



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
La République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم
Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de génie des procédés



N° d'ordre : M2/GPM/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie Des Procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

**Etude structurale et vibrationnelle d'un nouveau
composé organique à transfert de charge**

Présenté par :

1. BOUSSAID Sabrina

Soutenu le 27/ 06/ 2022 devant le jury composé de :

Président : TERMOUL Mourad

MCA

U .Mostaganem

Examinatrice : MENAD Karima

MCA

U .Mostaganem

Encadreur : BOUKABCHA Nourdine

MCA

U .Chlef

Année Universitaire : 2021 / 2022

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier mon Dieu ALLAH qui m'a donné la force à achever ce projet.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Technologie et Propriétés du solide (LTPS) de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, équipe de cristallographie du département de génie de procédé, c'est pourquoi je tiens à exprimer notre remerciements à Monsieur le Professeur **CHOUAIIH Abdelkader**, directeur du laboratoire pour j'ai accueilli au sein du LTPS.

Grand merci pour notre encadrant monsieur **BOUKABCHA Nourdine** de l'Université Hassiba Benbouali de Chlef du département de chimie. Sa constante disponibilité et d'avoir fait preuve de grande patience. Il m'a aidé pour découvrir ce monde de la cristallographie et aussi pour choisir notre future direction.

Je remercie sincèrement et chaleureusement M^{lle} **GUERROUDJ Roufieda Ahlam** et M^r **BELHACHEMI Mortada** pour leur patience, leur disponibilité et surtout leurs conseils avisés. Je vous remercie. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec vous.

J'exprime mes respectueuses gratitude à Mr **TERMOUL MOURAD** Maitre de conférence classe «A» à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Qui m'a honorés d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à exprimer mes plus profonds remerciements et ma reconnaissance expression respect à M^{me} **Karima MENAD** Maitre de conférence classe «A» à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements:

A ma famille, Mes parents, ma grand-mère mes frères et mes amies qui par leurs prières et leurs encouragements, j'ai pu surmonter tous les obstacles. Les conseils fournis, la patience et la confiance témoignée ont été déterminants dans la réalisation de mes travaux de recherche. Mes remerciements s'étendent également à tous mes enseignants durant les années des études. Je tien à remercier toute personne qui a participé de près ou de loin à l'exécution de ce modeste travail.

A tout l'équipe de génies des procédés des matériaux.

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin

A tout, pour tout, merci.

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrasses, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère

*A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect: mon cher père **BOUSSAID Ahmed***

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse mon adorable mère Fatiha mère"

A mon chère sur Raid, mon fiancé qui n'a pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu le protège et le offre la chance et le bonheur.

A ma belle famille : ma belle mère, mon beau père

Je ne pourrais jamais exprimer le respect que j'ai pour vous. Puisse Dieu, le tout puissant vous préserver du mal, vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie.

A vous

mes Soeurs (Fatima , Sarah, Hanine, Rihab et Soumia) et mon frère (Kada) qui m'avez toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études.

A mes nièces Lina et Wissel Pour toutes les meilleurs et les plus agréables moments qu'on a passé ensemble. Pour toute la complicité et l'entente qui nous unissent, ce travail est un témoignage de mon attachement et de mon amour.

A mes amies pour tous les bons moments passés ensemble.

Sommaire

Introduction générale		1
Chapitre I	Etude bibliographique	
<i>I.1.</i>	Synthèse d'oxazoles fonctionnalisés par des réactions de Cyclocondensation - Analyse bibliographique	<i>4</i>
<i>I.1.1</i>	Construction générale d'oxazoles poly-fonctionnalisés par condensation intramoléculaire de systèmes β -cétamide	<i>5</i>
<i>I.1.2</i>	Construction générale d'oxazoles par formation d'une oxazoline suivie d'une étape d'oxydation	<i>7</i>
<i>I.1.3</i>	Synthèse de Hantzsch d'oxazoles et réactions apparentées	<i>9</i>
<i>I.2</i>	Diffraction des Rayons X	<i>11</i>
<i>I.2.1</i>	Interaction rayons X – matière 2	<i>12</i>
<i>I.2.1.1</i>	Intensité diffractée	<i>12</i>
<i>I.2.1.2</i>	Facteur de structure	<i>13</i>
<i>I.2.1.3</i>	Facteur de diffusion atomique	<i>13</i>
<i>I.2.2</i>	Corrections des intensités	<i>14</i>
<i>I.2.2.1</i>	Correction de Lorentz	<i>14</i>
<i>I.2.2.2</i>	Correction de polarisation	<i>14</i>
<i>I.2.2.3</i>	Corrections d'absorption	<i>15</i>
<i>I.2.3</i>	Enregistrement et traitement des données	<i>15</i>
<i>I.2.3.1</i>	Choix du monocristal	<i>15</i>
<i>I.2.3.2</i>	Dispositif expérimental d'enregistrement des données	<i>16</i>
<i>I.2.3.2.1</i>	Le système diffractométrique	<i>16</i>
<i>I.2.3.2.2</i>	Production des rayons X	<i>16</i>
<i>I.2.3.2.3</i>	Le goniomètre à 4 cercles	<i>17</i>
<i>I.2.4</i>	Principes de résolution et affinement de structure	<i>17</i>
<i>I.2.4.1</i>	Résolution de structure	<i>17</i>
<i>I.2.4.2</i>	affinement de structure	<i>18</i>
<i>I.3.</i>	Modélisation Moléculaire.	<i>19</i>
<i>I.3.1</i>	Théorie de la fonctionnelle densité	<i>19</i>
<i>I.3.2</i>	Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité	<i>20</i>
<i>I.3.2.1</i>	Fonctionnelles d'échange-corrélation	<i>20</i>
<i>I.3.2.1.1</i>	Fonctionnelles hybrides	<i>20</i>
<i>I.3.2.1.2</i>	Les succès et limites de la DFT	<i>20</i>
<i>I.4.</i>	Spectroscopie infrarouge	<i>21</i>
Chapitre II	Résultats et Discussions	
<i>II.1</i>	Détermination de la structure par la diffraction X	<i>27</i>
<i>II.1.2</i>	Introduction	<i>27</i>
<i>II.1.3</i>	Logiciel WINGX	<i>27</i>
<i>II.1.4</i>	II.1.4 Résolution structurale de la MBC	<i>28</i>
<i>II.1.4.1</i>	II.1.4.1 Possibilités du programme SHELX	<i>28</i>
<i>II.1.4.2</i>	II.1.4.2 Description des commandes du programme SHELXS	<i>29</i>
<i>II.5</i>	II.5 Détermination du motif Z dans la molécule	<i>31</i>
<i>II.6</i>	II.6 Détermination du groupe d'espace :	<i>32</i>
<i>II.7</i>	II.7 Données cristallographique et condition expérimentales	<i>32</i>
<i>II.8</i>	II.8 Affinement structurale de la molécule MBC	<i>33</i>
<i>II.9</i>	II.9 Modélisation moléculaire	<i>36</i>
<i>II.10</i>	II.10 Etude de la géométrie de la molécule	<i>37</i>
<i>II.11</i>	II.11 Géométrie de la molécule MBC	<i>39</i>
<i>II.11.1</i>	II.11.1 Longueur de liaison	<i>39</i>
<i>II.11.2</i>	II.11.2 Angles de valence	<i>39</i>

Sommaire

<i>II.11.3</i>	II.11.3 Angle de torsion	40
<i>II.12</i>	II.12 Liaisons hydrogènes	41
<i>II.12.1</i>	II.12.1 Nature de la liaison	41
<i>II.12.2</i>	II.12.2 Les différents types de liaison hydrogène	42
<i>II.13</i>	II.13 Empilement moléculaire	43
<i>II.14</i>	II.14 Spectroscopie vibrationnelle infrarouge	44
<i>II.15</i>	II.15 Spectroscopie UV-Visible	48
<i>II.16</i>	Conclusion	49
Chapitre III	Propriétés Moléculaires	
<i>III.1</i>	Introduction	52
<i>III.2</i>	Charge de Mulliken	52
<i>III.3.</i>	Moment dipolaire	54
<i>III.4.</i>	Orbitales frontières HOMO-LUMO	56
<i>III.5.</i>	Potentiel Electrostatique	57
<i>III.6.</i>	conclusion	59
	Conclusion générale	61

Liste des tableaux

CHAPITRE II Résultats et Discussions		
Tableau II.1	<i>Paramètres cristallographique des conditions expérimentaux</i>	33
Tableau II.2	<i>Paramètre positionnelle des atomes hydrogènes de la molécule</i>	35
Tableau II.3	<i>Paramètre d'agitation thermique anisotrope de la molécule</i>	36
Tableau II.4	<i>Longueurs de liaisons de la molécule MBC</i>	38
Tableau II.5	<i>Angles de valence de la molécule MBC</i>	40
Tableau II.6	<i>Angles de valence de la molécule MBC</i>	41
Tableau II.7	<i>Liaisons hydrogènes</i>	43
Tableau II.8	<i>LUMO-HOMO</i>	48
<hr/>		
CHAPITRE III Propriétés moléculaires		
Tableau III.1	<i>les Charges de mulliken de la molécule MBC optimisée</i>	53
Tableau III.2	<i>Le moment dipolaire de MBC</i>	55

Liste des figures

CHAPITRE I	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
<i>Schéma 1</i>	<i>Familles de molécules naturelles oxazoliques.</i>	4
<i>Schéma 2</i>	<i>Synthèse d'oxazole par condensation de dipeptique.</i>	5
<i>Schéma 3</i>	<i>Construction d'oxazoles fonctionnalisés par condensation de système β-cétoamides.</i>	5
<i>Schéma 4</i>	<i>Synthèse de Jacobi du stémoamide.</i>	6
<i>Schéma 5</i>	<i>Synthèse du squelette des phobazoles décrite par Loughlin.</i>	6
<i>Schéma 6</i>	<i>Synthèse de Wipf d'oxazole-4-carboxylates substitués en position 2.</i>	6
<i>Schéma 7</i>	<i>Synthèse du muscoride A développée par Wipf.</i>	7
<i>Schéma 8</i>	<i>Synthèse de Moody d'un précurseur potentiel de la martefragine A</i>	7
<i>Schéma 9</i>	<i>Principe général de la synthèse d'oxazoles par condensation d'oxazoline suivie d'une étape d'oxydation</i>	8
<i>Schéma 10</i>	<i>Synthèse de Meyers du bistatramide C</i>	8
<i>Schéma 11</i>	<i>Synthèse de Williams du hennoxazole A.</i>	9
<i>Schéma 12</i>	<i>Synthèse de Hantzsch d'oxazoles.</i>	9
<i>Schéma 13</i>	<i>Synthèse de Panek du mycalolide A</i>	9
<i>Schéma 14</i>	<i>Synthèse de Lee de 2-alkyl-5-aryloxazoles</i>	10
<i>Schéma 15</i>	<i>Principe général de la formation d'oxazole par condensation d'amides propargyliques</i>	10
<i>Schéma 16</i>	<i>Synthèse de 2-aryl-5-méthylloxazole par cyclocondensation d'amide propargylique sous catalyse basique.</i>	10
<i>Schéma 17</i>	<i>Synthèse du muscoride A développée par Ciufolini</i>	11
<i>Schéma 18</i>	<i>Synthèse d'oxazoles 2,4,5-trisubstitués à partir d'alcool propargylique catalysée par l'APTS.</i>	11
<i>Figure .I.1</i>	<i>Evolution du facteur de diffusion en fonction de $\sin \lambda/\theta$</i>	13
<i>Figure .I.2</i>	<i>Microscope pour le choix du monocristal</i>	16
<i>Figure .I.3</i>	<i>Diffractomètre automatique « Kappa CCD »</i>	17
<i>Figure .I.4</i>	<i>Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie infrarouge.</i>	22

Liste des figures

CHAPITRE II		Résultats et Discussions
<i>Figure II.1</i>	<i>Schéma d'exécution du programme SHELXS</i>	31
<i>Figure II.2</i>	<i>Schema d'exécution du programme SHELXL</i>	34
<i>Figure II.3</i>	<i>Structure obtenue après l'affinement structural avec les labels des atomes</i>	34
<i>Figure II.4</i>	<i>Structure optimale de la molécule MBC</i>	37
<i>Figure II.5</i>	<i>Elongation entre deux atomes</i>	38
<i>Figure II.6</i>	<i>Représentation des angles de valence</i>	39
<i>Figure II.7</i>	<i>Déformation des angles de valence</i>	39
<i>Figure II.8</i>	<i>Schéma descriptif d'un angle de torsion</i>	41
<i>Figure II.9</i>	<i>Les trois paramètres géométriques</i>	42
<i>Figure II.10</i>	<i>Empilement moléculaire (Crystapaking) de la molécule</i>	44
<i>Figure II.11</i>	<i>spectre infrarouge de la molécule MBC</i>	46
<i>Figure II.12</i>	<i>Mode de vibration des liaisons C-H.</i>	46
<i>Figure II.13</i>	<i>Mode de vibration des liaisons C=O.</i>	47
<i>Figure II.14</i>	<i>Mode de vibration des liaisons C_{aromatique}.</i>	47
<i>Figure II.15</i>	<i>Mode de vibration des liaisons C=N.</i>	47
<i>Figure II.16</i>	<i>Mode de vibration des liaisons N-C</i>	47
<i>Figure II.17</i>	<i>Mode de vibration des liaisons C-O.</i>	48
<i>Figure II.18</i>	<i>spectre UV-visible de la molécule MBC</i>	49

CHAPITRE III		Propriétés moléculaires
<i>Figure III.1</i>	<i>Distribution de charge mulliken de la molécule MBC</i>	54
<i>Figure III.2</i>	<i>Orientation du moment dipolaire de la molécule MBC</i>	55
<i>Figure III.3</i>	<i>Représentation des orbitales HOMO et LUMO de la molécule C₉H₇NO₃</i>	57
<i>Figure III.4</i>	<i>Potentiel électro statique de la molécule calculé par la fonctionnelle B.3LYP/6-311h(d,p)</i>	58

Listes Abréviation

MBC	Methyl-1,3-benzoxazole-2-carboxylate
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
DRX	Diffraction des rayons X
OM	Orbitale moléculaire
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molécular orbital
B3LYP	Becke3-paramètres Lee-Yang-Parr
MEP	Moléculaire électrostatique potentiel
HF	Hartree_Fock
LSDA	Local densité approximation spin
LDA	Local densité approximation
GGA	Approximation du gradient generalize

Introduction générale

Introduction générale

La modélisation moléculaire est un domaine scientifique pluridisciplinaire regroupant des méthodes venant de la chimie et de la physique et qui vise à déterminer et analyser la structure moléculaire grâce à une expérience de diffraction des rayons X [1,2] et la modélisation moléculaire (Densité Fonctionnelle de la Théorie) [3]. Il s'agit d'un domaine à part entière puisque les méthodes utilisées ont dû être adaptées à la nature de l'échantillon. La chimie assistée par ordinateur ("Computational Chemistry" en anglais) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire.

Les oxazoles sont des hétérocycles rencontrés dans de nombreux produits naturels notamment d'origine marine et la grande majorité de ces composés possède des propriétés biologiques remarquables et variées [4]. Le présent travail se situe dans la détermination structurale de la molécule de famille d'oxazoles ayant une formule chimique **methyl-1,3-benzoxazole-2-carboxylate** ($C_9H_7NO_3$), d'une part la technique de diffraction des rayons X sur monocristal et d'autre part par les calculs ab initio, 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 chimie expérimentale. Afin d'obtenir de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires.

Ce mémoire est structuré en trois principaux chapitres :

Dans Le premier chapitre nous présentons une étude bibliographique contenant des généralités sur les oxazoles et un aperçu sur quelques dérivés d'oxazoles et leur application, aussi les différentes méthodes utilisées en chimie quantique au cours de ce travail. Une attention particulière est accordée à la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), est réservé aussi sur les méthodes expérimentale (DRX), et le logicielle utilisée.

Dans le deuxième chapitre de ce travail nous présentons des notions théoriques relatives à la détermination de structures à partir des données de diffraction des rayons X y compris la résolution et l'affinement qui est indispensables à la compréhension de ce travail. L'expérience de diffraction permet d'obtenir des facteurs de structure à partir des intensités diffractées. Avant d'utiliser cette information, l'ensemble des données doit subir quelques corrections. La

réalisation de cette étude est faite par le package WingX-32 [5] qui regroupe les programmes nécessaires pour traiter la plupart des problèmes cristallographiques. Et même on va entamés la technique d'analyse vibrationnelle et l'analyse UV-Visible de notre molécule.

Dans le dernier chapitre nous présentons les différentes propriétés moléculaires tels que les charges atomiques, moment dipolaire, les orbitales moléculaires frontières et le potentiel électrostatique.

A la fin, nous proposons une étude comparative entre les résultats expérimentaux obtenus par diffraction des rayons X et ceux théoriques obtenus par les méthodes Ab initio (DFT) et on termine notre travail avec une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1]D. M. Khazins, B. L. Becker, Y. Diawara, R. D. Durst, B. B. He, S. A. Medved, V. Sedov, & T. A. Thorson, A parallel-Plate Resistive-Anode Gaseous Detector for X-ray Imaging, IEEE Transactions on Nuclear Science, vol. 51, No. 3, 943-947, **2004**.
- [2]A.B.VOUFACK, thèse doctorat, Modélisation multi-technique de la densité électronique, université de lorraine, **2018**.
- [3]F.Z.FADEL, thèse magister, Eude théorique de l'effet des méthylxanthines sur le système nerveux central, université Oran, **2014**.
- [4] (a) Jin, Z.; Li, Z.; Huang, R. *Nat. Prod. Rep.* **2002**, *19*, 454; (b) Yeh, V. S. C. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *60*, 11995; (c) Jin, Z. *Nat. Prod. Rep.* **2003**, *20*, 584; (d) Wang, Y.; Janjc, J.; Kozmin, S. A. *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1161; (e) Jin, Z. *Nat. Prod. Rep.* **2005**, *22*, 196; (f) Marson, C. M.; Saadi, M. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 3892; (g) Jin, Z. *Nat. Prod. Rep.* **2006**, *23*, 464; (h) Jin, Z. *Nat. Prod. Rep.* **2009**, *26*, 382.
- [5] R. H. Blessing. Data reduction and error analysis for accurate single crystal diffraction intensities. *Cryst. Rev.*1987; *1*: 3-58

Chapitre I

Etude Bibliographique

I.1 Synthèse d'oxazoles fonctionnalisés par des réactions de Cyclocondensation - Analyse bibliographique

Les oxazoles sont des hétérocycles rencontrés dans de nombreux produits naturels notamment d'origine marine et la grande majorité de ces composés possède des propriétés biologiques remarquables et variées [1].

