POM), Thèse soutenue à l'Université des Sciences et Technologie de Lille, N° d'ordre 1486 , **1995**.
- [2]. **Chouaih A**, Etude par diffraction des rayons X des propriétés structurales de molécules d'intérêt industriel, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2006**
- [3]. **Drissi M**, 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**
- [4]. **Benhalima N**, Modélisation de la structure d'un nouveau composé à propriétés optiques nonlinéaires, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2013**
- [5]. **Yahiaoui Y**, Analyse structurale et thermique du composé C₁₂H₁₈ONFBr₂, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2014**
- [6]. **F. Yesilyurt, a bdullah Aydin, H.Inci Gul, M. Akkurtc and N. Dilek Ozcelikd** Crystal structure of (2E)-1-[4-hydroxy-3-(morpholin-4-ylmethyl)-phenyl]-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one. **28 May 2018**.
- [7]. **A. D. Becke**, J. Chem. Phys. 107, 8554–8560, **(1997)**.
- [8]. **G. Rauhut, P. Pulay**, J. Phys. Chem. 99, 3093–3100, **(1995)**.

Chapitre I

*Approches expérimentales et théoriques
d'analyse structurale*

I.1 Introduction

Les principales méthodes qui permettent de déterminer la géométrie d'une molécule sont les méthodes de diffraction et les méthodes quantiques. Les informations que ces méthodes peuvent apporter concernant la structure moléculaire sont de deux sortes : qualitatives (forme générale et symétrie d'une molécule) et/ou quantitatives (positions relatives de tous les atomes dans une molécule, angles et longueurs de liaison et angles de torsion). Les méthodes de diffraction sont basées sur le phénomène de diffraction dans lequel une partie des radiations change de direction sans transfert d'énergie. Ces radiations peuvent être de nature électromagnétique rayons X ou corpusculaire (des petites particules rapides comme les électrons ou les neutrons).

Il y a différentes techniques numériques de modélisation moléculaires dont les codes sont disponibles dans le monde académique ou commercial. Un exemple de ces méthodes, les méthodes de la chimie quantique, ces méthodes permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les ions, les surfaces de solides, etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés.

I.2. Approche expérimentale : Diffraction des Rayon X

D'une manière générale, l'interaction entre des photons incidents et les électrons du matériau crée la diffusion des rayons X, et par des interférences destructives et constructives on a le phénomène de diffraction des rayons X. On note que, ce phénomène est une conséquence de la disposition ordonnée des atomes dans le cristal.

Par ailleurs, La diffraction des rayons X est une méthode expérimentale qui fournit des différents niveaux d'informations dépendant de la résolution des données. Cette dernière permet d'obtenir des informations structurales des composés à partir de la détermination de leur distribution électronique.

I.2.1. Principe de diffraction des rayons X par les cristaux (Loi de Bragg)

D'un point de vue général, l'interaction entre un faisceau de rayons X et la matière provoque une vibration des électrons des atomes et donc ils se comportent comme étant des oscillateurs. Ainsi, ils émettent un rayonnement de même longueur d'onde dans l'espace environnant, de telles

sortes que, les ondes diffusées donnent par interférences des pics de diffraction dans des directions bien déterminées.

Le faisceau des rayons X est diffracté par une famille de plans réticulaires (h, k, l), la réflexion de la lumière se fait sous un angle téta appelé angle de Bragg (schéma I.1): où P_1 et P_2 deux plans réticulaires parallèles entre eux, d : étant la distance minimale entre P_1 et P_2 . θ : l'angle d'incidence, les électrons supposés (en O et C) sous l'action du champ électromagnétique oscillant vont se mettre à vibrer.

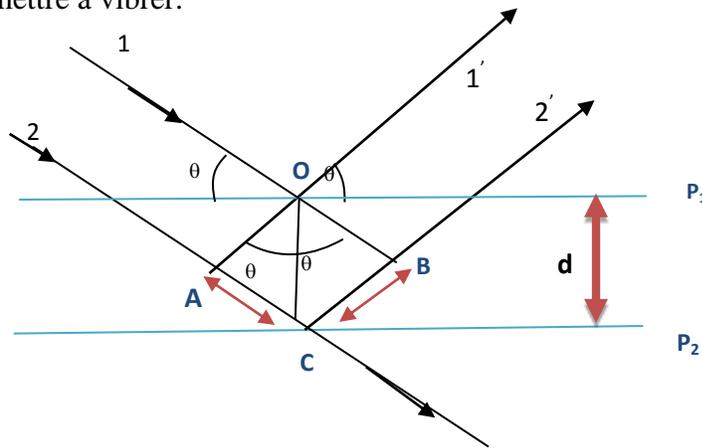


Figure. I.1. Loi de Bragg

Il est à signaler que, pour une direction particulière où les rayons $1'$ et $2'$ émergent avec l'angle θ , on aura un maximum d'intensité si les ondes sont en phase. De telle sorte que, la différence de marche entre $1, 1'$ et $2, 2'$ est égale à $2AC$ et donc la différence de marche est égale à un entier de longueur d'onde λ .

Soit :

$$2AC = n.\lambda \text{ et } \frac{AC}{d} = \sin \theta \quad \text{(I.1)}$$

Ou encore :

$$2.d \sin \theta = n.\lambda \quad \text{(I.2)}$$

Cette expression exprime *la loi de BRAGG*¹ ou le faisceau diffracté fait un angle 2θ Par rapport au faisceau incident et le plan en position de réflexion est bissecteur de l'angle entre le faisceau incident et celui diffracté.

I.2.2. Nature des rayons X

Les **rayons X** sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence constitué de photons dont la longueur d'onde est comprise approximativement entre 0,001 nanomètre et 10 nanomètres (10^{-12} m et 10^{-8} m), correspondant à des fréquences de (3×10^{16} Hz à 3×10^{20} Hz). L'énergie de ces photons va d'une centaine d'eV (électron-volt), à environ un MeV.

Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, qui a reçu pour cela le premier prix Nobel de physique ; il leur donna le nom habituel de l'inconnue en mathématiques, X.

Les rayons X sont une des modalités principales de l'imagerie médicale et du contrôle non destructif où ils sont émis de manière non naturelle. Ils sont également utilisés en cristallographie. En astrophysique contemporaine, on mesure les rayonnements X de l'espace pour l'étudier.

I.2.3. Production du RX

Les rayons X sont un rayonnement électromagnétique comme les ondes radio, la lumière visible, ou les infra-rouge. Cependant, ils peuvent être produits de deux manières très spécifiques :

- **changements d'orbite d'électrons** provenant des couches électroniques ; les rayons X sont produits par des transitions électroniques faisant intervenir les couches internes, proches du noyau ; l'excitation donnant la transition peut être provoquée par des rayons X ou bien par un bombardement d'électrons, c'est notamment le principe de la spectrométrie de fluorescence des rayons X et de la microsonde de Castaing.
- **accélération d'électrons** (accélération au sens large : freinage, changement de trajectoire) ; on utilise deux systèmes :

¹ **William Lawrence Bragg** (31 mars 1890 à Adélaïde, Australie - 1^{er} juillet 1971 à Waldringford (Ipswich), Angleterre), est un physicien australien. Il a reçu, conjointement avec son père, Sir **William Henry Bragg**, le prix Nobel de physique de 1915 « pour leurs travaux d'analyse des structures cristallines à l'aide des rayons X.

Le freinage des électrons sur une cible dans un tube à rayons X : les électrons sont extraits par chauffage d'un filament métallique, la cathode, et accélérés par un champ électrique dans un tube sous vide. Ce faisceau est focalisé de manière à bombarder une cible métallique en tungstène ou en molybdène, appelée anode ou anti-cathode. Le ralentissement des électrons par les atomes de la cible provoque un rayonnement continu de freinage, dit Bremsstrahlung (nom commun féminin).

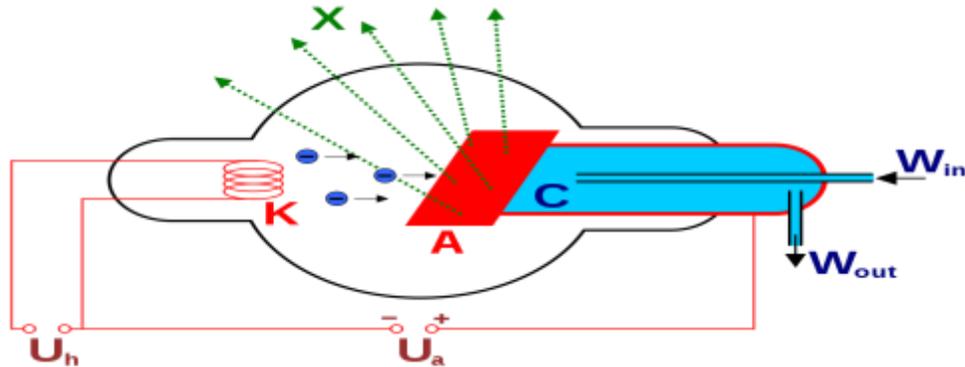


Figure. I.2 Production de rayons X par un tube à rayons X (ici à anode fixe).

- La courbure de la trajectoire dans des accélérateurs de particules : c'est le rayonnement dit « synchrotron », qui est un cas particulier de *Bremsstrahlung*.

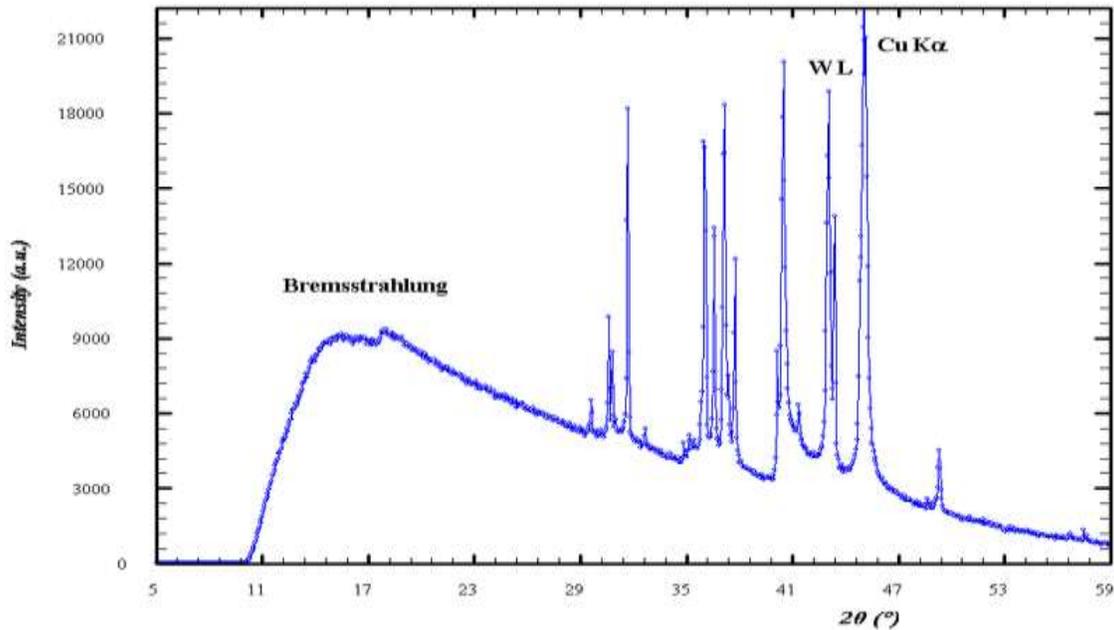


Figure. I.3 Spectre produit avec un tube à rayons X

Lors de la production de rayons X avec un tube à rayons X, le spectre est composé d'un rayonnement continu (*Bremsstrahlung*) auquel se superposent des raies spécifiques à l'anode utilisée et qui sont dues au phénomène de fluorescence.

I.2.4. Propriétés de RX

Historiquement, les rayons X étaient connus pour faire briller certains cristaux (fluorescence), Les principales propriétés des rayons X sont les suivantes :

- ✓ ils pénètrent facilement la « matière molle », c'est-à-dire la matière solide peu dense et constituée d'éléments légers comme le carbone, l'oxygène et l'azote, et sont facilement absorbés par la « matière dure » (matière solide dense constituée d'éléments lourds) ;
- ✓ l'ordre de grandeur de leur longueur d'onde étant celui des distances interatomiques dans les composés, la diffraction de rayons X sur les cristaux constituant les métaux ou roches est exploitée pour faire de l'analyse chimique (minéralogique). C'est la technique appelée radiocristallographie ;
- ✓ du fait de l'énergie importante des photons, ils provoquent des ionisations des atomes, ce sont des rayonnements dits « ionisants » ;
- ✓ ceci donne naissance au phénomène de fluorescence X, également utilisé en analyse chimique ; ces ionisations ont toutefois un effet délétère sur les cellules vivantes.
- ✓ On distingue les rayons X *durs* et rayons X *mous* selon leur énergie, pour les premiers supérieure à environ 5 à 10 keV (longueur d'onde inférieure à 0,1-0,2 nm). À l'inverse des rayons X durs, les rayons X mous sont facilement absorbés par une épaisseur millimétrique de matière solide.

I.3. Approche théorique : modélisation moléculaire

Les méthodes théoriques utilisent pour l'obtention de modèle permettant de comprendre De prédire la structure, les propriétés physicochimiques et les interactions moléculaires sont connues sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Ces méthodes permettent de fournir des informations complémentaires à celles obtenues par des méthodes expérimentales.

La modélisation moléculaire est une application des méthodes théoriques et des méthodes de calcul pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique.

Ces méthodes peuvent être relativement simples et utilisables rapidement ou au contraire elles peuvent être extrêmement complexes et demander des centaines d'heures de temps d'ordinateur.

La modélisation moléculaire implique l'utilisation des méthodes de calcul théoriques mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique (ab-initio ou semi-empirique,...) permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée.

La modélisation moléculaire associée à une représentation infographique des stéréochimies permet d'interpréter des phénomènes physico-chimiques, de suggérer des nouvelles expériences et d'analyser ainsi des résultats d'une façon plus critique que les expériences classiquement utilisées, mais ces deux approches purement théoriques ou expérimentales sont complémentaires. Le comportement des molécules peut être simulé de façon statique ou dynamique. Cette simulation inclut notamment le comportement et la flexibilité des molécules en solution, les mécanismes réactionnels et interactions mises en jeu dans la catalyse enzymatique, la reconnaissance ou la complexation, la prédiction de propriétés et de fonctionnalités à partir d'analogies de structure.

Les méthodes de la modélisation moléculaire peuvent être rangées en trois catégories :

- Les méthodes quantiques.
- La mécanique moléculaire.
- La dynamique moléculaire.

I.3.1. Mécanique Quantique

I.3.1.1. Bases de la mécanique quantique

La "mécanique quantique" a été inventée (entre 1925 et 1930) pour les besoins de la cause c'est-à-dire pour comprendre et expliquer les phénomènes observés à l'échelle atomique la stabilité des atomes et le caractère discret des spectres atomiques sont des phénomènes radicalement en contradiction avec les lois de la physique de Newton² et de Maxwell.

² **Isaac Newton** (25 décembre 1642-20 mars 1727) est un philosophe, mathématicien, physicien En mécanique, il a établi les trois lois universelles du mouvement qui constituent en fait des principes à la base de la grande théorie de Newton concernant le mouvement des corps, théorie que l'on nomme aujourd'hui « mécanique newtonienne » ou encore « mécanique classique ».

Le cadre conceptuel de la physique quantique est, à plus d'un titre, révolutionnaire et joue aujourd'hui encore un rôle essentiel dans notre compréhension de la structure de la matière.

Les méthodes de la mécanique quantique, qui font appel à la distribution des électrons répartis en orbitales autour de la molécule, impliquent des temps de calcul souvent élevés qui limitent leur usage à des petites molécules ou nécessitent le recours à de nombreuses approximations. Elles sont particulièrement adaptées au calcul des charges et des potentiels électrostatiques [1], à l'approche des mécanismes réactionnels ou à la polarisabilité. L'objectif de la mécanique quantique est principalement de déterminer l'énergie et la distribution électronique [2].

I.3.1.2.Équation de Schrödinger

Cette équation décrit comment la fonction d'onde se transforme au cours du temps. Pour l'instant elle va vous paraître compliquée, mais sa forme se rationalisera quand on sera un peu plus loin et qu'on aura vu le hamiltonien. On a donc une fonction $\psi(r)$ pour chaque valeur du temps t . On définit donc une fonction $\Psi(r, t)$. Attention, cette fonction n'est en aucun cas reliée à une densité de probabilité de mesure d'un temps ou quelque chose comme ça : $|\Psi(r, t)|^2 dt$ (noter l'élément différentiel dt) n'a aucune signification physique ! t est ici un paramètre et non un résultat de mesure.

Les équations de la chimie quantique sont basées sur la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER³ qui s'écrit pour les états stationnaires [3]:

$$H\Psi(R,r) = E \Psi(R,r) \quad (\text{I.3})$$

Où:

Ψ : Fonction d'onde de la molécule.

H : Hamiltonien totale d'une molécule comportant N noyaux et n électrons.

Il est défini par la somme de cinq termes (cinétique des électrons, cinétique des noyaux, répulsion entre électrons, répulsion entre noyaux et le terme d'attraction électrons-noyaux).

³ **Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger** (en allemand 12 août 1887 à Vienne. 4 janvier 1961) est un physicien , En imaginant l'équation d'évolution de la fonction d'onde associée à l'état d'une particule, il a permis le développement du formalisme théorique de la mécanique quantique. Cette équation d'onde, qui tient compte à la fois de la quantification et de l'énergie non relativiste, a été appelée par la suite équation de Schrödinger .

E : Energie totale d'une molécule.

Où R et r représentent respectivement l'ensemble des coordonnées des noyaux et des électrons, La résolution exacte de cette équation n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes mono-électroniques. Pour les systèmes poly électroniques, on fait appel aux méthodes d'approximation, pour la résolution approchée de l'équation de SCHRÖDINGER.

I.3.1.3. Méthodes ab-initio (Hartree- Fock- Roothann)

Les méthodes Ab initio sont caractérisées par l'introduction d'une base arbitraire pour étendre les orbitales moléculaires et alors le calcul explicite toutes les intégrales exigées qui impliquent cette base. Les calculs Ab initio peuvent être exécutés au niveau d'approximation de HartreeFock, qui est équivalent à un calcul du champ auto – cohérent SCF (Self Consistent Field). L'option et Les niveaux Hartree-Fock inclut les effets de corrélation qui n'est pas incluse au niveau d'approximation d'Hartree-Fock d'une solution non - relativiste pour l'équation de Schrödinger.

On n'utilise aucun paramètre empirique dans le calcul de l'énergie. L'hamiltonien d'un système à n électrons et N noyaux est donné par :

$$H_{\text{tot}} = T_E + T_N + V_{EN} + V_{EE} + V_{NN} \quad (\text{I.4})$$

Avec :

T_E : l'énergie cinétique des n électrons.

T_N : l'énergie cinétique des N noyaux.

V_{EN} : l'énergie d'attraction électrons- noyaux.

V_{EE} : l'énergie de répulsion électron- électron.

V_{NN} : l'énergie de répulsion noyau- noyau.

D'après l'approximation de Born Oppenheimer qui suppose que les noyaux sont fixes, l'énergie cinétique des noyaux s'annule et l'énergie de répulsion entre noyaux se ramène à une constante.

$$H_{\text{tot}} = T_E + V_{EN} + V_{EE} + V_{NN} \quad (\text{I.5})$$

$$H_{\text{tot}} = H_{\text{électronique}} + H_{\text{nucléaire}} \quad (\text{I.6})$$

Avec :

$$H_{\text{électronique}} = T_E + T_{EN} + V_{EE}$$

$$H_{\text{nucléaire}} = V_{NN}$$

Et d'après le théorème des électrons indépendants l'énergie totale sera égale à:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{nucléaire}}$$

Donc le problème réside dans le calcul de l'énergie électronique et l'équation à résoudre est de la forme :

$$H_{\text{élec}} \Psi_{\text{élec}} = E_{\text{élec}} \Psi_{\text{élec}} \quad (\text{I.7})$$

I.3.1.4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est beaucoup développée ces dernières années. Dans cette approche l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle d'une densité électronique tridimensionnelle. L'application du principe variationnelle donne les équations appelées équations de Kohn-Sham [4] qui sont similaires aux équations de Hartree-Fock. En principe, il suffit de remplacer la contribution d'échange de l'opérateur de Fock par un potentiel d'échange et de corrélation qui correspond à la dérivation de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité. Le point crucial en DFT est que l'énergie d'échange et de corrélation n'est pas connue de façon exacte.

