



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPEREUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GPM/2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés des matériaux

Thème

**Etude structurale et détermination des propriétés moléculaire d'un
composé organique**

Présenté par

1-BENGOUA Houcine Aymen

2-REGUIG Kada

Soutenu le/06/ 2023 devant le jury composé de :

Présidente :	Souhila BENDENIA	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	Naima BOUBEGRA	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Salem YAHIAOUI	MCA	Université de Mostaganem
Co-encadreur :	Zohra Douaa BENYAHLOU	Doctorante	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont

donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.

J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout

mon amour ; Mes sœurs, mes frères, Ma famille.

Mon binôme Aymen

Mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec eux
j'ai partagé les meilleurs moments de ma vie.

MERCI

K.REGUIG

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail aux être les plus chers à mon cœur :

Ma source de tendresse la femme la plus patiente ; ma très chère mère pour leur courage
pour réussir durant toutes mes années d'étude.

Mon très cher père le bon exemple père qui m'a soutenu durant toute ma vie qui m'a
aidé durant mes années d'études, qui m'a appris à aimer le travail et le bon
comportement, je le remercie pour ses encouragement de la première pas d'études
jusqu'à ce jour

A mes chers frères : Merwan , Kheireddine et Rafik

A mon binôme Kada

A tous mes collègues de la promotion de 2ème master Génie des
procédés des matériaux (2022- 2023)

Merci à tous

Aymen

Remerciements

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Technologie et Propriétés du solide (LTPS) à l'université de Mostaganem.

Nous remercions chaleureusement, nos directeurs de mémoire Dr **S. YAHYAOU**, pour ses compétences scientifiques, pour sa patience, sa disponibilité son soutien en mobilisant tous les moyens possibles pour la réalisation de ce travail,

Nous tenons aussi à exprimer nos vifs remerciements de reconnaissance au **M^{elle} Z.D. BENYAHLOU** co-directrice de ce mémoire et pour ses compétences scientifiques, pour sa patience, sa disponibilité surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter nos réflexions.

Nous adressons mes respectueux remerciements à tous les membres du jury Madame S. BENDENIA et Madame N. BOUBEGRA qui nous ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce travail et de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leurs esprits critiques constructifs pour m'aider, par leurs commentaires et leurs discussions d'améliorer davantage ce travail.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et ont accepté de nous rencontrer et de répondre à nos questions durant la réalisation de ce travail.

Nous remercions nos très chers parents, qui ont toujours été là pour nous.

Abstract:

This work focuses on characterizing the structural and electronic properties of the compound 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzene-1,2-diol (C₁₂H₈Cl₂O₂) using both experimental X-ray diffraction data and theoretical calculations based on the density functional theory (DFT) method. The main objective is to perform a structural analysis and investigate various molecular properties. This includes determining intermolecular interactions, particularly hydrogen bonding. Additionally, charge transfer within the compounds is examined using a series of parameters, such as the molecular gap, electrostatic potential, and dipole moment.

Résumé :

Ce travail se concentre sur la caractérisation des propriétés structurales et électroniques du composé 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzene-1,2-diol (C₁₂H₈Cl₂O₂) en utilisant à la fois des données expérimentales de diffraction des rayons X et des calculs théoriques basés sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'objectif principal est d'effectuer l'analyse structurale et d'étudier différentes propriétés moléculaires. Cela inclut la détermination des interactions intermoléculaires, notamment les liaisons hydrogène. De plus, le transfert de charge au sein des composés est examiné en utilisant une série de paramètres tels que l'étude du gap moléculaire, du potentiel électrostatique et du moment dipolaire.

الملخص:

تركز هذه الدراسة على توصيف الخصائص الهيكلية والإلكترونية لمركب 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzene-1,2-diol (C₁₂H₈Cl₂O₂) باستخدام البيانات التجريبية المتعلقة بتشتيت الأشعة السينية وحسابات نظرية تعتمد على طريقة الكثافة الوظيفية (DFT). الهدف الرئيسي هو إجراء التحليل الهيكلي ودراسة خصائص الجزيئات المختلفة. ويشمل ذلك تحديد التفاعلات بين الجزيئات، بما في ذلك روابط الهيدروجين. بالإضافة إلى ذلك، يتم دراسة نقل الشحنة داخل المركبات باستخدام سلسلة من المعايير مثل دراسة فجوة الجزيء، والجهد الكهروستاتي وعزم النقطة.

<u>Dédicace</u>	I
<u>REMERCIEMENT</u>	II
<u>Abstract</u>	III
<u>Résumé</u>	IV
<u>Introduction générale</u>	2
<u>Chapitre I : Généralité sur la molécule</u>	
<u>I. 1 Introduction</u>	5
<u>I. 2 Historique</u>	5
<u>I. 3 Propriétés du 1,2-dichlorobenzène</u>	7
<u>I. 4 Applications chlorure de benzène et ses dérivés</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>I. 5 Utilisation de 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzène</u>	9
<u>I. 6 La toxicité 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzène</u>	9
<u>Références</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>Chapitre II : Analyse Structurale</u>	
<u>II.1 Introduction</u>	12
<u>II.2 Equation de Schrödinger</u>	12
<u>II.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)</u>	14
<u>II.4 Gaussian</u>	16
<u>II.5 Rayons X</u>	17
<u>II.6 Principe de la diffraction des rayons X :</u>	21
<u>II.7 Logiciel WINGX</u>	22
<u>Référence</u>	23
<u>Chapitre III : Résultat et discussion</u>	
<u>III. 1 Étude de la géométrie de la molécule</u>	25
<u>III. 2 Moment dipolaire:</u>	30
<u>III. 3 Pootentiel électrostatique :</u>	32
<u>III. 4 Liaisons hydrogènes / Empilement moléculaire</u>	33
<u>III. 5 Orbital moléculaire frontiere</u>	35
<u>III. 6 Conclusion :</u>	36
<u>Références</u>	37
<u>Conclusion générale</u>	39

Liste des figures

Figure I.1	La structure de la molécule 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzene-1,2-diol
Figure I.2	La structure de la molécule Dichlorobenzene.
Figure I.3	Isomères de la molécule Dichlorobenzene
Figure II.1	Loi de Bragg
Figure II.2	Diffusion élastique : les photons X rebondissent en gardant la même énergie.
Figure II.3	Production de rayons X par un tube à rayons X.
Figure II.4	Interface de logiciel WINGX
Figure III.1	Structure de la molécule obtenue par l'expérimental (a) et par la théorie (b).
Figure III.2	Déformation des angles de valence
Figure III.3	Angles de torsion.
Figure III.4	Le moment dipolaire de la molécule.
Figure III.5	Le potentiel électrostatique de la molécule.
Figure III.6	Empilement moléculaire du composé titre.
Figure III.7	Représentation des orbitales HOMO - LUMO de la molécule 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzene-1,2-diol.

Liste des tableaux

Tableau I.1	Propriétés physiques de 1,2-dichlorobenzène
Tableau III.1	Distances interatomiques de la molécule.
Tableau III.2	Angles de valence de la molécule.
Tableau III.3	Angles de torsion de la molécule.
Tableau III.4	Liaisons hydrogènes du composé titre.

Introduction générale

Depuis l'avènement de l'informatique et l'amélioration des appareils de diffraction des rayons X, la méthode la plus simple et la plus efficace pour caractériser les propriétés structurales des solides cristallins est la détermination de leur structure cristalline à partir des données des rayons X. En complément, la chimie quantique applique la mécanique quantique aux systèmes moléculaires pour extraire diverses propriétés chimiques et physiques telles que les propriétés structurales (géométrie, fréquences de vibration, etc.) et les propriétés énergétiques (énergies de liaison, énergies d'excitation, etc.).

L'amélioration de la précision des résultats, grâce à l'efficacité du matériel expérimental tel que le diffractomètre à quatre cercles et au traitement rigoureux des données brutes, a conduit à de nombreuses avancées dans ce domaine. Le développement des méthodes directes a marqué un tournant décisif en cristallographie dans les années 1960-1970, permettant ainsi la détermination d'un grand nombre de structures. La cristallographie est ainsi devenue un outil précieux pour les chimistes, les biologistes et les physiciens.

Les méthodes théoriques utilisées dans la modélisation moléculaire fournissent des informations complémentaires aux méthodes expérimentales. Dans la recherche de nouvelles structures, il est important de valider les études expérimentales (par exemple, la diffraction des rayons X, la RMN) en les confrontant à des simulations moléculaires.

L'objectif principal de ce travail est de déterminer avec précision la distribution de la densité électronique le long des liaisons moléculaires dans le composé 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzene-1,2-diol ($C_{12}H_8Cl_2O_2$) en utilisant à la fois des données expérimentales de diffraction des rayons X et des calculs théoriques. De plus, le moment dipolaire moléculaire et la nature du transfert de charge seront étudiés en analysant la répartition du potentiel électrostatique de la molécule. Tous les calculs théoriques ont été réalisés en utilisant la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'origine et les applications de la molécule étudiée.
- Le deuxième chapitre présente des rappels théoriques sur la méthode de calcul et la chimie quantique, ainsi que sur la modélisation moléculaire.