Les très nombreux produits naturels qui comportent dans leur squelette un ou plusieurs oxazoles, sont généralement répartis en quatre grandes familles (schéma 1):

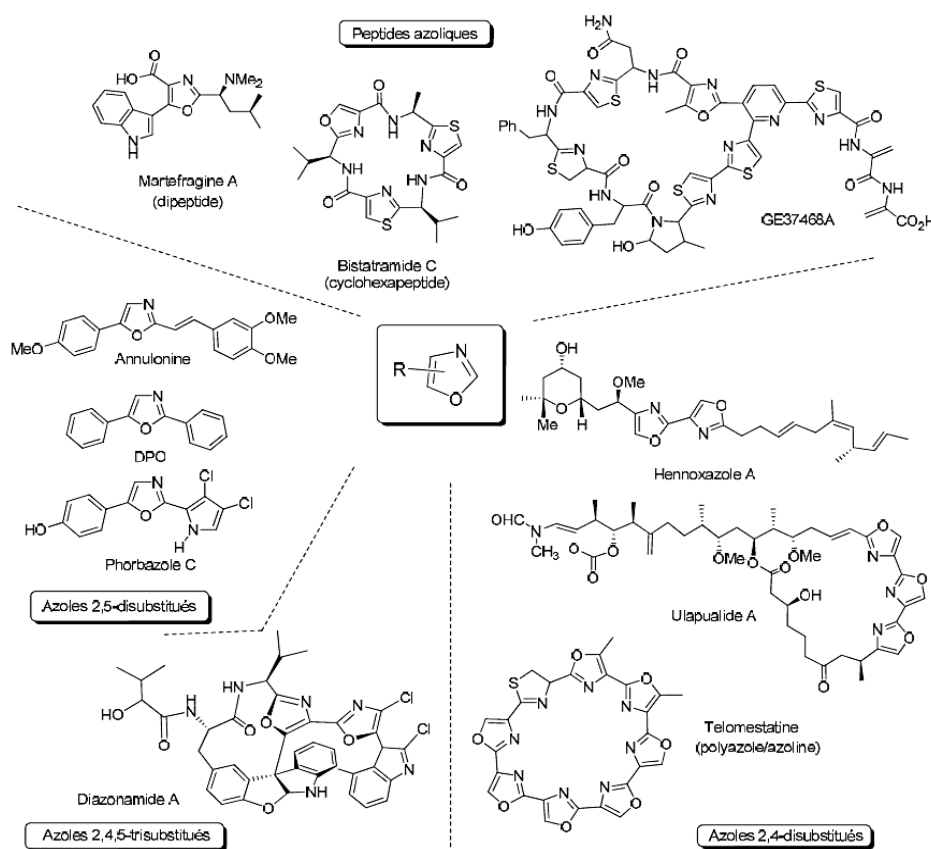


Schéma 1: Familles de molécules naturelles oxazoliques.

La méthode synthétique la plus fréquemment utilisée pour accéder aux oxazoles fonctionnalisés repose sur la construction du noyau oxazole via des réactions de condensations intramoléculaires principalement de systèmes β -cétoamide, β -hydroxyamide, ou encore β -cétoisonitrile. Cette stratégie est dite biomimétique par analogie avec le processus biosynthétique de formation des noyaux oxazoles exposé dans le schéma 2.

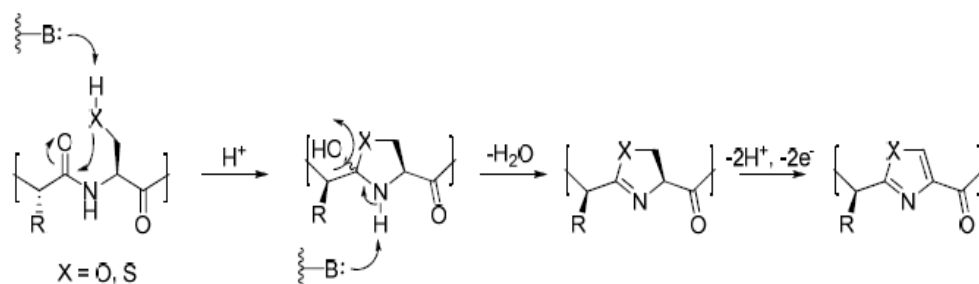


Schéma 2: Synthèse d'oxazole par condensation de dipeptide.

I.1.2. Construction générale d'oxazoles poly-fonctionnalisés par condensation intramoléculaire de systèmes β -cétoamides

La réaction de Robinson-Gabriel est l'une des plus anciennes méthodes de préparation d'oxazoles 2,5-disubstitués et 2,4,5-trisubstitués (schéma 3).^[2] Elle consiste en la déshydratation d'un système β -cétoamide à l'aide d'acide sulfurique concentré.

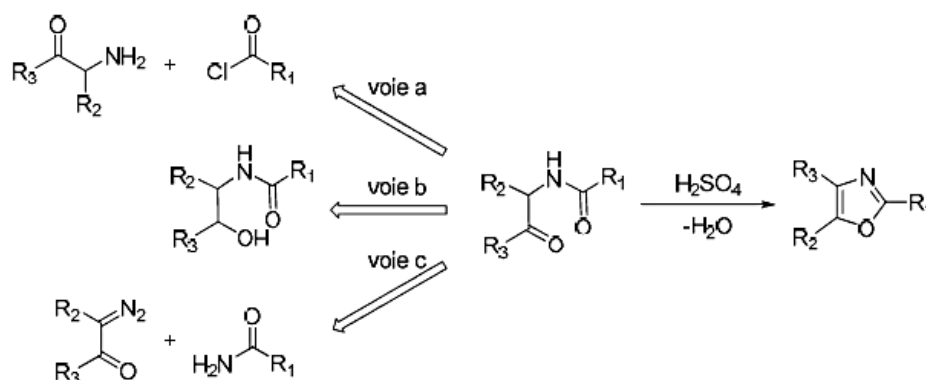


Schéma 3: Construction d'oxazoles fonctionnalisés par condensation de système β -cétoamides.

Sur la base de ce principe réactionnel, la diversité fonctionnelle repose d'une part sur la préparation des précurseurs β -cétoamides. Ainsi, plusieurs méthodes ont été proposées. Les deux techniques les plus classiques consistent en la condensation d'une β -cétoamine sur un chlorure d'acide (schéma 3, voie a) et l'oxydation d'un dipeptide contenant une sérine ou une thréonine (schéma 3, voie b). Une troisième méthode repose sur l'insertion directe d'un métallocarbène dans la liaison N-H de l'amide (schéma 3, voie c). Pour assurer les étapes clés de cyclodéshydratation des systèmes β -cétoamides variés, plusieurs agents tels que trichlorure de phosphore ^[3], le chlorure de thionyle ^[4], l'acide *p*-toluène sulfonique ^[5], le pentoxyde de phosphore ^[6], l'acide polyphosphorique ^[7] ou encore l'anhydride trifluoroacétique ^[8] ont été utilisés.

Ces différentes méthodes de synthèse oxazolique ont été largement utilisées en synthèse totale et nous avons choisi de présenter ici quelques exemples qui illustrent la grande variété des agents de déshydratation utilisés.

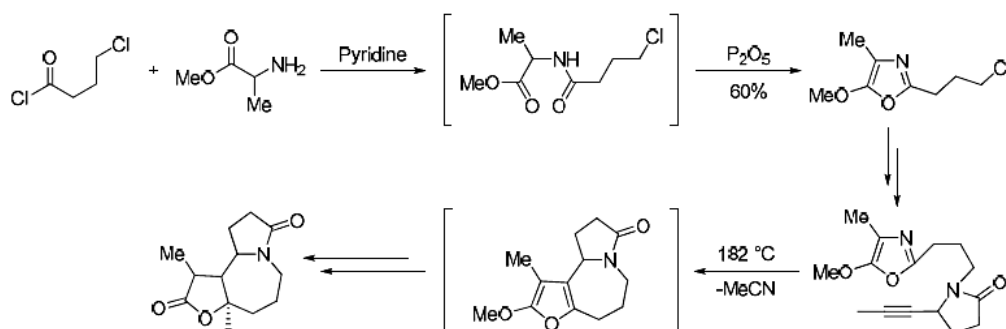


Schéma 4: Synthèse de Jacobi du stémoamide.

A titre d'exemple, les deux précurseurs β -cétoamides obtenus par une réaction de Schotten-Baumann pour la préparation des précurseurs d'accès à la stémoamide [9] (schéma 4) et au phorbazole10b (schéma 5) proposés par Jacobi et Loughlin, ont été fermés par emploi de P2O5 et de POCl3 respectivement. En outre, Loughlin précise que ni l'acide sulfurique ni le chlorure de thionyle n'avaient permis de réaliser cette opération.

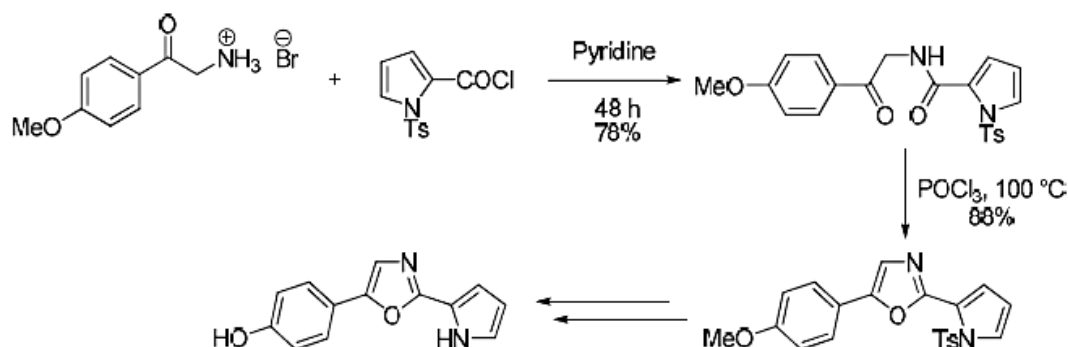


Schéma 5: Synthèse du squelette des phobazoles décrite par Loughlin.

Wipf a proposé l'utilisation spécifique de triphénylphosphine en présence d'iode et de triéthylamine pour la cyclodéshydratation de systèmes α -carboxy- β -cétoamides issus de l'oxydation ménagée de la sérine préalablement couplée à un acide (schéma 3, voie b). [10]

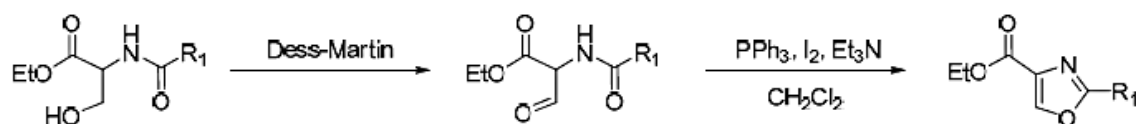


Schéma 6: Synthèse de Wipf d'oxazole-4-carboxylates substitués en position 2.

Cette séquence réactionnelle permet l'accès aux systèmes oxazole-4-carboxylates qui sont présents dans de nombreux produits naturels oxazoliques (schéma 6). Une des applications les plus intéressantes de cette méthodologie proposée par Wipf, consiste en la formation de l'unité structurelle principale bis-oxazole-4-carboxylate de la muscoride A (schéma 7). [11]

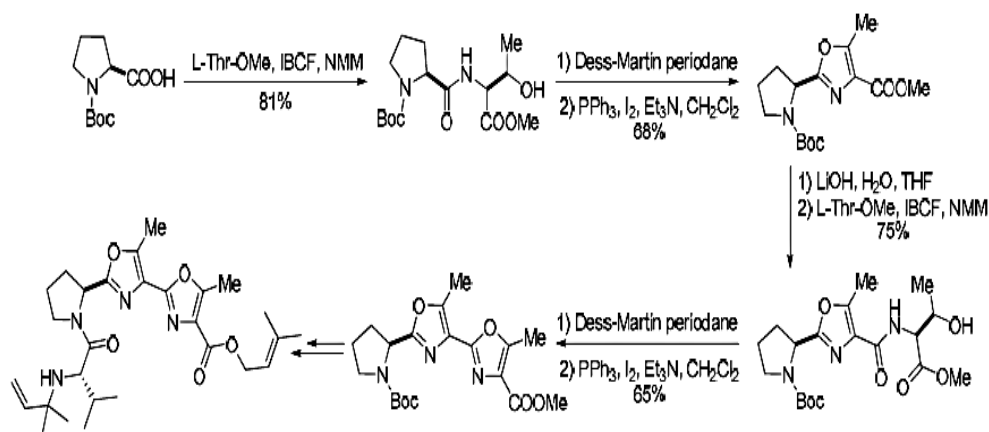


Schéma 7: Synthèse du muscoride A développée par Wipf.

Moody a également exploité la même procédure de cyclodéshydratation pour la construction du squelette de la martefragine A (schéma 8) mais cette fois, le précurseur β -cétoamide préfonctionnalisé a été préparé par une réaction d'insertion de carbène catalysée par le rhodium d'un diazomalonate dans la liaison N-H de la fonction amide (schéma 3, voie c).[\[12,13\]](#) Cette technique a initialement été développée par Helquist par réaction d'un diazomalonate sur un nitrile en présence de rhodium pour accéder aux oxazoles fonctionnalisés sur les positions 2, 4 et 5 en une seule étape.[\[14\]](#)

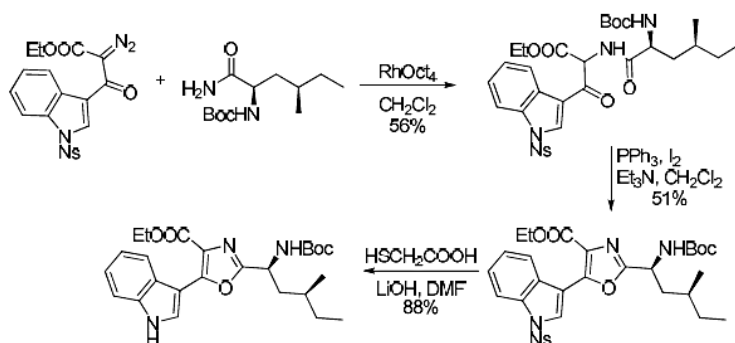


Schéma 8: Synthèse de Moody d'un précurseur potentiel de la martefragine A

1.1.3. Construction générale d'oxazoles par formation d'une oxazoline suivie d'une étape d'oxydation

Une séquence classique de préparation du noyau oxazole repose sur la formation préalable d'une oxazoline qui est ensuite oxydée. Les oxazolines ont été essentiellement préparées par une réaction de cyclodéshydratation d'un motif β -hydroxyamide d'un dipeptide. Les deux agents de condensation les plus utilisés sont le *N*-(triéthylammoniosulfonyl) carbamate de méthyle, appelé le réactif de Burgess [\[15\]](#), et le trifluorure de diéthylaminosulfure (DAST)

[16]. De nombreux systèmes d'oxydation tels que le bromure de cuivre (II) en présence de diazabicycloundécène (DBU) et d'hexaméthylphosphoramide, ou le bromotrichlorométhane en présence de DBU, ont été proposés pour l'étape clé d'oxydation du noyau oxazoline (schéma 10).[17]

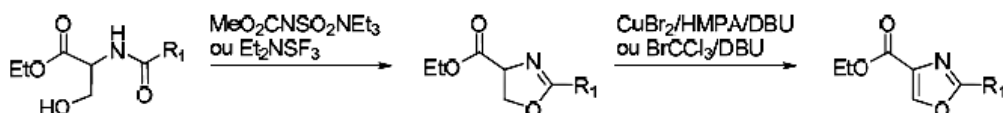


Schéma 9: Principe général de la synthèse d'oxazoles par condensation d'oxazoline suivie d'une étape d'oxydation

Cette séquence analogue à la voie biomimétique, est particulièrement adaptée à la préparation d'oxazoles dipeptides. Ces derniers ont été ainsi obtenus par une réaction de cyclodéshydratation d'un dipeptide issu du couplage de la sérine avec un second acide aminé judicieusement choisi. La synthèse de Meyers du bistatamide C, constitué de trois unités dipeptides azoliques, constitue une remarquable application de cette stratégie (schéma 10).[18]

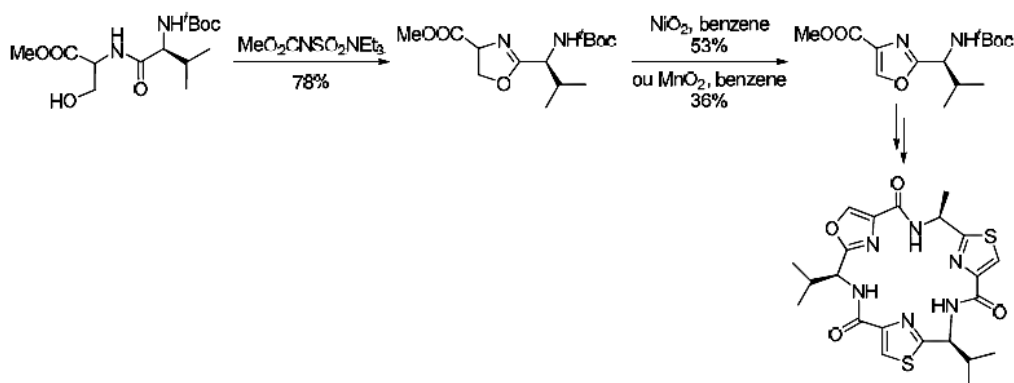


Schéma 10: Synthèse de Meyers du bistatamide C

Cette séquence réactionnelle a également été utilisée pour la préparation d'oxazoles 2,4-disubstitués comme en particulier l'accès aux systèmes oxazole-4-carboxylates substitués en position 2. A titre d'exemple, l'équipe de Williams a proposé d'employer cette méthodologie en cascade pour la construction de l'unité structurale bis-oxazolique de l'hennoxazole A (schéma 11).[19]

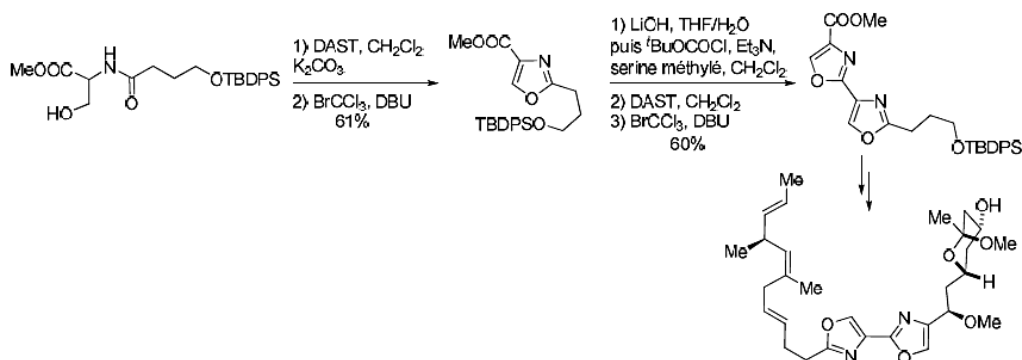


Schéma 11: Synthèse de Williams du hennoxazole A.