Les premières approximations de la DFT sont similaires à celles appliquées aux méthodes HF. L'équation de Schrödinger est non-dépendante du temps et non-relativiste.

I.3.1.5. Méthodes semi-empiriques

La mécanique quantique est une technique mathématique rigoureuse basée sur l'équation de Schrödinger. La solution de cette équation permet d'obtenir des informations précises sur les propriétés géométriques et électroniques de la molécule.

Les calculs semi-empiriques traitent seulement les électrons de valence et utilisent Hamiltonien plus simple ayant des facteurs de correction basés sur des données expérimentales. L'équation de Schrödinger d'un système moléculaire peut être résolue sans approximation (abinitio) ou en introduisant des approximations (semi-empirique).

Les modèles de semi empiriques sont :

- **CNDO** : (Complete Neglect of Differential Overlap/version 2)

a été développé par Pople en vue d'étudier la structure électronique et spatiale des molécules.

Contrairement à la mécanique moléculaire, ici on est moins dépendant des paramètres empiriques et spécifiques.

- **INDO** (Intermediate Neglect of Differential Overlap) proposée par Pople, Beveridge et Dobosh en 1967. Méthode considérablement exempte des défauts de la CNDO. Elle permet de distinguer entre les états singlets et les états triplets d'un système en conservant les intégrales d'échange.
- **MINDO/3**: Proposée par Bingham, Dewar et Lo en 1975. Paramétrisation effectuée en se référant aux résultats expérimentaux et non pas aux résultats ab-initio, de plus l'algorithme d'optimisation utilise est très efficace (Davidon- Fletcher-Powell).

Cependant, elle surestime la chaleur de la formation des systèmes instables et sous-estime celle des molécules contenant des atomes voisins ayant des paires libres.

- **MNDO** : (Modified Neglect of Diatomic Overlap) Proposée par Dewar et Thiel en 1977. Méthode basée sur l'approximation NDDO (Neglect of diatomic Differential Overlap) qui consiste à négliger le recouvrement différentiel entre orbitales atomiques sur des atomes différents. Cette méthode ne traite pas les métaux de transition et présente des difficultés pour les systèmes conjugués.
- **AM1** : (Austin Model 1) Proposée par Dewar en 1985. Il a tenté de corriger les défauts de MNDO.
- **PM3** est une méthode semi-empirique pour les calculs chimiques ; il est une paramétrisation de la méthode AM1.
- **SAM 1** : (Semi-ab-initio Model 1) la méthode la plus récente proposée par Dewar en 1993. Elle inclut la corrélation électronique. SAM1 concerne à évaluer les intégrales de répulsion électronique ; l'inspection approfondie des résultats d'AM1 et MNDO a suggéré que l'effet stérique ait été surestimé en raison de la manière de laquelle les intégrales de répulsion électronique ont été calculées. Les intégrales résultantes ont été alors mesurées,

I.4. Mécanique moléculaire

L'expression « Mécanique Moléculaire » désigne actuellement une méthode de calcul qui permet d'obtenir des résultats de géométrie d'énergie moléculaires en se basant sur la mécanique classique. La mécanique moléculaire est apparue en 1930 [5], mais s'est développée à partir des années soixante, quand les ordinateurs furent plus accessibles et plus performant. Les méthodes de la mécanique moléculaire permettent le calcul de propriétés structurales et thermodynamiques de systèmes moléculaires comportant jusqu'à plusieurs milliers d'atomes. Les électrons n'y sont pas traités explicitement comme dans un calcul de mécanique quantique, mais les atomes y sont représentés par des masses ponctuelles chargées reliées les unes aux autres par des ressorts.

La MM est basée sur l'approximation de BornOppenheimer selon laquelle les électrons sont beaucoup plus rapides que les noyaux. La mécanique moléculaire est une méthode non quantique, mais elle a un intérêt pour les grands systèmes .

La mécanique moléculaire ressemble aux modèles de type « tiges et boules ». Un calcul MM aboutit à une disposition des noyaux telle que la somme de toutes les contributions énergétiques est minimisée ; ses résultats concernant surtout la géométrie et l'énergie du système. L'idée directrice de cette méthode est d'établir, par le choix des fonctions énergétiques et des paramètres qu'elles contiennent, un modèle mathématique, le « CHAMP DE FORCE », qui représente aussi bien que possible les variations de l'énergie potentielle avec la géométrie moléculaire [6].

La mécanique moléculaire a pour but de calculer l'énergie potentielle d'une molécule (ou d'un système de molécules) en fonction des coordonnées des atomes :

$$E_p = f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad \text{(I.8)}$$

Où : r_i représente le vecteur de la position de l'atome i .

La mécanique moléculaire utilise les approximations suivantes :

- chaque atome constitue une particule ;
- l'atome est considéré comme une sphère rigide ayant un rayon et une charge déterminée ;
- les énergies sont calculées par des formules dérivées de la mécanique classique.

I.5. Le champ de force

L'énergie totale du système est calculée de façon empirique par l'intermédiaire du champ de force. En effet, l'existence de paramètres dans les différents termes énergétiques du champ de force explique pourquoi les énergies relatives calculées n'ont pas de valeur physique dans l'absolu, seules les différences d'énergies relatives peuvent être interprétées.

L'énergie totale peut être décomposée en deux termes :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{liante}} + E_{\text{nonliante}} \quad (\text{I.9})$$

L'énergie liante regroupe les atomes liés par au plus deux ou trois liaisons covalentes.

Elle se décompose en plusieurs termes :

$$E_{\text{liante}} = E_{\text{liaison}} + E_{\text{flexion}} + E_{\text{torsion}} \quad (\text{I.10})$$

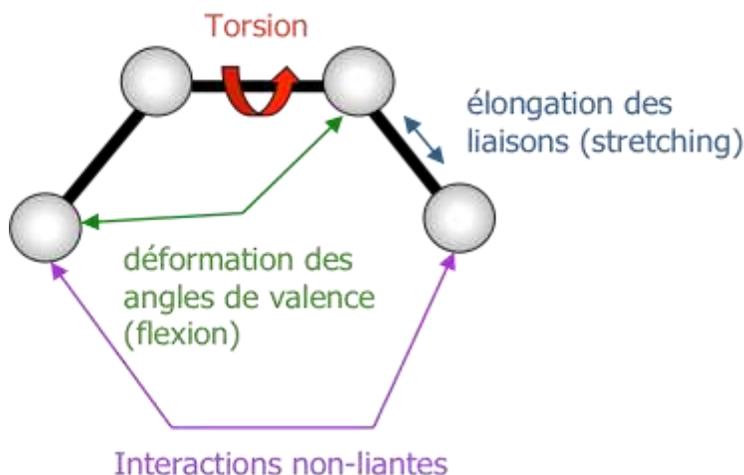


Figure I.4. Cette figure représente la décomposition énergétique classique d'un champ de force. Les atomes sont représentés par des sphères grises, les liaisons par des traits noirs.

I.5.1. Energie d'interaction entre atomes liés

Les potentiels utilisés sont du même type que ceux utilisés en analyse vibrationnelle. La déformation du squelette est décrite par l'élongation des liaisons et distorsion des angles de valence. Ces déformations des liaisons et des angles sont représentées par un oscillateur

harmonique avec une sommation sur toutes les liaisons covalentes ou sur tous les angles entre atomes liés par liaisons "covalentes" [7].

I.5.1.1. Energie d'élongation

Les liaisons entre les atomes dans un édifice moléculaire ont souvent tendance à s'allonger ou à se contracter (figure I.5)

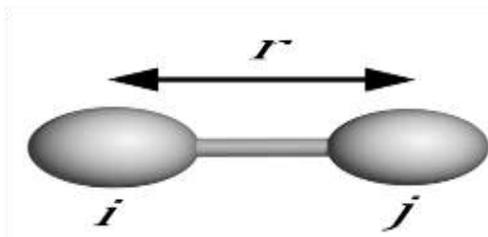


Figure I.5 : Energie d'élongation entre deux atomes liés.

Cette déformation est régie en première approximation par loi de "Hooke" d'élongation des ressorts. On peut ainsi lui associer une énergie d'élongation de la forme:

$$E(L) = 1/2[K_1(L-L_0)^2] \quad \text{(I.11)}$$

Où K_1 : est la constante d'élongation ou constante de Hooke

L_0 : la longueur de la liaison de référence.

L : la longueur de la liaison dans le modèle.

Tous ces termes d'élongation sont sommés sur l'ensemble des liaisons de la molécule. Un terme cubique $(L-L_0)^3$ est généralement ajouté pour des déformations importantes. Le calcul de cette énergie impose donc de connaître au minimum les deux paramètres indissociables $\{K_1 \text{ et } L_0\}$ qui représentent un sous-ensemble du champ de force.

I.5.1.2. Energie de flexion

L'énergie de flexion (ou *bending*) représente l'énergie de déformation des angles de valence. Ce terme est calculé à partir de l'angle θ formé par trois atomes liés par des liaisons covalentes (figure I.6).

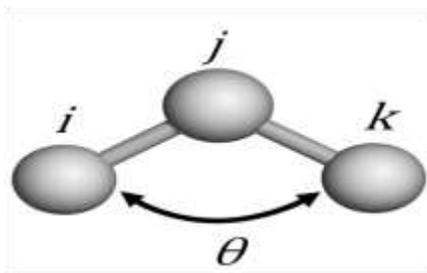


Figure I.6 : Energie de déformation des angles de valence.

Il est calculé à partir d'un oscillateur harmonique comme le montre l'équation suivante:

$$E_{\text{reflexion}} = \sum k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (\text{I.12})$$

K_{θ} : constante de flexion

θ_0 : angle de valence de référence

θ : angle de valence dans la molécule

Le couple $\{ K_{\theta}, \theta_0 \}$ représente ici encore un sous-ensemble du champ de force.

I.5.1.3. Energie de torsion

La torsion correspond à la rotation autour d'une liaison simple. L'énergie potentielle s'exprime en fonction de l'angle de rotation Φ (angle dièdre) (figure I.7).

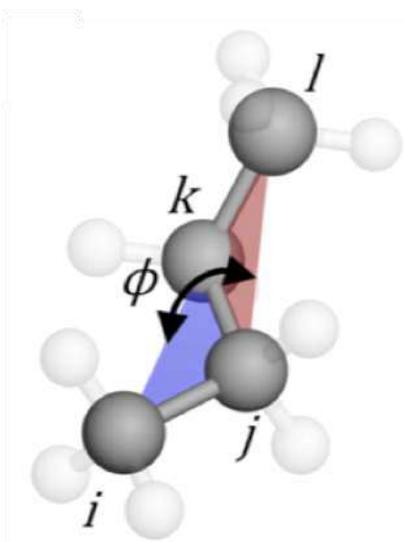


Figure I.7: Angle dièdre formé par les atomes i-j-k-l.

Le terme énergétique représentant la déformation des angles dièdres est représenté par une fonction développée en série de Fourier et il est calculé par la formule [8]

$$E(\phi) = 1/2 [V_1(1+\cos\phi) + V_2(1 - \cos 2\phi) + V_3(1+\cos 3\phi)] \quad (\text{I.13})$$

V_1, V_2, V_3 sont les constantes du potentiel de l'énergie de torsion.

I.5.2. Energie d'interaction entre atomes non liés

Les deux derniers termes traduisent les interactions entre atomes non liés de manière covalente, seuls les atomes séparés de plus de trois liaisons sont considérés comme pouvant avoir des interactions non liées. Ce choix se justifie par le fait que les interactions entre atomes séparés par une, deux ou trois liaisons sont suffisamment bien décrites par les termes de déformation des longueurs de liaisons et d'angles formés par deux liaisons covalentes.

I.5.2.1. Energie de Van der Waals

Le quatrième terme de la fonction d'énergie est le potentiel de Lennard-Jones⁴ qui traduit les interactions de Van Der Waals. Il est constitué d'un terme répulsif en r_{ij}^{-6} représentant le principe d'exclusion de Pauli et la répulsion internucléaire à courte distance. Il contient également un terme attractif en r_{ij}^{-6} représentant les interactions d'origine dipolaire dues aux fluctuations des nuages électroniques de chacun des atomes (forces de London) [9].

La distribution asymétrique des électrons dans les orbitaux induits de dipôles instantanés. Ces dipôles oscillent et produisent une force attractive : la force de dispersion de London. À très courte distance, la répulsion entre les deux nuages électroniques est très forte.

$$E_{ij} = \sum_i \sum_j -\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} \quad (\text{I.14})$$

Il s'agit d'une double somme sur tous les atomes chargés mais ne considérant que les paires d'atomes non liés par des liens covalents (on exclue les paires prises en considération pour les liens covalents, les angles entre les liens et les angles de torsions).

r_{ij} : La distance entre les deux atomes.

A_{ij} et B_{ij} constantes de Van Der Waals.

⁴ **John Edward Lennard-Jones** (27 Oct 1894-1 Nov 1954) mathématicien dans ces bilans moléculaires qui semblaient s'approcher violemment, puis se repousser. Après la guerre, dans son doctorat de Cambridge, il nous a donné l'équation la plus durable pour les forces moléculaires. Ce fut plus tard appelé le potentiel de Lennard-Jones .

La distance de contact ou distance optimale entre deux atomes, c'est-à-dire la distance pour laquelle l'énergie de Van Der Waals est minimum, correspond à la somme de leurs rayons de Van Der Waals.

I.5.2.2. Les interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques peuvent, dans certains cas, prendre une importance considérable, en particulier dans le cas des molécules comportant deux ou plusieurs hétéroatomes Meyer et al [10] ont proposé d'introduire un terme électrostatique même pour les hydrocarbures.

IL peut s'exprimer à partir des charges atomiques ou des moments dipolaires de chaque liaison

Dans le premier cas :

$$E(e) = \sum q_1 q_2 / D \cdot d_{12} \quad \text{(I-15)}$$

D: constante diélectrique locale du milieu

$q_1 q_2$: charges partielles atomiques des atomes 1,2

d_{12} : distance interatomique.

Dans le deuxième :

$$E(e) = \mu_1 \mu_2 (\cos X - 3 \cos a_1 \cdot \cos b_2) / D \cdot r_{12}^3 \quad \text{(I-16)}$$

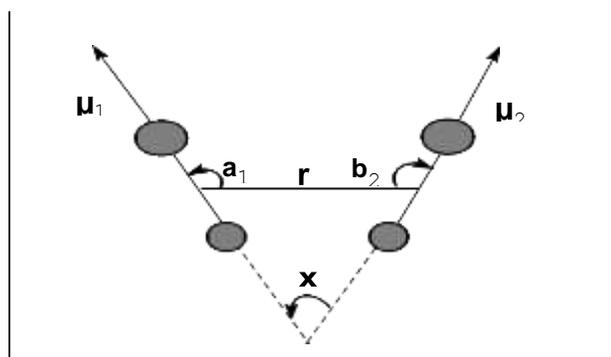


Figure I.8 : Interactions électrostatiques entre deux atomes

r: distance entre les milieux des deux liaisons

μ_1, μ_2 : représentent respectivement les moments dipolaires des deux liaisons.

X: l'angle entre les deux vecteurs moments.

a_1, b_2 : angles formés respectivement entre μ_1 et r et μ_2 et r.

I.5.2.3. Liaison hydrogène

Les liaisons hydrogène sont le résultat des interactions électrostatiques (70%) et de Van Der Waals⁵ (30%) entre un atome électronégatif (généralement un atome d'oxygène ou d'azote) portant un doublet d'électron libre et un atome d'hydrogène porté par un atome électronégatif.

Plusieurs types de fonctions d'énergie potentielle ont été développés pour tenir compte de la directivité de la liaison hydrogène. Actuellement, les fonctions les plus utilisées permettant d'exprimer ces interactions dans des systèmes moléculaires importants sont souvent simplifiées:

$$\text{La fonction } E_H = A/r_{ij}^{12} - B/r_{ij}^{10}$$

$$\text{La fonction } E_H = A'/r_{ij}^{12} - B'/r_{ij}^6$$

Les coefficients A, B, A', B' sont spécifiques des liaisons hydrogène .

I.6. Domaine d'application de la modélisation moléculaire

Les études théoriques s'orientent actuellement vers la conceptualisation rationnelle qui signifie que la connaissance des relations entre les propriétés et la structure moléculaire des molécules connues permet au scientifique de développer des nouvelles molécules [11].

La mécanique moléculaire est la méthode de base pour les calculs de modélisation moléculaire destinée aux grosses moléculaires, elle s'est largement développée pour permettre de déterminer la conformation des molécules, leurs propriétés thermodynamiques et leurs spectres vibrationnels. C'est une méthode empirique résultant de l'ajustement de résultats expérimentaux sur des fonctions mathématiques simples. D'un certain point de vue, on peut considérer la mécanique moléculaire comme un système expert constitué d'un modèle mathématique et d'un jeu de paramètres permettant de représenter différentes molécules. Cet ensemble (potentiel/fonction mathématique) est appelé champ de force.

Il faut remarquer que la mécanique moléculaire ne saurait être un outil isolé ; par exemple on peut faire quelques calculs ab-initio sur des systèmes très simplifiés et intégrer les résultats dans un champ de force de la mécanique moléculaire ; la MM peut aussi constituer une base de départ pour un calcul quantique ultérieur, certains chercheurs ont en effet réalisé le couplage de la Mécanique Moléculaire et la Mécanique Quantique [12].

⁵ **Johannes Diderik van der Waals** (23 novembre 1837 à Leyde, Pays-Bas - 8 mars 1923 à Amsterdam) est un physicien néerlandais. Ses travaux sur la continuité des états fluides, notamment de l'état liquide et gazeux.

L'association des deux méthodes a permis alors d'étendre le domaine d'application à des systèmes conjugués et à ceux comportant plusieurs hétéroatomes.

On peut diviser les applications de la MM en plusieurs catégories selon les différentes informations obtenues.

I.6.1. Etude de la structure

La mécanique moléculaire est souvent utilisée pour obtenir une géométrie à laquelle on attache de l'intérêt. Elle peut en particulier guider l'interprétation des résultats provenant des études de structure par rayons X et diffraction électronique ou bien de les raffiner. Elle est prête aussi à servir et à modéliser une molécule pour les besoins de l'infographie

I.6.2. Interprétation de la réactivité

La MM peut permettre l'interprétation des effets stériques sur la réactivité. On peut distinguer dans ce cas deux méthodes d'exploitation :

- 1) Les comparaisons dans un ensemble de molécules similaires pour caractériser des relations entre les changements de structure ou des substituants et la réactivité.
- 2) Les comparaisons intramoléculaires pour prévoir une voie de réarrangement, une régiosélectivité ou une stéréosélectivité.

I.6.3. Analyse conformationnelle

Quand aucune liaison n'est rompue, ni formée et qu'aucun intermédiaire chargé n'intervient, l'inter conversion conformationnelle se prête particulièrement bien à une description par la MM. On peut obtenir grâce à cette analyse des informations structurales sous forme d'un profil énergétique (en fonction d'un angle dièdre par exemple).

La recherche multiconformère consiste à trouver un ensemble de conformées, qui peut être scindé en familles conformationnelles caractérisées par une spécificité géométrique donnée et une énergie moyenne. On utilise, la distribution de Boltzmann [13], pour l'examen du taux de population de chaque type conformationnel.

$$P_i = \frac{\exp(-E_i/KT)}{\sum_i^n g_i \exp(-E_i/KT)} \quad (\text{I.17})$$

Avec :

$$P_i = \frac{n_i}{n_t}$$

P_i : la population du niveau i d'énergie E_i parmi n conformations.

n_i : nombre de conformations d'énergie E_i .

n_t : nombre totale de conformations.

K : constante de Boltzmann.

I.7. Limitation de la modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire s'adresse surtout à des organiciens intéressés par des problèmes de réactivité et de structure de molécules comportant déjà un nombre significatif d'atomes, elle s'adresse aussi aux biochimistes et pharmaciens préoccupés par la relation structure-activité.

Si l'on veut exploiter intelligemment les programmes disponibles pour le calcul et la visualisation, certains principes de base doivent être retenus, il est nécessaire de connaître les origines de la méthode, ses potentialités et ses limites.

Cette méthode empirique, ne s'applique bien que lorsqu'on étudie des molécules voisines de celles qui ont servi à établir le champ de force. Plus on sophistique le champ de force de la mécanique moléculaire plus on a besoin de paramètres ; il est difficile d'avoir un champ de force général et on s'oriente plutôt vers des champs de force spécifiques, sur les hydrocarbures conjugués [14], les protéines, les peptides [15] et les polymères...etc. Enfin il faut toujours valider une étude en Modélisation Moléculaire par confrontation avec l'expérience (RX, RMN....) sur des molécules.