Introduction générale

- Le troisième chapitre est consacré à l'analyse des propriétés structurales de la molécule, en déterminant notamment les distances interatomiques, les angles de liaison et de torsion, ainsi que les longueurs des liaisons hydrogène.

Enfin, le document se termine par une conclusion.

Références

- [1] KHELIFA Yacineet BOUHENNOUCHE Youcef Étude des propriétés structurale, électrostatique et relation entre structure / activité d'un dérivé du composé organique morpholine Mémoire de master
- [2]Jalons [En ligne] Christelle Rabier Réf. 01411
<http://fresques.ina.fr/jalons/fichemedias/InaEdu01411/les-rayons-x-et-l-histoire-de-leurs-proprietes.html>
- [3] Manual de WinGX 2013
- [4] N.BOUKABCHA Thèse de doctorat Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Mémoire de Magister (2017).
- [5]Hamzaoui F, Etude par diffraction des rayons –X et calcul semi-empirique des grandeurs électrostatiques moléculaires du composé 3-Methyl-4-Nitropyridine N-Oxide (POM),Thèse soutenue à l'Université des Sciences et Technologie de Lille,N° d'ordre 1486 ,1995
- [6]Chouaih A, Etude par diffraction des rayons X des propriétés structurales de molécules d'intérêt industriel,Thèse de doctorat ,Université de Mostaganem 2006
- [7] Drissi M Analyse de la densité de charge dans le composé M-Nitrophenol à partir d'une étude de diffraction X ,Thèse de doctorat Université de Mostaganem 2008
- [8] Benhalima N Modélisation de la structure d'un nouveau composé à propriétés optiques nonlinéaire, Thèse de doctorat Université de Mostaganem 2013.
- [9]Yahiaoui Y,Analyse structurale et thermique du composé $C_{12}H_{18}ONFBr_2$,Thèse de doctorat , Université de Mostaganem 2014.

Chapitre I :

Généralités sur la molécule

I.1 Introduction

La molécule 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzene est un composé organique synthétique qui appartient à la famille des chlorophényles. Son nom chimique complet est 3-(3,5-dichlorophényl)benzène.

Cette molécule est constituée d'un noyau de benzène avec un groupe phényle (C_6H_5) attaché à l'une de ses positions, et deux atomes de chlore (Cl) attachés au groupe phényle. La position exacte des atomes de chlore sur le groupe phényle peut varier, mais ils sont généralement situés aux positions 3 et 5.[1]

La molécule 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzene peut être synthétisée en utilisant des méthodes de chimie organique classiques. Elle peut être obtenue par une réaction de substitution électrophile aromatique, où les atomes de chlore sont introduits sur le groupe phényle à l'aide de réactifs appropriés tels que le dichlorure d'acide ou le chlorure d'acide avec un catalyseur.

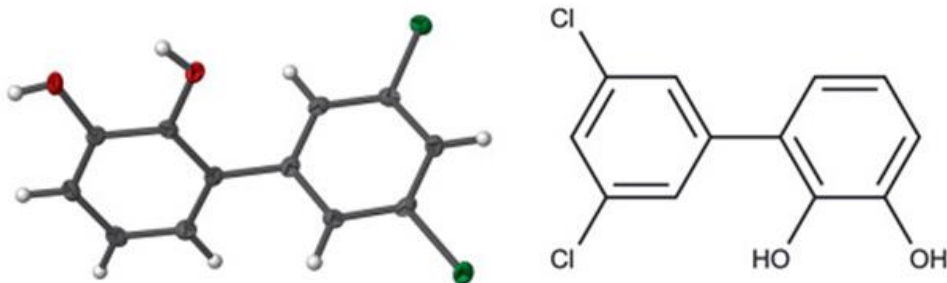


Figure I.1. La structure de la molécule 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzene-1,2-diol

I.2. Historique de La molécule 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzène

La molécule 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzène, également connue sous le nom de Dichlorobenzène, est un composé chimique organique de la famille des chlorobenzènes est passée par différentes étapes de synthèse suivantes :

Chapitre I : Généralités sur la molécule

1-Développement de la chimie organique : La chimie organique a connu un développement significatif aux XVIIIe et XIXe siècles, avec des scientifiques tels que Friedrich Wöhler, Auguste Laurent et Charles Friedel qui ont jeté les bases des composés organiques et de leurs réactions

2- Synthèse du dichlorobenzène : La synthèse du dichlorobenzène a été réalisée pour la première fois au XIXe siècle. En 1851, le chimiste allemand Friedlieb Ferdinand Runge a découvert le dichlorobenzène en traitant du benzène avec de l'acide chlorhydrique Cette réaction produit principalement un mélange de 1,2-dichlorobenzène et 1,4-dichlorobenzène

3- Découverte du 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzène : Le 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzène est un isomère du dichlorobenzène, dans lequel les groupes chloro sont positionnés sur des atomes de carbone différents La date précise de la découverte de cette molécule

En raison de la présence des groupes chloro, cette molécule possède des propriétés chimiques et physiques distinctes par rapport au benzène non substitué Les groupes chloro peuvent influencer la réactivité chimique de la molécule

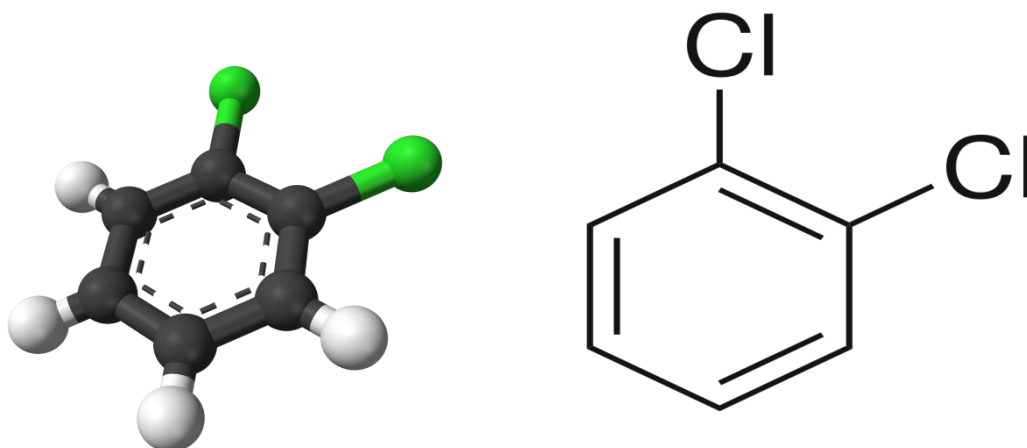


Figure I.2. La structure de la molécule Dichlorobenzene

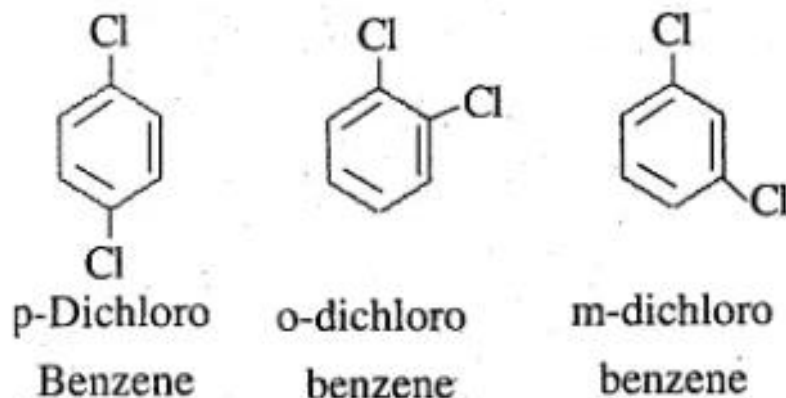


Figure I.3. Isomères de la molécule Dichlorobenzene

I.3. Propriétés du 1,2-dichlorobenzène

Le 1,2-dichlorobenzène se présente sous la forme d'un liquide incolore, d'odeur agréable détectable à une concentration dans l'air de 2 à 4 ppm. Il est pratiquement insoluble dans l'eau (0,013 g dans 100 g d'eau à 20 °C) et miscible à de nombreux solvants organiques, notamment l'éthanol et l'oxyde de diéthyle.[2]

I.3.1. Propriétés physiques

Tableau I.1. Propriétés physiques de 1,2-dichlorobenzène [3]

Nom Substance	Détails	
1,2-Dichlorobenzène	N° cas	95-50-1
	Etat Physique	AS 95-50-1 Etat Physique Liquide
	Masse molaire	147
	Point de fusion	- 17 °C
	Point d'ébullition	180,5 °C
	Densité	Densité 1,3048
	Densité gaz / vapeur 5,07	Densité gaz / vapeur 5,07
	Pression de vapeur	Pression de vapeur 0,14 kPa à 20 °C 0,93 kPa à 50°C 8,8 kPa à 100 °C
	57 Point d'éclair	66 °C (en coupelle fermée)

Température d'autoinflammation	647 °C
Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	Limite inférieure : 2,2 Limite supérieure : 9,2