1.1.4. Synthèse de Hantzsch d'oxazoles et réactions apparentées

La synthèse de Hantzsch consiste en la condensation d'un amide avec le bromopyruvate d'éthyle suivi d'un traitement à l'anhydride trifluoroacétique qui provoque une réaction de cyclocondensation conduisant au noyau oxazole (schéma 12). [20]

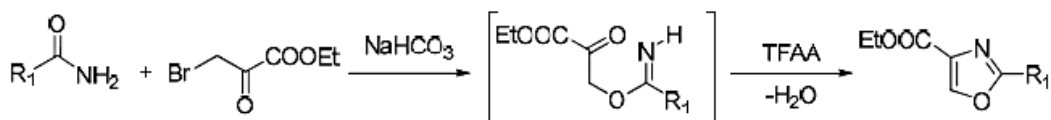


Schéma 12: Synthèse de Hantzsch d'oxazoles.

Cette méthode permet un accès direct aux oxazole-4-carboxylates substitués en position 2. Un exemple remarquable d'application en synthèse totale est la construction rapide des systèmes 2,4-tris-oxazoliques de l'ulapolide A [21] et du mycalolide A [22], reporté par l'équipe de Panek. L'opération décrite dans le schéma 14 est réitérée trois fois en modulant à chaque étape la fonction ester en fonction amide.

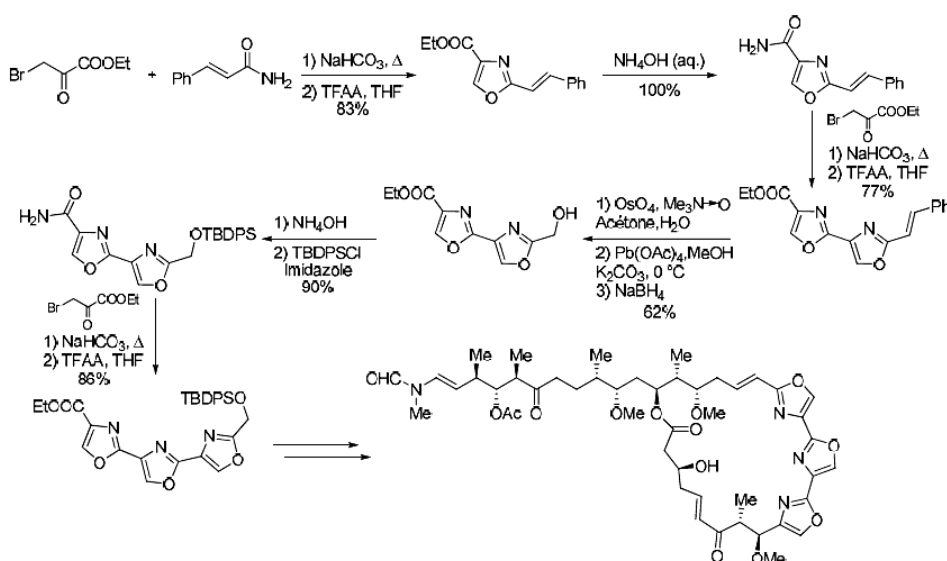


Schéma 13: Synthèse de Panek du mycalolide A

D'autres extensions de cette réaction ont été proposées. En particulier, le déplacement de

la fonction triflate par une fonction nitrile suivi d'une fermeture spontanée du β -cétonitrilium permet également l'accès au noyau oxazole (schéma 14). [23]

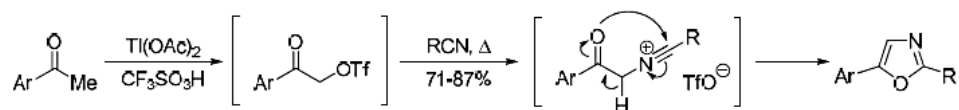


Schéma 14: Synthèse de Lee de 2-alkyl-5-aryloxazoles

I.4. Formation d'oxazoles fonctionnalisés par condensation d'amides propargyliques

Une méthode particulièrement expéditive de construction d'oxazoles poly-fonctionnalisés repose sur une réaction de cyclocondensation d'un amide propargylique (schéma 15).

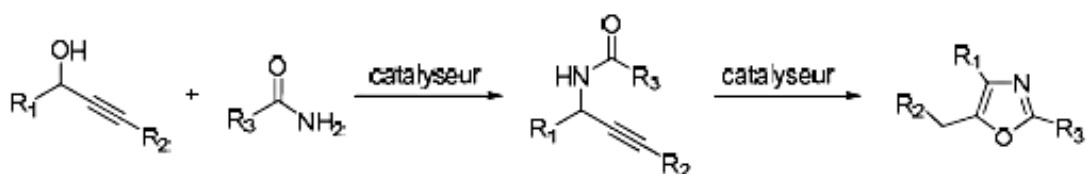


Schéma 15: Principe général de la formation d'oxazole par condensation d'amides propargyliques

Le premier exemple de cette réaction a été développé en 1966 à l'aide d'une catalyse à l'acide sulfurique [24]. Par la suite, des réactions catalysées par des bases [25] ou par des métaux [26] ont été développées. Nishibayashi et Uemura ont notamment réalisé la synthèse d'oxazoles substitués en utilisant des réactions séquentielles catalysées par le ruthénium et l'or (schéma 16) [27].

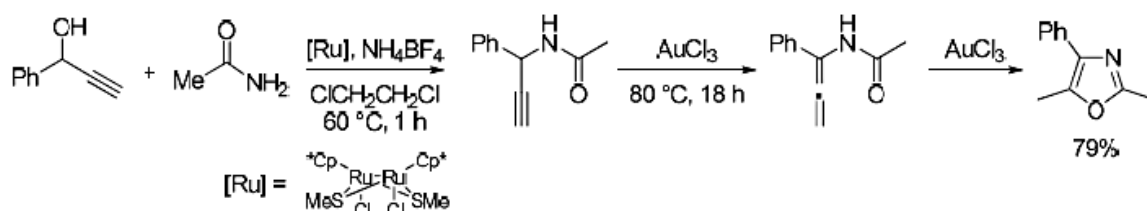


Schéma 16: Synthèse de 2-aryl-5-méthylloxazole par cyclocondensation d'amide propargylique sous catalyse basique.

Lors de cette réaction, l'amide propargylique est obtenu par une réaction de substitution de l'alcool propargylique par un acétamide catalysée par $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{SMe})]$ [28], et l'amide propargylique subit une réaction de cyclisation intramoléculaire catalysée par le trichlorure d'or conduisant à un oxazole 2,4,5-trisubstitué.

Cette méthode permet également d'accéder aux oxazole-4-carboxylates méthylés en position 5 présents dans les produits naturels. En particulier, Ciufolini a proposé en 2003 une synthèse rapide du muscoride A en réalisant une première unité oxazolyl-4-carboxylate méthylée en position 5 (schéma 17) [29]. Pour cela, l'acide aminé α -chloré a tout d'abord été préparé puis

la fonction acétylène a été installée par une réaction de substitution nucléophile d'un alcynure d'aluminium. Enfin, le traitement par l'hydroxyde de lithium aqueux a permis de réaliser à la fois la cyclisation, l'hydrolyse de l'ester et la désilylation conduisant à l'acide oxazole-4-carboxylique. La seconde unité a été préparée de la même manière après aménagement fonctionnelle de la fonction acide en système α -chloroaminoester.

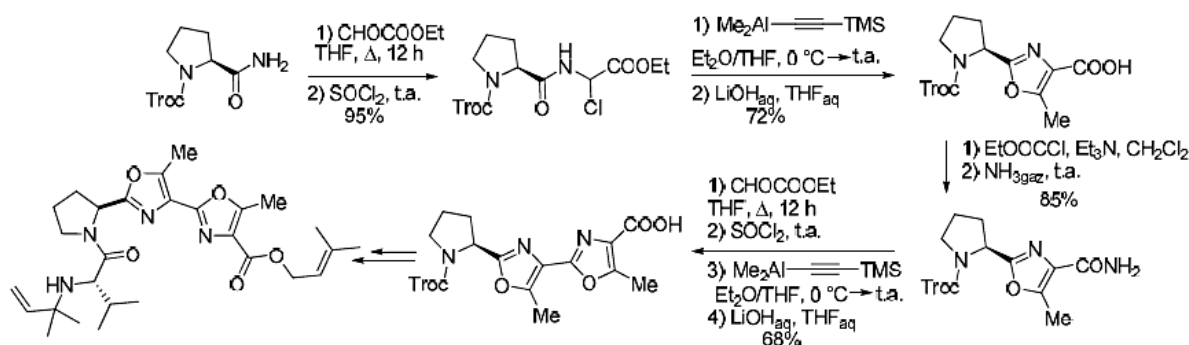


Schéma 17: Synthèse du muscoride A développée par Ciufolini

Récemment, Zhan a également décrit une réaction tandem de propargylation/cycloisomérisation, à partir d'alcools propargyliques et d'amides, catalysée simplement par l'acide *p*-toluène sulfonique pour la construction d'oxazoles 2,4,5-trisubstitués (schéma 18) [30].

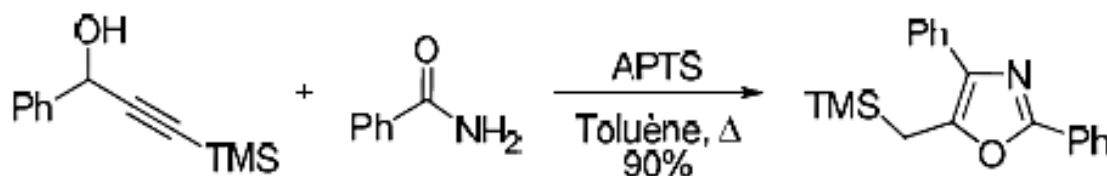


Schéma 18: Synthèse d'oxazoles 2,4,5-trisubstitués à partir d'alcool propargylique catalysée par l'APTS.

I.2. Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour l'investigation des architectures moléculaires, cette technique a connu un développement spectaculaire et s'avère la technique de détermination structurale la plus puissante dont dispose le chimiste. Le développement actuel des sources de rayons X, associé avec le progrès de l'instrumentation de la diffraction, permet de mesurer des intensités avec une très grande précision. Ces progrès ouvrent de multiples perspectives, quant aux applications de la diffraction des rayons X pour l'étude des matériaux à diverses applications. Cette partie du chapitre reporte, après un bref rappel théorique sur l'intensité diffractée, la description du dispositif expérimental que nous avons utilisé (diffractomètre automatique Kappa CCD). Les principes fondamentaux de la procédure de R. H.

Blessing [31] employée pour le traitement et la correction des mesures de spectre de diffraction y sont également détaillés. Les intensités traitées sont utilisées directement dans la résolution et l'affinement de la structure du composé étudié.

I.2.1. Interaction rayons X

I.2.1.1. Intensité diffractée

Les matériaux cristallins ont la propriété, lorsqu'ils sont irradiés par les rayons X, de provoquer un phénomène discontinu en ne renvoyant le faisceau incident que dans certaines directions privilégiées. Ce phénomène de diffraction est une conséquence de la disposition ordonnée des atomes dans le cristal.

Lors de l'interaction des rayons X avec la matière, les nœuds du réseau cristallin constituent des sources cohérentes et les ondes diffusées interfèrent entre elles pour donner des pics de diffraction dans des directions bien déterminées.

L'intensité I_{hkl} de ces pics est donnée en fonction de l'angle de diffraction Θ (angle de Bragg). Cette intensité mesurée, appelée aussi intensité intégrée, permet d'avoir le module du facteur de structure F_{hkl} .

A partir d'une expérience de diffraction des rayons X, l'intensité intégrée est donnée en fonction du facteur de structure :

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = \lambda^3 r_0^2 \frac{V}{V_c^2} \frac{1}{\omega} [L] \times [P] \times [A] \times [T] \times [E] \times |F_{hkl}|^2$$

Relation dans laquelle :

I_0 est l'intensité du faisceau incident,

λ sa longueur d'onde,

r_0 le rayon classique de l'électron,

V_c le volume de la maille élémentaire,

V le volume de l'échantillon diffractant,

ω la vitesse de balayage angulaire (rotation du cristal autour de l'axe ω)

[P] le facteur de polarisation,

[A] est un facteur qui tient compte des effets d'absorption,

[E] tient compte des effets d'extinction,

[T] est le facteur de Debye-Waller, qui provient du fait que les atomes vibrent autour de leur position moyenne.

[L] est un facteur géométrique, appelé facteur de Lorentz, qui dépend de la façon dont l'intensité intégrée a été mesurée.

La formule précédente peut être simplifiée en prenant les facteurs [A] et [E] pris égaux à l'unité.

Ceci est valable pour un cristal de petite taille ou pour un cristal mosaïque constitué de cristallites légèrement désorientées. [32]

Ainsi la densité électronique $\rho(r)$ en un point r du cristal peut être déterminée à partir des facteurs de structure F_{hkl} . Elle est définie comme étant la transformée de Fourier inverse du facteur de structure et elle décrit la structure cristalline et ses maximas repèrent les positions atomiques.

I.2.1.2. Facteur de structure

Constitue le concept fondamental des théories de diffraction. Il est défini comme étant ϕ_j la somme de toutes les contributions atomiques affectées chacune par son déphasage dépendant directement de la position de l'atome j dans la maille, soit :

$$F = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\phi_j)$$

N est le nombre d'atomes dans la maille, f_j est le facteur de diffusion de l'atome j , ϕ_j est la déphasage entre les différents atomes de la maille donné par : $\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$, avec, (x_j, y_j, z_j) sont les positions atomiques de l'atome j .

Le facteur de structure s'écrit donc :

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp\left(2\pi i(hx_j + ky_j + lk_j)\right)$$

I.2.1.3. Facteur de diffusion atomique

Le facteur de diffusion d'un atome j est la somme des amplitudes de diffusion de tous les électrons qui le constituent. Ce facteur dépend :

- de la nature chimique des atomes
- de l'angle de diffraction θ

Le facteur de diffusion atomique f_j est donné par les tables internationales de cristallographie en fonction de $\sin \theta / \lambda$, où λ est la longueur d'onde de la radiation X utilisée.

La figure I.1 montre l'évolution de ce facteur en fonction de $\sin \theta / \lambda$

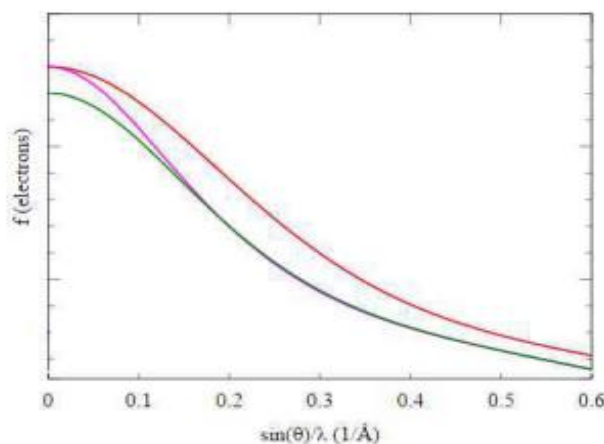


Figure I.1. Evolution du facteur de diffusion en fonction de $\sin \theta / \lambda$

I.2.2. Corrections des intensités

Avant de les utiliser dans la résolution et l'affinement de structure, les intensités brutes enregistrées des réflexions doivent subir quelques corrections. Les corrections apportées à ce stade sont la correction de Lorentz, L, qui est relative à la géométrie du mode de collection des données et la correction de polarisation, P, qui permet de tenir compte du fait qu'un faisceau de rayons X non polarisé peut le devenir partiellement par réflexion.

Une correction d'absorption est aussi fréquemment appliquée aux données, particulièrement pour les structures inorganiques. D'autres corrections peuvent être aussi faites comme la correction d'extinction qui est liée aussi à la nature de l'échantillon.

I.2.2.1 Correction de Lorentz

Lors de l'expérience de diffraction X, toutes les fois que les nœuds du réseau réciproque croisent la sphère de réflexion la diffraction a lieu. Tant qu'un nœud est en position de diffraction, l'intensité de la réflexion correspondante sera proportionnellement plus haute. La méthode appropriée consiste à ramener tous les nœuds du réseau réciproque en position de diffraction pendant le même temps de traversée. Ceci n'est pas le cas car les temps exigés pour que différents nœuds croisent la sphère d'Ewald sont différents. La correction de Lorentz tient compte de ce fait. Le temps, auquel un nœud est en position de diffraction, dépend de deux facteurs : la position du nœud et la vitesse avec laquelle il traverse la sphère de réflexion.

Si V_n est la composante linéaire de la vitesse du nœud du réseau réciproque le long du rayon de la sphère de réflexion, le facteur de Lorentz peut être défini comme suit :

$$L = \omega / V_n \lambda$$

Avec, ω la vitesse angulaire et λ la longueur d'onde.

Le facteur de Lorentz peut s'écrire sous la forme simplifiée :

$$L = (2 \sin \theta \cos \theta)^{-1} = (\sin 2\theta)^{-1}$$

Sachant que θ est l'angle formé par la vitesse linéaire V et le rayon de la sphère de réflexion.

Cette forme est la plus simple possible que peut prendre le facteur de Lorentz. [33]

I.2.2.2. Correction de polarisation

Le facteur de polarisation P est donné par la relation suivante :

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$$

Où θ est l'angle de Bragg de la réflexion considérée.

Dans cette relation, la correction de polarisation dépend de l'état de polarisation du faisceau X incident et de l'angle de diffusion du faisceau X diffracté. Ce facteur peut prendre des valeurs comprises entre 0,5 et 1,0 selon l'angle de diffusion.