Références

- [1] **D. Liotta**, Advances in Molecular Modeling, 1, JAI Press, Greenwich, (1988).
- [2] **H. Dugas**, *Principes de base en modélisation moléculaire, Aspects théoriques et pratiques*, Chapitre 3 introduction aux méthodes de minimisation d'énergie, quatrième édition, Librairie de l'Université de Montréal, (1996).
- [3] **Donald B. Boyd**, K. B. Lipkowitz, Molecular Mechanics. The Method and Its Underlying Philosophy. *J. Chem. Educ.*, 59, pp.269, (1982).
- [4] **P., Hohenberg**, W., Kohn, *Phys. Rev.*, 136, 864 (1964).
- [5] **Andrews**, D. H. *Phys. Rev.*, 36, pp.544. (1930).
- [6] **J. S. Lomas**, *l'actualité chimique*, La Mécanique Moléculaire, une méthode non quantique pour le calcul de la structure et de l'énergie d'entités moléculaire, pp.7, (1986).
- [7] **N.L. Allinger**, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 13, 1 (1976).
- [8] **D.C. Young**, Computational chemistry- A Practical Guide for Applying, (1980).
- [9] **U. Burkert**, N.L. Allinger, Molecular Mechanics, ACS Monograph 177. American (1985).
- [10] **H. Dugas**, *Principes de base en modélisation moléculaire, Aspects théorique et pratiques*, Chapitre 3 introduction aux méthodes de minimisation d'énergie, quatrième édition, Librairie de l'Université de Montréal, (1996).
- [11] **H.R. Allcock**, *Science*, 225, 1106 (1992).
- [12] **P. Kollmann**, *Acc.Chem.Res.*, 18,105, (1985).
- [13] **J. Koca**, *J.Mol.Structr.*, 291, 255 (1993).
- [14] **N.L. Allinger**, F. Li, L. Yan, *J.Am. chem. Soc.*, 117, 868 (1990).
- [15] **Frisch M. J.**, Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery Jr. J. A., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma, K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D. (2003).

Chapitre II

Analyse Structurale de $C_{18}H_{19}NO_3S$

II.1. Modélisation moléculaire

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par *Isaac Newton* ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [1], telles que les électrons, les noyaux. Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique est apparue permettant ainsi de calculer et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein du système et leur évaluation se fait à l'aide des méthodes et d'outils numériques. Ces dernières sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie.

Les méthodes de calculs quantiques se basent sur divers formalismes mathématiques dans lesquels il s'agit d'appliquer l'équation de Schrödinger en prenant en compte toutes les interactions entre les particules constituant les systèmes étudiés.

Pour le calcul théorique, la structure est optimisée aux niveaux des méthodes, *ab initio* et la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le choix de la méthode de calcul est l'outil le plus important pour reproduire des résultats expérimentaux ou encore pour offrir des données satisfaisantes à l'application.

Nous sommes intéressés dans notre travail à une étude structurale théorique de la molécule (2E)-1-[4-hydroxy-3-(morpholin-4-ylmethyl)-phenyl]-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one ($C_{18}H_{19}NO_3S$).

II.2. Description de la molécule [2]

Dans le composé $C_{18}H_{19}NO_3S$, l'anneau morpholine adopte une chaise conformation. Le cycle thiophène forme des angles dièdres de 26,04 (9) et 74,07 (10) avec le cycle benzène et le plan moyen du cycle morpholine,

La conformation moléculaire est stabilisée par un O-HN liaison hydrogène. Dans le cristal, les molécules sont connectées via C-HO. des liaisons hydrogène, formant des couches en forme d'ondes parallèles au plan ab, qui sont en outre liés dans un réseau en trois dimensions par des interactions C — H impliquant les noyaux benzène et les atomes de méthylène H des noyaux morpholine.

II.2.1. Description Cristallographiques

Le composé étudié est nommé (2E)-1-[4-hydroxy-3-(morpholin-4-ylmethyl)-phenyl]-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one. Est $C_{18}H_{19}NO_3S$, sa masse volumique ρ (densité) étant de 1.316g/cm^3 il se cristallise à la température 293K (Figure II.1).

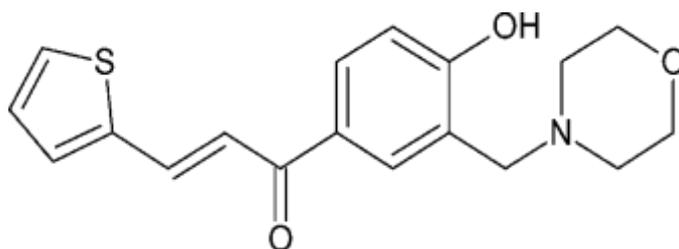


Figure II.1 : Structure géométrique de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$,

Tableau II .1. Données cristallographiques et les conditions expérimentales

Caractéristiques de cristal	
Formule chimique	$C_{18}H_{19}NO_3S$
Masse moléculaire (g/mole)	329.40
Groupe d'espace	Monoclinic, $P2_1/n$
a (Å)	9.4939 (5)
b (Å)	18.5548 (10)
c (Å)	9.5068 (5)
β (degré)	96.788 (3)°
Volume (Å ³)	1662.95 (15)
Z	4
D_x (mg m ⁻³)	1.316
Type de radiation	MoK α
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Nombre de réflexions mesurées	9868
μ (mm ⁻¹)	0.21
Température (k°)	293
Forme de cristal	Prism,
Dimension de cristal	0.81 × 0.50 × 0.48 mm
Enregistrement des données	
Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Méthode d'enregistrement des données	$\varphi - \omega$
θ_{max} , θ_{min}	$\theta_{max} = 28.5^\circ$, $\theta_{min} = 2.2^\circ$
Nombre de réflexions mesurées	33902
Nombre de réflexions indépendants	4168
Nombre de réflexions observées	3373
Criterion for observed réflexions	$I > 2\sigma(I)$
R_{int}	0.033
limites pour les valeurs h, k, l	-12 → h → 12 -24 → k → 24 -12 → l → 12

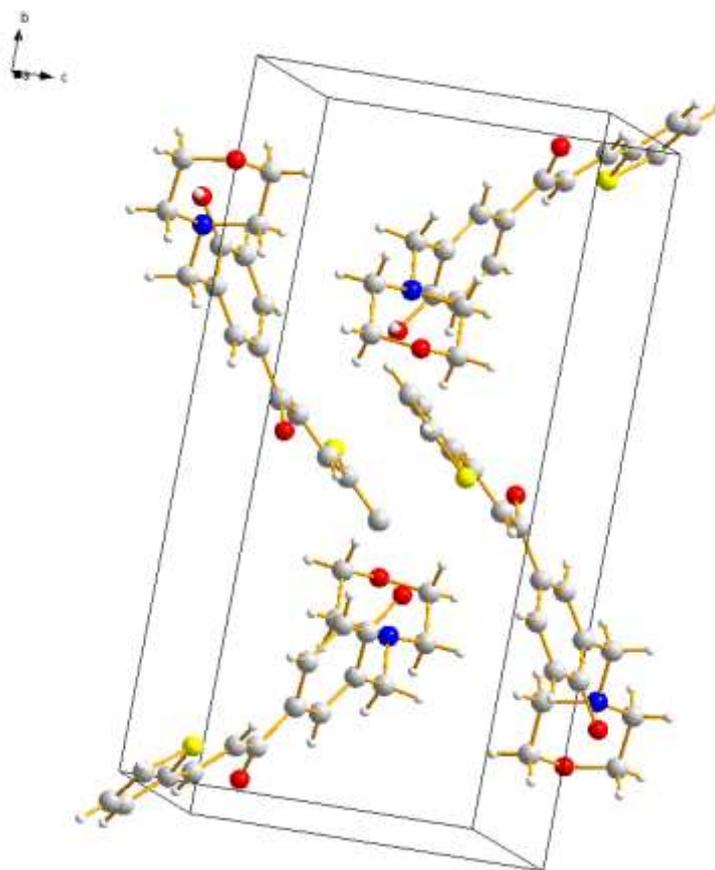


Figure II.2 : Représente la forme cristallographique de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$

II.3. Domaine d'application

La morpholine a un grand nombre d'utilisations :

- comme intermédiaire dans l'industrie du caoutchouc .
- comme élément de synthèse dans la préparation de certains médicaments (exemple : l'antibiotique Linézolide) .
- dans la préparation de produits phytosanitaires (exemple : les fongicides Tridémorphe) .
- la synthèse de colorants.
- agent anticorrosion. Elle est par exemple ajoutée à l'eau qui circule dans les turbines à vapeur des centrales thermiques à flamme ou nucléaires¹² pour maintenir un pH légèrement basique et prévenir la corrosion. En maintenant un pH légèrement basique, elle limite l'effet corrosif de l'eau à haute température sur les pièces métalliques. Les avantages de la morpholine dans cette utilisation résident dans sa bonne stabilité chimique en l'absence d'oxygène et dans sa température d'ébullition suffisamment proche de celle de l'eau, ce qui garantit une distribution relativement homogène entre la phase liquide et la phase vapeur du mélange..

II.4.Outils informatique

Pour le travail présenté dans ce manuscrit, nous avons essentiellement utilisé les deux programmes Gaussian 09 et GaussView 5.

II.4.1.Gaussian 09

John Pople a développé en 1970 un programme informatique nommé GAUSSIAN permettant de calculer la conformation moléculaire des molécules avec les longueurs des liaisons chimiques ainsi que les angles de liaison entre les atomes. Ce programme a été ensuite amélioré progressivement. En 1992, la théorie de Walter Kohn a été intégrée. Différentes approches de la chimie quantique ont été rajoutées depuis, 1992 à ce programme [3], notamment celle des fonctions de densité électronique de Walter Kohn (Kohn,1965). Ce programme GAUSSIAN09 a révolutionné les méthodes de travail : il a permis aux chercheurs de :

- ❖ Prévoir et de visualiser par le calcul et avec des images virtuelles l'évolution d'une réaction chimique sans passer par l'expérience.
- ❖ Examen de la réactivité et des spectres de grosses molécules .
- ❖ Détermination des conformations via constantes de couplage spin-spin. - étude de systèmes périodiques . - prédiction de spectres. - modélisation des effets de solvant sur les réactions et les propriétés moléculaires (PCM). Gaussian 09 peut être utilisé pour modéliser un grand nombre de propriétés:
- ❖ Energies en utilisant un grand nombre de méthodes, incluant Hartree-Fock, Théorie Fonctionnelle de la Densité.
- ❖ Géométries d'équilibres ou d'états de transition (optimisée en coordonnées internes redondantes pour la vitesse).
- ❖ Spectres de vibration, incluant IR, intensités Raman non résonnantes et pré résonance, couplage de vibration-rotation. - Propriétés magnétiques, incluant déplacements chimiques et constantes de couplage RMN. - Spectres de molécules chirales : rotations optiques, VCD et ROA.

II.4.2.GaussView05

Gauss View 05 est une interface graphique complète pour rendre l'utilisation de Gaussian 09 plus intuitive et visualiser les résultats. Avec GaussView 05 on peut construire les systèmes moléculaires qui nous concernent rapidement et efficacement, en utilisant la fonction de

construction des molécules. On peut également l'utiliser pour mettre en place et lancer vos calculs Gaussian 09, et pour visualiser vos divers résultats.

GaussView 05 comprend un excellent constructeur de molécules, permettant une construction rapide, même pour de grosses molécules :

- ❖ Construction de molécules par atomes, cycle, groupe et acide aminé.
- ❖ Importation de molécules d'autres sources, en les ouvrant tout simplement.
- ❖ Vous pouvez également ajouter automatiquement des hydrogènes aux structures provenant de fichiers PDB, avec une excellente fiabilité.
- ❖ Rotation en 3 dimensions même pour de très grosses molécules.

GaussView05 peut visualiser un large panneau de résultats de Gaussian 09, y compris :

- ❖ Structures optimisées.
- ❖ Orbitales moléculaires, avec la possibilité de les manipuler.
- ❖ Densités électroniques, potentiels électrostatiques et autres surfaces.

II.4.3. Logiciel Cristallographique MoPro

II.4.3. 1. MoPro : analyse de la structure et densité électronique moléculaire (cristallographie)

MoPro : est un logiciel utilisé par des chimistes, des ingénieurs chimistes, des biochimistes, des physiciens, permettant de faire des calculs de la modélisation moléculaire basés sur les principes de la chimie quantique.

La Source du programme Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux & Biologiques (CRM2) CNRS Université H. Poincaré Faculté des Sciences entrée 3B Bd des Aiguillettes Vandoeuvre les Nancy France.

Auteurs: Christian Guillot, Benoît Jelsch, Niels Hansen, Claude Lecomte et Virginie P-Pesme.

Les domaines d'application :

- les molécules organiques, organométalliques et les cristaux des minéraux.
- les macromolécules biologiques (protéines, ADN, ARN).

Le programme permet l'application de re

strictions et contraintes originales à la structure moléculaire et à la densité électronique.

MoPro inclut des fonctionnalités d'analyse de la stéréo-chimie et de la dynamique moléculaire.

En exportation, MoPro peut écrire notamment des fichiers de coordonnées en format CIF et PDB en vue de publication.

MoPro Suite comprend :

- **MoProGUI** : interface graphique du logiciel (langage JAVA) Import2Mopro, MoPro (affinement cristallographique) & VMoPro (visualisation des propriétés moléculaires), MoProViewer (visualisation des molécules et interface graphique).
- **Import2MoPro** : Programme interactif qui lit les fichiers moléculaires de type PDB, GIF, MOLLY & SHELXL.
- **VMoPro** : Visualisation des propriétés moléculaires dérivées en vue 2D ou 3D. Densité Electronique Statique : densité totale ou de déformation, Densité Electronique Dynamique par Synthèse de Fourier déformation de la densité

II.5. Application de la modélisation moléculaire sur (2E)-1-[4-hydroxy-3-(morpholin-4-ylmethyl)-phenyl]-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one

II.5.1. Optimisation géométrique :

L'optimisation de la géométrie est un nom pour la procédure qui tente de trouver la configuration de l'énergie minimale de la molécule. La procédure permet de calculer la fonction d'onde et l'énergie à une géométrie de départ, puis procède à la recherche d'une nouvelle géométrie d'énergie inférieure. Ceci est répété jusqu'à ce que la plus basse géométrie d'énergie soit trouvée. La procédure calcule la force sur chaque atome en évaluant le gradient (première dérivée) de l'énergie par rapport aux positions atomiques (**tableau II.2**).

Les différents chemins de calcul par le logiciel *Gaussian*, sont proposés selon les besoins de l'étude en cours par les chercheurs. Dans la cadre de l'étape préliminaire, l'optimisation de la géométrie de la molécule a été réalisée par la méthode Semi-empirique « AM1 » pour déterminer les positions relatives de tous les atomes dans une molécule. La figure III.2, ci-dessous, montre les structures optimisées de trois molécules obtenue par la méthode Semi-empirique (AM1).

La conformation de la molécule a été calculée à partir de deux méthodes B3LYP avec jeux de bases 6-311G+(d). La géométrie la plus stable pour la molécule correspond à une énergie minimale -1368.58 ua obtenue à partir de la méthode DFT (**Annexe B**). La figure (II.3) montre la structure de la molécule obtenue par la méthode DFT/6-311G+(d), et la figure (II.4) montre la structure de la molécule obtenue par logiciel Mopro.

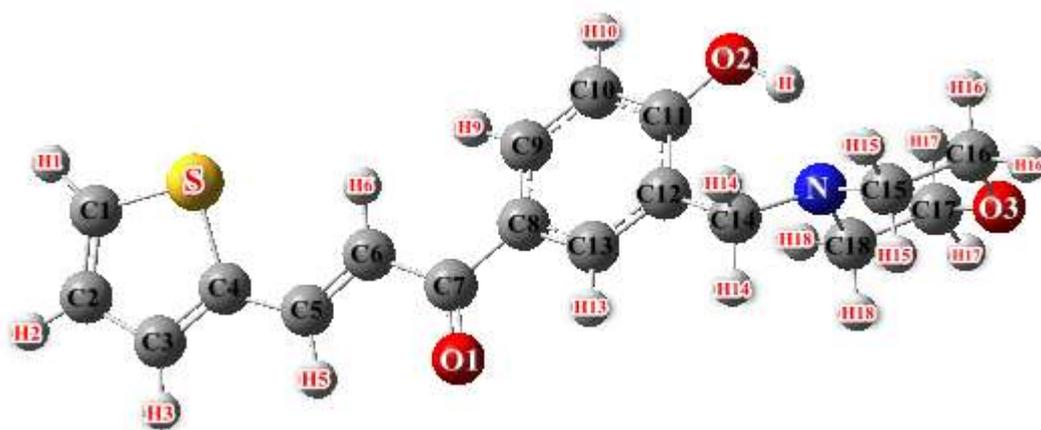


Figure.II.3.: Optimisation de la molécule obtenue par la méthode DFT/6-311G+(d).

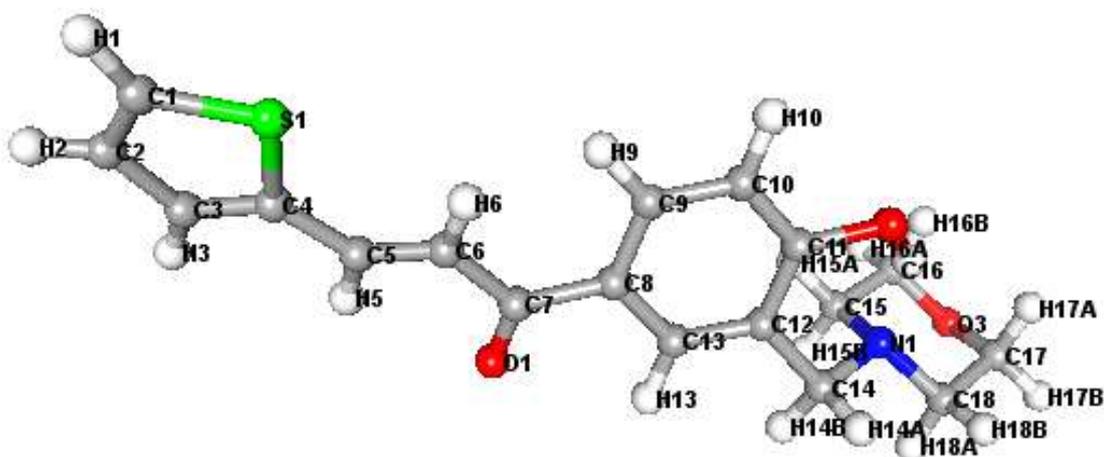


Figure.II.4 : Optimisation de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$ obtenue par Moprop

Tableau II.2 : Paramètres positionnels (Å) de la molécule obtenues par DFT/6-311G+(d).