I.3.2. Propriétés chimiques

Dans les conditions normales d'emploi, le 1,2-dichlorobenzène est un composé relativement stable. Il ne se décompose qu'à température assez élevée avec formation de produits toxiques (chlorure d'hydrogène, dichlorure de carbone, monoxyde de carbone) [4]. Le 1,2-dichlorobenzène n'attaque pas les métaux usuels. Toutefois, en présence d'humidité et sous l'action de la chaleur, la formation de chlorure d'hydrogène peut entraîner une corrosion des surfaces métalliques. En raison du risque de formation de chlorures, catalyseurs de décomposition des hydrocarbures chlorés, il est recommandé d'éviter le contact avec l'aluminium et ses alliages. Le 1,2-dichlorobenzène peut réagir vivement avec les oxydants, les métaux alcalins ou alcalino-terreux et les métaux pulvérulents.[5]

I.4. Applications chlorure de benzène et ses dérivés

Le chlorure de benzène et les dichlorobenzènes sont largement utilisés comme solvants et intermédiaires de synthèse. Les dichlorobenzènes, en particulier l'isomère *para*, sont employés comme fumigants, insecticides et désinfectants. Un mélange des isomères du trichlorobenzène sert à lutter contre les termites. Le 1,2,3-trichlorobenzène et le 1,3,5-trichlorobenzène ont été utilisés antérieurement comme liquides caloporteurs, fluides de transformateurs et solvants.

-L'hexachlorobenzène trouve des applications comme fongicide et intermédiaire dans la fabrication des colorants et de l'hexafluorobenzène. On l'emploie également comme produit de départ du caoutchouc synthétique, plastifiant du poly(chlorure de vinyle), additif dans les compositions pyrotechniques militaires, et dans la fabrication d'électrodes à porosité contrôlée.

- Le chlorure de benzyle sert d'intermédiaire dans la préparation des dérivés benzyliques.

-L'hexachlorophène est utilisable comme anti-infectieux local, détergent et agent antibactérien entrant dans la composition de certains savons, notamment les savons pour lavage chirurgical et la désinfection du matériel hospitalier,

I.5.Utilisation de 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzène

La molécule 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzène, en tant que dérivé du dichlorobenzène, peut avoir plusieurs applications. Voici quelques-unes des utilisations courantes de cette molécule :

*Insecticides : Le 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzène peut être utilisé comme ingrédient actif dans les insecticides. Il agit en tant que répulsif ou insecticide pour lutter contre les insectes nuisibles tels que les moustiques, les mites et les cafards

* Désodorisants et produits d'hygiène : En raison de son odeur caractéristique, le 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzène est utilisé dans certains produits d'hygiène, tels que les désodorisants d'intérieur, les blocs WC et les produits désodorisants pour placards et espaces de rangement

En dehors de ces applications spécifiques, le 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzène peut également être utilisé comme réactif chimique dans la recherche ou la synthèse de composés organiques plus complexes, en fonction de ses propriétés chimiques et de ses réactions potentielles

I.6.La toxicité 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzène

Il convient de noter que l'utilisation du 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzène dans les insecticides et les produits d'hygiène est réglementée dans de nombreux pays en raison de ses effets sur la santé humaine et l'environnement. Il est important de suivre les recommandations d'utilisation et les réglementations locales lors de l'utilisation de ce composé.[7]

Les humains sont exposés aux biphényles polychlorés (PCB), une classe de polluants organiques persistants, par le biais de leur alimentation [8] et par inhalation [9]

Pour mieux comprendre le(s) mécanisme(s) de toxicité de ces molécules chez les organismes vivants, il est important de caractériser la structure tridimensionnelle de ces métabolites de PCB [10]

Références

- [1] Freiberg , C.; Fischer, H. P.;Brunner, N. A. *Chemother.* 2005, 49,749-759
- [2] Ortosol - Notice technique. Puteaux, Elf Atochem.
- [3] Ortho-Dichlorobenzène - Fiche de données de sécurité. Paris, Esar, 1988.
- [4] Kirk-Othmer. *Encyclopedia of chemical technology*, 5 e éd. Vol.6. New York : Wiley-Interscience ; 2004 : 211-225.
- [5] KÛHN R., BIRETT K. - Dichlorbenzol. In : *Merkblätter gefährliche Arbeitsstoffe*. Lech, Verlag Moderne Industrie, 1982, D 22, 2 p.
- [6] Ortho Dichlorobenzene - Chemical safety data sheet. Washington, Manufacturing chemists association, 1974, SD-54, 15 p.
- [7] DEICHMAN W.B. - o-Dichlorobenzene. Halogenated cyclic hydrocarbons. In : CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. - *Patty's industrial hygiene and toxicology*, 3'éd., vol. IIB. New York, John Wiley & sons, 1981, pp. 3611-3617.
- [8]Schecter et al., 2010 ; Shin et al., 2015
- [9]Dhakalet al., 2014 ; Hu et al., 2010.
- [10]Lehmler, Parkin et al., 2002 ; Shaikh et al., 2008.

Chapitre II :
Analyse structurale

II.1.Introduction

La chimie quantique consiste l'application de la mécanique quantique à des systèmes moléculaires afin d'extraire les différentes propriétés chimiques et physiques telles que les propriétés structurales (géométries, fréquences de vibration, etc...), énergétiques (énergies de liaison, énergies d'excitation, etc...), Le développement de la mécanique quantique a commencé au début du vingtième siècle avec la découverte de la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien allemand Max Planck, et passant par l'explication de l'effet photoélectrique par Albert Einstein. Après ce dernier phénomène et ses conséquences, le modèle atomique de Bohr(1913) [1,2] constitue une révolution par l'application des idées de Planck et d'Einstein sur la quantification de l'énergie

Dans les années vingt, il est apparue la formalisation mathématique par Erwin Schrödinger du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde. Cette équation est la clé de voûte de la physique quantique et la chimie quantique. Mais malheureusement, elle possède une solution exacte seulement pour des systèmes atomiques ou moléculaires qui comporte un seul électron. Pour ce faite, dans la majorité des cas l'équation est trop compliqués pour admettre une solution analytique de sorte que sa résolution est approchée et/ou numérique, c-à-d pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important, on doit penser se contenté d'une solution approchée [3]

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la chimie quantique sont la géométrie moléculaire, et donc les stabilités relatives, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de Fukui

Pour rationaliser les phénomènes chimiques, il existe trois grandes familles de modèles théoriques :

II.2. Equation de Schrödinger

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde c'est à dire distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie.

En 1926, le physicien autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système.

Chapitre II : Analyse structurale

L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs positions symbolisées par $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ décrit par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$ est déterminée par l'équation suivante :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$$

Qui est appelée équation de Schrödinger [4] dépendante du temps, avec L'hamiltonien du système.

Il s'agit là d'une équation différentielle de second ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton en mécanique classique $\vec{F} = m\vec{a}$ et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné.

Pour un atome, ou une molécule, isolé (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$ peuvent s'écrire :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$$

où E est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$ obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Résolution qui n'est autre que l'équation aux valeurs et vecteurs propres de l'hamiltonien H .

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

$\Psi(\vec{r}, t)$ est la fonction d'onde de la particule à la position \vec{r} et au temps t m sa masse \hat{H} est l'opérateur *Hamiltonien*.

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

i : est l'unité imaginaire

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

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

Les fonctions Ψ_i solutions de l'Equation (I.3) sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies E_i . L'état Ψ_0 associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé état fondamental du système.

A l'Equation de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps, où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien (en unités atomiques) non relativiste du système de charges ponctuelles :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

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

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

$$\sum_{I=1}^N \sum_{j=N+1}^N \frac{Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|}$$

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

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.3. 1. Densité électronique

La densité électronique est définie comme l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde sur les coordonnées de spin de tous les électrons et sur toutes les variables d'espace, excepté une:

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, S_1, S_2, \dots, S_n)|^2 dS_1 dS_2 \dots dS_n d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n$$

$\rho(\vec{r})$ détermine la probabilité de trouver un électron dans l'élément de volume $d\vec{r}_1$ avec un spin arbitraire alors que les N-1 autres électrons ont des positions et des spins arbitraires dans l'état électronique représenté par la fonction d'onde Ψ . $\rho(\vec{r})$ possède notamment les propriétés suivantes:

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0, \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N e \sqrt{\rho(\vec{r})} \geq 0$$

$\rho(\vec{r})$ est une observable mesurée par diffraction des rayons X.

II. 3.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Même si les noyaux et les électrons peuvent être découplés, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger appliquée à des centaines voire des milliers d'atomes. Un premier pas vers cette résolution s'était produit dès 1920, année où Thomas et Fermi montrèrent que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique [4-5]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [6].

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn fournit une preuve d'existence d'une relation injective entre le potentiel et la densité électronique. Le potentiel externe $V_{ne}(\vec{r})$ est, à une constante additive près, une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$.

Mais inversement, certaines densités ne peuvent se traduire en terme de potentiel, elles ne sont pas « potentiellement » représentables. Or $V_{ne}(\vec{r})$ définit la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental, l'énergie apparaît alors comme une fonctionnelle de $V_{ne}(\vec{r})$. Le théorème justifie le changement de variable ($E[\rho(\vec{r})]$) et fait de $\rho(\vec{r})$ la variable principale du problème.