Pour une réflexion donnée l'intensité corrigée est sous la forme suivante :

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

I.2.2.3. Corrections d'absorption

En général, l'absorption diminue l'intensité d'un faisceau de rayons X traversant un matériau donné. Selon la loi de Beer et Lambert, la quantité absorbée dépend du matériau et de la longueur du chemin traversé par le rayonnement :

$$I/I_0 = e^{-\mu x}$$

Avec x est la longueur du chemin totale et μ est le coefficient d'absorption linéaire. Deux méthodes de calcul du facteur d'absorption sont actuellement employées pour des échantillons de formes quelconques.

- Méthode analytique : (De Meulenaer et Tompa – 1965) [34] basée sur la décomposition de l'échantillon en polyèdres,
- Méthode numérique : (Busing et Levy–1957) [35, 36] basée sur la méthode d'intégration de Gauss. La sommation porte sur une grille de point non équidistants et dont l'espacement est plus faible au voisinage des faces et des coins du cristal.

Le coefficient d'absorption linéaire pour le cristal peut être calculé à partir des coefficients d'absorption massique μ_m des atomes présents dans la maille. Les valeurs des coefficients d'absorption massique des éléments qu'on peut trouver dans les tables internationales de cristallographie des rayons X. [37]

I.2.3. Enregistrement et traitement des données

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour l'investigation des architectures moléculaires, cette technique a connu actuellement un développement spectaculaire et s'avère la technique de détermination structurale la plus puissante dont dispose le chimiste. Car avec un monocristal, il est possible de mesurer avec précision la position et l'intensité des réflexions (hkl) et, à partir de ces données, de déterminer non seulement le groupe d'espace du cristal, mais aussi les positions atomiques. Pour mener à bien une telle étude, il faut préalablement disposer d'un monocristal de taille suffisante.

Le développement actuel des sources des rayons X, associé avec le progrès de l'instrumentation de la diffraction, permet de mesurer des intensités avec une très grande précision. Ces progrès ouvrent de multiples perspectives, quant aux applications de la diffraction des rayons X, parmi lesquelles la détermination des structures des cristaux

I.2.3.1. Choix du monocristal

L'utilisation des d'échantillons monocristallins était depuis plusieurs années le moyen très

efficace pour avoir une structure de bonne qualité. Le monocristal désiré doit satisfaire les critères suivants:

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

Afin de satisfaire à toutes ces conditions le cristal doit avoir des dimensions moyennes inférieures à 0,5 mm . La figure I.2 montre le microscope utilisé pour sélectionner le monocristal.



Figure I.2. Microscope pour le choix du monocristal

I.2.3.2. Dispositif expérimental d'enregistrement des données

Après l'obtention d'un monocristal convenable de la molécule à étudier, les données brutes de diffraction des rayons X sont collectés au moyen de diffractomètre piloté par ordinateur qui mesure l'angle de Bragg de diffraction θ et l'intensité I_{hkl} , de chaque réflexion. L'étude de la structure des monocristaux nécessite un diffractomètre automatique comprenant un dispositif composé d'un goniomètre à quatre cercles, un générateur de rayons X, un dispositif de détection du rayonnement et un ordinateur pour piloter le goniomètre et accumuler les données.

I.2.3.2. 1.Le système diffractométrique

Le diffractomètre automatique Kappa CCD a la particularité de posséder la géométrie kappa, dans laquelle les axes ω et χ font entre eux un angle de 50° (figure I.3). Cette géométrie réduit les zones aveugles rencontrées dans la géométrie Eulerienne.

I.2.3.2. 2.Production des rayons X

Le tube de rayons X à anticathode de molybdène est alimenté par un générateur dont la puissance est généralement de 1750 Watt (50 KV, 35 MA). Le faisceau incident est monochromaté par la réflexion (200) d'une lame de graphite et il est ensuite collimaté. Le diamètre du collimateur est choisi de telle sorte que le cristal soit toujours baigné entièrement dans le faisceau incident.

I.2.3.2. 3. Le goniomètre à 4 cercles

C'est un dispositif mécanique permettant quatre rotations autour de son centre : trois rotations ω , χ , ϕ concernant l'orientation du cristal, et une rotation 2θ relative au détecteur .

Ces différentes rotations sont nécessaires pour amener une famille de plans réticulaires d'un cristal (d'orientation quelconque) en position de réflexion sélective, selon la formule de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Une fois le cristal monté sur la tête goniométrique et centré par rapport au faisceau incident, un balayage permet l'exploration d'une section d'espace définie par l'utilisateur par la donnée des limites angulaires ω , χ et ϕ ,

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

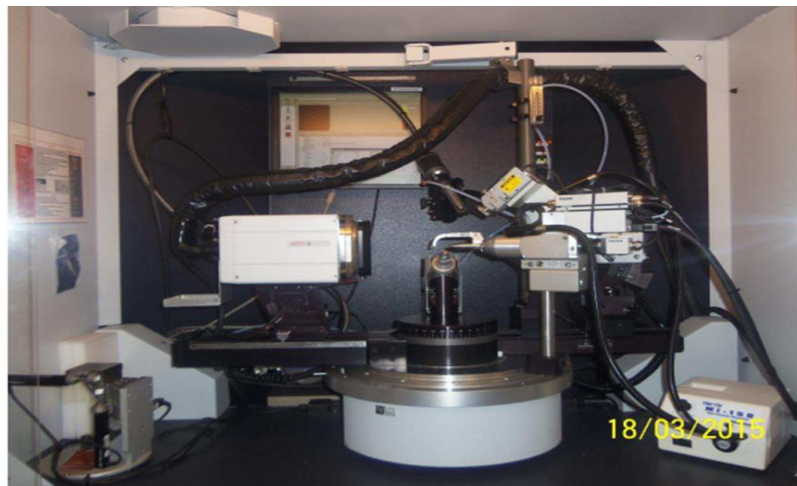


Figure I.3. Diffractomètre automatique « Kappa CCD »

I.2.4. Principes de résolution et affinement de structure

I.2.4.1. Résolution de structure

Résoudre ou déterminer une structure d'un cristal revient à rechercher de la densité électronique en tout point de la maille. Cependant, 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: [38]

$$\rho(hkl) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)]$$

$$\rho(hkl) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \exp[\varphi(hkl) - i2\pi(hx + ky + lz)]$$

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 :

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

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

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

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

De nombreuses informations sont perdues au moment de l'enregistrement, qui ne décrit qu'une partie du facteur de structure. En effet, les facteurs de structure sont des nombres complexes représentés par un module et par une phase. Or les intensités observées ne fournissent aucune information sur les phases.

Ces méthodes directes s'appuient essentiellement sur deux arguments : d'une part, les atomes vus aux rayons X dans les conditions habituelles de mesure sont des entités de densité électronique positive distinctes les unes des autres, d'autre part, le nombre de facteurs de structure issus de l'expérience est largement supérieur au nombre de paramètres à déterminer.

Elaborées conjointement avec les travaux d'autres chercheurs tels que David Sayre et Isabella Karle [39, 40], les méthodes directes ont été introduites dans des programmes de résolution de structures [41]. Elles ont ainsi permis la détermination des structures de plusieurs milliers de molécules.

Les méthodes directes, en amélioration constante [42, 43], permettent à la cristallographie d'être un outil majeur et de plus en plus précis pour les recherches menées en chimie, en physique et en biologie.

I.2.4.2. affinement de structure

L'affinement de la structure se fait par la méthode des moindres carrés qui est utilisée pour ajuster un modèle sur un ensemble d'observations. 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 :

$$S = \sum_i \omega_i [|F_{0i}| - K|F_{ei}|]^2$$

Où ω_i est le poids affecté à la réflexion i, F_{0i} et F_{ei} sont le facteur de structure observé et calculé

respectivement. k étant le facteur permettant la mise des facteurs de structure observé et calculé à la même échelle.

I .3.Modélisation Moléculaire.

I .3.1 Théorie de la fonctionnelle densité:

La théorie de la fonctionnelle de la densité a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme variable de base. Ainsi le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde Ψ . Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L. H. Thomas et E. Fermi en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle a été amélioré par P. A. Dirac en 1930 avec un terme d'échange. Un peu plus tard, en 1951 J. C. Slater proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater ou $X\alpha$, fut essentiellement utilisée en physique du solide dans les années 70. Les premières applications de la DFT pour la recherche sur la structure électronique moléculaire a commencé à apparaître dans les années 90 avec le développement des fonctionnels d'échange et de corrélation [44], les plus précises et les plus rapides pour le calcul des propriétés électroniques de grands systèmes moléculaires. Enfin, il est à signaler qu'un prix Nobel a été attribué à Kohn et à Pople [45-46] en 1998 dans le cadre de développement de cette méthode

I .3.2 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) décrit un système en considérant la densité électronique $\rho(r)$ comme variable de base. Cela ramène le problème à n électrons, dans l'espace de dimension 3, au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde Ψ . La densité d'un système à n électrons associée à une fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ s'écrit :

$$\rho(r) = \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_1, r_2, \dots, r_n$$

Où ρ est normée à n . Le fondement des méthodes de DFT se trouve dans deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [47]. Le premier théorème démontre l'existence d'une seule densité ρ associé à un potentiel externe et le deuxième théorème stipule que le principe variationnel peut être étendu à la densité ρ

Théorème 1 : Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe V ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point $\rho(r)$.

Théorème 2 : L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle $E[\rho]$:

$$E = \min E[\rho(r)]$$

Ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental non dégénéré. Sans tenir compte du

spin, la fonctionnelle énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(r)V_{(r)}dr$$

Où le potentiel externe V est le potentiel créé par les noyaux, $T[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique et $V_{ee}[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent l'existence de la fonctionnelle $E[\rho]$ mais n'en donnent pas une forme analytique.

Le problème se ramène à la recherche d'une expression approchée. La contribution cinétique T_0 d'un système d'électrons sans interaction et la contribution coulombienne d'un système classique interviennent dans l'expression de la fonctionnelle $E[\rho]$:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + \int \rho(r)V(r)dr + E_{xc}[\rho]$$

I.3.2.1 Fonctionnelles d'échange-corrélation

I.3.2.1.1 Fonctionnelles hybrides

Une troisième classe de fonctionnelles (très utilisées de nos jours) est ce qu'on appelle les fonctionnelles hybrides : on ajoute un certain pourcentage de l'énergie d'échange Hartree-Fock à E_X^{GGA} , E_X^{HF} étant calculable de manière exacte et le pourcentage étant empirique. La plus connue d'entre elles est B3LYP [48] (le 3 signifiant trois paramètres) mais on rencontre aussi B3PW91, O3LYP ou encore PBE. L'énergie totale d'échange-corrélation de B3LYP peut être représentée par l'équation suivante [49] :

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

Les paramètres a, b et 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 systèmes.

I.3.2.1.2 Les succès et limites de la DFT

Depuis le début des années 90, le nombre de publications scientifiques dans différents domaines de la chimie et de la physique utilisant la DFT a connu une ascension véritable.

Donnant des résultats comparables à ceux obtenus au moyen des méthodes HF et post-HF à un coût en temps de calcul nettement moindre (dans un rapport de 1 à 5 en moyenne), les méthodes DFT sont de plus en plus utilisées.

Cependant, la DFT souffre encore d'un certain nombre de faiblesses. Étant une méthode mono-déterminantale, elle ne permet pas la description correcte des systèmes multiconfigurationnels des états excités. En raison de sa limitation par l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, l'énergie du système peut varier dans de très larges limites selon la fonctionnelle utilisée. De plus, il n'existe pas de critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre ;

comme il est difficile de trouver des critères permettant l'amélioration d'une fonctionnelle donnée. Néanmoins, les travaux se poursuivent pour corriger ces défauts. Les développements récents utilisent un formalisme dépendant du temps (TD-DFT en anglais Time Dependant Density Functional Theory) qui permet de décrire les états excités.

I.4. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [50]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe » sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force [51]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [52]. Lors de cette analyse, l'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} :

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\text{m})}$$

Le spectre d'absorption infrarouge présenté dans ce memoire a été réalisé dans l'intervalle de 4000 à 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier marque JASCO FT/IR 4210 en utilisant des pastilles de bromure de potassium (KBr).

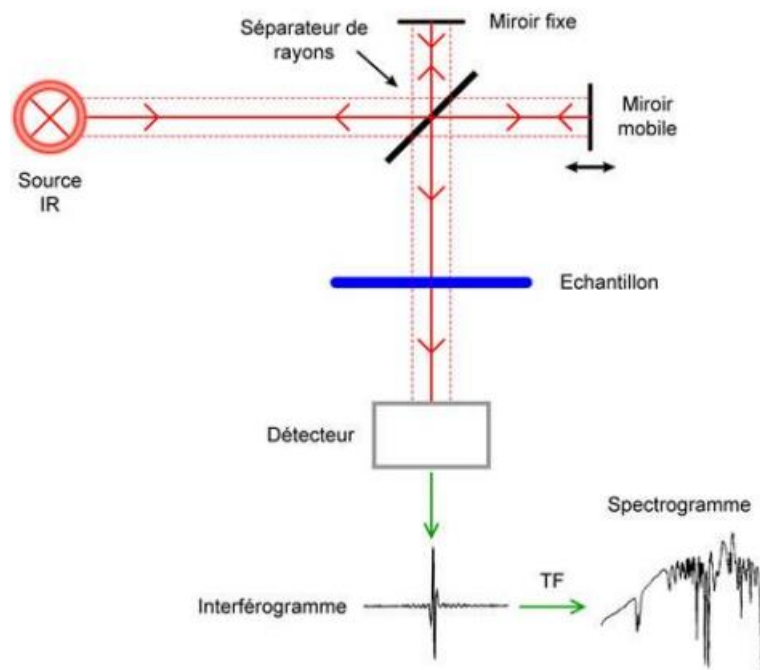


Figure I.4 . Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie infrarouge.

Références

- [1] (a) Jin, Z.; Li, Z.; Huang, R. *Nat. Prod. Rep.* **2002**, *19*, 454; (b) Yeh, V. S. C. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *60*, 11995; (c) Jin, Z. *Nat. Prod. Rep.* **2003**, *20*, 584; (d) Wang, Y.; Janjc, J.; Kozmin, S. A. *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1161; (e) Jin, Z. *Nat. Prod. Rep.* **2005**, *22*, 196; (f) Marson, C. M.; Saadi, M. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 3892; (g) Jin, Z. *Nat. Prod. Rep.* **2006**, *23*, 464; (h) Jin, Z. *Nat. Prod. Rep.* **2009**, *26*, 382.
- [2] (a) Robinson, R. *J. Chem. Soc.* **1909**, *95*, 2167; (b) Gabriel, S. *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 134; (c) Gabriel, S. *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 1283.
- [3] Brossi, A.; Wenis, E. *J. Heterocycl. Chem.* **1965**, *2*, 310.
- [4] (a) Litak, P. T.; Kauffman, J. M. *J. Heterocycl. Chem.* **1994**, *31*, 457; (b) Reck, S.; Friedrichsen, W. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7680.
- [5] (a) Parsons, R. L.; Heathcock, C. H. *Synlett* **1996**, 1168; (b) Nakahara, Y.; Fujita, A.; Beppu, K.; Ogawa, T.; *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6465.
- [6] Jacobi, P. A.; Kaczmarek, C. S. R.; Udodong, U. E. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5475.
- [7] Brunner, H.; Olschewski, G.; Nuber, B. *Synthesis* **1999**, 429.
- [8] Lipshutz, B. H.; Huff, B. E.; Mc Carthy, K. E.; Mukkarram, S. M. J.; Siahann, T. J.; Vaccaro, W. D.; Webb, H.; Falick, A. M.; Miller, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7032.
- [9] Jacobi, P. A.; Lee, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3409.

- [10] Wipf, P.; Miller, C. P. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3604.
- [11] Wipf, P.; Venkatraman, S. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6517.
- [12] Davies, J. R.; Kane, P. D.; Moody, C. J.; Slawin, A. M. Z. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5840.
- [13] (a) Bagley, M. C.; Buck, R. T.; Hind, S. L.; Moody, C. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, *1*, 591; (b) Shi, B.; Blake, A. J.; Campbell, I. B.; Judkins, B. D.; Moody, C. J. *Chem. Commun.* **2009**, 3291.
- [14] (a) Connell, R.; Scavo, F.; Helquist, P. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5559; (b) Connell, R. D.; Tebbe, M.; Gangloff, A. R.; Helquist, P. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5445.
- [15] (a) Burgess, E. M.; Penton, H. R., Jr.; Taylor, E. A. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 26; (b) Wipf, P.; Miller, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10975.
- [16] Phillips, A. J.; Uto, Y.; Wipf, P.; Reno, M. J.; Williams, D. R. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1165.
- [17] (a) Barrish, J. C.; Singh, J.; Spergel, S. H.; Han, W.-C.; Kissick, T. P.; Kronenthal, D. R.; Mueller, R. H. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4494; (b) Williams, D. R.; Lowder, P. D.; Gu, Y.-G.; Brooks, D. A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 331.
- [18] Aguilar, E.; Meyers, A. I. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2477.
- [19] Williams, D. R.; Brooks, D. A.; Berliner, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4924.
- [20] Liu, P.; Celatka, C. A.; Panek, J. S. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5445.
- [21] Panek, J. S.; Beresis, R. T. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6496.
- [22] Liu, P.; Panek, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1235.
- [23] Lee, J. C.; Hong, T. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8959.
- [24] Schulte, K.; Reisch, J.; Sommer, M. *Arch. Pharm.* **1966**, *299*, 107.
- [25] (a) Bogentoft, C.; Ericsson, O.; Stenberg, P.; Danielson, B. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4745; (b) Nillson, B. M.; Hacksell, U. *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, *26*, 269.
- [26] (a) Arcadi, A.; Cacchi, S.; Cascia, L.; Fabrizi, G.; Marinelli, F. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2501; (b) Kumar, M. P.; Liu, R.-S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4951.
- [27] Milton, M. D.; Inada, Y.; Nishibayashi, Y.; Uemura, S. *Chem. Commun.* **2004**, 2712.
- [28] Roy, R. S.; Gehring, A. M.; Milne, J. C.; Belshaw, P. J.; Walsh, C. T. *Nat. Prod. Rep.* **1999**, *16*, 249.
- [29] Coqueron, P.-Y.; Didier, C.; Ciufolini, M. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1411.
- [30] Pan, Y.-M.; Zheng, F.-J.; Lin, H.-X.; Zhan, Z.-P. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3148.
- [31] R. H. Blessing. Data reduction and error analysis for accurate single crystal diffraction intensities. *Cryst. Rev.* 1987; *1*: 3-58

- [32] J-L. Martin, A. George, *Traité des matériaux. Caractérisation expérimentale des matériaux*. 1998, presses polytechniques et universitaires Romandes.
- [33]. C. Giacovazzo, H.L. Monaco, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, , *Fundamentals of Crystallography*. 1992, IUCr.
- [34]. J. de Meulenaer, H. Tompa. The absorption correction in crystal structure analysis, *Acta Cryst.* 1965 ; 19 : 1014-1018.doi: 10.1107/S0365110X65004802
- [35]. W.R. Busing, H.A. Levy. High-speed computation of the absorption diffraction measurements, *Acta Cryst.* 1957; 10:180-182.
doi: 10.1107/S0365110X57000584
- [36]. P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich. Calculation of absorption corrections for camera and diffractometer data. *Acta Cryst.* 1965; 18: 1035-1038. doi:
10.1107/S0365110X65002487
- [37] A. J. C. Wilson, E. Prince. *International tables of crystallography*, vol. III, second edition. 1999, Kluwer Academic Publishers.
- [38] J. J. Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*. 2000, Dunod, Paris.
- [39] D. Sayre. The squaring method: a new method for phase determination. *Acta Cryst.* 1952; 5: 60-65.doi: 10.1107/S0365110X52000137
- [40] J. Karle, I. L. Karle. The symbolic addition procedure for phase determination for centrosymmetric and non-centrosymmetric crystals. *Acta Cryst.* 1966; 21: 849-859. doi:
10.1107/S0365110X66004079
- [41] G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson. On the application of phase relationships to complex structures II. Getting a good start. *Acta Cryst.* 1970 ; B26 : 274-285.
- [42] H. Hauptman, M. Fisher, H. Hancock, D. Norton. Phase determination for the Estriol structure. *Acta Cryst.* 1969; B25: 811-814.
- [43] R. Peschar, H. Schenk. Optimal symbolic phase determination. *Acta Cryst.* 1987; A43: 751-763.doi: 10.1107/S0108767387098568
- [44] Corminboeuf C., Tran, F., Weber, J., *Journal of Molecular Structure: Theochem.*762, (2006).
- [45] Kohn W., *Rev. Mod. Phys.* 71, 1253, (1999)
- [46] Pople J.A., *Rev. Mod. Phys.* 71, 1267, (1999).
- [47]. Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*,1964; 136: B864- B871
- [48] Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., and Frish, M. J. *J. Phys. Chem.*, 98 :11623, (1994).