Atome	X	Y	Z
C1	7.459	0.955	0.146
H1	8.140	1.786	0.066
C2	7.740	-0.343	0.448
H2	8.730	-0.730	0.657
C3	6.577	-1.193	0.468
H3	6.647	-2.250	0.693
C4	5.412	-0.531	0.180
C5	4.073	-1.062	0.112
H5	3.987	-2.166	0.306
C6	2.967	-0.350	0.160
H6	2.983	0.717	-0.372
C7	1.638	-1.016	-0.205
O	1.545	-2.233	-0.227
C8	0.424	-0.159	-0.223
C9	0.447	1.208	0.090
H9	1.388	1.689	0.367
C10	-0.720	1.956	0.073
H10	-0.728	3.014	0.328
C11	-1.937	1.330	-0.277
O	-3.022	2.183	-0.246
H19	-3.905	1.605	-0.378
C12	-1.984	-0.042	-0.627
C13	-0.793	-0.768	-0.583
H13	-0.789	-1.837	-0.825
C14	-3.248	-0.711	-1.100
H14	-3.379	0.488	-2.186
H14	-3.159	-1.818	-1.018
C15	-4.475	-0.675	1.055
H15	-3.524	-0.387	1.556
H15	-4.548	-1.783	1.110
C16	-5.672	-0.036	1.773
H16	-5.848	-0.481	2.768
H16	-5.566	1.059	1.859
C17	-6.886	0.118	-0.287
H17	-6.836	1.221	-0.298
H17	-7.868	-0.222	-0.661
C18	-5.719	-0.517	-1.061
H18	-5.878	-1.614	-1.144
H18	-5.682	-0.109	-2.094
N	-4.439	-0.171	-0.358
O	-6.899	-6.338	1.078
S	5.570	1.155	-0.120

II.6. Analyse structurale :

II.6.1. Longueurs des liaisons chimiques

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

La longueur de la liaison AB est donnée par :

$$AB^2 = a^2(\Delta x)^2 + b^2(\Delta y)^2 + c^2(\Delta z)^2 + 2ab\Delta x\Delta y \cos \gamma + 2bc\Delta y\Delta z \cos \alpha + 2ca\Delta z\Delta x \cos \beta \quad (\text{II.1})$$

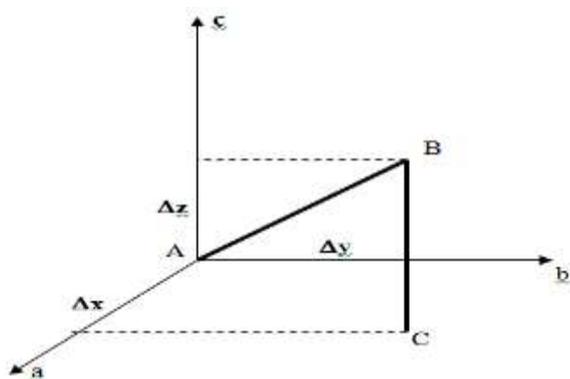


Figure II.5: Représentation des distances interatomiques

Tableau II.3: Longueurs de liaisons (Å) de la molécule obtenues par B3LYP et DRX [2]

Atome1	Atome2	DRX	B3LYP	Atome1	Atome2	DRX	B3LYP
C1	H1	0.930	1.076	O	C17	1.419	1.039
C1	C2	1.336	1.363	C11	H	0.970	1.417
C2	H2	0.930	1.082	C12	C14	1.513	1.395
C2	C3	1.406	1.441	C13	H13	0.930	1.096
C3	H3	0.930	1.082	C1	S	1.705	1.701
C3	C4	1.368	1.370	C14	C13	1.206	1.116
C4	C5	1.439	1.442	C14	H14	0.970	1.113
C5	H5	0.930	1.104	N	C14	1.472	1.500
C5	C6	1.325	1.343	C18	H18 _A	0.970	1.111
C6	H6	0.930	1.088	C18	H18 _B	0.970	1.110
C6	C7	1.473	1.487	N	C18	1.469	1.112
C7	O	1.223	1.220	C15	H15 _A	0.970	1.111
C7	C8	1.487	1.486	C15	H15 _B	0.970	2.480
C8	C9	1.394	1.406	C16	H16 _A	0.970	1.104
C9	H9	0.930	1.092	C16	H16 _B	0.970	1.104
C9	C10	1.380	1.387	C16	O	1.419	2.393
C10	H10	0.930	1.088	C17	H17 _A	0.970	1.440
C10	C11	1.389	1.411	C17	H17 _B	0.970	1.104
C11	O	1.353	1.353	C17	O	1.422	1.104

II. 6.2. Angles de valence

Soient A, B, C trois sites atomiques dans la maille, le produit scalaire entre deux vecteurs \overrightarrow{AB} et \overrightarrow{AC} est donnée par :

$$\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC} = AB \cdot AC \cos \gamma \quad (\text{II.2})$$

$$\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC} = a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$\Delta x_B, \Delta y_B, \Delta z_B$ sont les coordonnées de AB, $\Delta x_C, \Delta y_C, \Delta z_C$ sont les coordonnées de AC.

L'angle de valence $B\hat{A}C = \gamma$ est donnée par :

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C}{AB \cdot AC} \quad (\text{II.4})$$

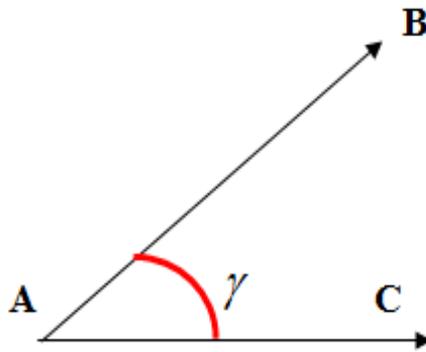


Figure II.6: Représentation des angles de valence.

Tableau II.4 : Angles de valence en (°) de la molécule obtenus par DFT et DRX

Atome1	Atome2	Atome3	B3LYP	DRX
C2	H1	C1	128.372	124.10
H2	C2	C1	124.899	123.50
C3	C2	C1	113.504	113.02
H3	C3	C2	121.798	123.40
C4	C3	C2	113.445	113.24
C5	C4	C3	128.392	126.63
H5	C5	C4	115.136	116.00
C6	C5	C4	125.358	127.99
H6	C6	C5	123.163	119.60
C7	C6	C5	120.265	120.90
C8	C7	C6	118.158	119.67
C9	C8	C7	122.906	123.12
H9	C9	C8	120.031	119.70
C10	C9	C8	120.532	120.57
H10	C10	C9	121.817	119.80
C10	C11	C9	119.329	120.48
C12	C11	C10	121.274	120.23
C13	C12	C11	117.886	118.39
H13	C13	C12	120.296	118.90
C14	C12	C11	122.406	119.80
H14 _A	C14	C12	108.322	109.20
H14 _B	C14	C12	110.588	109.20
N	C14	C12	97.830	112.14
C15	C14	C13	97.830	121.73
H14 _A	N	C14	88.421	109.20
N	C15	C14	93.508	95.62
C16	C15	O	142.943	139.11
H16 _A	C16	C15	112.203	109.30
H16 _B	C16	C15	112.074	109.30
C17	O	C18	91.118	111.22
H17 _A	C17	C18	92.882	109.40
H17 _B	C17	C18	136.172	109.40
C18	C17	H18 _A	91.234	109.70
H18 _A	C18	C17	109.713	109.70
H18 _B	C18	C17	109.964	109.70
N	C18	C17	108.450	109.80
O	C7	C6	121.030	120.42
O	C11	C10	114.893	118.59
O	C17	C16	33.776	109.29
C3	C4	S	110.260	109.79

II .6.3. Angles de torsion

Pour une séquence de quatre atomes A, B, C, D, l'angle de torsion φ (ABCD) est défini comme l'angle de rotation avec lequel un groupement moléculaire tourne autour d'une liaison chimique BC, (Figure.II.6) A partir de cette définition :

$$\cos \varphi = \frac{(\overline{AB} \cdot \overline{BC})(\overline{BC} \cdot \overline{CD})}{AB(BC)^2 \cdot CD \sin \theta \cdot \sin \theta'} \quad (\text{II.5})$$

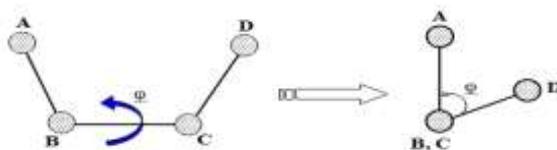


Figure II.7: Schéma descriptif d'un angle de torsion.

Les valeurs des angles de torsion sont obtenues par la méthode B3LYP, en utilisant la base 6-311G+(d) et les résultats sont présentés dans le (tableau. II.5).

Tableau II.5: Angles de torsion en (°) de la molécule obtenus par DFT et DRX

Atome1	Atome2	Atome3	Atome 4	B3LYP	DRX
H2	C2	C1	H1	- 0.001	0.00
C3	C2	C1	H1	-179.992	-179.00
H3	C3	C2	C1	179.974	179.00
C4	C3	C2	C1	- 0.008	0.000
C5	C4	C3	C2	-179.985	-178.00
H5	C5	C4	C3	-0.901	0.00
C6	C5	C4	C3	179.084	179.00
H6	C6	C5	C4	0.823	0.00
C7	C6	C5	C4	179.810	179.00
C8	C7	C6	C5	167.765	165.00
C9	C8	C7	C6	-15.311	-12.00
H9	C9	C8	C7	0.714	3.00
C10	C9	C8	C7	178.657	176.00
H10	C10	C9	C8	179.528	179.00
C11	C10	C9	C8	-0.252	0.00
C12	C11	C10	C9	-0.691	1.00
C13	C12	C11	C10	1.534	0.00
H13	C13	C12	C11	178.666	179.00
C14	C13	C12	C11	-175.585	177.00
H14 _A	C14	C13	C12	81.534	78.00
H14 _B	C14	C13	C12	-162.414	-162.00
C15	C14	C13	C12	-70.076	-152.00
H15 _A	C15	N	C14	-11.728	-59.00
H15 _B	C15	N	C14	-118.653	-59.00
C16	C15	C14	C13	110.940	32.00
H16 _A	C16	C15	C14	173.731	179.00
H16 _B	C16	C15	C14	-61.683	-61.00
C17	C16	C15	C14	31.962	29.00
H17 _A	C17	C16	C15	-112.063	-110.00
H17 _B	C17	C16	C15	124.413	126.00
C18	C17	C16	C15	-0.045	0.00
H18 _A	C18	C17	C16	93.997	113.00
H18 _B	C18	C17	C16	-148.210	-149.00
N	C18	C17	C16	-29.322	-28.00
O	C7	C6	C5	-12.767	-13.00
O	C11	C10	C9	179.129	178.00
O	C17	C16	C15	126.958	126.00
S	C1	C2	C3	-0.046	0.00
H19	O	C11	C10	-171.817	-160.00

II.7.Conclusion :

Les résultats de calcul de l'optimisation géométriques (angles et longueurs de liaisons) par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec fonctionnelle B3LYP de la base 6-311G+(d).ont conduit à des résultats similaires dans les angles de liaison par rapport à l'expérience de la diffraction des rayons X mais avec de légers écarts pour les longueurs de liaison qui attribués aux interactions intermoléculaires.

A partir des paramètres optimisés obtenus qui témoigne de la stabilité de la structure retenue, nous s'intéresserons dans le prochain travail à effectuer une analyse théorique pour décrire les modes de vibrations de la molécule et une étude sur les propriétés optiques non linéaires du composé soutenue. Pour attester la qualité des données enregistrées, nous allons utiliser des résultats pour décrire la distribution de charge électronique sur le long des liaisons de la molécule (2E)-1-[4-hydroxy-3-(morpholin-4-ylmethyl)-phenyl]-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one.



Références

- [1] **W. Heisenberg, Z. Physics (1927, 43,172).**
- [2] **F. Yesilyurt, a Abdullah Aydin, H.Inci Gul, M. Akkurtc and N. Dilek Ozelikd** Crystal structure and theoretical study of (2E)-1-[4-hydroxy-3-(morpholin-4-ylmethyl)-phenyl]-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one. **28 May 2018.**
- [3] Gaussian 09, Revision A.02, **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, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009.**
- [4] **Guillot, B. Viry, L. Guillot, R., Lecomte, C. & Jelsch, C. (2001).** J. Appl. Cryst. 34, 214-223.

Chapitre III

*Propriétés vibrationnelle et optiques non
linéaires*

III.1.Introduction

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre aux propriétés vibrationnelle et optiques non linéaires de la molécule optimisée qui a été obtenu théoriquement en utilisant l'approximation Hartree-Fock (HF), la méthode de théorie de la densité fonctionnelle (DFT) avec la base de calcul 6-311G (d). Ces calculs théoriques ont été effectués en utilisant le programme Gaussien 09 et le programme GaussView5 (la visualisation des propriétés moléculaire).

L'analyse vibrationnelle par la spectroscopie infrarouge caractérise les vibrations des liaisons entre atomes au sein d'une molécule organique. L'absorption d'une radiation infrarouge a pour effet de faire vibrer les atomes en modifiant les distances interatomiques ou les angles normaux des liaisons [1].

Par ailleurs, On peut définir une molécule organique à propriétés optiques non linéaires comme un composé contenant des électrons π conjugués et caractérisée par les grandes valeurs d'hyperpolarisabilités du premier ordre. L'origine de la non-linéarité dans ces molécules est fortement liée à la présence d'un système π -électrons délocalisés liant les groupes donneur et accepteur, qui amplifient la polarisabilité asymétrique [2].

III.2.Analyses vibrationnel théoriques de la molécule

La spectroscopie infrarouge (spectroscopie IR ou spectroscopie vibratoire) implique l'interaction du rayonnement infrarouge avec la matière. Il couvre une gamme de techniques, principalement basées sur la spectroscopie d'absorption. Comme toutes les techniques spectroscopiques, il peut être utilisé pour identifier et étudier des produits chimiques. Les échantillons peuvent être solides, liquides ou gazeux. La méthode ou technique de spectroscopie infrarouge est réalisée avec un instrument appelé spectromètre infrarouge (ou spectrophotomètre) afin de produire un spectre infrarouge.

III.2.1.Généralités sur la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique relativement simple à mettre en œuvre expérimentalement et utilisée de manière routinière depuis les années 70 en chimie-physique pour caractériser les propriétés structurales des molécules [3-8].

le protocole expérimentale consiste schématiquement à soumettre l'échantillon que l'on souhaite étudier à un champ électromagnétique dont on connaît précisément la longueur d'onde et

l'intensité. Le flux d'énergie du champ est enregistré après la traversée de l'échantillon, et on obtient l'intensité absorbée pour chaque longueur d'onde.

En spectroscopie infrarouge, les chimistes utilisent généralement comme échelle de fréquence le nombre d'onde noté ω , égale à l'inverse de la longueur d'onde λ :

$$\omega = 1/\lambda = \nu/c \quad (\text{III. 1})$$

Où c est la vitesse de la lumière

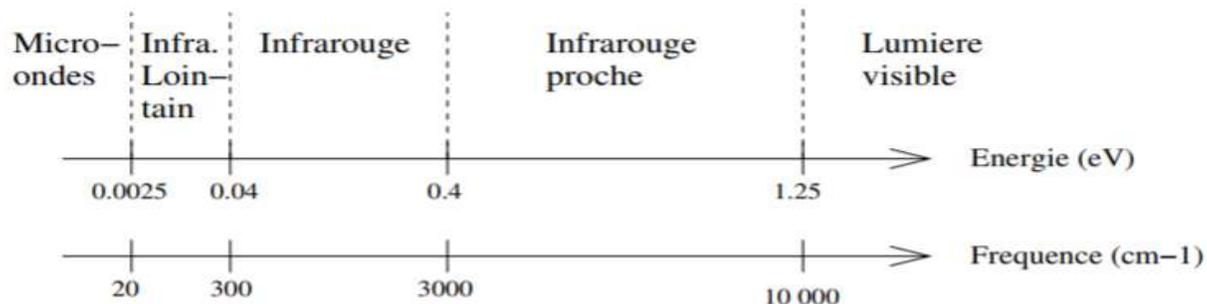


Figure III.1 : Les domaines électromagnétiques dans l'infrarouge

La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouges, nommés en relation avec le spectre visible. L'infrarouge lointain, allant approximativement de 400 à 10 cm^{-1} (1000–25 μm , en pratique gamme 1000–30 μm), mitoyen de la région micro-onde, a une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle. Le rayonnement infrarouge moyen, allant approximativement de 4000 à 400 cm^{-1} (2.5–25 μm , en pratique gamme 30–1.4 μm) peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure vibrationnelle associée. Le proche infrarouge, plus énergétique, allant approximativement de 14000 à 4000 cm^{-1} (2.5–0.7 μm , en pratique gamme 1.4–0.8 μm) peut exciter les vibrations harmoniques. Les dénominations et classifications de ces sous-régions sont essentiellement des conventions. Elles ne sont pas basées sur des divisions strictes ou sur des propriétés moléculaires ou électromagnétiques exactes.

III.2.2. Principe de la spectroscopie IR

Lorsque l'énergie (la longueur d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules. Toutes les vibrations ne

donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

III.2.3. Fréquence de vibration

Si l'on a les deux masses m_a et m_b à la distance d'équilibre r_0 , celui-ci se met à osciller.

La fréquence d'oscillation est donnée par loi de Hooke :

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

$$\mu = \frac{m_a m_b}{m_b + m_a} \quad (\text{III.3})$$

Avec:

ν : fréquence de la vibration

μ : masse réduite

k : constante de force de la liaison.

m_a et m_b : masse des atomes A et B respectivement.

III.2.4. Energie de vibration

Pour décrire les forces agissant sur une liaison en vibration, on utilise l'énergie potentielle d'un oscillateur harmonique donnée par :

$$E_p = \frac{1}{2} Kx^2 = \frac{1}{2} K(r - r_0)^2 \quad (\text{III.4})$$

La courbe d'énergie potentielle en fonction de $(r-r_0)$ est donc une parabole

III.2.5. Modes vibrationnels

III.2.5.1. Vibrations d'Élongation

Nommé aussi vibration de valence ou «stretching», ce mode concerne la vibration de la molécule le long de l'axe des liaisons. Ce mouvement implique une variation de la distance interatomique. Les vibrations d'élongation sont symbolisées par (**v**). Ces vibrations se situent dans la région du spectre allant de 4000 à 1000 cm^{-1} . Ce mode de vibration peut être symétrique ou asymétrique.

- les vibrations d'élongation symétriques : les atomes liés s'approchent ou s'éloignent de façon symétrique ;
- les vibrations d'élongation antisymétriques : de même mais cette fois-ci lorsqu'une liaison est comprimée, l'autre est étirée ;

III.2.5.2. Vibrations de déformation dans et hors du plan

Les vibrations de déformation ont en général une fréquence d'absorption plus basse et une intensité plus faible que les vibrations d'élongation. Toutefois, les bandes de déformation hors du plan, dans le cas des composés aromatiques elles sont situées entre 680 et 900 cm^{-1} , intenses et permettent de déterminer les différentes substitutions du cycle aromatique. Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante. Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées ou hors du plan.

III.2.6. Etude des propriétés vibrationnelles de la molécule (2E)-1-[4-hydroxy-3-(morpholin -4-ylmethyl)-phenyl]-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one

La molécule étudiée ($\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$) est constituée de 42 atomes, elle possède donc 120 modes de vibration qui sont actifs dans l'absorption infrarouge et la diffusion Raman. Les fréquences de vibration sont calculées avec la méthode DFT de fonctionnelle B3LYP avec la base 6-311G. Les spectres d'absorption infrarouge (théoriques) sont représentés dans les figures III.2.

Aucune fréquence négative n'a été trouvée ce qui confirme que la géométrie optimale de la molécule est située dans un minimum local dans la surface d'énergie potentielle. Les fréquences de vibration calculées ont des valeurs supérieures. Afin d'assigner l'ensemble des modes de vibration internes du notre composé, Les résultats de calcul seront comparés avec les études expérimentales similaires de spectroscopie (IR) et avec la littérature.

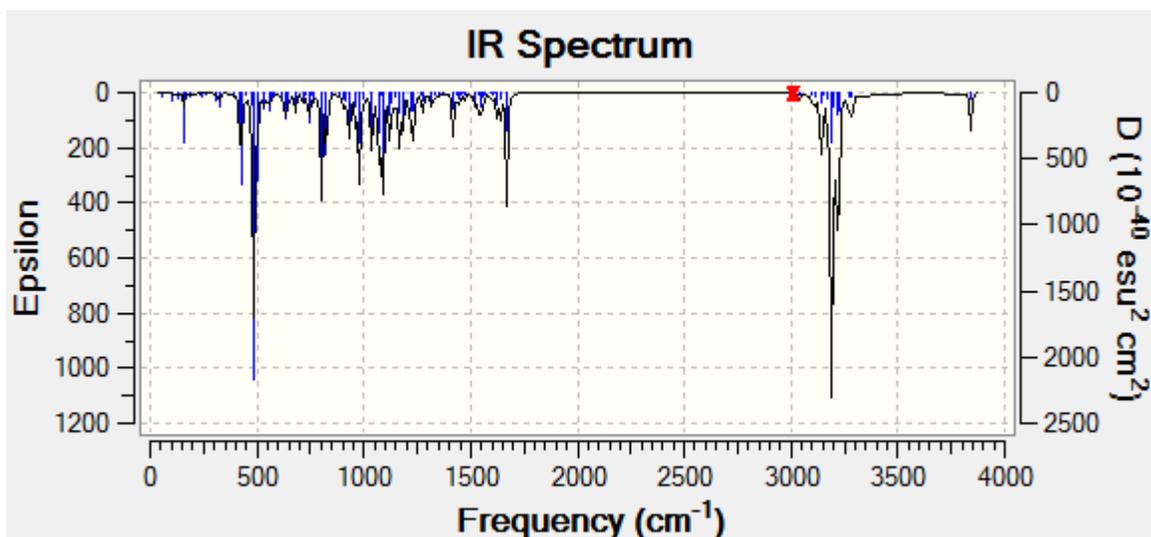


Figure III.2 : Spectre d'IR de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$

III.3. Quelques vibrations caractéristiques d'élongation de $C_{18}H_{19}NO_3S$

III.3.1. Vibrations d'élongation de liaison C-H (ν_{C-H})

Ces bandes sont présentes dans tous les spectres aux alentours de 3000 cm^{-1} . La question essentielle est de savoir si la fréquence est supérieure ou inférieure à 3000 cm^{-1} .