La contrainte de représentabilité en terme de potentiel a ensuite été levée et remplacée par celle moins forte de représentabilité en terme de N où N est le nombre d'électrons du système [7- 8].

Le second théorème de Hohenberg-Kohn spécifie que la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ est minimale lorsque $\rho(\vec{r})$ est égale à la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$:

$$E_{GS} = E[\rho_{GS}(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})]$$

La recherche de l'état fondamental conduit à minimiser la fonctionnelle énergie et la DFT se base alors sur une méthode variationnelle.

En partant de l'équation d'énergie de l'état fondamental prend alors l'expression exacte suivante :

$$E_{GS}[\rho(\vec{r})] = T'_s[\rho(\vec{r})] + E'_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ne}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j$$

Les termes $\int V_{ne}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ et $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j$ représentent respectivement l'interaction électrostatique électron-noyau et la répulsion électrostatique électron-électron. La somme $T'_s[\rho(\vec{r})] + E'_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est composée du terme d'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction et d'un second terme $E'_{XC}[\rho(\vec{r})]$.

Ce dernier regroupe quatre éléments:

- ❖ l'échange dû à l'anti-symétrisations de la fonction d'onde.
- ❖ la corrélation "statique" : échange des électrons de niveaux d'énergie quasi dégénérés.
- ❖ la corrélation "dynamique" : "évitement" des électrons pour minimiser leur énergie.
- ❖ l'auto-interaction liée à la forme du terme de répulsion électron-électron.

La DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour TimeDependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques.

II.4. Gaussian :

En 1970, Pople créa Gaussian qui est aujourd'hui le logiciel de modélisation le plus utilisé. C'est un programme utilisé par les chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes, physiciens et autres pour la recherche dans des domaines établis et émergents d'intérêt chimique. A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian prédit les énergies, structures moléculaires et les fréquences de vibration des systèmes moléculaires, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires et électroniques issus de ces types de calcul de base. Il peut être utilisé pour étudier les molécules et les réactions en vertu d'un large éventail de conditions, y compris des espèces stables et des composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, comme de courte durée et des structures intermédiaires et de transition [57].

Les fonctionnalités de Gaussian permettent l'évaluation des points suivants :

- Examen de la réactivité et des spectres de grosses molécules (plus particulièrement avec la méthode ONIOM).
- Détermination des conformations via constantes de couplage spin-spin - étude de systèmes périodiques (méthodes PCB). - prédiction de spectres. - modélisation des effets de solvant sur les réactions et les propriétés moléculaires (PCM). Gaussian peut être utilisé pour modéliser un grand nombre de propriétés :
- Energies en utilisant un grand nombre de méthodes, incluant Hartree-Fock, Théorie Fonctionnelle de la Densité.

- Géométries d'équilibres ou d'états de transition (optimisée en coordonnées internes redondantes pour la vitesse).
- Spectres de vibration, incluant IR, intensités Raman non résonnantes et pré résonance, couplage de vibration-rotation. - Propriétés magnétiques, incluant déplacements chimiques et constantes de couplage RMN. - Spectres de molécules chirales : rotations optiques, ...

II.4.1 Signification de quelques bases gaussiennes

Il existe un grand nombre de bases de gaussiennes possibles. Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople & al. [9- 10]. La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de coeur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p. CHAPITRE II Modélisation moléculaire 37 Pour une plus grande flexibilité on peut encore rajouter des fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne est l'ajout d'un astérisque sur la base en question (par exemple 6-31G*), et dans une désignation plus récente, le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné : 6-31G(d). La base 6-31G* ou 6-31G(d) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (Sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G(p, d) signifie qu'un jeu de fonctions p été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutées aux autres atomes.

II.5. Rayons x

II.5.1 Introduction

Les rayons X sont un rayonnement électromagnétique (photons) comme les ondes radio, la lumière visible, ou les infra-rouge. Leurs longueurs d'ondes sont comprises approximativement entre 0,001 nanomètre et 10 nanomètres (10^{-12} m et 10^{-8} m), correspondant à des fréquences de 3.10^{16} Hz à 3.10^{20} Hz. L'énergie de ces photons va d'une centaine d'ev (électron-volt), à environ un MeV. C'est un rayonnement ionisant en médecine

(imagerie médicale,...etc.) et dans l'industrie (cristallographie). Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, qui leur donna le nom habituel de l'inconnue en mathématiques, X.

Leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérée par Max Von Laue [12]. La diffraction des rayons X par les cristaux est un phénomène important pouvant servir à indiquer les positions relatives des atomes dans un solide [13]. Les rayons X sont largement utilisées pour identifier la nature chimique et la structure des composés cristallisés essentiellement roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles... présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est -à- dire un arrangement périodique tridimensionnel des atomes. Ces derniers s'organisent en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs indices de Miller (h, k, l) dans un système de repère de l'espace. Ces rayons permettant aussi de distinguer les produits cristallisés des produits amorphes (ex : verres) lesquels ne donnent pas de diffraction de rayons X. En effet, la découverte des RX était un événement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. Cette découverte a permis le développement des méthodes d'analyse grâce aux appareils de diffraction. Depuis, les méthodes de diffraction de rayons X sont devenues un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement tous les domaines de la physique du solide ont recours à des méthodes de caractérisation par rayons X [14-15].

II.5.2 Définition de la technique de diffraction des rayons X (DRX)

la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive permet d'obtenir des informations structurales des composés à partir de la détermination de leur distribution électronique.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal [6], il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

L'interaction entre un faisceau de rayons X et la matière provoque une vibration des électrons des atomes. Cette vibration, qui due au champ électrique associé au faisceau

incident, elle est caractérisée par la diffusion d'un rayonnement de même longueur d'onde. Les nœuds du réseau cristallin constituent des sources cohérentes et les ondes diffusées interfèrent, donnant ainsi des pics de diffraction dans des directions spécifiques

La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

II.5.3 Loi de Bragg

Le faisceau des rayons X est diffracté par une famille de plans réticulaires (h,k,l). Cette réflexion de lumière se fait sous un angle θ appelé « angle de Bragg ». Supposant deux plans réticulaires P1 et P2 parallèles (Figure II.1), d est la distance minimale entre eux, θ est l'angle d'incidence, la différence de marche entre les deux ondes réfléchies est égale à 2AC et donc la différence de marche est égale à un entier de longueur d'onde λ . Soit :

$$2AC = n\lambda \quad \frac{AC}{d} = \sin \theta$$

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

Avec :

d: distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques,

θ : angle de Bragg (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),

n : ordre de diffraction (nombre entier),

λ : longueur d'onde des rayons X,

Cette expression exprime la loi de BRAGG1 ou le faisceau diffracté fait un angle 2θ Par rapport au faisceau incident et le plan en position de réflexion est bissecteur de l'angle entre le faisceau incident et celui diffracté.

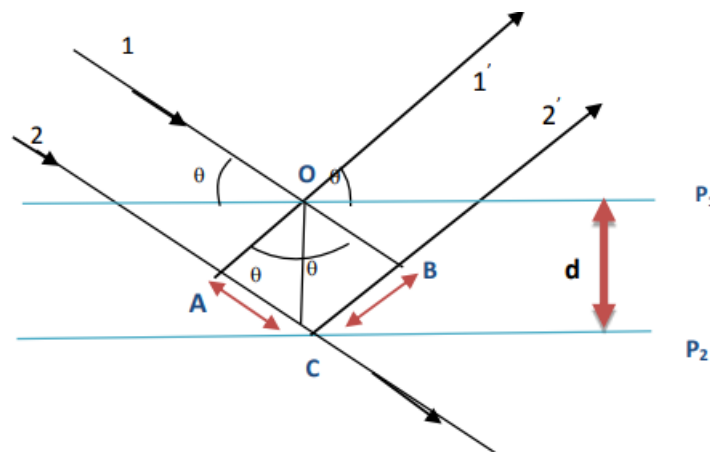


Figure II.1. Loi de Bragg

II.5.4. Production du RX

Les rayons X sont un rayonnement électromagnétique comme les ondes radio, la lumière visible, ou l'infrarouge. Cependant, ils peuvent être produits de deux manières très spécifiques [16] :

→ Par des changements d'orbite d'électrons provenant des couches électroniques ; du fait de l'énergie importante de photons, les rayons X sont produits par des transitions électroniques

faisant intervenir les couches internes, proches du noyau ; l'excitation donnant la transition peut être provoquée par des rayons X ou bien par un bombardement d'électrons, c'est notamment le principe de la spectrométrie de fluorescence X et de la microsonde de Castaing ;

→ Par accélération d'électrons (accélération au sens large : freinage, changement de trajectoire); on utilise deux systèmes :

1. le freinage des électrons sur une cible dans un tube à rayons X : les électrons sont extraits d'une cathode de tungstène chauffée, accélérés par une tension électrique dans un tube sous vide, ce faisceau sert à bombarder une cible métallique (appelée anode ou anticathode) ; le ralentissement des électrons par les atomes de la cible provoque un rayonnement continu de freinage.