- [49] Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd, (2007).
- [50] W. BRÜGEL, An Introduction to Infrared Spectroscopy, Methuen & Co. Ltd., 1962.
- [51] G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure. In Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D. Van Nostrand Company Inc., 1945.
- [52] R. T. CONLEY, Infrared Spectroscopy, Alin and Bacon Inc., 1966

Chapitre II

Résultats et Discussions

II.1 Détermination de la structure par la diffraction X

II.1.1 Introduction

Plusieurs méthodes et logiciels ont prouvé leur efficacité pour réussir dans les différentes étapes du processus de résolution structurale à partir des données de la diffraction X par les monocristaux.

Généralement, la résolution d'une structure cristalline à partir des données de diffraction des rayons X se fait soit : par la méthode de Patterson ou par la méthode directe (résolution des problèmes de phase des réflexions). Ceci conduit à un modèle partiel ou complet qui sera affiné et complété en utilisant la méthode de moindres carrés. Au cours des affinements on doit minimiser le facteur de reliabilité R définies par :

$$R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|}$$

II.1.2 Logiciel WINGX

La détermination structurale sera faite à l'aide du Programme WINGX écrit par Louis J. Farrugia ; département de chimie, université de Glasgow. Glasgow G128QQ, UK [1]. En fait, WinGX (boîte noire) est une interface Windows qui regroupe l'ensemble des logiciels nécessaires aux traitements de la plupart des problèmes cristallographiques entre autres le SHELX. Ce programme permet non seulement de résoudre les petites structures simples mais aussi celles des macromolécules [2], et de faire varier les coordonnées des positions des atomes et les facteurs d'agitation.

La figure suivante montre la fenêtre de WinGX avec les différentes entrées possibles :



File : éditeur de texte et de fichier.

Model : logiciels d'analyse de la qualité des données (plot de Wilson).

Data : logiciels de traitement des données (symétrie, profil, groupe d'espace...)

Absorb : logiciels de correction d'absorption.

Solve : logiciels de résolution des structures (SHELXS-...).

Refine : logiciels d'affinement (SHELXL-97...).

Maps : calcul de la synthèse de Fourier.

Graphics : logiciels de dessin.

Analyse : calcul géométriques des distances; angles; polyèdres,...).

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

Help: aide des logiciels.

II.1.3 Résolution structurale de la MBC

SHELX est un logiciel pour la résolution, l'analyse et l'affinement des structures. Il utilise les données expérimentales de la diffraction des rayons X ou des neutrons, par les monocristaux, les cristaux maclés et les poudres cristallines.

Les algorithmes et leurs améliorations sont bien sûr rigoureusement corrects et conformes avec les méthodes modernes de pratique cristallographique. SHELX est largement utilisé et peut aussi servir comme une interface à d'autres programmes [3].

La première version de SHELX a été écrite à la fin des années 60, mais il a été distribué seulement en 1976. Une mise à jour a été effectuée après le développement des méthodes directes de détermination de structure. La réécriture de la partie d'affinement par moindres carrés a été réalisée en 93. SHELX-86 et SHELXL-97 [4] sont maintenant utilisés dans la détermination de plus de 50% de toutes les structures cristallines de petites molécules. Bien que SHELX ait été initialement proposé seulement pour les structures à petites molécules, des versions SHELX-93 et 97 sont maintenant utilisées pour l'affinement des macromolécules (protéines).

II.1.4. Possibilités du programme SHELX

SHELX comporte un ensemble de programme qui permettant:

- Le contrôle du groupe d'espace.
- L'interprétation de la fonction de Patterson.
- L'utilisation des méthodes directes pour déterminer les phases.
- Le calcul de F_{hkl} , synthèse de fourrier différence.
- L'affinement des structures.
- L'analyse géométrique des structures (distances, angles, angles de torsion).

- L'affichage des différents résultats.

II.1.4.1 Description des commandes du programme SHELXS

SHELX-97 comprend les cinq programmes exécutables suivants:

SHELXS: Pour la résolution structurale par la fonction de Patterson et par les Méthodes directes.

SHELXL: Pour l'affinement des structures (SHELXH pour l'affinement des trop Grandes structures).

CIFTAB: Pour l'affichages des résultats dans le format CIF.

SHELXA: Pour la correction d'absorption.

SHELXPRO: Programme d'interface pour les protéines.

Parmi ces cinq programmes, seulement SHELXS et SHELXL ont une grande importance. Les deux programmes SHELXS et SHELXL pour leur exécution seulement deux fichiers d'entrée standards de sorte que des fichiers d'entrée peut être facilement transférés entre différents ordinateurs PC: Un fichier des réflexions name.hkl est un fichier qui contiennent les informations et les instructions nécessaires pour l'exécution des programmes. Après exécution il y a création de deux fichiers: name.res qui contient les résultats peut être édité ou renommé à name.ins pour le prochain affinement de structure en utilisant SHELXL; name.lst où sont stockés les détails des différents cycles de l'affinement de la structure .

a- Le fichier name.hkl

Le fichier name.hkl se compose d'une ligne par réflexion $h, k, l, F_o^2, \sigma (F_o^2)$, et (facultativement) le batch nombre (numéro séquentiel). Ce fichier doit être terminé par une ligne a: $h= k= l= 0, F_o^2= 0, \sigma (F_o^2)=0$. Le batch nombre sert à distinguer les groupes de réflexions mesurées indépendamment pour lesquelles des facteurs d'échelle sont différents. Ce fichier name.hkl est lu quand l'instruction HKLF est présente à la fin du fichier name.ins. En général le fichier name.hkl doit contenir toutes les réflexions mesurées sans rejet des 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 dans débutent avec un mot de quatre caractères (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 données dans cet ordre; et toutes les instructions complémentaires doivent être insérées entre UNIT et la dernière instruction, qui est toujours HKLF [5].

La résolution de la structure par le programme SHELXS-97 qui nous conduisons à connaître de manière approchée la position des atomes de la maille élémentaire et obtenir les coordonnées de tous les atomes de la molécule, sauf les atomes hydrogènes n'ont pas été générés. L'objectif de l'affinement de la structure est pour rechercher les meilleures positions des atomes et sa description consiste à donner les coordonnées atomiques fractionnaires [6].

C-Instructions générales de fichier "nom.ins"

TITL : Titre attribué à la structure étudiée.

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

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

LATT: Type du réseau (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, Fo, σ (Fo) avec σ (Fo) est l'erreur commise sur Fo.

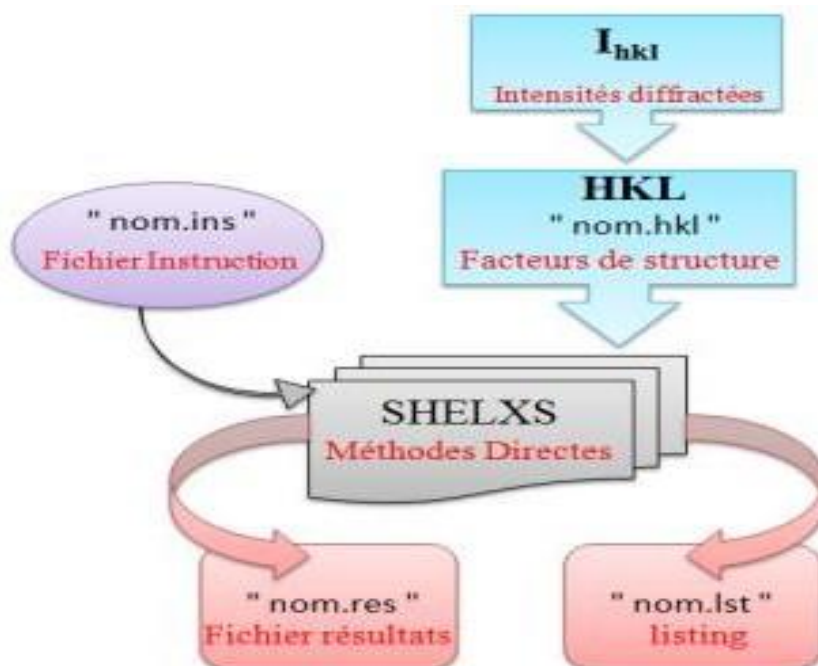


Figure.II.1 Schéma d'exécution du programme SHELXS

II.5 Détermination du motif Z dans la molécule

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

$$Z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molécule}} = \frac{\rho \cdot V \cdot N}{M}$$

M: Masse moléculaire;

V: Volume de la maille;

N: Nombre d'Avogadro;

ρ : 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 :

$$a = 6.8165(3) \text{ \AA}, \quad b = 4.4676(2) \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 13.2879(6) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.00, \quad \beta = 95.1319(16^\circ) \quad \text{et} \quad \gamma = 90.00$$

soit $V = 403.04(3) \text{ \AA}^3$

la masse moléculaire du composé étant :

$M = 177.16 \text{ g/mole}$ on trouve : $Z = 2$

II.6 Détermination du groupe d'espace :

Le groupe d'espace peut être déterminé soit par l'examen manuellement du fichier filename.hkl ou direct par le programme WingX. L'examen attentif du fichier **name.hkl** permet de :

- ✓ Rechercher les extinctions systématiques sur hkl dues au mode de réseau A, B, C, I, F ou R.
- ✓ Rechercher les extinctions systématiques dues aux plans de glissement et aux axes hélicoïdaux.
- ✓ Connaissant les règles d'extinctions systématiques, les Tables Internationales de Cristallographie permettent de proposer un ou plusieurs groupes d'espace.

Le groupe d'espace étant alors **P_{21}**

Les opérations de symétrie donnent la représentation suivante :

Groupe d'espace : P_{21}

Système cristallin : Monoclinique

Groupe ponctuel : $2/m$

II.7 Données cristallographique et condition expérimentales

Le composé étudié est nommé étudié est nommé (**methyl-1,3-benzoxazole-2-carboxylate**) dont la formule chimique est $C_9H_7NO_3$, sa densité étant de 1.460 mg/cm^{-3} il se cristallise à température 193 K Les Paramètres cristallographiques des conditions expérimentales sont représentés dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1. Paramètres cristallographiques des conditions expérimentaux.

Paramètre de la molécule	
Formule chimique	C ₉ H ₇ NO ₃
Masse moléculaire (g/mole)	177.16
Température (k)	193
Paramètres de la maille	
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁
A	6.8165 (3) Å
B	4.4676 (2) Å
C	13.2879 (6) Å
A	90°
B	95.1319° (16)
Γ	90°
V	403.04 (3) Å ³
Z	2
Données d'enregistrement	
M	0.11
F(000)	184
Θ range for data correction	3.3°-28.3°
h,k,l	-8≤h≤9, -5≤k≤5, -17≤l≤17
Nombre de mesuré, indépendante et observé [I > 2s(I)] de réflexions	1954, 1860
R _{int}	0.022
(Sin q/l) _{max}	0.667
R[F ₂ > 2s(F ₂)], wR(F ₂), S	0.030, 0.077, 1.10
Nombre de réflexions mesurées	1954
Nombre de paramètres	119
Δρ _{max} , Δρ _{min}	0.20, -0.16
Densité (mg/m ⁻³)	1.460
Longueur d'onde	0.709

II.8 Affinement structurale de la molécule MBC

L'affinement a pour but de trouver les meilleurs paramètres positionnels et de déterminer les paramètres d'agitation thermique pour des atomes non hydrogènes de la molécule.

Les différents paramètres structuraux (positions atomiques x,y,z, paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou anisotropes (U_{aniso}) et occupation statique des sites cristallographiques) ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure, à l'aide du programme SHELXL-97 [7] implanté dans le logiciel WINGX.

Le programme SHELXL est un programme d'affinement des positions atomiques détectées par le programme SHELXS. Cet affinement est basé sur la méthode des matrices complètes et comprend quatre étapes :

Affinement des atomes non hydrogènes ;

Recherche des atomes d'hydrogènes ;
 Affinement de la structure complète ;
 Géométrie de la molécule.

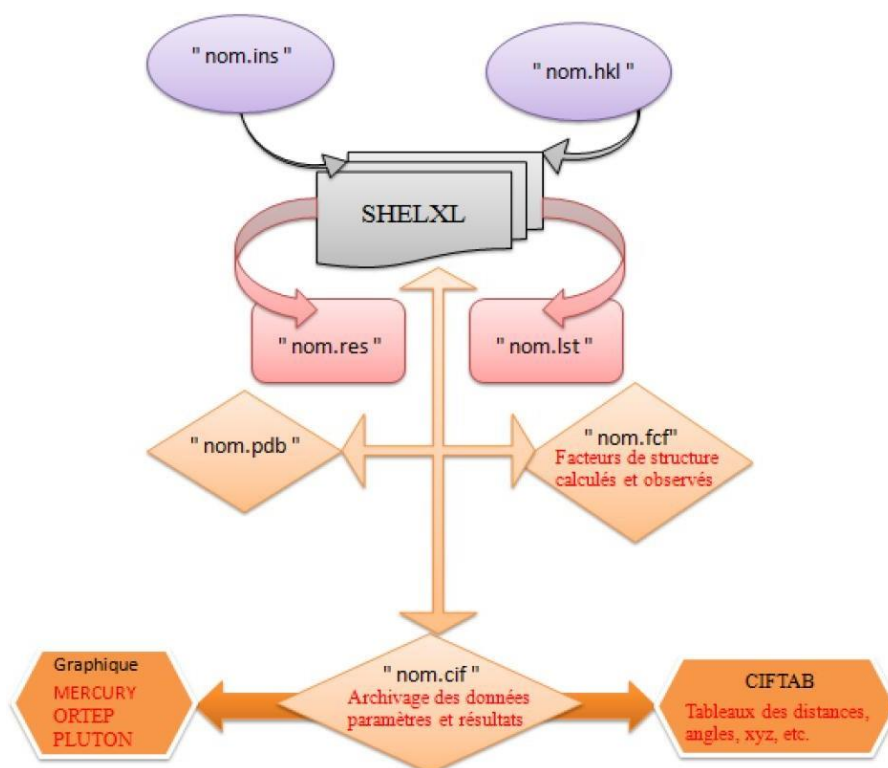


Figure II.2 Schéma d'exécution du programme SHELXL.

La diffraction des Rayon X apporte des indications sur la dynamique des molécules dans les cristaux. En parallèle les déplacements atomiques observés et décrits par les ellipsoïdes de vibration sont les résultantes des vibrations internes et externes de ces molécules [8].

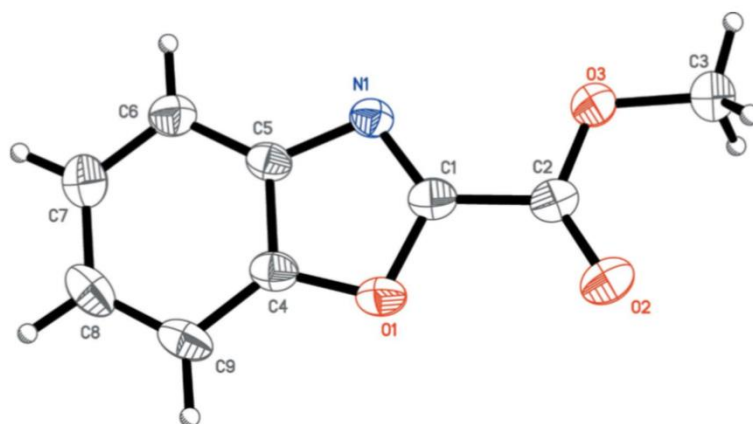


Figure. II 3. Structure obtenue après l'affinement structural avec les labels des atomes.

