



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة عبد الحميد ابن باديس مستغانم  
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° D'ORDRE :D ...../2017

## Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme

### DE DOCTORAT EN SCIENCES

En

Génie des procédés

Spécialité : sciences des matériaux

*Par*

**M<sup>r</sup> MEGROUSS Youcef**

**Détermination des grandeurs physiques de composé  
moléculaire à propriétés optiques non linéaires**

Soutenue le 21/12/ 2017 devant le jury composé de :

Président :	BESTANI Benaouda	Pr.	Université Mostaganem
Examineur :	ANTONIOS Hatzidimitriou	Pr.	Université de Thessalonique Grèce
Examineur :	ZANOUN Abdelouahab	Pr.	E N P – Oran
Examinatrice :	DRISSI Mokhtaria	MCA.	Université Tiaret
Encadreur :	CHOUAIIH Abdelkader	Pr.	Université de Mostaganem
Co-Encadreur :	HAMZAOUI Fodil	Pr.	Université de Mostaganem

## Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au laboratoire de technologie et propriétés des solides (LTPS) , de la Faculté des Sciences et de la technologie de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem sous la direction du Professeur **CHOUAÏH Abdelkader**. Je lui témoigne toute ma gratitude pour son soutien et les judicieux conseils qu'il m'a apporté. Je lui suis reconnaissant d'avoir bien voulu me faire profiter de son expérience et de ces compétences dans le domaine de la cristallographie. Tout au long de ce travail de recherche, il m'a apporté un grand soutien dans les moments difficiles.

Vifs remerciements à Monsieur **HAMZAOUI Fodil**, spécialiste des densités de charges, pour sa grande disponibilité, d'avoir accepté de diriger ce travail de recherche, il m'a apporté une compréhension plus approfondie des divers aspects du sujet, à travers ces orientations et discussions objectives.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent à Monsieur **BESTANI Benaouda**, Professeur à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Je voudrais remercier spécialement et J'exprime toute ma reconnaissance à le Dr. **DRISSI Mokhtaria**, Maître de conférences à l'université de Tiaret, pour son aide dans l'étude de la densité électronique et de faire partie de ce jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **ZANOUN Abdelouahab** professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Oran (ENPO) et directeur du Centre Universitaire Nour Bachir El-Bayadh, d'avoir accepté de juger ce travail, je lui en suis très reconnaissant. Qu'il en soit vivement remercié.

Je tiens à remercier également Monsieur **A. G. Hatzidimitriou** (professeur au laboratoire de chimie inorganique, département de chimie, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki 54124, Grèce), ainsi que Monsieur **Jean Claude Daran** (professeur au CNRS) pour m'avoir accepté dans leurs laboratoires pour faire des études

cristallographiques sur mes composés. Particulièrement **Monsieur A. G. Hatzidimitriou** qui m'a fait l'immense plaisir d'accepter d'examiner cette thèse. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui l'occasion d'exprimer ma sympathie à mes collègues du laboratoire et tout particulièrement à l'équipe de Cristallographie qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leurs conseils et leurs encouragements, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

Enfin, je remercie mes parents pour leur encouragement et leurs prières pour mon succès durant toutes ces longues années d'études, à ma femme à mes frères et sœurs, à mes fils, à mon cher ami BRAYKIA saleh à mes amis et à tous ceux qui ont participé de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail, vous trouvez ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

<b>INTRODUCTION</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre 1 : METHODES DE DETERMINATION DES STRUCTURES MOLECULAIRES</b>	
A-Méthodes théoriques : Modélisation moléculaire	<b>15</b>
1-Méthode HF	<b>18</b>
2- Méthode DFT	<b>20</b>
B-Méthode expérimentale : Diffraction des rayons X	<b>26</b>
1. Interaction des rayons X avec la matière	<b>28</b>
2. corrections apportées aux intensités mesurées	<b>33</b>
3. Résolution de la structure	<b>38</b>
4. Affinement de la structure	<b>44</b>
<b>Chapitre 2 : ANALYSE STRUCTURALE ET THERMIQUE</b>	
1. Introduction	<b>55</b>
2. Coumarines	<b>53</b>
3. Détermination de la structure par diffraction des rayons X	<b>55</b>
4. Détermination de la structure par modélisation moléculaire	<b>66</b>
5. Analyse structurale de la molécule	<b>76</b>
1. Longueurs des liaisons chimiques	<b>67</b>
2. Angles de valence	<b>68</b>
3. Angles de torsion	<b>70</b>
4. Liaison hydrogène	<b>72</b>
6. Analyse thermique de la molécule	<b>74</b>
6.1 Description des paramètres d'agitation thermique dans une molécule rigide	<b>74</b>
6.2 Modèle des segments rigides	<b>75</b>
<b>Chapitre 3 : ANALYSE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE</b>	
Introduction	<b>100</b>
A. Stratégie d'affinement	
1. Modèle des atomes (sphériques) indépendantes	<b>100</b>
2. Méthode de la série différence de fourrier	<b>101</b>
3. Modèle de déformation (Hansen et Coppens)	<b>102</b>
4. Validation des modèles	<b>103</b>
5. Affinement multipolaire	<b>104</b>
6. Programme MOPRO	<b>105</b>
B .Types de densité électronique	<b>107</b>
1. Affinement de la densité électronique	<b>107</b>
2. Densité de déformation expérimentale	<b>108</b>
3. Densité de déformation dynamique	<b>109</b>
4. Carte de Densité de déformation dans le plan de la liaison hydrogène	<b>113</b>
5. Densité de déformation résiduelle	<b>114</b>
6. densité de déformation statique	<b>116</b>

# Sommaire

---

<b>Chapitre 4 : PROPRIETES ELECTROSTATIQUES</b>	
Charges nettes atomiques	<b>120</b>
Moment dipolaire moléculaire	<b>123</b>
1. Moment dipolaire dans un système d'axes moléculaires	<b>123</b>
2. Orientation du moment dipolaire	<b>124</b>
Potentiel électrostatique	<b>126</b>
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>130</b>
<b>Annexes</b>	

# Introduction

---

## Introduction

La cristallographie consiste en une étude à l'échelle atomique. Elle est fondée sur différentes méthodes expérimentales (diffractions des rayons x sur monocristal et sur poudre, diffraction des neutrons) permettant d'obtenir des informations structurales des composés cristallins, et plus particulièrement, l'agencement des atomes dans l'espace. Ces informations sont d'une importance fondamentale car elles conditionnent les propriétés des matériaux qu'ils soient organiques ou inorganiques [1].

Depuis une trentaine d'années, un nombre important d'études a porté sur des matériaux de différentes natures moléculaires, minérales, organométalliques,... Ceci a été possible grâce aux développements tant expérimentaux (source X, détecteurs, cryostats,...) que méthodologiques (ordinateurs puissants, logiciels de traitement des données, logiciels d'affinement et de calcul des propriétés électrostatiques).

L'avènement des diffractomètres automatiques, a rendu possible l'obtention de la répartition de la densité de charge le long des liaisons chimiques dans le cristal. Plusieurs équipes à travers le monde ont contribué à l'avancement de la diffraction X haute résolution qui permet de réaliser l'analyse de la densité électronique dans les cristaux. Pour avoir une telle information expérimentale, il est essentiel de procéder à l'enregistrement de bonne qualité en explorant un maximum de taches de diffraction de la sphère d'Ewald. Il est également important de réduire au minimum les imprécisions en apportant les corrections adéquates lors de l'enregistrement des intensités diffractées. Ces corrections systématiques telles que l'absorption, l'extinction améliorent sensiblement la mesure des données de la diffraction. Il est noté au passage qu'une erreur de l'ordre de 2% dans l'enregistrement du spectre ne peut donner une étude de densité de charge satisfaisante et rendrait même un tel spectre inutilisable malgré une très bonne résolution structurale opérée [2-6].

Les études par diffraction des rayons X à basse température permettent de reproduire des densités de charge en excellent accord avec celles obtenues à partir de calculs théoriques. Il est actuellement bien établi qu'à partir de mesures précises d'intensités diffractées, il est possible de visualiser avec une très bonne précision la densité électronique de valence pour les molécules de tailles moyennes.

A partir de la connaissance de la fonction de répartition de la densité de charge, on peut directement accéder aux différents moments électrostatiques moléculaires tels que les charges nettes atomiques, les dipôles, quadripôles ainsi que le potentiel électrostatique moléculaire. Ces calculs suscitent un intérêt particulier dans le domaine des matériaux à propriétés

## Introduction

---

optiques non linéaires (ONL) ou il est établi un lien étroit entre la répartition de la densité électronique dans ces cristaux et leurs propriétés ONL qui leur sont associés [7,8].

Le présent travail réalisé au Laboratoire de Technologie et Propriétés des Solides, s'inscrit dans le cadre de la thématique concernant la détermination des grandeurs physiques de composés moléculaire à propriétés ONL appartenant à la famille des coumarines de formule chimique  $C_{17}H_{13}NO_3$ . Ces composés ont fait l'objet de plusieurs études pour leurs applications potentielles dans le domaine de la médecine [9] la fabrication des fibres optiques [10], et dans le domaine de l'optoélectronique en général.

Pour compléter notre étude nous avons également procédé au calcul des mêmes grandeurs électrostatiques obtenues par diffraction X, en utilisant le logiciel « Gaussian » [11]. basé sur le formalisme de la chimie quantique qui repose sur l'équation de Schrödinger. L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention des modèles qui peuvent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires. Ces méthodes connues sous le nom « Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la diffraction X. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible par la méthode expérimentale.

Tout comme pour la diffraction X, le développement des outils informatiques au cours de ces deux dernières décennies ont rendu possible l'étude de systèmes de plus en plus complexes, et permettant l'utilisation de techniques de calcul et de niveaux de théorie de plus en plus poussés [12]. Nous avons ainsi calculé les différentes grandeurs électrostatiques en exploitant l'ensemble des méthodes offertes à notre disposition dans le logiciel à savoir :

- les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock, communes aux chimistes.
- les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory), plus utilisées par les physiciens.

L'ensemble des méthodes est basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètres ajustés à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie ( $E$ ) et la fonction d'onde ( $\Psi$ ) d'un système quantique décrit par l'équation  $H\Psi = E\Psi$ , où  $H$  est l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie totale du système.

Nous terminerons nos calculs, par l'évaluation grâce aux méthodes ab initio [13] des charges nettes atomiques, du moment dipolaire. Nous verrons à la fin de cette thèse que la

## Introduction

---

confrontation des résultats obtenus par l'expérience des rayons X et ceux obtenus par les calculs *ab initio*, peut conduire à des conclusions intéressantes concernant les grandeurs physique de notre composé.

Le premier chapitre de ce manuscrit est une présentation générale de la cristallographie des rayons X, des méthodologies, et outils employés pour permettre l'affinement cristallographique. Nous rappelons aussi le formalisme mathématique appliqué à cette étude. Ce chapitre est plus spécifique aussi aux dispositifs expérimentaux utilisés dans la récolte des données obtenues à très haute résolution par diffraction des rayons X sur monocristal. Celles-ci sont obtenues à l'état brute et doivent être corrigées des erreurs systématiques. A cet effet nous avons employé la procédure de R. H. Blessing [14] pour le traitement et la réduction des intensités brutes mesurées par diffraction des rayons X

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X relatifs à la résolution structurale de notre composé. Ces résultats nous amènent à effectuer une analyse structurale et thermique détaillée de la molécule.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les cartes de densité électronique pour illustrer la répartition des charges électroniques sur les atomes et le long des différentes liaisons de la molécule. Nous aborderons en détail le modèle multipolaire de Hansen [15,16], pour la description de la densité électronique du composé en présentant les cartes de densité électronique de déformation ainsi que les grandeurs moléculaires calculées. Nous présenterons également plusieurs cartes de densité de déformation dynamique 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. Nous avons à cet effet exploité le spectre de diffraction des rayons X qui permet de fixer les paramètres des différents atomes.

Le dernier chapitre est consacré au calcul des grandeurs électrostatiques de la molécule telles que les charges nettes atomiques et le moment dipolaire, le potentielle électrostatique de la molécule, et sur ce principe, nous avons fait également appel aux calculs théoriques pour faire une étude comparative avec l'analyse expérimentale. Dans un premier temps, on donne un aperçu général des méthodes *ab initio* [17] puis la représentation détaillée du potentiel électrostatique autour de la molécule.



## Introduction

---

Cette étude a permis d'aboutir à quelques conclusions que nous avons regroupées dans la dernière partie de ce manuscrit, en même temps que quelques perspectives. Notre étude a permis la détermination de la densité électronique précise du composé organique 4-méthyl-7-(salicylideneamino) coumarine ( $C_{17}H_{13}NO_3$ ). L'exploitation du spectre de diffraction X à la température de 173 K a conduit à un moment dipolaire de 5.96 (Debye). Bien que le moment dipolaire ainsi calculé a une valeur de 4.66 (Debye). Les résultats détaillés de cette étude ont été publiés dans un journal de spécialité dont la référence est rappelée ci-dessous :

Intitulé de publication	Determination of electrostatic parameters of a coumarine derivative compound $C_{17}H_{13}NO_3$ by X-ray and density functional theory
Journal, date, volume	Chin. Phys. B Vol. 24, No. 10 (2015) 106103. On line 20 August 2015

### Références bibliographiques :

- [1] J. Sapiel, R. Hierle, J. Zyss, *Appl.Phys.Lett*,55, 2595-2596, (1989).
- [2] W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Cryst*, 10, 180-182, (1957).
- [3] P. Coppens, *Crystallographic Computing*, ed. F. R. Ahmed, S. R. Hall, C. P. Huber, Munksgraad, Copenhagen, 255–270, (1970).
- [4] C. G. Darwin, *Phil. Mag*, 27, 315 -333, (1914).
- [5] P. Coppens, P. J. Becker, *Acta Cryst*, A31, 417-425, (1975).
- [6] P. Silva, M. Parveen, Z .Khanam, A. Ali, M.R .Silva, *Acta Cryst*, E66 ,988-992,(2010).
- [7 ] G. Vergoten, F. Hamzaoui, A. Zanoun , *J of Molecular Structure*, 697,17-22, (2004).
- [8 ] A .Chouaih, F. Hamzaoui, G. Vergoten ,*J of Molecular Structure*, V 738,33-38,(2005).
- [9] E.S. azam, A .fawazy, P.B .hitchcock, *Acta Crystallographica*, E62,4285-4287, (2006).
- [10] J.L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2<sup>eme</sup> édition, *Savoirs Actuels*, Inter-Editions / CNRS Editions, (1994).
- [11] M. J. Frisch, et al. *Gaussian 09*, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009
- [12] C. Cohen – Tannoudji, B. Diu, F. Laloë , *Mécanique Quantique*, tomes I et II,(1977).
- [13] D. Catarzi, V.Colotta , F.Varano,F.R.Calabri , G.Filacchioni , A.Galli ,C.Costagli and V.Carla , *J.Med.Chem*,47,262-272, (2004).
- [14] R.H. Blessing, *Cryst. Rev*, 1, 3-58 (1987).
- [15] N.K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst*, A34, 909-921, (1978).
- [16] M. Souhassou, C. Lecomte, R.H. Blessing, A. Aubry, M.M Rohmer, R. Wiest, I. Benard, M. Marraud, *Acta Cryst*, B47, 253, (1991).
- [17] J.L. Martin, A. George, *Traité des matériaux*, Presses polytechniques et universitaires Romandes, (1998).

# **Chapitre 1**

## **METHODES DE DETERMINATION DES STRUCTURES MOLECULAIRES**

## A. Méthodes théoriques: Modélisation moléculaire

Au 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, l'apparition de la mécanique quantique permet ainsi de calculer, et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Il existe plusieurs modèles pour décrire la matière à l'échelle moléculaire, qu'on classe généralement en deux catégories par ordre de précision décroissante :

1. les approches *ab initio* :
2. les modèles empiriques.

Les méthodes premiers-principes (*ab initio*), dont l'archétype est le modèle de Hartree-Fock [1], sont des modèles quantiques dérivés directement de l'équation de Schrödinger. Ils permettent en théorie d'avoir accès à toutes les propriétés physico-chimiques du système (structurales, électroniques, vibrationnelles...). Ces modèles ne font intervenir que des constantes fondamentales de la physique et ne comportent donc aucun paramètre empirique. Selon la précision souhaitée, les méthodes *ab initio* permettent aujourd'hui de modéliser des systèmes moléculaires comportant jusqu'à 100 atomes. Le choix d'un modèle doit se faire en fonction des propriétés physico-chimiques qu'on cherche à calculer, de la taille du système et des moyens de calcul disponibles. Les méthodes de la chimie quantique reposent 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. L'impossibilité d'atteindre les solutions de cette équation a incité les Chimistes et les Physiciens théoriciens (Kohn, Sham, Fermi, Born, Oppenheimer, Hartree...) à développer un ensemble de méthodes se basant sur des formalismes mathématiques afin d'obtenir les observables de la mécanique quantique: tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation fiables.

### 1. Equation de Schrödinger

Dans l'interprétation standard de la mécanique quantique, l'état quantique, encore appelé fonction d'onde, est la description la plus complète d'un système physique. L'équation de Schrödinger[3] est une équation qui décrit l'évolution de l'état quantique d'un système physique dans le temps. Cette équation porte le nom de son père, Erwin Schrödinger, qui l'a découverte en 1926.

Pour une seule particule, un électron par exemple, elle s'écrit de la façon suivante :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.1)$$

Ou

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \quad (1.2)$$

$\Psi(\vec{r}, t)$  Est la fonction d'onde de la particule à la position  $\vec{r}$  et au temps t, m est sa masse

$\hat{H}$  Est l'opérateur Hamiltonien

V Est l'énergie potentiel dans lequel la particule à la position  $\vec{r}$  et au temps t

i Est l'unité imaginaire.

$\hbar$  Est la constante de Planck réduite ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ )

$\nabla^2$  Est l'opérateur Laplacien,  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

Dans le cas de plusieurs particules, comme dans un atome ou une molécule,  $\Psi$  sera fonction de leurs positions ( $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots$ ) et du temps t. Si V ne dépend pas du temps, l'équation de Schrödinger peut être simplifiée en séparant la variable de position de la variable de temps. Il sera alors possible d'écrire la fonction d'onde comme étant le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction temporelle.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})\tau(t) \quad (1.3)$$

En remplaçant cette écriture dans l'équation (1.1) après avoir négligé la fonction temporelle, on aboutit à la très familière équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (1.4)$$

Où E est un scalaire, appelé *valeur propre*[4] de  $\hat{H}$ . C'est l'énergie totale du système. Cette forme est souvent suffisante en chimie théorique et elle sera utilisée dans le cadre de notre étude. Nous reviendrons cependant sur la forme dépendante du temps pour le cas particulier des calculs de susceptibilités **ONL**.

La solution de cette équation, également appelée valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système.

Rappelons maintenant succinctement quelques notions sur les opérateurs en chimie quantique. à chaque observable physique O correspond un opérateur ( $\hat{O}$ ), l'opérateur Hamiltonien  $\hat{H}$  par exemple est l'opérateur énergie. La seule valeur possible qui peut correspondre aux mesures physiques de l'observable H sera la valeur propre E (eq.(1.4)). Mais pour l'obtenir numériquement, la connaissance de la fonction d'onde (appelée fonction propre)  $\Psi$  sera requise. En général, pour retrouver un opérateur, il suffit simplement d'écrire l'expression de l'observable sous la forme "mécanique classique" et de remplacer la coordonnée position x par l'opérateur

position  $\hat{x}$  et chaque moment linéaire par l'opérateur  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ . C'est ce qu'on retrouve par exemple dans le premier terme de l'hamiltonien de l'équation (I.2) correspondant à l'énergie cinétique.

## 2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux en se basant sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers et qu'ils bougent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux. Les électrons sont ainsi considérés comme se déplaçant dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles, et sont donc sujets à un potentiel nucléaire statique.

L'équation de Schrödinger à  $n$  électrons de positions  $\vec{r}$  et à  $N$  noyaux de positions  $\vec{R}$  peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. Puisque la fonction d'onde nucléaire dépend uniquement des coordonnées des noyaux, la fonction d'onde électronique sera alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra de paramètres liés aux coordonnées nucléaires. L'expression de l'hamiltonien électronique en unités atomiques sera alors la suivante :

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}(\vec{r})} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}}_{\hat{V}_{e-n}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{e-e}} \quad (1.5)$$

Le premier terme correspond à l'opérateur énergie cinétique des électrons  $\hat{T}(\vec{r})$ , le deuxième à l'opérateur énergie (potentielle) d'interaction électron-noyau  $\hat{V}_{e-n}$  et enfin le troisième à l'opérateur répulsion électronique  $\hat{V}_{e-e}$ .

Si on souhaite obtenir l'énergie totale (électrons + noyaux), on ajoutera à l'hamiltonien électronique le terme :

$$\sum_{I=1}^N \sum_{J=I+1}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

Cette double sommation correspond à l'opérateur énergie de répulsion noyau-noyau. Il n'est cependant possible de résoudre l'équation de Schrödinger (sauf pour des systèmes mono-électroniques, dits hydrogéoïdes) que de façon approchée. Il est nécessaire d'introduire des approximations principalement à deux niveaux : la fonction d'onde et l'hamiltonien.

La résolution exacte de l'équation (1.5) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogéoïdes. Pour les systèmes poly électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont multiples. On peut citer entre autres :

1. Structures et énergies moléculaires
2. Charges atomiques
3. Orbitales moléculaires
4. Moments multipolaires
5. Spectres IR et Raman
6. Polarisabilités et hyper polarisabilités
7. Potentiels électrostatiques et densités électroniques

### 3. Méthode du champ auto-cohérent de Hartree et Fock

Aujourd'hui, la méthode Hartree-Fock (HF) peut paraître grossière voire obsolète. Néanmoins, comme elle introduit des concepts importants en chimie quantique, nous trouvons nécessaire de la présenter dans le but d'introduire d'autres méthodes plus évoluées comme la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Pour résoudre l'équation aux valeurs propres (I.4), l'idée de Douglas Rayner Hartree et de Vladimir Alexandrovitch Fock consiste d'abord à approximer la fonction d'onde totale sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de  $n$  spin-orbitales  $\psi_i$ . Ensuite, une deuxième approximation est faite au niveau de l'hamiltonien électronique qui est écrit en une somme d'opérateurs mono-électroniques appelés opérateurs de Fock  $\hat{f}(i)$ . Chacun de ces opérateurs  $\hat{f}(i)$  représente l'influence moyenne du champ électrostatique de tous les autres électrons.

Pour arriver à cet opérateur, l'hamiltonien d'un système à  $n$  électrons est d'abord décomposé en deux contributions. L'une dépend de l'énergie cinétique de chaque électron et du potentiel coulombien créé par les noyaux  $V_{ext}$ . Ce terme sera lui-même écrit en une somme d'opérateurs mono-électroniques sur tous les électrons appelés *opérateurs de cœur* notés  $\hat{h}_i$ . L'autre contribution est celle de l'interaction coulombienne électron-électron. C'est cette partie qui constitue la difficulté pour toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger. Il est impossible de calculer exactement ce terme.

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}}_{\sum_{i=1}^n \hat{h}_i} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{interactione-e}} \quad (1.6)$$

$$\hat{H}_{HF} = \sum_i \hat{f}(i) \quad (1.7)$$

$$\hat{f}(i) = \hat{h}_i + \sum_b [\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i)] \quad (1.8)$$

$\hat{J}_j$  et  $\hat{K}_j$  sont des opérateurs particuliers.  $\hat{J}_j$  est l'opérateur coulombien qui représente l'interaction de Coulomb pour un électron avec la distribution moyenne des charges des autres électrons.

Lui est associée l'intégrale de Coulomb. Par exemple pour des intégrales à deux électrons, donc deux spin-orbitales occupées :

$$\hat{f}_j(x_1)\psi_i(x_1) = \left[ \int \frac{|\psi_j(x_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dx_2 \right] \psi_i(x_1) \quad (1.9)$$

$\hat{K}_j$  est l'opérateur d'échange. Sans signification physique, il est simplement la conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater. Lui est associée l'intégrale d'échange :

$$\hat{K}_j(x_1)\psi_i(x_1) = \left[ \int \frac{\psi_j^*(x_2)\psi_i(x_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dx_2 \right] \psi_j(x_1) \quad (1.10)$$

En appliquant l'opérateur de Fock à l'orbitale atomique  $\psi_i$  on obtient l'énergie correspondante :

$$\langle \psi(i) | \hat{f} | \psi(i) \rangle = \varepsilon_i \langle \psi(i) | \psi(i) \rangle \quad (1.11)$$

Pour avoir l'énergie électronique totale, il suffit de faire une sommation sur tous les électrons tout en moyennant sur toutes les combinaisons de spin-orbitales :

$$\sum_{i,j} \langle \psi(i) | \hat{f} | \psi(i) \rangle = \sum_{i,j} \varepsilon_i \langle \psi_i | \psi_j \rangle \quad (1.12)$$

Lorsque  $i = j$ ,  $\langle \psi(i) | \psi(i) \rangle = 1$  (caractéristique d'une fonction normalisée).

L'entité  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$  est le recouvrement (partage) électronique entre les orbitales  $i$  et  $j$  qu'on notera  $s_{ij}$ .

Nous introduisons également le terme :

$$F_{ij} = \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_j \rangle \quad (1.13)$$

En remplaçant (I.13) dans l'équation (I.12) on arrive alors aux équations de Clemens Roothan[5] :

$$\sum_{i,j} F_{ij} = \sum_{i,j} \varepsilon_i s_{ij} \Rightarrow \sum_{i,j} (F_{ij} - \varepsilon_i s_{ij}) = 0 \quad (1.14)$$

L'équation (III.26) peut être exprimée par la notation matricielle suivante :

$$[F] - [\varepsilon][s] = 0 \quad (1.15)$$

Où :

[F] Est la matrice de Fock constituée des éléments  $F_{ij}$ .

[ $\varepsilon$ ] Est la matrice constituée par les énergies  $\varepsilon_i$ .

[s] Est la matrice de recouvrement orbitalaire dont les éléments sont  $s_{ij}$ .

Comme l'équation matricielle (1.15) représente un système d'équation non-linéaire, elle ne peut être résolue que par une méthode itérative. Chaque solution à l'itération  $m$  dépendra ainsi de celle à l'itération  $m - 1$ .

Le calcul se poursuivra jusqu'à ce que la différence entre celles-ci soit suffisamment faible. (i.e. jusqu'à ce que le champ électrostatique provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales ressenti par un électron soit stationnaire). C'est le critère de convergence.

Cette procédure est la méthode du champ auto-cohérent notée SCF (pour l'anglais *Self Consistent Field*).



L'énergie électronique totale pourra être obtenue en sommant toutes les énergies individuelles de chaque électron.

$$\langle \Psi | \hat{H}_{HF} | \Psi \rangle = E_{HF} = \sum_i^n \varepsilon_i \quad (1.16)$$

La méthode HF possède deux variantes : l'approche Hartree-Fock restreint ou RHF de l'anglais Restricted Hartee-Fock et l'approche Hartree-Fock non restreint ou UHF de l'anglais Unrestricted Hartee-Fock [6]. Le premier formalisme qui concerne les systèmes à couches dites *fermées* contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale. Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites *ouvertes* et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin  $\alpha$  et  $\beta$ . Cette approche est plus coûteuse en temps de calcul car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées.

Il faut également remarquer que, dans le cadre de la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des noyaux et des autres électrons. Il n'y a donc pas d'interaction instantanée électron-électron d'où le développement de certaines méthodes pour tenter de remédier à ce problème de manque de corrélation.

#### 4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou DFT) constitue une alternative sérieuse aux méthodes post-Hartree-Fock. Depuis les travaux de Hohenberg, Kohn, Sham, Slater et d'autres dans les années 60, ce domaine de la chimie quantique a connu un essor spectaculaire et continue à se développer. Les articles les plus cités dans les publications parues en 2004[7] dans le domaine de la chimie, sont sur des fonctionnelles de la densité. Cet engouement vient du fait que la DFT promet des résultats de très bonne qualité pour beaucoup de systèmes, pour un coût de calcul voisin de celui de la méthode Hartree-Fock. C'est une méthode incontournable pour l'étude de système de grande taille. La grandeur fondamentale de la DFT est la densité électronique. La détermination de l'énergie passe par la résolution d'une équation qui dépend non plus de la fonction d'onde à  $3N$  variables d'espace plus  $N$  variables de spin, mais de la densité électronique définie dans l'espace euclidien  $R^3$

#### 5. Définitions essentielles

Il est nécessaire à présent de définir quelques notions que l'on va retrouver en DFT.

### 5.1. La densité électronique

La notion qui se rapproche le plus de la densité électronique dans ce qui a été vu est la probabilité de présence des électrons issue du carrée de la fonction d'onde. Mais on peut définir à peu près autant de probabilités qu'il y a d'électrons. La probabilité de trouver un électron en un point  $r_1$  n'a de sens que si l'on pose des conditions sur les autres électrons. La densité électronique est définie ainsi :

$$\rho(r) = \rho(r_1) = N \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (1.17)$$

Comme la probabilité de trouver n'importe lequel des  $N$  électrons dans l'élément de volume  $dr$ , quelque soit son spin, et quelque soit la position et le spin des  $N-1$  autres électrons. L'intégrale multiple représente la probabilité qu'un seul électron se trouve dans  $dr_1$ . Mais du fait de l'indiscernabilité des électrons, la densité électronique est  $N$  fois cette probabilité. On peut noter deux propriétés importantes de  $\rho(r)$  qui découlent de la fonction d'onde qui la définit :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0$$

$$\text{et } \int \rho(r) dr = N \quad (1.18)$$

Enfin, selon les variables suivant les quelles on va choisir d'intégrer  $|\Psi|^2$  on va pouvoir définir des fonctions à une ou plusieurs variables comme la densité de paires :

$$\rho_2(x_1, x_2) = N(N-1) \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_3 \dots dx_N \quad (1.19)$$

$\rho_2(\chi_1, \chi_2)$ , qui représente la probabilité de trouver simultanément un électron dans  $dr_1$  avec un spin  $\sigma_1$  et un autre électron dans  $dr_1$  avec un spin  $\sigma_2$  quelque soit la configuration des  $N-2$  autres électrons. Il en va de même pour les densités de spin, les densités de paires parallèles et antiparallèles.

### 5.2. Les fonctions de trou

Pour illustrer l'échange et la corrélation électronique, on définit deux grandeurs qui représentent la diminution de la densité électronique autour d'un point  $r$  en fonction du spin. De manière générale le trou d'échange-corrélation permet de donner une relation entre la densité de

paires  $\rho_2(\chi_1, \chi_2)$ , et la densité électronique. Si la probabilité de trouver l'électron 1 à une position d'espace et de spin donnée était indépendante de la position d'espace et de spin de l'électron 2, la densité de paires serait :

$$\rho_2(\chi_1, \chi_2) = \frac{N-1}{N} \rho(\chi_1) \rho(\chi_2) \quad (1.20)$$

En réalité, on doit introduire  $h_{xc}(\chi_1; \chi_2)$ , qui représente la baisse de la densité électronique due à la répulsion électronique. On parle de trou parce qu'on imagine une zone de l'espace autour d'un électron dans laquelle la probabilité d'en trouver un autre, quelque soit son spin, est moindre. La densité de paires en fonction de cette grandeur, s'écrit :

$$\rho_2(\chi_1, \chi_2) = \rho(\chi_1) \rho(\chi_2) + \rho(\chi_1) h_{xc}(\chi_1; \chi_2) \quad (1.21)$$

en intégrant suivant les spins :

$$\rho_2(r_1, r_2) = \rho(r_1) \rho(r_2) + \rho(r_1) h_{xc}(r_1; r_2) \quad (1.22)$$

On sépare en général le trou d'échange-corrélation en une composante appelée trou de Coulomb  $h_{xc}^{\sigma^1=\sigma^2}(r_1, r_2)$  et une autre appelé trou de Fermi  $h_c^{\sigma^1\sigma^2}$ . Le trou de Fermi est la conséquence directe du principe de Pauli. Il représente, au voisinage d'un électron de spin  $\sigma$ , la baisse dans la densité électronique de même spin. Le trou de Coulomb est dû à la répulsion de charge et ne dépend pas du spin des électrons. Par définition, les intégrales sur tout l'espace, des trous de Fermi et de Coulomb sont

$$\int h_{xc}(r_1, r_2) dr_2 = -1$$

$$\text{et } \int h_c(r_1, r_2) dr_2 = 0 \quad (1.23)$$

### 5.3. La fonctionnelle

Une autre notion fondamentale est celle de la fonctionnelle. la valeur moyenne d'un opérateur est définie par rapport à une fonction d'onde, cette valeur, qui est un scalaire, correspond à une grandeur observable du système décrit par cette fonction d'onde. L'exemple le plus évident est celui de l'énergie :

$$E = \left\langle \psi \left| \hat{H} \right| \psi \right\rangle = \int \dots \int \psi^* \hat{H} \psi dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (1.24)$$

E dépend donc de la fonction  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$  entière, et non pas de sa valeur en un point particulier. Autrement dit, c'est une fonction dont la variable est elle-même une fonction. C'est ce qu'on appelle une fonctionnelle. Pour ne pas confondre les notations, on utilisera des crochets [ ] pour indiquer la variable d'une fonctionnelle :

$$E = E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (1.25)$$

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, la fonction fondamentale étant  $\rho(r)$  on manipulera souvent des  $F[\rho]$ .

## 6. Approximation du gradient généralisé GGA (pour l'anglais, Generalized Gradient Approximation)

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$E_{XC}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GEA}(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int C_{XC}(\rho(\vec{r})) \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho^3(\vec{r})} d\vec{r} + \dots \quad (1.26)$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou Gradient Expansion Approximation en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1.27)$$

Où  $\epsilon_{XC}$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Ici encore les contributions d'échange et de corrélation sont séparées :

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_X + \epsilon_C \quad (1.28)$$

L'autre grand défaut de l'approximation LDA se situe dans la partie d'échange. Une formulation améliorée fut alors proposée :

$$\epsilon_X = E_X^{LDA} - \int F(s(\vec{r}))\rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.29)$$

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r})} \quad (1.30)$$

Nous pouvons ainsi citer les fonctions de Becke (B88) [8] , celles de Perdew (PW86) [9] et celles de Handy et Cohen (OPTX) [10].

La fonctionnelle d'échange B88 est basée sur une analyse dimensionnelle et sur un comportement asymptotique correct de la densité d'énergie d'échange :

$$F^{B88}(s) = \frac{\beta s^2}{1+6\beta \sinh^{-1}(s)} \text{ avec } \beta = 0.042 \text{ ua} \quad (1.31)$$

$\beta$  est un paramètre empirique déterminé par une analyse des moindres carrés des énergies d'échange des six atomes de gaz rares (de He à Rn).

La fonctionnelle de Perdew et Wang (PW91)[11] provient d'une modification de cette fonctionnelle pour qu'elle satisfasse à certaines conditions de mise à l'échelle.

Cette fonctionnelle est basée sur une analyse de l'expansion du gradient du trou d'échange corrélation autour de sa forme LSDA.

$$F^{PW86}(s) = \left[ 1 + 1.296 \left(\frac{s}{p}\right)^2 + 14 \left(\frac{s}{p}\right)^4 + 0.2 \left(\frac{s}{p}\right)^6 \right]^{\frac{1}{15}} \text{ avec } p = (24\pi^2)^{\frac{1}{3}} \quad (1.32)$$

La fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [12] est une modification de cette fonctionnelle. Il est intéressant de remarquer que ni PW86, ni PBE ne contiennent de paramètres empiriques.

## 7. Fonctionnelles hybrides

Quand Kohn et Sham proposèrent leur approche en 1965, ils avaient mentionné l'intérêt d'avoir un terme d'échange exact. Ils avaient déjà formalisé une expression formelle pour l'énergie d'échange-corrélation, basée sur l'approximation de Hartree-Fock, alors que le terme de corrélation restait inchangé par rapport à celui de la LDA. L'utilisation de cette fonctionnelle permettait au potentiel effectif d'avoir un comportement asymptotique correct.

Bien que fonctionnant correctement sur les atomes, les résultats sont décevants pour les molécules. La GGA donne de meilleurs résultats. La raison en est le caractère artificiel de la séparation des termes d'échange et de corrélation : en combinant le terme d'échange non local

provenant de l'équation HF, avec un trou de corrélation local (LDA), l'autocohérence de la description du trou local a été perdue. Pour cela, le choix de Becke était d'utiliser différemment l'échange exact, en incluant une partie de celle-ci dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation. L'expression résultante se compose de trois paramètres ; par suite, elle est désignée par B3[13] :

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{exact} - E_X^{LDA}) + a_X \Delta E_X^{B88} + a_C \Delta E_C^{PW91} \quad (1.33)$$

Les coefficients  $a_0$ ,  $a_X$  et  $a_C$  sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales.  $E_X^{exact}$  représente ici l'énergie d'échange exacte obtenue à partir d'un calcul HF.  $a_0$  peut être reliée au caractère « particules indépendantes » du système.  $a_X$  et  $a_C$  aident à optimiser les corrections du gradient pour l'échange et pour la corrélation. Il s'agit donc dans l'équation ci-dessus de prendre en compte l'échange exact de la manière la plus simple et de retrouver la limite du gaz d'électrons uniforme. Un résultat intéressant de cette approximation est la précision améliorée sur les énergies, meilleure que celle obtenue en utilisant l'approximation GGA.