- Si $\nu_{C-H} > 3000\text{ cm}^{-1}$, alors la liaison C-H part d'un carbone de géométrie AX_3 . Il s'agit donc d'un CH fixé sur une liaison.

- Si $\nu_{C-H} < 3000\text{ cm}^{-1}$, alors la liaison C-H part d'un carbone tétraédrique AX_4 . La molécule ne compte alors vraisemblablement pas d'insaturation dans sa chaîne carbonée. la figure ci-dessus montre le mode Vibrations d'élongation de liaison C-H (ν_{C-H}) de notre molécule obtenu à la fréquence 2980.75 cm^{-1} .

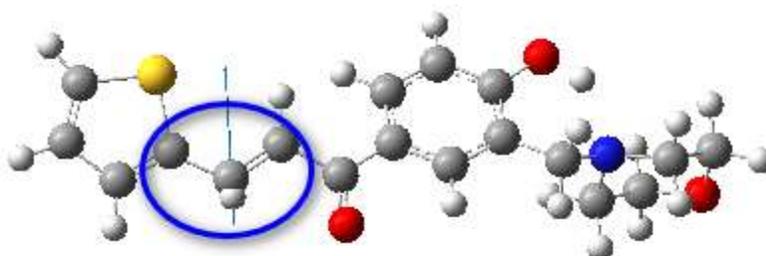


Figure III.3 : Vibrations d'élongation de liaison C-H (ν_{C-H}) de $C_{18}H_{19}NO_3S$

III.3.2. Vibrations d'élongation de liaison O-H

Cette bande est rendue très reconnaissable par l'existence (fréquente) de liaison hydrogène entre H et un autre atome d'oxygène. La bande est ainsi abaissée en fréquence (3300 cm^{-1}) et considérablement élargie.

La vibration d'élongation de liaison O-H de $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$ situe à la fréquence 2701.63 cm^{-1} ou la figure (III.4) représente ce type de mode de vibration.

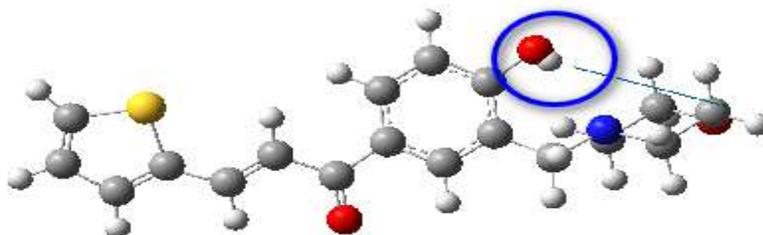


Figure III.4 : Vibrations d'élongation de liaison O-H de $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$

III.3.3. Vibrations d'élongation de liaison C=O ($\nu_{\text{C=O}}$)

Cette bande est une des plus caractéristiques de l'infrarouge ($1650\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$). La forte polarité de la liaison C=O la rend très intense et donc très reconnaissable.

La vibration d'élongation de liaison C=O de $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$ situe à la fréquence 1780.26 cm^{-1} .

La figure ci-dessus montre cette mode de vibration.

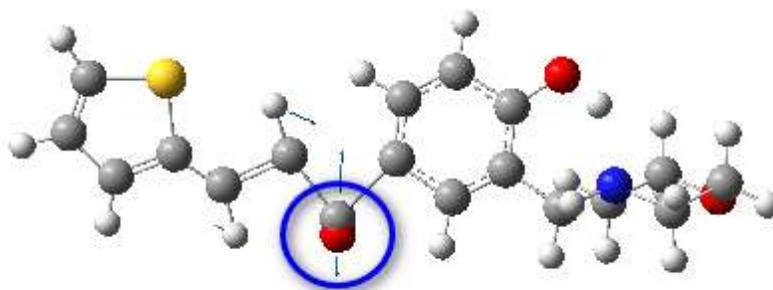


Figure III.5 : Vibrations d'élongation de liaison C=O de $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$

III.3.4. Vibrations d'élongation de liaison C=C ($\nu_{C=C}$)

La bande $\nu_{C=C}$ d'un alcène est souvent peu visible car le moment dipolaire de transition est faible. Son existence confirme cependant souvent les indications données par une bande $\nu_{C=C} > 3000 \text{ cm}^{-1}$. La vibration d'élongation de liaison de C=C de la molécule située à la fréquence 1780.26 cm^{-1} (Figure III.6).

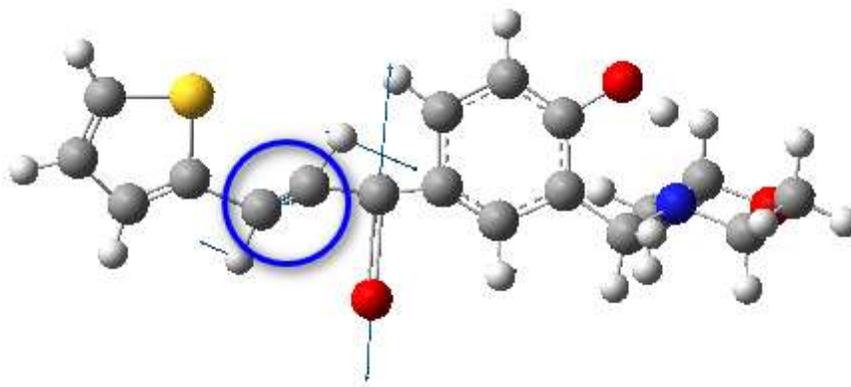


Figure III.6 : Vibrations d'élongation de liaison C=C ($\nu_{C=C}$) de $C_{18}H_{19}NO_3S$.

III.3.5. Vibration d'élongation de la liaison C-N

La détermination de l'élongation de la liaison C-N est assez difficile puisqu'il existe des problèmes pour identifier ces fréquences. Shanmugam [9] a attribué une absorption d'étirement C-N dans la région de (1382 à 1266 cm^{-1}) [10]. Dans la présente étude, la fréquence 1126.26 cm^{-1} ont été associés à la vibration d'élongation de liaison C-N. La figure ci-dessus montre ce type de mode de vibration.

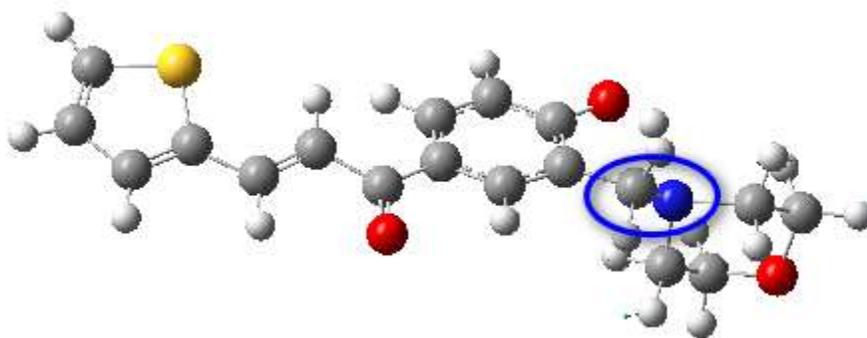


Figure III.7 : Vibrations d'élongation de liaison C-N de $C_{18}H_{19}NO_3S$.

III.4. Quelques vibrations caractéristiques déformations de $C_{18}H_{19}NO_3S$

III.4.1. Vibration de déformation de cycle benzène

Nous avons remarqué que la déformation de cycle benzène de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$ a été observée à la fréquence 1644.19 cm^{-1} . La figure ci-dessus montre cette déformation de cycle benzène.

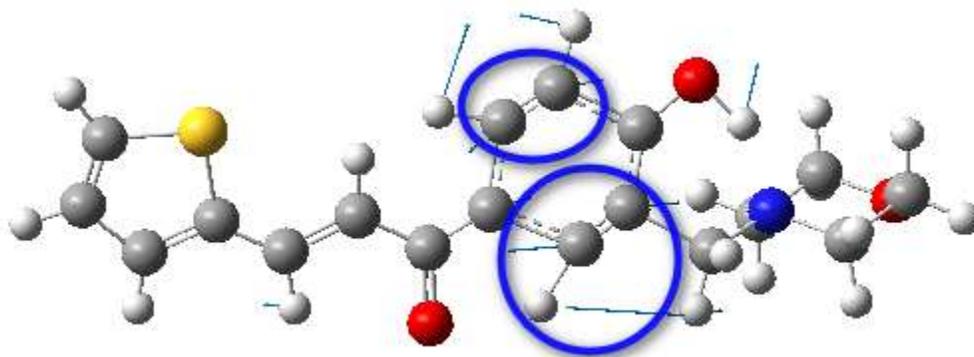


Figure III.8 : Déformation de cycle benzène de $C_{18}H_{19}NO_3S$.

III.4.2. Vibration de la liaison C–S

Il est difficile de désigner la vibration d'étirement C–S dans différents composés, puisque cette vibration a une intensité variable et peut être trouvée sur une large région ($1035\text{-}245\text{ cm}^{-1}$) dans la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$. La liaison C-S se déforme à la fréquence 772.24 cm^{-1} (figure III.10).

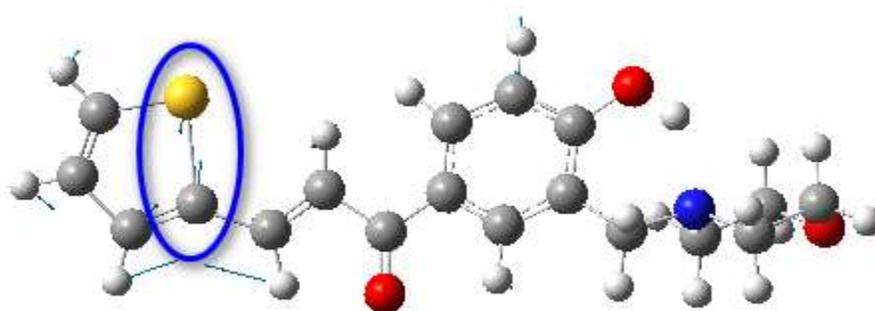


Figure III.9 : Vibration déformation de la liaison C–S la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$

III.5. Analyse optique non linéaire : Polarisabilité et Hyperpolarisabilité

L'optique non linéaire est l'ensemble des phénomènes qui résultent du non linéarité de la réponse d'un milieu matériel à l'action d'une onde électromagnétique du domaine optique. Elle est une conséquence de l'invention du laser, qui permet la génération de champ fort.

La très grande luminance des Lasers permet d'obtenir des champs élevés qui modifient la réponse électromagnétique de la lumière et qui ne peut alors plus être décrite par des relations constitutives linéaires. Les propriétés optiques peuvent varier en fonction de la racine carrée, du cube ou des puissances supérieures du champ électromagnétique incident. Ceci entraîne des interactions entre les ondes qui changent profondément l'aspect des phénomènes optiques. Ces effets non linéaires deviennent observables à des intensités lumineuses assez élevées, c'est-à-dire, lorsque le champ électrique de l'onde lumineuse est significatif par rapport au champ électrique de Coulomb ordonnant les électrons dans les molécules.

Le phénomène de polarisation induite qui apparaît lors de l'interaction d'un rayonnement laser, avec un matériau ONL, s'exprime suivant le modèle du Bloembergen par la relation. III.5

$$P_i = \sum_j \chi_j^{(1)} \xi_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \xi_j \xi_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (\text{III.5})$$

Où P_i est la polarisation induite le long de l'axe i par le champ électrique ξ de composantes ξ_j, ξ_k , $\chi_j^{(1)}, \chi_{ijk}^{(2)}$ et $\chi_{ijkl}^{(3)}$ sont respectivement les éléments des tenseurs des susceptibilités électriques d'ordre 1, 2, et 3. Cette relation n'est autre que l'expression macroscopique du dipôle moléculaire induit qui, développé en série de *Taylor* [11], s'écrit :

$$\mu_i(\xi) = \mu_i^0 - \sum_i \alpha_i \xi_i - \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} \xi_j \xi_k - \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (\text{III.6})$$

Où β_{ijk} et γ_{ijkl} qui sont respectivement les éléments des tenseurs des hyperpolarisabilités de premier ordre β et du deuxième ordre γ décrivent l'écart à la linéarité de la loi de la polarisation linéaire [12-13].

L'utilisation du théorème de *Hellmann-Feynman* [14], qui conduit à :

$$\mu_i(\xi) = \left(\frac{-\partial E(\xi)}{\partial \xi_i} \right)_{\xi_i=\hat{a}} \quad (\text{III.7})$$

nous permet de développer l'énergie totale du système perturbé $E(\xi)$, en une série de puissances de ξ

$$\mu_i(\xi) = \mu_i^0 - \sum_i \alpha_i \xi_i - \frac{1}{2!} \sum_{jk} \beta_{ijk} \xi_j \xi_k - \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (\text{III.8})$$

Où E^0 est l'énergie totale du système non perturbé.

Dans le cas d'excitations par des champs électriques statiques (de pulsation $\omega = 0$), les tenseurs α , β , et γ sont totalement symétriques dans une opération de permutation de leurs indices [15,16], cela n'est plus vrai lors d'excitations par des champs optiques ou dynamiques ($\omega \neq 0$), un phénomène de dispersion étant alors à prendre en considération

Expérimentalement, la polarisabilité linéaire et les hyperpolarisabilités de premier et du deuxième ordre mesurées sont définies par [17].

$$\alpha = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (\text{III.9})$$

$$\beta = \frac{3}{5} \sum_j \beta_{ijj} \quad (\text{III.10})$$

La trace d'un tenseur étant invariante dans une transformation orthogonale, la polarisabilité moyenne α ne dépend donc pas de l'orientation des molécules; le repère pour lequel le tenseur α serait diagonal ($\alpha_{ij} = 0, \forall_i \neq j$) s'appelle référentiel principal ou direction du tenseur, et les polarisabilités correspondantes sont appelées polarisabilités principales. L'hyperpolarisabilité mesurée β_{ijj} , est représentée par la partie vectorielle du tenseur β , le long de la direction i du dipôle permanent.

La polarisabilité (α) et la première hyperpolarisabilité (β) de la molécule ont été calculés par HF / 6-311 + G (d) et DFT-B3LYP / 6-311 + G (d) théories pour fournir ces propriétés non linéaires, Les équations utilisées pour calculer la grandeur du moment dipolaire total (μ_{tot}), la polarisabilité totale (α_{tot}) et l'hyperpolarisabilité du premier ordre (β_{tot}) sont les suivantes:

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2) \quad (\text{III.11})$$

$$\alpha_{\text{tot}} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (\text{III.12})$$

$$\beta_{\text{tot}} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (\text{III.13})$$

Ou :

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

Cependant, les valeurs de β et α sont exprimées en unités atomiques (a.u), avec :

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

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

Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau III.5.

Tableau III. 1 : Valeurs de α , β du premier ordre de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$ Obtenus au niveau d'HF et de la DFT/B3LYP

	HF/6-311G+(d)	DFT/6-311G+(d)
α_{xx}	357.420	422.543
α_{xy}	-9.815	-9.475
α_{yy}	204.781	216.255
α_{xz}	23.881	25.367
α_{yz}	-0.826	-0.144
α_{zz}	126.680	132.133
α (u.a)	229.627	770.931
$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	3.403	11.425
β_{xxx}	-242.318	261.078
β_{xxy}	-840.092	-1118.548
B_{xyy}	181.143	402.114
B_{yyy}	12.098	-85.267
B_{xxz}	-93.348	-121.309
B_{xyz}	-45.399	-34.968
β_{yyz}	22.997	28.164
β_{xzz}	-26.571	22.832
β_{yzz}	2.932	-46.150
β_{zzz}	-29.225	-54.503
β (u.a)	835.668	1437.795
$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	7.219	12.421

Cette partie de ce travail est étendue à la détermination de la polarisabilité α_{tot} et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre β_{tot} du composé **(2E)-1-[4-hydroxy-3-(morpholin -4-ylmethyl)-phenyl]-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one** qui sont énumérés dans le tableau III.5 et ils sont calculés en utilisant le Gaussian 09 avec des méthodes HF / 6-311G d et DFT (B3LYP / 6-311Gd).

Nous pouvons voir que la valeur la plus élevée de la polarisabilité est calculée par DFT (B3LYP) qui est égal à $11,425.10^{-23}$ esu alors que le Hartree-Fock donne $3,403.10^{-23}$ esu. On peut rapporter que les valeurs d'hyperpolarisabilité β_{tot} du composé sont égales à $7,219.10^{-30}$ et $12,421.10^{-30}$ pour HF et DFT respectivement.

Par conséquent, concernant les valeurs de l'hyperpolarisabilité moléculaire, la méthode DFT donne des valeurs intéressantes, alors, nous pouvons dire que la méthode DFT a été largement utilisée comme une méthode efficace pour étudier les matériaux organiques NLO.

Sachant que, l'urée est l'une des molécules prototypiques utilisées dans l'étude des propriétés NLO des systèmes moléculaires et elle a été utilisée comme valeur seuil pour faire la comparaison. Le calcul d'hyperpolarisabilité du premier ordre calculée par Hasan Tanak et al. [18] est considéré comme une référence qui est utilisée dans l'étude des propriétés ONL des systèmes moléculaires. Nous trouvons que la valeur de la première hyperpolarisabilité du composé du titre est de 5 fois de la valeur d'urée. Enfin, nous pouvons nous assurer que ce composé peut être un candidat potentiel dans le développement de matériaux ONL.

III.6. Energies des orbitales moléculaires et transfert de charge

La théorie la plus utilisée par les chimistes est la théorie des orbitales moléculaires (OM). Les orbitales frontières dans une molécule sont appelés : HOMO (orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie) et LUMO (orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie). Ces derniers jouent un rôle intéressant dans les propriétés électriques, optiques et dans les réactions chimiques [19]. L'orbital HOMO agit principalement comme donneur d'électrons et l'orbital LUMO en tant qu'accepteur d'électrons [20]. Ainsi, le gap énergétique est la différence entre les deux niveaux HOMO et LUMO.

Les propriétés électroniques du composé ont été calculées par deux méthodes DFT/B3LYP et HF associées à la base 6-311G+(d) Les valeurs d'énergie des niveaux HOMO et LUMO ainsi que le gap énergétique du composé $C_{18}H_{19}NO_3S$ obtenus par les deux méthodes ainsi que d'autres propriétés moléculaires sont reportés dans le tableau V.II.

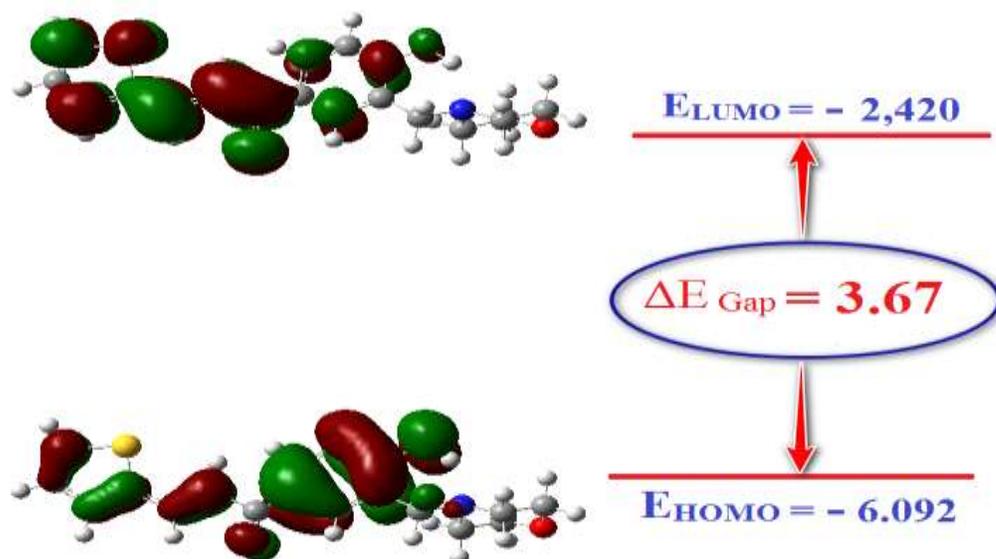


Figure III.10 : Représente l'énergie de Gap de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$ par la méthode DFT/6-311G+(d)

On peut observer à partir de la figure (III.10) que l'orbitale HOMO est localisé sur la partie de cycle benzène liée au groupe hydroxyle OH alors que l'orbitale LUMO est localisée sur le groupe thiophène dans la molécule. Selon la distribution des orbitales, le transfert de charge se produit de la partie du premier cycle liée au groupe OH à la deuxième partie, les énergies des orbitales frontières (HOMO et LUMO) et le Gap ($E_{HOMO} - E_{LUMO}$) sont calculés par les méthodes HF 6-311G+ (d) et DFT (B3LYP/6-311G+ (d) et ils sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Nous concluons que ces énergies ont une grande importance pour la stabilité structurale. Aussi, il convient de noter que l'écart entre HOMO et LUMO calculé est 3.67eV qui peut être très utile pour montrer l'activité de transfert de charge intramoléculaire comme elle est bien illustrée dans le cycle aromatique lie au groupe hydroxyle OH et aussi dans le groupe thiophène.

