



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : D/2017

Thèse

Présenté pour obtenir le

DIPLOME DE DOCTORAT 3^{EME} CYCLE

En

En Génie des Procédés

Spécialité: Technologie, structure et propriétés des solides

Par

M^{elle} BAHOUSSI Rawiya Imane

**Etude structurale, vibrationnelle et thermique d'un
nouveau composé organique, le $C_{18}H_{20}O_3N_4S$**

Date de Soutenance :

Membres de jury :

Président :	N. Benderdouche	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	F. Hamzaoui	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	N. Bettahar	Professeur	Université d'Oran - USTO
Examinatrice :	M. Drissi	MCA	Université de Tiaret
Encadreur :	A. Chouaih	Professeur	Université de Mostaganem
Co-Encadreur :	N. Benhalima	MCB	Université de Saida

Dédicaces

♣ *À tous les membres de ma famille sans aucune exception.*

♣ *À tous ceux ou celles qui me sont chers*

J'espère que vous retrouvez dans la dédicace de ce travail, le témoignage de mes sentiments les plus sincères.

REMERCIEMENTS

*Cette thèse de Doctorat a été réalisée au sein du Laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide (LTPS), de l'Université de Mostaganem, sous la direction de Monsieur **ABD-EL-KADER CHOVAIH**. Je tiens tout particulièrement à lui exprimer ma profonde reconnaissance, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour m'avoir proposé ce sujet passionnant, Je tiens également à le remercier pour tous les conseils, orientations et encouragements, qu'il n'a cessé de me prodiguer, ainsi que l'intérêt qu'il a constamment manifesté pour ce travail, qu'il trouve ici le témoignage de ma gratitude,*

*Je tiens à remercier chaleureusement Madame **Nadia Benhalima**, maître de conférences à l'Université de Saida pour avoir co-dirigé très judicieusement ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **N. Benderdouche** Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.*

*Que messieurs les professeurs **F. Hamzaoui** de l'Université de Mostaganem, **N. Bettahar**, de l'Université d'Oran et **M. Drissi** maître de conférences de l'Université de Tiaret soient remerciés pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Un très grand merci tout particulier à Monsieur **Nourdine Boukabcha**, maître-assistant à l'Université de Mostaganem, et monsieur **Ahmed Djafri** pour leur aide et leurs conseils tout au long de ce travail.*

*Je remercie aussi Monsieur **Salem Yahiaoui** maître de conférences à l'école nationale supérieure de Mostaganem pour son aide précieuse.*

Mes remerciements s'adressent également à tous mes collègues et mes amis.

Enfin que tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail soient ici remerciés.

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	01
------------------------------	----

Chapitre I *Rappel bibliographique sur les méthodes de détermination de structure*

Introduction	05
1 Théorie de détermination de la structure par diffraction des rayons X	05
1.1 Étude du phénomène de diffraction	05
1.2 Facteur de diffusion atomique	07
1.3 Facteur de structure	09
1.4 Quelques notions théoriques sur la résolution et affinement de la structure	10
2 Aspects théoriques de la spectroscopie de vibration dans l'infrarouge	13
2.1 Spectroscopie infrarouge	13
2.2 Principe	14
2.3 Techniques expérimentales en spectroscopie infrarouge	15
2.4 Présentation de l'échantillon	15
2.5. Aspects théoriques	16
3 Généralités sur la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	20
3.1 Propriétés magnétiques	20
3.2 Fréquence de Larmor	22
3.3 Phénomène de relaxation	23
3.4 Techniques utilisées en RMN	24
3.5 Déplacement chimique	25
3.6 Mesure des déplacements chimiques	26
3.7 Le couplage spin-spin	27
3.8 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN 13C)	28
Conclusion	29

Chapitre II *Théorie de détermination de structure par modélisation moléculaire*

Introduction	31
1. Equation de Schrödinger	31
1.1 Approximation de Born-Oppenheimer	32
1.2 L'approximation orbitalaire	33
1.3 Approximation de LCAO – MO	33
2. Méthode quantique : ab initio	34
2.1 La méthode de Hartree-Fock	34
2.2 Les bases d'orbitales atomiques	35
3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	39
3.1 Aperçu historique	39
3.2 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité	39
Conclusion	43

Chapitre III
Détermination de la structure du composé ethyl 2-[[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxy)methyl]-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanyl]acetate par diffraction X et modélisation moléculaire

1. Dérivés quinoléiques	46
2 Les triazoles	48
3 Synthèse de la molécule	50
4. Enregistrement des données de diffraction X	51
4.1 Choix du monocristal	51
4.2 Diffractomètre	51
5 Détermination de la structure par diffraction X	52
5.1 Détermination du nombre de molécules Z dans la maille	52
5.2 Table Internationale du groupe d'espace P21	53
5.3 Résolution de la structure	53
5.4 Affinement structural de la molécule	57
6 Détermination de la structure par calcul théorique	61
6.1 Conformation de la molécule	61
6.2 Etude des propriétés électroniques	62
7 Analyse structurale	64
7.1 Description	64
7.1.1 Déformation des liaisons	65
7.1.2 Déformation des angles de valence	67
7.1.3 Déformation des angles dièdres	68
7.1.4 Interprétation des résultats	70
7.1.5 Caractéristiques supramoléculaires	73
7.1.6 Analyse de surface d'Hirshfeld	74

Chapitre IV
Analyse vibrationnelle du composé ethyl 2-[[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxy)methyl]-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanyl]acetate

1. Etude spectroscopique par infrarouge	81
• Vibrations aliphatiques C-H	87
• C=O et C-O vibrations	87
• Vibrations C-C aliphatiques	87
• C-S vibrations	87
• Vibrations des cycles	88
▪ C=C et C-C vibrations	88
▪ C=N et C-N vibrations	88
▪ Vibrations C-H	88
2. Etudes des propriétés magnétiques de molécule	91
• Spectres expérimentaux RMN 1H ET 13C	93
• Spectres théoriques RMN 1H ET 13C	94
2.1 Résultats et discussion	94

Chapitre V

Analyse de la densité électronique du composé ethyl 2-[[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxy)methyl]-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanyl]acetate

1 Analyse thermique:	99
1.1 Introduction	99
1.2 Facteur d'agitation thermique des atomes	99
1.3 Paramètres d'agitation thermique : (ADPs)	101
1.4 Les déplacements quadratiques moyens :(MSDA)	102
1.5 Modèle de blocs rigides	104
1.6 Détermination des paramètres d'agitation thermique des atomes hydrogènes	106
2. Détermination de la densité électronique	108
2.1 Les modèles de distribution de charges	108
2.1.1 Le modèle «I.A.M»	108
2.1.2 Le modèle multipolaire de Hansen & Coppens	109
2.2 Densité de déformation dynamique	111
2.2.1 Cartes de densité de déformation dynamique	111
2.3 Moment dipolaire	115
2.3.1 Moment dipolaire dans le système cristallin	115
2.3.2 Moment dipolaire dans un système d'axes moléculaires	116
2.3.3 Orientation du moment dipolaire	117
2.4 Le potentiel électrostatique	119
<i>Conclusion générale et perspectives</i>	125

Tableau I.1: Triangle de Pascal et son application à la RMN pour $I = \frac{1}{2}$.

Tableau III-1 : Données cristallographiques et conditions expérimentales.

Tableau III.2 : Positions atomiques obtenues après l'affinement de structure.

Tableau III-3 : Energies minimales de formation.

Tableau III. 4 : Energies des HOMO-LUMO de la molécule.

Tableau III-5: Longueurs de liaisons (\AA) obtenues par DRX, HF et DFT.

Tableau III.6 : Angles de valence en ($^\circ$) obtenus par DRX, HF et DFT.

Tableau III-7 : Angles de torsion en ($^\circ$) obtenus par DRX, HF, DFT.

Tableau III-8: Liaisons hydrogènes.

Tableau IV-1: Comparaison entre les fréquences Infrarouge expérimentales et calculées par la méthode DFT/B3LYP.

Tableau IV-2: Comparaison des valeurs calculées et expérimentales des déplacements chimiques RMN ^1H et ^{13}C (ppm) par rapport au TMS.

Tableau. V-1 : Paramètres thermiques anisotropes des atomes : C, N, O et S (\AA^2)

Tableau V-2 : Différences entre les déplacements quadratiques moyens de toutes les paires d'atomes de la molécule.

Le tableau V-3 : Les paramètres des tenseurs T, L et S.

Tableau. V-4 : Paramètres d'agitation thermique des atomes d'hydrogène obtenus après analyse thermique.

Tableau. V-5 : Composantes du moment dipolaire.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: Diffraction des rayons X sur monocristal.

Figure I-2: Loi de Bragg, réflexion par les plans réticulaires.

Figure I-3: Déphasage des ondes diffusées par les électrons.

Figure I-4: Variation du facteur de diffusion avec l'angle de diffraction.

Figure I-5: Facteur de structure en fonction des facteurs de diffusion atomique.

Figure I-6 : Le spectre électromagnétique.

Figure I-7 : Aperçu des longueurs d'ondes d'absorption pour les molécules organiques (Présence d'un groupe carbonyle).

Figure I-8 : Transitions permises selon les Règles de sélections entre niveaux vibrationnels de nombres quantiques v : $\Delta v = \pm 1$.

Figure I-9 : Mouvement des atomes lors du phénomène de vibration.

Figure I-10: Mouvements associés aux modes normaux de vibration d'une molécule contenant 3 atomes.

Figure I.11: Mouvement de précession du vecteur moment magnétique nucléaire.

Figure I.12: Effet d'un champ magnétique sur un noyau de nombre de spin $1/2$ présent dans un composé en solution.

Figure I.13: Représentation de l'éclatement entre les niveaux énergétiques d'un noyau de nombre de spin $I = 1/2$ placé dans un champ magnétique.

Figure I.14: Les deux processus de relaxation des noyaux.

Figure I.15: Déplacements chimiques de quelques composés en RMN du proton.

Figure I.16: Le couplage spin-spin en RMN du proton.

Figure I.17: constante de couplage J en RMN du proton.

Figure II .1 : Comparaison entre une STO et une GTO.

Figure II .2 : Les zones à traiter dans la conception d'une base.

Figure III-1 : la quinoléine.

Figure III-2 : Hétérocycles azotés aromatiques.

Figure III-3: 1,2,4-triazoles trisubstitués en position 1, 3 et 5 et 3, 4 et 5.

Figure III-4 : formule développée de la molécule.

Figure III-a-5 : Cristal du composé étudié.

Figure III-b-5 : Diffractomètre Bruker APEX II.

Figure III-6 : Présentation du groupe d'espace $P2_1$.

Figure III-7: Schéma d'exécution du programme SHELXS.

LISTE DES FIGURES

Figure III-8 : Structure de la molécule obtenue après résolution de structure sans les atomes H.

Figure III-9: Schéma d'exécution du programme SHELXL.

Figure III.10 : Structure obtenue après l'affinement structural avec les labels des atomes.

Figure III-11: Structure optimisée par DFT/B3LYP 6-311G (d,p).

Figure III.12: les orbitales HOMO, LUMO et leur écart d'énergie (ΔE) obtenu par la méthode DFT/B3LYP 6-311G (d,p).

Figure III-13 : Elongation entre deux atomes.

Figure III-14 : Déformation des angles de valence.

Figure III-15 : Déformation des angles dièdres.

Figure III-16: Empilement moléculaire, vu le long de l'axe *c* de la maille.

Figure III-17 : Surface d'Hirshfeld de la molécule.

Figure III-18 : Surface d'Hirshfeld avec quelques contacts intermoléculaires.

Figure III-19 : Contacts de la surface Hirshfeld de la molécule.

Figure IV-1.a : Spectre IR expérimental.

Figure IV-1.b : Spectre IR théorique obtenu avec B3LYP / 6-31G (d, p).

Figure IV-2 : Spectres RMN 1H ET 13C expérimentaux.

Figure IV-3: Spectres RMN 1H ET 13C théoriques.

Figure V-1: Rotation du groupement R autour de la liaison A-B.

Figure V-2 : Libration entre les groupes rigides.

Figure V-3: les ellipsoïdes d'agitation thermique de la molécule après l'affinement obtenus avec le programme ORTEPIII.

Les Figures (V.4-a-), (V.4-b-), (V.4-c) et (V.4-d) : Densité de déformation dynamique le long des liaisons de la molécule.

Figure V-5 : Orientation du moment dipolaire théorique

Figure V-6 : Orientation du moment dipolaire expérimental

Figure V-7: Différents vecteurs permettant le calcul du potentiel électrostatique (d'après Ghermani et al., 1993).

Figure V-8: Le potentiel électrostatique théorique dans la molécule étudiée

Figure V-9: Le potentiel électrostatique de déformation (Expérimental).

Les dérivés quinoléiques sont des composés hétérocycliques très importants vis-à-vis de leur activité biologique. [1] En outre, ces composés ont une grande mobilité électronique qui est un paramètre très important pour leurs applications dans le domaine de l'optoélectronique. [2-3] Des recherches sur ce type de composés ont montré qu'ils peuvent avoir des applications dans le domaine de l'optique non linéaire. [4-5-6] Cependant, le groupe quinoléique associé au cycle triazole donne lieu à des composés hétérocycliques avec des propriétés de transfert de charges remarquables. En effet, le groupement 1,2,4-triazole est un hétérocycle majeur qui peut servir comme constituant de plusieurs substances d'activité biologique. [7-8] Cet hétérocycle est un motif structural important pour le design de nouveaux médicaments. [9]

Le présent travail est consacré à l'étude structurale d'un nouveau composé organique hétérocyclique à transfert de charges de la famille des quinoléines de formule chimique $C_{18}H_{20}O_3N_4S$. La famille des quinoléines se présente comme candidat extrêmement prometteur pour le développement de médicaments contre de nombreuses infections bactériennes et parasitaires qui posent un problème récurrent de santé publique [10-11].

Cette étude a été réalisée en utilisant les données de diffraction des rayons X enregistrées à basse température (100K) d'une part, et les calculs théoriques (ab initio, DFT) pour établir la configuration, la stéréochimie et la conformation stable de la molécule d'autre part. Le composé se cristallise dans le groupe d'espace $P2_1$ du système cristallin monoclinique avec $Z = 2$. Seules les réflexions avec $I > 2\sigma(I)$ ont été utilisées dans l'affinement de structure. Les calculs théoriques ont été effectués à l'aide du programme Gaussian version 2009 [12]. La stabilité de la structure obtenue ainsi que le transfert de charges au sein de la molécule ont été confirmés par la détermination des énergies des niveaux HOMO et LUMO ainsi que l'énergie du gap théorique.

Les progrès techniques et méthodologiques en diffraction des rayons X sur monocristal ont permis de positionner les atomes des molécules à l'état cristallin. Puis, ils permettent de percevoir la déformation du nuage électronique des atomes due aux liaisons chimiques et aux interactions intermoléculaires.

En réponse à cette avancée technique, de nouveaux modèles de distribution de charges permettant de prendre en compte la déformation du nuage électronique ont été proposés.

Parmi ces derniers, le modèle atomique de Hansen & Coppens [13] donne une représentation analytique en termes de multipôles de la densité de charges expérimentale. Disposer d'un tel modèle permet non seulement d'étudier la structure atomique du composé comme cela est le cas usuellement, mais aussi d'analyser la distribution de charges du composé et d'estimer ses propriétés dérivées : transfert de charges, potentiel et énergie d'interaction électrostatique.

L'optimisation des géométries à l'aide de bases de fonctions telles que HF et de fonctionnelle d'échange corrélation « B3LYP » a permis de faire une étude complète de l'influence du choix de la base sur les géométries et les fréquences de vibration. Les résultats de calcul théorique obtenus à partir de la chimie quantique seront comparés aux résultats expérimentaux. Les techniques spectroscopiques, la diffraction des rayons X (DRX) et les calculs théoriques ont permis de mieux déterminer la structure cristalline.

Dans le cadre de cette thèse, le premier chapitre présente des généralités relatives à la détermination de structures à partir des rayons X et quelques notions théoriques sur la spectroscopie IR et RMN.

Le deuxième chapitre comprend un rappel bibliographique des différentes méthodes utilisées en chimie quantique moderne y compris celle relatives à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode Hartree-Fock HF et une description des bases d'orbitales atomiques.

Dans le troisième chapitre, nous présentons des rappels bibliographiques sur des composés organiques hétérocycliques de la famille des quinoléines et triazoles d'une part, nous présentons aussi les résultats expérimentaux et les résultats théoriques concernant la détermination de la structure cristalline de la molécule étudiée d'autre part.

Dans le quatrième chapitre, nous avons mené une étude spectroscopique IR que nous avons comparée aux résultats expérimentaux et une étude spectroscopique de résonance magnétique nucléaire (RMN) qui est une méthode complémentaire des techniques de diffraction pour la détermination de structures cristallines.

Puis, dans le dernier chapitre, nous présenterons ainsi les cartes de densité électronique dynamique pour illustrer la répartition des charges électroniques sur les atomes et le long des différentes liaisons de la molécule. On verra que l'obtention de ces cartes est soumise à la connaissance avec la plus grande précision possible des paramètres structuraux (paramètres de position et d'agitation thermique) des atomes constituant la molécule.

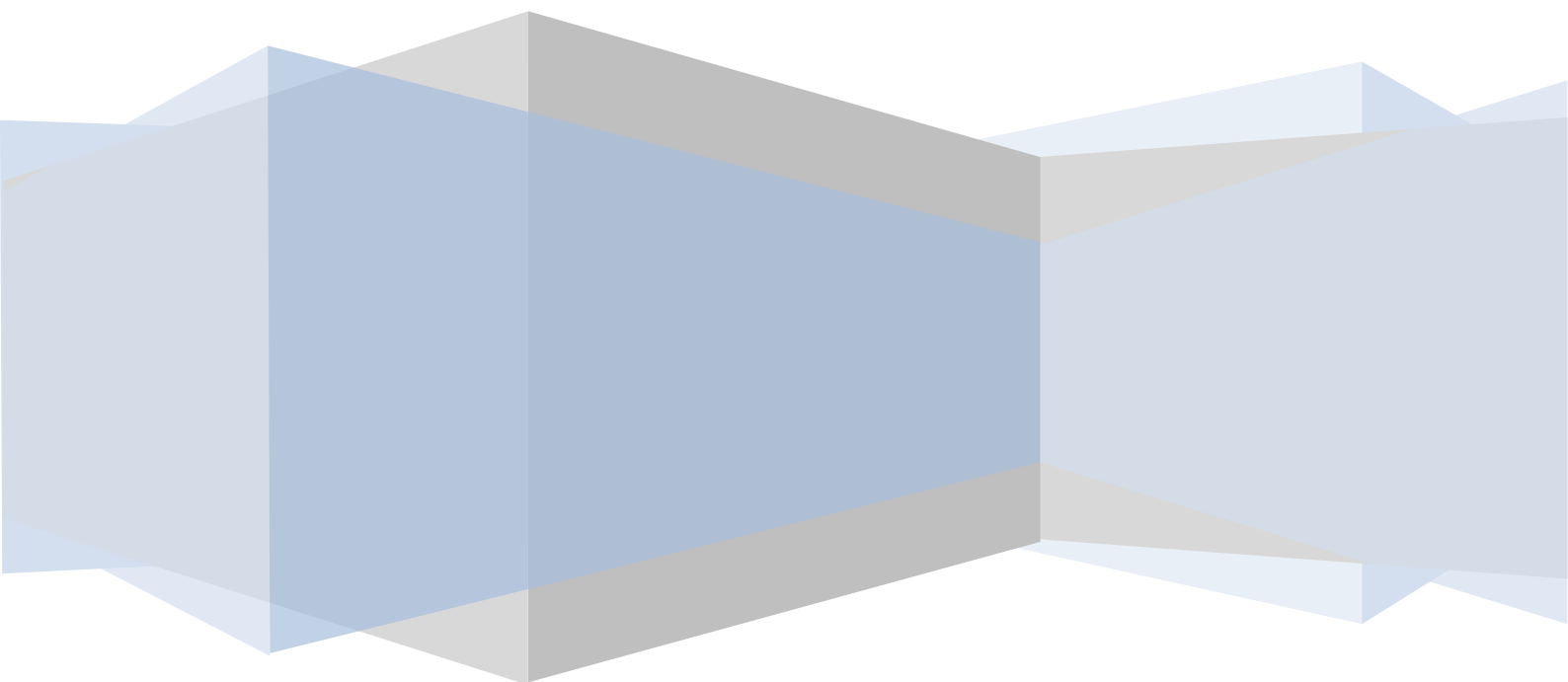
Nous clôturons par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus et leur apport significatif sur ce vaste thème de recherche. Quelques perspectives de recherche sur la suite de ce travail seront données.

Références bibliographiques

- [1] Srikanth, L., Raghunandan, N., Srinivas, P. & Reddy, G. A. *Int. J. Pharm. Bio. Sci.* 1, 120–131, (2010).
- [2] Chen, C. H. & Shi, J. M. *Coord. Chem. Rev.* 171, 161–174, (1998).
- [3] Kulkarni, A. P., Tonzola, J., Babel, A. & Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* 16, 4556–4573, (2004).
- [4] MacDiarmid, A. G. & Epstein, A. J. *Photonic and Optoelectronic Polymers*, edited by S. A. Jenekhe & K. J. Wynne, p. 395. Washington, DC: American Chemical Society, (1997).
- [5] Epstein, A. J. *MRS Bull.* 22, 16–23, (1997).
- [6] Rajeev T. Ulahannan, C. Yohannan Panicker, Hema Tresa Varghese, Robert Musiol, Josef Jampilek, Christian Van Alsenoy, Javeed Ahmad War, Abdulaziz A. Al-Saadi, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 151, 335–349, (2015).
- [7] Mathew, V., Keshavayya, J., Vaidya, V. P. & Giles, D. *Eur. J. Med. Chem.* 42, 823–840, (2007).
- [8] Pelz, K. R., Hendrix, C. W., Swoboda, S. M., Diener-West, M., Merz, W. G., Hammond, J. & Lipsett, P. A. *Ann. Surg.* 233, 542–548, (2001).
- [9] Catarzi, D., Colotta, V., Varano, F., Calabri, F. R., Filacchioni, G., Galli, A., Costagli, C. & Carla, V. *J. Med. Chem.* 47, 262–272, (2004).
- [10] Slichenmeyer, X. W. J., D. D. Von. Hoff, J. *J. Pharm. Pharmacology*, 30, 770, (1990).
- [11] Chen Y., Harang C., Huang Z., Tseng C., *Bioorganic and Med. Chem.*, 14, 3098, (2006).
- [12] Mitscher LA, *Chem Rev* 105:559–592, (2005).
- [13] Hansen N. K. & Coppens P., *Acta Cryst.* A34, 909–921, (1978).

Chapitre I

*Rappel bibliographique sur les
méthodes de détermination de
structure*



Introduction

L'objet de cette partie de notre travail est d'apporter une contribution à la compréhension des propriétés structurale et vibrationnelle pour présenter la conformation moléculaire la plus stable et également l'arrangement et l'environnement atomique de la molécule. Les principales méthodes qui permettent de déterminer la géométrie d'une molécule sont les méthodes de diffraction X et les méthodes spectroscopiques.

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour l'investigation des architectures moléculaires. Par ailleurs, les méthodes spectroscopiques utilisées dans cette étude sont la spectroscopie Infra Rouge (IR) et Résonance Magnétique Nucléaire RMN (^1H , ^{13}C). Le recours à ces deux méthodes d'analyses a permis de déterminer les fréquences de vibration, la configuration tridimensionnelle précise et l'environnement de la molécule étudiée.

1 .Théorie de détermination de la structure par diffraction de rayon X :

1.1 Étude du phénomène de diffraction :

La diffraction est une propriété des ondes qui se manifeste par un changement des directions de propagation de l'onde, lorsque celle-ci rencontre une ouverture ou un obstacle sans changement de la valeur de la longueur d'onde.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques (OEM), de même nature que les ondes radio, la lumière ou les micro-ondes. Ce sont des perturbations des champs électriques et magnétiques ambiants qui se propagent. Ces ondes sont en fait découpées en petits paquets d'onde, appelés photons. Nous utilisons la diffraction des rayons X pour obtenir des informations sur les paramètres de maille ainsi que sur leur qualité cristalline.

Cette analyse permet aussi de déterminer les distances interatomiques, l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins et la détermination de leur distribution électronique.

L'étude des structures cristallines est effectuée avec des échantillons monocristallins, par contre pour la caractérisation des matériaux, on utilise plus souvent des échantillons polycristallins ou des poudres. Elle sert aussi à identifier et quantifier les différentes phases cristallisées contenues dans un échantillon de matière.

1.1.1 Diffraction X sur monocristal :

Un monocristal est un objet macroscopique où les atomes sont parfaitement ordonnés dans les trois directions de l'espace.

La diffraction des rayons X par les cristaux [1,2] est un outil privilégié de détermination de la structure tridimensionnelle des molécules. En effet, les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes du cristal. Le cristal étant un milieu périodique tridimensionnel, ces ondes diffusées interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction. La mesure de ces intensités diffractées donne alors accès aux composantes de Fourier de la densité électronique de la molécule. Une détermination structurale consiste donc à repérer, après un certain nombre d'étapes de calcul, les maxima de densité électronique, que l'on assimile aux positions atomiques.

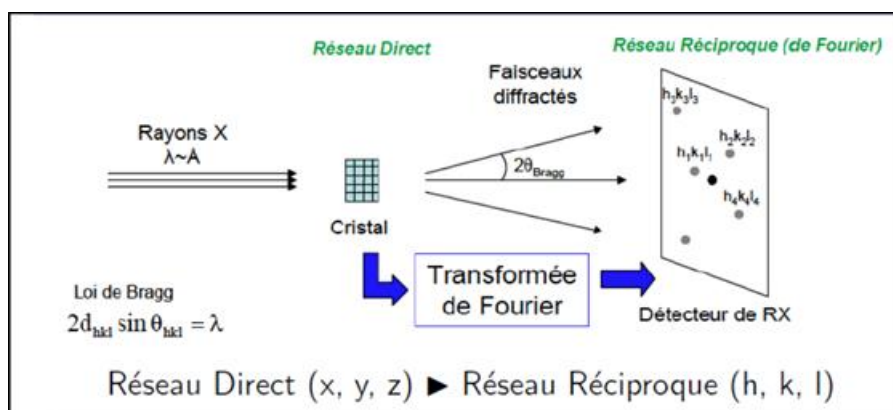


Figure I-1: Diffraction des rayons X sur monocristal

Les méthodes expérimentales classiques d'enregistrement sur films de la diffraction des rayons X par un monocristal, tels que : cristal tournant, weissenberg, précession pour déterminer des structures complexes ou affiner des structures déjà grossièrement établies [3, 4,5] peuvent paraître dépassées devant les performances du diffractomètre automatique à monocristal (diffractomètre à quatre cercles).

1.1.2 Conditions générales de diffraction :

Un faisceau de rayons X est envoyé sur le cristal. Les ondes sont en partie transmises et en partie diffusées par le cristal.

Les ondes diffusées par tous les motifs d'un même plan ne sont en phase (donc interfèrent de façon constructive) que s'il y a réflexion de l'onde sur le plan, autrement dit, s'il y a égalité entre l'angle d'incidence et l'angle de diffusion.

Loi de Bragg

Le rayonnement X diffusé élastiquement par un échantillon cristallin présente des interférences constructives dans un nombre très limité de directions. Ce phénomène de **diffraction** est modélisé par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$

Nous précisons que d_{hkl} désigne la distance interréticulaire des plans de la famille (hkl) , θ est l'angle d'incidence pris à partir de la surface des plans (hkl) et λ la longueur d'onde des photons diffusés. Lorsqu'une famille de plans (hkl) est en condition de diffraction, les faisceaux de rayons X incident et diffracté se trouvent dans une géométrie de réflexion sur ces plans (**Fig. I-2**). L'angle de diffraction formé entre le faisceau non dévié et le faisceau diffracté est alors égal à $2\theta_{hkl}$.

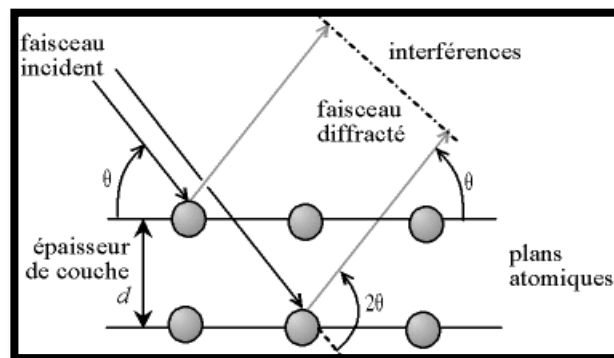


Figure I-2 : Loi de Bragg, réflexion par les plans réticulaires.