A titre d'exemple, l'énergie d'échange-corrélation dans le cas de la fonctionnelle hybride B3LYP [14-16] (constituée de la fonctionnelle B88 à trois paramètres et de la fonctionnelle de corrélation LYP de Lee, Yang et Parr [C. Lee, Yang W]) s'écrit sous la forme :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_{XC} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSDA} \quad (1.34)$$

avec  $a = 0.2$ ,  $b = 0.72$  etc  $= 0.81$ . Les paramètres  $a, b, c$  sont des quantités semi empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis sur un grand nombre de système[17]. Reiher a proposé une nouvelle paramétrisation de cette dernière fonction, appelée B3LYP\*, diminuant la contribution d'échange de 0,20 à 0,15 [18]. Contrairement à la GGA, elle permet de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires à base de métaux de transition et de ligands. Notons qu'au cours de ce travail, nous avons utilisé essentiellement la fonctionnelle B3LYP.

## 8. Efficacité et limites de la DFT

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

nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, métaux de transition...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP.

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi, il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou Vander Waas ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf dans les fonctionnelles développées spécialement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes. De plus, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. Une limitation forte est que les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps (TD-DFT) dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire permettent une description des états excités.

## **B. Méthode expérimentale : diffraction des rayons X**

### **1.1. Pourquoi la diffraction des rayons X ?**

La diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations structurales sur des matériaux moléculaires via la détermination de leurs distributions électroniques. Elle peut être utilisée pour différents types d'études, les minéraux, les sels inorganiques, les molécules organiques, organométalliques et les protéines dont la taille peut aller de quelques atomes à plusieurs milliers. Comme toute méthode expérimentale, la diffraction des rayons X, repose sur des propriétés physiques de la matière ce qui induit des conditions requises et par la même des limites d'application [19].

### **1.2. La clé de la diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X par un monocristal est un phénomène d'interaction particule – matière, l'échantillon est en effet exposé à un faisceau de rayons X qui va interagir avec la distribution électronique du matériau. Les rayons X peuvent comme toute onde électromagnétique, interagir avec la matière selon deux phénomènes : la diffusion et l'absorption. Le phénomène de diffusion est la clé des expériences de diffraction des rayons X, dans ces expériences la diffusion est essentiellement mais peut cependant être inélastique selon les espèces chimiques rencontrées dans le matériau et la longueur d'onde des rayons X utilisés. La diffraction des rayons X par un échantillon conduit à la diffusion dans toutes directions de

rayons X qui, bien que détectables, ne peuvent être exploités car constituant sur la surface d'un détecteur un continu un des faisceaux diffusés qui ne peuvent être distingués les uns des autres.

La diffraction des rayons X repose également sur le fait que les échantillons utilisés sont des cristaux en trois dimensions et présentent, par définition une périodicité spatiale. Cette dernière affecte les schémas de diffraction et impose des directions préférentielles de diffusion.

## 2. Dispositif expérimentale utilisé

La diffraction des rayons X est une méthode expérimentale qui fournit différents niveaux d'information dépendant de la résolution des données. Une résolution de (0,8 - 1,5 Å) permet de positionner les atomes des molécules à l'état cristallin, une résolution de (0,6 - 0,9 Å) on observe la déformation du nuage électronique des atomes due aux liaisons chimiques et aux interactions intermoléculaires. Enfin à résolution (0,6 - 0,3 Å), dite subatomique, la cristallographie aux rayons X permet de quantifier cette déformation.

Dans cette expériences, les mesures de diffraction des rayons X à haute résolution sur monocristal ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles :Kappa CCD APEX II diffractomètre (Bruker-Nonius), utilisant la radiation monochromatiqueK $\alpha$  du molybdène ( $\lambda=0,71073$  Å) obtenue à partir d'une tension de 50 kV et d'une intensité de35 mA. Le diffractomètre est équipé d'un dispositif cryogénique à jet d'azote, ce qui a permis de réaliser les expériences à basse température (T = 173K) , les intensités mesurées sont entachées d'erreurs, ce qui se répercute sur la densité électronique lors de la reconstruction par transformée de Fourier. Ces intensités ont été corrigées du phénomène d'absorption à partir de l'indexation des faces du cristal utilisé par le programme CrysAlisPro [20]. A l'issue de ce traitement des données, les réflexions équivalentes ont été moyennées (programme SORTAV [21 ]) pour obtenir les réflexions uniques qui ont été utilisées pour résoudre la structure cristalline dans le modèle d'atomes indépendants (« Independant Atom Model »), puis pour construire le modèle de densité électronique tel qu'il est décrit dans le troisième chapitre de cette thèse .

## C. Interaction des rayons X avec la matière

### 1. Intensité diffractée

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



Soient  $\vec{k}$  et  $\vec{k}_0$  les vecteurs unitaires portés respectivement par les directions des faisceaux diffusé et incident (**figure I-3**),  $\vec{H} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\lambda}$  est le vecteur de diffusion, dont le module est  $|\vec{H}| = \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda}$ .

L'intensité diffractée par un cristal de petite dimension de telle sorte que la relation de Bragg soit vérifiée est exprimée par la formule suivante [22].

$$I(\vec{H}) = E \cdot \omega = I_0 \cdot a_e^2 LP \cdot |F(\vec{H})|^2 \cdot |G(\vec{H})|^2 \quad (1.35)$$

$E$  : l'énergie reçue par le détecteur,

$\omega$  : vitesse de rotation du cristal;

$I_0$  : intensité de l'onde incidente,

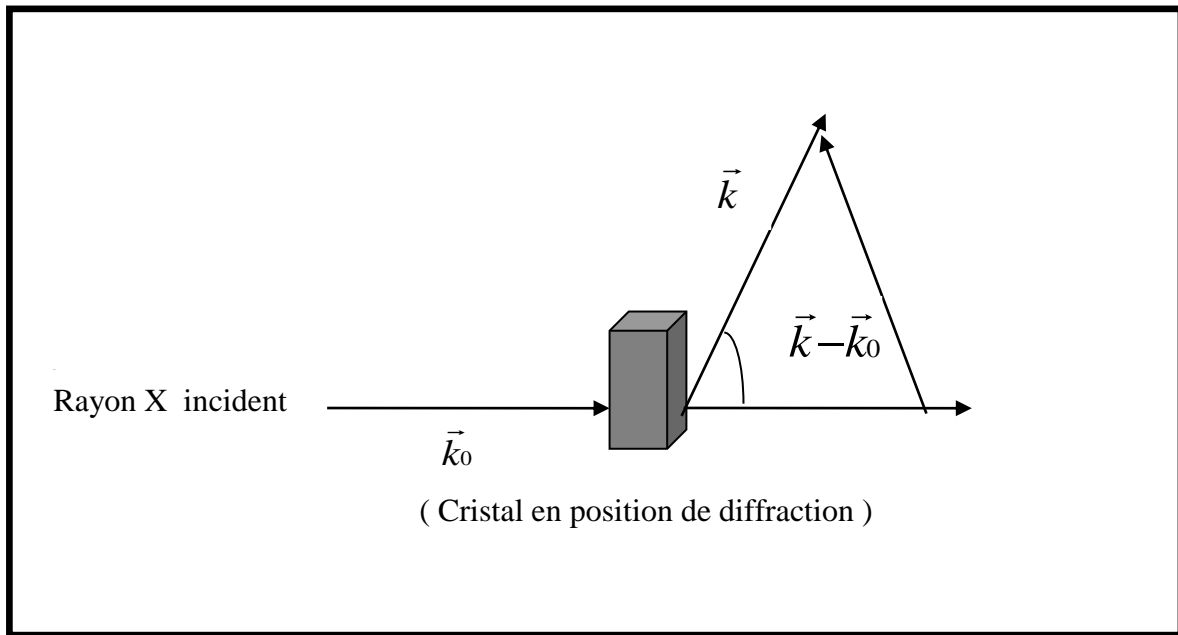
$a_e$  : longueur de diffusion de l'électron, avec  $a_e = \frac{e^2}{mc^2}$  où  $m$  est la masse de l'électron et  $c$  la vitesse de la lumière;

$LP$  : facteur de Lorentz-polarisation.

$\vec{H}$  : vecteur du réseau réciproque, où  $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ , ( $h, k, l$  sont les indices de **Miller** du plan réticulaire).

Les quantités  $F(\vec{H})$  et  $G(\vec{H})$  représentent respectivement le facteur de structure et la fonction d'interférence. Cette dernière prend une valeur non nulle à l'intérieur d'un domaine

centré sur un nœud du réseau réciproque. Alors,  $G(\vec{H})$  prend sa valeur maximale  $N$  ( $N$  étant le nombre total de mailles dans le cristal).



**Figure 1.1:** Diffraction des rayons X par un cristal

L'intensité diffusée s'écrit alors :

$$I_{Bragg} = I_0 \cdot a_e^2 \cdot LP \cdot N^2 \cdot |F(\vec{H})|^2 \quad (1-36)$$

La nature du motif influe uniquement sur l'intensité diffractée et pas sur les directions de diffraction. La mesure des angles de diffractions des rayons X par un cristal donne seulement des informations sur le réseau translatore du cristal. Donc, pour obtenir la position des atomes dans la maille, il faut utiliser les intensités des figures de diffraction, comme on peut écrire l'intensité diffractée par le cristal sous la forme:

$$I_{hkl} = C \cdot m \cdot L(\theta) \cdot P(\theta) \cdot A \cdot \frac{\Omega}{V^2} \|F_{hkl}\|^2 \quad (1-37)$$

C est la fonction de l'intensité du rayonnement primaire.

m est la multiplicité de la raie.

A est le coefficient d'absorption par l'échantillon.

$\Omega$  est le volume de l'échantillon et V est le volume de la maille.

$L(\theta)$  est le facteur de Lorentz et  $P(\theta)$  est le facteur de polarisation.

$F_{hkl}$  est le facteur de structure.

### 1.1. Facteur de diffusion atomique

Dans l'étude de diffraction des rayons X, on peut considérer en première approximation, que la matière est constituée d'atomes indépendantes avec la négligence de l'influence des liaisons chimiques dans la répartition électronique (approximation des pseudo atomes rigides) qui présente une grande facilité d'utilisation lors du traitement des résultats expérimentales, en particulier au cours des affinements des structures par la méthode des moindres carrés. Le pseudo-atome est alors défini comme étant composé d'un noyau et de son nuage électronique.

La somme des amplitudes diffusées par tous les électrons d'un atome constitue l'amplitude diffusée par cet atome. On l'appelle *facteur de diffusion atomique*. Ce facteur dépend de la nature chimique des atomes, de l'angle de diffraction  $2\theta$  et de la longueur d'onde des rayons X.

Pour chaque pseudo-atome, la distribution électronique associée suit sans déformation le mouvement du noyau et elle est donnée, en un point  $\vec{r}$ , pour une position donnée des noyaux du système diffusant par :

$$\rho(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{k,l} \rho_k(\vec{r} - \vec{R}_{kl}) \quad (1-38)$$

où  $\vec{R}$  représente l'ensemble des coordonnées instantanées des noyaux et  $\vec{R}_{kl}$  est le vecteur de position du noyau k dans la maille l. Nous définissons alors, Le facteur de diffusion relatif au pseudo atome k par :

$$f_k(\vec{H}) = \int \rho_k(\vec{r}_k) e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_k} dv \quad (1-39)$$

$$\text{Avec : } \vec{r}_k = \vec{r} - \vec{R}_{kl}.$$

### 1.2. Facteur de structure

La résultante des ondes diffusées par tous les atomes de la maille dans la direction de la réflexion  $hkl$  est appelée le *facteur de structure*  $F_{hkl}$ . Il dépend à la fois de la position de chaque atome et de son facteur de diffusion. Comme, il représente le concept de la diffraction des rayons X.

Il est défini comme étant la somme de toutes les contributions atomiques affectées chacune par son déphasage  $\varphi_j$  dépendant directement de la position de l'atome  $j$  dans la maille

soit:

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp(i \varphi_j) \quad (1-40)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes dans la maille,  $f_j$  est le pouvoir de diffusion de l'atome  $j$ , donné par les tables internationales de cristallographie en fonction de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ , où  $\lambda$  est la longueur de la radiation X utilisée,  $\varphi_j$  est le déphasage entre les différents atomes de la maille, formulé par:

$$\varphi_j = 2 \pi (h x_j + k y_j + l z_j) \quad (1-41)$$

où  $(x_j, y_j, z_j)$  sont les coordonnées de l'atome  $j$  du plan  $(hkl)$ .

Le facteur de structure s'écrit donc sous les formes:

$$F(\vec{H}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{H} \vec{r}} dV \quad (1-42)$$

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp[i2\pi(h x_j + k y_j + l z_j)] \quad (1-43)$$

où encore en séparant la partie réelle de la partie imaginaire:

$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) = |F(hkl)| e^{i\varphi(hkl)} \quad (1-44)$$

Avec :

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_j (\cos 2\pi(h x_j + k y_j + l z_j) + i \sin 2\pi(h x_j + k y_j + l z_j)) \quad (1-45)$$

Le facteur de structure fait intervenir :

- les facteurs de diffusion atomique des atomes du motif,
- les facteurs de Debye qui dépendent de la température et de la nature des atomes de la maille,
- les positions relatives des atomes dans la maille.

### 1.3.Facteur de température

Dans un cristal, un atome est lié aux autres par des forces de diverses natures. Sa position d'équilibre est celle qui minimise son énergie, une perturbation se traduit par une oscillation de l'atome autour de cette position d'équilibre. Tout cristal présente à une température T un désordre dû à l'agitation thermique des atomes du cristal. Les vibrations de ces atomes autour de leurs positions d'équilibre au sein de la maille ont pour effet de diminuer le facteur de structure, c'est-à-dire, ils ont modifiés le pouvoir diffractant de l'atome (facteur de température des atomes). Ainsi l'amplitude de diffusion atomique de l'atome en mouvement sera affaiblie par rapport à celle de l'atome au repos [23]. Dans l'hypothèse harmonique du mouvement des noyaux (déplacements faibles), Le facteur de température s'écrit sous la forme :

$$T_j = \langle e^{-\frac{1}{2} [(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2]} \rangle$$

Où  $\vec{U}_j$  représente le vecteur de déplacement instantané de l'atome j par rapport à sa position d'équilibre. Donc le facteur de structure est exprimé sous la forme :

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_j \exp [i 2\pi (h x_j + k y_j + l z_j)] T_j \quad (1-46) \text{ Dans le repère direct,}$$

$$\vec{U}_j = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \text{ Dans le repère normé réciproque défini par : } \vec{i}^* = \frac{\vec{a}_1^*}{|\vec{a}_1^*|};$$

$$\vec{j}^* = \frac{\vec{a}_2^*}{|\vec{a}_2^*|}; \quad \vec{k}^* = \frac{\vec{a}_3^*}{|\vec{a}_3^*|}$$

Le vecteur  $\vec{H}$  peut s'écrire sous la forme :  $\vec{H} = H_1 \vec{i}^* + H_2 \vec{j}^* + H_3 \vec{k}^*$

Après les calculs, on trouve que nous pouvons alors calculer :

$$\begin{aligned} \langle (\vec{H} \cdot \vec{U})^2 \rangle &= \langle (hU_1 + kU_2 + lU_3)^2 \rangle \\ &= \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i U_{ij} H_j \end{aligned} \quad (1-47)$$

$$\text{Où } U_{ij} = \frac{\langle u_i u_j \rangle}{\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j^*}$$

Le facteur de température s'écrit:

$$T_j = \exp \left[ -2\pi^2 \left[ h_1^2 a_1^{2*} u_{11} + h_2^2 a_2^{2*} u_{22} + h_3^2 a_3^{2*} u_{33} \right] \right]$$

$$+ 2h_1h_2a_1^*a_2^*u_{12} + 2h_2h_3a_2^*a_3^*u_{23} + 2h_1h_3a_1^*a_3^*u_{13} \quad \parallel$$

Donc, il devient:

$$T_j = \exp(-2\pi U_j (\frac{\sin \theta}{\lambda})^2) \quad (1-48)$$

Où,  $\theta$  est l'angle de Bragg et  $\lambda$  désigne la longueur d'onde du rayonnement. Si de plus  $U_j$  est le même pour l'ensemble des atomes de la maille du cristal alors ( $U_j = U$ ), l'agitation thermique est représentée par un facteur de température global B.

$$B = \exp(-2\pi^2 U (\frac{\sin \theta}{\lambda})^2) \quad (1-49)$$

Ceci a pour effet d'abaisser l'intensité diffractée. Ce phénomène étant d'autant plus marqué pour les grandes valeurs de  $\theta$ .

## 2. Correction apportée aux intensités mesurées

Les intensités mesurées sont affectées d'un certain nombre d'erreurs. Les unes sont liées à la géométrie de diffraction (l'angle de Bragg), elles conduisent à deux types de corrections. La correction de polarisation et la correction de Lorentz, les autres sont liées aux propriétés physiques et à la nature de l'échantillon telles que la correction d'absorption et la correction d'extinction.

### 2.1. Correction de polarisation

Les rayons X subissent une polarisation partielle après diffraction. L'onde diffusée peut être décomposée en une onde perpendiculaire et une autre parallèle au plan de diffraction (Figure 1.2).

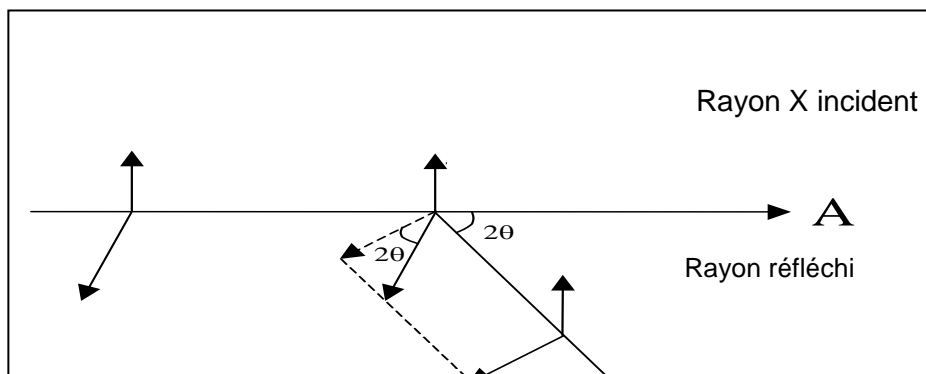


Figure 1.2 : décomposition d'une onde diffractée

On observe que seule l'onde perpendiculaire au plan d'incidence est diffusée sans altération. L'autre subit une polarisation partielle dans la direction  $2\theta$  (l'onde diffusée étant normale à la direction de diffraction).

Il en résulte une diminution de l'intensité diffractée, on montre que cette dernière est multipliée par le facteur de polarisation [24].

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (1.50)$$

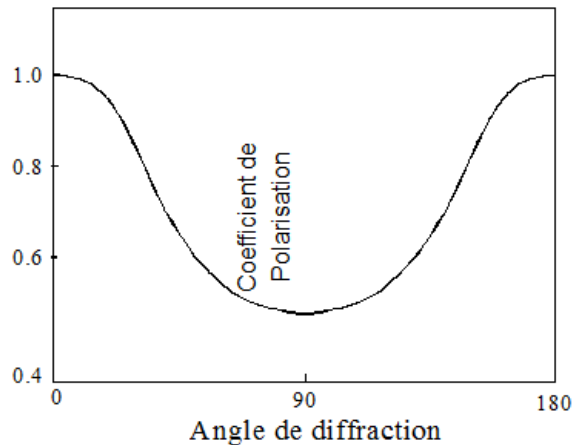
Pour une réflexion donnée, l'intensité diffractée se met alors, sous la forme suivante:

$$I = I_{mesurée} / P \quad (1.51)$$

$I_{mesurée}$  X. (où  $I_{mesurée}$  est l'intensité mesurée par expérience)

$$I = I_0 \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (1.52)$$

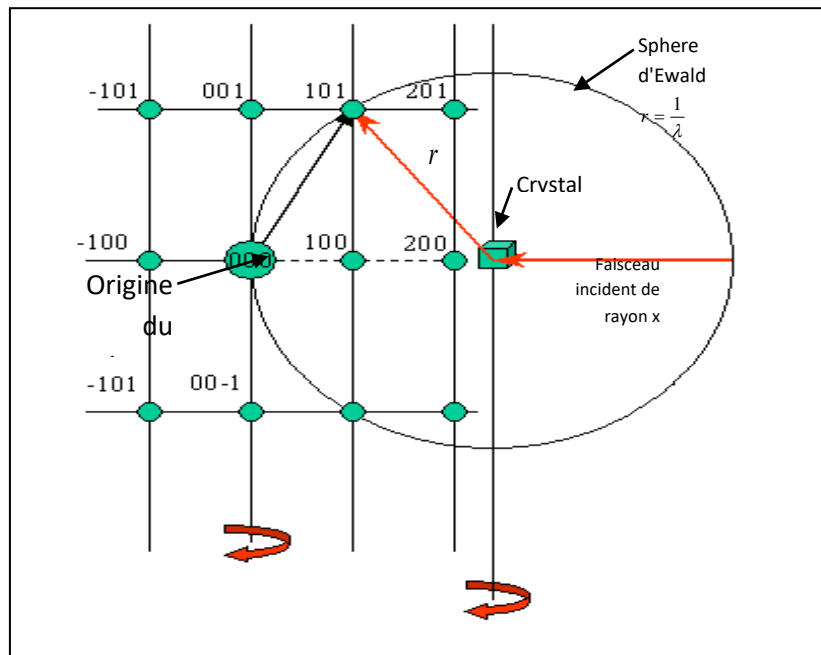
L'angle  $2\theta$  variant entre les valeurs extrêmes 0 et  $\pm\pi$ , (Figure I.3) et par conséquent le facteur de polarisation P varie entre 1/2 et 1. Ainsi pour chaque réflexion, l'intensité mesurée est P fois l'intensité réelle.



**Figure 1.3 :** Facteur de polarisation

## 1.2. Correction de Lorentz

Dans un cristal réel, le réseau n'est pas infini. A cet effet, les nœuds du réseau réciproque ne sont plus ponctuels, et sont donc représentés par de petits volumes sphériques (Figure 1.4).



**Figure 1.4 :**Correction de Lorentz

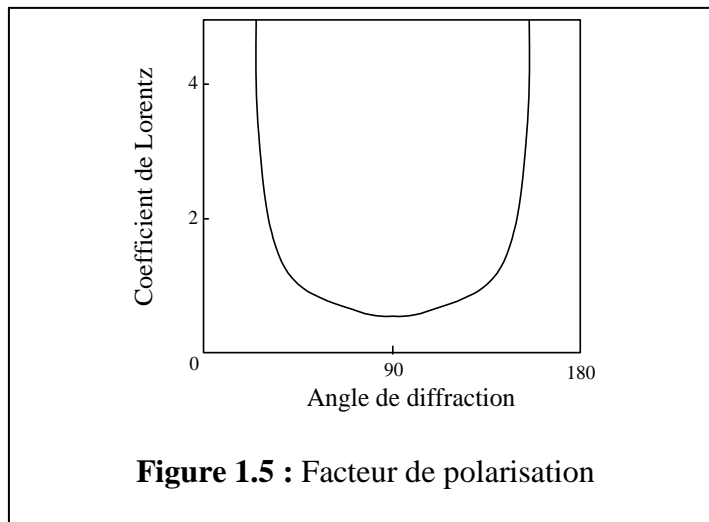
Dans le réseau direct cela se traduit par un élargissement du faisceau diffracté. Etant donné son volume, le nœud de coordonnées (h k l) met un certain temps t pour traverser la sphère d'Ewald. Ce temps dépend de la position du nœud par rapport à cette sphère; les différences de temps de diffraction entre les familles de plans réticulaires sont responsables d'erreurs systématiques dans les mesures d'intensités.

La correction de Lorentz consiste à ramener tous les nœuds (h k l) au même temps de traversée de la sphère d'Ewald. On montre que le facteur de Lorentz L se réduit à l'expression suivante [25] :

$$L = \frac{I}{\sin 2\theta} \quad (1.53)$$

La variation de ce paramètre avec l'angle  $2\theta$  est représentée sur la (Figure 1.4). En pratique la correction de Lorentz est toujours associée à la correction de polarisation. On parle couramment de la correction de Lorentz polarisation désignée par le paramètre LP. Le produit LP varie suivant une courbe ayant la même allure que la (Figure 1.5).



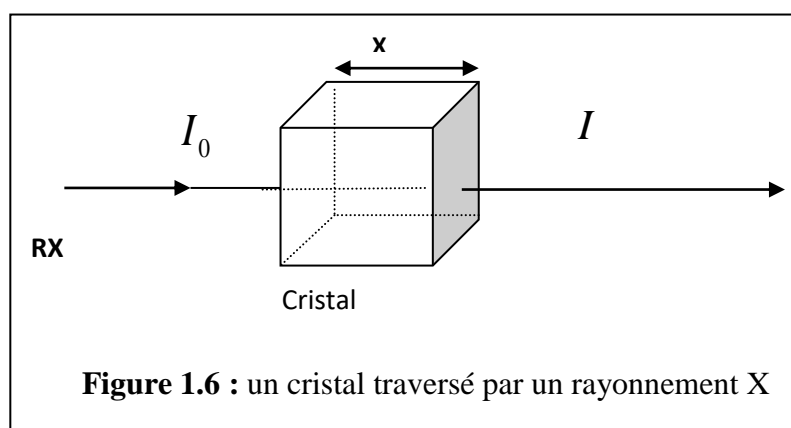


### 2.3. Correction d'absorption

Nous savons que l'intensité  $I_0$  des rayons x diminue après traversée d'un cristal (Figure 1.6) suivant la loi de Beer- Lambert.

$$I = I_0 e^{-\mu l} \quad (1.54)$$

Dans laquelle  $\mu$  désigne le coefficient d'absorption linéaire, il dépend de la longueur d'onde de la radiation utilisée et de la nature de l'échantillon et  $l$  la longueur traversée. Cette relation reflète la décroissance de l'intensité du faisceau incident en fonction du trajet  $l$  parcouru dans le cristal. La correction d'absorption revient à ramener tous les trajets de rayonnement à l'intérieur de l'échantillon à la même longueur.[23 ]



### 2.4. Correction d'extinction

L'effet de l'extinction peut être décrit par un affaiblissement des intensités des réflexions fortes dû à une réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son chemin à travers le

crystal. Le concept du cristal mosaïque introduit la distinction entre deux types d'extinction: l'extinction primaire et l'extinction secondaire.

- **Extinction primaire**

Le phénomène d'extinction est associé au calcul du pouvoir réflecteur d'un cristal parfait, c'est à dire d'un cristal pour lequel les distorsions angulaires des plans réticulaires n'excèdent pas quelques secondes d'arc. Pour un tel cristal, la théorie cinématique est remplacée par la théorie dynamique [26,27].

Dans la théorie cinématique, seules les ondes diffusées par les différents points du cristal interfèrent, alors que dans la théorie dynamique un état interférentiel s'installe entre les ondes incidentes et les ondes diffusées qui constituent un système couplé.

Le coefficient d'extinction primaire est donné par:

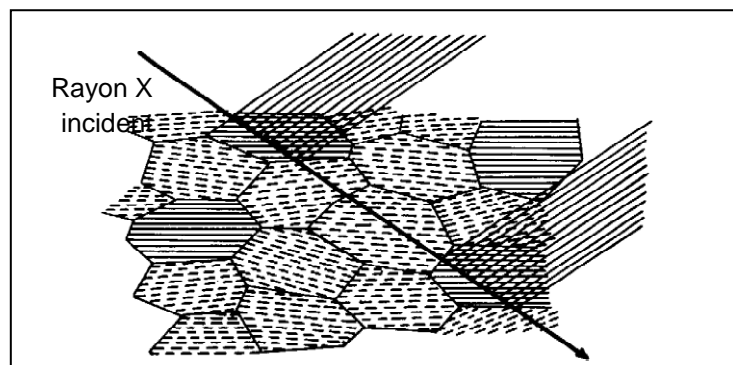
$$Y_p = \frac{I_c}{I_d} \quad (1.55)$$

où  $I_d$  est l'intensité intégrée fournie par la théorie dynamique et  $I_c$  celle fournie par la théorie cinématique.

Le coefficient  $Y_p$  est en général très voisin de 1 et affecte principalement les facteurs de structure de module élevé et à faible valeur de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ .

- **Extinction secondaire**

Ce phénomène est lié à l'existence des défauts structuraux (dislocations) dans un cristal, entraînant la rupture de la cohérence optique, d'où un phénomène d'interférence entre l'onde incidente et l'onde diffractée. L'extinction secondaire ne peut être décrite qu'en considérant le cristal comme mosaïque, c'est à dire formé de blocs parfaits, de dimension présentant de petites désorientations (moins de 0,5 degré) les uns par rapport aux autres.



**Figure 1.7** : défauts structuraux (dislocations)

### 3. Résolution de la structure

L'objectif de notre investigation est la recherche des positions atomiques dans la maille. Ce repérage des atomes va conduire à l'architecture des molécules. On accédera ainsi aux longueurs des liaisons et aux valeurs des angles qu'elles forment. Cette étude qui conduit à déterminer la structure de la matière à l'échelle atomique est appelée : *Résolution structurale*[28].

#### 3.1. Généralités sur la résolution structurale

La détermination de la structure d'un cristal est la recherche de la densité électronique[29] en tout point de la maille. Or la densité électronique en tout point de coordonnées (x, y, z) peut se calculer à partir de synthèses de Fourier. En effet, la densité électronique du cristal est une fonction périodique tridimensionnelle qui peut se développer en série de Fourier et les coefficients du développement sont les facteurs de structure [30]:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (1.56)$$

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

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl}$$

$$F_{hkl} = \sum_k f_k \exp(i2\pi(hx_k + ky_k + lz_k))$$

$$A_{hkl} = \sum_k f_k \cos 2\pi(hx_k + ky_k + lz_k)$$

$$B_{hkl} = \sum_k f_k \sin 2\pi(hx_k + ky_k + lz_k)$$

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

$$F = |F| \cdot \exp i\varphi$$

$$A = |F| \cdot \cos \varphi$$

$$B = |F| \cdot \sin \varphi$$

$$\Rightarrow |F|^2 = A^2 + B^2$$

et 
$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{B}{A}$$

L'angle  $\varphi$  est la phase du facteur de structure F.

Après réduction des données on dispose des intensités expérimentales  $I_{hkl}$  et des facteurs de structure observés  $F_o(hkl)$ . Cependant les informations sur les facteurs de structure ne sont que partielles. En effet, la mesure des intensités  $I(hkl)$  ne peut fournir que la valeur absolue  $|F|$  du facteur de structure

$$F = |F| \exp i\Phi \text{ car :}$$

$$F \cdot F^* = |F| \cdot \exp i\Phi \cdot |F| \exp -i\Phi = |F|^2 \text{ Quelque soit } \varphi.$$

Or la connaissance des phases est indispensable au calcul des synthèses de Fourier. Cette connaissance des phases est le problème crucial de la détermination des structures cristallines. Les méthodes de résolution des structures sont donc des méthodes de contournement du problème, qui ont pour but la détermination des phases puis la construction de la distribution électronique  $\rho(x, y, z)$ , les maxima de cette distribution correspondent bien évidemment aux positions des différents atomes dans la maille.

Le choix de la méthode dépend beaucoup plus de la nature des éléments qui constituent ces molécules. Les méthodes directes sont couramment utilisées aujourd'hui mais leur efficacité demeure limitée à la résolution de structures dans lesquelles les éléments présentent des facteurs de diffusion atomique "pas trop différents". Elles sont donc particulièrement bien adaptées à la résolution des structures organiques. L'alternative, pour les structures inorganiques contenant des éléments lourds est de faire appel aux méthodes basées sur les techniques de Patterson.

### 3.2. Méthode de l'atome lourd

Elle a été très largement utilisée dans les déterminations des structures cristallines. Il est aisé de déterminer la position d'un atome beaucoup plus lourd que les autres. Les vecteurs interatomiques concernant ces atomes se voient attribuer un poids nettement plus important que les autres. La fonction de Patterson permet souvent dans ce cas de localiser les atomes lourds dans la maille et de trouver par conséquent une valeur approximative de la phase pour chaque facteur de structure. Et donc le redoutable problème de la phase est relativement résolu et l'on peut alors calculer la transformée de Fourier qui donne la densité électronique dans la maille [31]. Alors de nouveaux atomes sont localisés et par un processus itératif on peut déduire d'autres positions atomiques.

### 3.3. Méthodes directes

La résolution du problème de phase par les méthodes directes est une importante technique, plus particulièrement par leur capacité de donner de bonnes informations des phases pour les structures qui ne contiennent pas des atomes lourds. Ce nom général donné aux méthodes directes qui cherchent à obtenir les phases approximatives des réflexions à partir des intensités mesurées ou l'amplitude du facteur de structure sans aucune autre information disponible. On imagine que les phases sont codées dans ces quantités, même bien que leurs valeurs actuellement ne sont enregistrés expérimentalement. Cette philosophie conduit à une recherche des méthodes analytiques pour la détermination des phases, qui sont indépendantes des propositions structurales et a initié le développement de probabilité de phase [32--33].

A partir de cette hypothèse avec les données éventuellement disponibles : symétrie du groupe spatial, propriétés physico-chimiques des atomes et moléculaires du cristal, les facteurs de structure peuvent être évalués pour déduire leurs phases.

Si le modèle de départ est correct, il y a convergence et les coordonnées des atomes repérées sont affinées. Contrairement à la méthode de Patterson qui vise à déterminer un modèle structural sans passer par l'information de phase, les méthodes directes [34]. Cherchent à retrouver la phase, ou plus exactement des restrictions sur les valeurs possibles de la phase, à partir des intensités mesurées. Ces méthodes ont été développés pour la première fois par les deux pionniers de la recherche dans ce domaine KARLE et HAUPTMAN [35] et sont bien adaptées pour les composés organiques. Elles sont également appelées les méthodes mathématiques car elles sont basées sur les calculs de statistique et de probabilités pour la détermination des phases. La connaissance des phases permet alors de calculer la densité électronique et de déduire les positions atomiques. Les méthodes directes font le plus souvent usage des grandeurs  $U$  et  $E$  liées directement aux facteurs de structures par :

$$U(hkl) = \frac{F_{hkl}}{\sum_l^n f_j}$$

$$|E(hkl)|^2 = \frac{F_{hkl}}{\sum_l^n f_j^2}$$

$U$  : appelé le facteur de structure unitaire ;  $E$  : appelé le facteur de structure normalisé.  $n$  : nombre d'atomes par maille ;  $f_j$  : facteur de diffusion de l'atome  $j$ .

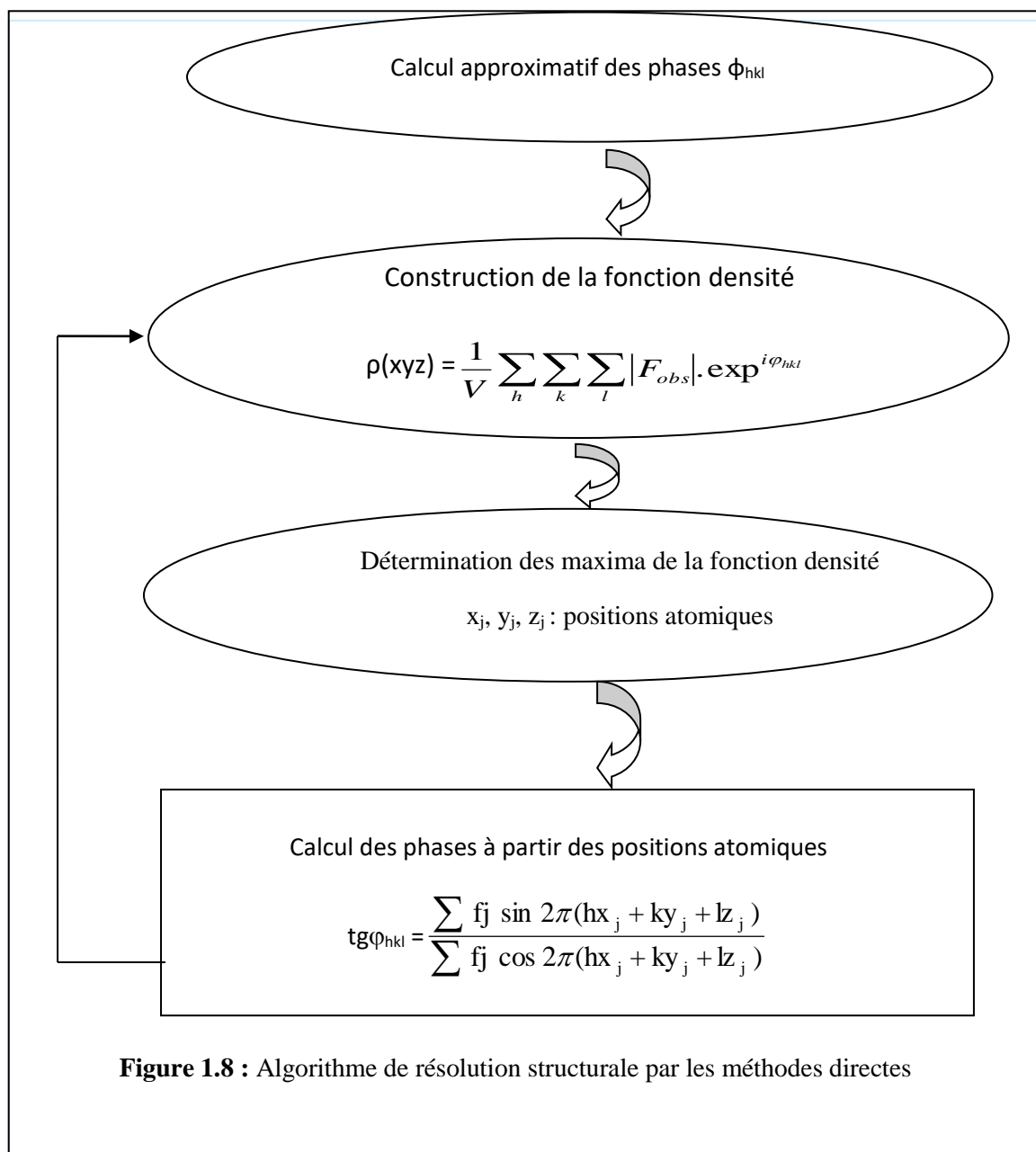
Les méthodes directes sont basées sur des hypothèses très simples :

- ❖ La densité électronique est positive partout dans l'espace.
  - ❖ les atomes sont des objets séparés. La densité électronique est fortement « piquée » à leur position.
  - ❖ les amplitudes des facteurs de structures contiennent des informations sur leurs phases.
- Les deux méthodes de résolution (méthode de Patterson et les méthodes directes) permettent de localiser les atomes lourds ou relativement lourds. La synthèse de Fourier différence itérative donne les positions des atomes restants et est calculée par la relation suivante :

$$\rho_{Obs} - \rho_{Cal} = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l [ |F_{Obs}| - |F_{Cal}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} ] \quad (1.57)$$

$\rho_{cal}$  : est la densité électronique calculée à partir des positions déterminées lors de la résolution, c'est-à-dire à partir des facteurs de structure calculés  $F_{Cal}$  ;  $\rho_{obs}$  : est la densité électronique calculée à partir des facteurs de structure observés  $F_{Obs}$  . Les algorithmes de calcul les plus connus sont MULTAN et SHELX.