2. la courbure de la trajectoire dans des accélérateurs de particule, c'est le rayonnement dit « Synchrotron ». Dans le cas d'un tube à rayons X, on a à la fois un rayonnement continu et un phénomène de fluorescence de la cible [17].

II.5.5 Interaction rayon matière

Les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes dans la (Figure II. 2) . Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intra-cristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg.

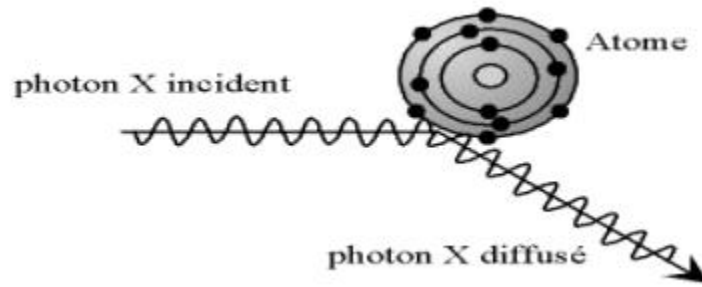


Figure II.2. Diffusion élastique : les photons X rebondissent en gardant la même énergie.

Pour résumer, la diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme dans la (Figure I. 10) et sur l'analyse des pics de ce diagramme qui permet de caractériser les cristallites présents dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

- Position des pics : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes.
- Largeur des pics : taille et forme des cristallites, contraintes internes.
- Intensité des pics : estimation de composition chimique, analyse quantitative,

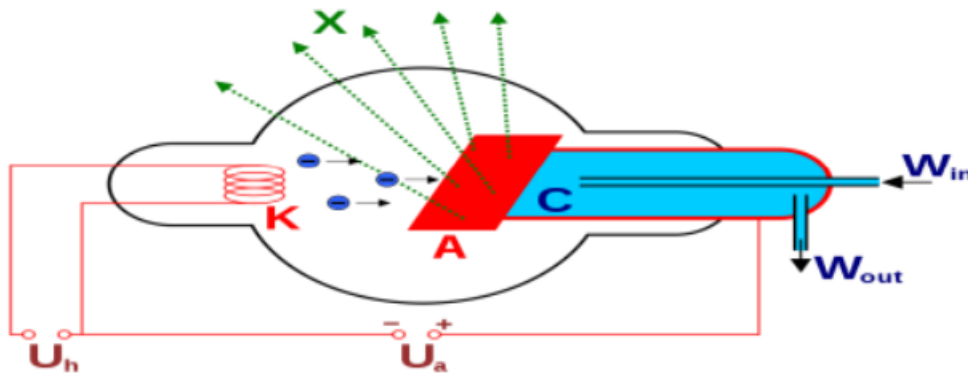


Figure II.3. Production de rayons X par un tube à rayons X .

II.6. Principe de la diffraction des rayons X

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou

quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du minéral.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes [18].

II.7. Logiciel WINGX

La détermination structurale sera faite à l'aide du programme WINGX écrit par Louis J.Farrugia ; département de chimie, université de Glasgow G128QQ, UK [19]. En fait, WINGX 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 :

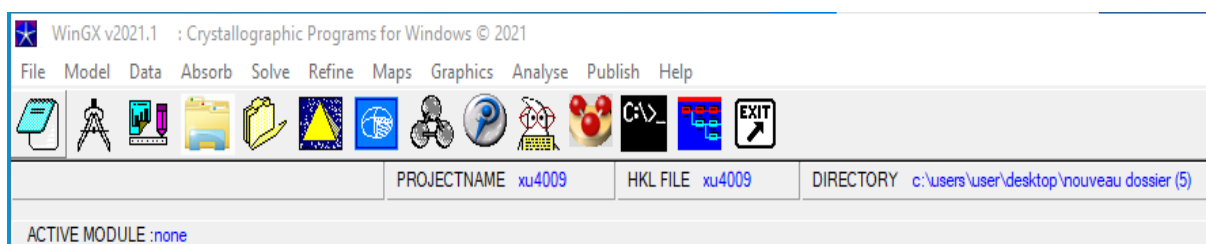


Figure II.4 Interface de logiciel WINGX.

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 fourrier.

Graphics : logiciels de dessin.

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

Publish : crée le fichier **xu4009.cif** nécessaire pour la publication dans acta Cryst.

Help : aide des logiciels.

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.

Références :

- [1] N. Benhalima, K. Toubal, A. Chouaih, G. Chita, S. Maggi, A. Djafri, and F. Hamzaoui, *J. Chem. Crystallogr*, 41, 1729, (2011).
- [2] K. Toubal, A. Djafri, A. Chouaih, and A. Talbi, *Molecules*, 17, 3501, (2012).
- [3] N. Benhalima, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2013).
- [4] K. Omar, A. Geronikaki, P. Zoumpoulakis, C. Camoutsis, M. Sokovic, A. Ciric, J. Glamoclija, Novel 4-thiazolidinone derivatives as potential antifungal and antibacterial drugs. *Bioorg. Med. Chem*, 18, 426–432, (2010).
- [5] P. Vicini, A. Geronikaki, M. Incerti, F. Zani, J. Dearden, M. Hewitt, 2-Heteroarylimino-5-benzylidene-4-thiazolidinones analogues of 2-thiazolylimino-5-benzylidene-4-thiazolidinones with antimicrobial activity: Synthesis and structure–activity relationship. *Bioorg. Med. Chem*, 16, 3714–3724, (2008).
- [6] S. Bondock, W. Khalifa, A. Fadda, A. Synthesis and antimicrobial evaluation of some new thiazole, thiazolidinone and thiazoline derivatives starting from 1-chloro-3,4-dihydronaphthalene- 2-carboxaldehyde. *Eur. J. Med. Chem*, 42, 948–954, (2007).
- [7] R.K. Rawal, Y.S. Prabhakar, S.B Katti, E. De Clercq, 2-(Aryl)-3-furan-2-ylmethylthiazolidin- 4-ones as selective HIV-RT Inhibitors. *Bioorg. Med. Chem*, 13, 6771–6776, (2005).
- [8] K. Babaoglu, M.A. Page, V.C. Jones, M.R. McNeil, C. Dong, J.H. Naismith, R.E. Lee, Novel inhibitors of an emerging target in mycobacterium tuberculosis; substituted thiazolidinones as inhibitors of dTDP-rhamnose synthesis. *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 13, 3227–3230, (2003).
- [9] V. Smokal, B. Derkowska, R. Czaplicki, O. Krupka, A. Kolendo, and B. Sahraoui, *Opt Mater*, 31, 554, (2009).
- [10] V. Smokal, A. Kolendo, B. Derkowska, R. Czaplicki, O. Krupka, and B. Sahraoui, *Mol. Cryst. Liquid Cryst*, 485, 1011, (2008).
- [11] Y. Mouchaal, A. Lakhdar Toumi, A.S. Yapi, Y. Lare, G.M. Soto, L. Cattin, K. Toubal, A. Reguig, A. Khelil, A. Djafri, M. Morsli, M.A. Del Valle and J.C. Bernède, *EPJ Web of Conferences*, 29, 00030, (2012).
- [12] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti and M. Catti, *Fundamentals of Crystallography*, International Union of crystallography, Oxford University press, (1992).
- [13] C. G. Darwin, *Philosophical Magazine*, 43. 800-829, (1922).
- [14] A.C.T. North, D.C. Phillips and F.S. Mathews, *Acta Cryst*, 24, 351-359, (1968).
- [15] H. D. Flack, *J. Appl Cryst*, 8, 520-521, (1975). [13] R. H. Blessing, *Acta Cryst*, A51, 33-38, (1995). [16] N. Walker and D. Stuart, *Acta Cryst*, A39, 158-166, (1983)
- [19] Gaussian 09, Revision A. 02. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA 2009.

Chapitre III :
Résultats et discussion

III.1. Étude de la géométrie de la molécule

La présente partie de l'analyse inclut la détermination de la structure de la molécule, les longueurs de liaison, les angles de valence, et les angles de torsion.

Les étapes d'approche de la structure moléculaire par les méthodes expérimentales sont résumées dans les tableaux ci-dessous.