1.2 Facteur de diffusion atomique :

On appelle facteur de diffusion d'un atome j (noté f_j), la somme des amplitudes diffusées par tous les électrons qui le constituent. Ce facteur dépend de la température et de l'angle de diffraction θ .

Si on prend comme unité d'amplitude l'amplitude diffusée par un électron, et si on désigne par Z le nombre d'électrons de l'atome, on constate que f ne prend sa valeur maximale Z que pour un angle de diffraction 2θ nul.

En effet, à l'échelle de la maille, l'atome n'est pas ponctuel. Les ondes diffusées par les électrons, en phase pour $\theta=0$, présentent un déphasage pour $\theta \neq 0$ (**Figure I-3**). Ce déphasage augmente avec θ . Si l'atome était ponctuel, on aurait $f=Z$ quel que soit θ .

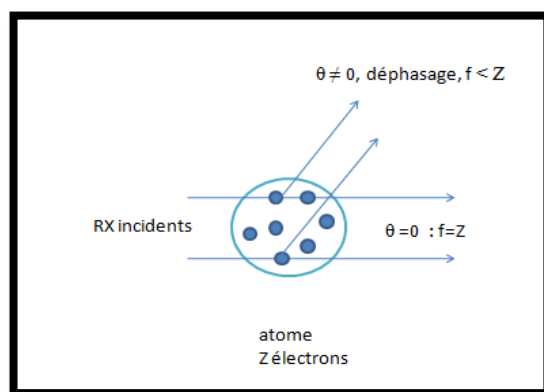


Figure I-3: déphasage des ondes diffusées par les électrons

Le facteur de diffusion 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-4 montre que la contribution des électrons de l'atome j à la diffraction diminue quand l'angle θ augmente.

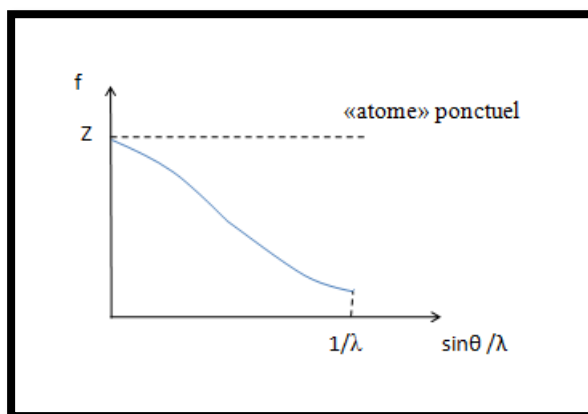


Figure I-4: variation du facteur de diffusion avec l'angle de diffraction

1.3 Facteur de structure :

Le facteur de structure dépend de la nature chimique des atomes présents dans la maille. Il est défini comme étant la somme de toutes les contributions atomiques affectées dont chacune est dépendante par son déphasage direct de la position de l'atome j dans la maille.

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

N : Le nombre d'atome par maille ;

f_j : Le facteur de diffusion de l'atome j ;

ϕ_j : Le déphasage entre les différents atomes de la maille formulé par :

$$\phi_j = 2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)$$

Où x_j , y_j et z_j sont les coordonnées de l'atome j .

Le facteur de structure s'écrit donc :

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(i2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j))$$

Cette somme des contributions de chaque atome peut se représenter dans le plan complexe par des vecteurs (Figure I-5).

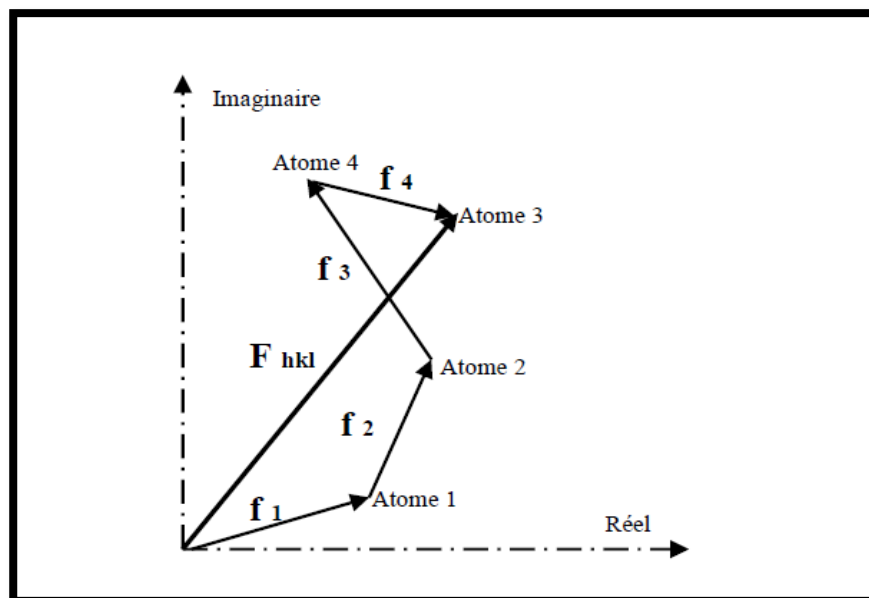


Figure I-5: facteur de structure en fonction des facteurs de diffusion atomique.

Lorsqu'un cristal entre en condition de diffraction sur les plans (hkl) , l'intensité diffractée I_{hkl} devient non-nulle et égale à F_{hkl}^2 , le module au carré du facteur de structure.

1.4 Quelques notions théoriques sur la résolution et affinement de la structure :

1.4.1 Théorie de la résolution structurale :

L'expérience de diffraction des rayons X nous donne des réflexions dont l'amplitude ($I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$) est en relation avec la fonction densité électronique par l'expression [6] :

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

Où v est le volume de la maille élémentaire.

Le facteur de structure F_{hkl} est une grandeur complexe. Si l'on désigne par φ_{hkl} la phase du facteur de structure, la densité électronique s'écrira :

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

L'expérience fournit seulement un nombre fini de modules de facteurs de structure. Nous n'avons aucune information directe sur les phases correspondantes à ces facteurs. Par conséquent, sous la forme de l'équation précédente la densité électronique ne peut être calculée à partir des seules observations expérimentales et le problème, en principe insoluble, formulé en ces termes est connu sous le nom du *problème de la phase*.

Le problème de la phase provient du fait que cette information manquante est nécessaire et doit être obtenue par un moyen ou un autre. Les méthodes de calcul maintenant de phase sont largement employées et sont automatisées à un point tel que la plupart des programmes fonctionnent en "technique de boîte noire". Les données brutes entrent d'un côté et la structure en partie résolue apparaît de l'autre [7,8].

Généralement dans le cas des monocristaux organiques les méthodes principales pour déterminer le modèle structurale sont les méthodes directes.

Les méthodes directes :

Les méthodes directes sont généralement utilisées pour obtenir une bonne approximation des phases de facteurs de structure. Elles sont également appelées les méthodes mathématiques, car elles sont basées sur les calculs de statistique et de probabilités pour la détermination des phases. La connaissance des phases permet alors de calculer la densité

électronique et de déduire les positions atomiques. Elles sont basées sur des hypothèses très simples :

- La densité électronique est positive partout dans l'espace.
- les atomes sont des objets séparés. La densité électronique est fortement « piquée » à leur position.
- les amplitudes des facteurs de structures contiennent des informations sur leurs phases.

Les méthodes directes font le plus souvent usage des grandeurs U et E liées directement aux facteurs de structures par :

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

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

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

Les méthodes directes permettent de localiser les atomes. La synthèse de Fourier appelée différence itérative donne les positions des atomes restants et est calculée par a relation suivante :

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

ρ_{Cal} exprime la densité électronique calculée à partir des positions déterminées lors de la résolution, c'est-à-dire à partir des facteurs de structure calculés F_{Cal} ; ρ_{Obs} : est la densité électronique calculée à partir des facteurs de structure observés F_{Obs} .

1.4.2 Théorie de l'affinement structural :

L'affinement a pour objet de rechercher les meilleures positions possibles des atomes. Simultanément, il permet le repérage des atomes d'hydrogène. Ces derniers, trop légers, n'apparaissent pas en général avant les opérations d'affinement.

On mesure une grandeur F, n fois, en fonction des p paramètres : x, y, z ... chaque mesure i est entachée d'une erreur e_i [9]. On a :

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

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

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

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

$$\frac{\partial \sum_1^N e_i^2}{\partial x} = \frac{\partial \sum_1^N e_i^2}{\partial y} = \frac{\partial \sum_1^N e_i^2}{\partial z} = \dots = 0$$

Au cours de l'affinement, il est nécessaire d'analyser les résultats et particulièrement vérifier que toutes les distances interatomiques et les angles entre les liaisons ont des valeurs plausibles et conformes aux données de la stéréochimie. De même les ellipsoïdes d'agitation thermique doivent avoir des volumes compatibles avec ceux des atomes voisins.

Son évolution est vérifiée par les facteurs de reliabilité R_1 , ωR_2 ainsi que l'estimation du facteur de GooF (Goodness of Fit).

a-Facteurs de reliabilité :

L'affinement est réalisé par la méthode des moindres carrés qui ajuste les carrés des facteurs F_{hkl} . Pour caractériser la confiance que l'on peut accorder à une hypothèse structurale, on utilise les facteurs de reliabilité R (non pondéré) et R_w (pondéré) défini par :

$$R = \left\{ \frac{\sum (|F_{Obs}|^2 - |F_{Cal}|^2)^2}{\sum |F_{Obs}|^2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

F_{Obs} : Facteur de structure observé ; F_{Cal} : Facteur de structure calculé.

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

ω est le facteur de pondération attaché à la mesure F_{Obs} du facteur de structure.

b- L'estimation du facteur de variance de GooF :

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

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

n : nombre de réflexions dans l'affinement ; p : nombre de paramètres dans l'affinement

Quand S tend vers 1 nous avons un bon affinement.

2. Aspects théoriques de la spectroscopie de vibration dans l'infrarouge :

2.1 Spectroscopie infrarouge :

L'infrarouge analytique met à profit la plage des radiations électromagnétiques comprise entre 1 et 50 µm pour identifier ou doser des composés par des procédés basés sur l'absorption ou la réflexion de la lumière par l'échantillon. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 µm à 1000 µm. Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 µm soit 12500-4000 cm⁻¹), le moyen infrarouge (2,5 à 25 µm soit 4000-400 cm⁻¹) et le lointain infrarouge (25 à 1000 µm soit 400-10 cm⁻¹).

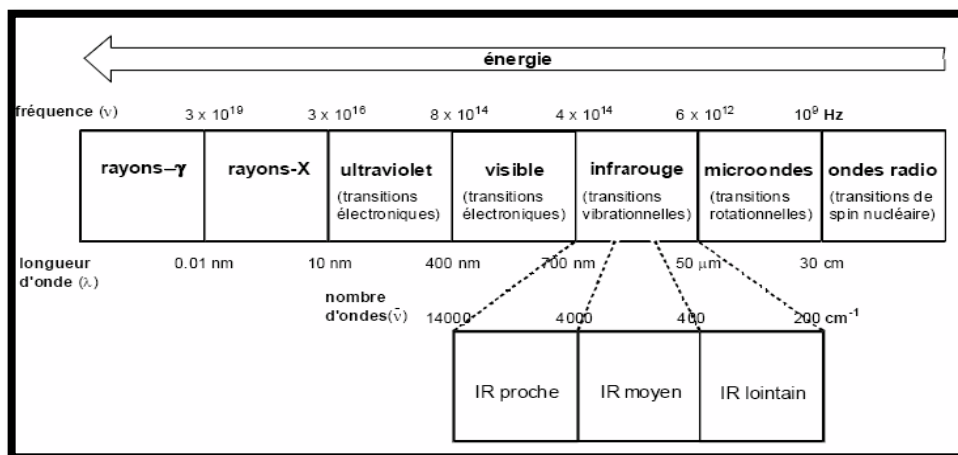


Figure I-6 : Le spectre électromagnétique

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse structurale fonctionnelle basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons [10]. Elle est utile pour déterminer les types de liaisons (groupement fonctionnels) présentes dans une molécule. Cependant, dans la plupart des cas on travaille dans la région «infrarouge moyen» c'est à dire entre 4000 et 400 cm^{-1} . De plus, son utilisation est simple.

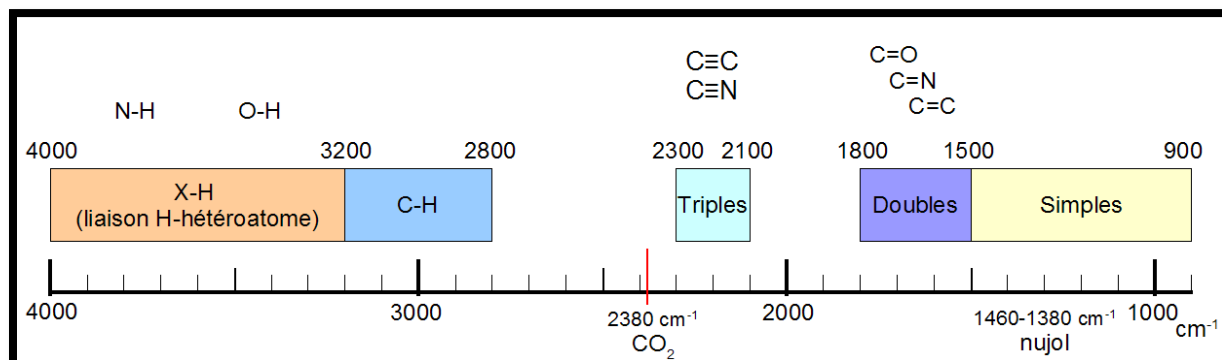


Figure I-7 : Aperçu des longueurs d'ondes d'absorption pour les molécules organiques (Présence d'un groupe carbonyle).

Si on trace un graphe représentant l'intensité du rayonnement transmis en fonction de la fréquence, on verra apparaître des bandes d'absorption aux différentes fréquences ν_{vib} . On obtient alors un spectre infrarouge dont l'analyse des bandes d'absorption permettra de remonter à la structure des molécules. C'est pourquoi la spectroscopie IR est qualifiée de spectroscopie d'absorption.

Les bandes seront analysées selon leurs :

- Position (cm^{-1})
- Intensité (faible, moyenne, forte)
- Forme (large ou étroite)

Donc, l'utilisation de la spectroscopie IR a permis dans une étape préliminaire de déterminer les bandes caractéristiques du composé synthétisé.

2.2 Principe :

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement, dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il

induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle ($E_{\text{vib}} = (v+1/2) h\nu$). La molécule absorbe une quantité d'énergie égale à $\Delta E = h\nu$ (h représente la constante de Planck) de la source infrarouge pour chaque transition vibrationnelle, on utilise généralement le nombre d'onde ; $\Delta E = hc/\lambda = hc\nu$. Ce phénomène peut être décrit par une interaction de la composante électrique E des radiations électromagnétiques et les dipôles électriques des liaisons non symétriques. En effet, un mouvement de vibration des noyaux de la molécule peut donner lieu à une absorption si ce mouvement modifie le moment dipolaire P de la molécule ; cela signifie qu'une vibration de coordonnée normale Q_i pourra absorber un rayonnement infrarouge si la dérivée est $\left(\frac{dp}{dQ_i}\right)_0$ non nulle.

Avec,

$$P = P_0 + \sum_1^{3N-6} \left(\frac{dp}{dQ_i}\right)_0 Q_i$$

Où P_0 représente le moment quand tous les noyaux sont dans leur position d'équilibre.

Cette description simplifiée explique qu'en l'absence de dipôle permanent, il n'y ait pas couplage avec l'onde électromagnétique et qu'aucune absorption d'énergie ne se produise. En corollaire, les liaisons non polaires sont «transparentes» dans l'infrarouge.

2.3 Techniques expérimentales en spectroscopie infrarouge :

Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention des spectres infrarouges. La première, et la plus ancienne, est dite à onde continue (Continuous Wave ou CW) et est relativement simple à mettre en œuvre et à comprendre, la seconde est dite à transformée de Fourier (Fourier's Transform ou FT). L'avantage de cette technique est que l'ensemble des longueurs d'onde est étudié simultanément, ce qui conduit à un gain de temps important et permet l'acquisition de plusieurs spectres augmentant le rapport signal/bruit de celui-ci.

2.4 Présentation de l'échantillon :

Il est possible de faire des spectres de solides, de liquides ou de gaz.

Cas des solides

Pour obtenir un spectre infrarouge, une petite quantité d'échantillon d'un composé est placé dans un appareil muni d'une source de radiations infrarouges. Le spectrophotomètre émet une radiation qui traverse l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquences données, puis il trace un graphique du pourcentage de radiation transmise en

fonction des nombres d'onde dans lesquels les radiations absorbées par les molécules apparaissent sous la forme de bandes (courbes orientées vers le bas) dans le spectre.

Les pastilles sont généralement faites d'un mélange de l'échantillon (de 0,1 à 1%) sous forme de poudre mélangée à du Bromure de Potassium (KBr) qui est transparent aux rayonnements IR dans la zone 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} , le tout finement broyé et mélangé dans un mortier de manière à être homogène.

2.5 Aspects théoriques

Les études par spectroscopie vibrationnelle sont de plus en plus complétées par des calculs de chimie quantique. Cette dernière montre que certaines transitions sont possibles d'autres non. Donc, les sauts énergétiques ne sont pas aléatoires, ils sont régis par des règles dites «les règles de sélections». Les règles de sélections indiquent que dans le cas de l'*oscillateur harmonique*, seules sont possibles les transitions pour les quelles $\Delta v = \pm 1$ et L'équation de Schrödinger selon la direction x est donnée par :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + \frac{1}{2} kx^2 \Psi(x) = E\Psi(x)$$

Dans ce cas, l'apport de la modélisation moléculaire est très important pour comprendre des mécanismes réactionnels ou avoir accès à des propriétés chimiques. En effet, les méthodes de la chimie quantique permettent de modéliser un très grand nombre de grandeurs caractéristiques des systèmes atomiques ou moléculaires ou de simuler une grande variété de processus réactionnels. Aussi, la combinaison de ces deux techniques se révèle très puissante pour expliquer à l'échelle moléculaire des détails mécanistiques [11].

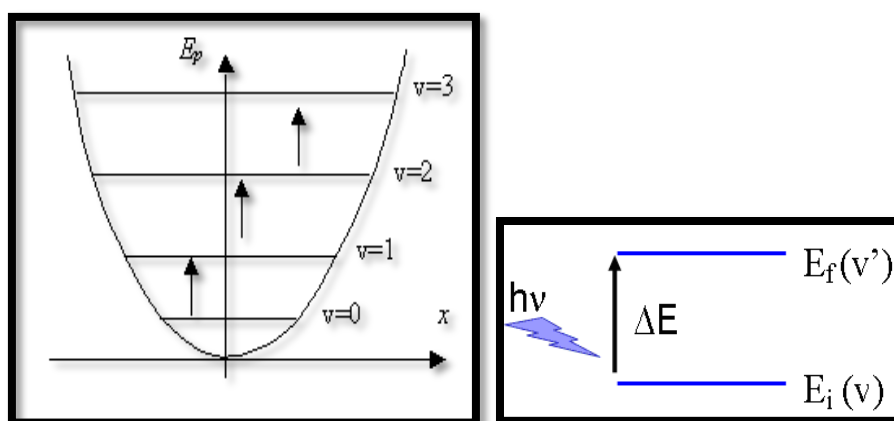


Figure I-8 : Transitions permises selon les Règles de sélections entre niveaux vibrationnels de nombres quantiques v : $\Delta v = \pm 1$; + : absorption ; - : émission.

Le but principal de la spectroscopie vibrationnelle est la détermination des fréquences de vibration d'une molécule. Ces fréquences dépendent de la masse des atomes impliqués dans le mode normal de vibration ainsi que de la force des liaisons interatomiques. En conséquence, des informations précises sur la structure d'une molécule peuvent être déduites à partir d'un spectre vibrationnel.

2.5.1 Modèle simplifié des interactions vibrationnelles :

Pour modéliser les vibrations des liaisons, on se réfère à l'oscillateur harmonique qui est un ensemble formé par deux masses pouvant glisser sans frottement sur un plan et réunies par un ressort.

L'excitation vibrationnelle peut être envisagée simplement en considérant deux atomes A et B unis par une liaison comme étant deux masses reliées par un ressort (Figure I-9) qui se tend et se détend à une certaine fréquence ν .

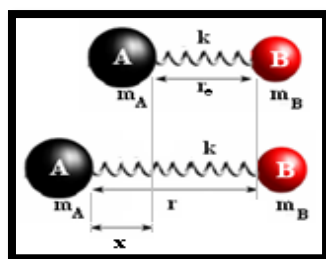


Figure I-9 : Mouvement des atomes lors du phénomène de vibration.

Dans cette représentation, la fréquence des vibrations entre les deux atomes dépend à la fois de la force de liaison entre eux et de leurs masses atomiques. On peut démontrer qu'elle est régie par la loi de Hooke suivante qui décrit les mouvements d'un ressort.

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

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

μ représente la masse réduite du système.

k : la constante de raideur du ressort.

m_A et m_B = valeurs des masses attachées au ressort (masses des atomes uni).

2.5.2 Bandes caractéristiques des composés organiques :

Dans une molécule polyatomique comportant N atomes, les atomes peuvent exécuter des mouvements d'oscillation autour de leur position d'équilibre. Les oscillations assez faibles de la molécule provoquent des petits déplacements des atomes constitués. Dans ce cas, le modèle d'oscillation harmonique est adapté pour décrire les mouvements des atomes de la molécule. Dans une molécule composée de N atomes, à chaque atome est attribué trois coordonnées pour définir sa position. Ainsi, un atome possède trois degrés de liberté de mouvement indépendants dans les trois directions de l'espace. Il en résulte 3N degrés de liberté pour décrire le mouvement d'une molécule entière. Parmi ces 3N degrés de liberté, trois sont les coordonnées qui définissent la position du centre de masse de la molécule (degrés de liberté de translation), et trois autres coordonnées nécessaires pour spécifier l'orientation moléculaire autour du centre de gravité. Ces derniers représentent les degrés de liberté de rotation. A noter qu'une molécule linéaire n'en possède que deux degrés, vu que la rotation autour de l'axe moléculaire ne produit pas de déplacements des noyaux. En conclusion, une molécule à N atomes possède 3N-6 (3N-5 pour une molécule linéaire) degrés de liberté responsables de tous les changements de la forme de la molécule sans déplacer ni tourner le centre de gravité de la molécule [12,13].

De plus, on observe souvent des interactions entre les modes d'une liaison particulière et ceux d'autres liaisons. Ces interactions se traduisent par l'apparition de bandes combinaison. De telles bandes apparaissent à des fréquences qui sont elles-mêmes des combinaisons linéaires des fréquences des bandes fondamentales. Par exemple, si les fréquences de deux modes forment une combinaison sont représentées par ν_1 et ν_2 , la fréquence de la bande de combinaison ν_{comb} est donnée par :

$$\nu_{comb} = \alpha\nu_1 + \beta\nu_2$$

Où α et β sont des nombres entiers (généralement 1, 2 ou 3).

2.5.3 Modes de vibrations moléculaires

a-Vibrations d'allongement (stretching) ou vibrations de valence notée ν :

Une vibration de valence (d'allongement ou d'élongation) est un mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison. Ce mouvement implique une variation de la distance interatomique.

Ces vibrations de valence ν_s et ν_{as} sont observées dans le domaine de plus grande énergie (pour les plus grandes valeurs de ν).

Avec :

- (vs) : vibration symétrique avec conservation de la symétrie moléculaire.
- (vas): vibration asymétrique avec perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule qui exige plus d'énergie.

b-Vibrations de déformation (bending) notée δ :

Les vibrations de déformations ont des intensités plus faibles que celle des vibrations de valence. Ces vibrations correspondent à une modification des angles des liaisons et constituent la région du spectre dite «empreinte digitale» (1000 à 600 cm^{-1}). Elles sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement, car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins. Elles sont souvent difficiles à attribuer.

c- Classification des modes de vibrations

Les vibrations peuvent être classées en deux catégories : dans le plan et hors du plan [14,15].

- ❖ **Dans le plan** : on distingue les déformations angulaires symétriques et antisymétriques correspondent à des mouvements de cisaillement (scissoring) ou de rotation (rocking) de trois atomes formant l'angle θ (figure I.10).
- ❖ **Hors du plan** : il s'agit des déformations angulaires hors d'un plan moléculaire qui peuvent induire un mouvement collectif de la molécule correspondant à des mouvements de torsion (twisting) (τ) ou de balancement (wagging) (γ).

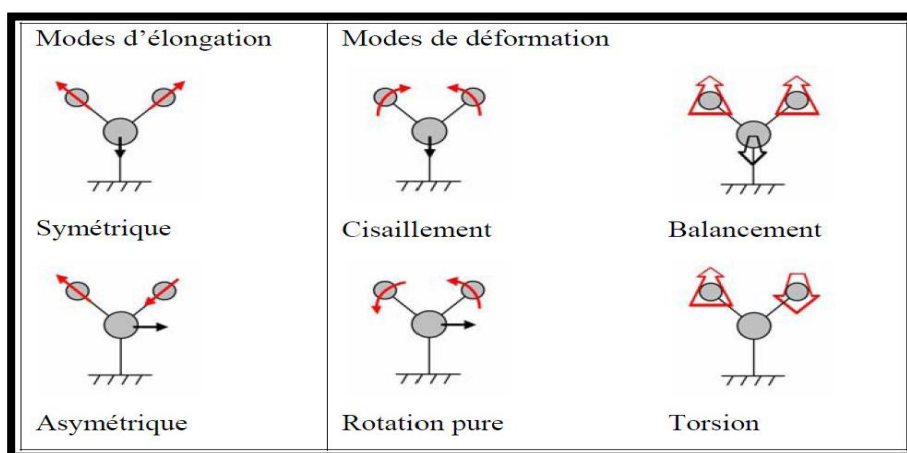


Figure I.10 : Mouvements associés aux modes normaux de vibration d'une molécule contenant 3 atomes.

Dans le cas des composés organiques usuels comportant un très grand nombre d'atomes, l'interprétation complète est très délicate en raison de sa complexité. On remarque cependant que certains groupes d'atomes donnent des absorptions dont la fréquence varie peu en fonction du reste de la nature de la molécule. On les appelle bandes caractéristiques du groupe. C'est assez compréhensible si on considère la relation donnant la fréquence.

3. Généralités sur la Résonance Magnétique Nucléaire

La Résonance Magnétique Nucléaire est un phénomène physique qui sert essentiellement à l'étude des problèmes de structure des composés moléculaires ou des matériaux inorganiques. La RMN se place parmi les techniques spectrométriques hertziennes la plus utilisée. Elle est basée sur le fait que les atomes sont constitués des électrons et noyau. Ce noyau contient deux entités : neutrons et protons. Les protons portent une charge qui tourne autour d'elle-même, ce qui crée un moment magnétique. Donc, le noyau possède un spin dit «spin nucléaire». De ce fait, la matière peut absorber l'énergie si elle est placée dans un champ magnétique.

Le nombre, la position et la largeur des raies dans un spectre RMN représentent une information précise de la configuration structurale d'une molécule organique et de son environnement. La RMN fait appel à plusieurs types d'analyse (^1H , 2D , ^{13}C , 31P) [16].

3.1 Propriétés magnétiques

Chaque noyau possède un moment angulaire. Ce moment engendré un spin nucléaire.

Le spin nucléaire apparait et s'annule selon certaines règles.

Les noyaux qui peuvent être étudiés par RMN

En représentant un noyau quelconque comportant Z protons et A nucléons par ^A_ZX , il est possible de distinguer deux situations générales :

A et z sont pairs tous les deux

Dans ce cas $I=0$. La règle de quantification implique l'existence d'un seul état d'énergie, dit dégénéré, qu'il y ait un champ magnétique ou non.

Ainsi les noyaux ^{12}C , ^4He , ^{16}O , ^{32}S ne pourront pas être mis en évidence par RMN.

A et z ne sont pas pairs tous les deux

Pour cette catégorie qui regroupe la majorité des noyaux stables, I est positif. On distingue pour chaque noyau $2I+1$ états d'énergie. Par exemple ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{14}N , et ^{31}P sont autant de nucléides qui pourront être étudiés par RMN.

Le nombre quantique de spin nucléaire I peut prendre les valeurs : $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2} \dots$

- ✓ $I=1/2$ ^1H , ^9F , ^{13}C , ^{31}P
- ✓ $I=3/2$ ^{11}B , ^{23}Na
- ✓ $I=1$ ^2H , ^{14}N
- Un noyau peut être étudié par RMN si son spin est non nul.

Un noyau peut être considéré comme une particule sphérique chargée tournant autour d'un axe de rotation. Ce mouvement génère un champ magnétique qui lui sera associé est un moment magnétique $\vec{\mu}$ parallèle à l'axe de rotation.