Le mécanisme de la résolution structurale est schématisé par la figure 1.8.



### 3.4. Facteur de structure normalisé

La connaissance du facteur de structure normalisé  $|E_{hkl}|$  permet de résoudre le problème de la phase. En outre, l'étude de la distribution des  $|E_{hkl}|$  permet d'apporter des précisions sur l'existence éventuelle d'un centre de symétrie dans le cristal et par conséquent de lever l'indétermination entre les structures centrées et non centrées. Le rôle important joué par les valeurs de  $|E_{hkl}|$  fait qu'il est primordial de calculer leurs valeurs avec la plus grande précision. Trois méthodes sont connues et couramment employées.

❖ *Méthode de la courbe K*

Le module du facteur de structure normalisé est défini par le rapport :

$$\left| E_{\overline{H}} \right|^2 = \frac{I_{\overline{H}}}{\langle I \rangle}$$

$$K(s) = \varepsilon \frac{I_{\overline{H}}}{\langle I \rangle} \text{ où } s = \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

$\varepsilon$  est un paramètre dépendant du groupe d'espace.

Il est aisé de tracer le graphe de cette fonction, d'où :

$$\left| E_{\overline{H}} \right|^2 = \frac{\left| F_{\overline{H}} \right|^2 k(s)}{\varepsilon \sum_j f_j^2}$$

Où la valeur de  $k(s)$  se lit sur la courbe.

❖ *Méthode de Wilson*

Un inconvénient majeur de la méthode précédente est l'exploitation de la courbe pour les valeurs importantes de  $\sin \theta$ , ceci peut être évité en cherchant la valeur de  $\frac{\log \langle I \rangle}{\varepsilon \sum_j f_j^2}$  en fonction

de  $\left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2$

Les différents points obtenus sont approximativement sur une droite, donc facile à exploiter, on

$$\ln \langle I \rangle = A \sum_j f_j^2 \exp \left( -2B \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right)$$

$B$  est le facteur de température et  $A$  le facteur d'échelle ajustant  $\langle I \rangle$  aux intensités expérimentales. La valeur de  $A$  est l'ordonnée à l'origine et  $-2B$  est la pente de la droite

❖ *Méthode de Debye*

Un désavantage de la courbe de Wilson est que la droite des moindres carrés n'atteint pas les bosses que l'on observe dans les variations de la moyenne  $\langle I \rangle$  en fonction de  $\left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2$



Ces bosses sont dues à la structure moléculaire du composé étudié. Ceci peut être corrigé en remplaçant  $\sum_j f_j^2$  par  $\sum_n g_n^2$  où  $g$  est le facteur de diffusion calculé à partir de la formule de

Debye :

$$g = \sum_i^m \sum_j^m f_i f_j \frac{\sin k r_{ij}}{k r_{ij}}$$

Où  $k = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$  ;  $r_{ij}$  la distance entre les atomes  $i$  et  $j$  ;  $m$  étant le nombre d'atomes dans la molécule.

#### 4. Affinement de la structure

Toutes les méthodes signalées précédemment conduisent à des hypothèses de structure plus ou moins proche de la réalité que l'on désire modifier pour rendre optimum l'accord entre les intensités mesurées et les intensités calculées. l'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode des moindres carrés la position atomique trouvée grossièrement par l'hypothèse de départ. Il faut en particulier vérifier que toutes les distances interatomiques et les angles entre les liaisons ont des valeurs plausibles et conformes aux données de la stéréochimie. de même, les ellipsoïdes d'agitation thermique doivent avoir des volumes compatibles avec ceux des atomes voisins. son évolution est vérifiée par les facteurs de fiabilité  $R_1, \omega R_2$  ainsi que l'estimation du facteur de goodness  $Goof$ .

##### 4.1. Méthode des moindres carrés

Dans notre cas, nous faisons face à un système à  $p$  inconnues et  $n$  équations avec  $n$  supérieur à  $p$ . Selon le principe de Legendre; la solution la plus adéquate est celle qui minimise la somme des carrés des erreurs à savoir :

$$S = \sum_i \omega_i \left[ \left| F_o \right|_i - K \left| F_c \right|_i \right]^2 \quad (1.58)$$

Où  $\omega_i$  est le poids affecté à la réflexion  $i$  (pondération de la réflexion  $i$ ),  $F_o$  et  $F_c$  sont les facteurs de structure observés et calculés, respectivement.  $K$  étant un facteur permettant la mise à l'échelle des  $F_o$  et  $F_c$  ; est appelé facteur de remise à l'échelle.

Il est possible, pour donner la précision à l'affinement structural de prendre comme pondération le rapport  $\frac{1}{\sigma^2(F)}$  ou  $\sigma(F)$  est l'erreur commise sur la valeur  $|F|$ . On note alors que plus  $\sigma(F)$  sera

petite et plus le rapport  $\frac{1}{\sigma^2(F)}$  sera grand, donnant ainsi plus de poids à la réflexion considérée pendant la procédure d'affinement.

En pratique, lorsqu'on mesure  $n$  facteurs de structure  $F_i$  qui dépendent de  $p$  paramètres ( $x_j, y_j, z_j, \dots$ ), le facteur de structure s'écrit alors comme une combinaison linéaire de  $p$  paramètres sans omettre que chaque mesure d'intensité est entachée d'une erreur  $e_i$ [36]. Le système d'équation suivant est ainsi formé :

$$\left. \begin{array}{l} F_1 + e_1 = a_1 \cdot x + b_1 \cdot y + c_1 \cdot z + \dots \\ \vdots \\ F_i + e_i = a_i \cdot x + b_i \cdot y + c_i \cdot z + \dots \\ \vdots \\ F_n + e_n = a_n \cdot x + b_n \cdot y + c_n \cdot z + \dots \end{array} \right\}$$

D'après le principe des moindres carrés, les meilleures valeurs de  $x, y, z, \dots$  sont celles qui minimisent la somme des carrés des erreurs :

$$\sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N (a_i x + b_i y + c_i z + \dots - F_i)^2$$

Cette somme doit avoir une valeur minimale, ce qui revient à annuler la dérivée de cette expression, soit,

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial x} = \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial y} = \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial z} = \dots = 0$$

Développons :  $\sum_{i=1}^N e_i^2$

$$\sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N (a_i^2 x^2 + 2a_i b_i xy + 2a_i c_i xz + \dots - 2a_i F_i x + \dots)$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sum_{i=1}^N e_i^2}{\partial x} &= \sum_{i=1}^N (2a_i^2 x^2 + 2a_i b_i y + 2a_i c_i z + \dots - 2a_i F_i + \dots) = 0 \\ &= \left( \sum_{i=1}^N a_i^2 \right) \cdot x + \left( \sum_{i=1}^N a_i \cdot b_i \right) \cdot y + \left( \sum_{i=1}^N a_i \cdot c_i \right) \cdot z \\ &= \sum_{i=1}^N a_i \cdot F_i \end{aligned}$$

Le même calcul est effectué pour développer les équations similaires pour les autres variables, à savoir  $y$  et  $z$ .

Nous obtenons  $p$  équations linéaires à  $p$  inconnues dont la résolution conduit aux paramètres recherchés. Cette méthode ne peut pas être appliquée directement au facteur de structure puisque  $F_{hkl}$  n'est pas une fonction linéaire des coordonnées  $x_j, y_j, z_j$  des atomes. Par contre  $F_{hkl}$  peut être développé en série de Taylor. Pour chacune des variables, une relation linéaire est obtenue entre  $F_{hkl}$  et les écarts entre les positions calculées et les positions réelles.

#### 4.2. Facteurs de fiabilité

L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode de moindre carré, les positions atomiques données grossièrement par l'hypothèse de départ. Nous avons utilisé le programme SHELX L. La quantité qui doit être minimisée au cours de l'affinement est :

$$\sum \omega (|F_{obs}| - |F_{cal}|)^2 \quad (1.59)$$

Où :

L'indice *obs* ou *cal* indique que le facteur de structure est observé ou calculé et  $\omega$  désigne le poids statistique que l'on attribue à l'observation.

- ❖ Pondération : Nous avons utilisé une pondération polynomiale de *Chebyshev*. La pondération attribuée à la réflexion mesurée dépend de la précision de la mesure et fournit un schéma fiable pour l'attribution directe des poids empiriques lors de l'affinement par moindres carrés quand les erreurs sont en fonction de  $|F_{obs}|$ .
- ❖ Facteurs d'accord : Les quantités minimisées au cours de l'affinement sont le résidu  $R_\omega$  (pondéré) et  $R$  (non pondéré) :

$$R_\omega = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{obs}|^2 - |F_{cal}|^2)^2}{\sum \omega |F_{obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.60)$$

$F_{obs}$ : Facteur de structure observé ;  $F_{cal}$ : Facteur de structure calculé,  $\omega$  : est le facteur de pondération attaché à la mesure  $F_{obs}$  du facteur de structure donné par :

$$\omega = \frac{1}{[\sigma^2(F_{obs}^2) + (a\rho)^2 + b\rho]}$$

(a et b sont des constantes).

Où 
$$\rho = \frac{2F_{Cal}^2 + \text{Max}(F_{Obs,0})}{3}$$

Plus la concordance entre les  $F_{Obs}$  et les  $F_{Cal}$  est meilleure plus les valeurs de  $R_1$  et  $\omega R_2$  tendent vers zéro.

$$R = \frac{\sum(|F_{Obs}| - |F_{Cal}|)}{\sum|F_{Obs}|} \quad (1.61)$$

Une bonne détermination de structure avec une faible valeur de R doit aussi présenter de faibles écarts types sur les positions atomiques et les longueurs de liaisons calculées à partir de ces positions. Cela est probablement le test le plus sûr de la qualité de l'affinement.

### 4.3. L'estimation du facteur de variance de Goodness (GooF)

Afin de déterminer si l'affinement est significatif et de tester la pondération utilisée, le programme LSFM (least-Squares-Full-Matrix) se sert d'un autre moyen dans le même ordre d'idée que le facteur R, pour renseigner sur l'écart existant entre le modèle calculé et la structure réelle, qui est le facteur GooF (Goodness of fit) défini par :

$$S = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{Obs}|^2 - |F_{Cal}|^2)^2}{n-p} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.62)$$

$n$  : nombre de réflexions dans l'affinement ;  $p$  : nombre de paramètres dans l'affinement. Quand  $S$  tend vers 1 nous avons un bon affinement.

L'analyse des paramètres de déplacements atomique a été faite en utilisant le programme SHELXL en minimisant l'expression du facteur de confiance :

$$R_{\omega} = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_{Obs}|^2 - |F_{Cal}|^2)^2}{\sum \omega |F_{Obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.63)$$

### 4.4. Synthèse de Fourier

Les coordonnées des atomes d'hydrogène est déterminée théoriquement dans le cas des rayons X ou par une synthèse de Fourier, (dans le cas de diffraction de neutrons il est possible de bien localiser ces atomes). L'avantage spécifique de cette synthèse différence de Fourier provient du fait que, même lorsque les phases sont légèrement erronées, une carte de différence de Fourier est capable de montrer les écarts entre le modèle structural proposé et la

réalité comme les atomes moquant par exemple. Les coefficients de Fourier sont définis comme :

$$\Delta F = F_{obs} - F_{Cal} \quad (1.64)$$

Où :

$F_{obs}$  et  $F_{Cal}$  sont les facteurs de structure observés et calculés.

Le calcul de synthèse différence nécessite l'utilisation des phases  $F_{Cal}$  obtenues à partir des affinements et appliqué à la fois à  $F_{obs}$  et  $F_{Cal}$ , les coefficients de Fourier sont alors définis comme :

$$\Delta F = (|F_{obs}| - |F_{Cal}|) e^{i\phi_{Cal}} \quad (1.65)$$

$\phi_{Cal}$  : est la phase de facteur de structure calculé.

$$\Delta\rho = \rho_{obs} - \rho_{Cal} = \frac{1}{v} \sum_{hkl} \Delta F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (1.66)$$

**Références bibliographiques :**

- [1] N.Benhalima, Modélisation de la structure cristalline d'un nouveau composé à propriétés optiques non linéaires, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem,(2013).
- [2] D. R. Hartree,*Proc. Cambridge Phil*,V 24, 111-132, (1928).
- [3] E. Schrödinger, *Ann. Physique* 79, 361 -376. (1926).
- [4] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford university press,London, (1990).
- [5] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys*, 23, 69-89, (1951).
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385-390, (1951).
- [7]J.L.Martin,A.George, *Traité Des Matériaux.. Chimie Des Matériaux II*, Presses Polytechniques Et. Universitaires Romandes. Vol 13.2880743648. (1998).
- [8] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38 ,30-98, (1988).
- [9] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev B* 33, 8800 (1986)
- [10] N. C. Handy and A. J. Cohen, *Mol. Phys*, 99, 403 (2001)
- [11] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys Rev, B* 45, 244 (1992)
- [12] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys Rev, Lett*,77,3865-3868 (1996).
- [13] A. D. Becke, *J. Chem, Phys*, 98, 1372. (1993).
- [14] C. Lee, Yang W and R. G. Parr. *Phys Rev, B*, 37 ,785, (1988).
- [15] P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch. *J. Phys.Chem.*, 98, 11623, (1994).
- [16] B. Miehlich, A. Savin, H. Stol and H. Preuss, *Chem Phys Lett* , V 157, 200,(1989).
- [17] V. Barone, *Chem Phys Let*, V 226, 392, (1994).
- [18] M. Reiher, M. Brodie and B .Geoffrey. *Inorg Chem* V 41, 6928. (2002).
- [19]EI-Eulmi Bendeif, *Cristallographie à haute résolution des complexes acides minéraux bases azotées ou acides aminés: Etude des interactions intermoléculaires*.Thèse doctorat Université de Nancy-France .(2006).
- [20] Crystallize, Oxford Diffraction Polar Sp, CCD data Reduction GUI, version 1, 117, 27p5 beta. ([http://www.rossangel.com/darmstadt/Crysalis\\_Gatta.pdf](http://www.rossangel.com/darmstadt/Crysalis_Gatta.pdf))
- [21 ] R. H. Blessing, *Crystallogr Rev*, V 1, 3-58. Sortav,(1987).
- [22] R. H. Blessing, *J of Applied Crystallography* ,V 22, 396-397 , (1989).
- [23]L. Williams ,W. Pressand W. H. Zachariasen, dover Publication, New-York. (2000).
- [24] R. Ouahes ( *Eléments de Radio cristallographie*) Office des publications d'Alger (1995).
- [25] C. G. Darwin *phil. Mag*,N°43, p.800 (1922)
- [26] P. P. Ewald *Ann. Phys.*, N°54, p.591 W. H. Zachariasen ,(1971).

- [27] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, Fundamentals of crystallography. IUCR, Oxford Science publications, (1998).
- [28] W. Pauli, Phys. Rev., 58, 719, (1940).
- [29] J. J. Rousseau, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Dunod, Paris, (2000).
- [30] F. Teobald, Cours de Cristallographie pour la chimie et les matériaux, Paris Onze Edition, (1991).
- [31] M. F. C. Ladd, R. A. Palmer, Structure determination by X-ray crystallography, Plenum Press, New York, (1993).
- [32] J. D. Dunitz, X-ray analysis and the Structure of Organic Molecules; Verlag, (2000).
- [33] C. Giacovazzo. Direct methods in crystallography, Academic Press, London, (1980).
- [34] G.M. Sheldrick, Acta., A46,467-473 ,(1990).
- [35] J. Karle et H. Hauptman, Acta Cryst. A9, 181 (1950).
- [36] J.R. Carruthers, D. Watkin, Acta Cryst. A35, 698, (1979).

**Chapitre 2**  
**ANALYSE STRUCTURALE ET**  
**THERMIQUE**



## ANALYSE STRUCTURALE

### 1, Introduction

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés structurales et thermiques pour notre molécule, C'est-à-dire, la conformation moléculaire (les longueurs et angles entre les atomes,,,)et les mouvements de ces atomes dans la molécule (les vibrations d'agitations thermiques,,,)Comme définition, on peut dire que La résolution de la structure conduit aux coordonnées des atomiques  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$  mais le plus important pour nous les chimistes, c'est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres

La structure cristalline du composé a été résolue par les méthodes directes couplées à la synthèse de Fourier différences à l'aide du programme SHELXS-97 [1], Les différents paramètres structuraux (positions atomiques  $x, y, z$ , paramètres de déplacement isotropes ( $U_{iso}$ ) ou anisotropes ( $U_{aniso}$ ) et occupation (statiques des sites cristallographiques) ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure  $F^2$ , à l'aide du SHELXL-97 [2] du programme WINGX écrit par Louis J, Farrugia ; département de chimie, université de Glasgow, Glasgow G128QQ, UK [3],

En fait, WINGX est une interface Windows qui regroupe des logiciels nécessaires aux traitements de la plupart des problèmes cristallographiques, La fenêtre de WINGX avec les différents menus et icônes présents est la suivante :

Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes de Fourier de différence,

### 2, Les coumarines

#### 2,1,Introduction :

Historiquement, le nom de coumarine vient de «*cumaru*» qui est le nom dans une langue amazonienne de l'arbre de tonka, dont les fèves contiennent 1 à 3% de coumarine, Et elle est présente également dans la lavande,[4], Les coumarines ont été isolées pour la première fois en 1820, Elles sont présentes en quantités plus faibles dans plusieurs plantes comme le mélilot, la sauge sclérée et la lavande, On la trouve aussi dans le miel, le thé vert, [5], D'une manière plus générale, la classe des molécules dérivées de la coumarine est très vaste puisque six positions peuvent être substituées[6], De nombreuses coumarines peuvent être extraites des végétaux,

et bien d'autres ont été synthétisées dans l'espoir d'obtenir une activité thérapeutique intéressante,[7 , 8],



Fèves de tonka

## 2,2,Synthèse, propriétés et applications

Les coumarines sont des substances naturelles connues, Il s'agit de composés à 9 atomes de carbone possédant le noyau 2H-1-Benzopyran-2-one, Ce composé dérive de la cyclisation de l'acide cis cinnamique oxygéné en C-2[9], Les coumarines libres sont des solides cristallisés blancs ou jaunâtres, Elles ont une saveur généralement amère et sont assez solubles dans l'eau, l'alcool, et dans les solvants organiques tels que l'éther ou les solvants chlorés avec lesquels on peut les extraire, Les coumarines sont substituées par un hydroxyle ou plus sur les 6 positions disponibles, La majorité des coumarines sont substituées en C-7 par un hydroxyle [10], Les composés de la famille coumarine simple sont classés, selon la nature des substituants sur leurs structures:

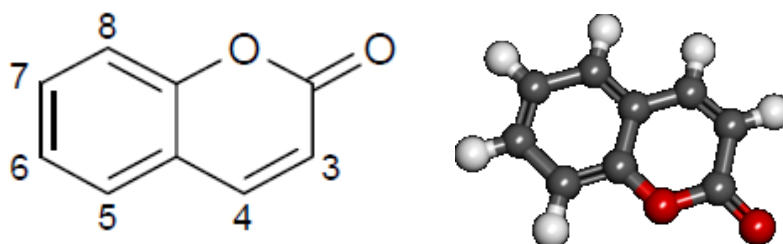
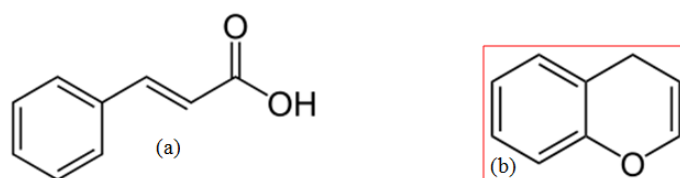


Figure 2.1 : molécule de coumarine

Cette famille des polyphénols suscite actuellement un intérêt manifestant diverses activités biologiques, qui varient selon la substitution sur le cycle benzopyrone, Par exemple, les coumarines sont indiquées dans le cas de lymphoedème du membre supérieure après traitement radiochirurgical du cancer du sein, Les dérivés coumariniques, possèdent des activités pharmacologiques,

principalement anticoagulantes, En effet, ils contribuent à fluidifier le sang par leur activité veinotonique et vasculoprotecteur, Certaines seraient des "vitamines P", augmentant la résistance et diminuent la perméabilité des capillaires (esculoside) et réduisent les pétéchies [10], La coumarine possède entre autres des effets anti-coagulants et anti-convulsivants[11], Mais elle est interdite dans l'alimentaire car elle est considérée comme un cancérigène potentiel pour l'homme (effets d'expositions prolongées ou répétées), les propriétés pharmacologiques de la coumarine ont suscité notre intérêt dans l'étude d'un dérivé de la coumarine( 4-méthyle-7- (salicylidene amino) coumarine ( $C_{17}H_{13}NO_3$ ) ) synthétisé dans le but de l'étude de sa géométrie structurale et thermique ainsi que ses propriétés électrostatiques , les données expérimentales de diffraction des rayons X , de ce composé ont été récupérées à partir de la base des données de l'union internationale de cristallographie (Acta crystallographica section E ) , Ces données sont mises à la disposition de la communauté scientifique, à titre gracieux,



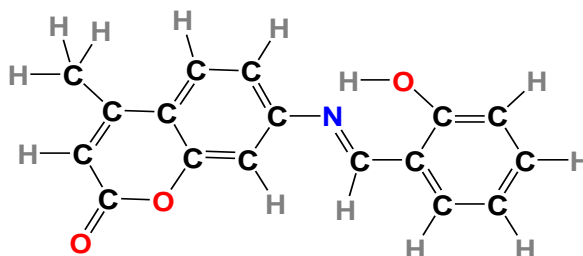
**Figure 2.2 :** Structure de : (a) l'acide cinnamique, (b) Benzopyrane

Les coumarines ont la capacité de capter les radicaux hydroxyles et superoxydes, et préviennent également la peroxydation des lipides membranaires et elles peuvent être aussi utiles dans les cures de bronzage, En général, les coumarines sont utilisées pour leurs propriétés neurosédatives, diurétiques, stomachiques et carminatives, et même il y a quelques coumarines (*Coriandrine*) qui inhibent différents stades du cycle de réplication de HIV [10],

### 3, Détermination de la structure par diffraction des rayons X

#### 3,1, Résolution structurale

La molécule qui sera étudié le long de ce travail, de formule développée  $C_{17}H_{13}NO_3$ , est représentée dans la figure 2,4,



**Figure.2.4** :Formule développée de la molécule  $C_{17}H_{13}NO_3$

#### 3,2, Détermination du nombre de molécules dans la maille Z :

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

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

$$Z = \frac{\rho V}{M/N}$$

M : masse moléculaire,

V : volume de la maille,

N : nombre d'Avogadro,

$\rho$  : masse volumique,

Le volume de la maille est donné par :

$$V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)$$

Avec :

$$a = 8,7209(3) \text{ \AA}$$

$$b = 9,9919(3) \text{ \AA}$$

$$c = 15,3906(4) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90,00^\circ$$

$$\beta = 97,853(2)^\circ$$

$$\gamma = 90,00^\circ$$

$$\text{Soit } v = 1943,53(\text{ \AA}^3)$$

La masse moléculaire du composé étant :

$$M = 279,28 \text{ g/mole}$$

$$\text{on trouve } Z = 4$$

**3, 3, Détermination du groupe d'espace**

On procède à l'examen systématique de fichier de réflexion afin de trouver d'éventuelles conditions d'extinction, Cet examen a révélé l'existence de trois conditions d'extinction :

H K L : Aucune condition

H 0 L :  $L = 2n$

0 K 0 :  $K = 2n$

0 0 L :  $L = 2n$

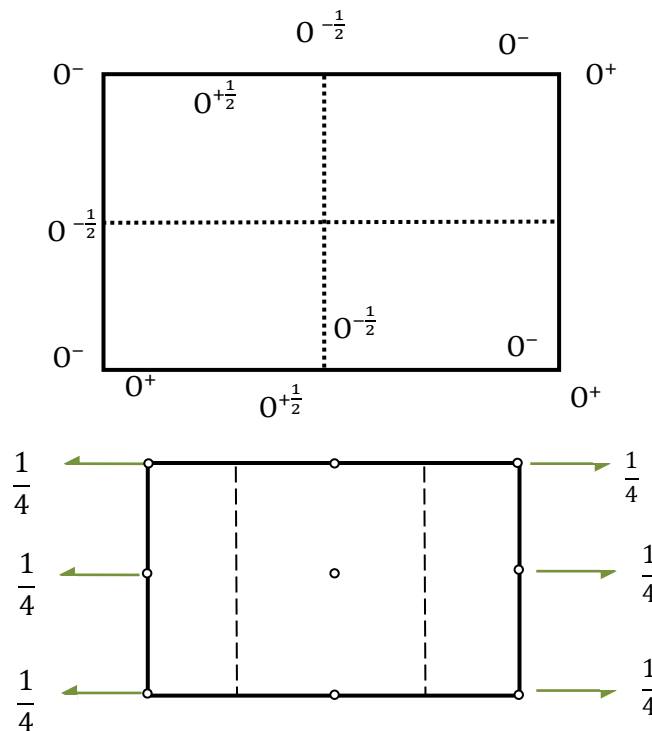
Le groupe spatial étant alors  $P2_1/C$ , nous avons ainsi 4 positions générales :

Positions équivalents:

- (1)  $x, y, z$
- (2)  $-x, y+1/2, -z+1/2$
- (3)  $-x, -y, -z$
- (4)  $x, -y+1/2, z+1/2$

**P 2<sub>1</sub>/c**

**Monoclinique : 2/m** [Disposé sous le numéro **14** dans les tables international de la cristallographie]



**Figure 2.5** :Présentation du groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le Tableau 2,1,

**Tableau2.1:** Données cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule

Composé	4-Methyl-7-(salicylideneamino)coumarine
Formule empirique	C17H13 NO3
Masse moléculaire	279,28 g/mole
Dimensions du Cristal (mm)	0,25 × 0,2 × 0,2
Température (K)	173(2)
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinic, P 21/c
Paramètres de maille	
a (Å)	8,7209(3)
b (Å)	9,9919 (3)
c (Å)	15,3906 (4)
$\beta$ (°)	97,853 (2)
Longueur d'onde(Å)	0,71073
Volume (Å <sup>3</sup> )	1328,53 (7)
Z, densité (g,cm <sup>-3</sup> )	4, 1,396
F(000)	584
Intervalle de $\theta$ pour la collecte de données	3,40 - 26,02
Limites des indices	$-10 \leq h \leq 10$ , $-12 \leq k \leq 9$ , $-18 \leq l \leq 18$
Réflexions collectées /uniques	2600/ 2213
Méthode d'affinement	full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Paramètres affinés	341
Facteur d'ajustement	1,023
R final $\mathbf{F}_0 > 4\sigma(\mathbf{F}_0)$	
R1	0,0040
wR2	0,0199

### 3,4, Stratégie des méthodes directes

Avant d'entamer la résolution structurale, il est nécessaire de créer deux fichiers d'instruction :

#### a, Le fichier name,hkl

Le fichier name,hkl se compose d'une ligne par réflexion écrit dans le format (I4, 2F8,I4) pour h, k, l, Fo<sup>2</sup>,  $\sigma$  (Fo<sup>2</sup>), Ce fichier nommer ,hkl est lu quand l'instruction HKLF est présente à la fin du fichier nommer ,ins, En général le fichier nommer,hkl doit contenir toutes les réflexions mesurées sans rejetés, absences systématiques ou des réflexions équivalentes,

#### b, Le fichier name,ins

C'est un fichier d'instructions dans lequel sont respectées les conditions suivantes:

- Toutes les instructions commençant par un mot de quatre lettres(ou moins),
- Les chiffres et toute autre information suivant un format libre,
- L'instruction désirée peut être écrite en majuscule ou en minuscule,
- Des interlignes peuvent être ajoutés pour améliorer la lisibilité,
- Tous les caractères après '!' Ou '=' dans une ligne d'instruction sont ignorés,

Les instructions TITL, CELL, ZERR, LATT, SYMM, SFAC et UNIT doivent être donner dans cet ordre et toutes les instructions complémentaires doivent être insérer entre UNIT et ladernière instruction, qui est toujours HKLF,

- TITL : Titre attribué à la structure étudiée,
- CELL : Longueur d'onde ( $\lambda$ ) et les paramètres de la maille élémentaire (a, b, c ;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ),
- ZERR: Nombre de molécules dans la maille et les erreurs affectées à chaque paramètre,
- LATT: Type du réseau (Centro-symétrie (+), non centro-symétrie (-))
- 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),
- HKLF : Lire les paramètres h, k, l,  $F_o$ ,  $\sigma(F_o)$  avec  $\sigma(F_o)$  est l'erreur commise sur  $F_o$ ,

```

TITL I
CELL 0.71073 8.7209 9.9919 15.3906 90 97.853 90
ZERR 4 0.0003 0.0003 0.0004 0 0.002 0
LATT 1
SYMM -x,1/2+y,1/2-z
SFAC C H N O
UNIT 68 52 4 12
HKLF 4
END.

```

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

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

-SOLVE

-SHELXS-97

-DIRECT

❖ Après l'exécution du programme, SHELXS [Sheldrick, G,M,, (1997)] ce dernier va créer deux fichiers (Output files) filename,res (résultats) et shelxs,lst (listing complet) :

-Le fichier shelx,lst contient tous les détails de la résolution structurale (résultats, distances, angles... )

-Le fichier name,res contient de nouvelles instructions et les résultats de la meilleure solution proposée par le logiciel (les positions des pics)

❖ Pour éditer le fichier filename,res, dans la fenêtre de WINGX, cliquer sur : Refine ensuite il faut activer l'icône Open RES file,

Ceci nous a permis de bien retrouver les différents atomes et cela par simple examination des pics générés aux fichiers de sortie, en s'inspirant de la formule développée proposée précédemment,

Il est à signaler que nous avons trouvé des difficultés à identifier les pics lors d'une première exécution du SHELXS avec le paramètre de contrôle OMIT 4, Le fait d'avoir supprimé les réflexions faibles qui sont mal mesurées (OMIT 6), on obtient le résultat suivant :



```
TITL I
CELL 0,71073 8,7209 9,9919 15,3906 90 97,853 90
ZERR 4 0,0003 0,0003 0,0004 0 0,002 0
LATT 1
SYMM -x,1/2+y,1/2-z
SFAC C H N O
UNIT 68 52 4 12
OMIT 4,00 180,00
L,S, 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
Q1 1 0,1401 0,2166 0,8158 11,000000 0,05 284,58
Q2 1 0,3003 -0,2317 1,1186 11,000000 0,05 255,79
Q3 1 0,1934 0,4533 0,7926 11,000000 0,05 247,12
Q4 1 0,0445 0,3128 0,6821 11,000000 0,05 235,64
Q5 1 0,2891 0,3446 0,9281 11,000000 0,05 222,84
Q6 1 0,2353 0,1042 0,9500 11,000000 0,05 221,73
Q7 1 0,2194 -0,4575 1,1536 11,000000 0,05 198,51
Q8 1 0,3524 -0,0066 1,0796 11,000000 0,05 196,29
Q9 1 0,0595 0,2084 0,7404 11,000000 0,05 145,85
Q10 1 0,1603 -0,1011 0,9984 11,000000 0,05 143,73
Q11 1 0,4180 -0,1362 1,1358 11,000000 0,05 136,20
Q12 1 0,4354 -0,3622 1,2394 11,000000 0,05 135,67
Q13 1 0,3888 0,2212 1,0596 11,000000 0,05 126,87
Q14 1 0,1519 0,1041 0,8629 11,000000 0,05 125,93
Q15 1 0,2491 -0,0044 1,0047 11,000000 0,05 122,47
Q16 1 0,3473 0,5899 0,8976 11,000000 0,05 121,18
Q17 1 0,0896 -0,3283 1,0365 11,000000 0,05 120,27
Q18 1 0,2299 0,2244 0,8980 11,000000 0,05 119,85
Q19 1 0,5103 -0,1450 1,2082 11,000000 0,05 108,46
Q20 1 0,1805 -0,2291 1,0550 11,000000 0,05 104,87
Q21 1 0,1121 0,4453 0,7157 11,000000 0,05 98,97
Q22 1 0,2687 0,4498 0,8742 11,000000 0,05 97,87
Q23 1 0,3066 0,2324 0,9857 11,000000 0,05 94,83
Q24 1 0,3375 -0,3581 1,1651 11,000000 0,05 94,53
Q25 1 0,1307 0,3276 0,7583 11,000000 0,05 91,95
Q26 1 0,2080 0,3353 0,8486 11,000000 0,05 88,85
Q27 1 0,3764 0,3330 1,0115 11,000000 0,05 88,75
Q28 1 0,2630 0,5885 0,8298 11,000000 0,05 86,83
HKLF 4
END
```

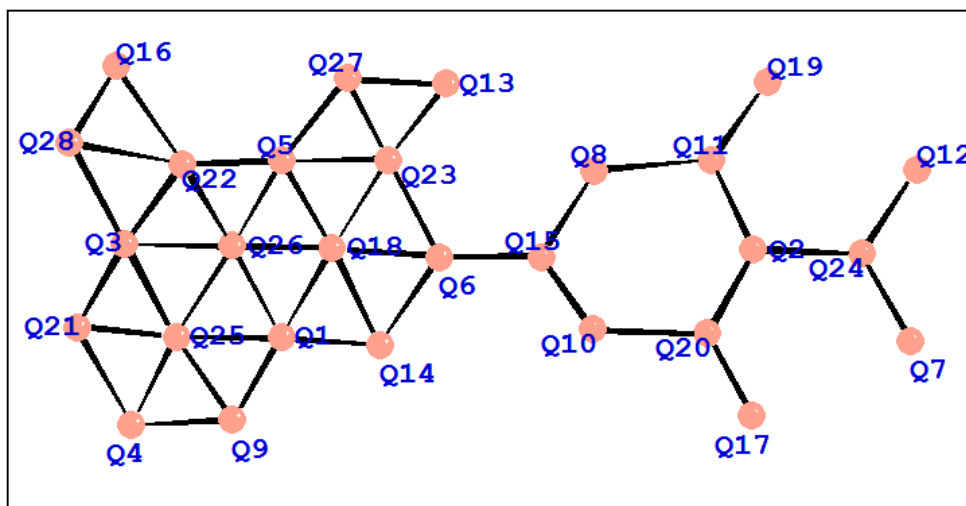
Nous avons pu identifier tous les atomes à l'aide de la nature de la molécule proposée par le laboratoire ayant réalisé la synthèse de la molécule, et les résultats obtenus dans le fichier de sortie *shelx.lst* (distances et angles de liaisons),

Ce sont des pics de densité électronique élevée, et sont positionnés selon le premier atome dans la formule brute, Il s'agit généralement des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote, La forme de la molécule obtenue est proche de celle élaborée par la compagnie, sauf que nous sommes en présence des positions parasites étrangères à la molécule, Ces dernières sont supprimées pour obtenir la molécule nette,

L'élimination des pics parasites a été basée sur les distances et angles de liaisons, ainsi que les valences des atomes, A titre d'exemple, les pics Q16 et Q25 sont identifiés comme pics parasites, A l'aide du programme Cameron nous pouvons voir le squelette de notre molécule Montré sur La figure (2-6),

Nous procédons ensuite à l'identification des pics, Chaque pic représente un atome dont sa position est donnée suivant sa localisation dans la formule brute,

La figure (2-6) montre le squelette de la molécule obtenue avec le programme Cameron,