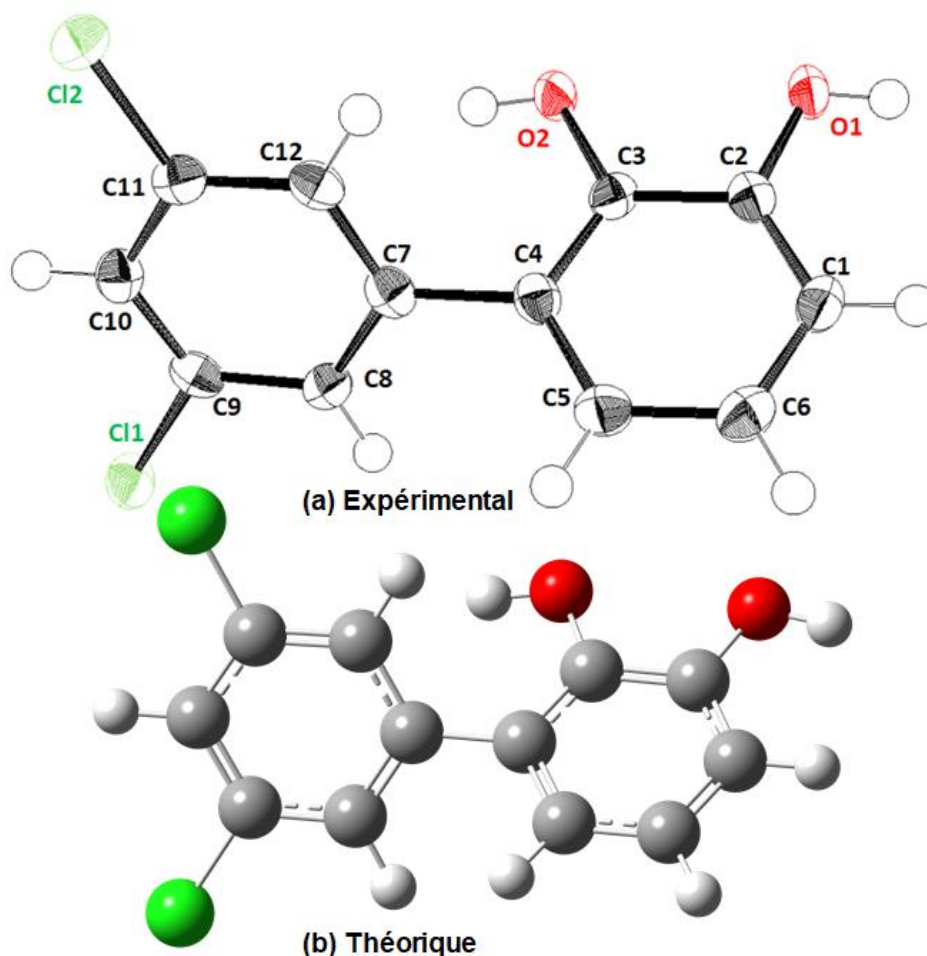


Figure III.1. Structure de la molécule obtenue par l'expérimental (a) et par la théorie (b).

III.1.1. Longueurs des liaisons

Les liaisons entre les atomes dans un édifice moléculaire ont souvent tendance à s'allonger ou à se contracter (figure III-1). Le calcul des distances interatomiques a été effectué à l'aide du programme de GAUSSIAN par la méthode DFT, utilisant la base (6-311G(d, p) et le programme WingX.

Tableau III.1. Distances interatomiques de la molécule

Numéros	Atome1	Atome2	Distances expérimental Å	Distances théorique Å
1	C1	C2	1.384 (3)	1.39001
2	C1	C6	1.394 (3)	1.39526
3	C2	O1	1.367 (3)	1.36333
4	C2	C3	1.4 (3)	1.40793
5	C3	C4	1.388 (3)	1.40293
6	C3	O2	1.383 (3)	1.36270
7	C4	C5	1.399 (3)	1.40491
8	C4	C7	1.490 (3)	1.48833
9	C5	C6	1.384 (3)	1.38546
10	C7	C8	1.392 (3)	1.40158
11	C7	C12	1.397 (3)	1.40358
12	C8	C9	1.393 (3)	1.38861
13	C9	C10	1.384 (3)	1.39111
14	C9	CL1	1.741 (2)	1.75650
15	C10	C11	1.396 (3)	1.38968
16	C11	CL2	1.737 (2)	1.75634

A partir des données du **Tableau III.1** on peut dire qu'il y a un faible écart entre les distances obtenues théoriquement et celles obtenue expérimentalement par DRX. On a obtenue une moyenne des valeur de liaison des deux cycles aromatique au environ de 1.38 Å que sa soit par le calcul théorique (DFT) ou par l'expérimental (DRX).

On remarque que la plus grande différence notée est de l'ordre de 0,2 Å pour quelques distances et pour les autres la différence varie entre 0,01 et 0,2. Cela peut être expliquer par le fait que les calculs théoriques sont effectués dans un milieu isolé tandis que les résultats expérimentaux sont obtenus à l'état solide (présence des interactions).

III.1.2. Déformation des angles de valence :

La fluctuation des atomes autour de leur position d'équilibre engendre une déformation des angles de valence. Les valeurs des angles de valence obtenues par diffraction des rayons X et calculs théoriques sont présentées dans le tableau III-2.

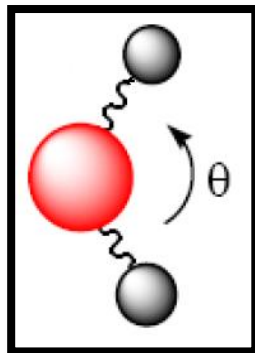


Figure III.2. Déformation des angles de valence.

Le calcul des angles de valence de la molécule été effectué à l'aide du (PM6), en utilisant la base 6-311G(d,p).

Le programme de Gaussian par la méthode DFT on a obtenu les angles de valence qui sont résumés dans le **Tableau.III.2**.

Tableau III.2. Angles de valence de la molécule

Numéros	Atome1	Atome2	Atome3	Angles de valence (°)	
				Expérimental	Théorique
1	C2	C1	C6	119.51	120.56764
2	C3	C2	C1	119.64	119.85117
3	C4	C3	C2	121.36	119.71009
4	C5	C4	C3	118.21	119.40946
5	C6	C5	C4	120.79	120.65461
6	C7	C6	C5	120.47	119.97062
7	C8	C7	C6	119.57	120.09605
8	C9	C8	C7	118.92	119.75546
9	C10	C9	C8	122.07	121.97673
10	C11	C10	C9	117.14	117.65778
11	C12	C11	C10	121.69	121.91105
12	C5	C4	C7	121.61	119.97062

13	C3	C4	C7	120.17	120.6801
14	C8	C7	C4	120.83	120.09605
15	C4	C7	C12	119.60	120.9877
16	C11	C9	C8	118.58	119.25763
17	C11	C9	C10	118.75	118.76392
18	C12	C11	C12	118.77	119.22152
19	C12	C11	C10	119.53	118.86426

Concernant les angles de valence, l'accord entre les résultats de calcul obtenu à partir de la diffraction des rayons X et il est de l'ordre de 0.01° pour la fonctionnelle B3LYP et le résultat obtenue de la diffraction des rayons X. la valeur moyenne calculé des angles de valence noté pour les deux cycles (C1C2C3C4C5C6) et (C7C8C9C10C11C12) aromatiques est d'environ de 120° ce qui est en bon accord avec l'expérimental

III.1.2. Angle de torsion

Dans la description des molécules, on fait souvent intervenir l'angle de torsion : dans une chaîne d'atomes A, B, C, D, l'angle de torsion est l'angle dièdre entre les plans ABC et BCD.

On appelle angle de torsion, l'angle de rotation avec lequel la molécule tourne autour d'une liaison chimique (Figure III. 3).

Le calcul des angles de torsion a été effectué à l'aide du programme de GAUSSIAN par méthode DFT, utilisant la base 6-311G(d,p) et le programme winGX.

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

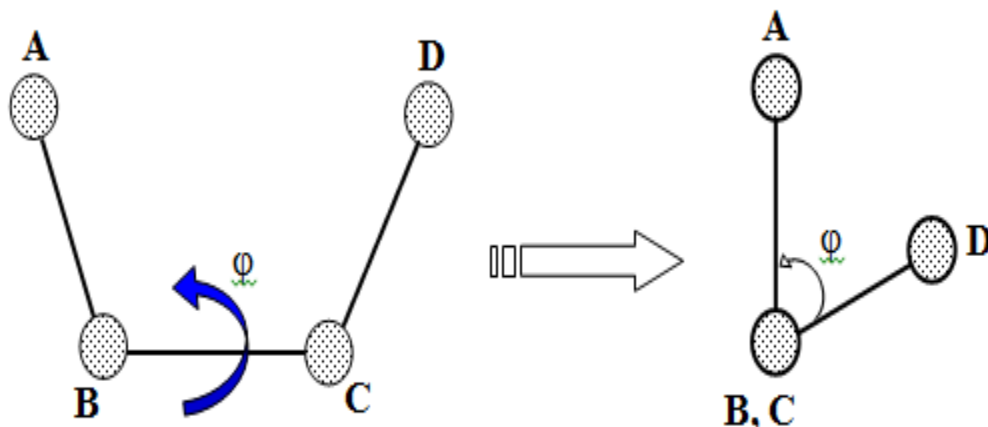


Figure III. 3. Angles de torsion.