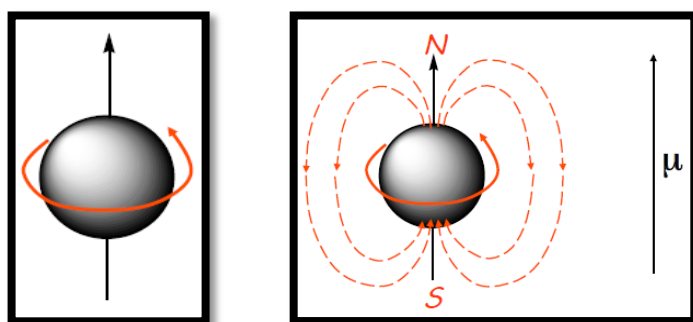


Figure I.11 : Mouvement de précession du vecteur moment magnétique nucléaire

En appliquant un champ magnétique \vec{H}_0 statique, le moment magnétique prend des orientations discrètes correspondant à des énergies bien définies.

Ce noyau se comporte comme un aimant.

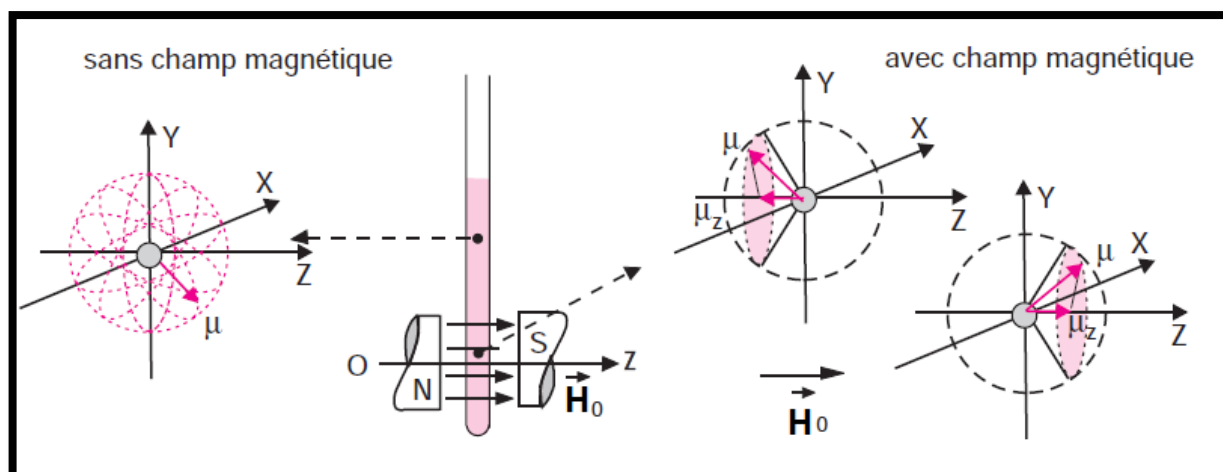


Figure I.12 : Effet d'un champ magnétique sur un noyau de nombre de spin 1/2 présent dans un composé en solution.

L'énergie n'est autre que le produit scalaire des vecteurs $\vec{\mu}$ et \vec{H}_0 .

$$E = \vec{\mu} \cdot \vec{H}_0$$

$$E = \|\vec{\mu}\| \cdot \|\vec{H}_0\| \cos(\vec{\mu}, \vec{H}_0)$$

$$E = \mu \cdot H_0, E = -\mu \cdot H_0$$

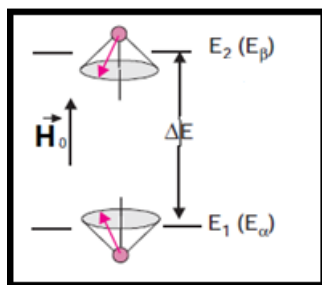


Figure I.13 : Représentation de l'éclatement entre les niveaux énergétiques d'un noyau de nombre de spin $I = 1/2$ placé dans un champ magnétique.

La population, qui rassemble les noyaux situés dans l'état d'énergie E_2 , est un peu moins nombreuse que dans l'état E_1 légèrement plus stable. L'expression suivante permet de calculer le rapport des deux populations (équilibre de répartition de Boltzmann) [17].

$$R = \frac{N_2}{N_1} = \exp\left[-\frac{\Delta E}{KT}\right]$$

(Pour 1H , on trouve $R = 0,999964$ si $T = 300$ K et $B_0 = 5,3$ T avec $k = 1,38 \times 10^{-23}$ J·K $^{-1}$ ·at $^{-1}$).

3.2 Fréquence de Larmor :

D'un point de vue analytique, si on peut mesurer la différence d'énergie qui sépare dans un champ H_0 les deux populations (dans le cas où $I = 1/2$), on pourra identifier le noyau correspondant d'après sa constante gyromagnétique γ . Pour évaluer cette différence d'énergie, on va, comme en spectroscopie optique, créer les conditions de passage de l'un à l'autre des niveaux, c'est à dire provoquer un signal de résonance. Pratiquement, on irradie les noyaux placés dans le champ magnétique avec une source de radiations électromagnétiques de fréquence variable dont la direction de propagation est perpendiculaire au champ extérieur. Il y aura absorption si : $h\nu = E_2 - E_1$

On aboutit à la condition fondamentale de résonance :

$$v = \frac{\mu H_0}{hI}$$
$$v = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

Cette expression très importante et générale est appelée relation de Larmor. Elle relie le champ magnétique dans lequel baignent les noyaux considérés et la fréquence de la radiation électromagnétique qui provoque la condition de résonance.

3.3 Phénomène de relaxation :

Forger un modèle pour expliquer le retour à l'équilibre du système après que les noyaux ont absorbé l'énergie fournie par l'onde de radiofréquence ν_0 , est une tâche difficile. Il faut admettre que cette énergie doit être restituée assez rapidement, faute de quoi on se retrouverait dans l'impossibilité d'observer le signal de RMN. En effet, seul un très faible excès de noyaux se trouvant au plus bas niveau d'énergie est susceptible d'absorber l'énergie fournie par l'onde de radiofréquence et par conséquent les deux états énergétiques possibles se trouveraient très vite peuplés de façon identique, la probabilité d'une transition par absorption étant alors strictement la même qu'une transition par émission. Dans ces conditions, on démontre qu'aucun signal ne devrait être observé. De surcroît, on peut calculer qu'une transition spontanée par émission est très improbable dans le domaine des fréquences radio.

En définitive, l'absorption d'énergie à la fréquence ν_0 devrait très rapidement conduire à une égalisation des deux populations de noyaux et il ne serait donc pas possible d'observer un signal. On se trouve ainsi dans l'obligation d'imaginer d'autres voies qu'une émission spontanée pour expliquer le retour des noyaux à leur état de spin β , c'est-à-dire à leur niveau d'énergie inférieure, pour ce faire, on fait appel à un ensemble de phénomènes dits « *phénomènes de relaxation* » [18].

Après l'impulsion de radiofréquence, M_0 retrouve sa valeur d'équilibre d'avant l'irradiation en un temps variable dépendant du milieu. Ce retour est fonction de la perte de cohérence de phase (temps de relaxation T2), appelée temps de relaxation transverse (interactions spin/spin) d'une part, et la reconstitution des populations à leur état initial (temps de relaxation T1), appelé temps de relaxation longitudinale (interactions du spin avec le réseau) d'autre part. Pour les solutions, T1 ne dépasse pas quelques secondes (pour 1H), alors qu'il peut atteindre plusieurs heures avec les solides. Il faut donc bien dissocier les deux composantes de M_0 .

Interactions du spin avec le réseau

T1 est appelé temps de relaxation longitudinale ou de relaxation spin-réseau. Cette dernière appellation vient du fait que le système de spin cède de l'énergie à son environnement pour retrouver son état d'équilibre stable.

➤ Interactions spin/spin :

La durée du temps nécessaire pour que la composante transversale revient à l'état d'équilibre est appelée temps de relaxation transversale T2 ou temps de relaxation spin-spin, car ici, l'échange d'énergie lors du retour à l'état d'équilibre se fait entre les systèmes de spins.

(Un spin sur un niveau excité lègue son énergie à un spin sur un niveau stable (énergie inférieure) d'où résultera un mouvement de «saut bas-haut»).

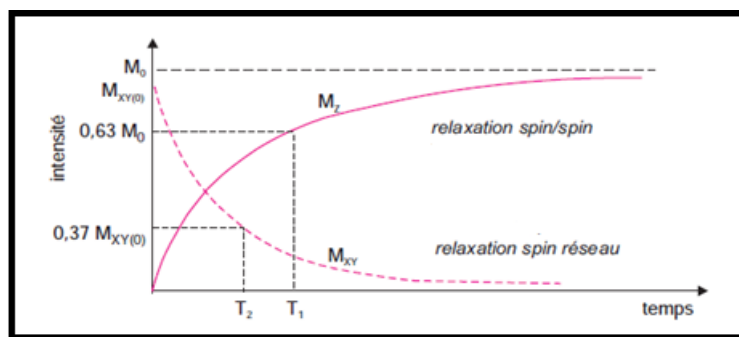


Figure I.14: Les deux processus de relaxation des noyaux.

La connaissance des durées de vies T1 et de T2 apporte des informations très utiles sur la structure des échantillons analysés.

En résumé, la résonance magnétique d'un noyau est affectée par son voisinage.

3.4 Techniques utilisées en RMN

La technique la plus ancienne, qui a pratiquement disparu aujourd'hui, est celle du balayage en onde continue, elle permet d'accéder directement à un spectre de RMN enregistré sur le domaine des fréquences. Elle a été supplantée par des techniques impulsionnelles qui consistent à enregistrer le signal dans le temps lors de la relaxation des noyaux. On peut ensuite, soit exploiter directement les informations collectées sur le domaine temps, soit appliquer une transformation de Fourier au signal enregistré pour passer au domaine des fréquences et obtenir ainsi le spectre de RMN.

L'échantillon étudié par RMN peut se trouver sous la forme d'un liquide, d'une solution ou d'un solide qu'on place dans le « puits » de l'appareil, c'est-à-dire dans l'entrefer

de l'aimant qui produit le champ magnétique \vec{H}_0 . Le problème est très souvent, mais pas toujours, d'obtenir une bonne homogénéité de champ au sein de l'échantillon, l'objectif étant d'obtenir ainsi la meilleure résolution possible. Par exemple, s'il s'agit d'un liquide ou d'une solution, on va l'introduire dans un tube dont la paroi a une épaisseur aussi constante que possible dans le même but, le tube sera également animé d'un mouvement de rotation autour de son axe au moyen d'un système pneumatique.

Les éléments constituant un spectromètre RMN sont :

- 1-un aimant pour produire H_0
- 2-une source de radiations électromagnétiques de fréquence appropriée (générateur)
- 3-une unité de balayage de fréquence
- 4-une cellule contenant l'échantillon
- 5-un détecteur qui mesure la quantité de radiation absorbée par la cellule
- 6-un enregistreur qui trace l'énergie absorbée en fonction de la fréquence

3.5 Déplacement chimique

Généralement, au sein d'une molécule chaque atome se trouve dans un environnement rapproché qui lui est propre si bien que la valeur du champ extérieur atteignant son noyau lui est spécifique à moins qu'il y ait des éléments de symétrie particuliers dans la molécule.

Ces variations locales de champ ont pour origine les électrons des liaisons qui par leur circulation créent un très faible champ induit qui s'oppose au champ extérieur. Cet effet d'écran magnétique, appelé blindage, conduit à un décalage de la fréquence de résonance par rapport à celle qu'on observerait pour le même noyau dans le vide.

Cette constatation est à la base de l'exploitation principale de la RMN : au lieu de chercher à observer tous les noyaux présents répartis sur une bande de fréquence de plusieurs dizaines de mégahertz, on va se focaliser sur l'étude d'un seul type de noyau à la fois. Autrement

Dit, on « zoome » sur un intervalle très réduit de fréquences (par exemple 1 000 Hz) afin d'étudier avec soin les différents signaux qui apparaissent et dépendent de chaque composé.

L'effet d'écran est quantifié au moyen de la constante d'écran σ qui apparaît dans la formule suivante reliant le champ effectif qui atteint le noyau avec le champ extérieur :

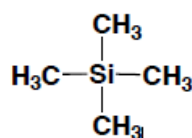
$$H_{eff} = H_{ext}(1 - \sigma)$$

Toute variation de σ se répercute sur la fréquence de résonance du noyau correspondant. Ce phénomène est appelé *déplacement chimique*. On observe autant de déplacements chimiques différents que la molécule comporte de valeurs d'écran σ différentes. En conséquence, les grosses molécules conduisent à des spectres complexes par suite de très nombreux effets d'écran [17].

3.6 Mesure des déplacements chimiques

L'effet d'écran donne lieu à un déplacement des pics sur un spectre RMN, ce déplacement est exprimé par rapport à un pic de référence. On prend le tetramethylsilane TMS comme référence exprimé en partie par million (ppm).

Tétraméthylsilane (TMS) : les 12 noyaux $1H$ sont équivalents : $\delta = 0$ ppm.



Le TMS est utilisé comme référence, car il présente une constante d'écran élevée, il est volatil, soluble dans les solvants organiques, inerte chimiquement et utilisé en petite quantité.

Si le signal est émis près du TMS, on parle de champ fort : il y a blindage. Si le signal est émis loin du TMS (champ faible), il y a déblindage. Le déplacement chimique varie de 0 à 15 ppm.

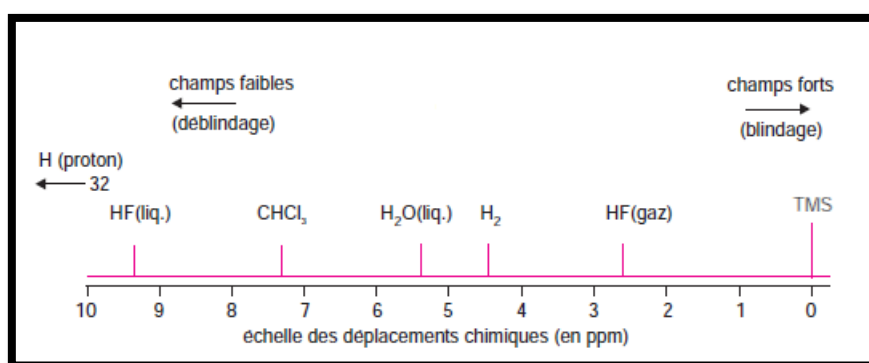


Figure I.15 : Déplacements chimiques de quelques composés en RMN du proton.

$$\delta = \frac{\nu_i - \nu_{réf}}{\nu_{appareil}} \times 10^6$$

ν_i ; fréquence de résonance du noyau i

ν_0 ; fréquence du champ magnétique H_0

ν_{ref} ; fréquence de résonance de la référence TMS

- δ est caractéristique de l'environnement du proton
- Les protons de même environnement sont dits magnétiquement équivalents et ont le même δ
- Les noyaux ayant des environnements différents sont dits magnétiquement différents

Les déplacements chimiques nous donnent donc des indications sur l'environnement chimique du groupe auquel appartient le proton considéré. On pourra ainsi identifier des groupes de protons à partir de la valeur de δ . Des tables donnent les plages de ces déplacements en fonction de divers environnements.

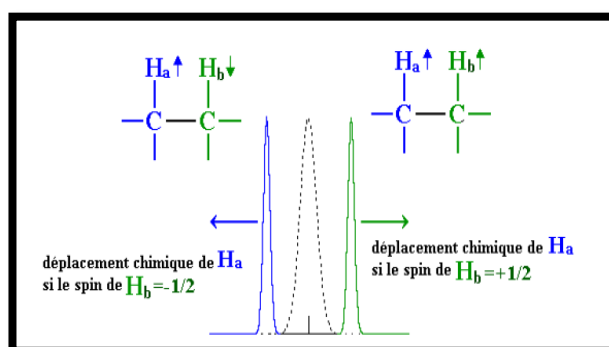
3.7 Le couplage spin-spin

Principe

On a vu que le champ local auquel est réellement soumis le proton dépend de son environnement électronique (donc de la constante d'écran σ). Ce champ local est aussi influencé par la présence et l'orientation des spins d'autres noyaux de la molécule lorsque ce spin est différent de zéro.

Soit H_a le proton résonant et soit H_b un proton qui vient perturber le champ magnétique nécessaire à l'obtention de la résonance de H_a . Le champ local au voisinage de H_a sera influencé par les deux orientations possibles du spin de H_b . H_a va donc subir l'effet de deux champs magnétiques.

Son signal RMN sera sous la forme d'un doublet dont les pics sont d'égale intensité, car la



probabilité pour le proton H_b d'avoir un spin $+1/2$ ou $-1/2$ est à peu près la même.

Figure I.16 : Le couplage spin-spin en RMN du proton.

Le pic du centre en pointillé correspond au déplacement chimique de H_a en l'absence de H_b . Cette interaction entre noyaux est appelée couplage spin-spin et se transmet par les électrons de liaison. Les couplages ne peuvent apparaître qu'entre protons non équivalents. La séparation entre les pics du signal RMN est appelée constante de couplage J et est exprimée en hertz.

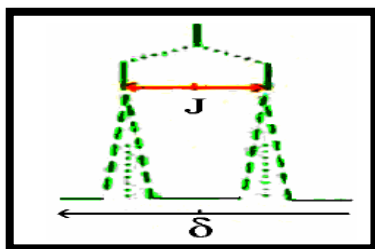


Figure I.17 : constante de couplage J en RMN du proton.

J est indépendant du champ magnétique externe et nous renseigne sur le voisinage des noyaux.

Multiplicité du signal

Si couplage avec plusieurs noyaux n , la multiplicité du signal sera : $(2nI + 1)$ raies. Soit $n + 1$ raies pour les noyaux $1H$. Intensité relative des raies : triangle de Pascal

Hydrogènes	voisins multiplicité	Intensité
0	Singulet	1
1	Doublet	1 1
2	Triplet	1 2 1
3	Quadruplet	1 3 3 1
4	Quintuplet	1 4 6 4 1
5	Sextuplet	1 5 10 10 5 1
6	Septuplet	1 6 15 20 15 6 1

Tableau I.1 : Triangle de Pascal et son application à la RMN pour $I = 1/2$ [17].

3.8 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN ^{13}C)

Tandis que la spectroscopie RMN $1H$ fournit des données sur la disposition des atomes d'hydrogène dans une molécule, la spectroscopie RMN ^{13}C nous renseigne sur le squelette carboné. L'isotope le plus abondant du carbone, soit le carbone 12, ne possède pas de spin nucléaire à l'inverse du carbone 13. Or, le carbone 13 ne constitue que 1,1 % des atomes de carbone trouvés dans la nature. Par ailleurs, la différence d'énergie entre les états de spin de haut et de bas niveau du ^{13}C est très petite. Pour ces deux raisons, les

spectromètres RMN ^{13}C doivent être extrêmement sensibles. Heureusement, les spectromètres RMN-TF (à transformée de Fourier) à haut champ d'aujourd'hui sont assez puissants et sensibles ; c'est pourquoi la spectroscopie RMN ^{13}C est devenue une technique courante.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases essentielles pour la compréhension des techniques expérimentales. Les méthodes ont été classées et présentées. Le but d'une pareille étude théorique est la compréhension des méthodes de résolution de structure.

Dans notre cas, l'étude expérimentale a été faite sur des cristaux moléculaires organiques de petite taille, ceci en traitant les données expérimentales de diffractions des rayons X tout en utilisant les logiciels les plus récents dans ce domaine.

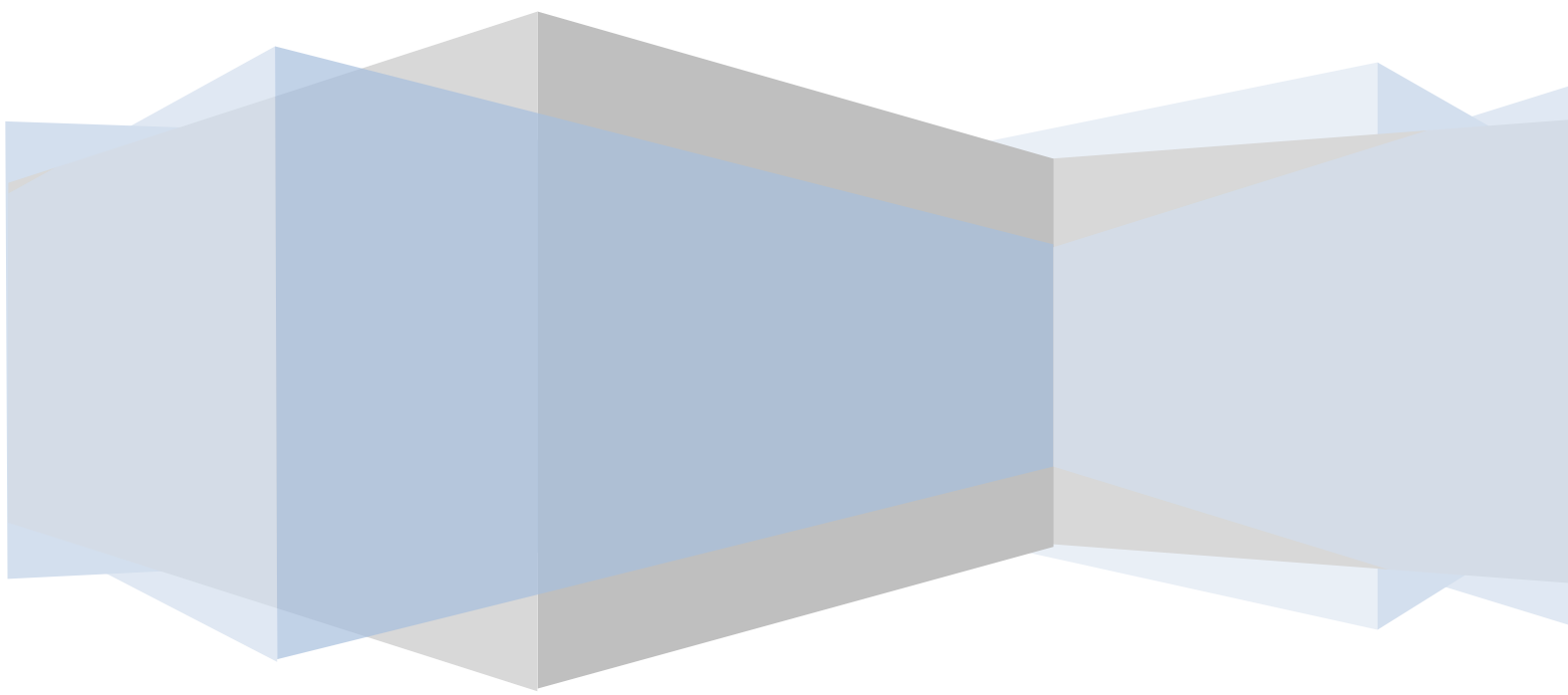
Les données vibrationnelles vont faire l'objet de références dans les études de simulations moléculaires qui vont être traitées dans les chapitres suivants.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Wilson, A.J.C. X-rays Optics. London: Methuen & Co LTD, (1962).
- [2] Rietveld, H.M. Acta Cryst. 6, 266, (1967).
- [3] Jeffry, J. W. Method in X-Rays Crystallography Academic Press, London (1971).
- [4] Buërger, M. J. X-Ray Crystallography, J. Wilen and Sons, INC, New York (1958).
- [5] Guinier, A. Théorie et techniques de l radiocristallographie, Dunod, Paris (1964).
- [6] Pauli, W. Phys. Rev. 58, 719, (1940).
- [7] Giacovazzo, C. Direct methods in crystallography, Academic Press, London (1980).
- [8] Sheldrick, G.M. Acta. A46, 467-473, (1990).
- [9] Ouahes, R. Elément de Radiocristallographie, Office des publications universitaires, Alger (1995).
- [10] Wolf, S. P. Dean, R. T. J. Biochem. 234, 399, (1986).
- [11] Floch, P. Introduction à la chimie moléculaire par la théorie des orbitales frontières, École polytechnique (2005).
- [12] Shaw, S.Pierre, C. Journal of sound and vibration. 169, 319, (1994).
- [13] Eicher, T. Hauptmann, S. Speicher, A. The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications 3rd, John Wiley & Sons (2013).
- [14] Morino, Y. Kuchitsu, K. The Journal of Chemical Physics. 20, 1809, (1952).
- [15] Konkoli, Z. Cremer, D. International journal of quantum chemistry. 67, 1, (1998).
- [16] Chhiba, M. le champ de forces SPASIBA de phospholipides : sa paramétrisation et son application à des simulations de dynamique moléculaire d'un modèle de biomembrane, Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, France (1995).
- [17] Rouessac, F. Rouessac, A. Cruché, D. analyse chimique 6e édition, Paris (2004).
- [18] Berthier, C., Mayaffre, H. Principes de la Résonance Magnétique Nucléaire, École doctorale de Physique, Université Joseph Fourier, Grenoble, France (2010).

Chapitre II

Théorie de détermination de structure par modélisation moléculaire



Introduction :

La recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques sont aujourd'hui souvent associées à une étude par 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.

La modélisation moléculaire implique l'utilisation des méthodes de calcul théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique ab-initio ou semi-empirique,...) permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée. La modélisation moléculaire associée à une représentation infographique des stéréochimies permet d'interpréter des phénomènes physico-chimiques, de suggérer des nouvelles expériences et d'analyser ainsi des résultats d'une façon plus critique que les expériences classiquement utilisées, mais ces deux approches purement théoriques ou expérimentales sont complémentaires.

Lorsqu'on approche de façon théorique un système moléculaire, deux types de méthodes sont employés. Le premier type de méthode dite de mécanique moléculaire permet l'optimisation de la structure des molécules, mais ne décrit pas le nuage électronique. Le second type fait intervenir, de façon plus ou moins complexe, les électrons du système étudié et inclut les méthodes semi-empiriques, celles de type Hartree-Fock (HF), Post-HF (appelées ab-initio) ainsi que celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

1. Equation de Schrödinger

La chimie quantique consiste en l'utilisation des méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. En résolvant l'équation aux valeurs propres et vecteurs propres $H\Psi = E\Psi$, où H est l'hamiltonien non relativiste, E l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde du système, il sera alors possible de déterminer toutes les informations du système étudié. Pour un système d'atomes à n électrons l'hamiltonien dans le repère de centre de masse du système s'écrit [1] :

$$H = T_n + T_e + V(\vec{r}, \vec{R})$$

T_n : est l'énergie cinétique des noyaux

T_e : l'énergie cinétique des électrons

$V(\vec{r}, \vec{R})$: Le potentiel d'interactions électrostatiques où \vec{r} représentent la position des électrons et \vec{R} la position des noyaux.

Le potentiel s'écrit comme la somme de trois termes :

$$V = V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$$

V_{ee} , V_{en} et V_{nn} sont les interactions électron-électron, électron-noyau, et noyau noyau.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{k \neq l}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}$$

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

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

Les méthodes de calcul de la chimie quantique permettent de calculer l'énergie totale de ce système mais la résolution exacte de ce Hamiltonien est un possible mis à part pour des systèmes mono-électronique. Donc, il faut ajouter des approximations nécessaires telles que l'approximation de Born- Oppenheimer et l'approximation orbitale [2].

1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation la plus couramment utilisée est celle de Born-Oppenheimer, elle permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux en se basant sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers et qu'ils bougent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux, en d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés [3].

La fonction d'onde électronique $\Psi_{\text{éle}}(\vec{r}, \vec{R})$ dépend alors explicitement des coordonnées \vec{r} et paramétriquement des coordonnées \vec{R} . La fonction d'onde totale se réduira au produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_{\text{éle}}(\vec{r}, \vec{R})$$

Où $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde totale à n électrons et N noyaux.

1.2 Approximation orbitalaire

La fonction d'onde électronique Ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre Ψ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si $2n$ est le nombre d'électrons ($2n$ est choisi ici par commodité), Ψ est une fonction à $(2n) \times 3$ variables que l'on note communément $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$. L'approximation orbitale introduite par Hartree en 1928 [4] consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$ en un produit de $2n$ fonctions mono électroniques de sorte que :

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = \prod_{i=1}^{2n} \phi_i(i)$$

Où l'indice i désigne l'orbital i

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons.

Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation. La fonction d'onde ainsi obtenue ne satisfait plus le principe de Pauli. Ce problème est alors résolu en écrivant la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit sur la base de n spin-orbitales (où $n/2$ orbitales spatiales sont combinées à deux fonctions de spin possibles). Le problème réside alors dans l'obtention des meilleures spin-orbitales pour obtenir la fonction d'onde du système à n électrons.

La résolution exacte d'un tel hamiltonien est hors de portée de toutes les méthodes numériques. Il faut donc ajouter des approximations supplémentaires à celle de Born-Oppenheimer et les méthodes se scindent en deux catégories Hartree-fock ou la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) [5].