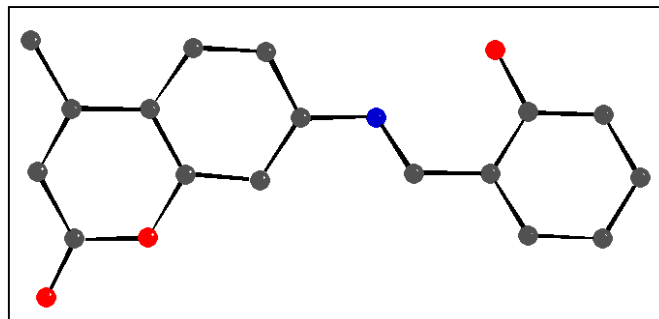


**Figure 2.6 :** Les pics de la densité électronique élevée

Ainsi après l'achèvement du processus d'identification et d'élimination des positions atomiques hors structure, ces processus nous conduisent au fichier final « nam, res » indiquant tous les atomes constituant une structure cohérente avec la formule chimique brute,

```
C17H13NO3.res
TITL I
CELL 0,71073 8,7209 9,9919 15,3906 90 97,853 90
ZERR 4 0,0003 0,0003 0,0004 0 0,002 0
LATT 1
SYMM -x,1/2+y,1/2-z
SFAC C H N O
UNIT 68 52 4 12
L,S,1
LIST 3
WGHT 0,100000
FVAR 0,31521
O1 4 0,965538 -0,138550 0,671255 1,00000 0,02959 0,03307 =
0,03199 0,00401 -0,00544 -0,00642
O2 4 0,602614 0,211148 0,273946 1,00000 0,03490 0,02565 =
0,02317 0,00151 -0,00570 -0,00089
O3 4 0,511322 0,301339 0,146588 1,00000 0,05346 0,03827 =
0,03010 0,00552 -0,01390 -0,00405
N1 3 0,802487 -0,008749 0,544032 1,00000 0,03154 0,02609 =
0,02340 0,00250 0,00079 -0,00192
C1 1 0,735817 -0,228781 0,586429 1,00000 0,02466 0,02458 =
0,02178 -0,00095 0,00494 0,00052
C2 1 0,863938 -0,239761 0,652919 0,99937 0,02368 0,02731 =
0,02522 -0,00059 0,00550 -0,00036
C3 1 0,886340 -0,357595 0,701507 1,00000 0,02856 0,03326 =
0,02825 0,00503 0,00241 0,00480
C4 1 0,784157 -0,462816 0,684946 1,00000 0,03781 0,02599 =
0,03556 0,00712 0,01118 0,00511
C5 1 0,656395 -0,453411 0,619999 1,00000 0,03283 0,02585 =
0,03668 -0,00152 0,01036 -0,00311
C6 1 0,633598 -0,337309 0,571539 1,00000 0,02633 0,02967 =
0,02619 -0,00308 0,00313 -0,00137
C7 1 0,709247 -0,109201 0,533352 1,00000 0,02667 0,02762 =
0,02055 0,00037 0,00053 0,00037
C8 1 0,778455 0,105519 0,489589 1,00000 0,02697 0,02649 =
0,02383 0,00286 0,00241 -0,00096
C9 1 0,846899 0,224862 0,522813 1,00000 0,03895 0,03367 =
0,02308 0,00105 -0,00373 -0,00865
C10 1 0,832349 0,340083 0,473372 1,00000 0,03628 0,02752 =
0,02654 -0,00184 0,00052 -0,00845
C11 1 0,751060 0,341129 0,388490 1,00000 0,02501 0,02457 =
0,02423 -0,00034 0,00538 -0,00071
C12 1 0,684361 0,220459 0,356947 1,00000 0,02364 0,02661 =
0,01995 -0,00057 0,00112 0,00107
C13 1 0,696752 0,103341 0,405448 1,00000 0,02759 0,02276 =
0,02493 -0,00123 0,00159 -0,00145
C14 1 0,733609 0,457738 0,331869 1,00000 0,02460 0,02434 =
0,02803 0,00149 0,00795 0,00167
C15 1 0,653630 0,444463 0,250957 1,00000 0,02962 0,02648 =
0,02962 0,00545 0,00372 0,00153
C16 1 0,584316 0,320106 0,218375 1,00000 0,03161 0,02938 =
0,02651 0,00484 -0,00038 0,00247
C17 1 0,803568 0,588802 0,362896 1,00000 0,04103 0,02534 =
0,03145 0,00138 0,00674 -0,00295
HKLF 4
END
```

Donc à la fin de la phase dite « de résolution de la structure », on connaît de manière approchée la position des atomes constituant la maille,



**Figure 2.7 :** Le squelette de la molécule obtenu à la fin de l'étape de la résolution structurale

### 3,5, Stratégie de l'affinement

On montre ici l'application pratique à l'affinement de la structure 4-Methyl-7-(salicylideneamino) coumarine ( $C_{17}H_{13}NO_3$ ), groupe d'espace  $P2_1/c$  la structure est résolue en utilisant le programme SHELXS, les coordonnées des 21 atomes (sauf les atomes d'hydrogènes) de la molécule sont ainsi obtenues,

Les facteurs de structure calculés avec ce modèle, en supposant un facteur de température isotrope égal pour tous les atomes ( $U = 0,05 \text{ \AA}^2$ ), donne un facteur résiduel (R) égal à 0,15

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 quantité suivante en utilisant le programme SHELXL:

$$\sum_i^N \omega_i ||F_o_i| - k_i |F_c_i|||^2$$

L'avancement de l'affinement ainsi que sa validité sont suivis par le facteur de reliabilité R 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 2213 réflexions observées à l'aide du programme SHELXL, La formule donnant l'expression du facteur de structure:

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

L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode des moindres carrés la position atomique trouvée grossièrement par l'hypothèse de départ, Cette affinement permet aussi de repérer les atomes d'hydrogène, Ces atomes trop légers n'apparaissent qu'après affinement, L'évolution de l'affinement est vérifiée par les facteurs de fiabilité  $R_1$ ,  $\omega R_2$  ainsi que l'estimation du facteur de goodness GooF,

L'expression précédente se présente comme une équation à  $9N$  variables, chaque atome ayant 9 paramètres (3 coordonnées et 6 composants du facteur de température),

En début d'affinement, nous avons pris la précaution de ne pas affiner le facteur d'échelle et des déplacements thermiques simultanément,

Donc, les premiers cycles d'affinement concernent le facteur d'échelle, ceci permet de ramener les facteurs de structures observés et calculés à la même échelle et les seules réflexions  $F_0 \geq 4\delta(F_0)$  sont prises en considération,

Ensuite, on procède à l'affinement des positions x, y, z des atomes de la molécule et du facteur de température isotrope propre à chaque atome, le facteur de confiance R diminue au fur et à mesure que les positions atomiques se précisent, lors des cycles d'affinement,

A l'issue de cette étape la valeur de R est réduite de 0,15 à 0,054,

Nous procédons ensuite à l'affinement du facteur de température anisotrope en incorporant les six paramètres d'agitation thermique pour chacun des atomes,

Le nombre de paramètres affinés est égal à  $9N$ , chacun des N atomes ayant les trois coordonnées et les six composantes du tenseur d'agitation thermique,

A ce niveau d'affinement, le facteur R se trouve alors abaissé à une valeur de 0,031, Les atomes d'hydrogènes sont introduits directement dans leurs positions théoriques par considération de l'hybridation de l'atome porteur de ces derniers avec l'utilisation de l'instruction HFIX, Les positions des hydrogènes ne seront pas affinées, les atomes d'hydrogènes sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique identique, L'affinement se termine avec une convergence de R dont la valeur est égale à 0,4%,

Nous avons vu au long de cette procédure d'affinement que la décroissance de R, au fur et à mesure que l'on avance vers la solution, est imprévisible,

Cependant, R ne peut pas augmenter lorsqu'on fait croître le nombre de paramètres affinables, D'autre part la stabilité des différents paramètres variables au cours des cycles d'affinement permet de juger la validité de la structure retenue,

### 3,6, Positions atomiques

On peut décrire la géométrie du matériau, Quand les positions des atomes dans un Cristal sont connues, Puisque les atomes sont toujours en vibration, les positions atomiques trouvées représentent les positions moyennes de ces atomes, les paramètres atomiques incluent ceux de déplacement qui donnent enquelque sorte la mesure de l'amplitude de cette vibration et de tout désordre dans les positions atomiques d'une maille élémentaire à l'autre,

Trois coordonnées atomiques  $x$ ,  $y$ ,  $z$ [12] décrivent les positions d'un atome de l'unité asymétrique dans la structure, chacune de ces cordonnées est mesurée comme une fraction par rapport au paramètre de la maille, et pour cela est appelée coordonnée fractionnelle,

$x$  est mesuré par rapport à l'axe  $a$ ,  $y$  par rapport à l'axe  $b$  et  $z$  par rapport à l'axe  $c$ ,

grâce a la périodicité des arrangements atomiques dans les structures des cristaux d'une maille élémentaire à l'autre, une partie de la molécule peut se trouver dans une maille élémentaire, et une autre partie dans une maille voisine,

Les valeurs de  $x$ ,  $y$ , et  $z$  correspondent d'habitude à une molécule entière et distincte, de sorte que pour des raisons de simplicité, une coordonnée atomique peut avoir des valeurs négatives, et une autre coordonnée peut avoir des valeurs plus grandes que l'unité,

La connaissance la symétrie de groupe d'espace et les contenus identiques des mailles élémentaires adjacentes peut amener à une structure complète du cristal et à une analyse non seulement de la structure moléculaire, mais aussi de son environnement,

les tableaux ci-après regroupent les résultats obtenus par diffraction des rayons X et ceux du calcul théorique,

**Tableau 2.2:** Paramètres des positions atomiques de la molécule 4-methyl-7-(salicylideneamino) coumarine,

Atome	X	Y	Z
O(1)	0,96552	-0,13854	0,67125
O(2)	0,60260	0,21115	0,27395
O(3)	0,51131	0,30134	0,14658
N(1)	0,80248	-0,00874	0,54403
C(1)	0,73581	-0,22878	0,58643
C(2)	0,86394	-0,23974	0,65293
C(3)	0,88628	-0,35760	0,70149
C(4)	0,78417	-0,46285	0,68493
C(5)	0,65640	-0,45341	0,61999
C(6)	0,63359	-0,33730	0,57153

Tableau 2.2 suite

<b>C(7)</b>	0,70929	-0,10921	0,53338
<b>C(8)</b>	0,77846	0,10552	0,48960
<b>C(9)</b>	0,84689	0,22487	0,52282
<b>C(10)</b>	0,83233	0,34006	0,47335
<b>C(11)</b>	0,75106	0,34113	0,38850
<b>C(12)</b>	0,68435	0,22046	0,35696
<b>C(13)</b>	0,69671	0,10328	0,40543
<b>C(14)</b>	0,73361	0,45772	0,33185
<b>C(15)</b>	0,65364	0,44446	0,25096
<b>C(16)</b>	0,58431	0,32011	0,21837
<b>C(17)</b>	0,80363	0,58880	0,36292

#### 4, Détermination de la structure modélisation moléculaire

Pour le calcul théorique, la structure est optimisée par 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, La grande majorité des optimisations de géométrie réalisées avec GAUSSIAN09 [13] utilise la base d'orbitale atomique 6-31G\* décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe)[14], L'astérisque signifie l'utilisation d'orbitales de polarisation pour les atomes lourds c'est à dire d pour les orbitales p, f pour les orbitales d, etc, (Ce qui permet une bonne adaptation à l'environnement de l'atome),

Dans ce contexte et dans notre cas Nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie de notre molécule, Ces calculs sont de différents degrés de précision, il s'agit des calculs de type ab initio (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la fonctionnelle (DFT/B3LYP) avec la base 6-31G\* ces calculs sont effectués à l'état gazeux, la base 6-31G\* a été choisie puisque elle est généralement bien adaptée avec les molécules organiques, elle peut aussi conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique en terme des angles et des longueurs des liaisons,

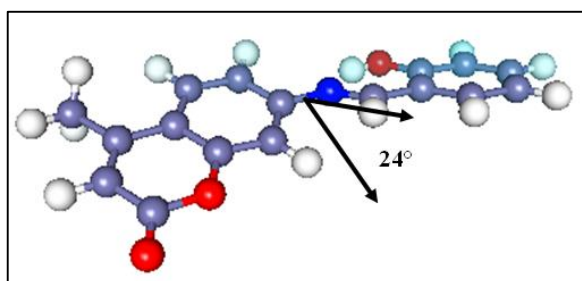
#### 5, Analyse structurale

La résolution de la structure conduit aux coordonnées atomiques  $x_i, y_i, z_i$  mais le plus important pour nous les chimistes est la disposition des atomes les uns par rapport aux autres, Dans cette

partie, nous allons étudier les propriétés structurales et thermiques pour notre molécule, C'est-à-dire, la conformation moléculaire (les longueurs et angles entre les atomes,,), et les mouvements de ces atomes dans la molécule (le mouvement) vibrations d'agitations thermiques,,), l'obtention géométriques de notre molécule a été faite par diffraction des rayons X et par calcul théorique (méthodes HF et DFT),

### Planéité de la molécule

La vue stéréochimique de la molécule est représentée sur la figure-2,8 sur la quelle en peut constater que cette molécule n'est pas quasiment plane et que le plan de coumarine forme avec le cycle benzéniques un angle dièdre de  $24^\circ$ ,



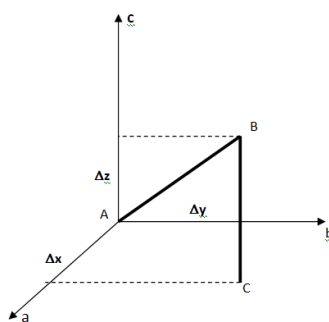
**Figure 2.8** : la stéréochimie de la molécule 4-méthyl-7-(salicylidèneamino) coumarine,

### 5,1, Longueurs des liaisons chimiques

Soient  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  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,  $\overline{AB}$  sera le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  et les coordonnées absolues  $a\Delta x$ ,  $b\Delta y$ ,  $c\Delta z$ ,

La longueur de la liaison AB est donnée par :

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



**Figure 2.9** : Calcul des distances interatomiques



Les distances interatomiques sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau 2.3** : Distances interatomiques de la molécule 4-méthyl-7-(salicylidèneamino) coumarine,

Atome 1	Atome 2	R X	D F T	H F
O1	C2	1,349	1,36141	1,35480
O3	C16	1,212	1,22955	1,20750
O2	C12	1,3784	1,3854	1,3987
C2	C3	1,394	1,40394	1,39045
C4	C5	1,395	1,40974	1,39516
C9	C10	1,376	1,38689	1,37603
C14	C15	1,348	1,36434	1,34210
N1	C7	1,288	1,30782	1,27507
N1	C8	1,415	1,9284	1,27014
C1	C2	1,413	1,42701	1,40198
C111	C12	1,396	1,4125	1,4068
C11	C14	1,450	1,45600	1,46305
C14	C17	1,495	1,50703	1,50350
C1	C6	1,403	1,41461	1,40048
C3	C4	1,379	1,39157	1,37967
C5	C6	1,379	1,38817	1,37743
C8	C9	1,399	1,41355	1,39908
C10	C11	1,399	1,41325	1,40026
C12	C13	1,384	1,39357	1,38288
O2	C16	1,380	1,42802	1,37828
C1	C7	1,448	1,44271	1,45537
C8	C13	1,390	1,40287	1,38647
C15	C16	1,441	1,44947	1,45323
O1	H1	0,936	0,92445	0,92445
C3	H3	0,949	0,95027	0,95027
C4	H4	0,958	0,95079	0,95079
C5	H5	0,956	0,95099	0,95099
C6	H6	0,954	0,94986	0,94986
C7	H7	0,949	0,95003	0,95003
C9	H9	0,958	0,95013	0,95013
C10	H10	0,952	0,94972	0,94972
C13	H13	0,960	0,94967	0,94967
C15	H15	0,955	0,95039	0,95039
C17	H17A	0,977	0,98083	0,98083
C17	H17B	0,977	0,98070	0,98070
C17	H17C	0,986	0,97987	0,97987

## 5,2, Angles de valence

Soient A,B,C trois sites atomiques dans la maille (figure 2,10 ), le produit scalaire entre deux vecteurs  $\overrightarrow{AB}$  et  $\overrightarrow{AC}$  est donnée par :

$$\vec{AB} \cdot \vec{AC} = AB \cdot AC \cos \gamma$$

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

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 :

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C}{AB \cdot AC} \quad (2,3)$$

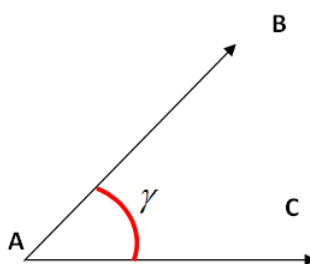


Figure 2.10 : Calcul des angles de valence,

Les valeurs des angles de valence ( $^{\circ}$ ) sont présentées dans le tableau 2,4,

Tableau 2.4 : Les valeurs des angles de valence ( $^{\circ}$ ),

Atome 1	Atome 2	Atome 3	RX	DFT	HF
C16	O2	C12	121,50	122,10443	123,80238
C8	N1	C7	120,89	123,04628	123,12306
C2	C3	C4	120,33	119,95278	120,04899
C5	C4	C3	120,92	120,99735	120,78087
C1	C6	C5	121,38	121,05298	121,40975
C1	C7	N1	121,43	121,84981	123,35655
C10	C9	C8	120,57	120,47913	120,35011
C11	C10	C9	121,29	121,18174	121,05798
C8	C13	C12	118,77	119,36358	119,03153
C16	C15	C14	123,06	123,59715	122,76400
C2	C1	C6	118,72	118,78884	118,59592
C2	C1	C7	121,50	120,84866	122,35687
C6	C1	C7	119,78	120,36238	119,04714
O1	C2	C1	118,76	121,24003	122,44855
O1	C2	C3	119,55	118,91252	117,43517
C4	C5	C6	119,11	119,36055	119,04821
N1	C8	C13	123,68	123,21950	122,88523

Tableau 2.4 suite

C9	C8	C13	119,52	119,39618	119,59933
C8	C9	C10	120,57	120,47913	120,35011
O2	C16	O3	116,40	117,44693	118,64886
C1	C2	C3	119,55	119,59765	120,11624
N1	C8	C9	116,76	116,76262	117,49451
C10	C11	C12	116,87	116,88672	117,32387
C10	C11	C14	124,43	124,40534	124,60776
C12	C11	C14	118,70	118,70447	118,06539
O2	C12	C11	121,23	121,27464	120,52083
O2	C12	C13	115,79	115,73236	116,85506
C11	C12	C13	122,98	122,98965	122,62303
C11	C14	C15	118,32	118,31112	119,27238
C11	C14	C17	120,46	120,45789	119,62870
C15	C14	C17	121,22	120,85552	121,09892
C14	C15	C16	123,07	123,10041	122,76400
O2	C16	C15	117,19	117,16207	115,57463
O3	C16	C15	126,41	126,45857	125,77647

### 5.3, Angles de torsion

Pour une séquence de quatre atomes A, B, C, D, l'angle de torsion  $\varphi$  (ABCD) est défini comme l'angle de rotation avec lequel un groupement moléculaire tourne autour d'une liaison chimique BC, figure 2,11,

A partir de cette définition :

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

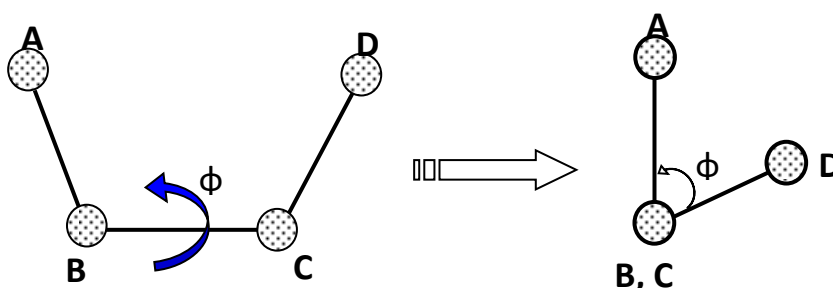


Figure 2,11 : Schéma descriptif d'un angle de torsion,

Les valeurs des angles de torsion sont présentées dans le tableau 2.5 ,

Tableau 2.5 :Angles de torsion

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	R X	D F T	HF
C6	C1	C2	O1	-179,21	-179,72600	-179,90947
C7	C1	C2	O1	1,39	0,14923	0,18712
C6	C1	C2	C3	0,41	0,11799	0,01290
C7	C1	C2	C3	-178,99	179,99322	-179,89051
O1	C2	C3	C4	179,56	179,86207	179,94861
C1	C2	C3	C4	-0,07	0,01445	0,02242
C2	C3	C4	C5	-0,41	-0,09176	-0,03445
C3	C4	C5	C6	0,53	0,03303	0,01033
C4	C5	C6	C1	-0,18	0,10422	0,02606
C2	C1	C6	C5	-0,28	-0,17848	-0,03747
C7	C1	C6	C5	179,13	179,94567	179,86920
C8	N1	C7	C1	177,62	176,96668	178,00923
C6	C1	C7	N1	-178,57	179,43067	179,22303
C2	C1	C7	N1	0,83	-0,44259	-0,87397
C7	N1	C8	C13	-24,45	-29,15535	-36,56505
C7	N1	C8	C9	157,97	152,55044	145,10801
C13	C8	C9	C10	0,80	1,43139	1,40307
N1	C8	C9	C10	178,50	179,79349	179,78725
C8	C9	C10	C11	-0,88	-0,80672	-0,68244
C9	C10	C11	C12	0,67	-0,03835	-0,13985
C9	C10	C11	C14	-178,64	-179,37693	-179,49828
C16	O2	C12	C13	-178,78	-179,81771	-179,83633
C10	C11	C12	O2	-179,67	-179,24373	-179,35995
C14	C11	C12	C13	178,94	179,63917	179,65204
O2	C12	C13	C8	179,66	179,89225	-179,91155
N1	C8	C13	C12	-178,06	-179,46329	-179,57436
C10	C11	C14	C15	179,23	179,36438	179,42059
C12	C11	C14	C17	-179,81	-179,97040	-179,90756
C17	C14	C15	C16	180,00	179,94758	179,94883
C12	O2	C16	O3	179,55	-179,71189	-179,69897
C14	C15	C16	O3	-179,93	179,87880	179,81060
C14	C15	C16	O2	-0,07	-0,08166	-0,11990

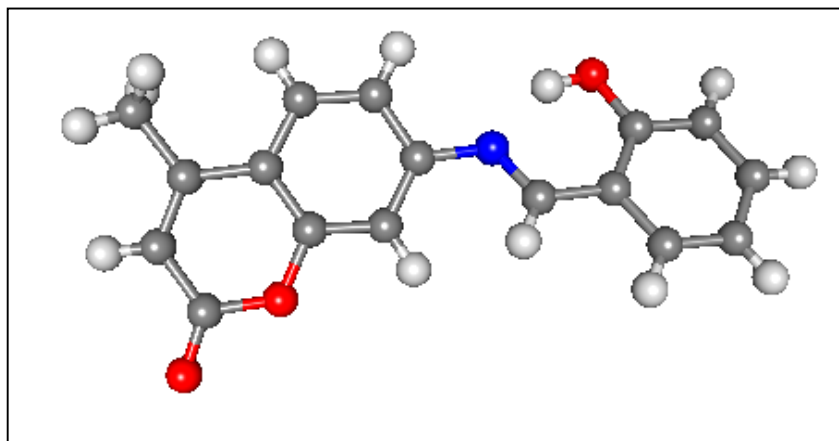
On remarque que les résultats de l'analyse structurale sont comparables à ceux donnés dans la littérature (voir Tableau 2,5) à savoir :

- La valeur moyenne des liaisons aromatiques est de 1,395Å,

Nous rappelons que la longueur de la liaison carbone hydrogène a été fixée à la valeur théorique 0,95 et pour le groupement méthyle à la valeur 0,97Å,

Il convient de nous noter que les résultats des calculs théoriques ont été effectués en utilisant le programme GAUSSIAN [15],

A l'issue de l'affinement, les paramètres obtenus ont permis la représentation tridimensionnelle de la molécule 4-Methyl-7-(salicylideneamino) coumarine, voir figure 2,12, et son empilement dans la maille est représenté sur la figure 2,14,



**Figure 2.12** : Vue perspective de la molécule après l'affinement selon MOPRO VIEWER

#### 5.4. Liaison d'hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction notée  $D-H\cdots A$  qui peut se former d'une façon générale entre un atome d'hydrogène  $H$  lié de façon non covalente à un atome électronégatif  $A$  porteur d'un doublet d'électrons libres ou bien des électrons  $\pi$  polarisables (accepteur). La liaison hydrogène est définie par les trois variables suivantes :

- La distance donneur-hydrogène :  $D-H$ ,
- La distance hydrogène-accepteur :  $D\cdots A$ ,
- l'angle donneur-hydrogène-accepteur :  $D-H\cdots A$

Plus l'interaction  $H\cdots A$  est forte plus l'angle  $D-H\cdots A$  est grand (proche de  $180^\circ$ ) et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit (proche de  $90^\circ$ ) [16], La force d'une liaison hydrogène est d'autant plus grande que le donneur est plus électronégatif,

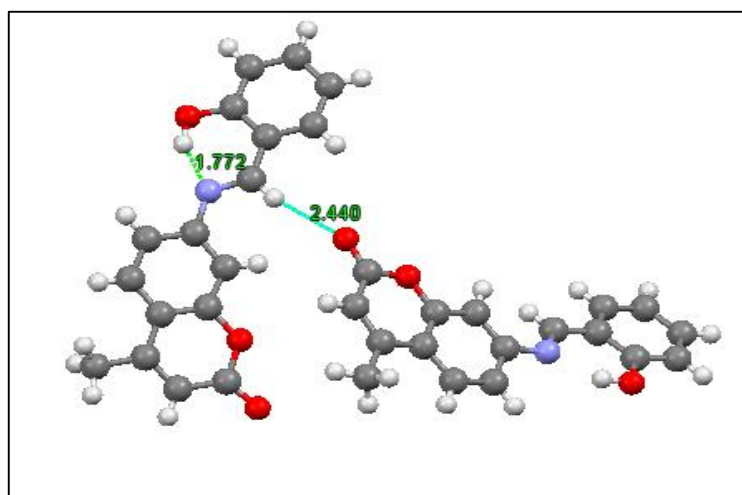
Dans notre travail, Les atomes  $H$  ont été placés pour les longueurs des liaisons  $C-H$  avec des valeurs  $1,095 \text{ \AA}$ , Toutes les erreurs en position de l'atome  $H$  produiront des erreurs fortement corrélées dans les populations dipolaires d'un hydrogène, les interactions intramoléculaires et intermoléculaires possibles par les liaisons hydrogènes sont au nombre cinq ,

la liaison hydrogène O1 – H<sub>1</sub>...N1 est une liaison hydrogène de type( intramoléculaire , elle est considérée comme une forte liaison ), l'ensemble des liaisons hydrogènes est responsable de l'empilement moléculaire,

Les différentes liaisons hydrogène (Å) sont données dans le tableau (2,6),

**Tableau 2.6 :** liaisons Hydrogènes et leurs propriétés dans le cristal de 4-méthyl-7- (salicylidène amino) coumarine,

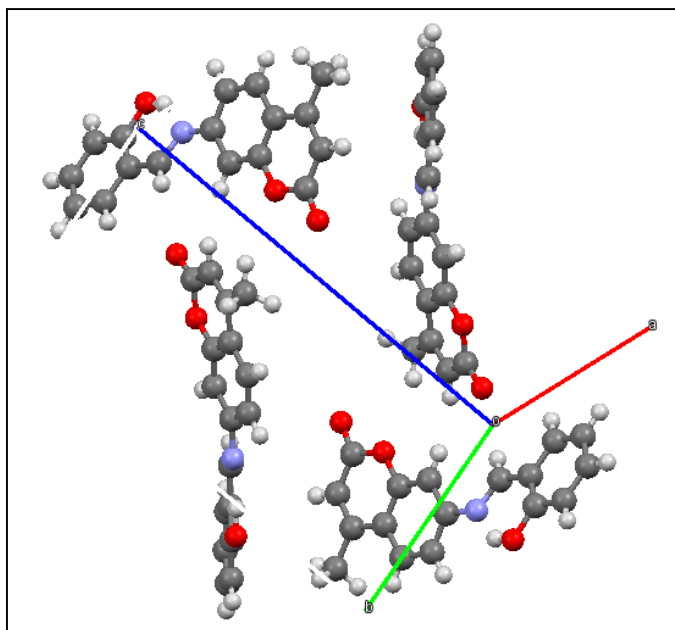
D-H...A	D-H(Å)	D-A(Å)	H-A(Å)	D-H...A(Å)	Propriétés	
O1-H1... N1	(0)	0,934	2,603	1,763	148,00	Forte
C4 – H4... O1	(1)	0,958	3,380	2,643	134,06	Faible
C4 –H4... O2	(2)	0,958	3,337	2,633	130,62	Faible
C7 –H7...O3	(3)	0,954	3,273	2,438	145,96	Faible
C13–H13... O3	(3)	0,954	3,556	2,624	165,44	Faible



**Figure 2.13 :** différents types de liaisons hydrogène au niveau du cristal

**positions équivalentes :**

- (0) x,y,z
- (1) -x,y+1/2,-z+1/2
- (2) -x,-y,-z
- (3) x,-y+1/2,z+1/2



**Figure 2.14** : l'empilement moléculaire dans la maille

## 6,Analyse Thermique

Au cours des affinements par moindres carrés précédents, les paramètres d'agitation thermique des différents atomes sont traités comme variables indépendantes, Or, les mouvements de translation et de libration de ces molécules introduisent forcément des corrélations entre les différents paramètres de vibration atomique, si l'on considère le cristal formé d'un ensemble de groupe rigide (molécules), en toute rigueur, une molécule ne constitue pas un ensemble rigide, mais si l'on considère le mouvement d'ensemble de la molécule, on peut avec une bonne approximation (spécialement pour les atomes lourds) négliger les modes de vibrations internes de haute fréquence, et assimiler la molécule à un bloc rigide, On peut avoir une meilleure interprétation de l'agitation thermique des différents fragments qui constituent la molécule, à partir d'une analyse thermique en termes de blocs rigides, La méthode de détermination des amplitudes du mouvement du groupe rigide à partir des coefficients de l'agitation thermique anisotrope a été développée par Cruikshank (1956) pour certains groupes d'espace, et par la suite une méthode générale a été proposée par Trueblood et Schomaker (1968) ,

Dans cette dernière méthode le déplacement instantané  $\vec{u}$  d'un atome par rapport à sa position d'équilibre  $\vec{r}$  est exprimé en fonction du mouvement de translation ( $\vec{t}$ ) et de rotation ( $\vec{\lambda}$ ) rapporté au centre de masse de la molécule, par :

$$\vec{u} = \vec{r} + D \cdot \vec{\lambda} \quad (2,4)$$

Où , D est un tenseur dépendant de la rotation = 
$$\begin{bmatrix} 0 & r_3 & -r_2 \\ -r_3 & 0 & r_1 \\ r_2 & -r_1 & 0 \end{bmatrix} [17],$$

Le déplacement quadratique moyen de cet atome est obtenu par le produit direct de l'expression précédente, soit :

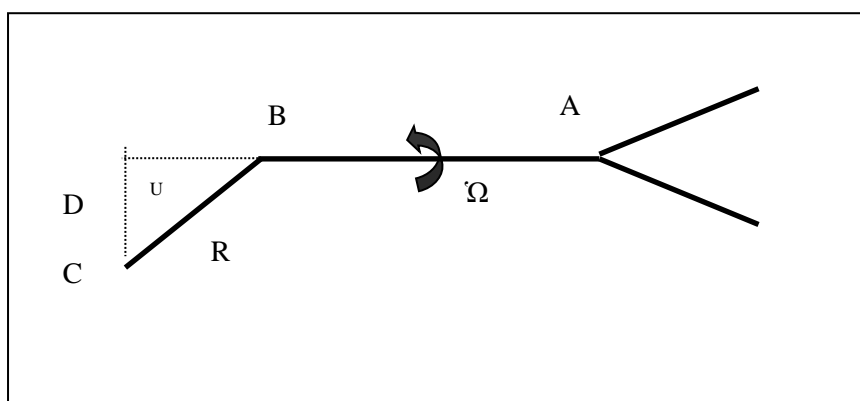
$$U_{ij} = T_{ij} + D^t \cdot S_{ij} + D \cdot S_{ji} + D \cdot L_{ij} \cdot D^T \quad (2,4)$$

En général, S est une matrice non symétrique, équivalence à une rotation dont l'axe ne passe pas par le centre de la molécule, Cette matrice n'intervient que pour les molécules non symétriques,

### 6,1, Modèle des segments rigides

Afin d'améliorer le modèle T L S, un certain nombre de modèles ont été proposés où nous considérons en plus, des mouvements de libration entre les différents groupes rigides de la molécule [18], le choix des axes de libration se fait généralement par des considérations chimiques [19], Par exemple dans le cas du notre molécule l'examen de la stéréochimie de la molécule, nous permet de soupçonner l'existence d'une libration autour de la liaison C8-N2, en plus du mouvement global de la molécule,

Un exemple simple est montré sur la figure 2,15 illustrant une rotation du groupement R autour de la liaison A-B,[20],



**Figure 2.15** : Rotation du groupement R autour de la liaison A-B



Si l'amplitude de libration est faible, le mouvement se fera le long du vecteur

$$\vec{U} = \frac{\vec{AB} \wedge \vec{AC}}{|\vec{AB} \wedge \vec{AC}|} \text{ passant par le point C,}$$

Le module de l'amplitude de libration est le produit de la racine carrée du déplacement quadratique moyen U par la distance D du point C à l'axe de libration

$$\vec{D} = \frac{\vec{AB} \wedge \vec{AC}}{|\vec{AB}|}$$

Le tenseur d'agitation thermique de l'atome C appartenant au segment R, s'écrit donc :

$$U_{ij} = T_{ij} + G_{ijkl}L_{kl} + H_{ijkl}S_{kl} + D^2\Omega^2n_i n_j \quad (2,5)$$

$$\text{Où } DL_{ij}D^T = G_{ijkl}L_{kl} \quad \text{et} \quad D^T S_{ij} + DS^{*T} = H_{ijkl}S_{kl}$$

Donc au déplacement moléculaire T, L et S, d'autres termes ( $\Omega^2 D^2 n_i n_j$ ) correspondant au mouvement de libration sont rajoutés, Plusieurs axes de libration intramoléculaires peuvent être choisis et chacun d'eux agit sur un ou plusieurs atomes constituant la molécule,

Une analyse de molécule rigide, utilisant le programme THMA11 [21] a été effectuée à partir des tenseurs d'agitation thermique  $U_{ij}$  déterminées lors de l'affinement structural, Où, il s'agit de minimiser les quantités suivantes :

$$R_w = \left[ \frac{\sum w |U_{obs} - U_{cal}|^2}{\sum w U_{obs}^2} \right]^{1/2} \quad (2,6)$$

$$E.S.D = \left[ \frac{\sum (w(U_{obs} - U_{cal}))^2}{(N_{obs} - N_{cal})(6N / \sum w^2)} \right]^{1/2} \quad (2,7)$$

Où

N le nombre d'atomes inclus dans l'affinement et E,S,D est l'écart quadratique moyen,

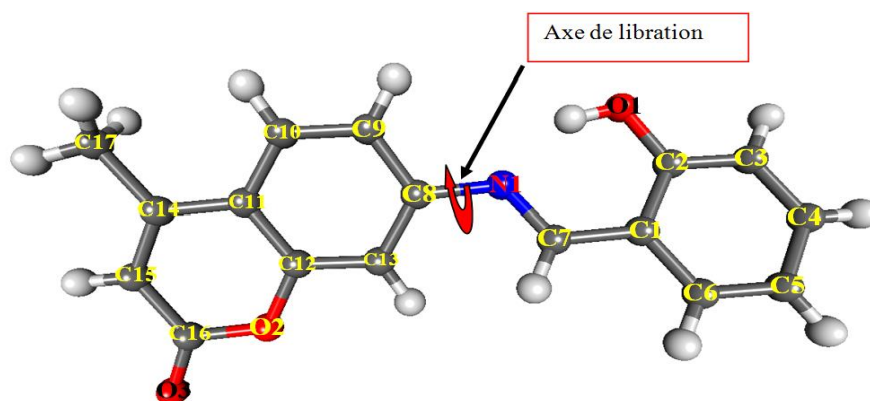
$N_{obs}$  est le nombre d'observations indépendantes,  $N_{cal}$  est le nombre de paramètres pour les tenseurs T, L et S,

$U_{obs}$  et  $U_{cal}$  sont respectivement, les coefficients d'agitation thermique déterminés par les rayons X, calculés à partir des tenseurs T, L et S,

Tous d'abord, nous avons considéré les atomes non hydrogène de la molécule comme constituant un bloc rigide,

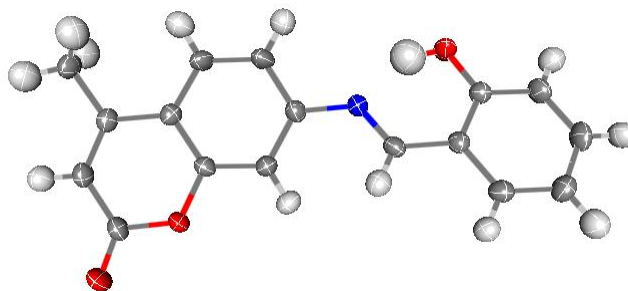
Les composantes des tenseurs T, L et S exprimées dans le système cristallin, sont reportées dans le tableau 2,7 ,

L'analyse détaillée des paramètres de vibration est réalisé par la comparaison des tenseurs thermique observées  $U_{obs}$  et des tenseurs calculées  $U_{cal}$ , ces différences importantes sont illustrés dans les tableaux 2,8 et 2,9, Ceci nous a incité à introduire dans les calculs, les librations entre les groupes rigides, Nous avons donc considéré une libration autour de la liaison N1-C8 ( figure 2-16), Le Tableau 2,10 permet de tester le critère de rigidité selon Hirshfeld , Pour une molécule rigide, les différences résultant entre les déplacements quadratiques moyens (MSDA) projetés sur l'axe de la liaison doivent être inférieurs à  $20,10^{-4} \text{ \AA}^2$ , Dans notre cas, le critère de Hirshfeld est bien vérifié, En effet, la valeur moyenne des déplacements quadratiques moyens pour toutes les paires d'atomes de la molécule est de  $12,1,10^{-4} \text{ \AA}^2$ ,