Les nouvelles positions atomiques obtenues à la fin de l'affinement sont regroupées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 Paramètre positionnelle des atomes hydrogènes de la molécule **MBC**

atomes	x	y	z
O(1)	0.24880	0.43140	0.29920
O(3)	-0.22670	0.24500	0.36030
O(2)	0.06240	0.05300	0.41770
N(1)	-0.04620	0.59020	0.23190
C(5)	0.10440	0.73840	0.18140
C(6)	0.09930	0.94480	0.10300
H(6)	-0.01934	1.01143	0.07068
C(1)	0.04930	0.43130	0.29060
C(9)	0.46750	0.74720	0.19970
H(9)	0.58789	0.69079	0.23270
C(8)	0.44930	0.95080	0.11930
H(8)	0.56592	1.02036	0.09634
C(2)	-0.03720	0.21460	0.36650
C(3)	-0.33180	0.04830	0.42730
H(3A)	-0.47068	0.08719	0.41728
H(3B)	-0.28582	0.08743	0.49645
H(3C)	-0.30705	-0.15726	0.41162
C(4)	0.28230	0.63460	0.22600
C(7)	0.28740	1.05230	0.07360
H(7)	0.29118	1.19312	0.02227

Tableau II.3 Paramètre d'agitation thermique anisotrope de la molécule MBC.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O1	0.0259 (5)	0.0362 (6)	0.0359 (6)	-0.0064 (5)	-0.0013 (4)	0.0001 (5)
O2	0.0406 (6)	0.0349 (6)	0.0380 (6)	-0.0087 (5)	-0.0024 (5)	-0.0035 (5)
O3	0.0315 (6)	0.0342 (6)	0.0364 (6)	-0.0025 (5)	0.0009 (4)	-0.0061 (5)
N1	0.0241 (6)	0.0274 (6)	0.0312 (6)	-0.0017 (5)	0.0008 (4)	0.0002 (5)
C1	0.0288 (7)	0.0286 (7)	0.0311 (7)	-0.0048 (6)	0.0007 (6)	0.0048 (6)
C2	0.0329 (8)	0.0264 (7)	0.0292 (7)	-0.0042 (6)	-0.0006 (6)	0.0039 (6)
C3	0.0384 (9)	0.0380 (10)	0.0381 (8)	0.0030 (8)	0.0047 (7)	-0.0042 (8)
C4	0.0259 (7)	0.0305 (8)	0.0308 (7)	-0.0049 (6)	0.0010 (5)	0.0063 (6)
C5	0.0233 (7)	0.0278 (7)	0.0306 (7)	-0.0019 (6)	0.0013 (5)	0.0057 (6)
C6	0.0311 (8)	0.0357 (8)	0.0366 (8)	-0.0030 (7)	-0.0006 (6)	-0.0014 (7)
C7	0.0438 (10)	0.0370 (9)	0.0407 (9)	0.0020 (8)	0.0096 (7)	-0.0015 (8)
C8	0.0302 (8)	0.0431 (10)	0.0505 (10)	0.0040 (8)	0.0146 (7)	0.0107 (9)
C9	0.0220 (7)	0.0429 (9)	0.0461 (9)	-0.0035 (7)	0.0032 (6)	0.104 (8)

II.9 Modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire est une technique permettant, non seulement de représenter les propriétés et les réactions chimiques mais aussi de manipuler les modèles des structures en deux ou trois dimensions.

Les principaux objectifs de la modélisation moléculaire sont :

- Visualisation infographique et dessin des molécules à partir des données structurales.
- Obtention d'informations sur les mouvements des molécules et sur leurs énergies.
- Détermination des géométries moléculaires.
- Reproduction et prédiction qualitative des propriétés des molécules et des macromolécules.
- Corrélation entre les propriétés et les structures.

Le travail que nous avons réalisé dans cette partie concerne l'étude théorique des propriétés structurales d'un nouveau composé organique de la famille des oxazoles. Les calculs étant effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Nous avons fait des calculs d'optimisation de géométrie des molécules étudiées. Ces calculs sont de différents degrés de précision, il s'agit de calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité

(DFT) en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-311G(d,p) à l'aide du programme SHELXS.

II.10 Etude de la géométrie de la molécule

Les paramètres géométriques et les paramètres cristallographiques de la structure la plus stable de cette molécule déterminés théoriquement à l'aide de fonctionnelle B3LYP obtenus par diffraction des rayons X sont reportés dans les tableaux ci-dessous.

La numérotation des différents atomes de la molécule Methyl-1,3-benzoxazole-2-carboxylate est donnée dans la **Figure II.4** comme suit :

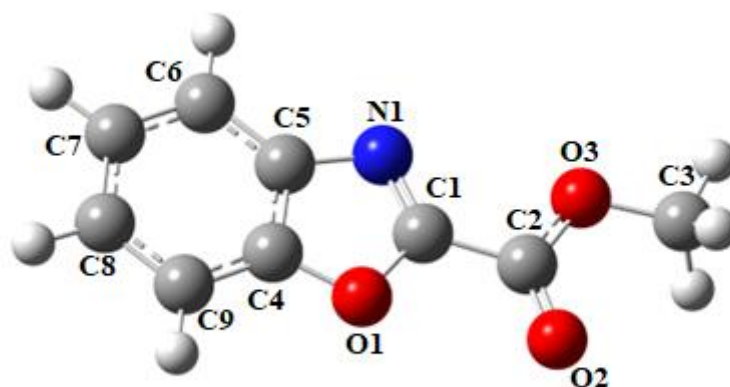


Figure II.4. Structure optimale de la molécule MBC obtenue avec la méthode B3LYP/6-311G(d,p).

II.11 Géométrie de la molécule MBC

Les résultats des coordonnées des positions atomiques x_i , y_i , z_i , à partir de la résolution de la structure, la disposition des atomes les uns par rapport aux autres est la plus intéressante dans le domaine cristallographique.

Les paramètres géométriques tels que les distances, les angles de valence et les angles de torsion de la molécule étudiée sont regroupés dans les tableaux II.4, II.5 et II.6, respectivement.

II.11.1 Longueur de liaison

La molécule est constituée de particules mobiles et une liaison chimique doit être vue comme un assemblage dynamique. Tout comme les électrons liés à un atome sont animés d'un mouvement autour du noyau, deux atomes liés ne restent pas à distance fixe : la longueur de la liaison chimique varie dans des proportions non négligeables. Dans une vision mécanique et classique,

on peut l'assimiler à un ressort dont la longueur oscille au cours du temps. On dit qu'elle est animée d'un mouvement de vibration.

Pour comprendre cet aspect dynamique, on peut adopter un point de vue classique dans lequel on assimile les deux atomes à un ressort.

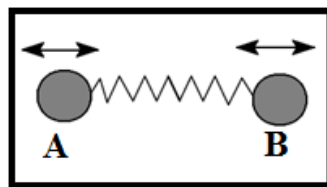


Figure II .5 Elongation entre deux atomes.

Tableau II.4. Longueurs de liaisons(Å) de la molécule MBC

Distance (Å)	Exp	B3LYP/6-311G(d,p)
O1-C1	1.36(19)	1.37
O3-C2	1.32(19)	1.34
N1-C5	1.39(2)	1.39
C5-C6	1.39(2)	1.40
C6-H6	0.95	1.08
C9-H9	0.95	1.08
C9-C4	1.38(2)	1.39
C8-C7	1.40(3)	1.41
C3-H3B	0.98	1.09
C7-H7	0.95	1.08
O1-C4	1.37(2)	1.36
O2-C2	1.20(2)	1.20
N1-C1	1.29(2)	1.29
C5-C4	1.39(2)	1.40
C6-C7	1.38(3)	1.40
C9-C8	1.38(3)	1.39
C8-H8	0.95	1.08
C3-H3A	0.98	1.09
C3-H3C	0.98	1.09

Les longueurs des liaisons C-C, O-C et N-C ne dépassent pas $1,40\text{Å}$, il y a une différence de $0,13$ par rapport aux résultats de XRD. Les résultats théoriques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les longueurs de liaison O-C ont des valeurs égales à $1,37$; $1,36$; $1,32$ et $1,20$ que les calculs soient expérimentales ou théoriques, il y a peu de différence de $0,02$ par rapport aux résultats obtenus par DRX.

II.11.2 Angles de valence

L'angle de valence caractérisant l'orientation mutuelle de deux liaisons covalentes (A-B, A- C) est l'angle déterminé par les droites passant le noyau de l'atome central (A) et ceux des deux atomes voisins (B, C).

Les angles et longueurs de liaison peuvent être déduits de l'analyse des spectres de diffraction des rayons X.

Le produit scalaire entre deux vecteurs \vec{AB} et \vec{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 $\widehat{BAC} = \gamma$ est donnée par :

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

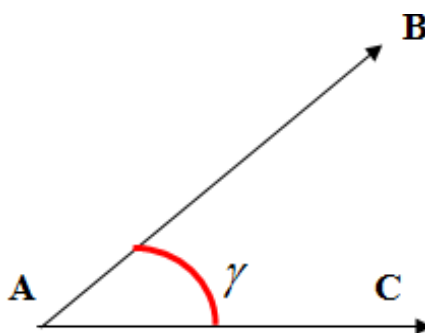


Figure II. 6 Représentation des angles de valence.

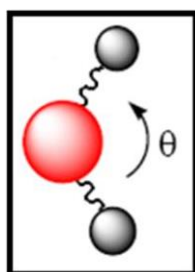


Figure II. 7 Déformation des angles de valence.

Tableau II.5. Angles de valence(°) de la molécule MBC obtenu.

Angles de valence (°)	Exp	B3LYP/6-311G(d,p)
C1-O1-C4	103.5	103.79
N1-C5-C6	131.0	131.37
C6-C5-C4	120.4(15)	120.12
C5-C6-C7	116.6(16)	117.15
O1-C1-N1	116.3(15)	115.80
H9-C9-C4	122.4	122.00
C9-C8-H8	118.8	119.07
H8-C8-C7	118.8	119.05
H3A-C3-H3B	109.5	110.80
H3B-C3-H3C	109.5	110.80
O1-C4-C9	128.3 (15)	128.65
C6-C7-C8	121.7 (18)	121.626
C8-C7-H7	119.1	188.881
C5-N1-C1	103.3(15)	104.209
N1-C5-C4	108.5(15)	108.516
C5-C6-H6	121.7	120.729
H6-C6-C7	121.7	122.120
H9-C9-C8	122.4	122.443
C8-C9-C4	115.1 (16)	115.555
C9-C8-C7	122.3 (17)	121.874
O3-C2-O2	126.8(17)	125.590
H3A-C3-H3C	109.5	109.14
O1-C4-C5	107.8(14)	107.673
C5-C4-C9	123.9(17)	123.679
C6-C7-H7	119.1	119.494

Le **tableau II.5** représente les valeurs des angles de valence et leurs erreurs. On observe que, les angles formés par les différents atomes de carbones du cycle $C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}$ varient autour de la valeur moyenne de 120° . une déférence ou un écart de 1.7° est trouvé par rapport aux résultats expérimentaux (DRX) sur les angles de liaison et 0.66° différence d'angle par rapport aux résultats de calcul théorique en utilisant la base 6-311G (d p).

II.11.3 Angle de torsion

Les angles de torsion, encore appelés angles dièdres. Une distance de liaison est déterminée par 2 atomes, un angle de liaison par 3 atomes (intersection de 2 liaisons), et un angle dièdre par 4 atomes (intersection de 3 liaisons). Deux droites séquents définissant un plan, trois liaisons consécutives définissent deux plans dont l'angle d'intersection constitue un ange dièdre.

L'angle a mesure la rotation des atomes A et D autour de la liaison BC. L'angle est fermé ($a = 0^\circ$) quand A et D sont éclipsés. L'angle est ouvert dès qu'a prend une valeur non nulle, positive ou négative. Le plus grand décalage des atomes A et D correspond à l'ouverture maximum

de l'angle $\alpha = 180^\circ$.

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

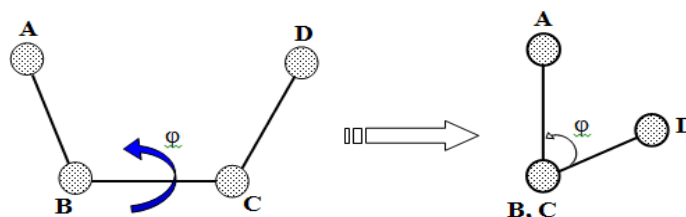


Figure II.8. Schéma descriptif d'un angle de torsion.

Tableau II.6. Angles de valence (Å) de la molécule MBC .

Angles de torsion	Exp	B3LYP/3-111G(d,p)
C4-O1-C1-N1	0.03(18)	0.001
C1-O1-C4-C5	0.0 (18)	-0.001
C1-O1-C4-C9	-179.9(17)	-179.100
C5-N1-C1-O1	0.0 (19)	0.002
C1-N1-C5-C6	179.6 (17)	179.999
C1-N1-C5-C4	-0.1 (17)	-0.001
N1-C5-C6-C7	-179.9 (16)	179.999
N1-C5-C4-O1	0.1(17)	0.001
N1-C5-C4-C9	179.4(15)	179.999
C6-C5-C4-O1	-179.9(15)	-175.999
C6-C5-C4-C9	0.2(2)	-0.002
C4-C5-C6-C7	-0.2(2)	0.001
C5-C6-C7-C8	-0.1(3)	0.001
C8-C9-C4-O1	180.0(16)	179.9
C8-C9-C4-C5	0.2(3)	0.1
C9-C8-C7-C6	0.6(3)	0.1

II.12 Liaisons hydrogènes

La liaison hydrogène est une liaison chimique non covalente, un cas particulier de liaison non covalente, la liaison hydrogène, est d'une grande importance en chimie et biochimie, de type dipôle-dipôle entre 2 molécules ou entre 2 groupements d'une molécule.

II.12.1 Nature de la liaison

Elle consiste essentiellement dans l'interaction entre deux molécules :

- 1 molécule possédant un atome donneur d'électrons (O, N)
- 1 molécule possédant un atome H accepteur d'électrons (CH)

La liaison résulte d'un transfert partiel d'un e- célibataire sur le groupement H.

Les liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires ou intermoléculaires [9]. Et plus la liaison

hydrogène est faible plus l'angle est petit, Ces types de liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires lorsqu'ils font partie de deux molécules différentes. Quand D et A sont identiques les liaisons hydrogène sont dites mononucléaires et quand D et A sont différents elles sont dites hétéro nucléaires.

II.12.2 Les différents types de liaison hydrogène

La distance entre les deux atomes électronégatifs est en rapport inverse avec le type de liaison. Cette dernière est faible est tend vers l'interaction de Van der Waals quand la distance est grande. La plus courte liaison hydrogène tend vers la liaison covalente [10]

Les liaisons hydrogènes peuvent être classées dans trois catégories différentes:

❖ Liaisons hydrogènes fortes

Elles sont formées quand il y a déficience en électrons au niveau du donneur ou excès d'électrons au niveau de l'accepteur.

❖ Liaisons hydrogènes modérées

Elles sont formées entre un donneur et un accepteur généralement neutres. Ce sont des liaisons les plus connues en chimie et dans la nature. On les considère comme des liaisons hydrogènes normales.

❖ Liaisons hydrogènes faibles

Elles sont formées quand l'atome d'hydrogène est lié par covalence à un atome légèrement plus électronégatif, elles peuvent aussi se former lorsque l'atome accepteur possède des électrons π . L'énergie des liaisons hydrogènes faibles est comparable à celle de l'interaction Van der Waals.



Figure. II.9. Les trois paramètres géométriques

Tableau.II.7. Liaisons hydrogènes.*Hydrogen-bond geometry (Å, °)*

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$C9-H9\cdots N1^i$	0.95	2.53	3.377 (2)	149
$C3-H3C\cdots O2^{ii}$	0.98	2.65	3.389 (2)	133

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

- La distance donneur-hydrogène : D-H.
- La distance donneur- accepteur : D- A.
- La distance hydrogène-accepteur : H \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°) et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit (proche de 90°) [11]. La force d'une liaison hydrogène est d'autant plus grande que le donneur est plus électronégatif.

L'ensemble des liaisons hydrogène est responsable de l'empilement moléculaire.

II.13 Empilement moléculaire

Chaque composé chimique est constitué d'un groupe d'atomes. À l'état solide, chaque molécule s'associe à ses voisines pour créer un empilement géométrique de telle façon que toute autre structure ou empilement demanderait un surcroît d'énergie pour obtenir l'édifice solide (à l'équilibre). En d'autres termes, l'édifice solide atteint est celui de moindre énergie.

Ces empilements moléculaires sont tout à fait en accord avec la suggestion de la multiplicité de chaque maille cristalline (nombre de molécule proposé au début de la détermination structurale) et avec le choix des éléments de symétrie (les éléments de symétrie sélectionnés lors de l'étape de la détermination du groupe d'espace). Pour cela les arrangements périodiques correspondants au composé permettent de confirmer la construction de nouveau cristal moléculaire organique.

La figure II.10. illustre l'empilement moléculaire de molécule Methyl-1,3-benzoxazole-2-carboxylate organiques analysés a été assuré par des liaisons intermoléculaires de type hydrogène créés entre les groupements moléculaires qui présentent une certaine différence d'électronegativité. La cohésion des systèmes cristallins étudiés a renforcé par ce type de liaisons chimiques, dans la maille.

Cette représentation montre qu'il y a huit molécules par maille élémentaire ($Z= 2$) qui est en

accord avec le type du groupe d'espace ($P2_1$) et le système Centro symétrique.