1.3 Approximation de LCAO – MO :

La méthode L.C.A.O. (Linear Combinaison of Atomic Orbitals) montre que chaque orbitale moléculaire peut se développer en une combinaison linéaire d'orbital atomique (A.O.). Pour cela, on choisit une base d'A.O. (χ_μ) de dimension M , les M orbitales moléculaires doublement occupés sont de la forme :

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^M C_{\mu i} \chi_\mu \quad i=1, 2, 3, \dots, M,$$

Le calcul de O.M. se ramène donc à la détermination des coefficients $C_{\mu i}$. Le déterminant de Slater, solution de l'équation à N électrons, est construit à partir des $N/2$ orbitales de plus basses énergies. [6, 7]

2. Méthode quantique : Ab initio

Les méthodes *ab-initio* sont caractérisées par l'introduction d'une base arbitraire pour étendre les orbitales moléculaires et alors le calcul explicite toutes les intégrales exigées qui impliquent cette base.

La théorie de ces méthodes est basée sur les considérations suivantes :

- les interactions électroniques sont traitées de manière explicite et quantique ;
- les interactions des noyaux sont calculées de manière classique (énergie d'interaction coulombienne).

2.1 La méthode de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock [8] [9] est une approximation de champ moyen à particules indépendantes appelée principe du champ auto-cohérent. Chaque électron est représenté par une spin-orbitale. Les électrons étant des fermions, leurs fonctions d'onde doit respecter le principe d'Antisymétrie. Tenant compte que les électrons sont indiscernables de la fonction d'onde qui s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [10].

$$\Psi(1, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \phi_1 a(1) \phi_1 \beta(1) & \dots & \phi_n a(1) \phi_n \beta(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1 a(n) \phi_1 \beta(n) & \dots & \phi_n a(n) \phi_n \beta(n) \end{bmatrix}$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation.

Par construction, le déterminant de Slater respecte la propriété d'antisymétrie de la fonction d'onde à condition que tous les spin-orbitales occupées soient différentes. Dans le cas contraire, le déterminant s'annule, il s'en suit donc que dans un déterminant, deux spin-orbitales ne peuvent être égales et doivent donc différer par au moins un nombre quantique, c'est le principe de Pauli [11].

Les équations HF ne sont pas toujours faciles à résoudre. Aussi exprime-t-on les orbitales moléculaires OM comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions mono électroniques (χ_μ), d'où le qualificatif de cette approximation : LCAO pour « Linear Combination of Atomic Orbitals ». À partir de l'équation des orbitales moléculaires :

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \chi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K$$

Il s'agira de déterminer les coefficients $C_{\mu i}$. Le déterminant de Slater, solution de l'équation à N électrons, est construit à partir des N/2 orbitales de plus basses énergies.

La méthode HF possède deux variantes : l'approche Hartree-Fock restreint ou RHF de l'anglais *Restricted Hartree-Fock* et l'approche Hartree-Fock non restreint ou UHF de l'anglais *Unrestricted Hartree-Fock* [12-13].

Le premier formalisme qui concerne les systèmes à couches dites "fermées" contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale.

Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites « ouvertes » et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin α et β . Cette approche est plus coûteuse en temps de calcul, car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées.

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

La résolution de l'équation de Hartree-Fock se fait par une procédure itérative dite : procédure du champ auto-cohérent ou SCF «Self Consistent Field » [14]. La minimisation de l'énergie est effectuée par la méthode SCF, tout en respectant la contrainte d'orthonormalité des orbitales.

2.2 Les bases d'orbitales atomiques

La méthode CLOA exprime les orbitales moléculaires sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales centrées sur chaque noyau, bien que, nous le verrons, ces fonctions peuvent n'avoir que de lointains rapports avec les véritables fonctions d'onde des atomes.

Il existe quatre types de fonctions de base (également nommées orbitales atomiques) communément utilisées pour le calcul de structure électronique :

- Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais Slater Type Orbitals [15]
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO de l'anglais Gaussian Type Orbitals [16]
- Les fonctions de base numérique
- Les ondes planes

Les orbitales de type Slater, en coordonnées sphériques, sont de la forme :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(\vec{r}, \theta, \varphi) = N Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{(-\zeta r)}$$

où N est un facteur de normalisation, χ est l'exposant orbitalaire, n,l,m sont les nombres quantiques et Y_{lm} , est une fonction harmonique sphérique usuelle.

Cependant, dans ce type de fonctions, l'exponentielle pose de grandes difficultés dans le calcul des intégrales lorsque plus de deux atomes sont présents. On les remplace donc généralement par des orbitales de type gaussien peuvent être formulées comme suit :

$$\chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_A) = P(\vec{r} - \vec{R}_A) \sum_p d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, |\vec{r} - \vec{R}_A|)$$

Où g_p et $P(\vec{r})$ sont définies par :

$$\begin{cases} g_p(\alpha, \vec{r}) = e^{-\alpha r^2} \\ P(\vec{r}) = Cx^n y^m z^l \end{cases}$$

Chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position \vec{R}_A , elle possède une certaine ressemblance avec les orbitaux atomiques correspondants aux solutions des équations HF pour les atomes isolés. La partie angulaire $P(r)$ de la fonction est constituée d'un polynôme de degré variable. En fonction du degré de ce polynôme 0,1,2, ..., *ect*, il sera possible de définir des gaussiennes de type s, p, d, etc. La partie radiale de la fonction est définie, pour sa part, comme une combinaison linéaire de gaussiennes primitives, g_p . Les différents paramètres nécessaires à l'expression des GTO (les coefficients et exposants du polynôme, les coefficients $d_{p\mu}$ et les exposants $\alpha_{p\mu}$ de la contraction) sont fixés et définissent la base de travail.

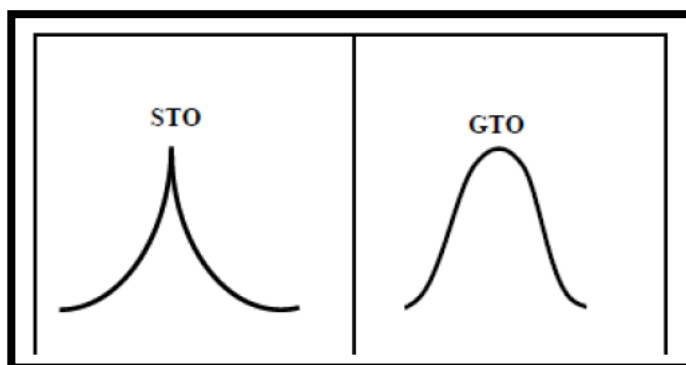


Figure II.1 : Comparaison entre une STO et une GTO.

Les bases qualifiées de minimales comportent un nombre de fonctions suffisant pour décrire tous les électrons d'un atome. De manière générale, les primitives à petit exposant - qui sont diffuses - ne sont pas contractées tandis que les autres sont réparties dans des contractions, initialement groupées pour reproduire les STO [17].

En pratique, les orbitales atomiques OA de Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs OA gaussiennes (GTO).

La plus simple est la base STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Dans la base minimale STO-3G, on utilise 3 gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type Slater.

- Bases étendues

Dans les bases les plus utilisées, la partie radiale de chaque OA est représentée par une combinaison linéaire de n gaussiennes :

$$\sum_{i=1}^n d_i e^{-a_i r^2}$$

Les OA sont adaptées aux atomes de symétrie sphérique. Il n'est pas étonnant qu'elles le soient moins à des systèmes de symétrie quelconque ou sans symétrie, dès qu'on s'éloigne du noyau. Pour comprendre les stratégies d'amélioration des bases, on peut découper l'espace en trois zones (Figure II.2)

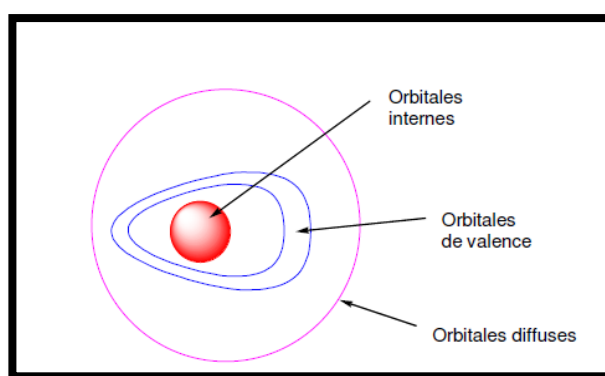


Figure II .2 : Les zones à traiter dans la conception d'une base.

❖ Les orbitales internes

Les électrons y sont proches d'un seul noyau : le potentiel nucléaire est pratiquement à symétrie sphérique. Les orbitales atomiques sont donc bien adaptées, mais l'énergie étant très sensible à la position de l'électron au proche voisinage du noyau, il sera préférable de prendre un nombre élevé de gaussiennes.

❖ La zone de valence

C'est la région « délicate » de la molécule, où la densité électronique est délocalisée entre plusieurs atomes loin de la symétrie sphérique. On utilisera donc pour la décrire au mieux :

- la *démultiplication de la couche de valence*, ou *multiple zêta de valence* (ou, en anglais *split valence*). Par exemple, pour le carbone, une base « double zêta » utilisera deux orbitales s de valence, $2s$ et $2s'$ et six orbitales p , $2p$ et $2p'$. Les bases usuelles de bonne qualité sont doubles zêta (DZ) ou triple zêta (TZ).

- l'ajout d'*orbitales de polarisation*. Il faut donner à la densité électronique un maximum de plasticité. Ceci se fait en ajoutant à la couche de valence des fonctions de l supérieur : orbitales p , d ...pour H, d , f , g ...pour les atomes de la deuxième période etc. En effet, au

voisinage d'un atome d'hydrogène ne possédant qu'une orbitale 1s, aucune direction de l'espace ne peut être privilégiée. Avec les orbitales p , on peut particulariser une *direction*, et avec un mélange sp , une *direction* et un *sens*, et ainsi de suite avec les hybrides sd , spd etc.

❖ **La zone diffuse**

Au-delà de la couche de valence, loin des noyaux, l'écart à la symétrie sphérique s'estompe à nouveau. On peut ajouter des *orbitales diffuses*, c'est-à-dire d'exposant à faible, qui diminuent lentement quand on s'éloigne du système. Ces OA ne sont pas indispensables dans les systèmes usuels, mais le deviennent quand on s'intéresse à des interactions à longue distance (complexes de Van der Waals) ou quand on a un anion. Dans ce cas l'électron supplémentaire tend à s'éloigner sensiblement du noyau et il faut fournir les fonctions permettant d'optimiser cette situation. La polarisation est moins importante pour ces OA, et un ensemble s et p est en général suffisant.

- Nomenclature de bases usuelles

Outre la base minimale STO-3G, un jeu de bases très utilisé est symbolisé par

$$n-n'n''\dots(++G(**))$$

n désigne le nombre de gaussiennes de la couche interne.

$n'n''\dots$ indiquent le nombre de gaussiennes utilisée dans chaque couche de valence.

$++$ (facultatif) désigne un (+) ou deux (++) ensembles de diffuses

$**$ (facultatif) désigne pour la première * des fonctions d sur les atomes de la deuxième période et des fonctions p sur H. Une notation équivalente est (...) G (d, p).

Par exemple, la base très utilisée 6-31G** comporte, pour le carbone, 6 gaussiennes pour l'orbitale 1s, un double ensemble de valence, $2s\ 2p$ décrit par 3 gaussiennes et $2s'\ 2p'$ décrit par 1 gaussienne, avec des orbitales de polarisation d (p sur les hydrogènes). Ce code est reconnu par le programme GAUSSIAN.

Une autre famille de bases de bonne qualité est celle de Dunning. Elles sont codées cc-PVDZ, cc-PVTZ, cc-PVQZ, cc-PV5Z, cc-PV6Z :

- cc signifie corrélation consistant - PV pour Polarisation Valence - XZ, pour Double, Triple, Quadruple ... Zêta. Ces méthodes offrent maintenant pour la plupart des complexes des métaux de transition, une description satisfaisante et cohérente des systèmes moléculaires et de leurs observables physiques associés [18, 19].

3 Théorie de la fonctionnelle de la densité :

3.1 Aperçu historique :

La théorie de la fonctionnelle de la densité a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(\mathbf{r})$ comme variable de base. Ainsi le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(\mathbf{r})$ 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* [20] 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 [20], 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* [21-22] en 1998 dans le cadre de développement de cette méthode.

3.2 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

3.2.1 Théorèmes fondamentaux

La fonction d'onde d'un système à N corps $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ est un objet mathématique complexe fonction des $4N$ coordonnées d'espace et de spin des particules qui le composent.

Le passage obligé par une détermination aussi précise que possible de Ψ lors de la résolution approchée de l'équation de Schrödinger a été considéré comme l'une des causes des problèmes théoriques et numériques rencontrés dans l'approche ab initio post-Hartree-Fock.

Une expression relativement simple de l'énergie totale et indépendante de la fonction d'onde peut être obtenue en fonction de la matrice densité réduite à une particule [$\gamma_1(\vec{r}_1; \vec{r}_1')$ et sa partie diagonale $\rho_1(\vec{r}_1)$, la « densité » classique] et du terme diagonal de la matrice à 2 particules, $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$:

$$E = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \gamma_1(\vec{r}_1; \vec{r}_1') \right]_{\vec{r}_1 = \vec{r}_1'} d\vec{r}_1 - \sum_A \int \frac{Z_A}{r_{1A}} \rho_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \iint \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Ayant précisé la notion de fonctionnelle – une « fonction de fonction » - cette expression exacte de l'énergie nous servira de guide pour passer de la « fonctionnelle de Ψ »,

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \text{ à la fonctionnelle de } \rho_1, E[\rho_1(\vec{r}_1)] = \int V(\vec{r}_1) \rho_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1.$$

Suivant le chemin tracé par Hohenberg et Kohn, on établira d'abord l'existence d'une telle formulation, simple constat d'évidence selon E. Bright Wilson, ou dialogue entre le « domaine de la fonction d'onde » et le « domaine de la densité » selon la démonstration classique. L'étape suivante sera l'établissement d'un principe variationnel pour les distributions valides ou « N-représentables » de la densité (2ème théorème de HK).

Nous nous trouvons alors dans la situation de l'approche ab initio avant Roothaan : l'existence d'une solution est acquise et nous disposons d'un critère de qualité relative pour l'approcher. Il nous manque un mode opératoire : l'approche proposée par Thomas et Fermi ayant échoué sur le problème de l'énergie cinétique. Kohn et Sham proposent un nouveau dialogue, cette fois-ci entre deux systèmes de N particules, l'un composé de fermions sans interaction mutuelle – des espèces d'électrons sans charge – soumis à un potentiel externe non spécifié a priori, l'autre étant le système réel d'électrons soumis au potentiel nucléaire. De la confrontation entre ces deux systèmes si différents, si semblables – même énergie, même distribution de la densité ! – jaillit une expression formelle exacte et accessible de l'énergie totale, échange et corrélation compris, ainsi que du potentiel dont elle dérive, un potentiel local de même que chacune de ses composantes. La détermination pratique de cette énergie nécessite la résolution itérative d'un système d'Euler-Lagrange selon une procédure strictement similaire dans son principe à celle de Roothaan [4].

3.2.2 Fonctionnelles d'échange-corrélation

3.2.2.1 Approximation de la densité locale LDA

Les réussites de la théorie de la fonctionnelle de la densité reposent sur le fait que l'énergie d'échange-corrélation peut être corrigée en utilisant la fonctionnelle exacte pour un gaz homogène d'électrons, la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr$$

Le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de la densité $\rho(r)$. De plus, $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r))$$

L'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons symbolisé par S car reprise par Slater est connue exactement :

$$\varepsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3}$$

Pour l'énergie de corrélation $\varepsilon_c \rho(r)$ aucune forme analytique exacte n'est connue.

3.2.2.2 Introduction du terme de spin (LSDA) :

La LSDA (Local Spin Density Approximation) est l'introduction de la notion de spin dans l'approximation de la LDA. La densité électronique se divisant en deux populations $\rho(\uparrow)$ spin haut et $\rho(\downarrow)$ spin bas, l'énergie sera alors :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\downarrow}(r), \rho_{\uparrow}(r)) \rho(r) d^3r$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient aussi bien aux systèmes dont la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité varie rapidement, ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA. Cependant, elle aussi surévalue les énergies de liaisons et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants [23].

3.2.2.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Une augmentation de la précision de la méthode LDA passe alors par l'utilisation d'un gaz d'électrons non uniforme. Dans ce cadre, la fonctionnelle décrivant l'échange-corrélation ne dépend plus uniquement de la densité électronique mais aussi des dérivées de la densité. Dans le cadre des méthodes GGA, la dérivée première de la densité est introduite comme une variable dans la fonctionnelle décrivant l'échange-corrélation. L'extension des méthodes GGA est alors de permettre que ce terme dépend de dérivées de la densité électronique de plus haut ordre.

On écrit en général E_{xc}^{GGA} sous la forme :

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

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

$$\varepsilon_x = E_X^{LDA} - \int F(s(\vec{r})) \rho^4(\vec{r}) d\vec{r}$$

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

Nous pouvons ainsi citer les fonctions de Becke (B88) [24], celles de Perdew (PW86) [25] et celles de Handy et Cohen (OPTX) [26].

♣ B88

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

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

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

La fonctionnelle de Perdew et Wang (PW91) [27] provient d'une modification de cette fonctionnelle pour qu'elle satisfasse à certaines conditions de mise à l'échelle.

♣ PW86

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

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

La fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [28] est une modification de cette fonctionnelle. Il est intéressant de remarquer que ni PW86, ni PBE ne contiennent de paramètres empiriques.

3.2.2.4 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 [29] (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 [30] :

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

avec $a = 0.2$, $b = 0.72$ etc $= 0.81$. Les paramètres a, b, c sont des quantités semi empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis sur un grand nombre de systèmes.

3.2.2.5 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 multi-configurationnels 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 de l'anglais Time Dependant Density Functional Theory) qui permet de décrire les états excités.

Les fréquences de vibration

Les fréquences de vibration sont généralement bien reproduites en DFT, tout particulièrement pour les complexes organométalliques. Une revue de Wong [31], montre que les calculs DFT sont de meilleure qualité que les calculs HF ou post-HF. Une statistique réalisée sur 122 systèmes moléculaires établit que les déviations moyennes à l'expérience sont de 64 cm^{-1} pour les résultats post-HF(MP2), mais seulement de 34 à 38 cm^{-1} pour les calculs DFT de type local. En terme de pourcentage, les fonctionnelles locales commettent une erreur de l'ordre de 2% qui est ramenée à 1% par l'utilisation de corrections de gradient. L'erreur HF est généralement supérieure à 10%.

Conclusion :

Grâce à cette simplification dans la méthode de calcul, des systèmes bien plus importants peuvent être étudiés, et ce avec une précision parfois meilleure qu'avec les méthodes Hartree-Fock. Bien sûr, la DFT comporte encore des lacunes, notamment dans le cadre des états excités, mais elle a apporté une approche un champ très dynamique de la recherche actuelle en chimie théorique.

Les méthodes de la chimie quantique permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

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 les spectres électroniques.

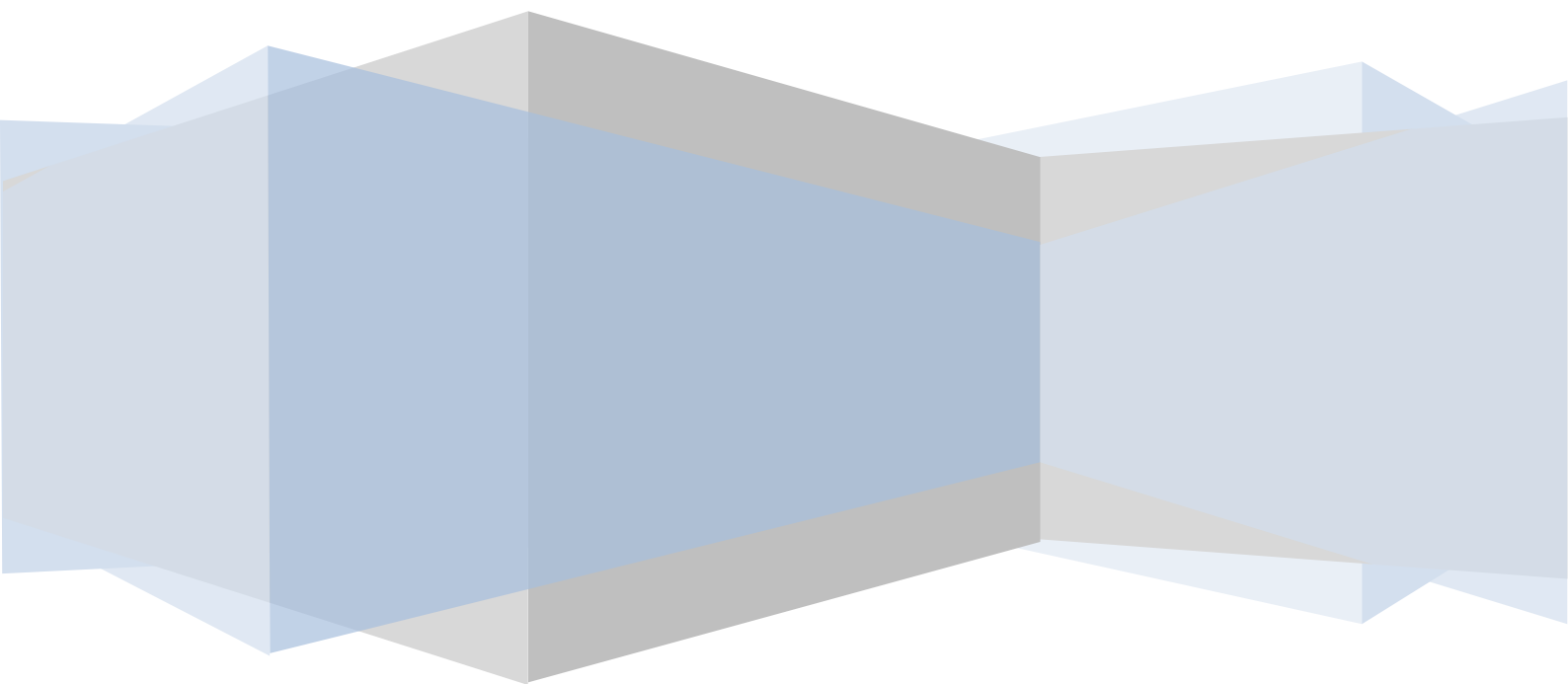
Références bibliographiques du chapitre II

- [1] De Vito, David, A. Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique, Thèse de doctorat. Université de Genève, Suisse (2003).
- [2] Plazanet, M. Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier (2000).
- [3] Born, M., Oppenheimer Ann, J.R. Physik. 84, 457, (1927).
- [4] Hartree D.R., Proc. Cambridge Philos., 24, 89, (1928).
- [5] Benhalima, N. Modélisation de la structure d'un nouveau composé à propriétés optiques non linéaires, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem (2013).
- [6] Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd, England (2007).
- [7] Tung Nguyen-Dang, T. CHM-13212 Chimie quantique. Université Laval, Québec (2005).
- [8] Hartree, D.R. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 98, (1928).
- [9] Fock, V. Physik. 61, 126, (1930).
- [10] Slater, J.C. Pysi. Rev., 36, 57, (1929).
- [11] Pauli W.Z., Ann. Physik, 31, 765, (1925).
- [12] Berthier G., Chem J. Phys. 51, 363, (1954).
- [13] Pople J. A. et Nesbet R. K., J. Chem. Phys. 22, 571, (1954).
- [14] Hinchcliff A., 'Modeling Molecular Structure', Wiley & Sons, Chester (1996).
- [15] Slater J. C., Phys. Rev. 57, 57, (1930).
- [16] Boys S. F., Proc. Roy. Soc. (London) A200, 542, (1950).
- [17] Clementi E., IBM J. Res et Dev. 9, 2, (1965).
- [18] Ziegler T. Chem. Rev. 91, 651, (1991).
- [19] Vosko S., Wilk L., Nusair M., Can. Chem J.. 58, 1200, (1990).

- [20] Corminboeuf C., Tran, F., Weber, J., Journal of Molecular Structure: Theochem.762, (2006).
- [21] Kohn W., Rev. Mod. Phys, 71, 1253, (1999).
- [22] Pople J.A., Rev. Mod. Phys. 71, 1267, (1999).
- [23] Berbouche, D. Etude théorique et modélisation des quelques molécules biologiques actives. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2014).
- [24] Becke, A.D. Phys. Rev. A, 38: 3098, (1988).
- [25] Perdew, J. P et Wang Y., Phys. Rev. B 33, 8800, (1986).
- [26] Handy, N. C et Cohen, A. J., Mol. Phys. 99, 403, (2001).
- [27] Perdew, J. P et Wang, Y., Phys. Rev. B 45, 244, (1992).
- [28] Perdew, J. P., Burke, K et Ernzerhof, M., Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).
- [29] Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., and Frish, M. J. J. Phys. Chem., 98 :11623, (1994).
- [30] Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd, (2007).
- [31] Wong, M. W. Chem. Phys. Lett. 256. 391, (1996).

Chapitre III

Détermination de la structure du composé " ethyl 2-[[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxy methyl) - 4H - 1, 2, 4 - triazol-3-yl]sulfonyl] acétate " par diffraction X et modélisation moléculaire



1. Dérivés quinoléiques :

Les quinoléines sont des alcaloïdes d'origine végétale dont l'extraction en faibles quantités ne suffit plus à la demande, il est apparu nécessaire de les synthétiser chimiquement à partir de différents substitués. Une grande variété de structures révélant des activités pharmacologiques diverses ont été obtenus. Cependant beaucoup de cas la préoccupation d'un grand nombre de laboratoire à travers le monde. Beaucoup de produits à base de quinoléine sont fabriqués et commercialisés.

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

Certains dérivés naturels de la quinoléine ont montré un profil pharmacologique favorable et un pouvoir bactéricide confirmé sur des souches sensibles. D'autres, ont trouvé leurs applications dans divers domaines comme: herbicides, [4] colorants, [5] antimalariques, [6] antihépatites, [7] antibactériens, [8], antifongiques. [9] Ils sont utilisés également en teinture tel le jaune de quinoléine. [10]

1.1 Historique et quelques dates importantes :

En 1820, P. Pelletier et J. Caventou ont découvert la quinine qui est le principal alcaloïde extrait de l'écorce de Cinquina, (Arbuste du Pérou). Depuis lors, la quinine a été longtemps utilisée comme fébrifuge et dans le traitement du paludisme. Elle reste, jusqu'à aujourd'hui l'un des antipaludéens les plus utilisés dans le monde.

1833 : extraction du pyrrole et de la quinoléine du goudron de houille

Ainsi en 1833, Henry et Delondre découvrent la quinidine, l'isomère optique de la quinine, qui possède les mêmes propriétés pharmacologiques que cette dernière. Elle appartient à la première classe de la famille des antiaritmiques.

1851 : Anderson découvre la pyridine

1879 : Koenigs synthétise la quinoléine à partir d'allylaniline (10 ans après élucidation de sa structure, 46 ans après son extraction)

1882 : synthèse de la pyridine par Hantzsch (31 ans après sa découverte)

1886 : synthèse du premier alcaloïde (coniine) par Ladenburg

1.2 Intérêts biologiques des dérivés quinoléiques :

L'intérêt porté à la famille de la quinoléine (naturelle ou synthétique) résulte de leurs nombreuses propriétés biologiques.

♣ Utilisation en chimiothérapie antitumorale :

Le cancer constitue l'une des principales causes de décès dans l'ensemble des pays développés puisqu'il représente la deuxième cause de mortalité après les maladies cardiovasculaires. De par l'importance du nombre de personnes qu'il atteint, il constitue un problème majeur de santé publique.

Les quinoléines par leur effet cytotoxique sont de plus en plus utilisées en chimiothérapie anti-cancéreuse [11].

♣ Utilisation comme antibiotique :

Depuis longtemps les quinoléines sont utilisées comme bactéricides car elles pénètrent dans le cytoplasme bactérien par diffusion et inhibent l'ADN-gyrase en formant un complexe ternaire ADN-gyrase-quinolone, il s'en suit une inhibition rapide de la synthèse de l'ADN suivie par la mort de la bactérie.

♣ Activité anti-malarique :

Les infections liées à des parasites de la malaria sont responsables de million de morts chaque année. Plasmodium falciparum et Plasmodium vivax sont les parasites les plus meurtriers de la malaria humaine. Les dérivés quinoléiques tels que la quinine présentent depuis longtemps des activités anti-malariques intéressantes. Pour sa disponibilité, sa bonne efficacité et sa faible toxicité, durant quelques années, la chloroquine a été utilisée comme un bon remède anti-malarique.

1.3. Méthode de synthèse de la quinoléine:

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

Les quinoléines sont souvent synthétisées à partir des amines aromatiques suivant plusieurs méthodes et différents modes de fermeture de l'hétérocycle (**Figure III-1**).