**Figure 2.16 :** libration autour de la liaison N1-C8

Le programme ORTEP [22] nous a permis de tracer les ellipsoïdes thermiques des atomes de la molécule (Figure 2-17), On remarque que l'agitation thermique est plus importante pour l'atome H1, cette importance due à la création d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre les deux atomes : O1 et N1, On peut remarquer aussi clairement une agitation thermique assez importante pour les hydrogènes de méthyle, parce qu'ils sont au bout de la chaîne moléculaire, La méthode de traitement des atomes d'hydrogène par le modèle de la molécule rigide est satisfaisante dans une première approche de l'agitation thermique de ces atomes, mais nettement insuffisante puisqu'elle ne tient pas compte, des vibrations internes qui sont très importantes,



**Figure 2.17 :** Ellipsoïdes d'agitation thermique de différents atomes dans la molécule

**Tableau 2.7 :** Paramètres vibration de bloc rigide : les tenseurs T (Rad<sup>2</sup>) L (Å<sup>2</sup>) et S(rad Å)

T (Rad <sup>2</sup> )	L (Å <sup>2</sup> )	S (rad Å)
$\begin{pmatrix} 0.02425 & -0.00103 & -0.00185 \\ & 0.02446 & -0.00149 \\ & & 0.02188 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.00005 & 0.00007 & -0.00035 \\ & 0.00324 & -0.00217 \\ & & 0.00157 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.00035 & -0.00007 & 0.00013 \\ & 0.00007 & -0.00051 & 0.00050 \\ & & 0.00009 & 0.00037 & 0.00015 \end{pmatrix}$

**Tableau 2.8** :Tenseur de vibration dans le système cristallin,

	U11	U22	U33	U12	U13	U23	
<b>O1</b>	0,0323	0,0331	0,0320	-0,0070	-0,0099	0,0040	Observed
	0,0357	0,0357	0,0297	-0,0067	-0,0091	0,0076	Calculated
	-0,0034	-0,0026	0,0023	-0,0004	-0,0008	-0,0036	Difference
<b>O2</b>	0,0376	0,0256	0,0232	-0,0011	-0,0089	0,0015	Observed
	0,0361	0,0290	0,0254	-0,0015	-0,0070	0,0014	Calculated
	0,0015	0,0033	-0,0023	0,0004	-0,0020	0,0001	Difference
<b>O3</b>	0,0589	0,0383	0,0301	-0,0048	-0,0182	0,0055	Observed
	0,0588	0,0375	0,0308	-0,0045	-0,0157	0,0067	Calculated
	0,0001	0,0007	-0,0007	-0,0003	-0,0024	-0,0011	Difference
<b>N1</b>	0,0324	0,0261	0,0234	-0,0023	-0,0024	0,0025	Observed
	0,0262	0,0257	0,0222	-0,0021	-0,0023	-0,0007	Calculated
	0,0062	0,0004	0,0012	-0,0002	-0,0001	0,0032	Difference
<b>C1</b>	0,0242	0,0246	0,0218	0,0007	0,0020	-0,0009	Observed
	0,0258	0,0247	0,0241	0,0004	0,0009	-0,0006	Calculated
	-0,0016	-0,0001	-0,0024	0,0003	0,0011	-0,0003	Difference
<b>C2</b>	0,0231	0,0273	0,0252	-0,0003	0,0021	-0,0006	Observed
	0,0282	0,0293	0,0253	-0,0004	-0,0006	0,0030	Calculated
	-0,0051	-0,0020	-0,0001	0,0001	0,0027	-0,0035	Difference
<b>C3</b>	0,0290	0,0333	0,0283	0,0042	-0,0015	0,0050	Observed
	0,0292	0,0315	0,0281	0,0016	0,0019	0,0055	Calculated
	-0,0002	0,0017	0,0002	0,0025	-0,0034	-0,0005	Difference
<b>C4</b>	0,0361	0,0260	0,0356	0,0042	0,0064	0,0071	Observed
	0,0285	0,0270	0,0288	0,0042	0,0071	0,0027	Calculated
	0,0076	-0,0010	0,0068	-0,0001	-0,0007	0,0044	Difference
<b>C5</b>	0,0313	0,0258	0,0367	-0,0029	0,0054	-0,0015	Observed
	0,0320	0,0246	0,0321	0,0004	0,0031	0,0010	calculated
	-0,0008	0,0012	0,0046	-0,0033	0,0023	-0,0025	difference
<b>C6</b>	0,0265	0,0297	0,0262	-0,0010	-0,0005	-0,0031	observed
	0,0303	0,0245	0,0302	-0,0014	-0,0005	0,0003	calculated
	-0,0039	0,0051	-0,0040	0,0005	0,0001	-0,0033	difference
<b>C7</b>	0,0274	0,0276	0,0205	0,0003	-0,0023	0,0004	observed
	0,0249	0,0242	0,0231	-0,0007	-0,0010	-0,0014	calculated
	0,0025	0,0034	-0,0026	0,0010	-0,0013	0,0017	difference
<b>C8</b>	0,0273	0,0265	0,0238	-0,0014	-0,0009	0,0029	observed
	0,0256	0,0250	0,0220	-0,0021	-0,0022	-0,0012	calculated
	0,0016	0,0015	0,0018	0,0007	0,0013	0,0040	difference
<b>C9</b>	0,0412	0,0337	0,0231	-0,0089	-0,0069	0,0010	observed
	0,0369	0,0270	0,0243	-0,0068	-0,0055	-0,0003	calculated
	0,0043	0,0067	-0,0012	-0,0021	-0,0015	0,0013	difference
<b>C10</b>	0,0373	0,0275	0,0265	-0,0083	-0,0031	-0,0018	observed
	0,0375	0,0264	0,0257	-0,0064	-0,0037	-0,0003	calculated
	-0,0001	0,0012	0,0008	-0,0019	0,0006	-0,0016	difference
<b>C11</b>	0,0244	0,0246	0,0242	-0,0007	0,0021	-0,0003	observed
	0,0262	0,0252	0,0244	-0,0009	0,0001	-0,0003	calculated
	-0,0018	-0,0006	-0,0002	0,0002	0,0019	-0,0001	difference

Tableau 2.8 (suite)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23	
<b>C12</b>	0,0242	0,0266	0,0199	0,0012	-0,0016	-0,0006	observed
	0,0254	0,0255	0,0232	0,0000	-0,0019	-0,0004	calculated
	-0,0012	0,0011	-0,0033	0,0012	0,0003	-0,0002	difference
<b>C13</b>	0,0281	0,0228	0,0249	-0,0013	-0,0018	-0,0012	observed
	0,0255	0,0248	0,0224	-0,0007	-0,0025	-0,0013	calculated
	0,0027	-0,0020	0,0026	-0,0006	0,0007	0,0001	difference
<b>C14</b>	0,0243	0,0280	0,0015	0,0042	0,0015	0,0243	observed
	0,0259	0,0268	0,0008	0,0026	0,0011	0,0259	calculated
	-0,0029	-0,0015	0,0009	0,0003	0,0018	0,0005	difference
<b>C15</b>	0,0265	0,0296	0,0008	-0,0003	0,0054	0,0265	observed
	0,0284	0,0272	0,0032	0,0013	0,0029	0,0284	calculated
	0,0029	-0,0016	0,0020	-0,0028	-0,0014	0,0027	difference
<b>C16</b>	0,0294	0,0265	0,0018	-0,0040	0,0048	0,0294	observed
	0,0313	0,0272	-0,0001	-0,0065	0,0036	0,0313	calculated
	-0,0053	-0,0016	-0,0011	0,0018	0,0028	0,0012	difference
<b>C17</b>	0,0253	0,0314	-0,0032	0,0025	0,0014	0,0253	observed
	0,0262	0,0314	-0,0034	0,0028	0,0016	0,0262	calculated
	0,0029	-0,0007	0,0002	-0,0005	-0,0007	0,0001	difference

Tableau 2.9 : Paramètres d'agitation thermique pour les atomes d'hydrogène ( $\text{\AA}^2$ )

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23	
H1	0,0680	0,0731	0,0659	0,0659	0,0113	0,0009	Observed
	0,0286	0,0316	0,0245	-0,0036	-0,0012	0,0031	Calculated
	0,0395	0,0415	0,0414	0,0031	0,0125	-0,0021	Difference
H3	0,0334	0,0370	0,0395	-0,0015	0,0097	-0,0028	Observed
	0,0583	0,0427	0,0480	-0,0102	-0,0183	0,0193	Calculated
	-0,0249	-0,0057	-0,0085	0,0087	0,0280	-0,0221	Difference
H4	0,0357	0,0412	0,0355	-0,0022	0,0032	-0,0001	Observed
	0,0973	0,0454	0,0746	-0,0270	-0,0407	0,0318	Calculated
	-0,0615	-0,0043	-0,0391	0,0248	0,0440	-0,0320	Difference
H5	0,0355	0,0402	0,0374	0,0011	0,0064	0,0015	Observed
	0,1124	0,0506	0,0887	-0,0456	-0,0571	0,0384	Calculated
	-0,0769	-0,0104	-0,0512	0,0467	0,0635	-0,0369	Difference
H6	0,0276	0,0284	0,0323	-0,0007	0,0037	-0,0011	Observed
	0,0771	0,0440	0,0661	-0,0330	-0,0389	0,0257	Calculated
	-0,0495	-0,0157	-0,0338	0,0324	0,0427	-0,0268	Difference
H7	0,0329	0,0303	0,0330	-0,0004	0,0069	-0,0010	Observed
	0,0401	0,0320	0,0378	-0,0124	-0,0130	0,0088	Calculated
	-0,0071	-0,0017	-0,0048	0,0120	0,0199	-0,0099	Difference
H9	0,0394	0,0343	0,0364	0,0015	0,0047	0,0007	Observed
	0,0274	0,0281	0,0182	-0,0041	0,0063	-0,0039	Calculated
	0,0121	0,0061	0,0182	0,0056	-0,0016	0,0046	Difference
H10	0,0388	0,0435	0,0360	0,0006	0,0033	-0,0015	Observed
	0,0356	0,0253	0,0235	-0,0040	0,0065	-0,0044	Calculated
	0,0032	0,0182	0,0125	0,0047	-0,0032	0,0029	Difference

Tableau 2.9 (suite)

H13	0,0312	0,0273	0,0348	-0,0021	0,0038	-0,0027	Observed
	0,0396	0,0252	0,0273	-0,0036	-0,0079	-0,0003	Calculated
	-0,0084	0,0020	0,0074	0,0015	0,0117	-0,0025	Difference
H15	0,0357	0,0368	0,0365	0,0012	0,0048	-0,0015	Observed
	0,0319	0,0316	0,0322	0,0022	0,0038	0,0070	Calculated
	0,0038	0,0052	0,0044	-0,0010	0,0010	-0,0085	Difference
H17A	0,0460	0,0515	0,0537	0,0010	0,0093	0,0025	Observed
	0,0397	0,0323	0,0355	-0,0095	0,0019	0,0063	Calculated
	0,0063	0,0193	0,0182	0,0105	0,0074	-0,0038	Difference
H17B	0,0510	0,0525	0,0496	0,0021	0,0087	0,0015	Observed
	0,0542	0,0233	0,0359	0,0005	0,0072	-0,0030	Calculated
	-0,0032	0,0292	0,0137	0,0016	0,0015	0,0045	Difference
H17C	0,0485	0,0505	0,0488	-0,0008	0,0056	-0,0005	Observed
	0,0477	0,0263	0,0402	-0,0020	0,0041	0,0044	Calculated
	0,0008	0,0242	0,0086	0,0012	0,0015	-0,0049	Difference

Tableau 2. 10: Matrice de déplacement quadratique moyen(MSDA)

ATOM	C17	C16	C15	C14	C13	C12	C11	C10	C9	C8	C7	C6	C5	C4	C3	C2
O1																9
O2		4				4										
O3										1	11					
C5												4				
C1											1	15				14
C2															-7	
C3														12		
C4													-13			
C5												4				
C8					3											
C9																
C10								-2								
C11							11	-6								
C12					-7											
C13																
N1										1	9					

**Références bibliographiques :**

- [1] G, M, Sheldrick, SHELXS-97; a program for crystal structure resolution; university of Gottingen, Germany,(1997),
- [2] G, M, Sheldrick, SHELXL-97, a program for crystal structure refinement; university of Gottingen, Germany,(1997),
- [3] J, Pannetier, powder diffraction techniques, Neutron and synchrotron radiation for condensedmatter studies, Springer Verlag V 1, 207, (1994),
- [4]K, Mohamed , Activité biochimique des extraits flavonoïdiques de la plante *Ranunculus repens* L : effet sur le diabète expérimental et l'hépatotoxicité induite par l'Epirubicine, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, algerie, (2009),
- [5] L, Dubois, Conception de faux substrats fluorescents (FFS) dans le cadre de l'étude du transporteur vésiculaire de nucléotides et de la Sialine, Thèse de doctorat, Université Paris, (2013),
- [6]G, Louit, Développement de sondes fluorescentes du radical hydroxyle : caractérisation et modélisation de la réactivité de molécules dérivées de la coumarine avec HO, Thèse de doctorat, université de paris-sud, France (2005),
- [7] K, Khan, M, Saify, Z, S, Hayat, S, Khan, M, Z, Makhmoor, T, Choudhary, M, I, Zia-Ullah; Perveen, S, *J, Chem, Soc., 24*, 226-231 *Pakistan* (2004)
- [8] F,Bailly, Maurin, C, Teissier, E,Vezin, H, Cotelle, P, *Bioorg, Med, Chem, Lett.,12*, 5611-5618, (2004)
- [9] N,Benhammou, Activité antioxydante des extraits des composés phénoliques de dix plantes médicinales de l'Ouest et du Sud-Ouest Algérien, Thèse de doctoratUniversité Aboubakr Belkaïd-Tlemcen, algerie,(2011),
- [10] B, Harkati ,valorisation et identification structurale des principes actifs de Laplante de la famille Asteraceae: *Scorzonera Undulata* ,Thèse de doctorat, Université de Constantine algerie ,(2011),
- [11] S, Park, W, Seo, B, S, Kim, E, H,Kim, D, H,Paeng, K, J, *J, Forensic Sci*, 1996, *41*,685-688,
- [12] J,Glusker, p, Lewis and M,Rossi, *J of Chim Educ*, *72*, A73, (1994),
- [13]W, Heisenberg, *Z, Physics*, *43*,172,(1927),
- [14]M, J, Frisch et al, Gaussian 09, Inc., Wallingford CT, (2009),
- [15] M,J, Frisch, et al, Gaussian 09, revision B01, Gaussian, walling fold CT, (2010) ,
- [16] F, Cavillon, Caractérisation de la liaison hydrogène dans des systèmes moléculaires d'intérêt biologique par diffusion de neutrons, Thèse de doctorat, Université de Lille I, France, (2004),
- [17] R,H, Blessing, *Cryst, Rev* *1*, 3-58, (1987),

[18] J, L, Whitten, J, Chem, Phys, 44, 359-364 (1966),

[19] N, Boubegra, Etude par diffraction haute résolution des propriétés électrostatiques du composé:(DMACB), Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2014),

[20] S, Yahiaoui, Analyse Structurale et Thermique du Composé  $C_{21}H_{18}ONFBr_2$ , Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2014),

[21] C, C, J, Roothaan, Rev, Mod, Phys, 23,69-89, (1951),

[22] H, A, Kurtz, J, J, P, Stewart and K, M, Dieter, J, Comp, Chem, V 11, N 1, 82-87, (1987),



## **Chapitre 3**

# **ANALYSE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE**

**Introduction:**

Au cours de ces dernières années, un nombre important des travaux ont été réalisés au niveau de Notre laboratoire (LTPS) dans l'extension des analyses de la densité électronique des petites molécules biologiques [1-5]. Nous présenterons dans ce chapitre, les différents modèles, les méthodes utilisées pour l'étude de la densité électronique ainsi que l'analyse topologique de la densité de charge dans les différents plans de notre molécule. Les propriétés physiques dérivées de la densité électronique, seront établies pour caractériser les interactions intermoléculaires dans le composé qui est étudié dans ce manuscrit.

**A. Stratégie d'affinement:****1. Modèle d'atome (sphérique)indépendant (IAM).**

La détermination des structures cristallines est basée sur la mesure des intensités Diffractées. Cette opération nécessite que les intensités collectées soit corrigée des différentes Erreurs citées précédemment, afin d'extraire les modules des facteurs de structure  $|\overline{F}|$ , qui constituent les données de base de la détermination structurale, en partant des modules observés du facteur de structure, on peut remonter à l'arrangement des atomes dans le motif ou dans l'unité asymétrique. La structure résultant de l'affinement avec le modèle d'atomes indépendants a été utilisée comme état initial de l'affinement multipolaire, l'affinement de la structure par moindres carrés consiste à minimiser par itérations successives, la quantité:

$$s = \sum_i \omega_i \left[ \frac{1}{k} |F_o|_i - k |F_c|_i \right]^2 \quad (3.1)$$

Le coefficient  $w$  représente un facteur de pondération qui est donné en général par la formule

$$\text{suivante : } \omega_i = \frac{1}{\sigma^2(I_i)}$$

C'est le but de donner le même poids dans la procédure d'affinement aux réflexions faibles qu'aux réflexions fortes. Ce modèle considère la densité électronique comme superposition de densités sphériques d'atomes neutres et indépendants: c'est le modèle d'atomes indépendants (Indépendant Atom Model (I.A.M)). Donc ce modèle construit dans la carte de densité électronique avec l'approximation de l'atome indépendant sphérique (I.A.M), même avec modélisation de l'agitation thermique anisotrope, est insuffisante même s'il est proche de la

structure réelle, puisque il ne rend pas compte la déformation de la densité électronique. Une modélisation détaillée de la densité électronique doit aller au delà en tenant compte de la formation des liaisons chimiques interatomiques. Pour calculer la déformation de la densité électronique à partir des mesures de diffraction de rayons X, plusieurs modèles ont été proposés [6-7]. Dans le cadre de nos études, nous avons utilisé le modèle de Hansen-Coppens [8].

## 2. Méthode de la série différence de Fourier

Au lieu de déterminer la densité  $\rho(\vec{r})$  il est plus intéressant de lui soustraire la densité électronique des atomes isolés mettant ainsi en évidence la variation (souvent faible)  $\Delta\rho(\vec{r})$  introduite par la liaison chimique des atomes dans la molécule. La méthode de la série différence de Fourier, permet ainsi de déterminer  $\Delta\rho(\vec{r})$  à partir du modèle des atomes isolés à condition de connaître les paramètres structuraux de la molécule, c'est-à-dire la position de ses atomes ainsi que les paramètres décrivant leur mouvement d'agitation thermique non biaisés provenant de mesures de diffraction neutronique ou de mesure de diffraction X à angle de Bragg élevés. En effet, on admet que dans le cas des rayons X d'ordre élevé, seuls participent à la diffraction, les électrons de cœur et que ceux-ci ont une déformation  $\Delta\rho(\vec{r})=0$ .

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{obs}(\vec{r}) - \rho_{pro}(\vec{r}) \quad (3.2)$$

$\rho_{pro}$  définit la densité électronique de la promolécule (superposition des atomes isolés de répartition électronique sphérique ne tenant pas compte des liaisons).

Or :

$$\rho_{obs}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{X}} F_{obs} \cdot e^{i\phi \cdot \vec{x}} \cdot e^{-i2\pi \cdot \vec{X} \cdot \vec{r}}$$

$$\rho_{pro}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{X}} |F_{pro}| \cdot e^{i\phi \cdot pro} \cdot e^{-i2\pi \cdot \vec{X} \cdot \vec{R}_k} \quad (3.3)$$

avec

$$F_{pro} = |F_{pro}| \cdot e^{i\phi \cdot pro} = \sum_j f_j \cdot T_j \cdot e^{i2\pi \cdot \vec{X} \cdot \vec{R}_k} \quad (3.4)$$

$\vec{R}_k$  est le vecteur de position moyenne du noyau k.  $F_{pro}$  est donc complètement déterminé si on connaît les paramètres atomiques non biaisés. Dans l'hypothèse où  $\phi_X = \phi_{pro}$ , hypothèse souvent vérifiée dans le cas de structures centrosymétriques pour lesquelles  $\phi_X = \phi_{pro} = 0$ , ou  $\pi$ , on peut déterminer  $\Delta\rho(\vec{r})$

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{X}} (F_{obs} - |F_{pro}|) e^{i\phi_{pro}} \cdot e^{-i2\pi\vec{X}\cdot\vec{r}} \quad (3.5)$$

### 3. Modèle Multipolaire de la densité (Hansen et Coppens)

La densité d'électrons atomiques obtenus à partir du modèle multipolaire (somme de distribution de charges pseudo-atomique décrite par deux parties : d'une partie sphérique et une partie asphérique qui est la somme de plusieurs multipolaires) diffère du modèle sphérique par une accumulation d'électrons sur les liaisons covalentes. Un nouveau modèle empirique a été développé afin de reproduire les résultats d'une qualité comparable à celle du modèle multipolaire, où la densité électronique est considérée comme une superposition d'atomes sphériques réels et virtuels [9] donc Le modèle multipolaire a été créé pour étudier et analyser ces interactions et les déformations. Parmi les modèles proposés pour le calcul de la densité électronique le modèle de Hansen et Coppens [10] est le plus utilisé. Il décrit la densité électronique de chaque atome en trois termes,

$$\rho_{atome}(\vec{r}) = \rho_{coeur}(\vec{r}) + P_v k'^3 \rho_{valence}(k' \vec{r}) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} k'' R_l(k'' \vec{r}) P_{lm} Y_{lm}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right) \quad (3-6)$$

- Le premier terme à symétrie sphérique des électrons de cœur  $\rho_{coeur}$  qui est le même que dans le modèle IAM. Il est généralement indéformable et a une charge électronique fixe (nombre d'électrons de coeur). Le second terme à symétrie sphérique des électrons de valence a été amélioré selon le formalisme Kappa proposé par Becker et Coppens [11]. Cette amélioration permet d'affiner une population de valence  $P_{val}$  mais aussi un coefficient radial d'expansion-contraction  $K'$  du nuage électronique de valence (expansion  $K' < 1$  et contraction  $K' > 1$ ). D'après ce formalisme, la distribution de charges reste toujours sphérique mais les atomes ne sont plus nécessairement neutres. Ces deux termes sphériques de densité électronique (de coeur et de valence) peuvent être calculés aussi à partir des fonctions d'onde de *Clementi* [12]. Le troisième terme est un terme de valence multipolaire qui permet de prendre en compte la nature asphérique de la distribution des électrons de valence. Ce terme est une somme de fonctions

angulaires  $p_{lm}(\theta, \varphi)$  décrivant la population multipolaire. Les fonctions angulaires  $y_{lm}(\theta, \varphi)$  sont de véritables fonctions harmoniques sphériques qui sont normalisés pour la densité d'électrons. Le coefficient  $P_{lm}$  est la population de la densité électronique multipolaire décrivant les électrons de valence. Le terme  $K''$  est un second coefficient d'expansion-contraction.  $R_{kl}(K', \vec{r})$ , est une fonction en général de type de Slater.

#### 4. Validation des modèles :

Nous allons dans la suite argumenter sur la base de plusieurs grandeurs et propriétés (sous forme de cartes 2D ou des tableaux) permettant la caractérisation de chaque modèle étudié. Ces différents indicateurs permettent de juger la qualité des résultats et aussi de poursuivre le déroulement des affinements. Ces critères sont d'excellents outils pour la validation du modèle.

##### 4.1. Les facteurs d'accord

Chaque affinement tend à réduire significativement l'écart entre les facteurs de Structure observés et calculés. Généralement, nous faisons appel aux facteurs d'accord Calculés. Plus faibles sont les valeurs de ces facteurs d'accord, meilleur est l'accord entre le Modèle et les mesures expérimentales. Les facteurs d'accord qui sont calculés par le Programme MoPro [13, 14] ont pour expression : Le facteur RF qui permet de juger qualitativement l'ajustement du modèle contre les données expérimentales.

$$R(F) = \frac{\sum_{hkl} (|F|_o - k|F_c|)}{\sum_{hkl} F_o} \quad (3-7)$$

Le facteur Rw indicateur pondéré donner par l'expression suivante :

$$Rw(F) = \left( \frac{\sum_{hkl} w(|F|_o - k|F_c|)^2}{\sum_{hkl} wF_o} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-8)$$

Le facteur statistique goof (goodness of fit ou test de validité de l'ajustement) permet de donner une appréciation de la qualité d'ajustement du modèle contre les observations expérimentales. une valeur de goof égale à 1 signifie que les écarts entre les observations et les estimations du modèle sont en accord avec les incertitudes expérimentales sur les observations. une valeur élevée signifiée que le modèle reproduit mal les observations expérimentales. Une valeur de

goof inférieure à 1 signifie que le modèle est sur-affiné ou encore les incertitudes expérimentales sur les observations sont surestimées.

$$\text{Goof} = \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i \left[ \frac{1}{k} |F_{0i}| - k |F_{ci}| \right]^2}{N_{obs} - N_{var}}} \quad (3-8)$$

Où  $N_{obs}$  et  $N_{var}$  représentent, le nombre de données et de variables respectivement.

### A. Formalisme kappa

Le formalisme Kappa [15,16] apporte une première amélioration au modèle des atomes isolés puisqu'il tient compte de changement des charges nettes des atomes et de l'extension ou de la contraction radiale de la distribution électronique de valence. La variation des charges nettes atomiques est due au transfert d'électrons entre couches de valence des atomes liés, affectant en même temps la dépendance radiale de la distribution électronique qui s'exprime par :

$$\rho_{atome}(r) = \rho_{coeur}(r) + P_v \kappa^3 \rho_{valence}(\kappa r) \quad (4.1)$$

où  $\rho_{coeur}(\vec{r})$  est la densité des électrons du cœur qui n'est pas très affectée par l'interaction entre atomes, et  $\rho_{valence}(\kappa \vec{r})$  est la densité des électrons de la couche de valence, laquelle est modifiée par le paramètre de contraction – dilatation  $\kappa$ . La couche de valence dite contractée si le coefficient  $\kappa$  est supérieur à 1, elle est dite dilatée si ce coefficient est inférieur à 1. Le facteur  $\kappa^3$  est une conséquence de la normalisation de  $\rho_{valence}(\kappa \vec{r})$ , et  $P_v$  représente la population de la couche de valence. Ce dernier paramètre permet de déduire la valeur de la charge nette atomique qui est donnée par :  $q = n - P_v$ .  $n$  étant le nombre d'électrons de valence de l'atome isolé.

**Tableau 3.1** : Facteurs de confiance de l'affinement kappa

$R = \frac{\sum  Fo  -  Fc }{\sum  Fo }$	$wR = \left[ \frac{\sum ( Fo  -  Fc )^2}{\sum w  Fo ^2} \right]^{1/2}$
0,85 %	2.2 %

### 5. Affinement multipolaire

L'objectif d'un affinement est de réduire au maximum l'écart entre les amplitudes des facteurs de structure observés et des facteurs de structure calculés par un modèle (multipolaire) tout en ajustant les paramètres d'un modèle moléculaire pour qu'il coïncide le plus possible avec les données expérimentales. La méthode des moindres carrés est la plus utilisée dans les programmes d'affinement (MoPro, Shelxl, ...). Ou la fonction résiduelle à minimiser est donnée comme suit :

$$s = \sum_i \omega_i \left[ \frac{1}{k} |F_o|_i - k |F_c|_i \right]^2 \quad (3-9)$$

Nous avons développé la densité de valence jusqu'au niveau des octupôles (l=3) pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène, et jusqu'au niveau des dipôles pour les atomes de d'hydrogène. Après convergence de tous les paramètres, nous avons obtenu les facteurs de confiance donnés par le tableau 3.1. Nous remarquons que ces facteurs ont diminué par rapport à ceux obtenus avec l'affinement à grands angles. Ces résultats confirment le choix de notre modèle et prouvent sa capacité à décrire la densité électronique dans ce type de composé.

Nous avons commencé l'affinement multipolaire par la prise en compte des paramètres de position et d'agitation thermique, de population de valence et des coefficients k. Nous avons libéré par la suite les coefficients multipolaires, en alternance avec quelques cycles d'ajustement des positions et des autres paramètres. En fin d'affinement, nous avons libéré les coefficients k'. Les valeurs finales des indicateurs de qualité obtenues sont données dans le Tableau 3.2. Leurs valeurs faibles témoignent de la qualité des données ainsi que celle du modèle multipolaire obtenu.

**Tableau 3.2 :** Facteurs de confiance de l'affinement multipolaire.

N	$R = \Sigma Fo  -  Fc /\Sigma Fo $	$wR = [\Sigma( Fo  -  Fc )^2/\Sigma w Fo ^2]^{1/2}$
276	0,4 %	1.9 %

## 6. Programme MOPRO

### 6.1. La banque de paramètres multipolaires, ELMAM

#### La transférabilité des paramètres multipolaires :

Les progrès techniques et méthodologiques réalisés en biocristallographie ont permis d'atteindre pour des systèmes macromoléculaires des résolutions atomiques et même subatomiques qui étaient jusqu'alors réservées aux petites molécules. Une résolution subatomique semble la promesse d'une appréhension plus précise de l'affinement des macrosystèmes à l'aide d'un modèle plus sophistiqué que le modèle d'atomes indépendants (I.A.M.), tel que le modèle multipolaire. Cependant, même avec des données de qualité, les systèmes macromoléculaires souffrent de certains handicaps. Même si une haute résolution peut être obtenue, elle demeure limitée en comparaison aux résolutions atteignables dans les études des petites molécules, l'agitation thermique et le désordre sont plus importants, et la méthode d'affinement par moindres carrés en raison de son rayon de convergence limité peut rencontrer des difficultés à guider le modèle de distribution de charges non sphérique vers un état final satisfaisant. Tous ces facteurs nuisent à l'affinement d'un modèle de distribution de charges non-sphérique. Afin de faciliter un tel affinement, il convient de débiter ce dernier à partir d'un modèle de distribution de charges le plus proche possible de l'état final attendu [17].

Il est possible de répondre à ce besoin, en se fondant sur le principe de transférabilité. Ce principe postule que la déformation de la densité de charges dans un groupement chimique résulte majoritairement des liaisons chimiques covalentes, et par conséquent, préservée quelque soit le système considéré et son environnement chimique. En termes d'atomes ou plus précisément de pseudo-atomes dans le formalisme de Hansen & Coppens, deux pseudo-atomes de même nature présentant des environnements covalents similaires ainsi que la même stéréochimie, auront des distributions de charges proches fortes de ce principe, plusieurs banques de paramètres multipolaires de distribution de charges ont été conçues. La première d'entre elles fût la banque ELMAM développée dans notre laboratoire [18]. Cette banque est



Composée des paramètres moyennés de distribution de charges, définis selon le formalisme de Hansen & Coppens, de l'ensemble des atomes rencontrés dans les acides aminés constituant les protéines. Elle fût définie à partir de modèles multipolaires de densité de charges de petits peptides ou molécules organique.

Puis, la première banque théorique de paramètres multipolaires (UBCD) fût proposée à partir de calculs quantiques [19]. Une seconde banque théorique pour les affinements structuraux d'acides aminés, d'oligopeptides et protéines fût publiée par Dittrich *et al* [20]. Développées pour répondre aux mêmes besoins que la banque ELMAM, ces banques théoriques contiennent également des paramètres multipolaires (moyennés dans le cas de la banque UBCD), mais obtenus par affinement contre des facteurs de structures théoriques. Dans les travaux présentés dans ce manuscrit, seule la banque expérimentale ELMAM a été employée.

### **6.2. La banque ELMAM (experimental library of multipolar atom model)**

La banque ELMAM originale est composée des paramètres multipolaires moyennés décrivant les distributions de charges des 20 acides aminés rencontrés dans les protéines [18,19]. Ces paramètres moyens furent calculés à partir des modèles de distribution de charges de plusieurs petits peptides et acides aminés, obtenus par affinement contre des données rayons X à très haute résolution. le transfert des paramètres depuis la librairie ELMAM est pris en charge par le programme IMoPro appartenant à la suite MoPro, pour l'obtention de modèle de distribution de charges de structures mesurées à résolution atomique. Garder les paramètres multipolaires transférés fixes pendant que les paramètres atomiques de positions et d'agitation sont affinés, permet une meilleure déconvolution des déplacements thermiques et de distribution de charges, même quand les données de diffraction n'atteignent par la résolution subatomique [21]. Après transfert, les statistiques cristallographiques d'affinement sont améliorés, en particulier les facteurs d'accord libres [22], et de plus les cartes de densité électronique résiduelle sont plus propres.

### **6.3. Généralisation de banque ELMAM**

La version originale de la banque ELMAM est composée des différents acides aminés ainsi que de quelques groupements chimiques usuellement rencontrés dans les macromolécule organiques. Afin d'élargir le champ d'application de la banque expérimentale des protéines

aux groupements chimique usuels, une version généralisée de cette dernière définie à partir des modèles multipolaires expérimentaux de 50 petites molécules, est en construction, cette banque a pour ambition de permettre le transfert des paramètres multipolaires de distribution de charges à partir de la structure d'une molécule par identification automatique des types atomiques des atomes la constituant. Cette nouvelle version de la banque ELMAM est développée en utilisant des repères locaux optimisés pour chaque pseudo-atome de manière à respecter au mieux la symétrie naturelle de sa distribution de charges. C'est cette version de la banque expérimentale ELMAM qui a été utilisée dans les travaux présentés dans ce manuscrit.

## B-Types de densité électronique

### 1. Affinement de la densité électronique

La densité de déformation non prise en compte par le modèle d'atomes sphériques, elle est nécessite un modèle plus performant. Pour l'étude de la densité électronique ainsi que l'analyse topologique du composé 4 methylanilinium nitrate, nous avons fait appel au modèle basé sur la transférabilité des paramètres de la banque multipolaire ELMAM2 [23]. Dans ce présent travail, on a essayé d'améliorer ces dernières valeurs en utilisant le logiciel de cristallographie MoPro [13, 14]. Le modèle a été transféré et les paramètres de facteur d'échelle, de déplacement thermique et les positions atomiques de tous les atomes, ont été affinés jusqu'a convergence.

La stratégie d'affinement du modèle est présentée comme suit : Les facteurs d'échelle (SCA), les positions atomiques ( $xyz$ ) et le facteur de déplacement thermique ( $U_{ij}$ ) ont fait l'objet d'un affinement contre les données expérimentales. Cet affinement est appliqué pour tous les atomes sauf pour les atomes d'hydrogène. Pour cette stratégie d'affinement, on applique des contraintes stéréochimiques sur les atomes hydrogènes : appliqué sur les angles pour une génération des géométries idéales pour les groupes chimiques contenant des atomes d'hydrogène. D'autre part, nous avons appliqué des contraintes sur les distances HX qui sont définies par des valeurs standard obtenues à partir d'utilisation du modèle (IAM). Aussi, des contraintes du mouvement thermique sur les atomes d'hydrogènes ont été appliquées. D'autre part, on applique aussi des restrictions qui assurent la similarité d'angles, la similarité des distances de liaisons XH, la similarité de la distance entre deux (02) atomes voisins et la proportionnalité entre les facteurs  $U_{ij}$  des deux atomes.

## 2. Densité électronique de déformation expérimentale

En cristallographie conventionnelle, la densité électronique de déformation s'exprime par :

$$\Delta(\rho) = (\rho)_{obs}(\vec{r}) - (\rho)_{sph}(\vec{r}) \quad (3-11)$$

où  $(\rho)_{obs}(\vec{r})$  correspond à la densité électronique observée, et  $(\rho)_{sph}(\vec{r})$  est la densité du procrystal qui est définie comme une superposition de la densité électronique des atomes supposés sphériques et neutres, positionnés aux endroits trouvés par les affinements aux grands angles ou par l'expérience des neutrons [24],  $\Delta(\rho)$  représente l'interaction entre les électrons de valence des atomes engagés dans les différentes liaisons chimiques [25]. La formation de la molécule à partir de réarrangement électronique est donnée par l'expression suivante :

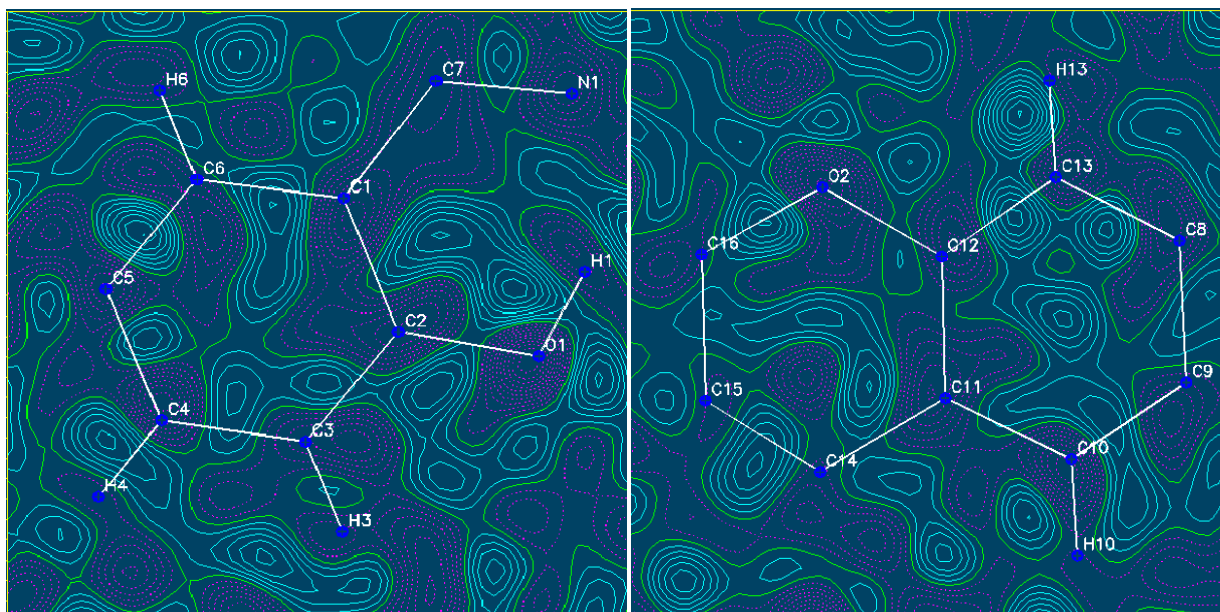
$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left[ \left| F_{obs}(\vec{H}) \right| e^{i\phi_{obs}(\vec{H})} - \left| F_{cal}(\vec{H}) \right| e^{i\phi_{sph}(\vec{H})} \right] e^{-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} \quad (3-12)$$

Dans cette dernière expression, la phase  $\Phi_{obs}$  est indéterminée, on fait alors l'hypothèse que

$$\Phi_{obs} = \Phi_{sph} \text{ Coppens (1974).}$$

donc La densité électronique de déformation expérimentale correspond à la synthèse des Différences Fourier entre les modules des facteurs de structure mesurés associés aux phases obtenues à partir du modèle calculé et les modules des facteurs de structure calculés associés aux mêmes phases à partir du modèle sphérique :

En se servant du programme de calcul MoProviewer dérivé du programme cristallographique MOPRO, nous avons exploré systématiquement deux plans pour visualiser la répartition de la densité de déformation expérimentale : le premier plan d'hydroxyphenyl et le plan de coumarine. Comme il est indiqué sur la Figure 3-1, Le pas des contours est de 0.05 eÅ<sup>3</sup> pour tous les plans explorés.