Les énergies des orbitales moléculaires frontières (FMO) sont très utiles pour déterminer plusieurs propriétés moléculaires, tels que le potentiel d'ionisation (IP), l'affinité électronique (EA), l'indice électrophile (ω), potentiel chimique électronique (μ) [21], l'électronégativité (χ) définie par Mulliken[22] et la dureté globale (η) et aussi avec la dureté absolue (η) qu'il est une propriété importante qui mesure à la fois la stabilité et la réactivité d'une molécule. [23].

Avec :

$$IP = -E_{HOMO} \quad (III.14)$$

$$EA = -E_{LUMO} \quad (III.15)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (III.16)$$

$$\mu = -\frac{[IP+EA]}{2} \quad (III.17)$$

$$\chi = \frac{IP+EA}{2} = -\frac{[E_{LUMO}+E_{HOMO}]}{2} \quad (III.18)$$

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (III.19)$$

$$\eta = \frac{E_{LUMO}-E_{HOMO}}{2} \quad (III.20)$$

Tableau II .2 : Energies des HOMO-LUMO de la molécule et le potentiel d'ionisation (IP), l'affinité électronique (EA) l'indice électrophile(ω), potentiel chimique électronique (μ), l'électronégativité (χ) définie par Mulliken et la dureté globale (η), calculés par HF et B3LYP au niveau 6-311G+(d)

Paramètres	HF/6-311G+(d)	DFT/6-311G+(d)
Energie	-1359.1809	-987.6929
E_{HOMO} (eV)	-3.318	-6.092
E_{LUMO} (eV)	-0.186	-2.420
$E_{HOMO}-E_{LUMO}$ (eV)	2.494	3.67
IP (eV)	3.318	6.092
EA (eV)	0.186	2.420
χ (eV)	1.752	4.256
μ (eV)	-1.752	-4.256
η (eV)	1.566	1.836

III. 7. Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons déterminé, les propriétés énergétiques HOMO-LUMO et les propriétés optiques non linéaires de la molécule (2E)-1-[4-hydroxy-3-(morpholin -4-ylmethyl)-phenyl]-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one. Ces propriétés ont été calculées en utilisant les méthodes HF et DFT (B3LYP) avec la base 6-31G (d).

Les énergies HOMO-LUMO ont une grande importance pour la stabilité structurelle. Aussi, il convient de noter que l'écart entre HOMO et LUMO calculé est 3.67eV qui peut être très utile pour montrer l'activité de transfert de charge intramoléculaire entre le cycle aromatique lié au groupe hydroxyle OH et le groupe thiophène.

Nous avons conclu aussi, que l'effet des groupements donneurs et attracteurs d'électron est plus important sur β et leurs valeurs augmentent avec la diminution des valeurs du gap énergétique (HOMO-LUMO).

Par ailleurs, L'analyse des propriétés optiques non linéaires a montré que notre molécule a donné des meilleurs résultats qui dépendent de transfert de charges. Ainsi que, l'énergie du gap entre HOMO et LUMO qui explique les interactions et le transfert de charge au sein de notre composé



Références

- [1] **R. M. Silverstein**, G. C. Basler, T.C. Morill, Identification spectrométrique de composés organique, Editeur WILEY & SONS (1991).
- [2] **D. S. Chemala and J. Zyss**, Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Academic Press, New York, (1987)
- [3] **M. Pezolet**, M. Pigcon-Gosselin and L. Coulombe. *Biochim. Biophys. Acta.*, 453 :502, **1976**.
- [4] **E. Taillandier**, J. Linqvier, and M. Ghomi. *J. Mol. Struct.*. 214:185, **1989**.
- [5] **E. Taillandier**, W.L. Peticolas. S. Adam. T. Huynh-Dinh, and J. Igolen. *Spectrochim. Acta. A.* 46: 107. **1990**.
- [6] **H. Fritzsche** and W. Pohle. *J. Mol. Struct.*, 219: 341, **1990**.
- [7] **H. Fritzsche**. *J. Mol. Struct.*. 242 :245, **1991**.
- [8] **J.W. Powell**, W.L. Peticolas, and L. Genzel. *J. Mol. Struct.*, 247:107, **1991**.
- [9] **R. Shanmugam**, D. Sathyanarayana, *Spectrochim. Acta A* 40, 757, (1984).
- [10] **N. Prabavathi**, V. Krishnakumar, *Spectrochim. Acta Part A* 72, 743, (2009).
- [11] **A.D. Buckingham**. *J. Chem. Phys.*, 30, 1580, (1959).
- [12] **A. D. Buckingham** et B. J. Orr, *Quant. Rev.* 21, 195, (1967)
- [13] **R.P. Feynman**, *Phys. Rev.*, 340, 1939; R.E. Stanton, *J. Chim Phys.*, (1898, 1962)
- [14] **D.R. Kanis**, M.A. Ratner and T.J. Marks, *Chem. Rev.*, 94, 195. (1994).
- [15] **A. D. Buckingham** et B. J. Orr, *Quant. Rev.* 21, 195, (1967)
- [16] **R.P. Feynman**, *Phys. Rev.*, 340, 1939; R.E. Stanton, *J. Chim Phys.*, (1898, 1962)
- [17] **A.D. Buckingham** et B. J. Orr, *J. Chem. Soc. Quant. Rev.* (1951, 1967)
- [18] **I. Fleming**, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, London, (1976).
- [19] **S.W. Xia**, X. Xu, Y.L. Sun, Y.L. Fan, Y.H. Fan, C.F. Bi, D.M. Zhang, L.R. Yang, *Chin. J. Struct. Chem.* 25, 849, (2006).
- [20] **J. Padmanabhan**, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, Electrophilicity-based charge transfer descriptor. *J. Phys. Chem. A* 111.1358–1361, (2007).
- [21] **R.S. Mulliken**, *J. Chem. Phys.* 2, 782, (1934).
- H. Tanak, Y. Köysal, Ş. Işık, H. Yaman, V. Ahsen, *Korean Chem. Soc.*, Vol. 32, 2 673, (2011).
- [22] **R.G. Parr**, R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 7512, (1983).
- [23] **R.G. Parr**, L. von Szentpaly, S. Liu, Electrophilicity index. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 1922-1924, (1999).

Chapitre IV

*Analyse expérimentale de la densité de
charge moléculaire*

IV.1.Introduction

Au cours de ces dernières années, l'étude de la densité électronique précise dans les composés organique a été l'objet d'une attention particulière de la part des chimistes. En effet, cette étude donne accès à certaines informations qu'on ne peut obtenir par d'autres techniques physiques. La connaissance de la distribution électronique est essentielle pour comprendre les propriétés physiques et chimiques des solides et des molécules qui les constituent.

Il est nécessaire lors d'une étude de densité électronique de connaître avec la plus grande précision possible les paramètres de position et de vibration des atomes, l'agitation thermique qui croît en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ est une cause supplémentaire de l'affaiblissement des intensités de Bragg, il est donc nécessaire pour les matériaux ayant une faible température debye de travailler à basse température.

Les atomes d'hydrogènes posent un problème particulier à cause de l'absence d'électrons de coeur. D'autre part, le nuage électronique d'un atome d'hydrogène engagé dans une molécule subit une contraction par rapport à l'atome isolé, correspondant à un facteur de diffusion plus étendu en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

La détermination de la distribution de la densité électronique sera faite à l'aide de programme MOPRO suite –version 0.8.

IV.2.Fonctionnalités générales du logiciel MoPro : analyse de la structure et densité électronique moléculaire (cristallographie) :

Ce logiciel a été développé pour :

- Affinement de la structure cristallographique et de la densité électronique à très haute résolution (d=0.5 Angstrom)
- Affinement de la structure cristallographique des petites molécules à résolution usuelle

La densité électronique est alors modélisée avec un modèle d'atomes multipolaires, ce qui est plus précis que le modèle d'atomes sphériques et neutres. Il en résulte une meilleure estimation des coordonnées atomiques et facteurs de température.

Le logiciel comprend une banque de données ELMAM2 (experimental library of multipolar atom model) qui décrit la densité électronique des fonctions chimiques communes.

IV.2.1. Contexte d'utilisation du logiciel

MoPro est utilisé pour :

- Les structures cristallographiques de petites molécules et protéines. Toutefois, pour ce qui est des macromolécules, MoPro n'est pas encore mûr pour une utilisation en routine. Les auteurs sont ouverts à l'établissement de collaborations avec les biologistes pour approfondir ce point.
- Détermination de la densité électronique moléculaire.
- Calcul de propriétés moléculaires : potentiel électrostatique avec modèle d'atome multipolaire, moment dipolaire, énergies d'interaction électrostatique.

IV.2.2. Affinement structurale :

L'affinement de la structure se fait par la technique des moindres carrés. Le principe est de faire varier les paramètres afin de minimiser la somme des carrés des erreurs à savoir:

$$\sum_i^N \omega_i \left| |F_{o_i}| - k_i |F_{c_i}| \right|^2 \quad (\text{IV. 1})$$

Pour cela on utilise le programme Mopro et son exécution nécessite la préparation de deux fichiers:

- ✓ Fichier **.ins** (les coordonnées et les instructions d'affinement).
- ✓ Fichier **.hkl** (l'ensemble des réflexions)

L'avancement de l'affinement ainsi que sa validité sont suivis par le facteur de reliabilité **R**. Cet affinement a pour but de trouver les meilleurs paramètres positionnels et de déterminer les paramètres d'agitation thermique pour des atomes non hydrogènes de la molécule. L'affinement permet de réparer les atomes d'hydrogènes (les paramètres de positions). Dépendant des paramètres:

- ✓ Facteur d'échelle K ;
- ✓ Positions atomiques x_j, y_j, z_j .
- ✓ Paramètres d'agitation thermique U_{ij} .

L'affinement est réalisé en utilisant 4168 réflexions observées au moyen du système de programme MOPRO (Annexe B). La formule donnant l'expression du facteur de structure:

$$F(\mathbf{hkl}) = \sum_i^N f_i \exp \left[(-2\pi i(\mathbf{h}x_i + \mathbf{k}y_i + \mathbf{l}z_i)) \right] \exp \left[-2\pi^2 \left(\begin{array}{l} U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 \\ + 2u_{12}hk + 2u_{13}hl + 2u_{23}kl \end{array} \right) \right] \quad (\text{IV. 2})$$

Cette formule montre qu'elle se présente comme une équation à $9N$ variables. Chacun des N atomes a 9 paramètres: les trois coordonnées et les 6 composantes du facteur de température.

Les premiers cycles d'affinement concernent le facteur d'échelle. Ceci permet de ramener les facteurs de structure observés et calculés à la même échelle.

Au cours des cycles d'affinement le facteur de réliabilité R diminue au fur et à mesure que les positions atomiques se précisent, nous avons remarqué que le facteur de réliabilité R est réduit de 6.06 à **3.64%**.

Nous avons ensuite procédé à l'affinement des positions atomiques x_j, y_j, z_j des atomes de la molécule et de facteur de température isotrope de chaque atome.

Au cours de cette étape, on constate que le nombre de paramètres affinales égale à $9N$: chacun des N atomes compte trois coordonnées x, y, z et les six composante du facteur de température. A ce stade d'affinement le facteur de réalisabilité R s'est fixé à la valeur de $R = \mathbf{3.64\%}$.

Les atomes d'hydrogènes sont introduits directement à leurs positions théoriques par considération de l'hybridation de l'atome porteur de ces derniers en utilisant l'instruction HFIX.

Les positions des atomes hydrogènes ne seront pas affinées; elles sont maintenues, fixes par rapport aux atomes auxquels ils sont attachés. Cette procédure simple nous a permis de positionner les 9 hydrogènes sans aucune difficulté.

Les facteurs de confiance à la fin de l'affinement sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Facteurs de confiance de l'affinement

N_o	N_v	R
4168	3373	0.04

N_o : nombre de réflexions indépendantes observées.

N_v : nombre de paramètres affinés.

R : facteur de réalisabilité.

De nouveau le nombre de réflexions mesurées (N_o) est réduit de 4168 à 3373 . La stabilité des paramètres variables au cours des cycles d'affinement est un critère d'arrêt de l'affinement.

Le tableau suivant résumé les valeurs des paramètres positionnels (x,y,z) et les coefficients d'agitation thermique isotrope U_{iso} .

Tableau IV.2 : Paramètres positionnels (Å) de la molécule obtenues par DRX

Atome	X	Y	Z	Uiso
C1	0.331	-0.023	0.212	0.072
H1	0.235	-0.019	0.221	0.086
C2	0.386	-0.068	0.123	0.062
H2	0.331	-0.099	0.063	0.075
C3	0.534	-0.062	0.128	0.052
H3	0.587	-0.090	0.073	0.063
C4	0.591	-0.013	0.225	0.044
C5	0.740	0.003	0.258	0.044
H5	0.802	-0.022	0.209	0.054
C6	0.799	0.052	0.349	0.046
H6	0.741	0.080	0.400	0.056
C7	0.954	0.061	0.371	0.056
O	1.032	0.016	0.327	0.060
C8	1.015	0.126	0.446	0.039
C9	0.934	0.187	0.473	0.043
H9	0.836	0.186	0.448	0.052
C10	0.998	0.247	0.536	0.045
H10	0.943	0.287	0.552	0.055
C11	1.143	0.249	0.576	0.041
O	1.201	0.309	0.640	0.054
H19	1.287	0.309	0.633	0.062
C12	1.227	0.189	0.549	0.039
C13	1.162	0.130	0.485	0.039
H13	1.217	0.090	0.466	0.048
C14	1.385	0.191	0.598	0.047
H14	1.401	0.181	0.698	0.057
H14	1.431	0.153	0.549	0.057
C15	1.455	0.272	0.417	0.053
H15	1.360	0.272	0.368	0.064
H15	1.508	0.233	0.380	0.064
C16	1.525	0.343	0.394	0.064
H16	1.529	0.350	0.293	0.077
H16	1.468	0.382	0.427	0.077
C17	1.658	0.337	0.615	0.060
H17	1.601	0.375	0.649	0.072
H17	1.752	0.340	0.665	0.072
C18	1.594	0.266	0.644	0.050
H18	1.652	0.227	0.613	0.061
H18	1.591	0.260	0.745	0.061
N	1.450	0.261	0.569	0.042
O	1.664	0.347	0.467	0.065
S	0.459	0.027	0.305	0.078

Le tableau IV.3 regroupe les paramètres d'agitation thermique anisotrope de différents atomes de la molécule étudiée.

Tableau IV.3 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope de la molécule obtenue par DRX

Atome	U_{xx}	U_{yy}	U_{zz}	U_{yz}	U_{xz}	U_{xy}
C1	0.040	0.081	0.093	0.002	0.006	-0.013
C2	0.050	0.060	0.074	-0.007	-0.001	-0.008
C3	0.050	0.047	0.058	0.0007	0.007	-0.005
C4	0.041	0.004	0.049	0.004	0.004	0.0006
C5	0.041	0.041	0.051	0.003	0.007	0.002
C6	0.041	0.044	0.053	0.001	0.008	0.001
C7	0.042	0.041	0.047	-0.001	0.009	0.003
C8	0.039	0.040	0.040	-0.0009	0.009	0.004
C9	0.037	0.047	0.047	0.001	0.010	0.002
C10	0.045	0.043	0.050	0.006	0.013	-0.001
C11	0.046	0.041	0.035	-0.0002	0.008	0.001
C12	0.038	0.041	0.036	0.0007	0.005	0.006
C13	0.041	0.037	0.042	0.003	0.009	0.004
C14	0.042	0.046	0.050	0.001	-0.001	0.004
C15	0.053	0.067	0.038	-0.011	0.003	-0.003
C16	0.065	0.076	0.053	-0.019	0.013	0.002
C17	0.043	0.080	0.058	-0.014	0.011	-0.021
C18	0.037	0.067	0.046	0.001	0.001	-0.012
O1	0.045	0.053	0.083	0.0002	0.015	-0.017
O2	0.055	0.048	0.060	-0.002	0.005	-0.012
O3	0.054	0.091	0.064	-0.025	0.023	-0.013
S	0.049	0.088	0.096	0.007	0.011	-0.042
N	0.037	0.050	0.038	-0.004	0.003	-0.002

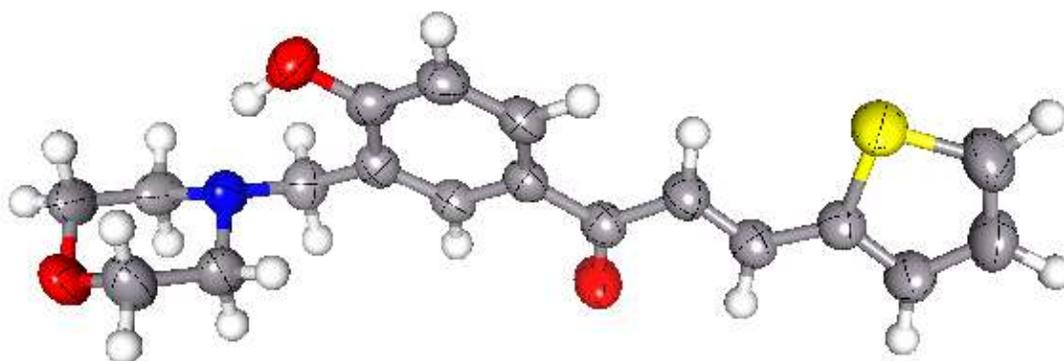


Figure.IV.1: Structure finale de la molécule après l'affinement structurale.

IV.3. Affinement de la distribution de la charge de la molécule

Depuis l'avènement des diffractomètres automatiques, la diffraction des rayons X est passée du stade de l'analyse structurale à celui de l'analyse de la densité de charge des molécules dans le cristal. La description précise de la densité électronique nécessite la connaissance avec la meilleure précision possible des paramètres de position et de vibration des atomes.

IV. 3. 1. Déformation de la charge dans le groupe thiophène

La figure ci-après montre la distribution de la densité électronique autour de le groupe thiophène. Le doublet électronique libre de l'atome S est bien localisé autour de l'atome montrant les deux paires libres. D'autre part, les liaisons C1-S et C4-S sont moins riches d'électrons si on les compare avec les liaisons C=C, C-C et C-H qui sont très riches d'électrons. Cette distribution illustrée dans les figures ci-dessous.

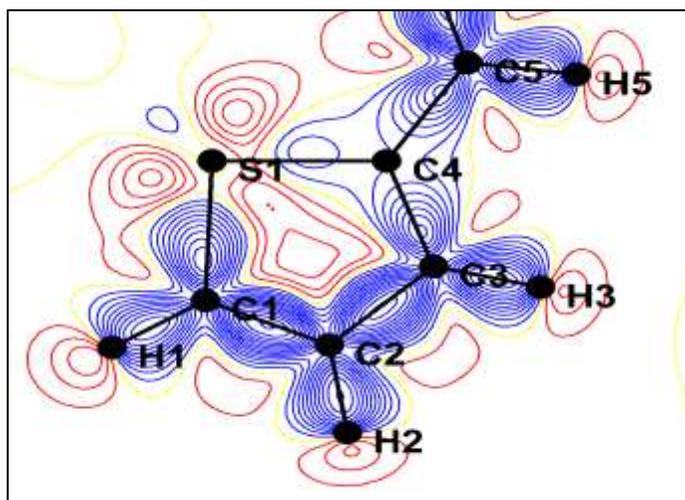


Figure IV. 2. Déformation de la charge dans le groupe thiophène.