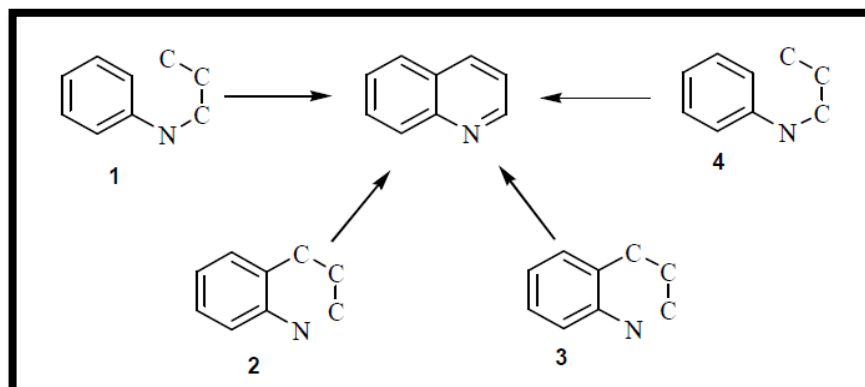


Figure III-1 : la quinoléine.

La première synthèse de la quinoléine a été mise en œuvre par Koenigs et Coll. [12] La synthèse consiste à faire passer les vapeurs de l'éthylamine ou d'autres alkylamines sur l'acroléine.

2. Les triazoles :

Dans les systèmes cycliques à cinq chaînons, la présence de trois atomes d'azote définit une classe intéressante des composés, les triazoles sont d'origine synthétique et n'existe pas à l'état naturel. Il y a deux structures :

Le 1,2,3-triazoles (I)

Le 1,2,4-triazoles (II)

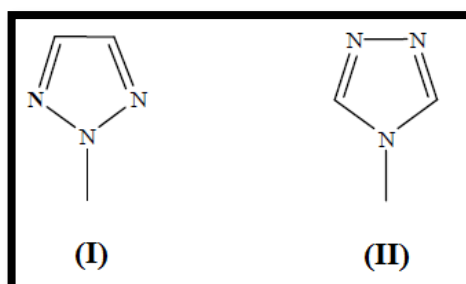


Figure III-2 : Hétérocycles azotés aromatiques.

2.1. Les méthodes générales de synthèse :

1,2,4-triazole ont été préparés selon différents procédés. Actuellement des nouvelles techniques et méthodologies de préparation des dérivés de 1,2,4-triazole sont rapidement

développes. Un compte rendu des méthodes adoptées pour la synthèse de 1,2,4-triazole substitution est décrit ci-dessous :

- A partir des nitriles aromatiques.
- A partir hydrazide de 3-(morpholin-4-yl) propionique.
- A partir du chlorure d'acide carboxylique.
- A partir d'halogénures d'acide.

2.2. Action biologique des triazoles :

Les composés hétérocycliques contenant des atomes d'azote sont généralement considérés comme des médicaments plus efficaces utilisés soit comme agents uniques ou en association [13], pour cela leur préparation est augmentée dans ces dernières années. L'azoles et leurs dérivés présentent une activité biologique différence contre les microorganismes [14].

Récemment, il été étudié que les 1,2,4-triazoles sont associés à une variété d'activités pharmacologiques comme les antidépresseurs [15], antibiotiques [16], anti-inflammatoires [17], anti-cancérogènes [18].

Les triazoles font partie de la famille des hydrazidines cycliques. En plus de deux atomes de carbone, ils peuvent être substitués soit sur l'atome d'azote de l'hydrazide (composé A) soit sur celui de l'amide (composé B).

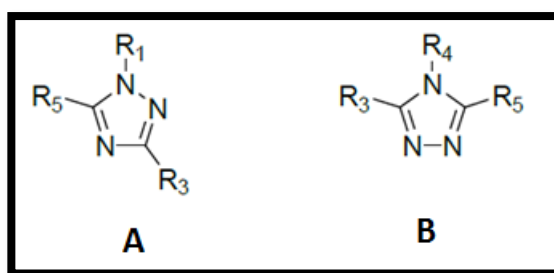


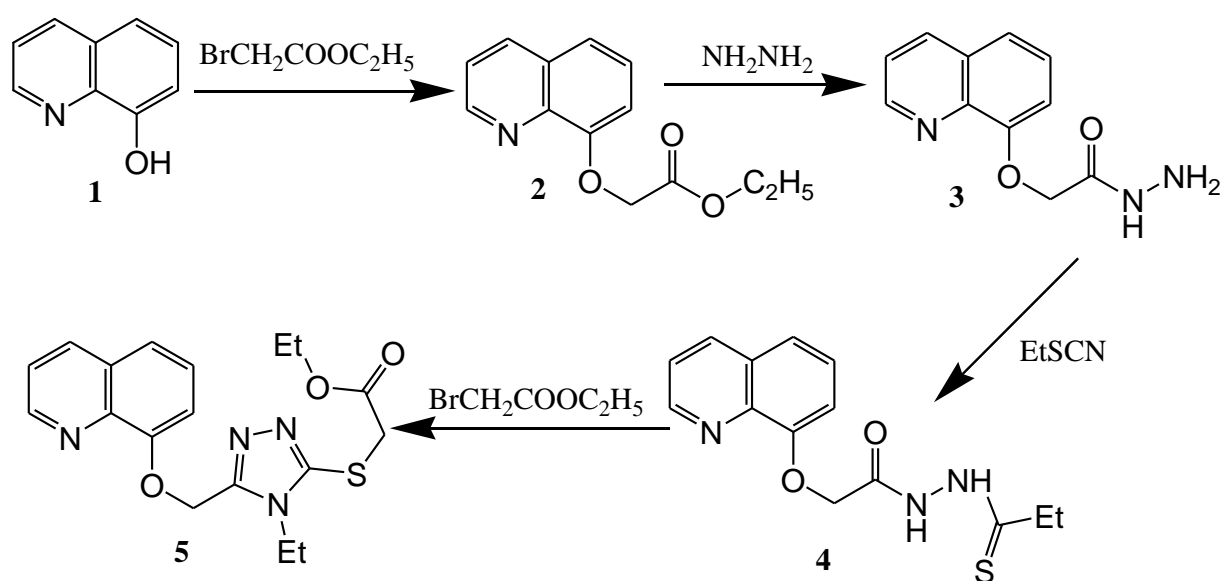
Figure III-3: 1,2,4-triazoles trisubstitués en position 1, 3 et 5 et 3, 4 et 5.

Par souci de clarté, nous allons aborder uniquement la synthèse des 1,2,4-triazoles substitués en position 3, 4 et 5 (type B, R₃, R₄, R₅ ≠ H – appelés simplement triazoles dorénavant).

La chimie de 1,2,4-triazole et ses dérivés est reçue un développement réussi dans les dernières décennies [19]. Les anneaux triazoles sont largement utilisés en thérapie humaine, vétérinaire et agriculture [20].

3. Synthèse de la molécule :

La synthèse du composé du titre a été simplement effectuée dans le schéma de réaction suivant.



Le composé ethyl 2- [[4-ethyl -5- (quinolin -8- yloxyméthyl) -4H -1, 2, 4- triazol -3-yl] sulfanyl] acetate, de formule chimique $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$, a été synthétisé au Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) de l'Université d'Oran 1.

La figure III-4 donne un aperçu de la formule générale du produit en question.

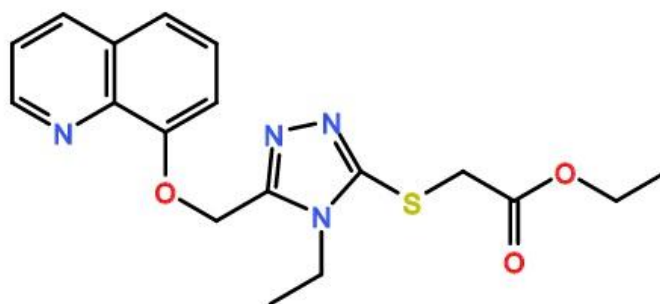


Figure III-4 : Formule développée de la molécule.

4. Enregistrement des données de diffraction X

4.1 Choix du monocristal

Le développement des matériaux nouveaux nécessite généralement une étude physique de l'état solide, celle-ci la radiocristallographie étant un excellent instrument pour la détermination de la structure et de l'atome ne peut être conduite de façon détaillée que grâce à l'emploi d'échantillons monocristallins. Donc avant toute tentative de résoudre une structure, on doit vérifier si le composé existe à l'état monocristallin et il doit être suffisamment gros pour que les intensités diffractées soient convenablement mesurées et suffisamment petit pour que l'absorption soit négligeable. Donc un monocristal est choisi en fonction de sa dimension et de sa morphologie, il doit être une forme régulière.

4.2 Diffractomètre

La collection des données est réalisée sur un diffractomètre automatique Bruker Apex II à quatre cercles et à détecteur type CCD. Ce diffractomètre est constitué d'un générateur à tube scellé (3 kW en foyer fin avec anticathode en Mo, $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$), d'un goniomètre à quatre cercles Nonius Kappa CCD, d'un monochromateur en graphite et d'un détecteur bidimensionnel de type CCD. Un système de refroidissement sous flux d'azote (Cryostream) permet de mesurer les données de diffraction X à basse température (100 K).

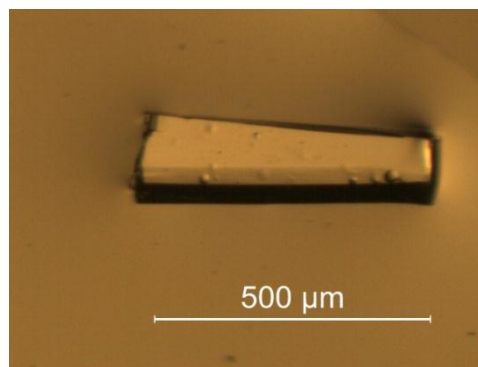
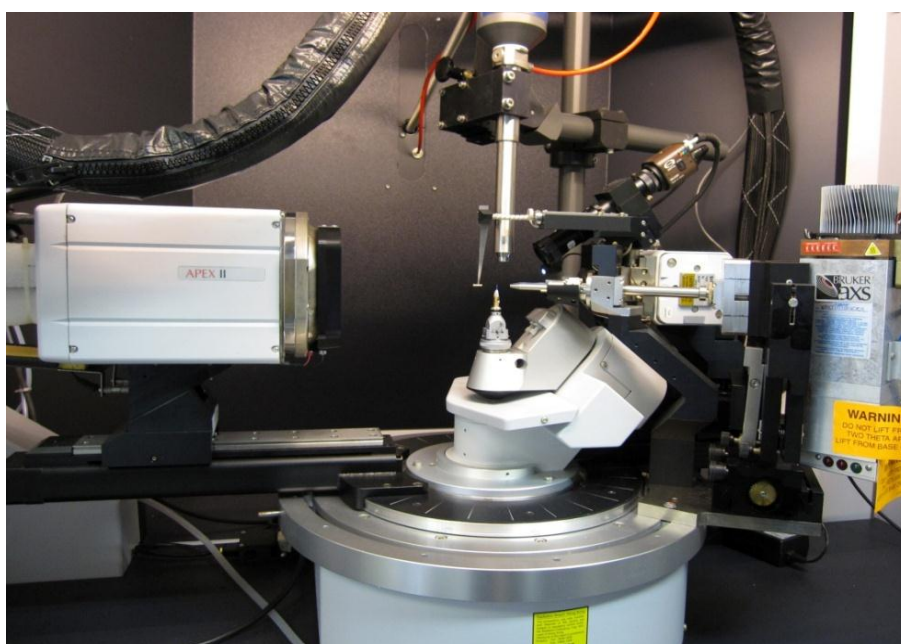


Figure III-a-5 : Cristal du composé étudié.

Figure III-b-5 :
Diffractomètre
Bruker APEX II.



Chapitre III : Détermination de la structure du composé ethyl 2-[[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxy)methyl]-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanyl]acetate par diffraction X et modélisation moléculaire

Les données cristallographiques de la molécule dans la maille élémentaire et les conditions expérimentales sont données dans le tableau suivant :

Tableau III-1 : Données cristallographiques et conditions expérimentales.

<i>DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES</i>	
Formule chimique	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ S O ₃
Masse moléculaire (g/mole)	372,44
<i>PARAMETRES DE LA MAILLE</i>	
a(Å)	4,0880 (3)
b(Å)	21,2246 (15)
c(Å)	10,2037 (7)
β (°)	99,407 (3)
Volume (Å ³)	873,43(11)
<i>CONDITIONS EXPERIMENTALES</i>	
Température (K)	100(2)
Nombre de réflexions mesurées	14165
H _{max}	7
K _{max}	42
L _{max}	20
H _{min}	-7
K _{min}	-42
L _{min}	-20
Longueur d'onde (Å)	0,71073

5 Détermination de la structure du composé étudié par diffraction X :

5.1 Détermination du nombre de molécules Z dans la maille :

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;

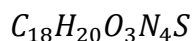
N: Nombre d'Avogadro;

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



$$a = 4.0880 \text{ \AA}, b = 21.2246 \text{ \AA} \text{ et } c = 10.2037 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.00^\circ, \beta = 99.407^\circ \text{ et } \gamma = 90.00^\circ$$

$$V = 873.43 \text{ \AA}^3$$

$$M = 372.44 \text{ g/mole}$$

On trouve: $Z = 2$

5.2 Table Internationale du groupe d'espace $P2_1$:

Système cristallin : Monoclinique

Groupe ponctuel : 2

Le groupe spatial étant alors $P2_1$, nous avons ainsi les positions générales :

1. x, y, z ;
2. $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$.

Dans le groupe $P2_1$, les axes 2 confondus avec \vec{b} se trouvent à $x=1/2$.

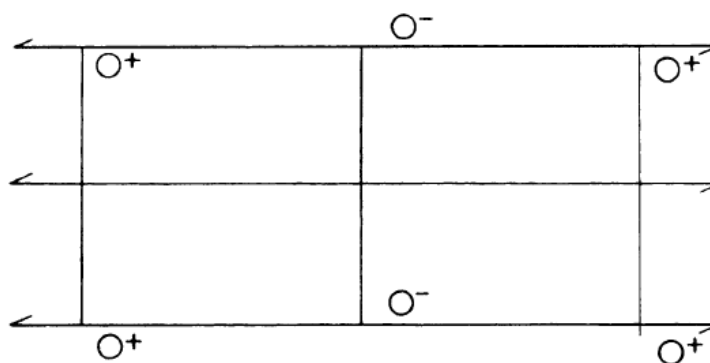


Figure III-6 : Présentation du groupe d'espace $P2_1$.

5.3 Résolution de la structure :

Le but de la résolution de la structure est de proposer un modèle cristallographique approché de la structure. La structure cristalline du composé a été résolue par les méthodes directes couplées à la synthèse de Fourier différences à l'aide du programme SHELXS-97 [21] implanté dans le logiciel WINGX [22].

Le programme SHELXS est un programme de résolution des structures cristallines utilisant les méthodes directes et la méthode de Patterson. Ce programme permet non seulement de résoudre les petites structures dites structures simples mais aussi celles des macromolécules.

Ce programme recherche également les relations de phase les plus probables parmi les réflexions sélectionnées et choisit les réflexions de base qui serviront à générer d'autres par la formule de la tangente ou par le triple produit des phases en déterminant la probabilité pour laquelle le signe de ce triple produit est égal à ± 1 .

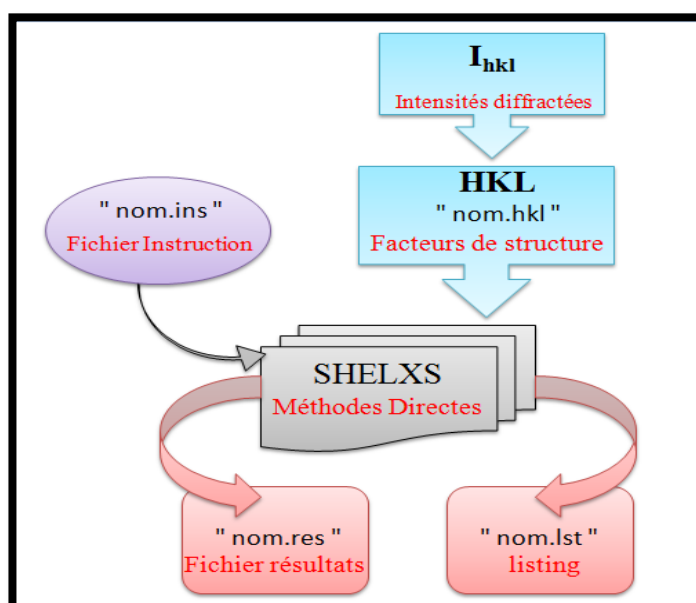


Figure III-7: Schéma d'exécution du programme SHELXS.

5.3.1 Description des commandes du programme SHELXS :

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

- ✓ fichier "nom.ins"
- ✓ fichier "nom.hkl"

a- Description du fichier "nom.ins" :

Le fichier "nom.ins" commence toujours par les instructions suivantes : TITL, CELL, ZERR, LATT, SYMM, SFAC, UNIT dans cet ordre chronologique suivi des commandes : TREF (cas des méthodes directes), PATT (interprétation de Patterson), TEXP et ATOMS (cas des structures partielles). Nous avons l'instruction est HKLF et le fichier se termine par END.

b- Instructions générales du 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, F_o , $\sigma(F_o)$ avec $\sigma(F_o)$ est l'erreur commise sur F_o .

C- Fichier HKL (facteurs de structure) :

Le fichier " nom.hkl" contient les réflexions hkl, les facteurs de structure observés et leurs écart-types.

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

Le fichier "nom.lst" donne les différentes étapes des calculs de résolution effectués ainsi qu'un bref résumé de la résolution de la structure et les coordonnées atomiques.

L'exécution du programme Shelx-s a permis d'obtenir la structure de la molécule représentée sur la figure III-8. Cette structure montre clairement les différents atomes sauf les atomes hydrogènes. La diffraction des rayons X ne donne pas la possibilité d'avoir les positions des atomes hydrogènes car ces atomes sont pauvres en électrons (contiennent un seul électron). Pour pouvoir positionner les atomes hydrogènes, nous devons passer par l'affinement de la structure en utilisant l'instruction HFIX. Les atomes H seront fixés dans leurs positions théoriques.

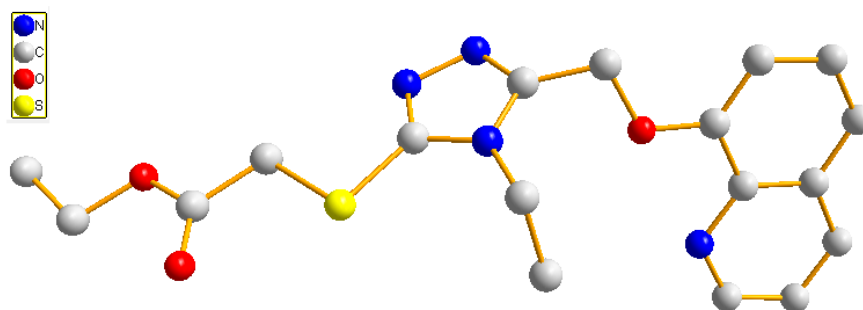


Figure III-8 : *Structure de la molécule obtenue après résolution de structure sans les atomes H.*

5.4 Affinement structural de la molécule :

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 [23] 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.

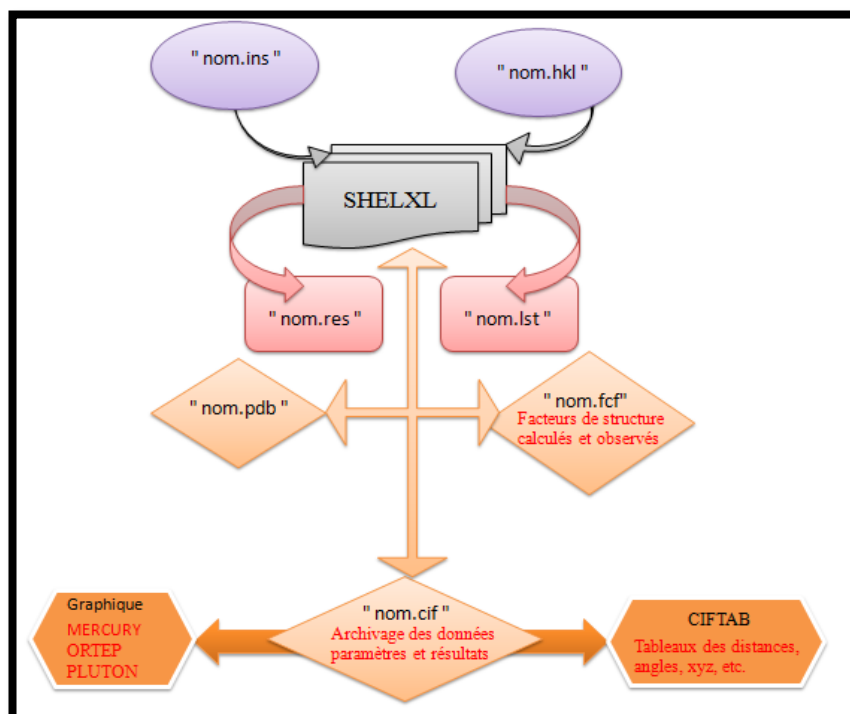


Figure III-9: Schéma d'exécution du programme SHELXL.

5.4.1 Fichier name.ins pour SHELXL :

Le fichier name.ins de **SHELXL** est semblable à celui de **SHELXS** mais comporte d'autres instructions telles que:

L.S : Pour définir le nombre des cycles d'affinement.

BOND : Pour le calcul des distances interatomiques et les angles des liaisons.

FMAP 2 : Pour le calcul de la synthèse de la densité électronique différence.

PLAN n : Pour faire ressortir les n premiers pics intenses de la synthèse de Fourier différence.

OMIT : Permet d'éliminer des réflexions données de faible intensité.

ACTA : Pour créer les fichiers name.fcf et name.cif.

L'affinement est réalisé en utilisant 14165 réflexions observées à l'aide du programme SHELXL.

L'affinement des positions atomiques de tous les atomes non hydrogène et de leurs facteurs d'agitation thermique isotropes donne aux facteurs de fiabilité pondéré ωR_2 la valeur 0.3745 et non pondéré R_1 la valeur 0.180. L'affinement des paramètres d'agitation thermique anisotropes de ces atomes réduit les valeurs de ωR_2 à 0.1955 et de R_1 à 0.051.

L'affinement permet aussi de repérer les atomes d'hydrogène. Ces atomes trop légers n'apparaissent qu'après affinement.

Les atomes d'hydrogène sont positionnés par des séries de Fourier-différences, leurs positions atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropes et anisotrope ont été affinés pour donner des valeurs finales de fiabilité ainsi que l'estimé de la variance (G.O.F) suivante :

$$\omega R_2 = 0.0940 ; R_1 = 0.0360 ; G.O.F = 1.060.$$

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

La structure du composé étudié obtenue après l'affinement structural est représentée sur la figure III.10 avec les atomes d'hydrogène.

Chapitre III : Détermination de la structure du composé éthyl 2-[[4-éthyl-5-(quinolin-8-yloxy)méthyl]-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanyl]acetate par diffraction X et modélisation moléculaire

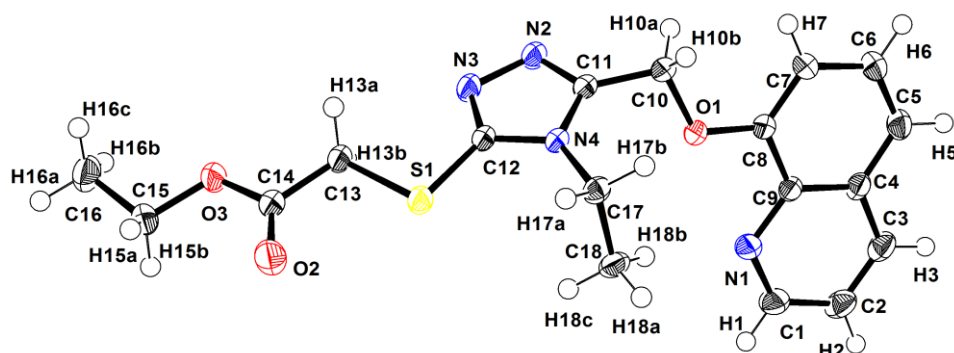


Figure III.10. Structure obtenue après l'affinement structural avec les labels des atomes.

Les nouvelles positions atomiques obtenues à la fin de l'affinement sont regroupées dans le tableau III-2. Ces positions atomiques exactes seront utilisées lors de la détermination de la répartition de la densité électronique qui fera l'objet du chapitre 5.

Tableau III.2 : Positions atomiques obtenues après l'affinement de structure.

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
N1	0.9172 (2)	0.02368 (4)	0.62203 (8)
C1	1.0744 (3)	-0.03017 (5)	0.61284 (11)
H1	1.1114	-0.0430	0.5272
C2	1.1915 (3)	-0.07009 (5)	0.72130 (12)
H2	1.3007	-0.1086	0.7084
C3	1.1431 (3)	-0.05183 (5)	0.84577 (11)
H3	1.2234	-0.0772	0.9209
C4	0.9726 (2)	0.00508 (4)	0.86158 (9)
C5	0.9089 (3)	0.02636 (5)	0.98684 (10)
H5	0.9840	0.0024	1.0646
C6	0.7390 (3)	0.08139 (5)	0.99544 (9)
H6	0.6948	0.0950	1.0795
C7	0.6280 (3)	0.11840 (5)	0.88129 (9)
H7	0.5097	0.1564	0.8890
C8	0.6921 (2)	0.09907 (4)	0.75895 (9)
C9	0.8639 (2)	0.04117 (4)	0.74566 (9)
O1	0.6071 (2)	0.13178 (3)	0.64335 (7)
C10	0.4482 (2)	0.19139 (4)	0.65147 (9)
H10A	0.5765	0.2178	0.7217
H10B	0.2217	0.1856	0.6720
C11	0.4356 (2)	0.22133 (4)	0.51895 (8)

Tableau III.2 :(Suite)

Atome	x	y	z
N4	0.26324 (19)	0.19754 (3)	0.40309 (7)
C12	0.3301 (2)	0.23854 (4)	0.30789 (8)
N3	0.5287 (2)	0.28427 (4)	0.36011 (8)
N2	0.5964 (2)	0.27277 (4)	0.49637 (8)
S1	0.17236 (6)	0.22776 (2)	0.13959 (2)
C13	0.3319 (2)	0.30058 (4)	0.08308 (9)
H13A	0.2351	0.3369	0.1241
H13B	0.5758	0.3021	0.1094
C14	0.2422 (2)	0.30408 (4)	-0.06611 (9)
O2	0.0756 (3)	0.26564 (5)	-0.13459 (9)
O3	0.3753 (2)	0.35520 (4)	-0.11198 (8)
C15	0.3339 (3)	0.36198 (5)	-0.25619 (10)
H15A	0.0978	0.3570	-0.2961
H15B	0.4652	0.3296	-0.2945
C16	0.4544 (3)	0.42708 (6)	-0.28335 (12)
H16A	0.4462	0.4326	-0.3792
H16B	0.6831	0.4324	-0.2379
H16C	0.3122	0.4586	-0.2506
C17	0.0521 (2)	0.14137 (4)	0.38461 (9)
H17A	-0.1426	0.1503	0.3158
H17B	-0.0302	0.1322	0.4687
C18	0.2296 (3)	0.08330 (4)	0.34364 (10)
H18A	0.0760	0.0475	0.3327
H18B	0.4194	0.0734	0.4124
H18C	0.3076	0.0916	0.2594

6. Détermination de la structure par calcul théorique :

La recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques et biochimiques sont aujourd'hui souvent associées à une étude par 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.

Une étude a été faite en utilisant le logiciel Gaussian 09 [24], nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie de la molécule étudiée. Nous nous sommes basés sur la méthode *ab initio* de type Hartree-Fock (HF) [25] et la théorie de la fonctionnelle de la densité avec la fonctionnelle B3LYP [26] en utilisant les bases suivantes : 6-31G (d,p), 6-311G (d,p). Cette investigation conduira à définir la meilleure méthode ainsi que la base nécessaire pour ces systèmes. Nous avons effectué avec la même série des calculs la détermination des fréquences infra rouge afin de les comparer avec les résultats expérimentaux en vue de valider nos résultats de calcul et de déterminer les meilleures méthodes à adopter pour la suite de ce travail. Les résultats ont montré qu'il n'y a aucune fréquence négative.

La conformation la plus stable obtenue sera consacrée aux calculs des propriétés électroniques.

6.1 Conformation de la molécule :

Le programme GAUSSIAN 09 a été utilisé pour tous les calculs réalisés dans ce travail. Nous avons effectué les calculs avec les bases 6-311G (d,p), 6-31G (d,p) en utilisant les méthodes HF et DFT du même programme.