**Figure 3.1** : Cartes de déformation expérimentale dans le plan cycle benzénique et le plan de la coumarine.

### 3. Densité de déformation dynamique

Un modèle tenant compte de l'asphéricité des électrons de valence est nécessaire puisque l'environnement des atomes dans le cristal est non sphérique. Le modèle le plus utilisé est celui proposé par Hansen-Coppens [25] qui décrit la densité électronique de l'atome par la formule (3-13). Les paramètres de déformation permettent de calculer les facteurs de diffusion des atomes déformés, et on peut ainsi obtenir les facteurs de structures  $F_{mul}$  calculés à partir du modèle utilisé, lesquelles interviennent dans le calcul de densité de déformation [26]. La densité de déformation dynamique est alors représentée par une série différence entre les facteurs de structure calculés par le modèle multipolaire et les facteurs de structure du modèle des atomes sphériques :

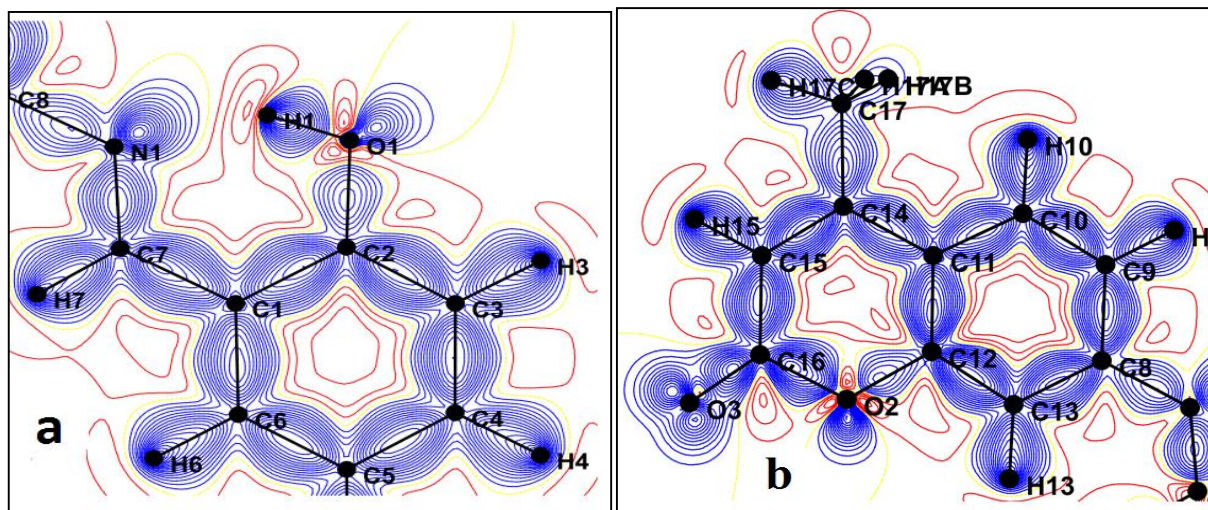
$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left[ |F_{mul}(\vec{H})| e^{i\varphi_{mul}(\vec{H})} - |F_{sph}(\vec{H})| e^{i\varphi_{sph}(\vec{H})} \right] e^{-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} \quad (3-13)$$

Où  $|F_{mul}(\vec{H})|$  et  $\varphi_{mul}$  sont le module et la phase du facteur de structure, calculé par le modèle multipolaire. Dans cette définition, le modèle de déformation introduit la convolution de la

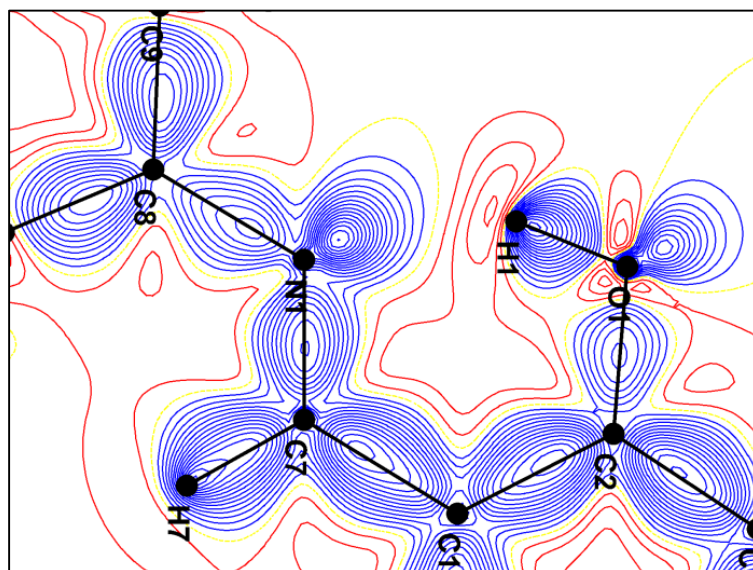
densité électronique avec l'agitation thermique. Cette expression permet de filtrer le bruit de fond correspondant aux différentes erreurs expérimentales, et donc de décrire plus correctement la distribution de charge autour des différents atomes. Les informations obtenues par les cartes dynamiques sont un premier test de validité du modèle utilisé pour décrire la densité électronique de la molécule.

Dans le modèle multipolaire et en cas de données de haute résolution, on peut considérer que les phases des facteurs de structure observées sont égales aux phases des facteurs de structure calculés. Ces cartes de déformation de densité électronique de valence expérimentale nous permettent de mettre en évidence l'information qui relève de la distribution pour une appréciation de la qualité du jeu de données collecté.

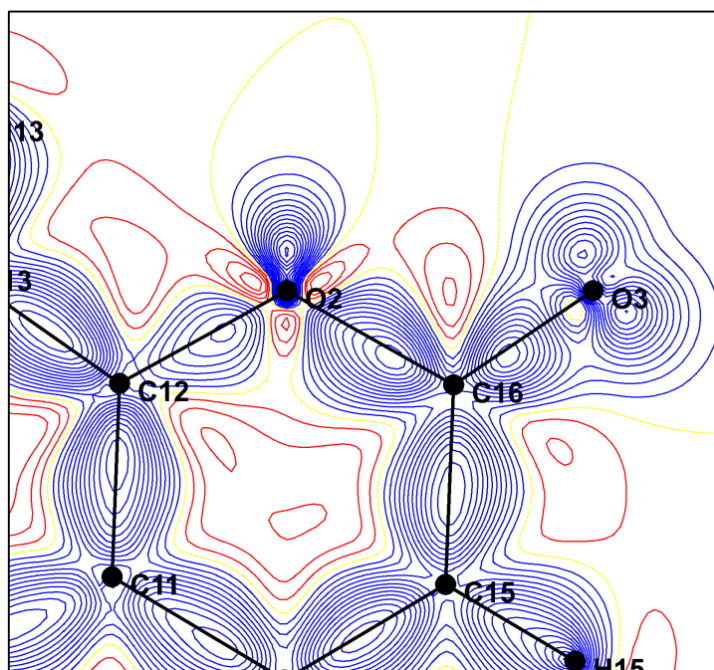
Les figures (3.2), (3.3) et (3.4) illustrent la densité de déformation dynamique sur le long des liaisons de la molécule 4-Méthyl-7- (salicylidene amino) coumarine. Nous remarquons que l'introduction des paramètres multipolaires dans le calcul de la densité électronique de déformation, a pour effet d'augmenter la hauteur des pics de densité et de centrer les maxima sur les liaisons. Nous observons aussi une meilleure résolution des pics qui représentent les doublets libres des atomes. La densité de ces doublets est donc plus importante à la présence de modèle multipolaire.



**Figure 3.2 :** Cartes de densité de déformation dynamique (a) dans le plans de groupe (2-hydroxyphenyl), (b) dans le plan de coumarine contours  $0.05e\text{\AA}^3$



**Figure 3.3 :** localisation de densité de déformation dynamique au niveau de liaison doublée  
( N1---C7) contours  $0.05e\text{\AA}^3$  .



**Figure 3.4 :** résolution de doublets électroniques indépendants pour les atomes : O2, O3  
contours  $0.05e\text{\AA}^3$

### 3.1. Interprétation des cartes de densités

Toutes les caractéristiques attendues liées aux liaisons covalentes ainsi que les doublets non liants des atomes d'oxygène sont clairement visibles sur ces cartes  $\Delta\rho$ . Elles illustrent les accumulations de charges sur les liaisons covalentes non polaires (C—C), sur les liaisons polaires (C—N, C—O) et dans les régions de la couche de valence non liée autour des atomes d'oxygène et d'azote. Il y a une petite déplétion électronique sur les liaisons polaires C=O et C—N près des atomes électronégatifs. Le pic de densité électronique sur la liaison C—N est faible, comme cela a déjà été observé dans la littérature [25].

Le pas des contours est de  $0.05 \text{ e}\text{\AA}^3$  pour toutes les cartes présentées, les densités électroniques positives et négatives sont représentées par des traits bleus et rouges, respectivement, la figure (3.2) (a) représente la répartition de la densité électronique dans le plan du premier cycle aromatique contenant les atomes C (1), C (2), C (3), C (4), C (5) et C (6), Dans ce plan, nous remarquons une accumulation de la densité électronique au milieu des liaisons. Nous observons aussi que les pics de densité sont quasiment centrés et ne présentent pas la même hauteur pour les liaisons équivalentes.

La figure (3.2) (b) représente la répartition de la densité électronique dans le plan de coumarine contenant les atomes de carbone C (8), C (9), C (10), C (11), C (12), C (13),... C (15). Ces liaisons ont pratiquement présentés la même hauteur pour les liaisons équivalentes.

Donc la figure (3.2) montre la répartition de la densité de la charge d'électrons dans deux plans différents de la molécule: le premier plan (a) formé par le groupe électroaccepteur (2-hydroxyphényle) et le second plan (b) contenant le groupe électromoteur (coumarine). Dans cette figure, on peut observer l'absence de densité sur les sites atomiques et l'apparition de tous les pics de densité de liaison comme prévu dans les littératures. Ces cartes consistent en une première confirmation concernant la haute qualité des ensembles de données et l'efficacité du modèle utilisé de Hansen et Coppens [26].

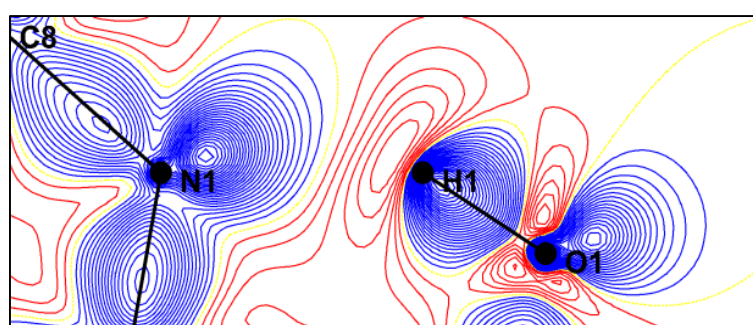
La figure (3.3) représente la répartition de la densité électronique dans le plan contenant les atomes C(8), N(1), C(7), la distribution des électrons est symétrique le long des liaisons C(7)-N(1) et C(8)-N(1), Sur cette figure, nous remarquons que la liaison (N1----C7) est plus riche en électrons et plus courte par rapport à la liaison simple tel que la liaison (N1----C8), ces observations sont en bon accord avec les résultats obtenus précédemment dans la partie de l'analyse structurale et thermique où on a trouvé la longueur de liaison (N1----C7)=  $1.29\text{\AA}$ . Par contre la longueur de liaison (N1----C8)= $1.45\text{\AA}$ . Les pics des doublets libres des atomes

d'oxygène O2 et O3 sont bien résolus, comme le montre la figure (3.4) où nous avons représenté le plan défini par les atomes C15, O2 et O3. Le pic de densité de doublet libre d'atome d'azote est relativement bien résolu. La densité électronique dans les différentes liaisons ne montre aucune anomalie. Les hauteurs différentes des pics sont dues au non planéité de fragment.

#### 4. Cartes de densité de déformation dans le plan de la liaison hydrogène

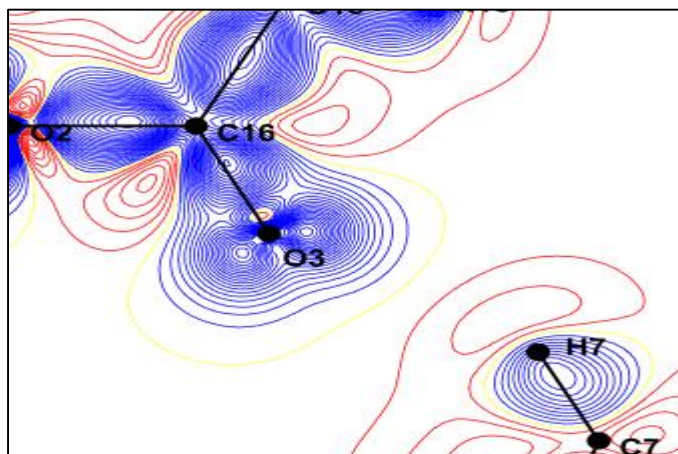
La figure (3.5) représente la densité électronique dans le plan des liaisons hydrogène existant dans la molécule 4-Methyl-7- (salicylidene amino) coumarine. Nous avons représenté uniquement la carte de densité de déformation dynamique. Les liaisons hydrogène sont représentées sur la carte par les traits discontinus en rouge.

La densité électronique dans les liaisons hydrogène intermoléculaire présente une déficience de charge entre le donneur et l'accepteur de la molécule. L'analyse de la hauteur des pics montre que cette déficience est plus importante pour le cas de la liaison hydrogène que nous avons qualifié de fortes dans le chapitre 2. En effet, pour la liaison C8—H1---N1, dont la distance donneur- accepteur est la plus courte (2.603 Å.) Alors que pour les autres liaisons hydrogène, nous notons que la déficience est nettement plus faible, comme, la liaison C13—H13---O3. Des travaux antérieurs basés sur des calculs théoriques de la distribution de la densité électronique [8-9] ont montré que la déficience de charge est principalement due à la contribution électrostatique, cette dernière étant le terme le plus important dans l'énergie de la liaison.



**Figure 3.5** : carte de densité électronique dans le plan de la liaison hydrogène intramoléculaire O1—H1---N, contours  $0.05e\text{\AA}^3$





**Figure 3.6 :** la carte de densité électronique dans le plan de la liaison hydrogène intermoléculaire C7—H7...O3 contours  $0.05e\text{\AA}^3$

### 5. Densité électronique résiduelle

En plus des facteurs d'accord statistiques, il est possible de calculer la densité électronique résiduelle, et sa représentation graphique. Ces cartes sont un critère de validation du modèle qui reproduit l'écart entre les données expérimentales et le modèle. Elle est calculée à partir de la série de Fourier de différences entre les facteurs de structure mesurés et ceux obtenus à partir du modèle. Deux types de cartes résiduelles peuvent être calculés suivant le modèle utilisé (sphérique ou multipolaire), dont les équations suivantes :

$$\Delta\rho_{res}(\vec{r}) = \rho_{obs}(\vec{r}) - \rho_{mul}(\vec{r})$$

$$\Delta\rho_{res}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left( |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{mul}(\vec{H})| \right) \cdot e^{-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} \quad (3-10)$$

Où  $F_{obs}$ ,  $F_{sph}$  et  $F_{mul}$  : sont respectivement les modules des facteurs de structure observés, ceux calculés à partir du modèle sphérique et ceux calculés à partir du modèle multipolaire.

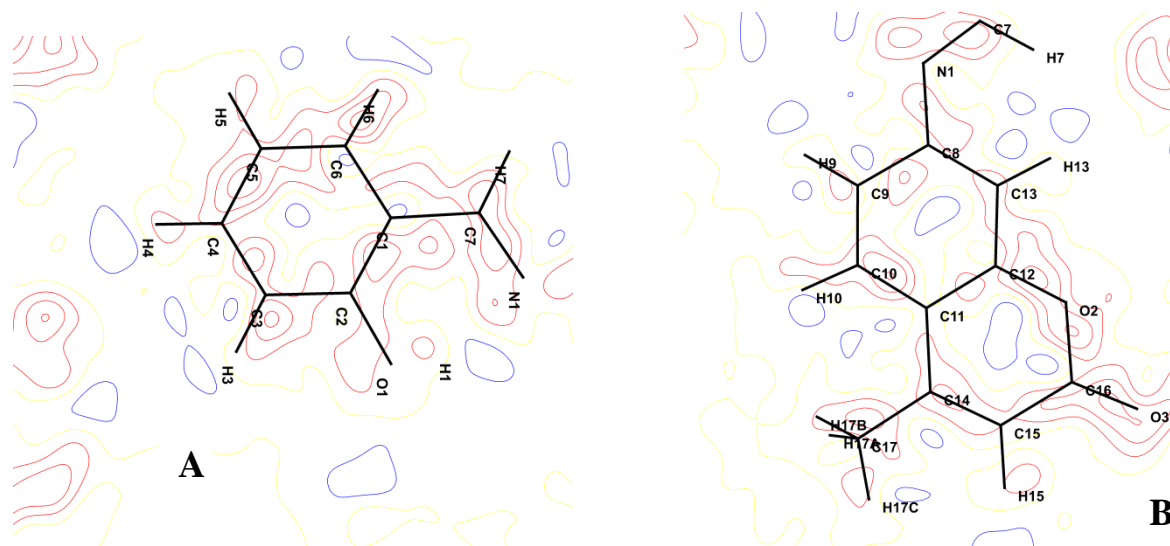
$K$  : est le facteur d'échelle.

$V$  : est le volume de la maille cristalline.

$FI_{sph}$  et  $FI_{mul}$  : sont les phases associées aux facteurs de structure obtenus à partir du modèle sphérique et du modèle multipolaire. Les cartes de densité résiduelle nous montrent les résidus qui n'ont pas été pris en compte par le modèle affiné. A haute résolution, les cartes issues du modèle multipolaire sont donc plus claires (montrent moins de pics résiduels) que celles du modèle sphérique.

La carte  $\Delta\rho_{\text{res}}^{\text{sph}}$  présente la déformation de la distribution électronique due aux interactions intra et intermoléculaires qui n'a pas été décrite par le modèle IAM. Dans le cas idéal d'un affinement, les cartes de densité résiduelle doivent être vierges de tous pics résiduel

### 6.1 Cartes de densité résiduelle.



**Figure 3.7 :** (A) Carte de densité résiduelle dans le plan de groupement (2-hydroxyphenyl), (B) dans le plan de coumarine, contours  $0.05e\text{\AA}^3$

## 6. Densité de déformation statique

La densité de déformation statique représente la différence entre la densité électronique Calculée à partir des fonctions de déformation et des paramètres de population du modèle Utilisé, et la densité électronique calculée par le modèle des atomes sphériques, soit :

$$\Delta(\rho) = (\rho)_{mult}(\vec{r}) - (\rho)_{sph}(\vec{r}) \quad (3-14)$$

Les pics de densité de la déformation statique sont nettement plus élevés que ceux obtenus à partir des cartes dynamiques (Figure 3-7), car cette densité a été calculée en négligeant l'effet de l'agitation Thermique.

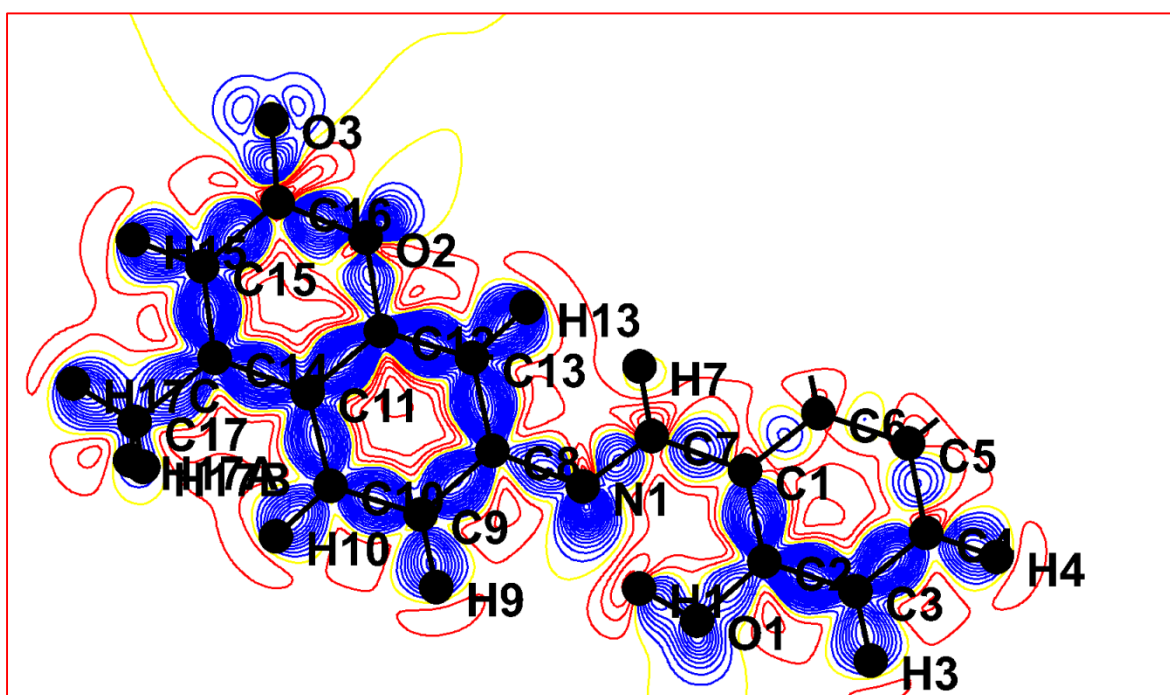


Figure 3.8 : Carte de déformation statique dans le plan moyen de la molécule.

**Références bibliographiques**

- [1] N. Bouberga et al, *Chin. Phys. B* V.23, N 1, (2014).
- [2] M. Drissi et al, *Journal of Crystallography*, ID 326457, Volume 1-7,( 2013).
- [3] N. Bouberga et al, *Rasayan.chem* ,V 9,N 4,751 - 761, (2016).
- [4] M. Drissi et al, *Molecule*, 20, 4042-4054, (2015).
- [5] Y. Megrouss et al, *Chin.Phys B*, V24, N10, 106103, (2015)
- [6] F. L. Hirschfeld, *Acta Cryst*, B27, 769-781, (1971).
- [7] R. F Stewart, *J. Chem. Phys* 58, 4430-4438, (1973).
- [8] P. Macchi, *Crystallography Reviews*, Vol. 19, No. 2, 58–101, (2013).
- [9] N. Dadda, *Composés Hybrides : Synthèse, Structure, Topologie et Densité Electronique des Liaisons Hydrogène*, thèse de doctorat , Université de Constantine, (2013).
- [10] N. K. Hansen and P. Coppens, *Acta Cryst*, A34, 909-921, (1978).
- [11] P. J. Becker and P. Coppens, *Acta Cryst* A31, 417-425. (1975).
- [12] E. Clementi and C. Roetti. Basic Functions and their Coefficients for Ground and Excited States of Neutral and Ionised atoms, *Data Tables* 14, 177, (1974).
- [13] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte and C. Jelsch, *J. Appl. Cryst* 34, 214-223, (2001).
- [14] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C.Lecomte. Advances in protein and small-molecule chargedensity refinement methods using MoPro, *J. Appl. Cryst* 38, 38-54, (2005)..
- [15] P. Coppens, G.T.N. Row, P.Leung, E. D. Stevens, P.J. Becker and Y.W.Yang ,*Acta Cryst.*, A 35, 63 (1979).
- [16] P.Coppens, *X –Ray Charge density and chemical Bonding*, IUCr, (1997).
- [17] B. Guillot, C. Jelsch, A. Podjarny and C. Lecomte, *Acta Crystal*, D64, 567-588,(2008).
- [18] V. Pichon-Pesme, C. Lecomte and H. Lachekar, *J of Phy Chem*, 99, 6242–6250, (1995).
- [19] T. S. Koritsanszky, A. Volkov and P. Coppens. *Acta Crystal*, A58, 464-472, (2002).
- [20] B. Dittrich, C. B. Hübschle, P. Luger and M. A. Spackman , *Acta Crystal*, D62,1325–1335, (2006).
- [21] C. Jelsch, V. Pichon-Pesme, C. Lecomte, A. Aubry. *Acta Crystal*, D54,1306-1318, (1998).
- [22] A. T. Brünger , *Nature (London)*, 355, 472–475, (1992).
- [23] F. Hamzaoui, *Etude par diffraction des rayons-x et calcul semi-empirique des grandeurs électrostatiques moléculaires du composé 3-méthyl-4-nitropyridine n-oxjde (pom)*, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de lille-France, (1995).

- [24] P. Coppens, T. N. Guru Row, P. Leung, E. D. Stevens, P. J. Becker, and Y. W. Yang, *Acta Cryst.* A35,63 (1979).
- [25] S. Khrifi , *Etude de la densité électronique précise dans un composé organique* Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de lille-France , (1996).
- [26] D. Chopra, T. S. Cameron, J. D. Ferrara, T. N. Guru Row. *J.of Phys Chem A*, **110**, 10465–10477, (2006)

**Chapitre 4**  
**PROPRIETES**  
**ELECTROSTATIQUES**

### Charges nettes atomiques

La somme des charges topologiques est de  $+ 0,10076|e|$  pour une molécule de 4-Méthyl-7-(salicylideneamino) coumarine, soit presque l'électroneutralité, ce qui est un indicateur de fiabilité. Les coefficients de la population de valence  $P_V$  ont été employés pour estimer les charges partielles sur les différents atomes selon l'équation :

$$q = N - P_V \quad (4,2)$$

Où  $N$  est le nombre d'électrons de valence de l'atome neutre et isolé et cette définition de la charge est un moyen d'accéder à la charge nette atomique. Les charges nettes atomiques obtenues par la méthode expérimentale utilisant le modèle multipolaire sont comparées à celles obtenues à partir des calculs théoriques. Des calculs *ab initio* ont été effectués par la méthode HF / 6-31G \* en utilisant le programme Gaussian. Les résultats obtenus à la fois par la théorie et les méthodes expérimentales sont résumés dans le tableau 4,2. Les atomes d'azote et d'oxygène portent toutes des charges négatives, ce qui est en accord avec leur nature électro-négative. Tous les atomes d'hydrogène  $C_{sp^2}-H$  sont positifs, de même, les atomes d'hydrogène  $C_{sp^3}-H$  sont positivement chargés comme cela pouvait être attendu. Les charges  $q_{mult}$  des atomes de carbone montrent une large gamme de valeurs (allant de  $-0,06|e|$  à  $+0,06|e|$ ) (Tableau 4,2) et semblent être reliées à la nature des atomes auxquels ils sont liés. Néanmoins, les charges  $q_{mult}$  des atomes de carbone sont plus contrastées. Le signe et l'amplitude des charges  $q_{mult}$  sont généralement en accord avec le transfert de charges attendu, compte tenu de l'électro-négativité des atomes voisins. Au terme de quelques cycles d'affinement des coefficients de contraction et de dilatation  $K$  et des coefficients de population de valence en appliquant la méthode des moindres carrés, les coefficients de contraction-dilatation  $K$  à l'issue de cet affinement sont représentés dans le tableau 4,1.

**Tableau 4,1:** les coefficients de contraction-dilatation  $K$ ,

Atom	K	K'
O1	0,988620	0,926820
O2	0,989890	1,029880
O3	0,993700	0,953980
N1	0,994330	0,966990
C1	1,011270	0,923870
C2	1,001900	0,919870
C3	0,998910	0,933240
C7	1,000450	0,919020
C8	1,004400	0,923650
C12	1,009190	0,917270
C14	1,001570	0,945090
C16	0,991080	0,921460
C17	0,998430	0,870530
H1	1,155900	1,498650
H3	1,155750	1,180640
H7	1,162590	1,181230
H17A	1,158630	1,177060



Tableau 4,2 :Charges nettes atomique de 4- methyl-7-( salicylideneamino)comarine,

Atomes	Pv	Qmultipolaire	Qab initio
O1	6,25076	-0,25076	-0,6195
O2	6,23176	-0, 23176	-0,5537
O3	6,13276	-0, 13276	-0,4087
N1	5,12076	-0, 12076	-0,5933
C1	3,93076	0,06924	0,2428
C2	4, 01576	-0, 01576	-0,1106
C3	4,01676	-0, 01676	-0,1193
C4	4,05200	-0,05200	-0,1345
C5	4,05200	-0,05200	-0,1633
C6	4,05200	-0,05200	0,0681
C7	4,13276	-0, 13276	0,0988
C8	3,97976	0,02024	0,2041
C9	4,05200	-0,05200	-0,1095
C10	4,05200	-0,05200	-0,1703
C11	3,93076	0,06924	0,0806
C12	3,93176	- 0,06824	0,2164
C13	4,05200	-0,05200	-0,1028
C14	4,03376	-0, 03376	0,1424
C15	4,05200	-0,05200	-0,2151
C16	4,10776	-0, 10776	0,4983
C17	4,00476	-0, 00476	-0,4842
H1	0,80676	0,19324	-0,5537
H3	0,91276	0,08724	0,1478
H4	0,91276	0,08724	0,1366
H5	0,91276	0,08724	0,1318
H6	0,91276	0,08724	0,1771
H7	0,85176	0,14824	0,1540
H9	0,91276	0,14824	0,4117
H10	0,91276	0,14824	0,1428
H13	0,91276	0,14824	0,1633
H15	0,91276	0,14824	0,1597
H 17a	0,95376	0,04624	0,1695
H 17b	0,95376	0,04624	0,1688
H 17c	0,95376	0,04624	0,1622

### Moment Dipolaire Moléculaire

Le moment dipolaire d'une molécule ou d'un fragment de molécule  $\vec{\mu}$  exprimé en  $e^- / \text{Å}$  peut être calculé à partir de l'expression

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{r}_i q_i + \sum_i \vec{\mu}_i \quad (4,3)$$

où :  $\vec{r}_i$  : vecteur position du noyau de l'atome i exprimé en Angstrom  $\text{Å}$

$q_i$ : charge nette de l'atome i exprimée en électrons

$\vec{\mu}_i$ : Moment dipolaire de l'atome i; ces moments sont exprimés en fonction des coefficients des composantes des dipôles du développement multi-polaire,

La charge nette atomique  $q_i$  est déterminée par  $q_i = Z_i - (P_{ic} + P_{iv} + P_{ioo})$   $Z_i$  est la charge du noyau de l'atome i  $P_{ic}$  et  $P_{iv}$  sont les coefficients de population des fonctions  $\rho_i$  coeur et  $\rho_{iv}$  valence,  $P_{ioo}$  est égal à zéro d'après le choix des axes locaux. Les composantes du moment dipolaire dans le système d'axes cristallins sont donc:

$$\begin{aligned} \mu_x &= \sum_i x_i q_i + \sum_i \mu_{ix} \\ \mu_y &= \sum_i y_i q_i + \sum_i \mu_{iy} \\ \mu_z &= \sum_i z_i q_i + \sum_i \mu_{iz} \end{aligned} \quad (4,4)$$

Dans le système d'axes de la maille, il est difficile de repérer l'orientation du vecteur  $\vec{u}$  par rapport à l'orientation de la molécule dans la maille, Il est donc souvent plus aisé de déterminer le vecteur moment dipolaire dans un système d'axes moléculaires qui tient compte des symétries de la molécule,

#### 1, Moment dipolaire dans un système d'axes moléculaires

Le choix de l'origine et des vecteurs de base du système d'axes moléculaires est arbitraire sauf dans le cas des molécules chargées (ions), Pour une interprétation pratique des résultats, l'origine est choisie au centre de masse G de l'entité chargée et le système d'axes moléculaires est choisi orthogonal. Soient  $\vec{e}_i$  les vecteurs de base du système moléculaire et  $\vec{a}_i$  les vecteurs de base du système cristallin, Nous pouvons écrire les relations :

$$\begin{aligned} \vec{e}_i &= B\vec{a}_i \\ \vec{r}_i^M &= B^{-1}(\vec{r}_i - \vec{T}_o) \end{aligned} \quad (4,6)$$

où  $\vec{r}_i^M$  et  $\vec{r}_i$  représentent les positions atomiques dans les systèmes moléculaire et cristallin respectivement,  $\vec{T}_o$ , la translation de l'origine et B, la matrice de transformation des vecteurs de base. Si G et  $G^M$  sont les matrices réelles symétriques dont les éléments sont définis précédemment pour les systèmes cristallins et moléculaires, nous aurons alors :

$$G^M = B^T G B$$

Le moment dipolaire dans le système moléculaire prend la forme :

$$\begin{aligned} \vec{\mu}^M &= \sum_i \vec{r}_i^M q_i + \sum_i \vec{\mu}_i \\ \text{ou} \quad \vec{\mu}^M &= B^{-1} \vec{\mu} - B^{-1} \vec{T}_o \sum_i q_i \end{aligned} \quad (4,7)$$

Pour une molécule neutre  $\sum_i q_i = 0$ , le moment dipolaire moléculaire  $\vec{\mu}^M$  ne dépend pas du choix de l'origine

$$\vec{\mu}^M = B^{-1} \vec{\mu} \quad (4,8)$$

et puisque B est unitaire,

$$\left| \vec{\mu}^M \right| = \left| \vec{\mu} \right| \quad (4,9)$$

Par contre, pour un fragment de molécule chargé,  $\sum_i q_i$  n'est pas nul et  $\vec{\mu}^M$  dépend de la translation  $\vec{T}_o$ ,

## 2, Orientation du moment dipolaire

Dans le cas général, seule l'orientation du moment dipolaire moléculaire dans le système moléculaire choisi conduit à une interprétation directe. Soit  $\theta_i$  l'angle du dipôle  $\vec{\mu}^M$  avec le vecteur de base  $\vec{e}_i$ , Nous pouvons définir  $\theta_i$  par  $\cos \theta_i$  tel que :

$$\vec{\mu}^M \cdot \vec{e}_i = \left| \vec{\mu}^M \right| \left| \vec{e}_i \right| \cos \theta_i$$

Or,  $\{\vec{e}_i\}$  est un système normalisé donc

$$\vec{\mu} \cdot \vec{e}_i = |\vec{\mu}| \cos \theta_i$$

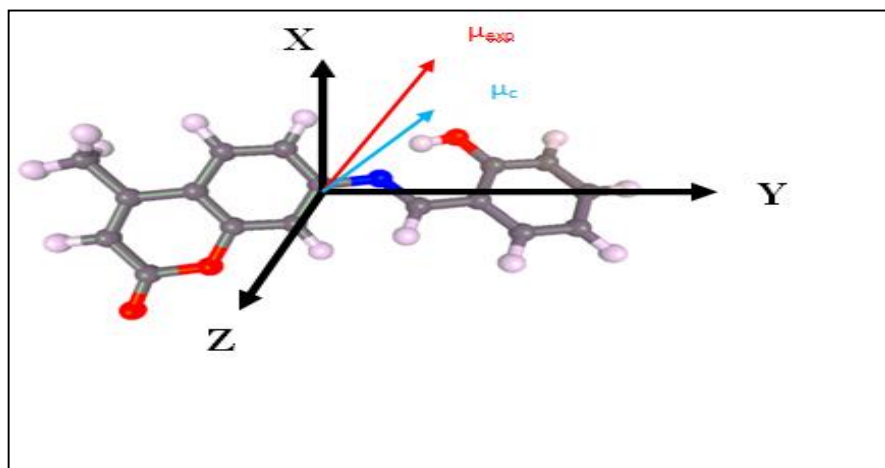
$$\text{Ou} \quad \mu_i = |\vec{\mu}| \cos \theta_i \quad (4,10)$$