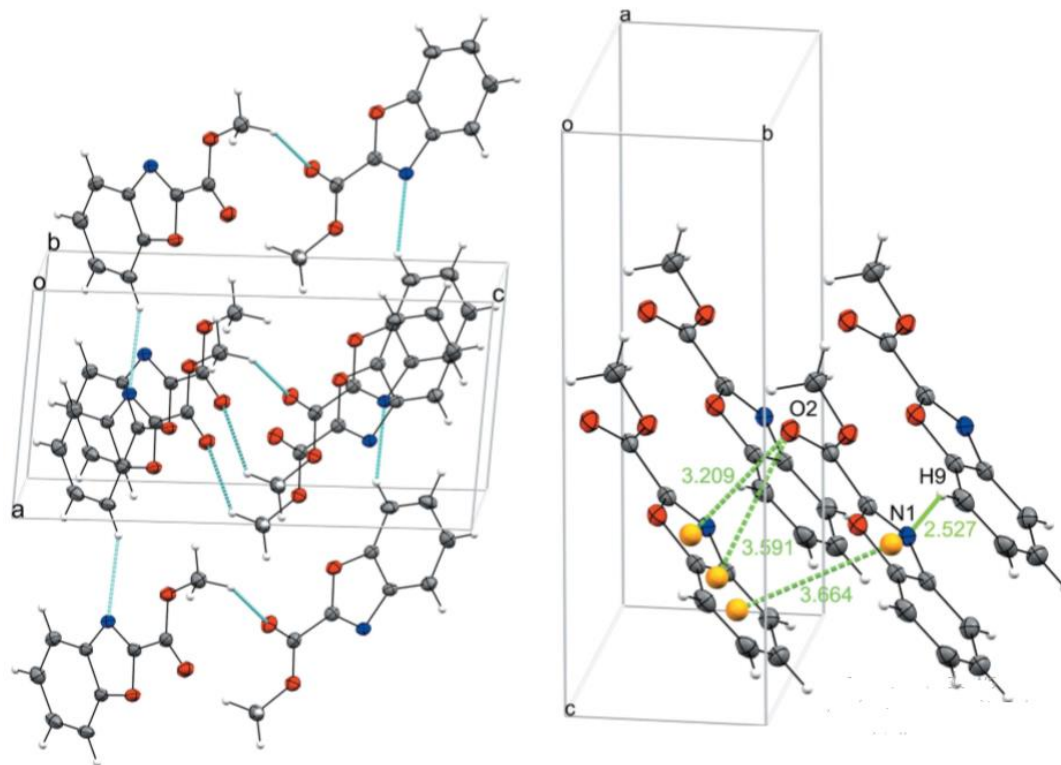


Figure II.10. Empilement moléculaire (Crystal packing) de la molécule

II.14 Spectroscopie vibrationnelle infrarouge

La spectroscopie infrarouge moléculaire est une technique d'analyse vibrationnelle correspondant à la région infrarouge moyen compris entre 400 et 4000 cm^{-1} du spectre électromagnétique. Cette méthode spectroscopique permet d'identifier les groupements fonctionnels dans une structure moléculaire absorbante des radiations appropriées aux énergies de vibration de leurs liaisons moléculaires. Cette absorption lumineuse permet de générer des transitions électroniques entre les niveaux énergétiques vibrationnels de la molécule. Celle-là sont gérées par des lois de sélection qui précise parmi toutes les transitions énergétiquement possibles celles qui donnent des transitions permises. Le passage électronique entre les niveaux vibrationnels revient à deux processus simultanés :

- L'interaction du champ électrique du rayonnement incident avec les électrons du matériau considéré, ce qui provoque la variation du moment dipolaire électrique et donc des vibrations atomiques.
- L'absorption de l'énergie lumineuse incidente d'une valeur semblable à celle de l'écart énergétique entre deux niveaux vibrationnels, cela est effectué selon la loi de Planck.

$\Delta E = h\nu = E(v_i) - E(v_j)$ Avec : h , la constante de Planck, ν , la fréquence de la radiation incidente et $E(v_i)$, $E(v_j)$, les énergies des niveaux vibrationnels de la molécule considérée.

Dans la spectroscopie infrarouge, la structure moléculaire d'un matériau est modélisée par un oscillateur harmonique. Dans lequel les liaisons chimiques sont assimilées à des ressorts liés les atomes entre eux. Dans ce cas, La fréquence de vibration (en fonction de la constante de raideur du ressort k et la masse réduite (μ) est donnée par la loi de Hooke :

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Cette relation montre que chaque fréquence de vibration dépend de la force de la liaison chimique et de la nature de groupement atomique. Cela veut dire que chaque fréquence vibrationnelle est associée à une liaison chimique spécifique.

Techniques d'analyse physico-chimique peut provoquer leur vibration et qui génère, par conséquent, un spectre d'absorption IR spécifique à l'échantillon analysé. [12]

Les bandes d'absorption formant le spectre d'absorption infrarouge sont considérées comme une véritable identité d'une structure moléculaire. Ces bandes sont interprétées à l'aide des tables infrarouge montrant les différents modes de vibrations des groupements chimiques en indiquant les liaisons chimiques concernées. Cependant chaque composé possède son propre spectre infrarouge tout dépend de sa géométrie moléculaire ce qui provoque parfois des déplacements des fréquences des bandes d'absorption par rapport à leurs valeurs fréquentielles trouvés habituellement. Ce type des résultats exige souvent de les comparer avec ceux de la bibliographie

Dans cette partie, nous allons cités des différents modes de vibration déterminés lors de l'étude vibrationnel en utilisant des calculs théoriques telle que Ab initio (DFT)

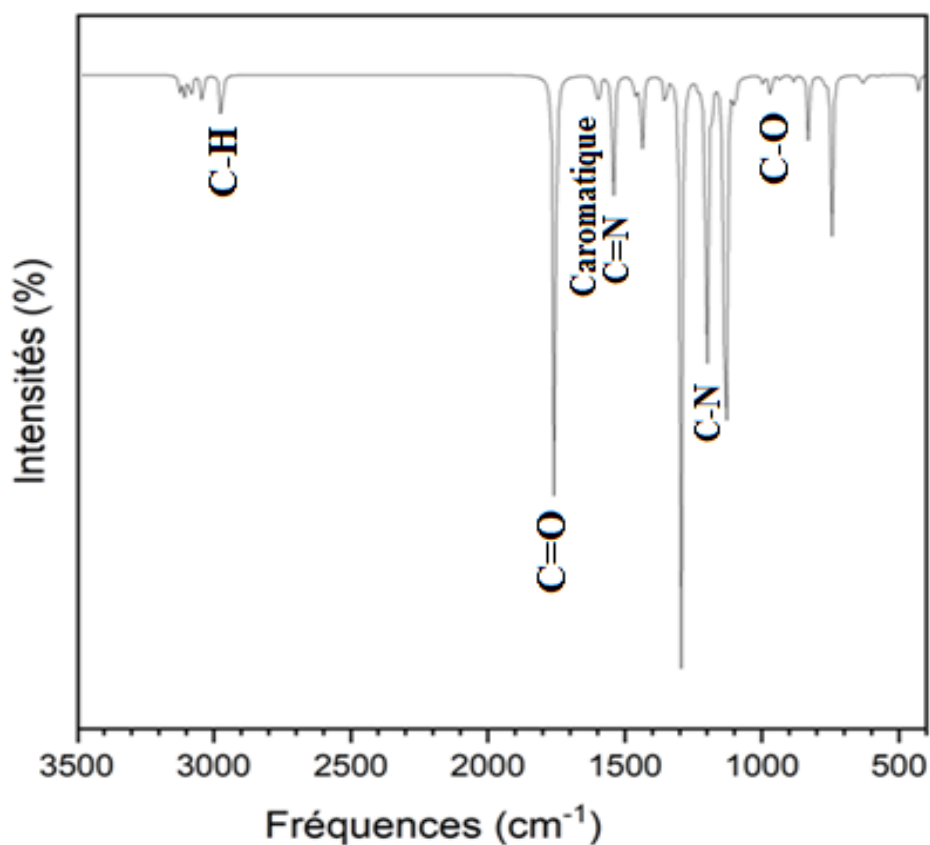


Figure II.11. spectre infrarouge de la molécule MBC .

Les figures ci-dessous indique les différents mouvements des liaisons de la molécule Methyl-1,3-benzoxazole-2-carboxylate :

- Un mode de vibration remarquable à 3105 cm^{-1} des liaisons **C-H** du cycle

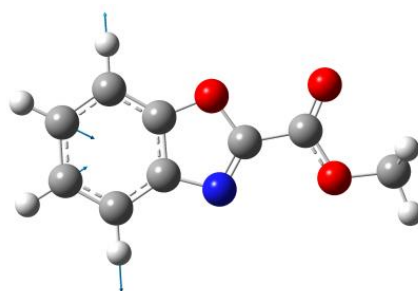


Figure II.12 : Mode de vibration des liaisons C-H.

- 1756 cm^{-1} indique le mode de vibration des liaisons **C=O** du cycle de la molécule étudiée :

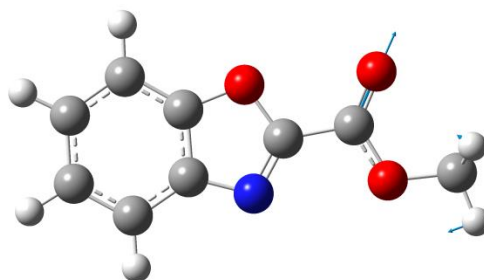


Figure II.13: Mode de vibration des liaisons C=O.

- Le mode de vibration à 1596 cm^{-1} reflète mouvement des liaisons **C aromatique** du cycle de notre molécule MBC :

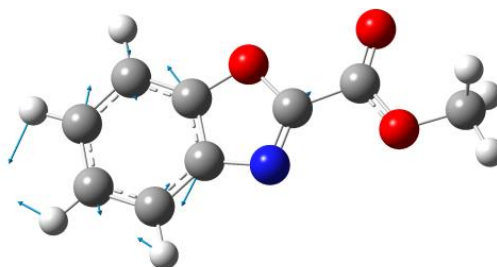
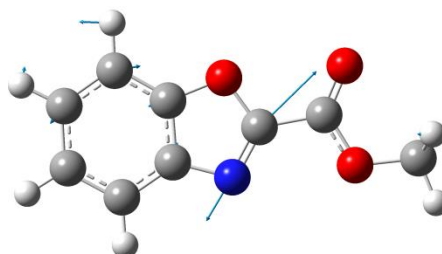


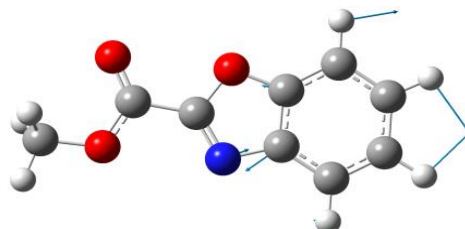
Figure II.14: Mode de vibration des liaisons C_{aromatique}.

- La double liaison C=N du cycle vibre à 1542 cm^{-1} :



➤ **Figure II.15:** Mode de vibration des liaisons C=N.

- 1231 cm^{-1} indique le mouvement des liaisons simple de la liaison N-C du cycle :



➤ **Figure II.16:** Mode de vibration des liaisons N-C

➤ Les liaisons C-O du cycle a un mouvement vibratoire à 968 cm^{-1} :

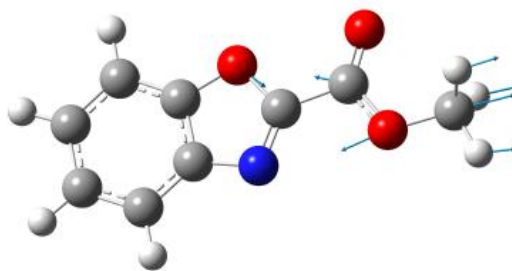


Figure II.17: Mode de vibration des liaisons C-O.

II.15 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible moléculaire est une technique d'analyse utilisée pour l'identification de la nature d'un matériau considéré, et pour la détermination de leur structure électronique en apportant des informations sur la délocalisation des électrons dans les structures moléculaires. En fait, plus la structure moléculaire présente une délocalisation électronique importante, plus la longueur d'onde d'absorption maximale se décale vers les longueurs d'onde plus grandes dans le spectre UV-Visible moléculaire qui s'étend de 180 à 1100 nm. Tandis que la plupart des spectromètres vont de 185-900nm. [13] Cette absorption lumineuse est mise en jeu des transitions des porteurs de charge entre les niveaux énergétiques électroniques. Dans les matériaux organiques, les transitions observées ont pour origine les électrons des liaisons σ ou π et les doublets non liants n des atomes tels H, C, N, O. Dans les systèmes π conjugués, et du point de vue énergétique, les orbitales moléculaires remplies par les électrons et les orbitales moléculaires vides sont beaucoup plus rapprochés. Cette conjugaison du système moléculaire à permettre aux électrons de se mouvoir facilement à l'intérieure du matériau considéré. L'énergie absorbée lors de la spectroscopie UV-Visible peut être réémet par divers processus qui se font avec émission de photons on parle ici de la fluorescence et la phosphorescence.

Tableau II.8 :LUMO-HOMO

<i>Energie (cm^{-1})</i>	<i>Longueur d'onde</i>	<i>Osc. Strength (nm)</i>	<i>Contribution majeur (%)</i>
37066	269.78	0.0598	H-1->L (89%)
37792	264.60	0.0955	H-2->L (64%), H->L (28%)
38090	262.53	0.2711	H-2->L (29%), H->L (66%)

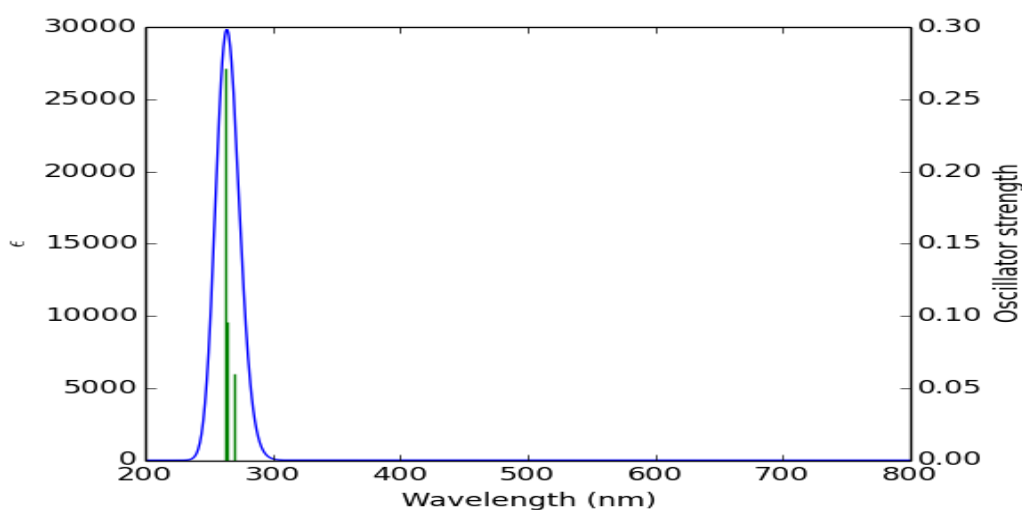


Figure II.18 : spectre UV-visible de la molécule MBC.

II. 16 Conclusion

Au cours de cette partie, on a pu déterminer la structure du composé methyl-1,3-benzoxazole-2-carboxylate (MBC) par diffraction des rayons X et par des calculs théoriques effectués par le logiciel Gaussian 09.

La résolution de notre structure par diffraction des rayons X montre un monomère de formule chimique $C_9H_7NO_3$ qui cristallise dans le groupe spatial $P2_1$ du système monoclinique avec les paramètres de la maille :

$a = 6.8165(3) \text{ \AA}$, $b = 4.4676(2) \text{ \AA}$ et $c = 13.2879(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 95.1319^\circ$ et $\gamma = 90.00^\circ$ avec un volume $V = 403.04(3) \text{ \AA}^3$ et une multiplicité de $Z=2$.

Après la résolution et l'affinement de notre molécule, les calculs sont effectués par le programme Gaussian 09 qui apportent des énergies minimales en utilisant la base 6-311G (d,p) par la méthode DFT et la fonctionnelle B3LYP.

D'après les résultats des calculs de l'optimisation de la géométrie de la molécule étudiée et en comparaison avec l'expérimental, on constate que la base 6-311G(d,p) donne de bons résultats.

Références

- [1] L. J. Farrugia. WINGX version 1.64. 036, J. Appl. Cryst. 32, (1999), 832-838.
- [2] G. S. Pawley. J. Appl. Cryst., 14, 357 (1981).
- [3] B. SOUHILA, thèse de Magistère en Chimie, Etude structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique, université mentouri constantine, 2012.
- [4] SHELXL-97-Program for Crystal Structure Refinement (Release 97-2) G.M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, 1998.
- [5] Ch. TRIFA, Synthèse, thèse de Magistère en chimie option : cristallographie, Caractérisation et Structure par Diffractions des RX d'Oxalates mixtes de Baryum, Calcium et Strontium, université mentouri constantine, 2005.
- [6] N. khelloule , thèse de doctorat, étude structurale et vibrationnelle du composé thiazolique $C_{18}H_{14}O_2S_2NCl$, université Mostaganem, 2017.
- [7] Sheldrick, G. M., SHELXL-97, a program for crystal structure refinement; university of Gottingen, Germany, (2015).
- [8] R. bahoussi, thèse de doctorat, étude structurale et vibrationnelle du composé thiazolique $C_{18}H_{20}O_3N_4S$, université Mostaganem , 2017.
- [9] George, Jeffrey, (1997). An introduction to hydrogen bond. Oxford University Press, Inc
- [10] H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart and K. M. Dieter J. Comp. Chem., Vol. 11, No 1- 82-87, 1987.
- [11] Y.MEGROUSS, Détermination des grandeurs physiques de compose moléculaire a propriétés optiques non linéaire Thèse de doctorat, université de Mostaganem, 2017.
- [12] B. H. Stuart, infrared spectroscopy: fundamentals and applications, John Wiley and Sons, , New York, 2004.
- [13] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes, Dunod, Paris, 2004.

Chapitre III

Propriétés Moléculaires

III.1.Introduction

Les recherches de nouveaux composés organiques (chimiques ou biochimiques) sont aujourd'hui souvent associées à une étude par modélisation moléculaire.

La modélisation moléculaire peut être définie comme une application de l'informatique pour créer, manipuler, calculer et prédire les structures moléculaires et les propriétés associées [1].

Une analyse sous forme quantitative est donnée ici en termes de décomposition de la population électronique en "populations atomiques brutes" partielles et totales [2].

Dans cette partie du travail, nous allons étudier les propriétés moléculaires du composé $C_9H_7NO_3$ telles que : les charges de Mulliken, le potentiel électrostatique, le moment dipolaire, les Orbitales moléculaires frontières. Cette étude permettra de visualiser la distribution de charges dans ce type de molécules et de déduire les sites électrophiles et nucléophiles ce qui conduit à faire l'étude du transfert de charge dans cette molécule. Cette étude permettra aussi de comparer la valeur et l'orientation du moment dipolaire obtenue en utilisant la méthode DFT/B3LYP avec la base 6-311G (d, p) et l'expérimental.

III.2. Charge de Mulliken

En 1910, Robert Andrews Millikan (1868-1953) publie les résultats d'une expérience qui démontre la quantification de la charge électrique ainsi que la valeur élémentaire de la charge qu'il a ainsi obtenue. Cela lui vaut d'ailleurs le Prix Nobel de 1923.

À l'origine, son expérience consiste à pulvériser de fines gouttes d'huile électrisées dans un champ électrique uniforme généré par deux plaques métalliques maintenues à des potentiels différents. Les gouttelettes se retrouvent alors soumises à des forces bien connues dont la gravité, la force visqueuse de l'air qui a vite fait de stabiliser la vitesse ainsi que la force électrique qu'on peut varier en changeant la différence de potentiel. Connaissant la force gravitationnelle et la grandeur du champ électrique, il suffit d'utiliser un petit microscope pour observer et mesurer la vitesse des gouttelettes d'huile pour être capable ensuite de déduire la charge qu'elles portent. Plusieurs essais permettent alors de démontrer que les valeurs trouvées se répartissent sur des plateaux de valeurs multiples d'une valeur commune, la charge électrique élémentaire [3].