IV.3.2. Déformation de la charge dans le groupe aromatique

Toutes les caractéristiques attendues liées aux liaisons covalentes ainsi que les doublets non liants des atomes d'oxygène sont clairement visibles sur cette carte $\Delta\rho$. La répartition de la densité électronique dans le plan du cycle benzénique obtenue par l'affinement multipolaire est représentée dans la figure IV.3. Les différents pics de densité sont bien localiser sur les liaisons chimiques Dans ce fragment de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$. Les doublets libres d'atome O1 sont bien visualisés dans la carte. Nous avons remarqués que le groupe d'hydroxyle OH a été observé par rapport son doublet électronique libre de l'oxygène O1.

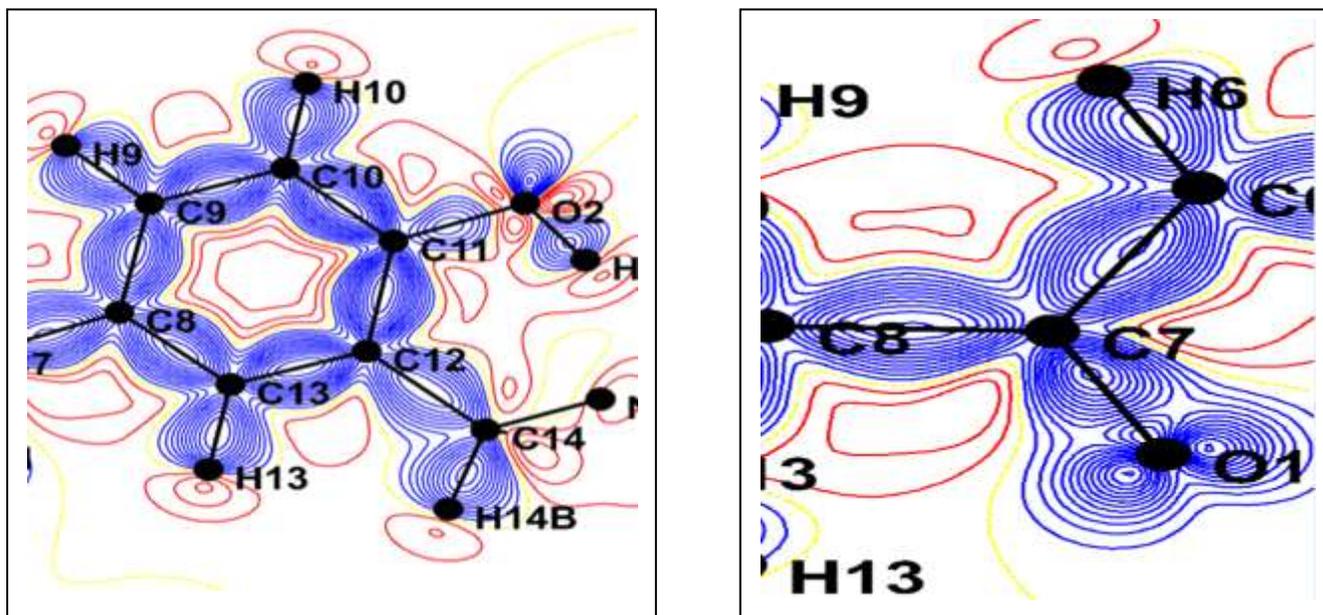


Figure IV.3 : Déformation de la charge dans le groupe aromatique

IV.3.3. Déformation de la charge dans le groupe Morpholine

Les figures IV.4, IV.5 et IV.6 représentent les cartes de la distribution de charge électronique dans les différents plans du groupe morpholine obtenue par l'affinement multipolaire. Dans le plan décrit par les atomes C15, N1 et C18, les contours sont bien localisées sur les centres des liaisons C15-N1 et N1-C18. La même remarque a été observée sur le plan tracé par les atomes C16, O3 et C17, les pics des contours sont bien centrés sur les liaisons qui sont géométrés par ces atomes. Ces représentations témoigne de la qualité des données enregistrées et la performance du modèle d'affinement utilisé pour ce type de composés.

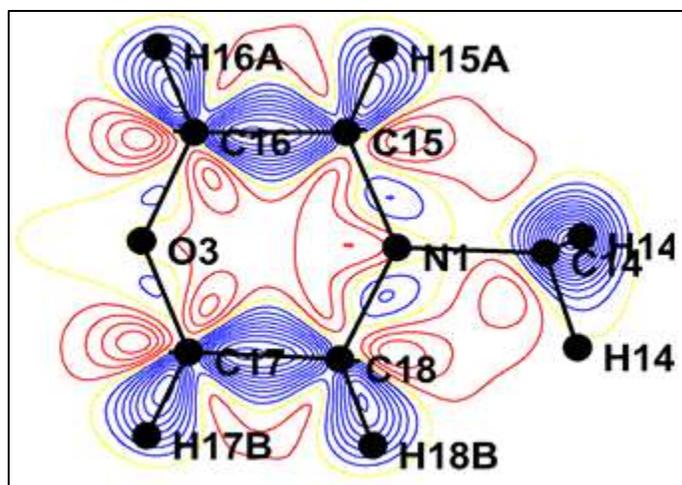


Figure IV.4 : Déformation de la charge dans le groupe Morpholine.

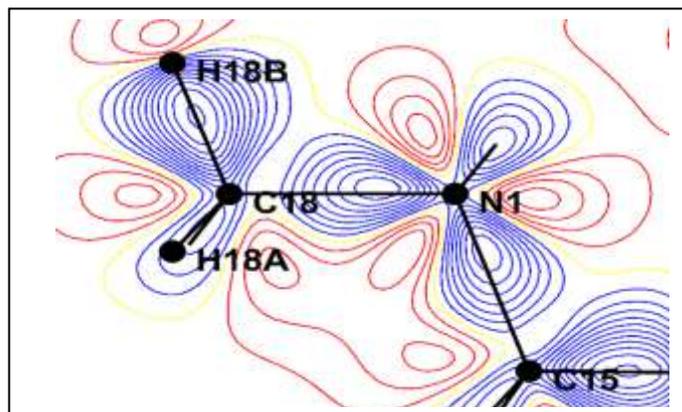


Figure IV.5 : Déformation de la charge dans le plan C15-N1-C18 du groupe Morpholine.

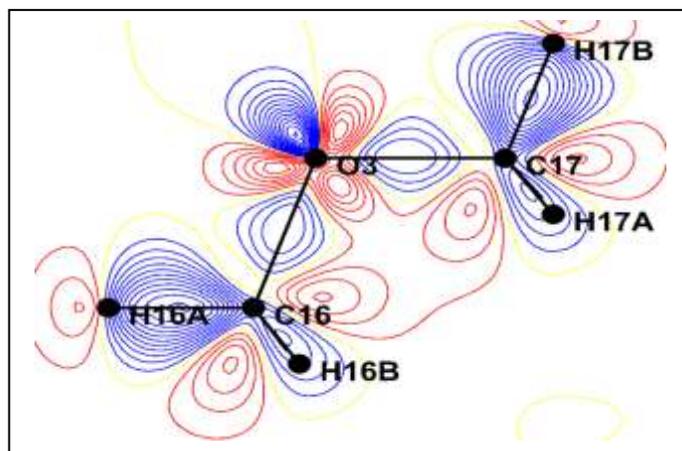


Figure IV.6 : Déformation de la charge dans le plan C16-O3-C17 du groupe Morpholine.

IV.4. Propriétés physiques dérivées de la densité électronique

IV.4.1. Charges nettes atomiques

La détermination de la densité électronique peut fournir des informations importantes sur les propriétés physiques de la molécule étudiée. Le calcul des charges partielles des différents atomes à partir de la population de valence et les coefficients multipolaires P_v et P_{lm} en utilisant cette formule :

$$q_i = n_i - P_v^i \quad (\text{IV.3})$$

Où n_i est le nombre total de l'électron de l'atome i . on signale que les résultats ont été calculés à partir des paramètres de la population multipolaire suivant la procédure décrite par Hansen et Coppens (1978) [1].

Le calcul des charges atomiques a un rôle important dans l'application du calcul quantique chimique au système moléculaire parce que les charges atomiques, affecte le moment dipôle, la polarisabilité moléculaire, la structure électronique, et plusieurs propriétés des systèmes moléculaires [2]. La distribution des charges sur les atomes suggère la formation des paires de donneurs et d'accepteurs impliquant le transfert de charge dans la molécule. La charge atomique a été utilisée pour décrire les processus d'égalisation d'électronégativité et de transfert de charge dans les réactions chimiques [3,4].

Les charges nettes atomiques expérimentales obtenues par le modèle multipolaire sont comparées avec les valeurs théoriques qui sont déterminées par les méthodes ab-initio (B3LYP/6-311G+(d,p)). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.4 tels que les résultats expérimentaux et ceux théoriques sont en bon accord concernant le signe positive des charges nettes sur les atomes H et C et les charges nettes négatives sur les atomes d'oxygène et d'azote.

Tableau IV.4 : Charges nettes (q) pour les différents atomes du composé C₁₈H₁₉NO₃S calculer par Mopro et Gaussien

Atome	P _{val}	q (unité)	q _{theo} DFT(611-G)	Atome	P _{val}	q (unité)	q _{theo} DFT(611-G)
C1	4.054	-0.054	-0.426	H	0.814	0.186	0.380
H1	0.920	0.08	0.171	C12	4.041	-0.041	-0.159
C2	4.054	-0.054	-0.022	C13	4.054	-0.054	0.249
H2	0.920	0.08	0.167	H13	0.920	0.08	0.167
C3	4.002	-0.002	-0.098	C14	3.865	0.135	-0.251
H3	0.920	0.08	0.208	H14 _a	0.974	0.026	0.177
C4	4.002	-0.002	-0.482	H14 _b	0.974	0.026	0.176
S	6.120	-0.120	0.501	C15	3.865	0.135	-0.177
C5	4.054	-0.054	-0.133	H15 _a	0.974	0.026	0.161
H5	0.920	0.08	0.173	H15 _b	0.974	0.026	0.183
C6	4.054	0.054	-0.127	C16	3.891	0.109	-0.164
H6	0.055	0.945	0.186	H16 _a	0.990	0.01	0.176
C7	4.113	-0.113	0.271	H16 _b	0.990	0.01	0.171
O	6.226	-0.226	-0.398	N	5.212	-0.212	-0.533
C8	3.938	0.062	-0.236	O	6.239	-0.239	-0.425
C9	4.054	-0.054	-0.056	C17	3.891	0.109	-0.135
H9	0.920	0.08	0.172	H17 _a	0.990	0.01	0.162
C10	4.054	-0.054	-0.037	H17 _b	0.990	0.01	0.201
H10	0.920	0.08	0.193	C18	3.865	0.135	-0.131
C11	4.023	-0.023	0.030	H18 _a	0.974	0.026	0.168
O	6.258	-0.258	-0.631	H18 _b	0.974	0.026	0.174

IV.4.2. Moment dipolaire moléculaire:

Généralement la notion de moment dipolaire en physique et en chimie repose sur l'existence de dipôles électrostatiques. Il s'agit d'une répartition hétéroclite de charges électriques tel que le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives, ce moment dipolaire est décrit par le vecteur :

$$\mathbf{p} = q \cdot \mathbf{d} \quad (\text{IV.4})$$

Ce vecteur étant orienté de la charge négative à la charge positive. En plus, un moment dipolaire est la somme de n vecteurs $\mathbf{p}_i = q_i \cdot \mathbf{r}_i$ où \mathbf{r}_i et q_i sont respectivement les valeurs de n charges q_i ayant n vecteurs positions \mathbf{r}_i .

Si la molécule est dissymétrique c'est-à-dire la différence d'électronégativité entre les deux atomes crée une polarisation de la liaison de telle sorte que le plus électronégatif attire plus fortement les électrons qui, en moyenne, se rapprochent de lui. Dans ce cas, le nuage électronique est déformé où le barycentre des charges négatives ne coïncide plus avec celui des charges positives.

D'un autre point de vue, la molécule est toujours globalement neutre, puisque le nombre d'électrons n'a pas varié mais elle possède deux pôles, l'un positif et l'autre négatif et donc elle est polaire, elle est caractérisée par un moment dipolaire $\vec{\mu}$.

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r} \quad (\text{IV.5})$$

$$\text{et } \mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (\text{IV.6})$$

Puisque la précision de la répartition globale des électrons dans une molécule est difficile à quantifier car il implique tous les multipôles, on peut déduire que le moment dipolaire moléculaire est la plus simple mesure expérimentale de la distribution de la charge dans une molécule, nous avons calculé ce dernier à partir des paramètres de population multipolaire suivant la procédure décrite par Hansen et Coppens (1978).

$$\mu = \sum_i q_i \mathbf{r}_i + \sum_i \frac{4n+3}{3k_i'''} (\mathbf{p}_{xi} \mathbf{i} + \mathbf{p}_{yi} \mathbf{j} + \mathbf{p}_{zi} \mathbf{k}) \quad (\text{IV.7})$$

Où \mathbf{r}_i c'est la position atomique, n le nombre des électrons dans la molécule et \mathbf{P}_i sont les populations d'électrons dipolaires.

Nous avons calculé nos résultats théoriquement en utilisant la méthode DFT(B3LYP) et HF avec la base 6-311G(d,p) et expérimentalement par le programme MOPRO où les valeurs et les directions des moments dipolaires obtenues sont résumées dans le tableau IV.5. On remarque que la valeur la plus élevée du moment dipolaire égale à **1.104.D** obtenue avec HF / 6-311G (d, p).

La figure IV.5 présente les différents vecteurs de moment dipolaire dans le système axial moléculaire de tel sorte que cette orientation confirme l'évaluation du signe positif des charges nettes des atomes d'hydrogène et le signe négatif des charges nettes des atomes d'oxygène et d'azote.

Tableau IV.5 : Composants du moment dipolaire de la molécule $C_{18}H_{19}NO_3S$ obtenus par l'affinement multipolaire, HF et DFT/B3LYP.

Moment dipolaire	DRX	6-311G(d,p)	
		HF	DFT
μ_x	9.875(eA)	0.888	-0.039
μ_y	2.820(eA)	0.164	-0.465
μ_z	3.938(eA)	-0.636	-0.584
$\ \vec{\mu}\ $ (D)	1.54	1.104	0.747

Par ailleurs, ces résultats ont clairement mis en évidence le caractère donneur d'électrons des groupes C-H en combinaison avec le caractère accepteur d'électrons des groupes nitro et hydroxyle. D'après les résultats théoriques et expérimentaux, les valeurs du moment dipolaire sont très proches.

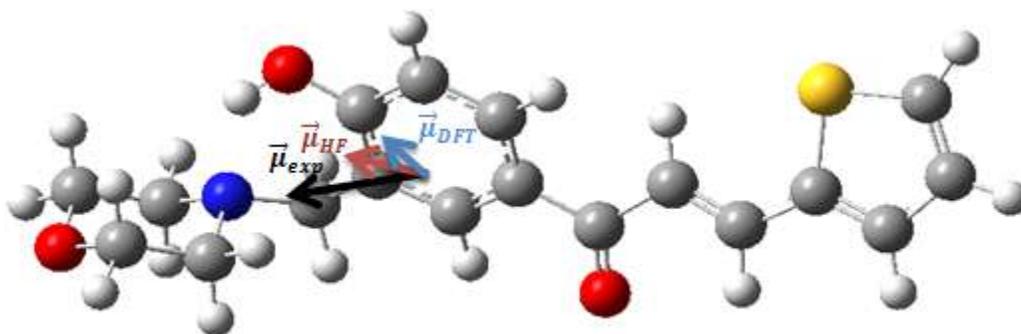


Figure IV. 7 : Orientation du moment dipolaire moléculaire du composé, l'origine est au centre de masse de la molécule ; $\vec{\mu}_{exp}$: moment dipolaire expérimentale du modèle multipolaire et $\vec{\mu}_{HF}$: moment dipolaire du calcul HF et $\vec{\mu}_{DFT}$: moment dipolaire du calcul DFT/B3LYP.

IV.4.3. Potentiel électrostatique

D'une manière générale, le potentiel électrostatique moléculaire (PEM) est considéré comme prédictif de la réactivité chimique et il permet de décrire les interactions intermoléculaires et intramoléculaires.

Le potentiel électrostatique est défini à partir de la distribution de charge totale par l'expression suivante :

$$V(r') = \int \frac{\rho_{total}(r)}{|r - r'|} dr \quad (\text{IV.8})$$

Où ρ_{total} représente les charges nucléaires et électroniques, l'intégration est sur le volume moléculaire et r représente la position atomique par rapport à l'origine commune.

Le potentiel de la molécule (2E)-1-[4-hydroxy-3-(morpholin-4-ylmethyl)-phenyl]-3-(thiophen-2-yl) prop-2-en-1-on 4 a été visualisé par des méthodes de calcul théorique DFT (B3LYP/6-311G (d,p)) en utilisant le programme GaussView et expérimentalement par le programme VMOPRO [5]. Les figures (IV.8 et IV.9) représentent les cartes du potentiel électrostatique moléculaire dans les plans moyens de la molécule. Elles montrent des régions de différentes couleurs qui signifient la nature des interactions intermoléculaires : les régions de couleur rouge et jaune sont des zones négatives où ils ont une réactivité électrophile et la couleur bleu (vert pour le potentiel théorique) présente la zone positive qui a une réactivité nucléophile.

Aussi, nous pouvons remarquer que les sites de potentiels négatifs sont situés sur des atomes les plus électronégatifs O1, O2, O3 et S tandis que les sites de potentiel positif sont situés autour des atomes d'hydrogène et de carbone aromatique. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azote possèdent la charge maximale positive, donc ces propriétés éclairent bien le comportement des groupements donneur et accepteur en plus elles confirment la nature du transfert de charge intramoléculaire et l'orientation du moment dipolaire moléculaire (figure IV.7)

En outre, la comparaison du potentiel électrostatique expérimental obtenu à partir des résultats de diffraction des rayons X (figure IV.8a et figure IV.9c) et celle obtenue à partir des calculs théoriques d'une molécule isolée (figure IV.8b et figure IV.9d) donne une bonne interprétation qui démontre la distribution de densité de charge de l'électron.