La conclusion générale de ces évaluations du moment dipolaire est que la région des groupes coumarine est électronégative tandis que la région des groupes de C-H est électropositive, Le moment dipolaire moléculaire a été calculé pour l'ensemble de la molécule à partir des valeurs obtenues par les calculs théoriques et les méthodes expérimentales, Ces résultats, exprimés dans le système d'axes moléculaires, sont présentés dans le tableau (4,3),

Les directions des moments dipolaires épousent grossièrement l'axe de transfert de charge (Figure 4,1) Dans ce cas, nous pouvons noter l'influence de la charge des deux atomes d'oxygène du groupement coumarine (O) qui repoussent le vecteur vers les atomes de carbone (cycle benzénique), Si nous comparons ces résultats illustrés dans le tableau (4,3), nous constatons que les modules du moment dipolaire moléculaire obtenus par les calculs théoriques (ab initio) sont un peu inférieurs que leurs homologues obtenus à partir des résultats de diffraction des rayons X, Ceci est certainement dû au fait que dans les méthodes théoriques, la molécule est supposée isolée, alors que pour les méthodes expérimentales la molécule est engagée dans un cristal,

**Tableau 4.3 :** Composants du moment dipolaire de la distribution des charges à partir des modèles de charges ponctuelles (B3LYP/6-31G \*) et comparaison avec les composants dérivés de la densité électronique expérimentale (affinement multipolaire),

Moment dipolaire	Méthodes	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	$\mu$ (Debye)
Experimental	Diffraction X	-0,2171	-0,4577	5,9437	<b>5,9652</b>
Théorique	DFT	- 1,002	-3,1921	1,4912	<b>3,6629</b>
	HF	-1,3088	-3,5770	2,6871	<b>4,6613</b>



**Figure 4.1:** Orientation du moment dipolaire moléculaire du composé du titre; L'origine est au centre de masse de la molécule;  $\mu_{\text{exp}}$ : moment dipolaire moléculaire du modèle multipolaire,  $\mu_{\text{c}}$ : moment dipolaire moléculaire du calcul ab initio,

### Potentiel électrostatique

Le potentiel électrostatique  $V(\vec{r})$  est une propriété qui permet de fournir des informations sur la réactivité chimique ou décrire les interactions intermoléculaires, Grâce à la force électrostatique  $\vec{F}(\vec{r})$  engendrée sur les lignes de champ, établies comme conséquence de  $V(\vec{r})$  et  $\vec{E}(\vec{r})$ , les molécules vont s'approcher et interagir entre elles selon certaines directions préférentielles, Les régions électrophiles (régions de potentiel électrostatique positif) et nucléophiles (régions de potentiel électrostatique négatif) gèrent cette communication intermoléculaire et sont à l'origine des réactions chimiques, Le potentiel électrostatique est défini à partir de la distribution de charge totale par l'expression suivante :

$$v(\vec{r}) = \int \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} \rho(\vec{r}) d^3r \quad (4,11)$$

A partir de la distribution de la densité électronique expérimentale, on peut déterminer le potentiel électrostatique d'un atome, d'une molécule ou d'un groupement moléculaire dans le cristal, Le potentiel électrostatique est une mesure du changement dans l'énergie quand une charge ponctuelle est déplacée de l'infini à une position dans le domaine de la distribution des charges, Si la valeur du potentiel électrostatique est négative, une charge ponctuelle  $+q$  est attirée vers la région de la distribution de charge, Si la valeur de potentiel électrostatique est

positive, cela signifie que la charge ponctuelle +q va déstabiliser la région la distribution de charge proche, Le potentiel électrostatique peut-être calculé directement à partir de la densité électronique du modèle Hansen-Coppens obtenue expérimentalement [1, 2], En effet, dans cette procédure, le potentiel total se calcule comme l'addition des contributions atomiques, où chacune est décrite à partir d'une décomposition en trois contributions [3-6] :

$$V(r)_{at} = V(r)_{coeur} + V(r)_{val} + \Delta V(r) \tag{4,12}$$

Où  $V(r)_{coeur}$ ,  $V(r)_{val}$  et  $\Delta V(r)$  sont respectivement les potentiels des électrons du cœur avec la contribution du noyau, des électrons de valence avec symétrie sphérique et des électron de valence avec une distribution non-sphérique, ils sont décrits par les expressions suivantes :

$$V_{coeur}(r) = \frac{Z}{|r-R|} - \int_0^\infty \frac{\rho_{coeur}(r')}{|r-R-r'|} d^3r' \tag{4,13}$$

$$V(r)_{val} = \int_0^\infty \frac{P_{val} K^3 \rho_{val}(Kr')}{|r-R-r'|} d^3r' \tag{4,14}$$

$$\Delta(v) = -4\pi \sum_{lm} \frac{k' p_{lm}}{2l+1} \left[ \frac{1}{k^{(l+1)} |r-R|^{(l+1)}} \right] \int_0^{k|r-R|} t^{1+2} R_l(t) dt + k^l |r-R| \int_{k|r-R|}^\infty \frac{R_l(t)}{t^{l-1}} dt d_{lm} \tag{4,15}$$

Où Z est la charge du noyau,  $\rho_{coeur}$  et  $\rho_{val}$  sont les densités électroniques du coeur et de la valence, R est la position du noyau et,  $r'$  est la position de l'élément de volume relativement à R, La Figure 4,2 montre la définition des différents vecteurs dans les expressions précédentes, Pour une description plus approfondie des trois termes [1],

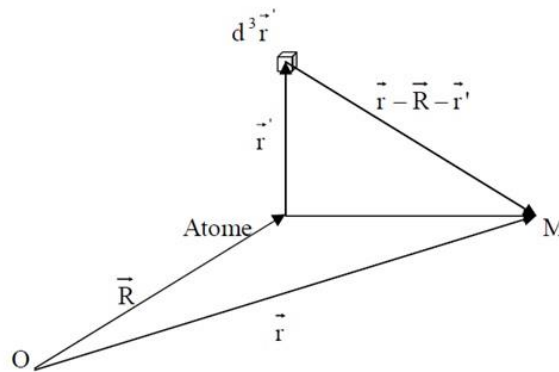
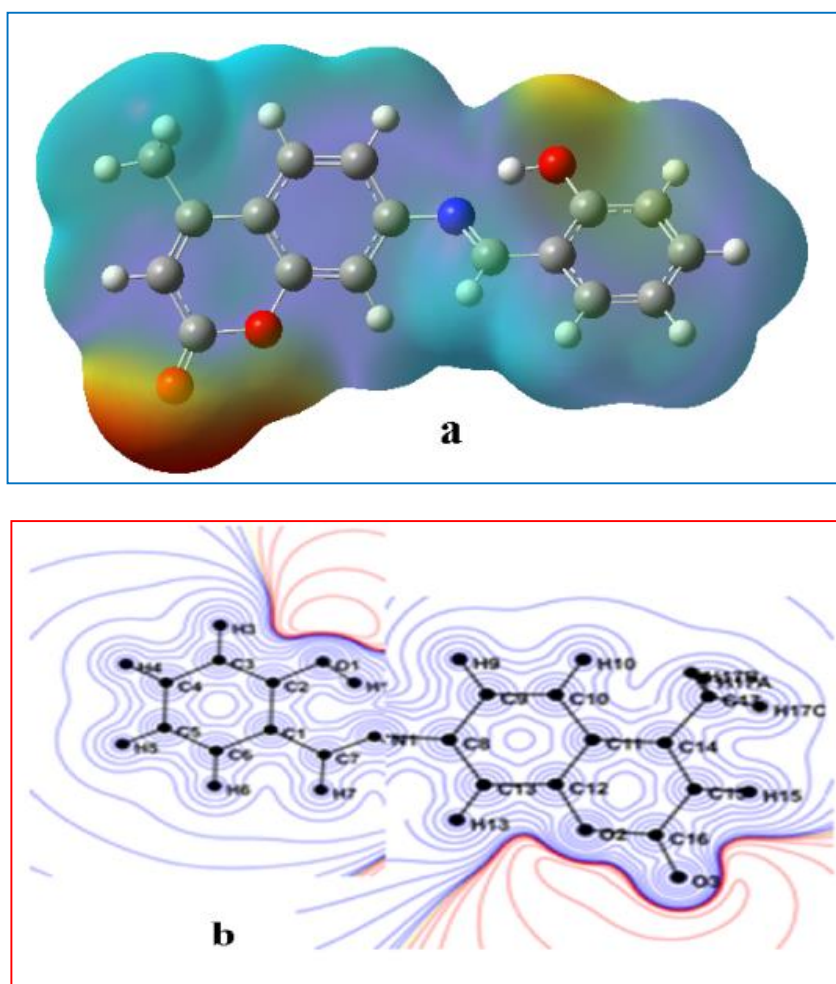


Figure 4,2 : définition des vecteurs utilisés dans le calcul du potentiel électrostatique,

Dans cette thèse la carte de potentiel électrostatique expérimental a été calculée par le programme V MOPRO [7] et pour dessiner la carte théorique, on a utilisé le programme : gauss view, Les figures 4,3(a) et (b) représentent le potentiel électrostatique de déformation dans le plan moyen de la molécule, On remarque que le potentiel attractif se situe du côté de groupement coumarinee, et le potentiel répulsif est du côté de groupement hydroxyle phényle, Nous voyons que  $v(\vec{r})$  est donc l'énergie d'interaction coulombienne de la densité de charge avec une charge positive et ponctuelle, Cette grandeur va donc permettre de caractériser toute interaction à fort caractère électrostatique dans le milieu cristallin telle que les liaisons hydrogènes et les interactions ioniques,



**Figure 4.3:** potentiel électrostatique de déformation autour de la molécule 4- methyl-7-(salicylideneamino)coumarine,(a) : théorique, (b) :expérimental Trait en bleu: contour équipotentiel positif,trait en rouge : contour équipotentiel négatif,

**Références bibliographiques :**

- [1] N, Bouhaida, N, E, Ghermani, C, Lecomte and A, Thalal, Acta Cryst A53, 556-563, (1997),
- [2] N, E, Ghermani, N, Bouhaida and C, Lecomte, Acta Cryst A49, 781-789,(1993),
- [3]N, E, Ghermani, N, Bouhaida and C, Lecomte, Electros: Computeur Programs to Calculate Electrostatic Properties from High Resolution X-ray Diffraction, (1992),
- [4] N, E, Ghermani, C, Lecomte and N, Bouhaida, J of physical sciences48, 91-98, (1993),
- [5] R, F, Stewart, Chem, Phys, Lett, 65, 335-338, (1979),
- [6] R, F, Stewart, God, Jugosl,cent, cristall, 17, 1-24, (1982),
- [7] B, Guillot, Acta Cryst A67, 511-512, (2011),



# **CONCLUSION ET PRESPECTIVES**

## Conclusion et perspectives :

Dans le cadre de cette thèse, 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 haute résolution sur monocristal à basse température (173 K), dans un composé organique à propriété optique non linéaire : Le 4-Methyl-7-(salicylideneamino) coumarine. Cette analyse nécessite des connaissances et des outils adaptés différents de la cristallographie conventionnelle.

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.

Du côté de l'enregistrement des données, il est à noter que le choix du monocristal est d'une grande importance pour l'obtention d'intensités exploitables. Les intensités ainsi mesurées ont été traitées soigneusement à l'aide de la chaîne de programme basée sur le formalisme de Blessing pour nous permettre la réduction et la correction des intensités brutes de l'ensemble des différentes erreurs expérimentales qui ont pu affecter ces mesures comme l'absorption, la polarisation et l'extinction. On note au passage qu'une erreur de plus de 2% sur la mesure des intensités diffractées rendrait le spectre inutilisable d'un point de vue de la détermination de la répartition de la densité de charge malgré une exploitation correcte et acceptable de la description de la structure tridimensionnelle de la molécule.

La résolution structurale a été effectuée à l'aide du programme Shelxs bâti autour du formalisme des méthodes directes permettant une meilleure approche de problème de la phase dans les systèmes moléculaires. Les positions initiales des atomes proposées par ce dernier programme ont pu être améliorées par une succession d'affinement stratégiques réalisées à l'aide du programme Shelxl 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.

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.

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 4-Méthyle-7-(salicylideneamino) coumarine. Pour mener à terme cette étude, nous avons procédé à l'analyse thermique de la structure en terme de bloc rigide qui consiste à considérer les atomes lourds de la molécule solidaires les uns des autres via les différentes liaisons chimiques et pouvant bénéficier de certains degrés de liberté en fonction de la nature même de ces liaisons. Dans ces conditions, on peut facilement remonter aux mouvements des différents atomes H liés aux extrémités de la molécule. La connaissance des paramètres d'agitation thermique des atomes hydrogène est indispensable pour toute étude d'une répartition de la densité de charge. Ce dernier travail a été rendu possible grâce à l'utilisation du programme THMA permettant de décrire le mouvement de la molécule en terme de trois tenseurs (T, L, S) traduisant la rotation, la translation et la libration de la molécule à l'intérieure de la maille. Dans notre cas, nous avons introduit un seul degré de liberté relatif à la libration située autour de liaison C8-N1.

Les paramètres d'agitation thermique des atomes Hydrogène, ainsi obtenus par l'analyse thermique en terme de blocs rigides a rendu possible la description correcte de la répartition de la densité de charge dans les différentes sections de la molécule. Cette dernière étude a été réalisée grâce au package MOPRO développé par l'association de l'Union Internationale de Cristallographie.

La connaissance de la fonction densité de charge permet de remonter aux grandeurs physiques électrostatiques du composé, telles que les charges nettes atomiques, le gradient du champ électrostatique au voisinage de la molécule ainsi que 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 groupement hydroxyphényl et du groupe Coumarine. 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. La direction du moment dipolaire dépend principalement de la position des substituant et son orientation est indiquée vers le groupement 2-hydroxyphényl. Cette orientation est en parfait accord avec l'extension du

potentiel électrostatique proposée par l'ensemble des méthodes qui décrivent un potentiel positif autour des groupes 2-hydroxyphényl et un potentiel négatif autour des groupes de coumarine confirmant ainsi le sens du transfert de charge intramoléculaire existant au sein de cette molécule.

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 pour décrire les différentes liaisons hydrogènes existantes dans ce composé. L'exploration de l'environnement moléculaire au sein de la cellule unitaire a donné lieu à deux types d'interactions: la première concerne une forte liaison hydrogène intramoléculaire de type O1-H1...N1 et la seconde implique des faibles liaisons hydrogènes intermoléculaires.

Parallèlement à l'étude cristallographique nous avons entrepris des calculs théoriques type *ab initio* 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 optiques non linéaires intéressantes de ce composé. Nous envisageons ainsi reproduire la même étude sur d'autre composé de la même famille en modifiant les substituants de la molécule. D'un autre côté, une étude théorique type *ab initio* tenant en compte de l'interaction intermoléculaire viendrait compléter l'ensemble des informations connues sur ces composés **et permettrait une meilleure estimation** des tenseurs de la polarisabilité linéaire et de l'hyper polarisabilité non linéaire de ces composés.

# LISTE DES FIGURES

---

Figure 1-1: Diffraction des rayons X par un cristal	29
Figure 1.2 : décomposition d'une onde diffractée	33
Figure 1.3 : Facteur de polarisation	34
Figure 1.4 : Correction de Lorentz	35
Figure 1.5 : Facteur de polarisation	36
Figure 1.6 : un cristal traversé par un rayonnement x	36
Figure 1.7: défauts structuraux (dislocations)	37
Figure 1.8. Algorithme de résolution structurale par les méthodes directes	42
Figure 2-1 molécule de coumarine	53
Figure 2-2 : Structure de : (a) l'Acide Cinnamique (b) benzoberane	58
Figure 2-3 Formule développée de la molécule	55
Figure. 2-4 : Présentation du groupe d'espace $P2_1/c$	56
Figure 2-5 : pics de la densité électronique élevée	61
Figure 2-6 : squelette de la molécule obtenu à la fin de l'étape de la résolution structurale	63
figure 2-7 : la stéréochimie de la molécule 4-méthyl-7-(salicylidèneamino) coumarine, .	67
Figure 2-8 : Calcul des distances interatomiques	67
Figure 2-9 : Calcul des angles de valence.	69
Figure 2-10 : Schéma descriptif d'un angle de torsion.	70
Figure 2-11 : Vue perspective de la molécule après l'affinement selon mopro viewer	72
Figure 2-12 représentation de différents types de liaisons hydrogène au niveau du cristal	73
Figure 2-13: l'empilement moléculaire dans la maille	74
Figure 2-14 : Rotation du groupement R autour de la liaison A-B	75

## LISTE DES FIGURES

Figure 2-15 : libration autour de la liaison N1-C8	77
Figure 2-16 : Ellipsoïdes d'agitation thermique de différents atomes dans la molécule	78
Figure3-1: Carte de déformation expérimentale dans le plan cycle benzénique et le plan de la coumarine	95
Figure3-2: Cartes de densité de déformation dynamique (a) dans le plans de groupe (2-hydroxyphenyl), (b) dans le plan de coumarine.	97
Figure3-3 localisation de densité de déformation dynamique au niveau de liaison doublée ( N1---C7)	97
Figure3-4 : résolution de doublets électroniques indépendants pour les atomes: O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>	98
Figure 3-5: La carte de densité électronique dans le plan de la liaison hydrogène intramoléculaire	100
Figure 3-6 : La carte de densité électronique dans le plan de la liaison hydrogène intermoléculaire	100
Figure 3-7-A : Carte de densité résiduelle(A) dans le plans de groupement (2-hydroxyphenyl (B) dans le plan de coumarine .	101
Figure 3-8- : Carte de déformation statique dans le plans moyenne de la molécule	102
Figure 4. 1 : Orientation du moment dipolaire moléculaire du composé du titre; L'origine est au centre de masse de la molécule; M <sub>exp</sub> : moment dipolaire moléculaire du modèle multipolaire; M <sub>c</sub> : moment dipolaire moléculaire du calcul ab initio.	112
Figure 4-2 : définition des vecteurs utilisés dans le calcul du potentiel électrostatique.	113
Figure 4.3: Le potentiel électrostatique de déformation dans la molécule 4- methyl-7-(salicylideneamino)comarin.Pas de contours = 2 Kcal/mole	114

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 2.1.</b> données cristallographiques et conditions expérimentales de la molécule	<b>57</b>
<b>Tableau 2.2:</b> Paramètres des positions atomiques de la molécule 4-méthyl-7-(salicylidèneamino) coumarine,	<b>65</b>
<b>Tableau 2.3 :</b> Distances interatomiques de la molécule 4-méthyl-7-(salicylidèneamino) coumarine.	<b>68</b>
<b>tableau 2.4 :</b> Les valeurs des angles de valence (°) .	<b>70</b>
<b>Tableau 2.5 :</b> Angles de torsion	<b>71</b>
<b>Tableau 2.6:</b> liaisons Hydrogènes et leurs propriétés dans le cristal de 4-méthyl-7-(salicylidène amino) coumarine.	<b>73</b>
<b>Tableau 2.7 :</b> Paramètres vibration de bloc rigide : les tenseurs T (rad <sup>2</sup> ) L (Å <sup>2</sup> ) et S(rad Å)	<b>78</b>
<b>Tableau 2.8 :</b> Tenseur de vibration dans le système cristallin.	<b>79</b>
<b>Tableau 2.9 :</b> Paramètres d'agitation thermique pour les atomes d'hydrogène (Å <sup>2</sup> )	<b>80</b>
<b>Tableau 2- 10 :</b> Matrice De Déplacement Quadratique Moyen(Msda)	<b>81</b>
<b>Tableau 3.1 :</b> Facteurs de confiance de l'affinement kappa	<b>89</b>
<b>Tableau 3.2 :</b> Facteurs de confiance de l'affinement multipolaire.	<b>90</b>
<b>Tableau 4.1:</b> Les coefficients de contraction-dilatation K.	<b>107</b>
<b>Tableau 4.2 :</b> Charges nettes atomique de 4- méthyl-7-( salicylidèneamino)comarine.	<b>108</b>
<b>Tableau 4.3 :</b> Composants du moment dipolaire de la distribution des charges à partir des modèles de charges ponctuelles (B3LYP / 6-31G *) et comparaison avec les composants dérivés de la densité électronique expérimentale (affinement multipolaire).	<b>111</b>

**Articles internationaux**

[1] **Y.Megrouss**, N. Benhlime, R. Bahoussi, N. Boukabcha A, Chouaih and F.Hamzaoui, «Determination of electrostatic parameters of a coumarine derivative compound C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> by X- ray and density functional theory « CHIN. PHYS.B V.24.N.10(2015) ».

[2] M. Drissi,N.Benhalima ,**Y.Megrouss**, R. Rahmani, A, Chouiah and F, Hamzaoui. Theoretical and experimental Electrostatic potential a round the m-Nitrophenol Molecule. *Molecules*, 20, 4042-4054.(2015); doi:10.3390/molecules20034042.

[3]M. Drissi, A. Chouiah, ,**Y.Megrouss**, and F. Hamzaoui.« Electron charge density distribution from X ray –diffraction study of the 4-methoxybenzencarbothioamide.Hindawi Publishing Corporation, *Journal of Crystallography*, Article ID 326457, pages7 (2013).<http://dx.doi.org/10.1155/2013/326457>

[4]N. Boubegra, **Y. Megrouss**, N. Boukabcha, A. Chouaih and F. Hamzaoui , «the electrostatic properties of 1,2-dimethyl-3- nitrobenzene compound: *ab initio* calculation and x-ray charge density analysis». *Rasayan Journal of Chemistry*, (2016).

**Communicationsnationals et internationaux**

[1] **Y .Megrouss**,A. Chouiah.and F.HAMZAOUI, 5ème école de cristallographie, Université mohamed -v-oujda–MAROC «Résolution de structure cristallines monocristaux et poudres».«EMC5 -2013», du 24au 26 octobre 2013a SAIDIA (Maroc)

[2]**Y .Megrouss** , N.Boukabcha A, chouaih and F,HAMZAOUI , *Congres de l'association francaise de cristallographie ,Marseille , France* , «Structural study and properties by usingrx technique and molecular modeling of a coumarinderivative compound C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>» 4-7 juillet 2016

[3]N.Boukabcha ,S .yahyaoui,**Y. Megrouss**, A. Chouaih and F. Hamzaoui ,international conference on progress in applied science. «Theatrical investigation and electron density study of 4 methyl –n-((5-nitrothiphen-2-ylmethylidene)aniline compound »ICPAS '17-4-7 janvier 2017 TURQUIE.

[4]S .Yahiaoui , N.Boukabcha,**Y. Megrouss**,Chouaih and F. Hamzaoui, international conference on progress in applied science TURQUIE «Xray diffraction and Theoretical



investigation of new merocyanines dyes from 4-me-3n-(2-methoxyphenyl)4-thiazolidene)-5(2thioxo -3-n(2-methoxy phenyl thiazodiline-4-on).ICPAS '17.4-7 Janvier 2017.

[5]A.Djafri, N.Boukabcha, **Y. Megrouss**,A.Djafri, A.Chouiah. Lepremier colloque maghrébin sur la chimie des hétérocycles «synthèse de derivesthiazoliquehautement fonctionnalisés,études structural par diffraction RX et par calculsthéoriques».CMCH1-2017. Le 16-17 MAI 2017 .TUNISIA.

[6] **Y .Megrouss**,A.Chouiah.and F.Hamzaoui, deuxième Journée Scientifique des Doctorants, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem « Détermination de la distribution de la densité électronique dans un composé organique ».« JSDOCFST-2013 », 19 Mai 2013

[7]**Y .Megrouss**, A.Chouiah.and F.Hamzaoui ,3<sup>ème</sup> Journée des Doctorants Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem «*Grandeurs électrostatiques du composé 4-methyle-7-(salicylideneamino)coumarin*».19 Mai 2014,

# Determination of electrostatic parameters of a coumarin derivative compound $C_{17}H_{13}NO_3$ by x-ray and density functional theory

Youcef Megrouss, Nadia Benhalima, Rawia Bahoussi, Nouredine Boukabcha, Abdelkader Chouaih, and Fodil Hamzaoui<sup>†</sup>

Laboratoire de Technologie et Propriété du Solide (LTPS), University of Mostaganem, Mostaganem 27000, Algeria

(Received 13 March 2015; revised manuscript received 11 May 2015; published online 20 August 2015)

This work is devoted to the experimental determination of the electrostatic properties of the molecular 4-methyl-7-(salicylidene amino) coumarin ( $C_{17}H_{13}NO_3$ ) using high resolution x-ray diffraction data. The experimental results are compared with those obtained theoretically from calculation type *ab initio*. The experimental investigation is carried out using the molecular electron charge density distribution based on the multipolar model of Hansen and Coppens. However the theoretical calculations are conducted by using the molecular orbital B3LYP method and the Hartree–Fock (HF) approximation with the basis set 6-31G (d,p) implemented in the Gaussian program. In addition to the structural analysis, the thermal agitation is also analyzed in terms of rigid blocks to ensure a better precision of the results. Subsequently, the electrostatic atomic and molecular properties such as the net charges, the molecular dipolar moment to highlight the nature of charge transfer existing within the molecule studied are derived. Moreover, the obtained electrostatic potential enables the localization of the electropositive and the electronegative parts of the investigated molecule. The present work reports in detail the obtained electrostatic properties of this biologically important molecule.

**Keywords:** electron charge density, electrostatic potential, molecular dipole moment and x-ray diffraction

**PACS:** 61.50.-f, 61.05.cp, 31.15.A-, 31.15.ap

**DOI:** 10.1088/1674-1056/24/10/106103

## 1. Introduction

The coumarin derivatives have been largely investigated by many researchers for their various biological properties.<sup>[1]</sup> It has been shown that the biological activity is directly related to the configuration and the charge density distribution around the asymmetric sites of the concerned molecules.<sup>[2–4]</sup>

In this context, the present work focuses on the study of the molecular electrostatic potential and provides some other electrostatics properties such as the net atomic charges and the molecular dipole moment. Both experimental and theoretical investigations are presented here.

The experimental investigation is based on the x-ray experiment crystal data published previously by Aazam *et al.*<sup>[5]</sup> In a first stage, in order to improve the accuracy of the crystallographic parameters, structural analysis and thermal motion analysis are performed using the multipolar charge density model of Hansen and Coppens<sup>[6]</sup> and the rigid-body bond test method respectively.<sup>[7]</sup> In the second stage, the obtained crystallographic multipolar parameters are used to describe the electron density distribution in the crystal.<sup>[8]</sup> The electrostatic potential around the molecule is also calculated so as to describe the nature of inter- and intra-molecular charge transfers in this compound.

The theoretical investigation consists of an *ab initio* molecular orbital calculation with using the Becke–Lee–Yang–Part’s three-parameter hybrid functional (B3LYP) method and Hartree–Fock (HF) approximation with the basis

set 6-31G(d,p) implemented in the Gaussian 03 package.<sup>[9]</sup> The theoretical and experimental results are compared with each other and found to be in very good agreement.

## 2. Crystallographic investigation

### 2.1. Crystal structure refinement

The crystallographic investigation described in the work of Aazam *et al.* is based on spherical atom refinement.<sup>[5]</sup> In order to improve the accuracy of the results and to determine the molecular charge density distribution, the Hansen–Coppens multipole formalism implemented in the Mopro least squares program for multipole refinement investigations<sup>[10]</sup> is used. The multipolar model used describes the crystal electron density as a superposition of non-spherical pseudo-atoms modeled using a multipole expansion as:

$$\rho_{\text{atom}}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{c}}(\mathbf{r}) + P_{\text{v}}k'^3\rho_{\text{v}}(k'\mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{m=-1}^{+1} k''R_1(k''\mathbf{r})P_{lm}Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right), \quad (1)$$

where  $\rho_{\text{c}}$  and  $\rho_{\text{v}}$  are spherically averaged Hartree–Fock core and valence density respectively, with  $\rho_{\text{v}}$  being normalized to one electron;  $Y_{lm}$  are the spherical harmonic angular functions that are modulated by the Slater-type radial functions;  $N_l$  is a normalization factor. The values for parameters  $n = n_l$  and  $\xi$  are chosen according to the rules suggested by Coppens (1997).<sup>[3]</sup> In practice, the expansion and contraction of the valence shell depend on two charge density variables, i.e., the

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail: [fodil.hamzaoui@yahoo.fr](mailto:fodil.hamzaoui@yahoo.fr)

population parameter and a kappa parameter; they are added to the conventional parameters of structure analysis.<sup>[5]</sup> The population parameters  $P_V$  and  $P_{lm}$  are floated along with  $k'$  and  $k''$  during the refinement, the summation over  $m$  in Eq. (1) includes  $\pm l$ , so that for each one,  $2l + 1$  functions are included. The aspheric charge density is described at the octupole level ( $l = 3$ ) for the atoms C, N, and O and at the dipole levels ( $l = 1$  or 2) for hydrogen atoms not involved and involved in strong H bonds, respectively. Charge densities of all hydrogen are considered to have cylindrical symmetry along the corresponding hydrogen-heavy atom bond.

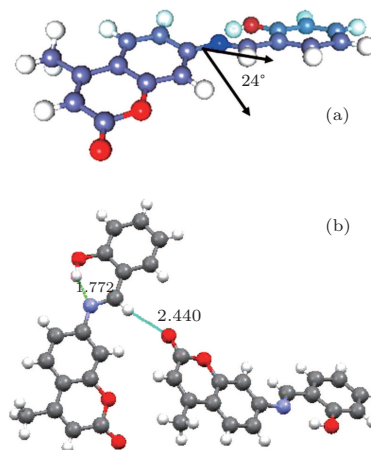
The least-square method is used to refine the crystal structure against  $F^2$  using atomic anisotropic thermal parameters for all non-hydrogen atoms. The H atoms are located from a difference Fourier map and included in the refinement with the isotropic temperature factor of the carrier atom. After the thermal motion analysis in terms of the rigid body bond test, the anisotropic temperature factors for the hydrogen atoms are introduced. The accuracies of results are significantly improved: the final refinement  $R$  factor decreases to 0.4%. The crystallographic details are given in Table 1.

**Table 1.** Crystal data and structure refinement details.

Compound empirical formula	4-methyl-7-(salicylideneamino) coumarin $C_{17}H_{13}NO_3$		
Temperature/K	173(2)		
Crystal system, space group	monoclinic, $P21/c$		
Unit cell dimension			
$a/\text{\AA}$	8.7209(3)		
$b/\text{\AA}$	9.9919(3)		
$c/\text{\AA}$	15.3906 (4)		
$\beta/(\text{^\circ})$	97.853(2)		
Wavelength/ $\text{\AA}$	0.71073		
$Z$ , calculated density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4, 1.396		
Reflections collected/unique	2600/2213		
Least-square multipole refinement factors: $N$ is the number of refined parameters. The atomic scattering factors come from the international tables for x-ray crystallography.			
	$N$	$R = \Sigma Fo  -  Fc /\Sigma Fo $	$wR = [\Sigma( Fo  -  Fc )^2/\Sigma w Fo ^2]^{1/2}$
Spherical model <sup>[5]</sup>	195	3.7%	9.9%
Multipolar model	276	0.4%	1.9%

The general feature of the structure consists of a methyl substituted coumarin group connected to a 2-hydroxyphenyl ring via an azomethine linkage as shown in Fig. 1. The coumarin and benzene ring planes form a dihedral angle of  $24.0^\circ$  indicating an absence of the coupling as reported in the earlier work of Aazam *et al.*<sup>[5]</sup>

The exploration of the molecular environment within the unit cell gives rise to two types of interactions: the first one concerns a strong  $O_1 \dots H_1 \dots N_1$  intramolecular hydrogen bond and the second one involves a weak intermolecular hydrogen bond responsible for the crystal package determined by the sites  $C_7 \dots C_7 \dots C_3$ . Table 1 gives the description of the hydrogen bonds spotted in the crystal structure.



**Fig. 1.** (color online) Chemical structures of the title compound: (a) the dihedral angle within the molecule. (b) View of the hydrogen bonding.

**Table 2.** Hydrogen bonds and their properties in 4-methyl-7-(salicylideneamino)coumarin crystal.

D-H...A	D-H/ $\text{\AA}$	D-A/ $\text{\AA}$	H-A/ $\text{\AA}$	D-H...A/ $\text{\AA}$	Properties
$O_1-H_1 \dots N_1$ (i)	0.934	2.603	1.763	148.00	strong
$C_4-H_4 \dots O_1$ (ii)	0.958	3.380	2.643	134.06	weak
$C_4-H_4 \dots C_2$ (iii)	0.958	3.337	2.633	130.62	weak
$C_7-H_7 \dots C_3$ (iv)	0.954	3.273	2.438	145.96	weak
$C_{13}-H_{13} \dots C_3$ (iv)	0.954	3.556	2.624	165.44	weak

Equivalent positions:

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

## 2.2. Thermal motion analysis

The thermal motion analysis of 4-methyl-7-(salicylideneamino) coumarin is performed using the THMA11 program.<sup>[7]</sup> The rigid-body motion is described by three tensors,  $T$  for the translation,  $L$  for the liberation, and  $S$

when taking into account the correlation between translation and liberation. These tensors are obtained by a least-square fit refinement by using the observed atomic thermal motion parameters obtained from the x-ray refinement reported in Table 4. In the rigid body bond model, the bonded pairs of the non-H atoms are assumed to have differences between the mean-square displacement amplitudes (MSDAs) along the interatomic directions  $\Delta \leq 10.10^{-4} \text{ \AA}^2$ .<sup>[8]</sup> For all pairs of atoms in the molecule, the MSDAs  $\Delta_{AB}$  in the AB direction are calculated and reported in Table 3.

Table 3. Atomic displacement parameters in units of  $\text{\AA}^2$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$	
O <sub>1</sub>	0.0323	0.0331	0.0320	-0.0070	-0.0099	0.0040	OBSERVED
	0.0357	0.0357	0.0297	-0.0067	-0.0091	0.0076	CALCULATED
C <sub>2</sub>	0.0376	0.0256	0.0232	-0.0011	-0.0089	0.0015	OBSERVED
	0.0361	0.0290	0.0254	-0.0015	-0.0070	0.0014	CALCULATED
C <sub>3</sub>	0.0589	0.0383	0.0301	-0.0048	-0.0182	0.0055	OBSERVED
	0.0588	0.0375	0.0308	-0.0045	-0.0157	0.0067	CALCULATED
N <sub>1</sub>	0.0324	0.0261	0.0234	-0.0023	-0.0024	0.0025	OBSERVED
	0.0262	0.0257	0.0222	-0.0021	-0.0023	-0.0007	CALCULATED
C <sub>1</sub>	0.0242	0.0246	0.0218	0.0007	0.0020	-0.0009	OBSERVED
	0.0258	0.0247	0.0241	0.0004	0.0009	-0.0006	CALCULATED
C <sub>2</sub>	0.0231	0.0273	0.0252	-0.0003	0.0021	-0.0006	OBSERVED
	0.0282	0.0293	0.0253	-0.0004	-0.0006	0.0030	CALCULATED
C <sub>3</sub>	0.0290	0.0333	0.0283	0.0042	-0.0015	0.0050	OBSERVED
	0.0292	0.0315	0.0281	0.0016	0.0019	0.0055	CALCULATED
C <sub>4</sub>	0.0361	0.0260	0.0356	0.0042	0.0064	0.0071	OBSERVED
	0.0285	0.0270	0.0288	0.0042	0.0071	0.0027	CALCULATED
C <sub>5</sub>	0.0313	0.0258	0.0367	-0.0029	0.0054	-0.0015	OBSERVED
	0.0320	0.0246	0.0321	0.0004	0.0031	0.0010	CALCULATED
C <sub>6</sub>	0.0265	0.0297	0.0262	-0.0010	-0.0005	-0.0031	OBSERVED
	0.0303	0.0245	0.0302	-0.0014	-0.0005	0.0003	CALCULATED
C <sub>7</sub>	0.0274	0.0276	0.0205	0.0003	-0.0023	0.0004	OBSERVED
	0.0249	0.0242	0.0231	-0.0007	-0.0010	-0.0014	CALCULATED
C <sub>8</sub>	0.0273	0.0265	0.0238	-0.0014	-0.0009	0.0029	OBSERVED
	0.0256	0.0250	0.0220	-0.0021	-0.0022	-0.0012	CALCULATED
C <sub>9</sub>	0.0412	0.0337	0.0231	-0.0089	-0.0069	0.0010	OBSERVED
	0.0369	0.0270	0.0243	-0.0068	-0.0055	-0.0003	CALCULATED
C <sub>10</sub>	0.0373	0.0275	0.0265	-0.0083	-0.0031	-0.0018	OBSERVED
	0.0375	0.0264	0.0257	-0.0064	-0.0037	-0.0003	CALCULATED
C <sub>11</sub>	0.0244	0.0246	0.0242	-0.0007	0.0021	-0.0003	OBSERVED
	0.0262	0.0252	0.0244	-0.0009	0.0001	-0.0003	CALCULATED
C <sub>12</sub>	0.0242	0.0266	0.0199	0.0012	-0.0016	-0.0006	OBSERVED
	0.0254	0.0255	0.0232	0.0000	-0.0019	-0.0004	CALCULATED
C <sub>13</sub>	0.0281	0.0228	0.0249	-0.0013	-0.0018	-0.0012	OBSERVED
	0.0255	0.0248	0.0224	-0.0007	-0.0025	-0.0013	CALCULATED
C <sub>14</sub>	0.0243	0.0280	0.0015	0.0042	0.0015	0.0243	OBSERVED
	0.0259	0.0268	0.0008	0.0026	0.0011	0.0259	CALCULATED
C <sub>15</sub>	0.0265	0.0296	0.0008	-0.0003	0.0054	0.0265	OBSERVED
	0.0284	0.0272	0.0032	0.0013	0.0029	0.0284	CALCULATED
C <sub>16</sub>	0.0294	0.0265	0.0018	-0.0040	0.0048	0.0294	OBSERVED
	0.0313	0.0272	-0.0001	-0.0065	0.0036	0.0313	CALCULATED
C <sub>17</sub>	0.0253	0.0314	-0.0032	0.0025	0.0014	0.0253	OBSERVED
	0.0262	0.0314	-0.0034	0.0028	0.0016	0.0262	CALCULATED

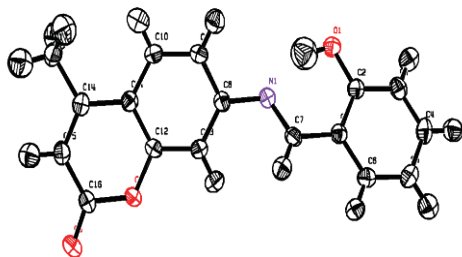


Fig. 2. (color online) MoPro diagram: thermal ellipsoids are shown for the 50% probability level.