	HF		DFT/B3LYP	
	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)
E (a.u)	-1533,19750247	-1533,44302788	-1540,84930969	-1541,13184167

Tableau III-3 : *Energies minimales de formations.*

La géométrie la plus stable pour la molécule correspond à une énergie minimale -1541.13184167 u. a. obtenue à partir des calculs de la méthode DFT /6-311G (d,p) alors que celle calculée par la méthode HF est de -1533.44302788

Les meilleurs résultats de l'étude conformationnelle ont été obtenus par la méthode DFT en utilisant la méthode hybride B3LYP avec la base de calcul 6-311G (d,p).

La figure ci –dessous montre la structure de la molécule obtenue par la méthode DFT.

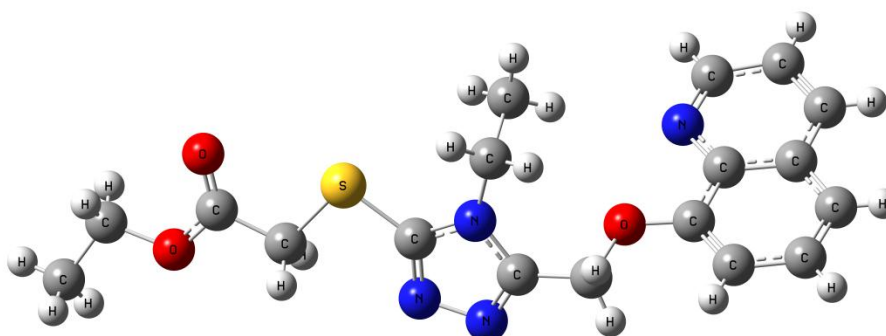


Figure III-11: *Structure optimisée par DFT/B3LYP 6-311G (d,p)*

6.2 Etude des propriétés électroniques :

Les propriétés intéressantes de cette molécule proviennent essentiellement de la présence des liaisons doubles conjuguées ainsi que de la délocalisation des électrons π le long de la chaîne. Aussi, un effort considérable a été consacré à la compréhension des propriétés fondamentales de cette molécule. Théoriquement, il est difficile d'étudier les propriétés électroniques de ce système où le désordre structural joue un rôle majeur dans la détermination de leurs propriétés physiques.

Chapitre III : Détermination de la structure du composé éthyl 2-[[4-éthyl-5-(quinolin-8-yloxy)méthyl]-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanyl]acetate par diffraction X et modélisation moléculaire

Les hétérocycles conjugués sont constitués d'une alternance régulière de liaisons simples σ et de doubles liaisons π . Le recouvrement des orbitales π conduisant à la délocalisation électronique, est largement influencé par la géométrie du système.

La base de la compréhension et de la prévision des réactions chimiques faisant intervenir le système π des molécules conjuguées est la notion d'orbitales frontières.

Il s'agit de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital), qui peut intervenir dans une réaction en tant que donneur d'électrons, et de l'orbitale la plus basse vacante (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital), qui, puisqu'elle est vide, peut recevoir des électrons. La structure électronique de ces systèmes dépend de différents niveaux de leurs orbitales moléculaires et particulièrement des deux orbitales HOMO et LUMO.

Leur différence énergétique correspond à une transition π - π^* dans les molécules simples et à une bande interdite dans les polymères. Nous avons présenté les valeurs des orbitales HOMO et LUMO et leur écart d'énergie (le gap (ΔE)) obtenu par les méthodes ab initio de type Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité avec la fonctionnelle B3LYP en utilisant la 6-311G (d,p) représenté dans la figure III-12.

	HF		DFT/B3LYP	
	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)
HOMO (ev)	-8,231808	-8,360192	-5,955168	-6,152912
LUMO (ev)	2,344912	2,129488	-1,442688	-1,699184
Gap (ev)	10,5	10,4	4,5	4,4

Tableau III. 4 : Energies des HOMO-LUMO de la molécule.

La différence de niveaux d'énergie entre les deux (HOMO-LUMO) peut servir de mesure d'excitabilité de la molécule : plus la différence d'énergie est petite, plus la molécule peut être facilement excitée.

Les résultats théoriques montrent que notre molécule présente un gap obtenu par la méthode DFT (4,4 eV) plus faible que les valeurs obtenues par la méthode de calcul HF.

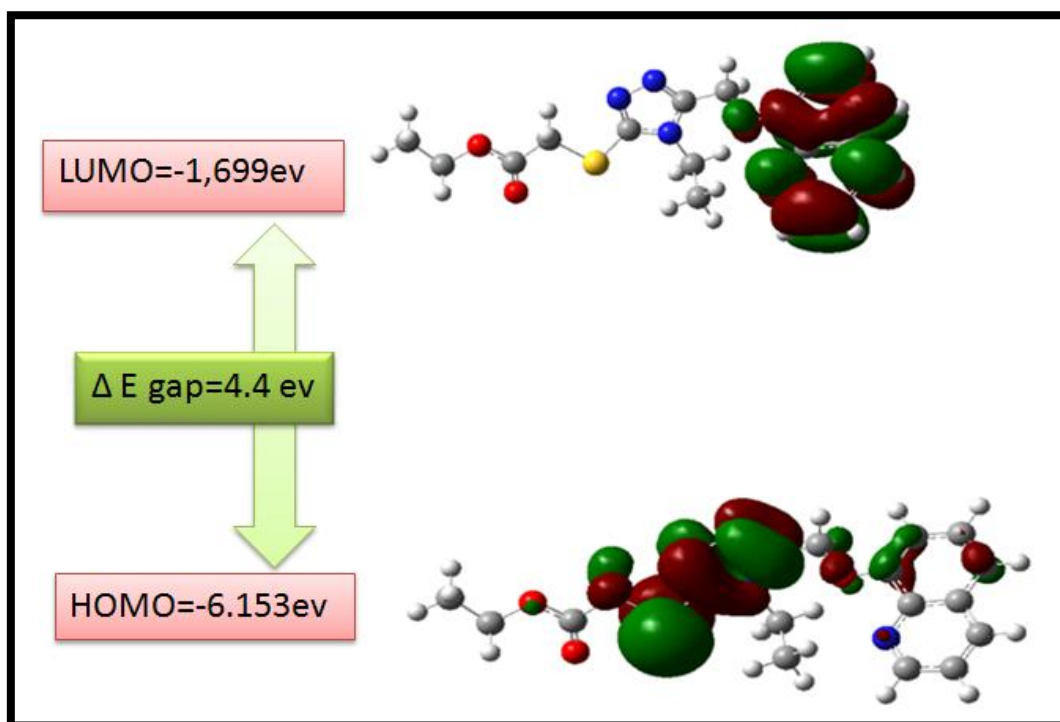


Figure III-12: les orbitales HOMO, LUMO et leur écart d'énergie (ΔE) obtenu par la Méthode DFT/B3LYP 6-311G (d,p).

La transition électronique correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ dont la composante majoritaire est la transition $HOMO \rightarrow LUMO$. Cette transition met en évidence une réorganisation du nuage électronique lors de l'excitation. En effet, l'orbitale HOMO est localisée sur le cycle triazole. L'orbitale LUMO est quant à elle localisée majoritairement sur le cycle quinoléine, ce qui semble confirmer que le transfert de la densité électronique lors de l'excitation s'effectue du groupement triazole donneur vers le cycle quinoléine accepteur.

7. Analyse structurale :

7.1 Description :

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

Nous avons effectué les calculs avec les bases 6-311G (d,p), 6-31G (d,p). En utilisant la méthode HF et DFT du même programme. Les résultats de calcul théorique obtenus à partir de la chimie quantique seront comparés aux résultats expérimentaux.

Les étapes d'approche de la structure moléculaire par les méthodes expérimentales et les méthodes de chimie quantiques sont résumées dans les tableaux.

Les déformations des liaisons et des angles sont représentées par un oscillateur harmonique avec une sommation sur toutes les liaisons covalentes ou sur tous les angles entre atomes liés par liaisons "covalentes".

7.1.1 Longueurs des liaisons :

Les liaisons entre les atomes dans un édifice moléculaire ont souvent tendance à s'allonger ou à se contracter (figure III-13). Les distances interatomiques avec leurs erreurs (DRX) sont résumées dans le tableau III.5.

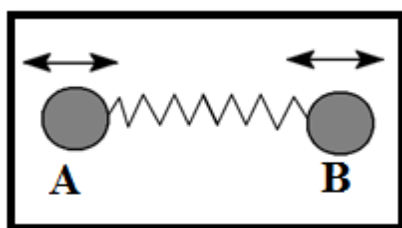


Figure III-13 : *Elongation entre deux atomes.*

Chapitre III : Détermination de la structure du composé éthyl 2-[[4-éthyl-5-(quinolin-8-yloxy)méthyl]-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanyl]acetate par diffraction X et modélisation moléculaire

Tab. III-5 : Valeurs des longueurs de liaisons (Å) obtenues par DRX, HF et DFT.

Distance	DRX	HF		DFT/B3LYP	
		6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)
S1—C12	1,748 (9)	1,759	1,758	1,766	1,765
S1—C13	1,808 (10)	1,812	1,813	1,831	1,831
O1—C8	1,364 (11)	1,345	1,342	1,358	1,356
O1—C10	1,431 (11)	1,402	1,401	1,429	1,430
O2—C14	1,209 (13)	1,188	1,182	1,212	1,205
O3—C14	1,333 (12)	1,319	1,317	1,344	1,343
O3—C15	1,461 (12)	1,428	1,427	1,451	1,452
N1—C1	1,322 (13)	1,293	1,291	1,319	1,316
N1—C9	1,366 (12)	1,351	1,349	1,360	1,357
N2—N3	1,394 (12)	1,362	1,361	1,380	1,378
N2—C11	1,314 (12)	1,281	1,278	1,312	1,307
N3—C12	1,321 (12)	1,285	1,282	1,317	1,313
N4—C11	1,370 (11)	1,364	1,364	1,378	1,377
N4—C12	1,365 (11)	1,357	1,357	1,372	1,371
N4—C17	1,466 (11)	1,462	1,462	1,468	1,468
C1—C2	1,414 (15)	1,414	1,414	1,415	1,413
C2—C3	1,373 (17)	1,356	1,355	1,374	1,372
C3—C4	1,417 (14)	1,417	1,416	1,418	1,416
C4—C9	1,418 (12)	1,404	1,402	1,430	1,428
C4—C5	1,419 (14)	1,421	1,421	1,420	1,419
C5—C6	1,369 (16)	1,353	1,351	1,373	1,370
C6—C7	1,417 (14)	1,418	1,418	1,416	1,415
C7—C8	1,379 (12)	1,361	1,360	1,383	1,380
C8—C9	1,433 (12)	1,435	1,435	1,438	1,437
C10—C11	1,487 (12)	1,492	1,491	1,488	1,487
C17—C18	1,523 (13)	1,523	1,52355	1,529	1,528
C13—C14	1,508 (13)	1,508	1,50794	1,515	1,513
C15—C16	1,508 (16)	1,513	1,51182	1,516	1,514

7.1.2 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-6.

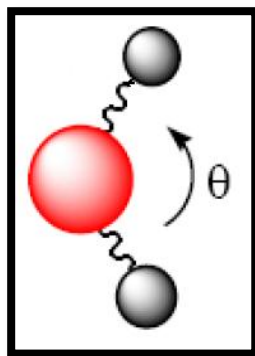


Figure III-14 : Déformation des angles de valence.

Tab III.6 : Angles de valence en ($^{\circ}$) obtenus par DRX, HF et DFT.

Distance	DRX	HF		DFT/B3LYP	
		6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)
S1—C13—C14	108,85 (6)	109,7	109,8	108,7	108,9
S1—C12—N3	126,62 (7)	126,2	126,3	126,5	126,6
S1—C12—N4	122,08 (7)	122,7	122,5	122,3	122,3
C12—S1—C13	96,14 (4)	97,6	97,8	96,75	96,83
O1—C8—C9	114,47 (7)	115,4	115,4	115,2	115,3
O1—C8—C7	124,90 (8)	124,8	124,8	124,8	124,8
O1—C10—C11	105,89 (7)	109,2	109,3	108,8	108,9
O2—C14—O3	124,76 (9)	124,4	124,4	124,5	124,5
O2—C14—C13	124,82 (9)	125,3	125,4	125,4	125,7
O3—C14—C13	110,41 (8)	110,3	110,2	110,1	109,8
O3—C15—C16	106,73 (9)	107,4	107,5	107,4	107,3
C14—O3—C15	116,57 (8)	117,5	117,8	115,9	116,3
N1—C1—C2	124,67 (10)	123,8	123,8	124,1	123,9
N1—C9—C4	123,21 (8)	122,5	122,6	122,8	122,7
N1—C9—C8	118,36 (8)	118,7	118,7	118,7	118,8
C1—N1—C9	116,95 (9)	118,6	118,6	118,0	118,1
N2—N3—C12	106,41 (7)	107,1	107,2	106,9	106,9
N2—C11—N4	110,87 (8)	110,8	110,7	110,7	110,7

Tab III.6. (Suite)

Distance	DRX	HF		DFT/B3LYP	
		6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)
N2—C11—C10	124,77 (8)	123,2	123,2	123,7	123,5
N3—N2—C11	107,27 (8)	107,8	107,8	107,6	107,7
N3—C12—N4	111,28 (8)	111,2	111,2	111,1	111,1
N4—C17—C18	113,36 (7)	113,1	113,2	113,2	113,2
N4—C11—C10	124,31 (8)	125,9	125,9	125,5	125,7
C11—N4—C12	104,16 (7)	103,1	103,1	103,6	103,5
C11—N4—C17	128,29 (7)	128,9	128,9	128,9	128,9
C12—N4—C17	127,54 (8)	127,9	127,9	127,4	127,5
C1—C2—C3	118,26(9)	118,3	118,3	118,5	118,6
C2—C3—C4	119,60 (9)	119,5	119,5	119,7	119,7
C3—C4—C9	117,29 (9)	117,1	117,2	116,9	117,0
C3—C4—C5	122,68 (9)	122,6	122,5	122,9	122,9
C4—C5—C6	119,93 (9)	119,5	119,5	119,7	119,6
C5—C6—C7	121,20 (9)	121,2	121,2	121,3	121,2
C5—C4—C9	120,03 (9)	120,3	120,3	120,1	120,2
C6—C7—C8	119,76 (9)	120,5	120,6	120,5	120,6
C7—C8—C9	120,63 (8)	119,8	119,7	119,9	119,8
C8—C9—C4	118,42 (8)	118,7	118,7	118,5	118,5
C8—O1—C10	117,00 (7)	119,3	119,3	118,3	118,5

7.1.3 Déformation des angles dièdres :

Elle concerne l'angle dièdre formé par les atomes A-B-C-D. Elle rend notamment compte de la structure 3D de la molécule. L'angle dièdre correspond à l'angle entre les liaisons AB et CD, donc à la rotation autour de la liaison BC. Le tableau III-7 regroupe les angles de torsion obtenus par diffraction X et calcul théorique.

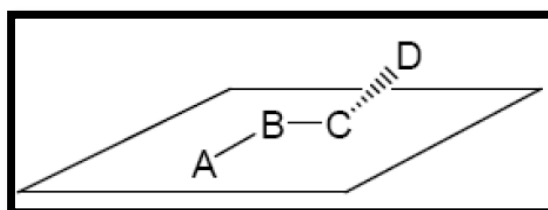


Figure III-15 : Déformation des angles dièdres.

Chapitre III : Détermination de la structure du composé éthyl 2-[[4-éthyl-5-(quinolin-8-yloxy)méthyl]-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfonyl]acetate par diffraction X et modélisation moléculaire

Tab III-7 : Angles de torsion en (°) obtenus par DRX, HF, DFT.

Distance	DRX	HF		DFT/B3LYP	
		6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)
N1—C1—C2—C3	-0,74 (19)	-0,14359	-0,15533	-0,32289	-0,34525
N1—C9—C4—C3	-0,28 (14)	-0,24790	-0,25910	-0,50617	-0,53156
N1—C9—C4—C5	179,84(9)	179,76820	179,77102	179,41642	179,39667
N1—C9—C8—C7	179,08 (9)	-179,70697	-179,71975	-179,25341	-179,22790
C1—C2—C3—C4	1,42 (17)	0,13605	0,14535	0,24816	0,26952
C1—N1—C9—C4	0,96 (15)	0,25008	0,25958	0,45263	0,47857
C1—N1—C9—C8	-179,58 (9)	-179,72938	-179,69513	-179,62695	-179,55729
C2—C3—C4—C9	-0,95 (15)	0,04619	0,04745	0,13591	0,13716
C2—C3—C4—C5	178,93 (11)	-179,97031	-179,98338	-179,78439	-179,78897
C2—C1—N1—C9	-0,45 (17)	-0,04965	-0,04736	-0,02889	-0,03063
C3—C4—C9—C8	-179,73 (9)	179,73157	179,69561	179,57321	179,50420
C3—C4—C5—C6	-179,14 (10)	-179,92184	-179,89374	179,98087	-179,98559
C4—C5—C6—C7	-0,84 (16)	0,07709	0,08325	0,22712	0,23203
C4—C9—C8—C7	-1,44 (13)	0,31277	0,32377	0,67046	0,73775
C5—C6—C7—C8	-0,22 (16)	-0,01508	-0,03193	-0,05835	-0,05817
C5—C4—C9—C8	0,38 (14)	-0,25232	-0,27426	-0,50419	-0,56757
C6—C5—C4—C9	0,74 (15)	0,06115	0,07448	0,06301	0,09056
C6—C7—C8—C9	1,37 (14)	-0,18191	-0,17397	-0,39845	-0,43522
C7—C8—O1—C10	1,90 (14)	-0,27051	0,41722	3,00204	3,01108
C8—O1—C10—C11	170,64 (8)	-176,43294	-176,45472	-177,55674	-176,50805
C9—C8—O1—C10	-177,28 (8)	179,67468	-179,70735	-177,24545	-177,27359
O1—C8—C7—C6	-177,76 (9)	179,76102	179,69649	179,34324	179,26822
O1—C8—C9—C4	177,77 (8)	-179,63534	-179,55846	-179,09494	-178,99277
O1—C8—C9—N1	-1,71 (12)	0,34492	0,39802	0,98119	1,04158
O1—C10—C11—N2	-114,16 (10)	126,55896	126,09722	124,66417	124,49378
O1—C10—C11—N4	63,40 (11)	-57,56041	-57,91334	-58,36597	-58,60070
C10—C11—N2—N3	178,12 (8)	176,68399	176,71988	177,61157	177,48229
C10—C11—N4—C12	-178,06 (8)	-176,76424	-176,80013	-177,89757	-177,74272
C10—C11—N4—C17	2,50 (14)	5,32182	5,56742	4,90363	5,37215
C11—N2—N3—C12	-0,22 (11)	0,06465	0,10390	0,21838	0,25367

Tab III.7. (Suite)

Distance	DRX	HF		DFT/B3LYP	
		6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)
C11–N4–C12–N3	0,06 (10)	0,49230	0,45875	0,73769	0,66703
C11–N4–C12–S1	178,60 (7)	179,72280	179,62237	-179,70761	-179,88013
C11–N4–C17–C18	-97,06 (11)	95,57600	95,10683	93,91365	93,21082
N2–N3–C12–S1	-178,36 (7)	-179,55768	-179,48728	179,85768	179,98964
N2–N3–C12–N4	0,10 (11)	-0,36013	-0,36199	-0,61075	-0,58627
N2–C11–N4–C12	-0,21 (10)	-0,44845	-0,38914	-0,59280	-0,49933
N2–C11–N4–C17	-179,65 (8)	-178,36238	-178,02160	-177,79160	-177,38446
N3–C12–S1–C13	-6,16 (10)	1,83145	0,85212	3,43077	1,47126
N3–C12–N4–C17	179,50 (9)	178,43435	178,12561	177,99092	177,60983
N3–N2–C11–N4	0,27 (11)	0,25250	0,19055	0,24985	0,16853
N4–C12–S1–C13	175,53 (8)	-177,27960	-178,18082	-176,05209	-177,89295
C12–N4–C17–C18	83,62 (11)	-81,84886	-81,96950	-82,65575	-82,97080
C12–S1–C13–C14	178,01 (7)	179,75239	179,85777	-179,45105	-179,37027
S1–C12–N4–C17	-1,95 (13)	-2,33515	-2,71078	-2,45438	-2,93732
S1–C13–C14–O2	3,55 (14)	-0,32094	-0,38952	-0,93111	-1,27660
S1–C13–C14–O3	-175,82 (7)	179,71150	179,65215	179,12479	178,79906
C13–C14–O3–C15	174,77 (9)	-179,97621	179,99685	-179,99084	179,98636
C14–O3–C15–C16	171,18 (10)	179,94898	179,96652	-179,73079	-179,88718
O2–C14–O3–C15	-4,60 (16)	0,05589	0,03799	0,06447	0,06094

7.1.4 Interprétation des résultats :

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

En général, un bon accord a été observé entre les résultats obtenus à partir de l'étude expérimentale et les résultats des calculs théoriques.

La longueur de la liaison O1—C8 est 1.364 Å et celle O1—C10 est 1.431 Å. Ces deux liaisons ont un caractère d'une liaison simple (C—O), mais leurs valeurs sont différentes. Cette différence est due à la délocalisation de la densité électronique due à la présence du cycle quinoléine adjacent.

Pour le cycle quinoléine, la longueur de liaison N1—C1 = 1,322 Å est plus courte que celle N1—C9 = 1,364 Å et les deux ont un caractère d'une liaison simple (C—N). Cette différence est probablement à cause de la forme de résonance dans la quinoléine.

Les longueurs de liaisons dans le cycle quinoléine sont observées dans l'intervalle 1.369(2) – 1.433(1) Å. Ces valeurs sont consistantes avec des études antérieures effectuées sur des composés contenant un groupe quinoléine. [27, 28]

De même, les distances S1—C12 et S1—C13 sont égales à 1.748(2) et 1.808(1) Å, respectivement. Ces valeurs sont en agrément avec la liaison simple C—S d'un thioéther. Par contre, la distance C12—S1 est courte par rapport à la distance C13—S1. Cette différence est due à la présence de la délocalisation à travers le cycle triazole.

Pour les longueurs de liaison du cycle triazole, on note que la liaison N2—N3 = 1,394 Å est plus petite que la liaison normale N—N (1,45 Å). Aussi, la liaison double N3—C12 = 1,320 Å est supérieure à la liaison N2—C11 = 1,314 Å. Ces deux longueurs de liaisons sont plus grandes que la liaison double N—C standard (1,28 Å). A partir des résultats, le cycle triazole est aromatique.

La valeur de la longueur de liaison O2—C14 est de 1,21 Å. Cette valeur correspond bien à la valeur standard qui est de 1,20 Å.

Pour les angles de valence, les valeurs de C5—C4—C9, C6—C7—C8 sont respectivement 120,03°, 119,76°. Les données obtenues lors de l'analyse structurale de la molécule montrent un meilleur accord avec la valeur standard qui est de 120°. Ensuite, les grandes valeurs des angles de liaison de N1—C1—C2 = 124,67° et N1—C9—C4 = 123,21° sont dus à la présence de l'électron d'une seule paire d'azote. Ces électrons ne font pas partie du système aromatique.

La valeur moyenne des angles de valence suivantes, N2—N3—C12, N2—C11—N4, C11—N4—C12, N3—C12—N4 et N3—N2—C11 est aux alentours de 108° en tenant compte des résultats des trois méthodes.

L'angle dièdre N1—C9—C4—C3 est de -0,28° et C3—C4—C9—C8 est de -179,73°. Ces deux valeurs montrent que le noyau quinoléine est planaire.

Ainsi, à partir des résultats des angles de torsion obtenus par les trois méthodes (DRX, HF et DFT), nous pouvons remarquer que la molécule étudiée n'est plane dans sa totalité.

En résumé et comme a été signalé auparavant, les résultats de l'étude expérimentale par diffraction des rayons X sont concordent bien avec ceux de l'étude théorique réalisée à l'aide des méthodes de calcul HF et DFT sauf quelques différences ont été observées. Ces différences sont dues au fait que les valeurs théoriques appartiennent à la molécule isolée en phase gazeuse et les valeurs expérimentales sont attribuées à la molécule à l'état solide.

Il est connu que les techniques de la DFT utilisant les fonctionnelles d'échange corrélation et les jeux de base disponibles conduisent à des prédictions de la conformation moléculaire à partir de l'optimisation de la géométrie avec des précisions acceptables comparées aux résultats expérimentaux.

7.1.5 Caractéristiques supramoléculaires :

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

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

- La distance donneur-hydrogène : A-H.
- La distance hydrogène-accepteur : H...B.
- l'angle donneur-hydrogène-accepteur : A-H...B.

La force d'une liaison hydrogène est d'autant plus grande que le donneur est plus électronégatif.

Dans le cristal, des liaisons hydrogène de type C-H...O et C-H...N (Tableau III-8) relient les molécules en trois dimensions. Ces liaisons assurent l'empilement moléculaire dans la maille, comme on peut le voir sur la figure III-16

Tableau III-8: *Liaisons hydrogènes*

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
C2–H2...N3 ⁱ	0,95	2,51	3,4444(14)	167
C10–H10A...O2 ⁱⁱ	0,99	2,52	3,4637(13)	159
C15–H15B...N2 ⁱⁱⁱ	0,99	2,58	3,4636(14)	148
C17–H17B...O1 ^{iv}	0,99	2,50	3,4481(12)	161

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

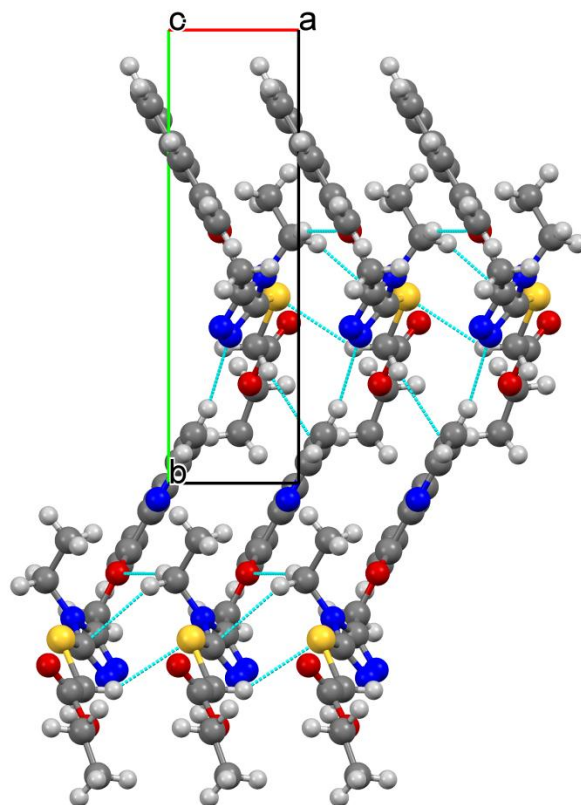


Figure III-16: Empilement moléculaire, vu le long de l'axe C de la maille.

7.1.6 Analyse de surface d'Hirshfeld

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

Une analyse de SH a été réalisée avec le logiciel Crystal Explorer [29]. Une surface Hirshfeld est définie comme l'ensemble des points où le rapport entre la densité électronique promoléculaire et la densité électronique du procrystal est supérieur ou égal à 0,5. Elle est représentée en général pour un rapport égal à 0,5.

Propriétés des surfaces d_e , d_i et d_{norm}

Certaines propriétés peuvent être représentées sur une surface Hirshfeld telles que

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

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

La surface d'Hirshfeld du composé étudié est présentée sur la Figure III-17. Cette figure montre les surfaces cartographiées dans l'intervalle de -0,91 à 1,247 Å. Les grandes taches rouges foncés sur la SH indiquent les interactions de contact étroit, qui sont principalement responsables des contacts de liaison hydrogène significatifs.

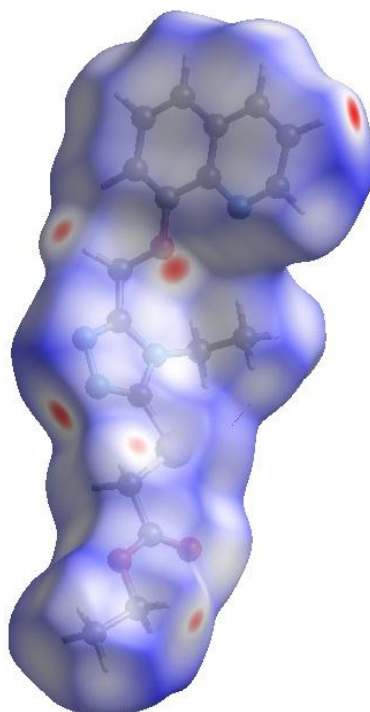


Figure III-17 : Surface d'Hirshfeld de la molécule.