Le calcul des angles de torsion a été effectué à l'aide du programme de GAUSSIAN par méthode DFT, utilisant la base 6-311G(d,p) et le programme winGX et les résultats sont reportés dans le tableau III.3

Tableau III. 3. Angles de torsion de la molécule

Numéros	Atome1	Atome2	Atom3	Atom4	Angle de torsion (°)	
					Expérimental	Théorique
1	C6	C1	C2	C3	0.58(3)	0.29858
2	C1	C2	C3	C4	0.28(4)	0.36025
3	C2	C3	C4	C5	-1.06(3)	-1.00767
4	C3	C4	C5	C6	1.1(3)	1.01773
5	C5	C4	C7	C12	121.88(2)	127.2526
6	C5	C4	C7	C8	-58.89(3)	-51.59521
7	C3	C4	C7	C8	121.88(2)	127.89823
8	C3	C4	C7	C12	-57.95(3)	-53.25430
9	C7	C8	C9	C10	-1.91(3)	0.47353
10	C8	C9	C10	C11	0.57(3)	-0.32302
11	C9	C10	C11	C12	1.31(3)	-0.01335
12	C10	C11	C12	C7	-1.8(3)	0.19302
13	C7	C8	C9	C11	177.4(16)	179.99155

14	C7	C12	C11	C12	177.2(16)	179.53741
15	C11	C9	C10	C11	178.74(16)	-179.8433
16	C12	C11	C10	C9	-177.69(17)	-179.36001
17	C9	C8	C7	C12	1.4(3)	-0.27990
18	C9	C8	C7	C4	-178.4(2)	178.58965
19	C11	C12	C7	C8	0.4(3)	-0.04365
20	C11	C12	C7	C4	-179.7(2)	-17890372
21	C5	C4	C3	O2	178.1(2)	178.24403
22	C7	C4	C3	O2	-2.4(3)	-1.25222
23	C7	C4	C3	C2	178.2(2)	179.49608
24	C6	C1	C2	O1	179.7(2)	-179.24385
25	O2	C3	C2	O1	1.8(3)	0.62581
26	C4	C3	C2	O1	-179.02(19)	0.36025
27	O2	C3	C2	C1	-178.93(19)	-178.94727
28	C4	C3	C2	C1	0.2(3)	0.36025
29	C7	C4	C5	C6	-178.1(2)	-17948270
30	C2	C1	C6	C5	-0.5(3)	-0.29811

Les angles de torsion trouvés montrent une certaine planéité. Le Transfert de charges dans ce type de molécule est fortement lié à la planéité. Nous pouvons constater que notre molécule n'est pas plane car d'après le **Tableau III.3**, nous avons pris à titre d'exemple les angles entre C5–C4–C7–C8 ET C3–C4–C7–C12 indiquant que les deux cycles ne sont pas dans le même (les angles de torsion ont une valeur différente de 180°).

III.2. Moment dipolaire :

La notion de moment dipolaire en physique et en chimie est basée sur l'existence de dipôles électrostatiques. Un dipôle électrostatique est une distribution hétérogène de charges électriques, où le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Le dipôle le plus simple est constitué d'une paire de charges de signes opposés, séparées par une distance non nulle. Ainsi, le moment dipolaire mesure la répartition de la charge dans une molécule [15]. Il est représenté en tant que vecteur tridimensionnel et peut

être utilisé pour indiquer le mouvement de charge à travers la molécule. La direction du vecteur moment dipolaire dépend des centres de charges positifs et négatifs présents dans la molécule [16].

Le moment dipolaire est exprimé en coulomb mètre (C m), mais il est souvent également exprimé en debye (D). Le facteur de conversion est alors de $1 \text{ D} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C. m}$. Le concept de moment dipolaire est couramment utilisé dans le domaine des atomes et des molécules pour décrire l'origine du rayonnement de ces systèmes ainsi que les forces de Van der Waals. La valeur du moment dipolaire total est calculée selon l'équation :

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

Lors du calcul du moment dipolaire d'une molécule organique avec le logiciel Gaussian, le résultat donne une valeur numérique correspondant au moment dipolaire total du composé. Cette valeur peut être positive, négative ou même nulle dans certains cas.

L'interprétation des résultats du moment dipolaire d'une molécule organique peut fournir des informations sur sa polarité. Voici quelques points à prendre en compte :

- Moment dipolaire non nul : Si le moment dipolaire est différent de zéro, cela indique que la molécule est polaire. Cela signifie qu'il y a une séparation de charge à l'intérieur de la molécule, avec une région plus positive et une région plus négative. La direction du moment dipolaire indique la direction de la séparation de charge.
- Moment dipolaire nul : Si le moment dipolaire est proche de zéro, cela indique que la molécule est apolaire. Cela signifie qu'il n'y a pas de séparation nette de charge à l'intérieur de la molécule, ou que les charges sont réparties de manière symétrique, ce qui annule le moment dipolaire total.
- Valeur absolue du moment dipolaire : La valeur absolue du moment dipolaire est également importante car elle donne une indication de l'intensité de la polarité de la molécule. Plus la valeur absolue est élevée, plus la molécule est polaire.

Pour notre cas la valeur obtenue du moment dipolaire $\mu_{\text{tot}}=2.43 \text{ D}$ indique que notre composé est polaire

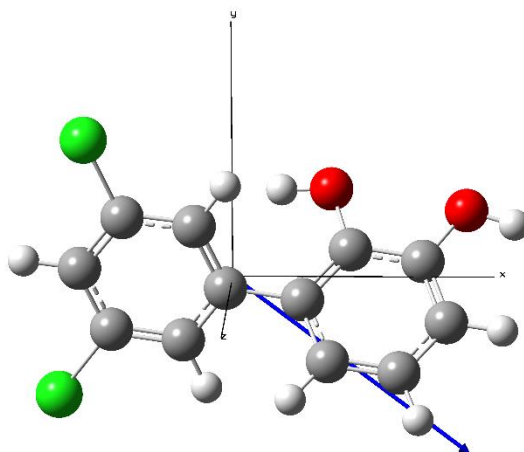


Figure III.4. Le moment dipolaire de la molécule ($\mu_{\text{tot}}=2.43 \text{ D}$)

III.3. Potentiel électrostatique :

La répartition des charges positives et négatives dans un cristal détermine les propriétés physiques, notamment le potentiel électrostatique, qui revêt une grande importance dans l'étude des interactions intermoléculaires des systèmes moléculaires. Le potentiel électrostatique nous permet de comprendre les différents sites réactionnels de la molécule, à la fois pour les attaques électrophiles et nucléophiles [1]. Il est représenté sous forme de contours en deux ou trois dimensions, où les différentes valeurs de potentiel sont indiquées par des couleurs allant du rouge le plus intense au bleu le plus foncé. Les sites négatifs sont représentés en rouge, tandis que les sites positifs le sont en bleu. Ainsi, le potentiel électrostatique permet de visualiser les sites positifs, négatifs et neutres d'une molécule donnée à travers une graduation de couleurs.

D'après la **Figure III.5**, on peut observer que la molécule étudiée présente plusieurs sites potentiels pour les attaques électrophiles et nucléophiles.

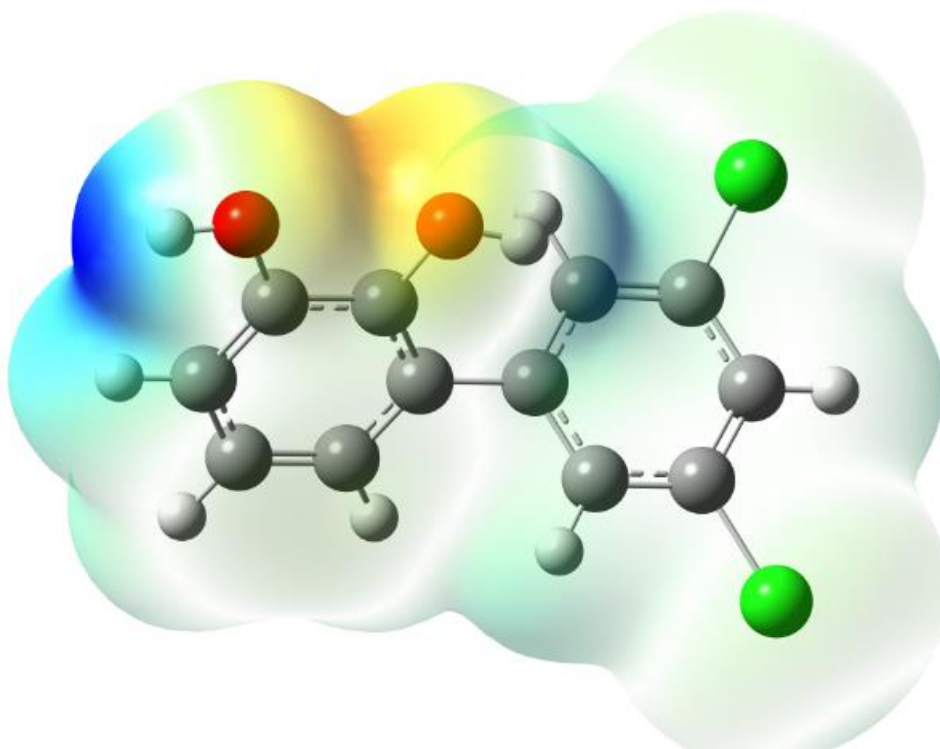


Figure III.5. Le potentiel électrostatique de la molécule

III.4. Liaisons hydrogènes :

La liaison hydrogène est une liaison chimique non covalente d'une grande importance en chimie et en biochimie. Elle est considérée comme un cas particulier de liaison non covalente, se manifestant sous la forme d'une interaction dipôle-dipôle entre deux molécules ou entre deux groupements au sein d'une même molécule.