In the general treatment of the molecular thermal motion in terms of rigid-body (*TLS*) the calculated anisotropic thermal parameters are given in the Trueblood notation such as:<sup>[11]</sup>

$$U_{IJ} = T_{IJ} + G_{IJKL}L_{KL} + H_{IJKLSKL} + D^2\Omega_{nij}^2, \quad (2)$$

where  $G$ , and  $D$  are geometrical parameters. The last term on the right-hand side of Eq. (2) is related to any additional intra-libration ( $\Omega$ ) around a chosen axis. The rigid-body fit suggests one independent libration axis around the bond C(8)–N(1). The thermal motion of the H atoms takes into account two contributions. The first one is due to the rigid molecular motion and the second one comes from the C–H vibrations.<sup>[12,13]</sup>

The  $T$ ,  $L$ , and  $S$  tensors obtained from the least-square fitting are given in Table 5. The C–H bond frequencies of the molecule are cited from Baert *et al.*'s work.<sup>[14]</sup> The results of the thermal motion parameters of the H atoms are summarized in Table 6. Using the MoPro viewer diagram,<sup>[15]</sup> the ellipsoids of the different atoms representing their thermal motion described above are shown in Fig. 2.

Table 4. Matrix for differences in MSDA (mean square displacements of atoms): values listed are  $10^4$  MSDAs for column atom minus that for row atom.

	C17	C16	C15	C14	C13	C12	C11	C10	C9	C8	C7	C6	C5	C4	C3	C2
O1																9
C2		4				4										
C3										1	11					
C5												4				
C1											1	15				14
C2																-7
C3																12
C4																-13
C5													4			
C8						3										
C9																
C10								-2								
C11								11	-6							
C12						-7										
C13																
N1										1	9					
C14	0		-2													

Table 5. Rigid body vibration parameters of the  $T$ ,  $L$ , and  $S$  tensors.

$T$	$L/\text{\AA}^2$	$S/\text{rad}\cdot\text{\AA}$
$\begin{pmatrix} 0.02425 & -0.00103 & -0.00185 \\ & 0.02446 & -0.00149 \\ & & 0.02188 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.00005 & 0.00007 & -0.00035 \\ & 0.00324 & -0.00217 \\ & & 0.00157 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.00035 & -0.00007 & 0.00013 \\ 0.00007 & -0.00051 & 0.00050 \\ 0.00009 & 0.00037 & 0.00015 \end{pmatrix}$

Table 6. Thermal vibration parameters for the H atoms calculated from the *TLS* group tensors plus the internal C–H bond vibration.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
H <sub>1</sub>	0.0316	0.0328	0.0274	-0.0057	-0.0044	0.0050
H <sub>3</sub>	0.0332	0.0384	0.0331	0.0006	0.0019	0.0114
H <sub>4</sub>	0.0325	0.0283	0.0315	0.0066	0.0142	0.0046
H <sub>5</sub>	0.0391	0.0256	0.0395	-0.0026	0.0056	0.0027
H <sub>6</sub>	0.0339	0.0267	0.0366	-0.0057	-0.0017	0.0025
H <sub>7</sub>	0.0256	0.0249	0.0268	-0.0023	0.0000	-0.0003
H <sub>9</sub>	0.0472	0.0302	0.0265	-0.0119	-0.0073	0.0012
H <sub>10</sub>	0.0496	0.0282	0.0290	-0.0114	-0.0032	0.0005
H <sub>13</sub>	0.0304	0.0256	0.0235	-0.0022	-0.0020	-0.0012
H <sub>15</sub>	0.0288	0.0298	0.0292	0.0053	0.0070	0.0047
H <sub>17A</sub>	0.0382	0.0301	0.0379	-0.0074	0.0015	0.0057
H <sub>17B</sub>	0.0563	0.0253	0.0311	-0.0050	0.0092	-0.0002
H <sub>17C</sub>	0.0397	0.0263	0.0330	0.0000	0.0115	0.0026

### 3. Theoretical *ab initio* investigation

In order to investigate the theoretical calculations of the molecular structure parameter the *ab initio* methods are adopted. These calculations are performed with the density functional theory (DFT) at B3LYP (Becke's three-parameter

hybrid functional using the correlation functional of Lee, Yang, and Parr, which includes both local and non-local terms in the correlation functional) method at the 6-31G\* level using the Gaussian 03 computational chemistry program package.<sup>[9]</sup> The parameters of the optimized structure (bond lengths and bond angles) are listed in Tables 7 and 8 respectively. It has

been observed that all the calculated parameters are in accordance with the x-ray results. In spite of the differences, the

**Table 7.** Bond lengths of 4-methyl-7-(salicylideneamino) coumarin in units of Å.

Atom 1	Atom 2	Distance		
		x-ray	DFT	HF
O <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	1.349	1.361	1.354
C <sub>3</sub>	C <sub>16</sub>	1.212	1.229	1.207
C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	1.394	1.403	1.390
C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	1.395	1.409	1.395
C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	1.376	1.386	1.376
C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	1.348	1.364	1.342
N <sub>1</sub>	C <sub>7</sub>	1.288	1.307	1.275
C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	1.413	1.427	1.401
C <sub>11</sub>	C <sub>14</sub>	1.450	1.456	1.463
C <sub>14</sub>	C <sub>17</sub>	1.495	1.507	1.503
C <sub>1</sub>	C <sub>6</sub>	1.403	1.414	1.400
C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	1.379	1.391	1.379
C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	1.379	1.388	1.377
C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	1.399	1.413	1.399
C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	1.399	1.413	1.400
C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	1.384	1.393	1.382
C <sub>2</sub>	C <sub>16</sub>	1.380	1.428	1.378
C <sub>1</sub>	C <sub>7</sub>	1.448	1.442	1.455
C <sub>8</sub>	C <sub>13</sub>	1.390	1.402	1.386
C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	1.441	1.449	1.453

**Table 8.** Bond angles of 4-methyl-7-(salicylideneamino) coumarin in units of (°).

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Distance		
			x-ray	DFT	HF
C <sub>16</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>12</sub>	121.50	122.10	123.80
C <sub>8</sub>	N <sub>1</sub>	C <sub>7</sub>	120.89	123.04	123.12
C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	120.33	119.95	120.04
C <sub>5</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>	120.92	120.99	120.78
C <sub>1</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>5</sub>	121.38	121.05	121.40
C <sub>1</sub>	C <sub>7</sub>	N <sub>1</sub>	121.43	121.84	123.35
C <sub>10</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>8</sub>	120.57	120.47	120.35
C <sub>11</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>9</sub>	121.29	121.18	121.05
C <sub>8</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>12</sub>	118.77	119.36	119.03
C <sub>16</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>14</sub>	123.06	123.59	122.76
C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>6</sub>	118.72	118.78	118.59
C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>7</sub>	121.50	120.84	122.35
C <sub>6</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>7</sub>	119.78	120.36	119.04
O <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	118.76	121.24	122.44
O <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	119.55	118.91	117.43
C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	119.11	119.36	119.04
N <sub>1</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>13</sub>	123.68	123.21	122.88
C <sub>9</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>13</sub>	119.52	119.39	119.59
C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	120.57	120.47	120.35
C <sub>2</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>3</sub>	116.40	117.44	118.64
C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	119.55	119.59	120.11
C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	119.11	119.08	119.04
N <sub>1</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	116.76	116.76	117.49
C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	116.87	116.88	117.32
C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>14</sub>	124.43	124.40	124.60
C <sub>12</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>14</sub>	118.70	118.70	118.06
C <sub>2</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>11</sub>	121.23	121.27	120.52
C <sub>2</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	115.79	115.73	116.85
C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	122.98	122.98	122.62
C <sub>11</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	118.32	118.31	119.27
C <sub>11</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>17</sub>	120.46	120.45	119.62
C <sub>15</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>17</sub>	121.22	120.85	121.09
C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	123.07	123.10	122.76
C <sub>2</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>15</sub>	117.19	117.16	115.57
C <sub>3</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>15</sub>	126.41	126.45	125.77

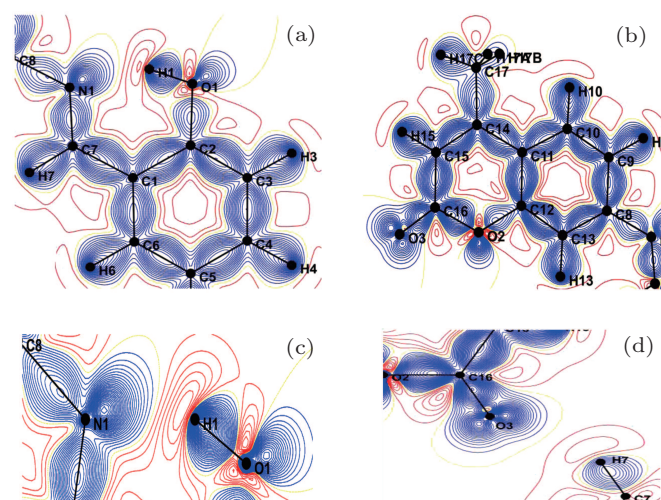
determined geometric parameters represent a good approximation which enables the calculation of other parameters, such as the vibrational wave numbers. It should be noted that some of the optimized bond lengths and bond angles have slightly different values from the corresponding experimental ones due to the fact that the theoretical calculations consider only isolated molecules in the gaseous phase while the experimental results refer to molecules in a crystal environment.

## 4. Results and discussion

### 4.1. Electron density maps

The non-spherical atom model used in multipole refinement gives structure factor phases closer to the true phases for crystals than the spherical model does. This enables the mapping of the electron density distribution by using difference Fourier synthesis to observe the experimental charge density deformation of the molecule.

Figure 3 shows the electron charge density distributions in two different planes of the molecule: the first plane (a) formed by the electro-acceptor group (2-hydroxyphenyl), and the second plane (b) containing the electro-donor group (coumarin). In these figures, one can observe the absence of the density on the atomic sites and the appearance of all the bond density peaks as expected in the literature. These maps show a first confirmation concerning the high quality of the data sets and the efficiency of the used model of Hansen and Coppens.<sup>[6]</sup>



**Fig. 3.** (color online) Deformation density maps with a contour interval of  $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ , positive density in blue, and negative density in red: (a) plane of the 2-phenol amino, (b) the coumarin plane, (c) in the plane of intramolecular hydrogen bond  $\text{N}_1 \dots \text{H}_1 \dots \text{O}_1$ , and (d) in the plane of the intermolecular hydrogen bond  $\text{C}_7 \dots \text{H}_7 \dots \text{O}_3$ .

### 4.2. Electrostatic molecular properties

The knowledge of the analytical function of the electron density distribution produced by high resolution x-ray experiment, could give rise to some important molecular electrostatic properties such as the atomic net charges, the molecular dipole moment, and the electrostatic potential around the molecule.

### 4.3. Net atomic charges

The partial charges on the different atoms are estimated by using the valence population coefficients  $p_v^i$  according to the following equation  $q_i = n_i - p_v^i$  where  $n_i$  is the total number of electrons of atom  $i$ . The population coefficients are presented in Table 9. The refined atomic charges have the signs generally determined by the chemical knowledge: H atoms are positively charged, whereas O and N atoms are negatively charged. In Table 8 the theoretical net charges are also reported. It can be observed that experimental and theoretical results are in agreement.

**Table 9.** Net charges ( $q$ ) in the different atoms of the title compound.

Atoms	$p_v$	$q_{x\text{-ray}}$	$q_{ab\text{ initio}}$
O <sub>1</sub>	6.25076	-0.25076	-0.69457
C <sub>2</sub>	6.23176	-0.23176	-0.50534
C <sub>3</sub>	6.13276	-0.13276	-0.53473
N <sub>1</sub>	5.12076	-0.12076	-0.52180
C <sub>1</sub>	3.93076	0.06924	-0.18991
C <sub>2</sub>	4.01576	-0.01576	0.36941
C <sub>3</sub>	4.01676	-0.01676	-0.28583
C <sub>4</sub>	4.05200	-0.05200	0.20081
C <sub>5</sub>	4.05200	-0.05200	-0.27506
C <sub>6</sub>	4.05200	-0.05200	-0.19055
C <sub>7</sub>	4.13276	-0.13276	0.11570
C <sub>8</sub>	3.97976	0.02024	0.15663
C <sub>9</sub>	4.05200	-0.05200	-0.23848
C <sub>10</sub>	4.05200	-0.05200	-0.20225
C <sub>11</sub>	3.93076	0.06924	-0.13470
C <sub>12</sub>	3.93176	0.06824	0.34866
C <sub>13</sub>	4.05200	-0.05200	-0.28748
C <sub>14</sub>	4.03376	-0.03376	0.05188
C <sub>15</sub>	4.05200	-0.05200	-0.34395
C <sub>16</sub>	4.10776	-0.10776	0.72211
C <sub>17</sub>	4.00476	-0.00476	-0.72367
H <sub>1</sub>	0.80676	0.19324	0.52040
H <sub>3</sub>	0.91276	0.08724	0.26146
H <sub>4</sub>	0.91276	0.08724	0.24945
H <sub>5</sub>	0.91276	0.08724	0.24893
H <sub>6</sub>	0.91276	0.08724	0.24409
H <sub>7</sub>	0.85176	0.14824	0.21558
H <sub>9</sub>	0.91276	0.08724	0.26002
H <sub>10</sub>	0.91276	0.08724	0.25161
H <sub>13</sub>	0.91276	0.08724	0.26638
H <sub>15</sub>	0.91276	0.08724	0.26658
H <sub>17a</sub>	0.95376	0.04624	0.26077
H <sub>17b</sub>	0.95376	0.04624	0.26049
H <sub>17c</sub>	0.95376	0.04624	0.25897

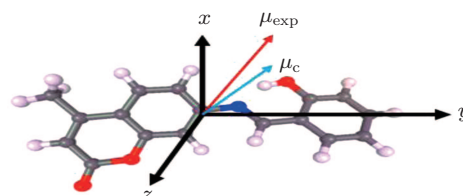
### 4.4. Molecular dipole moment

On the basis of the population coefficients of the multipolar density model, the molecule dipole moment could be predicted by using the following equation:

$$\mu = \sum_i q_i r_i + \sum_i \frac{4n+3}{3k_i''} (p_{xi}i + p_{yi}j + p_{zi}k), \quad (3)$$

where  $r_i$  is the atomic position,  $n$  the number of electrons in the molecule, and  $P_i$  are the dipolar electron populations.

Dipole moment orientation in the molecule is shown in Fig. 4. There is no paradox between the resulting molecular dipole moment direction and the evaluation of the positive sign of the net charges on the H atoms and the negative sign of the net charges on O, and N atoms. The net charges on the different atoms and the molecular dipole moment are also estimated by *ab initio* (B3LYP/6-31G\*) calculations. In this procedure the treatment is restricted to the valence-shell electrons. The results of these calculations are presented in Table 10. From the results, it is shown that the values obtained with x-ray diffraction and the values obtained by theoretical DFT calculations are in agreement. The analysis of the obtained dipole moments shows that the size and direction of the dipole moment vector depend mainly on the position of the substituent, furthermore the orientation of the dipole moment vector is oriented toward 2-hydroxyphenyl.



**Fig. 4.** (color online) Orientation of the molecular dipole moment of the title compound; the origin is at the center of mass of the molecule;  $\mu_{\text{exp}}$ : molecular dipole moment from the multipolar model;  $\mu_c$ : molecular dipole moment from the *ab initio* calculation.

**Table 10.** Components of the dipolar moment: x-ray experiment and theoretical *ab initio* calculations.

	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	$\mu$ Debye
Experimental	-0.2171	-0.4577	5.9437	5.9652
Theoretical (6-31G*B3LYP)	-1.002	-3.1921	1.4912	3.6629
(HF)	-1.3088	-3.5770	2.6871	4.6613

### 4.5. Electrostatic potential

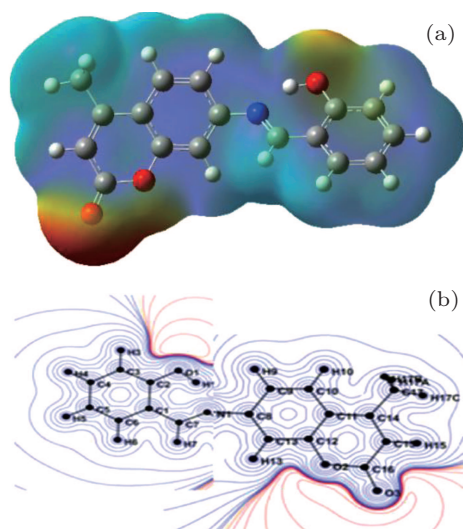
As is well known, the electrostatic potential plays a very essential role in the study of the intermolecular interactions of molecular systems. From the obtained continuous charge distribution at a point defined by  $r'$ , the potential is given by

$$\phi(r') = \int \frac{\rho_{\text{total}}(r)}{|r-r'|} dr, \quad (4)$$

in which  $\rho_{\text{total}}$  represents both the nuclear and the electronic charge. The integration goes over the molecular volume, and  $r$  represents the atomic position relative to a common origin.

Figure 5 presents the electrostatic potential distribution around the molecule obtained from the experimental x-ray diffraction data (Fig. 5(a)) and the *ab initio* theoretical calculations. The obtained electrostatic potential as shown in Fig. 5 is composed of the positive electrostatic potential around the 2-hydroxyphenyl groups and the negative electrostatic potential around the coumarin in the groups region. This figure also

confirms the nature of the intramolecular charge transfer as determined by the orientation of the molecular dipole moment.



**Fig. 5.** (color online) Electrostatic potential maps around the molecule. Panel (a) shows the *ab initio* molecular orbital calculations of the electrostatic potential distribution, and panel (b) displays the electrostatic potential distribution predicted from the experimental x-ray diffraction data.

## 5. Conclusions

In this work, an accurate charge density function is determined in a high resolution crystallographic experiment. This function enables the derivation of some electrostatic molecular properties such as the dipole moment and the electrostatic potential on the basis of the multipolar charge density distribution model of Hansen and Coppens as is the case in many previous studies.<sup>[16,17]</sup>

The structure refinements are achieved by using the multipolar model. All non-hydrogen atoms are refined anisotropically and are subjected to local symmetry constraints. The H atom anisotropic parameters are obtained from thermal motion analysis based on the rigid body bond test. The final reliability factor *R* is found to decrease until 0.4%. This very low value testifies about the quality of the used experimental data and the efficiency of the multipolar model to describe the electron density distribution in crystals.

Using the MoPro package, a variety of dynamic density deformation maps can be drawn in which the accumulation of the electron charge density along the chemical bonding is shown clearly. It is found that the electron density distribution is almost centered in the middle of the chemical bonds and the oxygen free electron pairs are perfectly localized.

The *ab initio* theoretical structure investigation using the

Gaussian 03 package leads to an optimized molecule with bond lengths and bond angles closer to the x-ray experimental results. No significant structural changes are observed compared with the previous results. In general the theoretical electrostatic properties are in good consistence with those derived from the experiment.

Finally, the obtained results indicate the direction of charge transfer within the molecule. The deformation of the electrostatic potential of the title compound shows that the electronegative potential is located on the side of the coumarin group whereas the electropositive potential is on the side of 2-hydroxyphenyl. For a more comprehensive study of the effect of electron charge transfer in this important biological compound, it is recommended to complete the study by performing a vibrational analysis using FT-Raman and FTIR spectroscopic techniques.

## References

- [1] Silva P S P, Parveen M, Khanam Z, Ali A and Silva M R 2010 *Acta Cryst. E* **66** o988
- [2] Nofal Z M, El-Zahar M I and El-Karim S S A 2000 *Molecules* **5** 99
- [3] Coppens P 1997 *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding* (New York: Oxford)
- [4] Spackman M A 1998 *Ann. Rep. Prog. Chem. C* **94** 177
- [5] Aazam E S, Fawazy A and Hitchcock P B 2006 *Acta Cryst. E* **62** o4285
- [6] Hansen N K and Coppens P 1978 *Acta Cryst. A* **34** 909
- [7] Trueblood K N 1990 *Program THMA11* (Los Angeles: Department of Chemistry and Biochemistry, University of California)
- [8] Hirshfeld F L 1976 *Acta Cryst. A* **32** 239
- [9] Frisch J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery J A, Vreven J 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, 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, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C and Pople J A 2003 *Gaussian 03* (Pittsburgh, Gaussian 03 Revision A.1)
- [10] Jelsch C, Guillot B, Lagoutte A and Lecomte C 2005 *J. Appl. Crystallogr.* **38** 1
- [11] Hirshfeld F L 1971 *Acta Cryst. B* **27** 769
- [12] Hirshfeld F L 1977 *Theor. Chim Acta* **44** 129
- [13] Hirshfeld F L and Hope H 1980 *Acta Cryst. B* **36** 406
- [14] Baert F, Schweiss P, Heger G and More M 1988 *J. Mol. Struct.* **178** 29
- [15] Guillot B 2011 *Acta Cryst. A* **67** C511
- [16] Drissi M, Chouaih A, Megrouss Y and Hamzaoui F 2013 *Journal of Crystallography* 2013 ID 326457
- [17] Boubegra N, Chouaih A, Drissi M and Hamzaoui F 2014 *Chin. Phys. B* **23** 016103



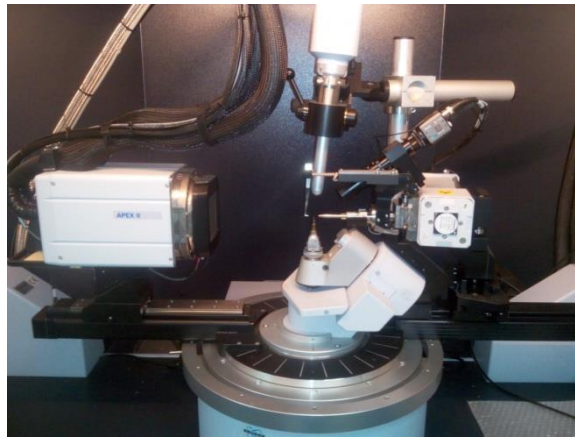
Annexes

# Annexes

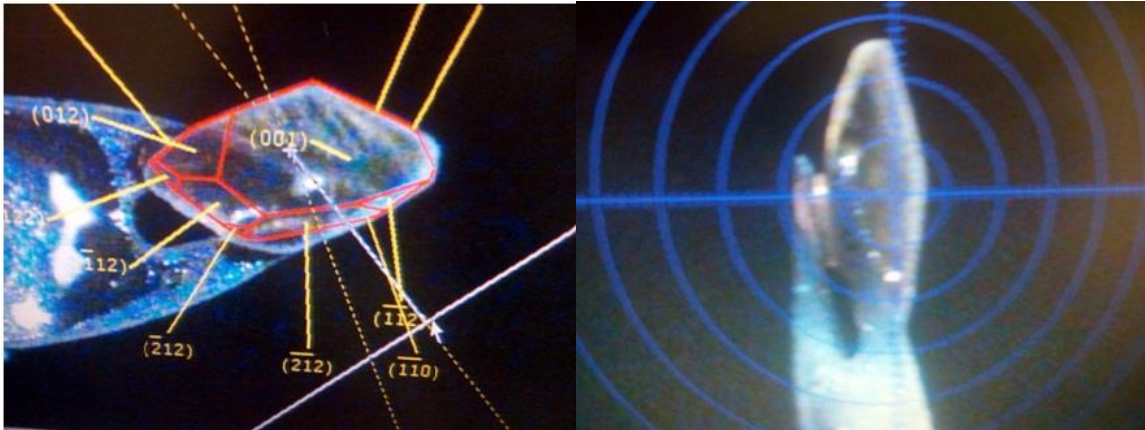
## Annexes

### Diffraction des rayons X sur source de laboratoire.

Pour l'acquisition des données utilisées pour les affinements structuraux nous avons utilisé un diffractomètre 4 cercles haute résolution Un diffractomètre Bruker Kappa APEX 2, équipé d'un monochromateur de triomphe utilisant un rayonnement Mo Ka en Mo (3kW  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) muni d'un système d'optique Oxford Diffraction. Ce système est équipé d'un dispositif Cryojet (flux d' azote) permettant de travailler de la température ambiante jusque 100 K. Le diffractomètre (Figure ci-dessous) est piloté par un PC fonctionnant sous le système d' exploitation Windows.



Diffractomètre Bruker Kappa APEX 2



Photos pour des cristaux a l'aide du microscope.

# Annexes

## Annexe 1

### Programmes de BLESSING

Présentation de la chaîne des programmes utilisés dans le traitement des données :

#### - CAD4TAPE :

Ce programme décode les données de l'enregistrement et crée le fichier.REW, ce dernier étant en langage binaire ce qui permet un gain de temps appréciable lors de la lecture par les autres programmes exécutables. Le fichier.REW contient les informations relatives aux différentes réflexions.

#### - REFPK :

Ce programme examine et analyse les profils des réflexions. Son exécution nécessite le fichier.REW donné par le CAD4TAPE et nécessite également les données du fichier REFPK.DAT que l'utilisateur doit fournir

#### - BGLP :

Le lancement de REFPK donne naissance au fichier BGLP.DATE. Ce dernier contient les paramètres permettant au BGLP de calculer les limites ainsi que les positions des centres de toutes les réflexions. Ce programme ajuste une ligne droite au fond continu lequel est retranché par la suite. Il corrige également l'intensité mesurée du phénomène de Lorentz polarisation et calcule l'intensité nette intégrée.

#### - SORTAV :

Ce programme calcule la moyenne des réflexions équivalentes. Pour le lancer, l'utilisateur doit posséder le fichier.BGLP et doit également remplir le fichier SORTAV.DAT qui contient essentiellement les conditions de réflexions et comme le groupe de symétrie.

#### - SCALE3 :

Le programme SCALE3 permet de corriger les intensités des réflexions de référence de leur décroissance au cours du temps. On peut aussi connaître la valeur de l'intensité d'une réflexion mesurée à l'instant t s'il n'y avait pas eu de décroissance.

## Annexe 2

### Programme MOPRO

## Annexes

Le système comprend un ensemble de programmes de calcul dont le cœur est *MOPRO*. *MOPRO* est un programme pour l'affinement d'un modèle multipolaire de la densité des électrons contre des intensités de Bragg mesurées par diffraction des rayons X. Il s'agit d'une version améliorée du programme décrit par Hansen & Coppens (1978).

### - PARAMETRES VARIABLES DANS MOPRO :

**LES PARAMETRES SUIVANTS PEUT ETRE AFFINER DANS LE PROGRAMME MOPRO :**

- **PARAMETRES POSITIONNELLES ET THERMIQUES (ANISOTROPIQUES OU HARMONIQUES) ;**
- **PARAMETRES DE POPULATION ;**
- **PARAMETRES DE CONTRACTION ET DILATATION  $\kappa'$  ET  $\kappa''$  ;**
- **FACTEUR D'ECHELLE, FACTEUR DE TEMPERATURE ISOTOPIQUE GLOBALE.**

### - Fichiers de programme :

*MOPRO* est fourni avec une série d'autres programmes:

- **MOPRO-Inp** : contenant des paramètres affinéables (facteur d'échelle, positions atomiques, paramètres thermiques des atomes).
  - **MOPRO-par** : ce fichier contient l'ensemble des paramètres de positions atomique agitation thermique.
  - **MOPRO-tab** : ce fichier, donne les modèles de table de diffusion atomique (sphérique et multipolaire) nécessaire au calcul du facteur de structure théorique.
  - **MOPRO.out** : c'est un fichier de sortie, contient des résultats d'affinements.
- youcef.HKL** : spectre de diffraction des rayons X.

### Annex 3

#### Fichier mopro out youcef

```
! MoPro 12.6 03/01/2014 21:38:22 C:\Users\Meg\Desktop\Nouveau dossier\mopro05
! reflections hkl file : C:\Users\Meg\Desktop\Nouveau dossier\hkl hamz 2 - Copie.hkl refin.
vs. F^1
! atomic table file : C:\Users\Meg\Desktop\MoProSuite_1301\LibMoPro\mopro.tab
! wave functions file : C:\Users\Meg\Desktop\MoProSuite_1301\LibMoPro\WAVEF
! RF factor = 0.0400 % RI factor = 0.030%
! wR2F factor = 0.296 % wR2I factor = 0.04%
! g.o.f.(F**1) = 0.933 Nvar= 190 Nref= 2549 Nfree= 0 0.09<sinT/l< 0.62
WSIG 1.00000 ! weighting scheme
! SPACE GROUP P 21/c
CELL 8.7209 9.9919 15.3906 90.0000 97.8530 90.0000 0.71073
```

## Annexes

ZERR 0.0003 0.0003 0.0004 0.0000 0.0020 0.0000  
SYMM 4 P  
X, Y, Z  
-X, Y+1/2, -Z+1/2  
-X, -Y, -Z  
X, -Y-1/2, Z-1/2

SCALE 1 0.562379

FMULT 1.00000

UOVER 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 ANI

SOLVT 0.00000 50.00000

EXTIN 0.00000 GAUSSIAN ISOT TYP1 ! G\*10^

DUMMY 0

KAPPA 17

0.988620	0.926820	! # 1	1 cif O1	1x
1.155900	1.498650	! # 2	1 cif H1	1x
0.989890	1.029880	! # 3	1 cif O2	1x
0.993700	0.953980	! # 4	1 cif O3	1x
0.994330	0.966990	! # 5	1 cif N1	1x
1.011270	0.923870	! # 6	1 cif C1	2x
1.001900	0.919870	! # 7	1 cif C2	1x
0.998910	0.933240	! # 8	1 cif C3	8x
1.155750	1.180640	! # 9	1 cif H3	8x
1.000450	0.919020	! # 10	1 cif C7	1x
1.162590	1.181230	! # 11	1 cif H7	1x
1.004400	0.923650	! # 12	1 cif C8	1x
1.009190	0.917270	! # 13	1 cif C12	1x
1.001570	0.945090	! # 14	1 cif C14	1x
0.991080	0.921460	! # 15	1 cif C16	1x
0.998430	0.870530	! # 16	1 cif C17	1x
1.158630	1.177060	! # 17	1 cif H17A	3x

ATOMS 34

ATOM 1 O1 cif 1 0.965679 -0.137242 0.671575 1.0000 1 O

bXY C2 H1 OCT K1 V0 M0 Q0

UANI 0. 0. 0.005601 0. 0. 0.

6.25076 0. -.080 -.008 0. 0.066 0. 0. 0.038 0.014

0. -.020 0.006 0. 0. -.074 0.011

ATOM 2 H1 cif 1 0.932281 -0.065221 0.631440 1.0000 1 H

ZX O1 C2 QUA K2 V0 M0 Q0

UIISO 0.002854

0.80676 0. 0. 0. 0.131 0.096 0. 0. 0. 0.

ATOM 3 O2 cif 1 0.601567 0.211224 0.274483 1.0000 1 O

bXY C16 C12 OCT K3 V0 M0 Q0

## Annexes

UANI 0. 0. 0. -.004032 -.010124 0.001535  
6.23176 0. -.068 0. 0. 0.028 0. 0. 0.041 0.  
0. -.023 0. 0. 0. -.084 0.

ATOM 4 O3 cif 1 0.510969 0.301706 0.145795 1.0000 1 O  
XY C16 O2 OCT K4 V0 M0 Q0

UANI 0.002261 0. 0.003867 0. 0. 0.  
6.13276 0. -.077 0.001 0. -.073 0. 0. -.051 0.012  
0. 0. 0.003 0. 0. 0.029 -.005

ATOM 5 N1 cif 1 0.803377 -0.009623 0.543652 1.0000 1 N  
bXY C8 C7 OCT K5 V0 M0 Q0

UANI 0. 0. 0. 0. 0. 0.  
5.12076 0. -.129 -.008 0. -.101 0. 0. 0.041 -.008  
0. -.031 0.007 0. 0. -.121 0.006

ATOM 34 H17C cif 1 0.761123 0.665456 0.318119 1.0000 1 H  
ZX C17 C14 QUA K17 V0 M0 Q0

UISO 0.005148  
0.95376 0. 0. 0. 0.141 0.066 0. 0. 0. 0.

ANHAR 0 3 ! number\_of\_anharmonic\_atoms max\_order

! 1 ! atom number

! 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00

! 0.00E+00 0.00E+00

STOP

## Annexes

### Annex4

#### 1 – Distances interatomiques [tables internationales de cristallographie]:

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 - N	$Sp^3 - Sp^3$	1.47
	$Sp^2 - Sp^2$	1.36
C - O	R-O-R	1.43
	RCO-OR	1.34
	RCOO-R	1.44
C = O	$>C=O$	1.20
C - S	$Sp^3-S$	1.75
C = S		1.61
C - H	$Sp^3-H$	1.09
	$C_{ar}-H$	1.08
	$Sp^2-H$	1.07
N - O	$>N-O-$	1.36
	$N_{Sp^2}-O-C$	1.42
	$-NO_2$	1.22

## Résumé

Le travail présenté dans ce manuscrite consacré à l'étude de la répartition de la distribution de la densité de charge obtenue à partir des données de diffraction des rayons X haute résolution sur monocristal à basse température (173 K), dans un composé organique à propriétés optique non linéaire : Le 4-Methyl-7-(salicylideneamino) coumarine. Cette étude nécessite tous d'abord la détermination de la structure du composé étudié dans la quelle on a utilisé les deux méthodes ( la modélisation moléculaire et la technique de diffraction x haute résolution sur monocristal ), Nous avons présenté également le mouvement thermique et l'analyse structurale obtenue à partir de l'affinement des moindres carrés basé sur  $F^2$  et la distribution de la densité électronique obtenue à partir du modèle multipolaire. la connaissance de la densité de charge précise ainsi que les paramètres d'agitation thermique de notre molécule nous a permis de remonter aux grandeurs physiques électrostatiques du composé, telles que les charges nettes atomiques, le gradient du champ électrostatique au voisinage de la molécule ainsi que le moment dipolaire., les cartes de densité expérimentale et dynamique du composé étudié sont représentées. La bonne qualité des cartes de densité obtenues témoigne de la qualité des données de diffraction X ainsi que la validité du modèle utilisé – modèle multipolaire de Hansen-Coppens – qui est actuellement le plus utilisé. La localisation du potentiel positif autour des groupes 2-hydroxyphényl et le potentiel négatif autour des groupes de coumarine décrivent parfaitement le sens du transfert de charge intramoléculaire existant au sein de cette molécule.

## Abstract

The work presented in this manuscript devoted to the study of the distribution of the charge density distribution obtained from high resolution single crystal X-ray diffraction data (173 K), In an organic compound with non-linear optical properties: 4-Methyl-(salicylideneamino) coumarine. This study first requires the determination of the structure of the compound studied in which the two methods (molecular modeling and the high resolution single crystal x-ray diffraction technique) have been used, We also presented the thermal motion and the structural analysis obtained from the least squares refinement based on  $F^2$  and the distribution of the electronic density obtained from the multipolar model. The experimental and dynamic density maps of the compound studied are shown. The good quality of the density maps obtained demonstrates the quality of the X-ray diffraction data as well as the validity of the model used - the Hansen-Coppens multipolar model - which is currently the most used. The localization of the positive potential around the 2-hydroxyphenyl groups and the negative potential around the coumarine groups perfectly describe the direction of the intramolecular charge transfer existing within this molecule.

## ملخص

العمل المنجز في هذه الأطروحة مخصص لدراسة توزيع كثافة الشحنة الدقيق والتي تم الحصول عليها باستعمال بيانات حيود أشعة x عالية الدقة على كريستال أحادي عند درجة حرارة منخفضة (173 K) وهذه البيانات سجلت باستعمال مركب عضوي (4 ميثيل-7 صاليسيديين أمينو- كومارين)

هذه الدراسة تتطلب أولاً الوصول إلى هيكل وشكل هذا المركب، وهنا استعملنا طريقتين (النمذجة الجزيئية وتقنية حيود أشعة x عالية الدقة، وقد قدمنا أيضاً تحليل الحركة الحرارية والنمط البنوي الذي تم الحصول عليهما باستعمال طريقة الصقل المعروفة بـ (Moindres Carrés) على أساس قيمة معامل البنية مربعه وباستعمال أيضاً النموذج المتعدد الأقطاب في حساب الكثافة الإلكترونية المعرفة الدقيقة للكثافة الإلكترونية مكنتنا من الوصول إلى تحديد بعض الخصائص الفيزيائية لهذا المركب كـ : الشحنات الجزيئية الذرية- قيمة الإستقطاب وكذا تحديد الحقل الكهربائي حول هذا المركب، إن نوعية خرائط الكثافة الإلكترونية المتحصل عليها لها أحسن شاهد على نوعية التسجيل الجيدة للطيف وكذا نوعية النماذج المستعملة (نموذج هانسن- كوبانسن).

إن التحديد الدقيق للكثافة الموجب بجوار الجزء- هيدروكسي فيل- والكثافة السالب بجوار الجزء- الكومارين- يسمح لنا برسم اتجاه انتقال الشحنات في صميم هذا المركب.