La figure III-18 montre la surface d'Hirshfeld de la molécule principale entourée par d'autres molécules voisines où nous pouvons voir quelques contacts intermoléculaires les plus proches.

L'empilement cristallin du composé étudié est assuré par des liaisons faibles de type hydrogène qui forment l'architecture tridimensionnelle de cet empilement. Ces liaisons sont de type C-H...O et C-H...N comme on peut le voir sur la figure III-18. D'autres liaisons de type π - π qui assurent le lien entre les cycles quinoléiques des molécules voisines sont aussi observées. Pour ces liaisons, la distance entre les deux barycentres étant 3.6169 (6) Å.

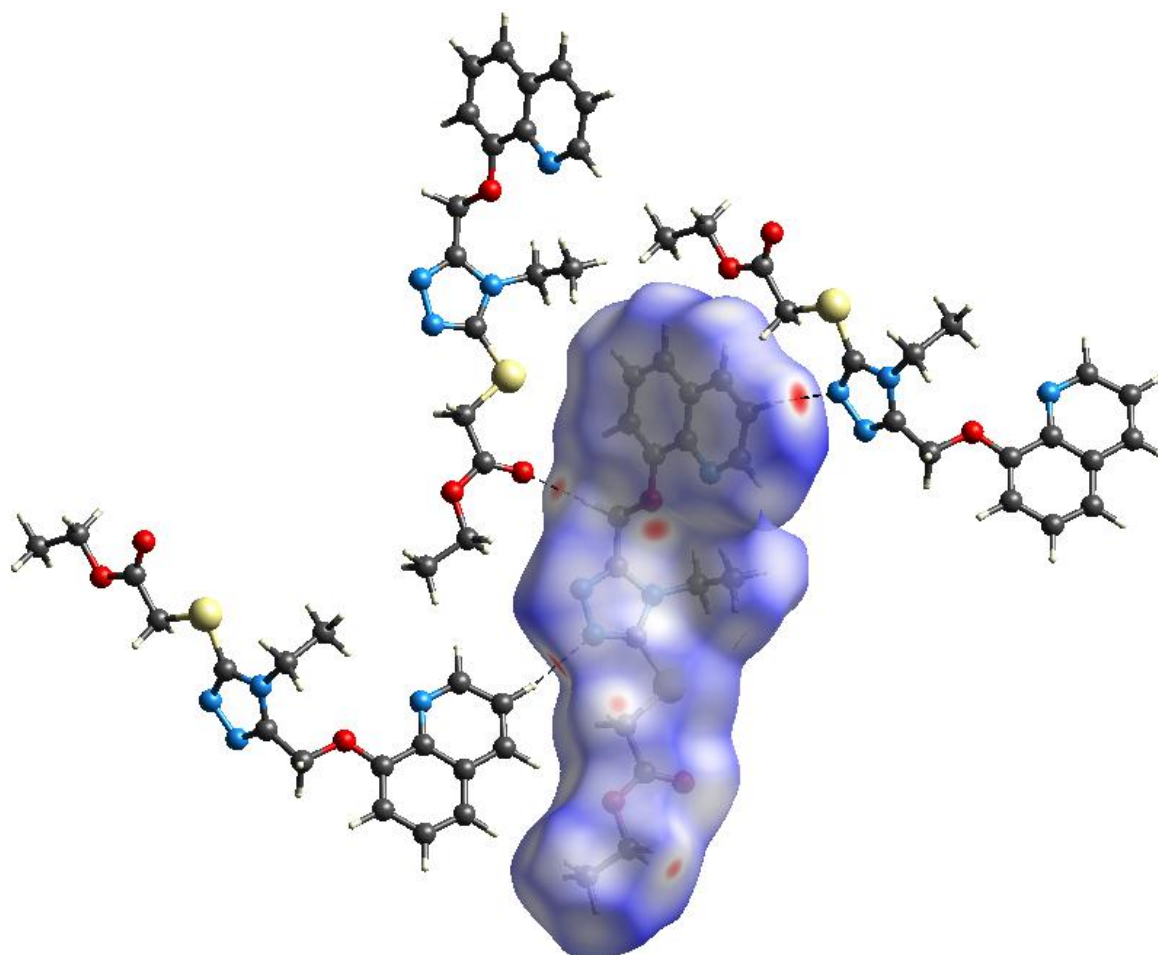


Figure III-18 : *Surface d'Hirshfeld avec quelques contacts intermoléculaires.*

La figure de proportionnalité donnant d_e en fonction de d_i est présentée ci-dessous (Figure III-19). Cette figure indique que les contacts les plus importants, qui sont nécessaires pour les molécules organiques, sont les interactions de type H...H qui contribuent avec un pourcentage de 47,7% à la HS de la molécule.

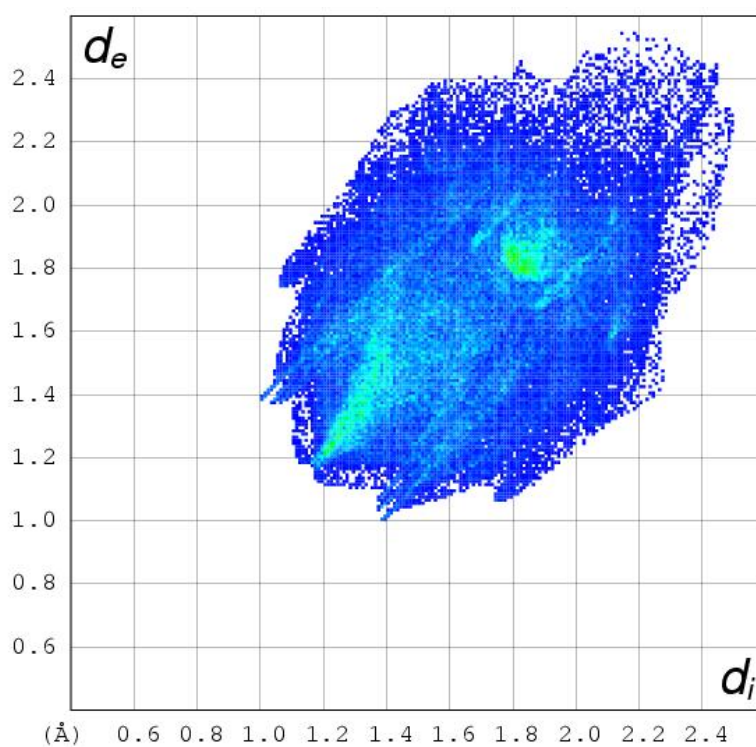


Figure III-19 : Contacts de la surface Hirshfeld de la molécule.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Solomon, W., Ronihold, V. N., Pelletie, Ed. S. W. The Chemistry of Alkaloïdes, New York, 301, (1970).
- [2] Barton, D., Ollis, D. Comprehensive organic Chemistry, the synthesis and reactions of organic compound, ed. Lst, 1e ed., Vol IV, 160, (1979).
- [3] Kaminsh, D., Murayama, R., R. I. J. Med. Chem, 11, 160, (1968).
- [4] Katritzky, R.A., Rees, W.C., Scriven, E. F.V., Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, 1st, éd. Elsevier Sciencs Ltd, Oxford, , 5, 294,(1996).
- [5] Claylon, G.D., Clayton, F.E., Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Part Toxicology, II, 4eme éd. John Wiley & Sons, Inc, New York, 3394, (1994).
- [6] Allinger, N.L., Cava, M.P., De Jong, D.C., Johnson, C.R., Lebel, N.A., C.L. Stevens, Chimie Organique, éd. Mc Graw-Hill, Paris, 774, (1975).
- [7] Meth-Cohn, O., Heterocycles, 35, 539, (1993).
- [8] Barton, D., Ollis, W.D., Comprehensive organic chemistry, the synthesis and Reactions of organic compound, éd. Lst., 1ere éd., 4, 160, (1979).
- [9] Katritzky, R.A., Rees, W.C., Scriven, E.F.V., Comprehensive heterocyclic Chemistry, 1ere éd., 5, 294,(1994).
- [10] Barton, S.D., Ollis, W.D., Comprehensive organic chemistry, the synthesis andReactions of organic compound, 1e éd. Lst , 4, 180, (1979).
- [11] Chen, Y., Harang, C., Huang, Z., Tseng, C., Bioagamic and Med.. Chem., 14, 3098,(2006).
- [12] Barton, D. et David, W. Ollis, Comprehensive Organic Chemistry, the synthesis and Reactions of organic compound², éd. Lst, 1ere éd, 4, 157,(1979).

- [13] Wan, J., et al, *Med. Chem. Res.*, 19, 970–983, (2010).
- [14] Kurbatova, S. V., Kharitonova, O. V., Finkelshtein, E. E., *Russ. J. Phys. Chem.*, 82, No. 11, 1932–1937, (2008).
- [15] Kane, M.J.; Miller, F.P., U.S.4, 952, 593 (C1.514-340; A61K31/34), 28 aug 1990, USAppl. 792, 367, 29 Oct 1985; 4PP. Cont-in-part of U.S. Ser. No. 792, 367, abandoned. *Chem. Abstr.*, 108, 6027j, (1988).
- [16] Vevka, M. Markalin, M.; Miroslav, C.; CS. 234, 892 (CI.CO 7D249/12), 15 jan 1987, appl. 84/882, 08 Feb 1984; SPP. *Chem. Abstr.*, 108, 6027j, (1988).
- [17] Bozo, E., et al., *Arch. Pharm. (Weinheim Ger.)*, 1989, 322, 583; *Chem Abstr.*, 112, 55731a, (1990).
- [18] Hasegawa, K.; Kariyama, T., et al., *Kokia Tolcyo Koho Jp.*, 1986, 61 ; 148 ; 176 ; *Chem. Abstr.*, 106, 33125e, (1987).
- [19] Kofman, T. P., *Russ. J. Org. Chem.*, 38, No. 9, 1231-1243, (2002).
- [20] Xiao-bo, J., et al, *J. Shanghai University.*, 11, No. 5, 521–526, (2007).
- [21] Sheldrick, G. M., SHELXS-97, a program for crystal structure resolution; university of Gottingen, Germany, (2015).
- [22] Pannetier, J., powder diffraction techniques. Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., Springer Verlag 207, (1994).
- [23] Sheldrick, G. M., SHELXL-97, a program for crystal structure refinement; university of Gottingen, Germany, (2015).
- [24] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, H. Nakatsuji, G. A., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H.,

Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta, Jr., J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Cioslowski, J. V. Ortiz, J., and Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, Gaussian 09, Revision A.02, (2009).

[25] Boucekkine, G. Méthodes de la chimie quantique, Techn. Ing., AF6050, (2007).

[26] Jensen, F., Wiley, J. Introduction to Computational Chemistry, Chichester., Angleterre, (1999).

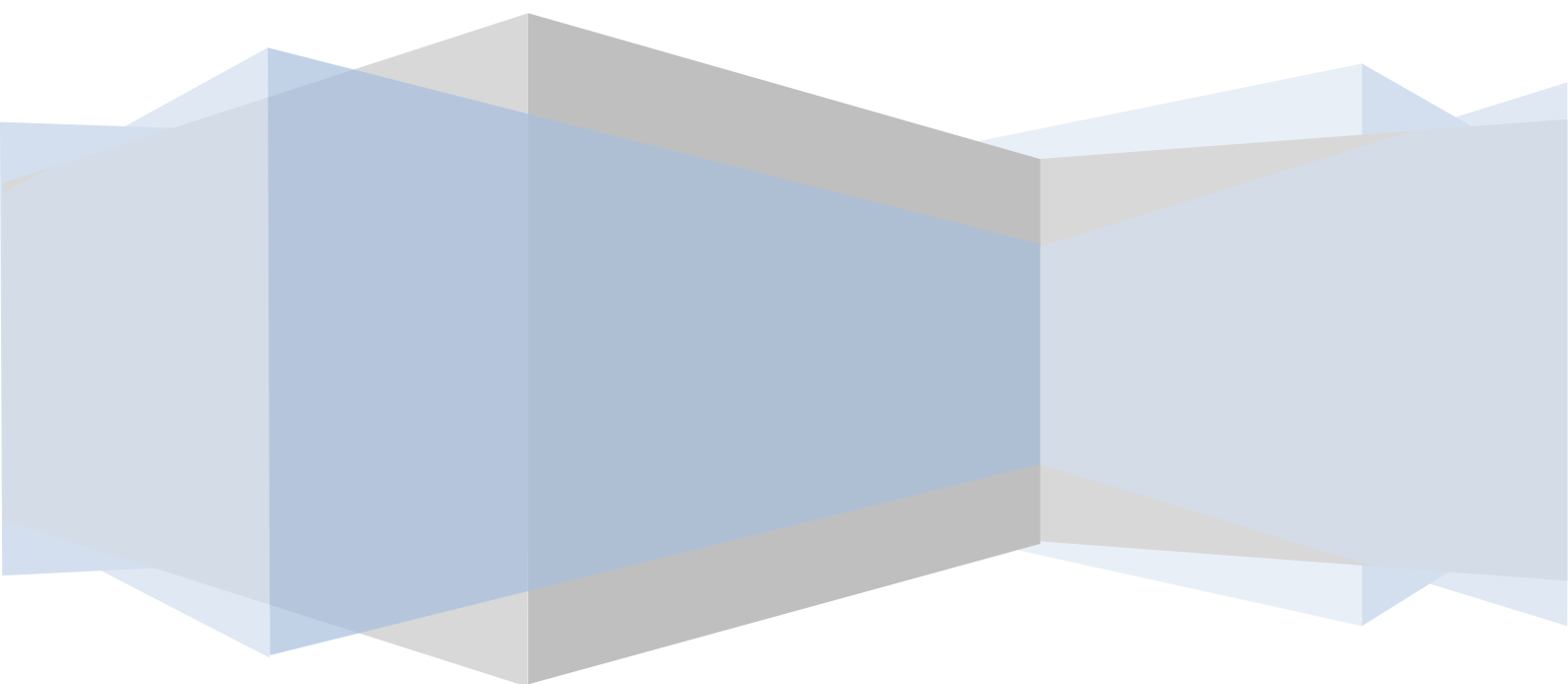
[27] Cabrera A., Miranda L. D., Reyes H., Aguirre G. & Chávez D. Acta Cryst. E71, o939, (2015).

[28] Sunitha V. M., Naveen S., Manjunath H. R., Benaka Prasad S. B., Manivannan V. & Lokanath N. K. Acta Cryst. E71, o341-o342, (2015).

[29] McKinnon, J. J., Jayatilaka, D. and Spackman, M. A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. Chem. Commun. 3814–3816, (2007).

Chapitre IV

*Analyse vibrationnelle du composé
ethyl 2-{{[4-ethyl-5-(quinolin-8-
yloxymethyl)-4H-1,2,4-triazol-3-
yl]sulfanyl}acetate.*



1. Etude spectroscopique par infrarouge :

En parallèle à ce travail d'optimisation géométrique (calcul théorique) et cristallographique (expérimental) de la molécule étudiée, nous avons mené une étude spectroscopique IR que nous avons comparé aux résultats expérimentaux. Cette technique fournit des informations sur les groupements fonctionnels d'une molécule.

Le but essentiel de cette partie du travail est d'assigner l'ensemble des modes de vibration internes de la molécule pour l'obtention d'une conformation moléculaire calculée similaire à celle donnée par l'expérience.

Les calculs du spectre IR théorique a été effectué à l'aide du programme Gaussian 09 avec les mêmes méthodes et bases de calcul utilisées lors de l'optimisation de la structure.

Le spectre FTIR expérimental a été obtenu par un spectromètre JASCO FT / IR4200.

Les résultats du calcul et les données expérimentales sont illustrés dans le Tableau IV-1. La structure présente 132 modes normaux de vibrations (3N-6). Un facteur d'échelle est utilisé pour obtenir des nombres d'ondes de vibration corrects et plus proches aux valeurs expérimentales. Les facteurs de correction pour 6-31G (d, p) et 6-311G (d, p) sont 0,961 et 0,967 respectivement. [1]

Chapitre IV : Analyse vibrationnelle du composé Ethyl 2-[[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxy)méthyl]-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanylfacetate

Tableau IV-1: Comparaison entre les fréquences infrarouge expérimentales et calculées par la méthode DFT/B3LYP.

Mode	Expérimental		B3LYP/6-31G(d,p)			B3LYP/6-311G(d,p)			Assignements
	Freq	IR	Unscaled	Scaled	IR	Unscaled	Scaled	IR	
132	3228,683	0,9741	3228,714	3102,794	9,613	3210,4	3104,457	8,11	$\nu_s \text{CH}_{(q)}=76,5\%$
131	3210,045	0,9745	3209,865	3084,680	22,31	3191,1	3085,794	22,4	$\nu_s \text{CH}_{(q)}=81,8\%$
130	3202,877	0,9747	3202,165	3077,281	30,09	3184,6	3079,508	28,8	$\nu_{as} \text{CH}_{(q)}=81,4\%$
129	3185,672	0,9749	3185,657	3061,416	2,560	3168,2	3063,649	2,21	$\nu_{as} \text{CH}_{(q)}=79,9\%$
128	3184,238	0,9747	3183,067	3058,927	5,689	3165,6	3061,135	5,86	$\nu_{as} \text{CH}_{(q)}=80,2\%$
127	3158,432	0,9736	3157,917	3034,758	21,42	3138,7	3035,123	20,6	$\nu_{as} \text{CH}_{(q)}=71,3\%$
126	3154,131	0,9747	3153,238	3030,262	2,452	3129,7	3026,420	0,01	$\nu_{as} \text{CH}_{(\text{CH}_3)} + \nu_{as} \text{CH}_{(\text{CH}_2)}=57,7\%+16\%$
125	3145,529	0,9757	3145,617	3022,938	0,087	3128,8	3025,550	2,82	$\nu_{as} \text{CH}_{(\text{CH}_2)}=70,4\%$
124	3142,661	0,9762	3142,264	3019,72	32,46	3118,6	3015,686	38,6	$\nu_{as} \text{CH}_{(\text{CH}_3)} + \nu_{as} \text{CH}_{(\text{CH}_2)}=53,9\%+23,2\%$
123	3132,625	0,9753	3132,893	3010,711	22,52	3107,2	3004,662	25,4	$\nu_{as} \text{CH}_{(\text{CH}_3)}=71,5\%$
122	3129,758	0,9748	3129,118	3007,082	40,27	3106,5	3003,986	42,2	$\nu_{as} \text{CH}_{(\text{CH}_3)} + \nu_{as} \text{CH}_{(\text{CH}_2)}=49,6\%+25,5\%$
121	3118,288	0,9740	3118,730	2997,010	5,674	3095,9	2993,735	6,77	$\nu_{as} \text{CH}_{(\text{CH}_3)} + \nu_{as} \text{CH}_{(\text{CH}_2)}=32,4\%+37,2\%$
120	3111,120	0,9717	3110,581	2989,268	6,813	3090,3	2988,320	3,04	$\nu_{as} \text{CH}_{(\text{CH}_3)} + \nu_{as} \text{CH}_{(\text{CH}_2)}=21,4\%+49,5\%$
119	3098,217	0,9716	3098,384	2977,547	11,07	3086,0	2984,16	13,2	$\nu_s \text{CH}_{(\text{CH}_2)}=77,9\%$
118	3088,181	0,9717	3087,419	2967,010	9,866	3075,7	2974,202	8,47	$\nu_{as} \text{CH}_{(\text{CH}_2)}=63,6\%$
117	3069,543	0,9664	3068,885	2949,199	17,21	3054,7	2953,895	17,7	$\nu_s \text{CH}_{(\text{CH}_2)}=60,1\%$
116	3068,109	0,9632	3068,569	2948,895	17,19	3054,4	2953,605	16,5	$\nu_s \text{CH}_{(\text{CH}_2)}=68,4\%$
115	3058,073	0,9468	3057,852	2938,596	16,56	3039,4	2939,010	18,1	$\nu_s \text{CH}_{(\text{CH}_3)}=89,8\%$
114	3052,338	0,9518	3052,536	2933,487	17,66	3034,5	2934,362	18,5	$\nu_s \text{CH}_{(\text{CH}_3)}=87,2\%$
113	3000,725	0,9443	3001,493	2884,435	26,02	2991,1	2892,394	26,5	$\nu_s \text{CH}_{(\text{CH}_2)}=68,4\%$
112	1719,001	0,8092	1819,943	1748,965	174,9	1803,2	1743,694	191	$\nu \text{C}=\text{O}=22,4\%$
111	1667,388	0,9527	1667,703	1602,663	26,98	1653,1	1598,548	26,5	$\nu_{as} \text{CC}_{(q)} + \delta_s \text{CCH}_{(q)} + \delta_{as} \text{CCC}_{(q)}=27,3\%+23,1\%+15,2\%$
110	1653,051	0,9593	1653,606	1589,116	14,88	1639,7	1585,590	13,9	$\nu_{as} \text{CC}_{(q)} + \delta_s \text{CCH}_{(q)}=26,2\%+41,1\%$
109	1620,076	0,9205	1619,875	1556,610	58,06	1605,5	1552,519	56,1	$\nu_s \text{CC}_{(q)} + \delta_{as} \text{CCH}_{(q)} + \delta_{as} \text{CCC}_{(q)}=25,5\%+18,5\%+15,6\%$
108	1575,632	0,9339	1575,164	1513,733	9,646	1567,2	1515,482	9,72	$\nu \text{N}=\text{C}_{(t)}=9,9\%$
107	1549,825	0,9890	1550,869	1490,385	71,72	1537,3	1486,569	73,4	$\nu_{as} \text{CC}_{(q)} + \delta_s \text{CCH}_{(q)}=21,5\%+32,7\%$
106	1531,187	0,9502	1531,543	1471,813	4,591	1521,7	1471,484	5,46	$\tau \text{HCH}_{(\text{CH}_3)} + \delta_s \text{HCH}_{(\text{CH}_2)} + \tau \text{HCCH}=12\%+10,9\%+35,6\%$
105	1529,755	0,9507	1530,870	1471,166	15,47	1520,8	1470,614	22,0	$\delta_s \text{HCH}_{(\text{CH}_3)} + \tau \text{NCCH} + \rho \text{HCCH}=15,9\%+10,2\%+24\%$
104	1519,718	0,9869	1519,743	1460,473	15,14	1508,1	1458,333	15,8	$\tau \text{HCCN} + \rho \text{CCH}_{(q)} + \gamma \text{HCCN} + \gamma \text{HCOC}=7,3\%+23,1\%+7,2\%+6\%$

Chapitre IV : Analyse vibrationnelle du composé Ethyl 2-[[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxy)méthyl]-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanylfacetate

TableaIV-1 (suite)

Mode	Expérimental		B3LYP/6-31G(d,p)			B3LYP/6-311G(d,p)			Assignements
	Freq	IR	Unscaled	Scaled	IR	Unscaled	Scaled	IR	
103	1516,850	0,9902	1516,819	1457,663	32,35	1506,8	1457,076	24,6	τ HCNC+ τ HCCH+ δ_s NCH+ τ NCCH=12%+22,4%+7%+6,2%
102	1511,115	0,9784	1511,832	1452,871	2,611	1500,7	1451,177	3,52	γ HCH _(CH₃) + τ OCCH + τ HCOC + τ HCCH=20,6%+11,6%+8%+30,6%
101	1509,682	0,9706	1509,927	1451,040	2,365	1498,5	1449,050	6,45	δ_{as} HCH _(CH₃) + τ NCCH + τ HCCH=24,4%+12,6%+29,4%
100	1505,381	0,9073	1505,736	1447,012	72,15	1495,1	1445,762	72,3	ρ CCH _(q) + τ OCH+ τ HCOC+ τ HCC=N+ τ HCCN=16,9%+9,8%+9,3%+9,2%+9,2%
99	1499,646	0,8695	1500,737	1442,208	5,453	1486,6	1437,542	7,68	δ_{as} HCH _(CH₃) + τ OCCH + τ HCCH=27,8%+19,6%+40,3%
98	1488,177	0,8788	1487,717	1429,696	58,80	1477,8	1429,033	66,1	γ HCNH+ τ HCCH=12,8%+20,2%
97	1468,105	0,8954	1467,961	1410,711	17,88	2765	0,267376	19,8	ν_{as} CC _(q) + δ_{sx} CCH _(q) =16,6%+49,4%
96	1455,201	0,8513	1454,689	1397,956	54,01	1445,7	1397,992	51,2	τ SCH+ τ OCH+ τ HCSC + τ HCCO=6,7%+15,4%+14,8%+14,1%+14,1%
95	1439,431	0,8764	1439,883	1383,728	4,739	1429,3	1382,133	6,53	γ OCH+ δ_{sx} CCH+ τ HCCH=7,1%+16,3%+11,3%
94	1437,997	0,8944	1438,281	1382,188	23,36	1427,6	1380,489	29,8	δ_{as} CCH+ δ_{as} HCH + τ HCNC=14,4%+14,9%+7,6%
93	1433,696	0,9286	1433,977	1378,052	7,231	1424,6	1377,588	9,07	γ CCH _(q) =15,3%
92	1426,527	0,9254	1426,772	1371,128	130,8	1417,7	1370,916	127	ν_s C=N+ τ HCNC=9,6%+8,9%
91	1409,323	0,9137	1408,059	1353,145	78,05	1400,9	1354,670	3,71	ν_{as} CC _(q) + δ_{as} CCC _(q) =31%+10,1%
90	1407,889	0,8847	1407,326	1352,440	6,023	1395,1	1349,062	13,7	δ_s OCH+ γ HCCH =6,7%+10,2%
89	1405,022	0,8349	1405,354	1350,545	15,20	1394,6	1348,578	132	ν_{as} C=N+ ν_{as} CN+ τ NCH+ γ HCCH=6,7%+6,4%+6%+10,9%
88	1397,853	0,8667	1397,934	1343,415	75,48	1392,6	1346,644	14,7	δ_s OCH+ γ HCNC + γ HCOC=8,7%+7,7%+6,1%
87	1386,383	0,8809	1385,091	1331,073	27,35	1378,5	1333,010	33,2	γ NCH+ γ HCNC+ τ HCCH=8,6%+11%+14%
86	1367,746	0,8451	1367,551	1314,217	44,89	1351,7	1307,094	50,6	ν_{as} CC _(q) + ν_{as} CN+ ρ CCH _(q) =19,7%+8,1%+28,9%
85	1341,939	0,9465	1341,309	1288,998	284,5	1330,8	1286,884	234	γ SCH+ τ HCCH + τ HCCO+ τ HCC=O =9,6%+10,8%+6,9%+6,8%
84	1308,964	0,7909	1308,805	1257,762	38,15	1302,2	1259,227	7,64	τ HCNC+ τ HCCH=8,9%+10,4%
83	1297,495	0,7886	1297,460	1246,859	0,721	1296,9	1254,102	1,18	τ CCH _(CH₃) + τ OCH+ τ OCCH + τ HCCH =17,2%+16,7%+7%+33%
82	1296,061	0,8055	1296,120	1245,571	228,2	1284,0	1241,628	222	ρ CCH _(q) + τ HCNC=17%+5,7%
81	1275,989	0,9310	1275,947	1226,185	1,020	1270,6	1228,670	1,14	ν CN _(q) + ρ CCH _(q) + δ_{as} CCC _(q) + δ_{as} NCH _(q) =8,2%+31,6%+18%+7,3%
80	1257,351	0,7823	1257,448	1208,408	6,869	1257,2	1215,712	10,1	τ OCH + τ HCC=N + τ HCCN=12,2%+8,1%+8,7%
79	1247,315	0,8605	1246,380	1197,771	3,628	1236,8	1195,986	4,59	ν_{as} CC _(q) + ν_{as} CN _(q) + ρ CCH _(q) =20,8%+6,8%+41,5%
78	1237,280	0,8890	1236,704	1188,473	11,90	1234,4	1193,665	10,0	τ HCCN=6%
77	1214,340	0,9426	1214,023	1166,676	19,87	1207,1	1167,266	29,7	δ_{sx} CCH _(q) =43,9%
76	1204,305	0,9561	1204,922	1157,930	536,1	1191,1	1151,794	592	γ SCH+ γ HCSC + τ HCCO + γ HCC=O =10,1%+6,8%+5,5%+5,5%
75	1184,233	0,7979	1184,691	1138,488	4,323	1178,8	1139,810	3,96	ρ OCH+ τ CCH+ γ OCH+ τ HCCH+ ρ HCOC=11,4%+10,7%+10,7%+36,8%+10%
74	1167,028	0,7628	1167,071	1121,555	11,23	1160,1	1121,817	9,39	ν_{as} CC _(q) + δ_{sx} CCH _(q) =15,4%+52,4%

Chapitre IV : Analyse vibrationnelle du composé Ethyl 2-[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxy)méthyl]-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanylfacetate

Tableau IV-1 (suite)