Dans l'application du calcul de chimie quantique des systèmes moléculaires le calcul des charges atomiques de Mulliken joue un rôle important en raison de l'effet des charges atomiques sur les propriétés moléculaires telles que le moment dipolaire et la structure électronique et plusieurs d'autres propriétés des systèmes moléculaires [4]. Les charges atomiques ont aussi été utilisées pour décrire les surfaces de potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

La distribution des charges sur les atomes propose la formation des paires donneur et accepteur impliquant le transfert de charge dans la molécule. Les valeurs de la charge atomique ont été obtenues par l'analyse de la population de Mulliken [5]. Les charges atomiques de Mulliken du **MBC** obtenues par les fonctionnelles B3LYP avec la base de calcul 6-311G (d, p) sont regroupées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1. Les charges de Mulliken de la molécule **MBC** optimisée

Atomes	B3LYP/6-311G(d, p)
O1	-0.263158
O2	-0.329617
O3	-0.307402
N1	-0.289186
C1	0.288970
C2	0.345605
C3	-0.064710
H3B	0.116360
H3A	0.117767
H3C	0.115083
C4	0.126901
C5	0.005347
C6	-0.025227
H6	0.097627
C7	-0.097351
H7	0.096280
C8	-0.091423
H8	0.097688
C9	-0.041197
H9	0.101645

Selon les résultats obtenus, la somme des charges atomiques de Mulliken égale à zéro. Tous les atomes d'oxygène et l'atome d'azote ont des charges négatives. La charge de l'atome O2 est la plus électronégative (-0.329617) ceci peut être expliqué par la coordination de cette atome avec un seul carbone (C2).

Pour les atomes d'hydrogène, l'atome H3A, H3B et H3C ont des charges plus importantes par rapport aux autres atomes hydrogènes à cause du groupement méthyle.

Les atomes de carbone sont chargés positivement et négativement. Les atomes C1, C2, C4 et C5 ont des charges positives car ils ont des coordinations avec des atomes électronégatives tels que N1, O1, O2 et O3.

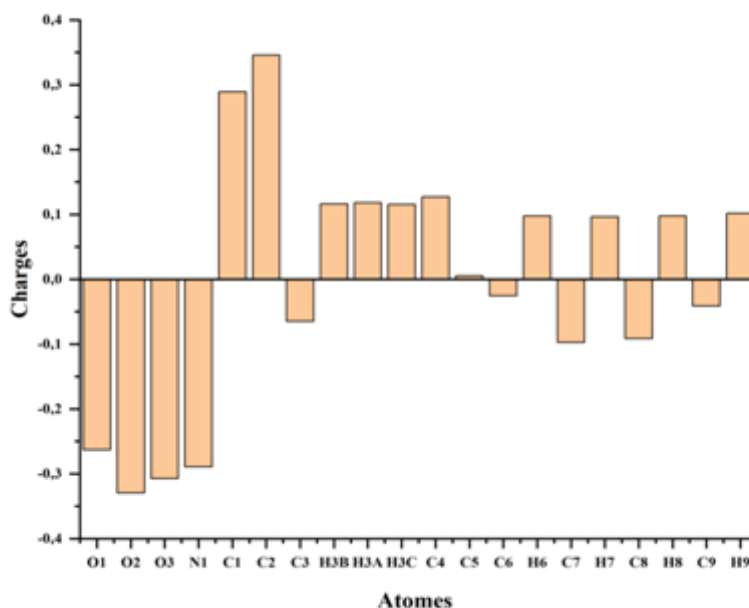


Figure III.1 distribution de charge mulliken de la molécule MBC.

III.3. Moment dipolaire

La notion de moment dipolaire en physique et en chimie repose sur l'existence de dipôles électrostatiques. Il s'agit d'une répartition hétéroclite de charges électriques telles que le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Le dipôle le plus simple est donc un couple de deux charges, de signes opposés, séparées par une distance non nulle. Donc le moment dipolaire est une mesure de la distribution de la charge moléculaire [6]. Il est donné en tant que vecteur en trois dimensions. Par conséquent, il peut être utilisé comme indicateur de mouvement de charge à travers la molécule. La direction du vecteur momentdipolaire dans une molécule dépend des centres de charges positives et négatives.

Le moment dipolaire est exprimé en coulomb mètre (C.m) mais on l'exprime souvent aussi en debye (D). Le facteur de conversion est alors : $1 \text{ D} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$. Ordinairement utilisée dans le monde des atomes et des molécules, la notion de moment dipolaire intervient pour décrire l'origine du rayonnement de ces systèmes ainsi que les forces de Van der Waals. La valeur du moment dipolaire totale est calculée selon l'équation :

$$\mu(D) = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad \text{III.1.}$$

La **figure 2** montre l'orientation du moment dipolaire de la molécule $C_9H_7NO_3$ calculé avec le niveau de calcul B3LYP/6-311G (d, p). L'origine est choisie au centre de masse de la molécule. Ce résultat confirme les résultats obtenus précédemment par les charges de Mulliken et le potentiel électrostatique. Le moment dipolaire est orienté du caractère accepteur vers le caractère donneur. Sa valeur calculée par la fonctionnelle B3LYP de notre molécule est de l'ordre de 1.2187 D. Selon la valeur du moment dipolaire ($\mu_y = 0,3800$ D), Il est remarqué que l'axe y est l'axe principale du transfert du charge. Les résultats du calcul théorique donne dans le tableau suivant résume les valeurs du moment dipolaire.

Tableau III.2. Le moment dipolaire de MBC.

Moment dipolaire	B3LYP/6-311G (d, p)
μ_x	0,0928
μ_y	0,3800
μ_z	0,2772
$\ \mu_{tot}\ $ (D)	1,2187

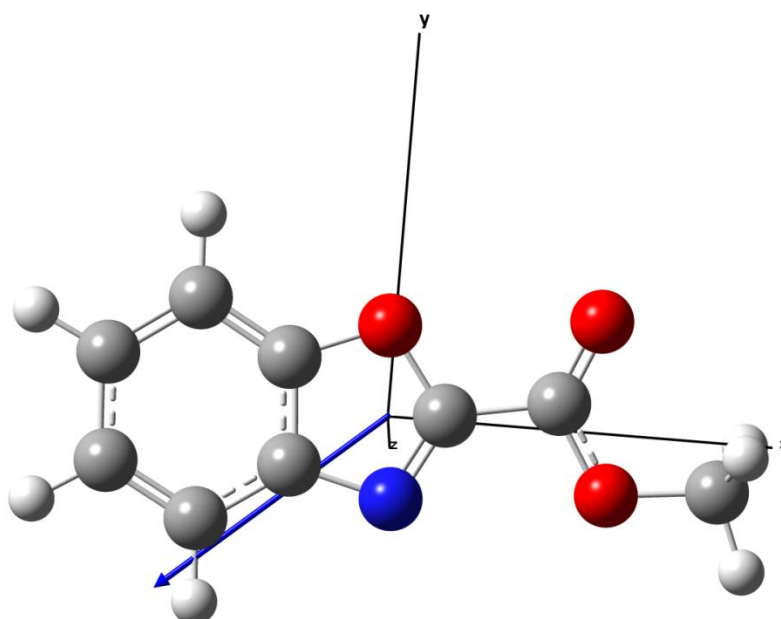


Figure III.2. Orientation du moment dipolaire de la molécule **MBC**.

III.4. Orbitales frontières HOMO-LUMO

Les orbitales frontières sont deux types d'orbitales moléculaires (OM) particulières: l'orbitale HOMO (highest occupied molecular orbital), en français HO (pour Haute Occupée) qui est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron, et l'orbitale LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), en français BV (pour Basse Vacante) qui est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron.

Ces deux orbitales jouent un rôle particulier dans les mécanismes réactionnels. L'un des exemples les plus courants pour illustrer l'importance des interactions entre ces orbitales est la réaction de Diels-Alder. Le premier à mettre en évidence le rôle de ces orbitales dans les mécanismes réactionnels en chimie fut le chimiste japonais Ken'ichi Fukui.

Tous les calculs sont effectués par la série des programmes Gaussian 09. L'optimisation des géométries a été réalisée par la théorie de la fonctionnelle de la densité et HF en utilisant la base 6-311G(d,p).

Les orbitales frontières HOMO et LUMO du MBC sont représentés dans la **figure 3**. Les énergies de la HOMO, la LUMO et du gap calculées à l'aide de fonctionnelle B3LYP avec la base 6-311G (d,p) sont reportées dans le tableau ci-dessous.

A partir de la structure optimisée avec la fonctionnelle B3LYP, l'énergie obtenue pour les orbitales HOMO et LUMO est de -7,002 eV et -2,064 eV, respectivement. La valeur du gap énergétique obtenue est donc égale à **4,925 eV**. La faible valeur du gap énergétique obtenue facilitera le déplacement des électrons et par conséquent la molécule est plus polarisable et elle est généralement associée à une réactivité chimique élevée.

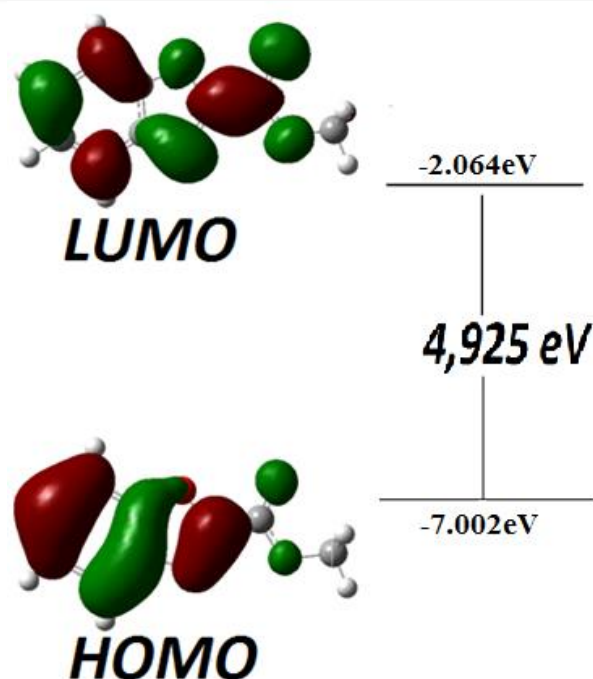


Figure III.3. Représentation des orbitales HOMO et LUMO de la molécule C₉H₇NO₃.

III.5. Potentiel Electrostatique

La visualisation de la distribution de charge dans une molécule est de cartographier le potentiel électrostatique sous la forme d'un tracé de contour de l'électrostatique moléculaire (MEP) à trois dimensions. La distribution des charges positives ou négatives dans les molécules peut être comprise à partir du calcul du potentiel électrostatique moléculaire [7]. Le potentiel électrostatique est important dans l'étude des interactions intermoléculaires des systèmes moléculaires et plus largement utilisés.

Les noyaux et les électrons dans une molécule produisent dans l'espace un potentiel électrostatique $V(r)$, sa valeur en tout point r est donnée par équation III.2 :

$$V(r) = \sum \frac{Z_A}{R_{A-r}} - \int \frac{\rho(r')}{(r-r')} d^3r'$$

Z_A : est la charge du noyau A situé à une distance R_A .

$\rho(r')$: est la fonction de densité électronique de la molécule.

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 de charge. 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 [8]. Les sites négatifs sont représentés par la couleur rouge par contre les sites positifs par la couleur bleu. Donc le potentiel électrostatique représente les sites positifs négatifs et neutres d'une molécule donnée en termes de graduation de couleur [9].

Les différentes valeurs du potentiel électrostatique sont représentées par des couleurs différentes dans un intervalle donné. Pour notre molécule ces valeurs sont comprises entre $-5.851u,a$ et $+5.851u,a$.

D'après les **figure 4** la carte 3D (MEB) de notre molécule montre que les sites potentiels négatifs sont situés sur les atomes d'oxygène azote. Les sites potentiels positifs sont localisés autour des atomes d'hydrogène, on peut dire que la région en couleur rouge favorise l'attaque électrophile dans ces sites. Tandis que les atomes d'hydrogène indiquent la région en couleur bleu rendent le site favorable pour une attaque nucléophile, et la couleur verte représente les régions de potentiel électrostatique neutre.

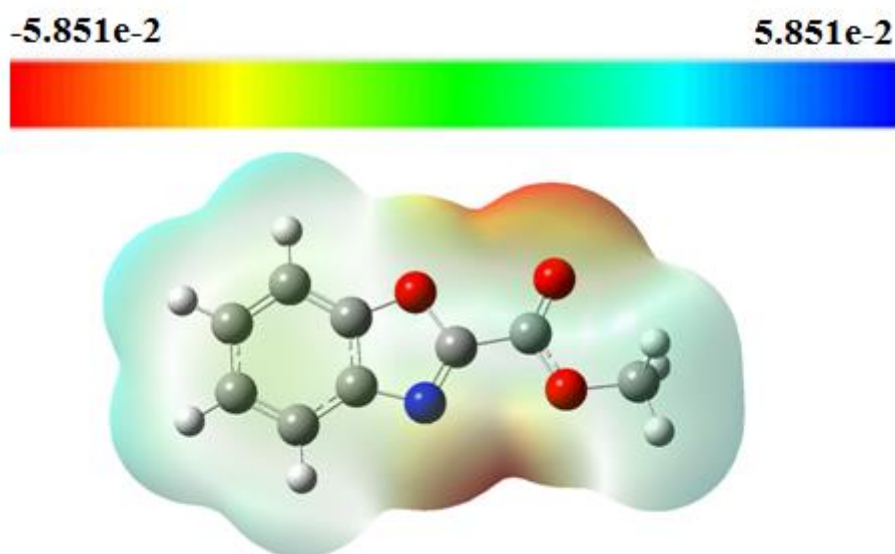


Figure.III.4 Potentiel électrostatique de la molécule calculé par la fonctionnelle B3LYP/6- 311G(d,p).

III.6. Conclusion

Dans cette partie du travail, nous avons étudiés les propriétés physiques et chimiques de la Molécule $C_9H_7NO_3$, telle que la charges de Mulliken, du potentiel électrostatique moléculaire, du moment dipolaire et des énergies des orbitales HOMO et LUMO.

Les charges atomique montrent la distribution des charges pour chaque atome dans la molécule, tous les atomes d'oxygène ont des charges négatives et tous les atomes d'hydrogène ont des charges positives. La carte de potentiel électrostatique moléculaire montre que les sites potentiels négatifs sont situés sur les atomes électronégatifs et les sites potentiels positifs sont localisés autour des atomes d'hydrogène. La valeur importante du moment dipolaire ($\|\mu\| = 1,2187$ Debye) suggère que la molécule est fortement polaire ce qui donne un transfert de charge important.

La valeur du gap énergétique par la méthode DFT qui est égale à **4,925 eV**. Cette valeur du gap montre que la molécule étudiée peut avoir de bonnes propriétés optiques non linéaires.

Références

- [1] C.J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, England, **2004**.
- [2] R. S. MULLIKEN, electronic population analysis on lcao-mo molecular wave functions, *J. chem. phys.* 23, 1833 (**1955**); doi: 10.1063/1.1740588, **1955**.
- [3] M. Gagnon, Université de Saint-Boniface **2012**.
- [4] C. T. Zeyrek, G. Alpaslan, H. Alyar, M. Yıldız, N. Dilek, H. Unver; *J. Molecular Str.*, **2015**, 1088, 14–27.
- [5] R. S. MULLIKEN, Electronic Population Analysis on ICA-MO Molecular Wave Functions, *J. chem. phys.* 23, 1833 (**1955**); doi: 10.1063/1.1740588, **1955**.
- [6] R. Rahmani, N. Boukabcha, A. Chouaih, F. Hamzaoui, S. Goumri-Said, On the molecular structure, vibrational spectra, HOMO-LUMO, molecular electrostatic potential, UV-Vis, first order hyperpolarizability, and thermodynamic investigations of 3-(4-chlorophenyl)-1-(1-ylidene-3-yl) prop-2-en-1-one by quantum chemistry calculations, *J. Mol. Struct.* 1155 (**2018**) 484–495.
- [7] N. BOUKABCHA, thèse doctorat, Etude des Propriété Structurale des Composés Organiques Poly-substituées, université de Mostaganem, **2017**.
- [8] B. J. Powell, T. Baruah, N. Bernstein, K. Brake, R. H. McKenzie, P. Meredith, M. R. Pederson; *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 8608.
- [9] A. DJZFRIL, thèse doctorat, synthèse, étude structurale et propriétés physico-chimiques associées de quelques composés hétérocycliques, **2018**.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude présentée dans ce mémoire était la détermination de la structure d'un composé organique appartenant à la famille des oxazoles (methyl-1,3-benzoxazole-2-carboxylate). Cette étude a été menée en faisant appel à l'ensemble des techniques expérimentales de caractérisation qui ont été à leur tour confrontées aux résultats des calculs théoriques avec la méthode de densité fonctionnelle théorique (DFT) avec la base 6-311G (d, p) utilisant le programme GAUSSIAN 09.

Au cours de ce travail et dans un premier temps, nous avons étudié la modélisation moléculaire de MBC par application des données expérimentales de diffraction du rayon X. Par ailleurs, les calculs théoriques ont été réalisés avec la méthode DFT et la base de calcul 6-311G (d,p) pour déterminer les propriétés structurales de la molécule $C_9H_7NO_3$. Durant ce travail, les paramètres géométriques tels que les distances, les angles de valence et les angles torsions de la molécule ont été étudiés. A ce stade là, les résultats obtenus par la méthode DFT /B3LYP sont confrontés aux paramètres géométriques expérimentaux. Ainsi que quelques techniques d'analyses de caractérisation: vibrationnelle FT-IR et électronique (UV-Vis)

A la fin de ce travail, on a déterminé des propriétés physico-chimiques moléculaires du composé MBC telles que : les charges atomiques, le moment dipolaire, les orbitales moléculaires frontières expliquant les interactions et le transfert de charge qui ont lieu au sein de la molécule, et aussi même on a déterminé le gap énergétique et le potentiel électrostatique. Ce dernier, nous a permis de déduire les sites électrophiles et les sites nucléophiles directement liés à la fonctionnalité du composé étudié.