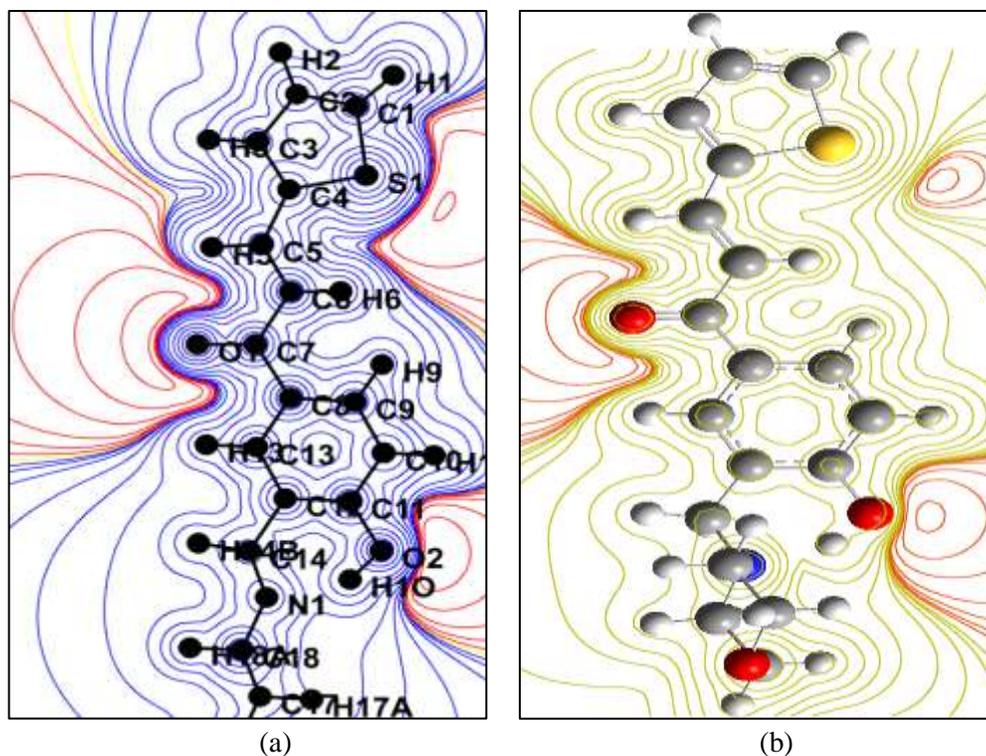


Figure IV.8 : Potentiel électrostatique de la molécule (a) expérimental (b) théorique

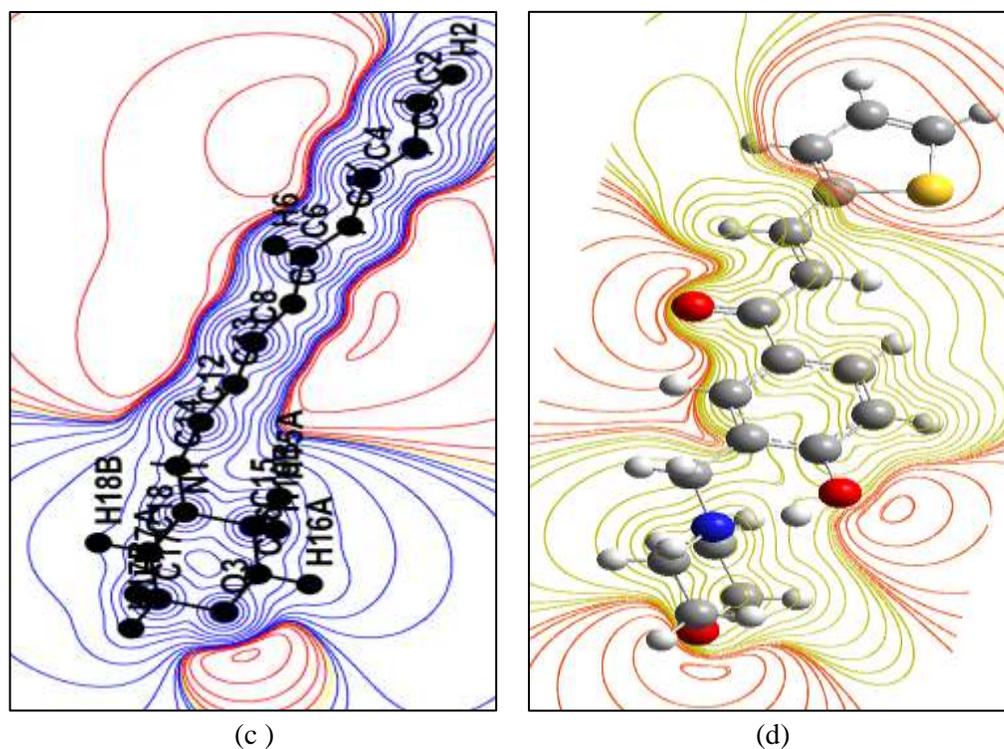


Figure IV.9 : Potentiel électrostatique dans le groupe morpholine de la molécule :
(c) expérimental, (d) théorique.

Il y a une autre présentation de potentiel électrostatique pour identifier les sites d'interactions intra et intermoléculaires et ces sites donnent des informations sur la région: le MEP où le composé peut avoir des interactions non covalentes comme les liaisons hydrogènes et les interactions ionique [6,7]. La MEP surface fournit des détails nécessaires sur les sites réactifs.

Les différentes valeurs de la surface MEP sont représentées par différentes couleurs: la couleur rouge représente les régions du potentiel Électrostatique le plus électronégatif (riche en électron), la couleur bleu illustre les régions du potentiel électrostatique le plus électropositif (pauvre en électron) et la couleur verte montre les régions où le potentiel est nul. Ces cartes ont été représentées entre $-2,050 \text{ e-}2\text{a.u}$ (rouge le plus profond) et $2,050 \text{ e-}2\text{a.u}$ (le bleu le plus profond). La figure IV.8 montre que le MEP de cette molécule est essentiellement positif autour du thiophène attaché à l'atome de soufre. Cette densité positive est due principalement de la présence des atomes d'hydrogène. Ces sites donnent des informations sur les régions à partir desquelles le composé peut avoir des interactions intermoléculaires.

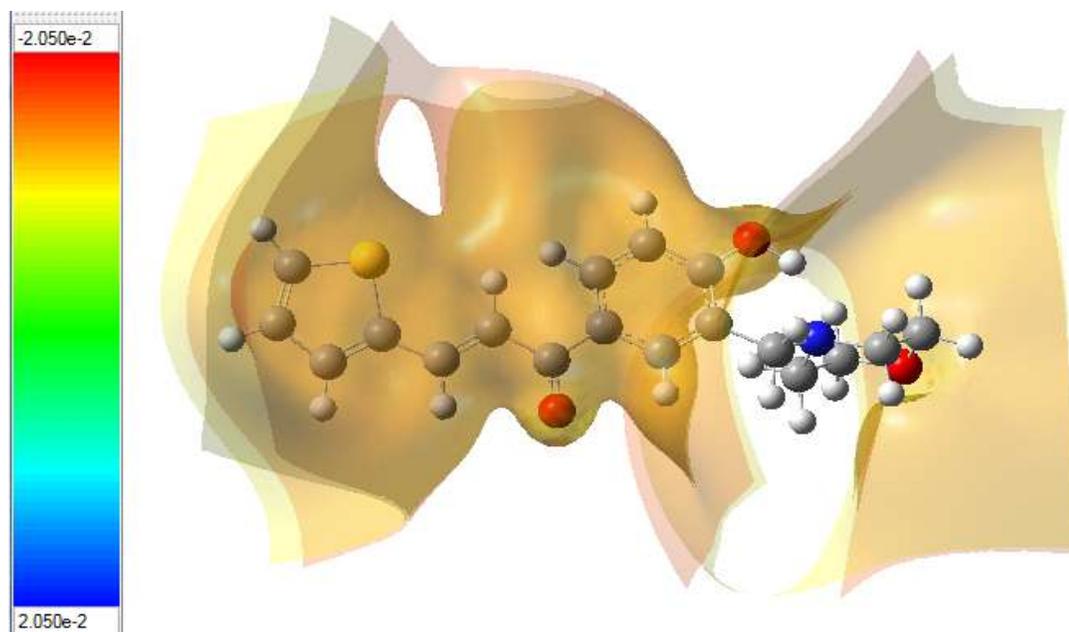


Figure IV.10 : Montre le MEP de la molécule $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$

IV.5. Conclusion :

L'analyse de la densité électronique se fait dans un premier temps en considérant le modèle des atomes isolés sphériques. Dans une seconde étape, il faut tenir compte des interactions entre atomes engagés dans une molécule, les différents atomes seront positionnés en utilisant le spectre de diffraction enregistré aux grands angles pour en déduire la densité de déformation expérimentale, puis nous utiliserons le modèle multipolaire de Hansen – Coppens pour décrire la densité de déformation de charge sur le long des liaisons de la molécule étudié.

On peut remarquer d'après ce qui précède, que l'analyse de la densité électronique permettra de passer de l'analyse classique de structure à la détermination des propriétés électrostatiques telles que les charges nettes des atomes, le moment dipolaire moléculaire et le potentiel électrostatique. Ces paramètres forment une importante indication de l'efficacité du transfert de charges dans les matériaux.



Références

- [1] **E. Taillandier, W.L. Peticolas, S. Adam, T. Huynh-Dinh, and J. Igolen** Spectrochimica Acta. A., 46: 107. **1990**.
- [2] **I. Sidir, Y.G. Sidir, M. Kumalar, E. Tasal, J. Mol. Struct.** 134, 964 (**2010**).
- [3] **K. Jug, Z.B. Maksic**, in: Theoretical Model of Chemical Bonding, Ed. Z.B. Maksic, Part 3, Springer, Berlin **1991**, p. 29, p. 233.
- [4] **S. Fliszar**, Charge Distributions and Chemical Effects, Springer, New York **1983**
- [5] **A. Pullman, B. Pullman, R. Lavery, J. Mol. Struct.** 93, 85–91, (**1983**).
- [6] **H. Roohi, A.R. Nowroozi, E. Anjomshoa, Comput. Theor. Chem.** 965, 211–220, (**2011**).
- [7] **G. Lewis, J. Am. Chem. Soc.** 38, 762, (**1916**).

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la répartition de la distribution de la densité de charge obtenue à partir des données de diffraction des rayons X à haute résolution sur monocristal avec la température 293 K, dans un composé organique à propriété biologique : Le (2E)-1-[4-hydroxy-3-(morpholin-4-ylmethyl)-phenyl]-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one avec la formule chimique $C_{18}H_{19}NO_3S$.

Nous avons pu voir que l'obtention de la structure tridimensionnelle de la molécule à partir des intensités diffractées n'était pas directe et que beaucoup de précautions devaient être prises aussi bien dans le domaine expérimental que dans le traitement des données.

La résolution structurale a été effectuée à l'aide du programme SHELXL bâti autour du formalisme des méthodes directes permettant une meilleure approche structurale dans les systèmes moléculaires. Les positions initiales des atomes proposées par ce programme ont pu être améliorées par une succession d'affinement stratégique réalisé à l'aide du programme Mopro basé sur la méthode de régression par les moindres carrés.

Les nombreuses intensités mesurées aux grands angles de diffraction nous ont permis une meilleure localisation des cœurs des différents atomes lourds de la molécule ainsi que la détermination de leurs paramètres d'agitation thermique dans le but de déterminer la structure.

Pour étudier d'avantage les groupements fonctionnels d'une molécule, nous avons mené une analyse théorique vibrationnelle. Les calculs théoriques permettent d'un côté, de trouver la géométrie optimisée, et d'un autre côté, de calculer les fréquences de vibration internes, dans notre cas, sur toute la gamme fréquentielle allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les données spectroscopiques ont été calculées et comparées avec celles fournies par des expériences similaires. Ces résultats ont permis d'identifier les différents groupements de la molécule. Les longueurs des liaisons ainsi que les angles de valence obtenues par l'analyse structurale sont en bon accord avec les distances et les angles théoriques ce qui atteste de la qualité de la structure retenue. Les propriétés ONL ont été calculés théoriquement qui dénote l'efficacité ce composé dans le domaine optiques. La fameuse grandeur qui indique ces propriétés est l'hyperpolarisabilité β . Pour mener à terme cette étude, nous avons procédé à l'analyse théorique en utilisant deux méthodes HF / 6-311G et DFT (B3LYP / 6-311G). Nous avons trouvés que la valeur de β du composé du titre est de 3 fois de la valeur d'urée. Enfin, nous pouvons nous assurer que ce composé peut être un candidat potentiel dans le développement de matériaux ONL.

Conclusion et perspectives

Le but principal de notre travail au-delà de la détermination de la structure tridimensionnelle de la molécule est l'analyse de la répartition de la densité électronique du composé (2E)-1-[4-hydroxy-3-(morpholin-4-ylmethyl)-phenyl]-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one.

Les paramètres géométriques des atomes de la molécule, ainsi obtenus par l'analyse structurale ont rendu possible la description correcte de la répartition de la densité de charge dans les différentes sections de la molécule. La connaissance de la fonction densité de charge permet de remonter aux grandeurs physiques électrostatiques du composé, telles que les charges nettes atomiques et le moment dipolaire.

L'analyse des différentes cartes de densité électronique a mis en évidence l'accumulation importante de la densité de charge dans les liaisons de cycle aromatique, du groupe hydroxyle, du thiophène et compris le groupe morpholine. On a pu également observer l'absence de densité de charge sur les sites atomiques, l'apparition de l'ensemble des pics de densité de liaison et en plus la parfaite localisation des doublets libres des atomes d'oxygène et d'azote.

Les différentes méthodes utilisées lors de l'exploitation de la fonction densité ainsi obtenu ont produit un bon accord sur l'évaluation des signes des charges nettes atomiques ainsi que sur l'orientation du moment dipolaire. Nous pouvons remarquer que les sites de potentiels négatifs sont situés sur des atomes les plus électronégatifs O1, O2, O3 et S tandis que les sites de potentiel positif sont situés autour des atomes d'hydrogène et de carbone aromatique.

Nos résultats attestent ainsi de la bonne qualité des données de diffraction enregistrées et aussi de l'efficacité du modèle de Hansen et Coppens utilisé. Nous avons donc poursuivi l'exploitation de la répartition de la densité de charge autour de la molécule dans ce composé.

Parallèlement à l'étude cristallographique nous avons entrepris des calculs théoriques type ab-initio et DFT qui ont reproduit dans un bon accord l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Les deux méthodes proposent notamment une même orientation pour le moment dipolaire ainsi qu'une même extension du potentiel électrostatique créée autour de la molécule conduisant à une même conclusion quant à la nature du transfert de charge existant au sein de la molécule.

Il est bien établi dans la littérature que le transfert de charge est responsable des propriétés moléculaires intéressantes de ce composé. En outre, une étude théorique type DFT

Conclusion et perspectives

de la mécanique moléculaire tenant en compte de l'interaction intermoléculaire viendrait compléter l'ensemble des informations connues sur ce composé. La partie expérimentale sera consacrée sur la topologie de la densité de charge pour décrire avec précision les interactions inter et intramoléculaires pour décrire les propriétés moléculaires et en particulier biologiques de ces composés.

Annexe

ANNEXE A

Les Distances Inter Atomiques Théoriques

Type de liaison		Longueur (Å)
C – C	Sp ³ – Sp ³	1.53
	Sp ³ – Sp ²	1.50
	Sp ³ – Sp ¹	1.46
	Sp ² – Sp ²	1.45
	Aromatique	1.39
	C _{ar} – Sp ²	1.47
	C _{ar} – C _{heterocycle}	1.49
C = C	>C=C	1.33
	>C=C=C	1.31
	>C=C=C=C<	1.28
C ≡ C		1.20
C – N	Sp ³ – Sp ³	1.47
	Sp ² – Sp ²	1.36
C = N		1.28
C – O	R-O-R	1.43
	RCO-OR	1.34
	RCOO-R	1.44
C = O	>C=O	1.20
C - F	Sp ³ -F	1.38
C – Br	Sp ³ -Br	1.97
	Sp ² -Br	1.88
C – H	Sp ³ -H	1.09
	C _{ar} -H	1.08
	Sp ² -H	1.07
N – O	>N-O-	1.36
	N _{Sp2} -O-C	1.42

ANNEXE B**Les initiations usagées en le fichier.INS**

TITL : Titre attribué à la structure étudiée.

CELL : Longueur d'onde (λ) et les paramètres de la maille élémentaire (a, b, c ; α , β , γ).

ZERR: Nombre de molécules dans la maille et les erreurs affectées à chaque paramètre.

LATT: Type du réseau et la centrosymétrie affectée d'un signe (+) ou de la, non centro-symétrie affectée d'un signe (-).

SYMM : Carte de symétrie engendrée par les différents éléments de symétrie du groupe considéré.

SFAC : Type d'atomes contenus dans la maille. L'ordre de leur introduction est important, le premier atome portera le numéro 1 et le second le numéro 2 et ainsi de suite.

UNIT : Nombre d'atomes dans la maille; il faut respecter l'ordre précisé précédemment.

L.S : Nombre de cycles d'affinement (Least-squares).

OMIT : Supprimer les mauvaises réflexions.

ANIS : Introduction du caractère anisotrope.

AFIX : Fixer les positions atomiques (pour générer les hydrogènes).

HFIX : Fixer les atomes d'hydrogènes.

HKLF : Lire les paramètres h, k, l, Fo, $\sigma(\text{Fo})$.

TREF : Utilisé pour les méthodes directes.

ANNEXE C

Affinement de densité de charge avec MoPro

MoPro est un logiciel d'affinement de densité de charge qui utilise la méthode des moindres carrés. MoPro utilise le modèle multipolaire Hansen et Coppens pour affiner la densité de charge. Il utilise des systèmes d'axes locaux pour l'orientation des multipoles atomiques, avec une représentation optimale des multipoles par rapport à la symétrie locale. Tous les paramètres peuvent être affinés par sélection manuelle, par procédure étape par étape ou peuvent être affinés itérativement par une option d'affinement automatique. MoPro peut importer un certain nombre de formats de fichiers cristallographiques comme PDB, SHELXL (ins & res), CIF et XYZ. Il est également capable d'écrire les formats mentionnés ci-dessus en plus d'un certain nombre d'autres fichiers de sortie.

Stratégie d'affinement avec MoPro :

La stratégie d'affinement de la densité de charge avec MoPro est décrite dans les étapes Suivant :

1. Tout d'abord, les facteurs d'échelle SCA et les coordonnées XYZ et les paramètres thermiques UIJ de Tous les atomes non-hydrogènes sont affinés en utilisant toutes les réflexions.
2. Ensuite, un affinement à haute résolution ($s = \sin\theta / \lambda > 0,7 \text{ \AA}^{-1}$) est effectué pour Les coordonnées XYZ et UIJ des atomes non hydrogènes pour déconvoluer correctement Le mouvement thermique et la densité de déformation.
3. Ensuite, SCA et les coordonnées XYZ de l'atome d'hydrogène et UIJ sont affinés en utilisant des données de faible ordre (par ex. $S < 0,7 \text{ \AA}^{-1}$). Les contraintes sur la distance, les angles et la planarité sont appliquées aux positions d'atome d'hydrogène, Tandis que leurs facteurs thermiques isotropes peuvent être retenus pour être proportionnels à Celle de l'atome voisin.
4. Les ellipsoïdes thermiques des atomes H sont fixés aux valeurs calculées.
5. Ensuite, la valence VAL et populations multipolaire PLM sont affinées successivement en utilisant Toutes les données tout en continuant avec les étapes 2 et 3.
6. Enfin, les paramètres de contraction / expansion de la valence sphérique et multipoles (KP1 et KP2) sont affinés successivement à l'aide de toutes les données.

La stratégie d'affinement décrite au-dessus peut être modifiée en fonction du type de La molécule et la qualité des données. Cependant, KP2 est généralement affiné à la fin, car Ce paramètre est très délicat à affiner. Les valeurs initiales de KP1 pour les atomes H peuvent être fixées à 1.16 au lieu de l'unité (Stewart, 1965) car cette espèce devrait être épuisée par des électrons et La densité électronique s'est donc contractée.

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse est basé sur des principaux axes :

Le premier axe est consacré à la détermination de la structure d'un nouveau composé organique $C_{18}H_{19}NO_3S$ à partir de la modélisation moléculaire pour établir la configuration, la stéréochimie et la conformation stable de la molécule est consacrée à l'analyse structurale de notre composé., nous proposons une étude comparative entre les résultats expérimentales obtenus par diffraction des rayons X et ceux théoriques obtenus par les méthodes HF ET DFT(B3LYP avec 6-311G+(d)).

ainsi une L'analyse vibratoire et illustrer Quelques modes vibrations caractéristiques de notre compose. Et montre Le moment dipolaire, polarisabilité et Hyperpolarisabilité de premier ordre, HOMO-LUMO et potentiel électrostatique ont été étudiés en utilisant des calculs de HF de DFT et MOPRO.

Mots clés : Diffraction des rayons X, DFT, MOPRO

Abstract

The work presented in this thesis is based on :
the determination of the structure of a new organic compound $C_{18}H_{19}NO_3S$ from molecular modeling to establish the configuration, stereochemistry and stable conformation of the molecule is devoted to the structural analysis of our compound., we propose a comparative study between the experimental results obtained by X-ray diffraction and theoretical results obtained by the HF AND DFT methods (B3LYP with 6-311G + (d)).

Thus a vibratory analysis and illustrate some modes vibrations characteristic of our compound. And shows the dipole moment, polarizability and first order hyperpolarisability, HOMO-LUMO and electrostatic potential were studied using HF calculations of DFT and MOPRO.

Key words: X-ray diffraction, DFT, MOPRO

ملخص

يستند العمل المقدم في هذه الأطروحة على

تحديد هيكل مركب عضوي جديد $C_{18}H_{19}NO_3S$ انطلاقاً من النمذجة الجزيئية لتحديد التشكيل المستقر و بهذا فقد تم اجراء التحليل الهيكلي التفصيلي للهندسة الجزيئية و ترتيب الدراسة بالنسبة لبعضها البعض.

نقترح دراسة مقارنة بين النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها عن طريق حيود الأشعة السينية و النتائج النظرية التي تم الحصول عليها بواسطة طرق HF/DFT.

تحليل اهتزاز و توضيح بعض وسائط الاهتزازات المميزة لمركبنا و يظهر لحظة ثنائي القطب. استقطاب ودرجة فرط الاستقطاب

و درجة فرط الاستقطاب من الدرجة الاولى و الخواص الالكتروستاتية باستخدام حسابات MOPRO/ HF/DFT.

الكلمات المفتاحية: حيود الأشعة السينية، DFT, MOPRO.