La nature de cette liaison repose sur l'interaction entre deux entités moléculaires distinctes :

- Une molécule possédant un atome donneur d'électrons.
- Une molécule possédant un atome d'hydrogène qui agit en tant qu'accepteur d'électrons.

La liaison hydrogène résulte d'un transfert partiel d'un électron célibataire vers le groupement H. Elle peut être de nature intramoléculaire, lorsque le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule, ou intermoléculaire, lorsqu'ils appartiennent à deux molécules distinctes. Lorsque les donneurs et les accepteurs sont identiques, on parle de liaisons hydrogène homonucléaires, tandis que lorsque les donneurs et les accepteurs diffèrent, elles sont qualifiées de liaisons hydrogène hétéronucléaires.

Il convient de noter que plus la liaison hydrogène est faible, plus l'angle formé entre les molécules est petit.

Le tableau représente les différentes liaisons chimiques du a des interactions intermoléculaire du composé titre. On constate deux liaisons fortes entre les atomes d'oxygènes (O1 et O2) et une liaison légèrement faible entre l'atome du Carbon et de l'oxygène O1.

Tableau.III.4. Liaisons hydrogènes du composé titre

D-H ...A	D-H (Å)	D-A(Å)	H-A(Å)	D-H ...(Å)
O1 – H1...O2	0.82	2.777(2)	1.96	171.5
O2 – H2...O1	0.82	2.777(2)	2.17	131.5
C8 – H8...O1	0.93	3.719(3)	2.81	167.0

La **figure III.6** indique l'empilement moléculaire du composé étudié. Ainsi en peut voire les interactions intermoléculaire présente dans la molécule.

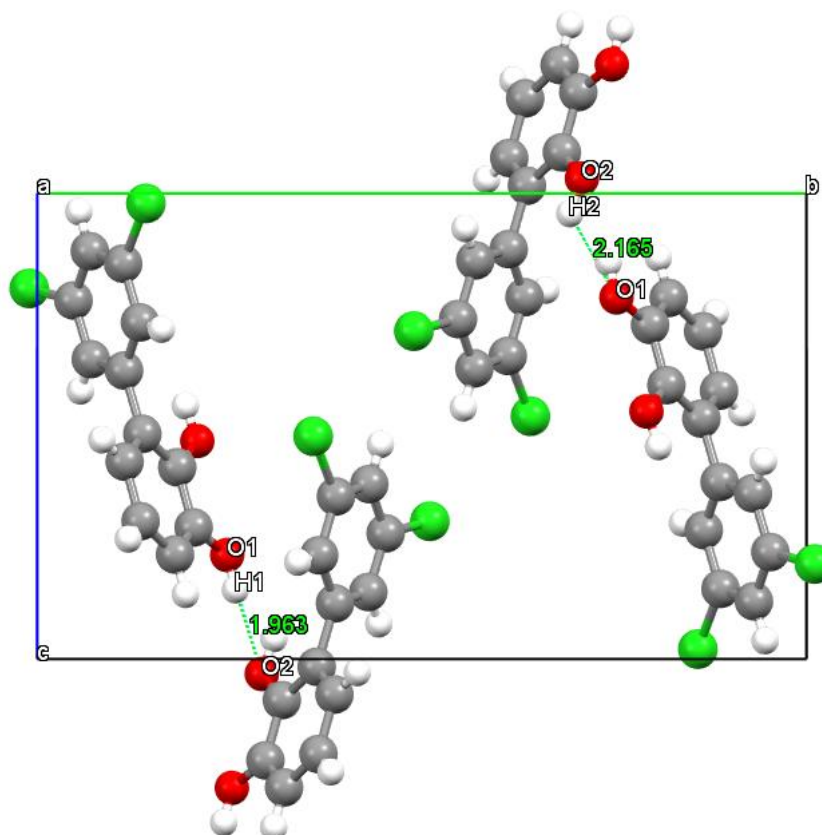


Figure III.6. Empilement moléculaire du composé titre

III.5. Les orbitales moléculaires frontières (FMO) :

Les Orbitales moléculaires les plus importantes sont l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO).[1-2]

HOMO : Traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons.

LUMO : Traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons. La figure ci-dessous représente les deux orbitales frontières HOMO et LUMO pour notre molécule étudiée,

Les énergies des deux orbitales HOMO et LUMO obtenues par le niveau de calcul DFT/B3LYP/6-311G (d, p) sont de l'ordre - 6,077 et -1,499 eV, respectivement

La différence d'énergie entre les deux orbitales frontières HOMO et LUMO peut servir de mesure de stabilité de notre molécule. Après le calcul on a obtenu un gap énergétique qui est de l'ordre 4,57 eV ce qui montre que la molécule peut être facilement excitée.

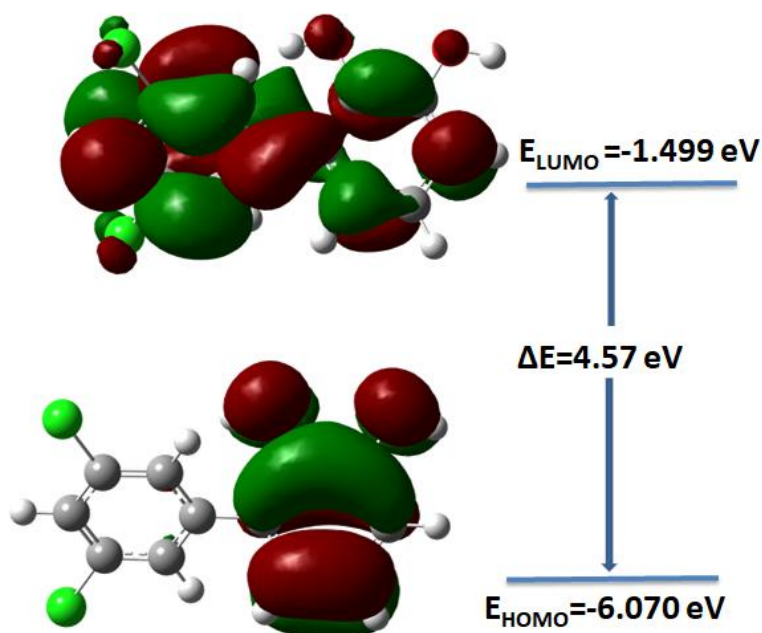


Figure III.7. Représentation des orbitales HOMO - LUMO de la molécule 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzene-1,2-diol

Conclusion :

Cette partie est consacrée à la présentation des différents paramètres géométriques du composé 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzene-1,2-diol, ainsi qu'à ses propriétés physiques moléculaires telles que le potentiel électrostatique et les orbitales moléculaires frontières, en utilisant des méthodes de chimie quantique, plus précisément la méthode DFT. Un excellent accord est observé entre les résultats déjà obtenus expérimentalement par diffraction des rayons X et nos résultats obtenus théoriquement en utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311G (d, p).

Références

[1] : Scrocco E, Tomasi J. Electronic Molecular Structure, Reactivity and Intermolecular Forces: An Euristic Interpretation by Means of Electrostatic Molecular Potentials. *Adv. Quantum Chem.* 1978;11:115-193.

[2]S.W. Xia, X. Xu, Y.L. Sun, Y.L. Fan, Y.H. Fan, C.F. Bi, D.M. Zhang, L.R. Yang, *Chin. J.Struct.Chem.* 25, 849, (2006).

[3]J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, Electrophilicity-based charge transfer descriptor. *J. Phys. Chem. A* 111.1358–1361, (2007).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude est de réaliser une analyse théorique structurale du composé 3-(3,5-Dichlorophenyl)benzene-1,2-diol, ayant la formule chimique $C_{12}H_8Cl_2O_2$. Cette étude a été réalisée en utilisant différentes techniques expérimentales de caractérisation qui ont été comparées aux résultats des calculs théoriques effectués avec la méthode DFT en utilisant le programme GAUSSIAN 09.

Pour déterminer les propriétés structurales de la molécule $C_{12}H_8Cl_2O_2$, nous avons comparé les paramètres géométriques obtenus par diffraction des rayons X avec ceux calculés par la méthode DFT en utilisant la base de calcul 6-311G (d,p). Les paramètres géométriques, tels que les distances, les angles de valence et les angles dièdres, montrent une excellente concordance entre les calculs théoriques et les données expérimentales.

En conclusion de ce travail, nous avons déterminé les propriétés physico-chimiques moléculaires du composé étudié, telles que les charges atomiques de Mulliken, le moment dipolaire, les orbitales moléculaires frontières qui expliquent les interactions et le transfert de charge se produisant à l'intérieur de la molécule. De plus, nous avons également déterminé la bande d'énergie interdite et le potentiel électrostatique. Ce dernier nous a permis d'identifier les sites électrophiles et nucléophiles liés à la fonctionnalité du composé étudié.