Mode	Expérimental		B3LYP/6-31G(d,p)			B3LYP/6-311G(d,p)			Assignements
	Freq	IR	Unscaled	Scaled	IR	Unscaled	Scaled	IR	
73	1162,727	0,8016	1162,617	1117,275	36,23	1159,1	1120,850	9,19	$\rho\text{HCNC}+\tau\text{HCCH}+\tau\text{NCCH}=8,4\%+24,1\%+7,5\%$
72	1155,559	0,8465	1155,740	1110,666	0,046	1157,7	1119,496	39,9	$\tau\text{CCH}+\tau\text{SCH}+\tau\text{HCC}=\text{O}+\tau\text{HCSC}=18,8\%+15,3\%+13,8\%+10,7\%$
71	1141,222	0,8629	1141,015	1096,516	14,00	1136,5	1098,996	13,9	$\tau\text{CCH}+\tau\text{OCCH}+\tau\text{HCCH}=20\%+10,9\%+16,4\%$
70	1134,053	0,8584	1134,515	1090,269	181,5	1128,4	1091,163	215	$\delta_{\text{as}}\text{CCH}_{(q)}+\delta_{\text{as}}\text{CCC}_{(q)}=24,2\%+12\%$
69	1115,415	0,8690	1115,774	1072,259	5,403	1110,8	1074,144	4,95	$\tau\text{CCH}+\tau\text{HCCH}+\tau\text{NCCH}+\tau\text{HCNC}=15,9\%+18,1\%+8,6\%+6,7\%$
68	1108,246	0,7129	1107,341	1064,155	15,36	1099,8	1063,507	18,6	$\nu_{\text{as}}\text{CC}_{(q)}+\delta_{\text{sx}}\text{CCH}_{(q)}=16,3\%+28,5\%$
67	1088,175	0,8361	1088,081	1045,646	17,74	1078,5	1042,910	14,4	$\nu\text{NN}_{(q)}=11,5\%$
66	1060,935	0,9153	1060,926	1019,550	4,979	1053,6	1018,831	4,88	$\nu_{\text{s}}\text{CC}_{(q)}+\nu_{\text{s}}\text{CN}_{(q)}=27\%+31\%$
65	1053,766	0,9340	1053,730	1012,635	66,54	1042,5	1008,098	77,4	$\nu\text{CC}+\nu\text{CO}+\delta_{\text{as}}\text{CCH}+\tau\text{HCCH}=11,4\%+12,9\%+10,9\%+13,3\%$
64	1026,526	0,9139	1026,258	986,2340	8,916	1023,1	989,3377	7,90	$\rho\text{OCH}+\rho\text{HCOC}+\rho\text{HCC}=\text{N}+\rho\text{HCCN}=6,1\%+14\%+11,8\%+7\%$
63	1015,057	0,8450	1015,815	976,1982	34,83	1007,2	973,9624	46,5	$\nu\text{CO}+\rho\text{CCC}=7,6\%+12\%$
62	1002,153	0,9003	1002,362	963,2699	6,191	1001,2	968,1604	0,56	$\nu_{\text{as}}\text{CN}+\delta\text{C}=\text{NN}+\tau\text{HCCH}+\rho\text{HCOC}=6,4\%+6,5\%+13,8\%+6,3\%$
61	997,8523	0,8876	997,2761	958,3823	0,608	999,88	966,8840	5,47	$\tau\text{HCCH}+\tau\text{CCCH}=31,8\%+35,9\%$
60	976,3469	0,9092	975,7022	937,6498	6,966	976,23	944,0144	0,13	$\delta_{\text{s}}\text{CCH}+\tau\text{HCCH}=11,3\%+12,5\%$
59	972,0458	0,9013	971,1521	933,2772	0,175	971,37	939,3148	5,91	$\tau\text{HCCH}_{(q)}+\tau\text{CCCH}_{(q)}+\tau\text{CCCC}_{(q)}=32,2\%+39,7\%+12,8\%$
58	964,8773	0,8889	964,9673	927,3336	0,267	964,75	932,9133	0,03	$\tau\text{CCCH}_{(q)}+\tau\text{HCCH}_{(q)}=41,4\%+21,3\%$
57	962,0099	0,9017	961,4116	923,9166	2,578	957,87	926,2603	3,95	$\nu\text{CC}=10,8\%$
56	924,7338	0,9356	924,4912	888,4360	8,617	923,10	892,6377	11,1	$\rho\text{SCH}+\rho\text{HCSC}+\rho\text{HCC}=\text{O}+\rho\text{HCCO}=13,9\%+12,2\%+8,2\%+23,3\%$
55	896,0599	0,9588	895,1581	860,2469	0,427	894,71	865,1846	1,44	$\rho\text{CCH}_{(q)}+\delta_{\text{sx}}\text{CCC}=11,3\%+13,1\%$
54	893,1925	0,9676	892,0947	857,3030	15,52	889,01	859,6727	17,5	$\tau\text{CCH}+\tau\text{HCCH}=12,1\%+15\%$
53	877,4218	0,9712	877,8908	843,6530	0,237	880,88	851,8110	0,12	$\tau\text{HCCH}_{(q)}+\tau\text{CCCH}_{(q)}+\tau\text{CCCC}_{(q)}=16,2\%+41,4\%+12,6\%$
52	843,0131	0,9837	842,8021	809,9328	21,06	842,95	815,1327	20,9	$\tau\text{HCNC}=9\%$
51	834,4110	0,9749	833,6437	801,1316	36,70	837,47	809,8335	25,2	$\gamma\text{CCCH}_{(q)}+\gamma\text{CCCC}_{(q)}=33,6\%+24,2\%$
50	818,6403	0,7609	818,5087	786,5869	3,730	818,58	791,5669	4,29	$\rho\text{CCH}_{(q)}+\rho\text{CCC}_{(q)}+\tau\text{HCNC}=16,8\%+17,7\%+8\%$
49	812,9055	0,8889	812,6707	780,9766	0,944	812,60	785,7842	1,02	$\tau\text{CCH}+\rho\text{CCH}+\tau\text{HCCH}+\rho\text{HCOC}+\tau\text{OCCH}=14,2\%+13,2\%+32,5\%+19,2\%+7,2\%$
48	804,3034	0,9315	804,2022	772,8383	28,20	809,08	782,3804	46,5	$\gamma\text{CCCH}_{(q)}+\gamma\text{CCCC}_{(q)}+\rho\text{HCNC}=17,5\%+14,2\%+7,9\%$
47	802,8697	0,9055	802,8365	771,5259	25,23	801,97	775,5050	33,9	$\gamma\text{CCCH}_{(q)}+\gamma\text{CCCC}_{(q)}+\rho\text{HCNC}=14,7\%+10,2\%+10\%$
46	787,0990	0,8425	786,3060	755,6401	2,983	780,74	754,9756	3,48	$\nu\text{CS}+\rho\text{HCNC}=10,9\%+6,5\%$
45	765,5936	0,9435	765,8916	736,0218	19,73	762,71	737,5406	24,4	$\tau\text{CCCH}_{(q)}+\gamma\text{CCCN}_{(q)}=54,8\%+6,7\%$
44	729,7512	0,8724	729,4208	700,9734	1,382	726,88	702,8930	1,97	$\nu_{\text{s}}\text{CC}_{(q)}+\rho\text{HCCH}=13,5\%+11,1\%$

Chapitre IV : Analyse vibrationnelle du composé Ethyl 2-[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxy)méthyl]-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanylfacetate

Tableau IV-1 (suite)

Mode	Expérimental		B3LYP/6-31G(d,p)			B3LYP/6-311G(d,p)			Assignements
	Freq	IR	Unscaled	Scaled	IR	Unscaled	Scaled	IR	
43	711,1131	0,9388	711,4489	683,7024	20,15	712,71	689,1906	17,9	YHCNC=10,4%
42	703,9446	0,8566	703,6502	676,2078	3,559	706,27	682,9631	4,57	YHCNC=11,6%
41	691,0414	0,9310	691,7130	664,7362	2,368	692,79	669,9279	2,34	τ HCNC + YHCC=N + YHCCN+ τ NC=NN _(q) =7,1%+6,8%+7,1%+6,1%
40	663,8012	0,9525	663,6113	637,7305	7,343	662,51	640,6472	7,74	τ HCCN + δ_s HCNC=5,5%+5,6%
39	653,7653	0,9126	653,4376	627,9535	1,963	656,90	635,2223	1,38	τ CCCH _(q) + τ CCCC _(q) + τ NCCC _(q) + τ CCNC _(q) =21%+28,6%+9,5%+9,1%
38	615,0555	0,9703	615,6880	591,6762	2,626	616,69	596,3392	1,92	δ_{as} CCC _(q) + ρ CCH _(q) =16,5%+12,6%
37	590,6827	0,9735	590,9216	567,8757	0,661	592,54	572,9862	1,53	τ CCCH _(q) + τ CCCC _(q) =21,7%+28,6%
36	573,4783	0,9267	573,0922	550,7416	3,668	577,63	558,5682	2,87	ρ HCC=O + ρ HCSC=20,1%+15,6%
35	559,1414	0,9684	558,5254	536,7429	2,437	558,50	540,0695	2,27	ρ CCH _(q) + ρ CCC _(q) =10,5%+15,2%
34	526,1664	0,9771	526,8784	506,3301	0,687	526,85	509,4640	0,52	δ_s CCC _(q) =17,4%
33	501,7935	0,9739	501,5014	481,9429	6,259	500,37	483,8578	7,63	τ HCCH + ρ HCNC=18,5%+7%
32	497,4925	0,9522	482,8221	463,9920	3,525	481,15	465,2721	3,05	ρ CCC _(q) + ρ CCCC _(q) =7,5%+7%
31	496,0588	0,9523	480,7033	461,9559	0,356	479,99	464,1503	0,14	τ CCCH _(q) + τ CCCC _(q) + τ CCCN _(q) =25,4%+25,4%+9,9%
30	494,6251	0,9581	468,1841	449,9249	3,174	468,17	452,7204	3,19	τ HCCH=11,8%
29	493,1914	0,9657	435,8963	418,8963	0,113	435,32	420,9544	0,16	τ CCCH _(q) + τ CCCC _(q) + τ CCNC _(q) =21,8%+24,9%+11,1%
28	491,7577	0,9709	427,5121	410,8391	2,635	427,05	412,9574	2,47	τ HCNC+ τ N=CNC =8%+6,9%
27	490,3240	0,9726	411,7058	395,6493	3,444	411,34	397,7658	4,26	τ HCCH=12,1%
26	488,8903	0,9717	368,3801	354,0133	1,009	366,47	354,3765	0,87	τ HCNC + ρ HCCN=7,3%+8,1%
25	487,4566	0,9673	350,4630	336,7949	14,04	349,53	337,9955	12,7	ρ HCCH+ ρ NCCH=16,4%+7,5%
24	486,0229	0,9561	306,6825	294,7219	0,681	302,81	292,8173	0,87	ρ HCCH+ ρ NCCH=26%+12,7%
23	484,5892	0,9371	274,6130	263,9031	0,755	272,52	263,5268	1,26	ρ HCCH+ τ CCCH _(q) + τ CCCC _(q) + β CCCO =14,9%+10,6%+16,4%+6,9%
22	483,1555	0,9176	272,0960	261,4843	1,514	269,25	260,3648	1,58	ρ HCCH _(q) + ρ HCCH=27,6%+14,2%
21	481,7218	0,9077	266,9433	256,5325	0,917	264,57	255,8392	0,97	ρ OCCH+ ρ HCCH=26,5%+51,4%
20	480,2881	0,9105	252,0968	242,2650	1,959	250,67	242,3979	2,55	ρ HCCH+ ρ NCCH=16,3%+8,7%
19	478,8544	0,9209	235,4763	226,2927	8,634	232,94	225,2530	7,48	ρ HCCH+ ρ NCCH=34,5%+18,9%
18	398,5674	0,9719	204,2382	196,2729	0,155	200,48	193,8642	0,11	ρ HCCH+ ρ NCCH+ ρ HCNC =14,1%+8,5%+11,9%
17	397,1337	0,9784	181,7123	174,6256	3,039	179,43	173,5088	3,37	τ CCCH _(q) + τ CCCC _(q) + ρ HCNC+ τ CCNC _(q) =13,5%+20,8%+7,2%+6,8%
16	395,7000	0,9853	175,8372	168,9796	3,165	174,19	168,4417	2,99	ρ HCNC=9,9%
15	394,2664	0,9864	149,2052	143,3862	6,832	148,62	143,7155	7,09	ρ HCC=N =7,8%
14	392,8327	0,9838	145,8025	140,1162	5,435	143,97	139,2190	5,87	ρ HCCH+ ρ OCCH+ τ CCOC+ β O=COC =14,1%+8,3%+7,3%+6%

Chapitre IV : Analyse vibrationnelle du composé Ethyl 2-[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxy)méthyl]-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanylfacetate

Tableau IV-1 (suite)

Mode	Expérimental		B3LYP/6-31G(d,p)			B3LYP/6-311G(d,p)			Assignements
	Freq	IR	Unscaled	Scaled	IR	Unscaled	Scaled	IR	
13	391,3990	0,9810	143,2304	137,6444	0,333	141,49	136,8208	0,50	$\tau\text{CCCC}_{(q)} + \tau\text{CCCN}_{(q)}=14,2\%+9,3\%$
12	389,9653	0,9811	138,5331	133,1303	1,681	138,43	133,8618	1,85	$\Upsilon\text{HCC}=\text{O}+\rho\text{HCCH}=5,5\%+5,6\%$
11	388,5316	0,9853	116,2857	111,7506	3,677	115,69	111,8722	3,53	$\Upsilon\text{HCNC}+\rho\text{HCC}=\text{N}+\rho\text{HCCN}=7,3\%+6,1\%+6,3\%$
10	387,0979	0,9910	105,5130	101,3980	1,423	104,08	100,6454	1,26	$\rho\text{CCNC}+\rho\text{HCNC}=15,7\%+32,2\%$
9	385,6642	0,9932	82,9548	79,71956	4,028	82,361	79,64309	4,16	$\tau\text{CCOC}+\rho\text{HCC}=\text{N}=8,6\%+6,4\%$
8	384,2305	0,9901	69,9681	67,23934	0,227	68,694	66,42710	0,19	$\tau\text{SCC}=\text{O} + \tau\text{SCCO} + \rho\text{HCCO} + \rho\text{HCOC}=7\%+6,6\%+13,8\%+16,2\%$
7	382,7968	0,9873	52,9492	50,88418	2,058	52,742	51,00151	2,11	$\Upsilon\text{CCOC}+\rho\text{HCOC} + \tau\text{CCOC}=6,6\%+12,5\%+6,1\%$
6	381,3631	0,9900	48,8425	46,93764	1,809	48,372	46,77572	2,13	$\tau\text{N}=\text{CSC} + \rho\text{HCC}=\text{O} + \rho\text{HCCO} + \tau\text{CCOC} + \rho\text{HCOC}=6,1\%+6,3\%+6,3\%+7,8\%+16\%$
5	379,9294	0,9960	41,8393	40,20757	3,181	41,870	40,48829	3,30	$\rho\text{HCSC} + \tau\text{CCSC} + \tau\text{HCNC}=18,2\%+9\%+7\%$
4	378,4957	1,0000	29,9869	28,81741	1,377	29,050	28,09135	1,24	$\tau\text{HCC}=\text{N} + \rho\text{HCC}=\text{O} + \rho\text{HCCO} + \tau\text{HCOC}=6,7\%+9\%+8,8\%+6,8\%$
3	377,0620	1,0026	25,6263	24,62688	0,195	25,069	24,24172	0,25	$\rho\text{HCC}=\text{O} + \rho\text{HCCO} + \rho\text{HCSC} + \rho\text{HCOC} + \Upsilon\text{HCNC} =8,3\%+8,1\%+9,3\%+6\%+6,6\%$
2	375,6283	1,0003	21,5556	20,71493	0,588	21,641	20,92685	0,47	$\tau\text{CCOC} + \Upsilon\text{HCOC} + \Upsilon\text{CCOC} + \Upsilon\text{HCC}=\text{O} + \tau\text{HCCO}=6,3\%+17,6\%+9,6\%+6,3\%+6,1\%$
1	374,1946	1,0000	8,2960	7,972456	0,792	7,8922	7,631757	0,80	$\Upsilon\text{N}=\text{CSC} + \Upsilon\text{NCSC} + \Upsilon\text{HCC}=\text{O} + \tau\text{HCCO} + \Upsilon\text{HCSC} =6,3\%+6,6\%+10,2\%+9,8\%+8,4\%$

ν_{as} – Vibration de valence ou d'élongation Asymétrique; ν_{s} – Vibration de valence ou d'élongation Symétrique;

δ – Vibrations de déformation dans le plan; δ_{sx} – mouvement de cisaillement (scissoring); δ_{as} – déformation Asymétrique; δ_{s} – déformation Symétrique ;

ρ – rotation (rocking); Υ – balancement (wagging); τ – torsion (twisting);

β – Vibrations de déformation hors du plan;

(q) –cycle quinoléine; (t) –cycle triazole;

Par comparaison, les spectres IR obtenus à partir du B3LYP / 6-31G (d, p) ont donné de bons résultats par rapport aux spectres IR expérimentaux.

✚ Vibrations aliphatiques C-H :

Le groupe méthyle peut avoir les types de vibrations suivants: d'élongation symétrique et asymétrique, rotation, balancement, cisaillement et torsion.

Les vibrations d'élongation symétriques et asymétriques **C-H** sont habituellement attendues autour de **2900-2800 cm⁻¹** et **3100-2900 cm⁻¹** [2, 3] respectivement.

Les fréquences expérimentales de la molécule ont enregistré la symétrie **CH₂** à **2870 cm⁻¹**, et asymétrique à **2968 cm⁻¹**.

Le calcul théorique donne la valeur de fréquence pour la vibration **CH₂** asymétrique à **3063 cm⁻¹**.

Les vibrations d'élongation du groupe **CH₃** sont attendues dans la région de **2900-3050 cm⁻¹** [4, 5].

En outre, une bande faible à **2929 cm⁻¹** indiquait la symétrie **CH₃** et la bande à **3046 cm⁻¹** résultant de la vibration asymétrique **CH₃**.

La vibration calculée est attribuée à une vibration d'élongation **CH₃** asymétrique à **3000 cm⁻¹**.

✚ C=O et C-O vibrations :

Le mode d'élongation **C=O** donne lieu à une bande caractéristique dans la région **1800-1600 cm⁻¹** [6].

La bande forte à **1730 cm⁻¹** dans le spectre expérimental est détectée à une vibration d'élongation **C=O**.

Le composé similaire donne la valeur de fréquence pour le mode d'élongation **C=O** à **1625 cm⁻¹** dans le spectre FT-IR.

D'élongation **C-O** se produit entre **1080-1062 cm⁻¹** [7].

En dehors du spectre expérimental, nous pouvons assigner une vibration d'élongation **C-O** à **1077 cm⁻¹**.

Le mode d'élongation calculé **C-O** à **1063 cm⁻¹** dans le spectre FT-IR montre un bon accord avec la fréquence expérimentale.

✚ Vibrations C-C aliphatiques :

La structure contenant des vibrations **C-C** montre dans la région **1300-1000 cm⁻¹** [8].

Les vibrations **C-C** peuvent être détectées à **1018 cm⁻¹** dans les fréquences attendues.

✚ C-S vibrations :

Le mode d'élongation **C-S** est observé dans la région **745-720 cm⁻¹** [9].

Le spectre expérimental a montré la caractéristique avec une bande à 736 cm^{-1} attendue au mode d'élongation **C-S**.

La vibration d'élongation **C-S** théorique est située à 720 cm^{-1} dans le spectre FT-IR.

Les différences entre les valeurs observées et calculées sont une bonne approximation.

✚ Vibrations des cycles :

➤ **C=C et C-C vibrations :**

La structure aromatique montre la présence de vibrations d'élongation **C=C** dans la région $1480-1550\text{ cm}^{-1}$ [10]. La vibration observée à 1500 cm^{-1} dans le résultat expérimental et 1494 cm^{-1} dans le FT-IR.

Les vibrations d'élongation aromatiques en **C-C** peuvent être détectées entre $1600-1400\text{ cm}^{-1}$ [11, 12].

Le spectre expérimental a montré les vibrations des bandes **C-C** à 1571 cm^{-1} . La bande IR à 1423 cm^{-1} est en accord raisonnable avec les valeurs expérimentales et littéraires.

Cette vibration est attribuée aux modes d'élongation **C=C**, **C-C** dans le cycle quinoléine.

➤ **C=N et C-N vibrations :**

Basé sur la littérature, présente une caractéristique de **C=N** d'élongation vibration autour de $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ [13, 14].

La présence de vibration d'élongation **C-N** observée dans la région $1382-1266\text{ cm}^{-1}$ [15].

En outre, dans les cycles pyridine et triazole, la vibration moyenne du mode d'élongation **C=N** attribuée à 1531 cm^{-1} et la vibration d'élongation **C-N** est détectée à 1379 cm^{-1} .

Les calculs ab-initio ont donné 1531 cm^{-1} (mode d'élongation **C=N**), 1344 cm^{-1} (mode d'élongation **C-N**) dans le spectre IR.

La forte vibration de IR à 819 cm^{-1} montre la déformation dans le plan des vibrations **C-N-C** [16, 17].

La comparaison de l'affectation générale est bonne.

➤ **Vibrations C-H :**

Les vibrations d'élongation **C-H** des structures aromatiques se produisent dans la région $2800-3100\text{ cm}^{-1}$ [18].

Les fréquences expérimentales ont montré la vibration **=C-H** à 3061 cm^{-1} .

Le calcul théorique donne la valeur de fréquence pour le spectre FT-IR à 3078 cm^{-1} .

Il peut être observé de deux manières, telles que la déformation dans le plan et la déformation hors plan.

Chapitre IV : Analyse vibrationnelle du composé Ethyl 2-[[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxy)méthyl]-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanylate

Les vibrations de déformation C-H dans le plan se situent dans la région 1300-1000 cm^{-1} et les vibrations de déformation hors plan apparaissent dans la zone de 1000-750 cm^{-1} [19].

Tout aussi important, l'expérience IR montre une vibration de déformation dans le plan C-H à 1257 cm^{-1} . De manière similaire, à 1125 cm^{-1} , on attribue à C-H une déformation dans le plan.

Dans la présente étude, la déformation hors plan du CH est observée à 843 cm^{-1} FT-IR.

Le spectre IR calculé expérimentalement et théoriquement est représenté respectivement sur la figure IV-1.a et la figure IV-1.b.

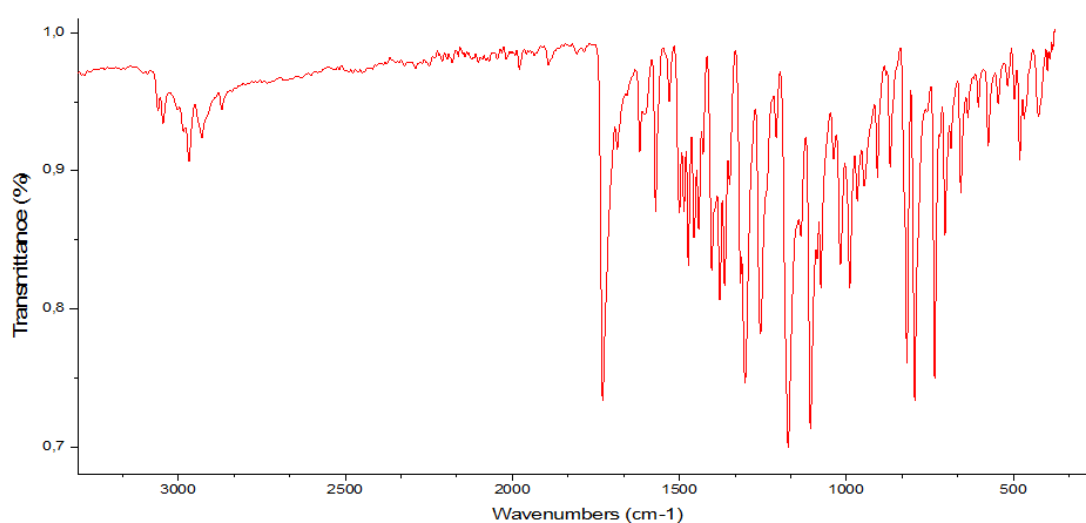


Figure IV-1.a : Spectre IR expérimental.

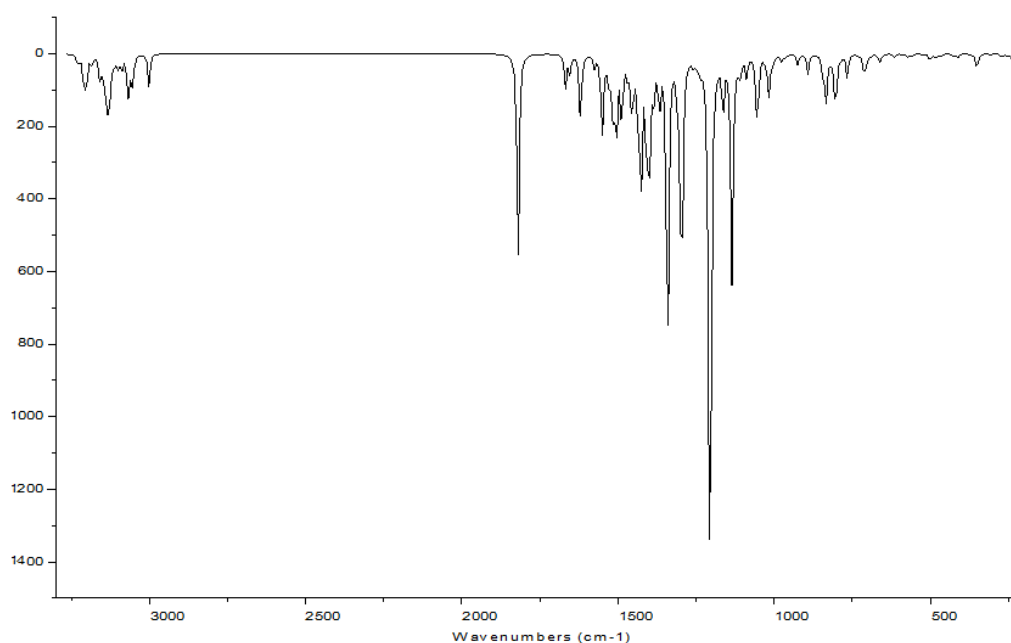
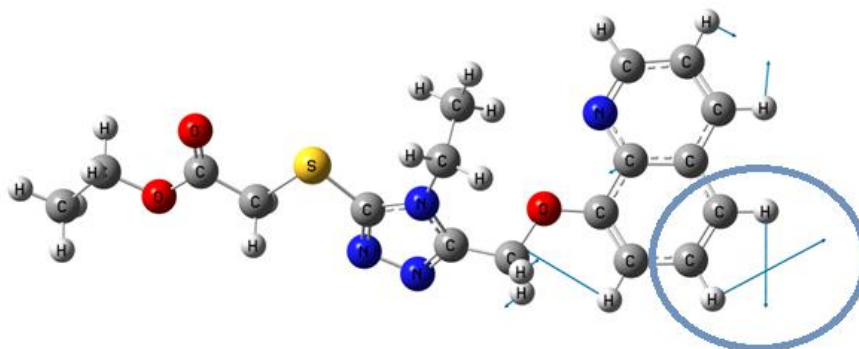


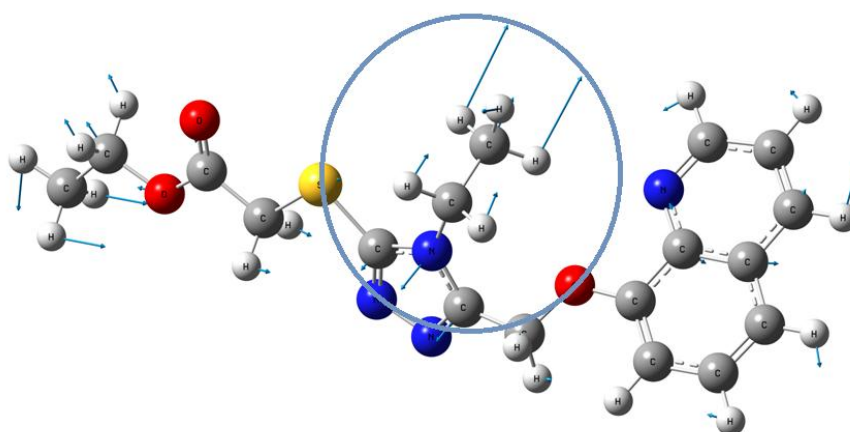
Figure IV-1.b : Spectre IR théorique obtenu avec B3LYP / 6-31G (d, p).

Les figures de la molécule avec quelques meilleures vues de certains modes de vibration sont données ci-après.

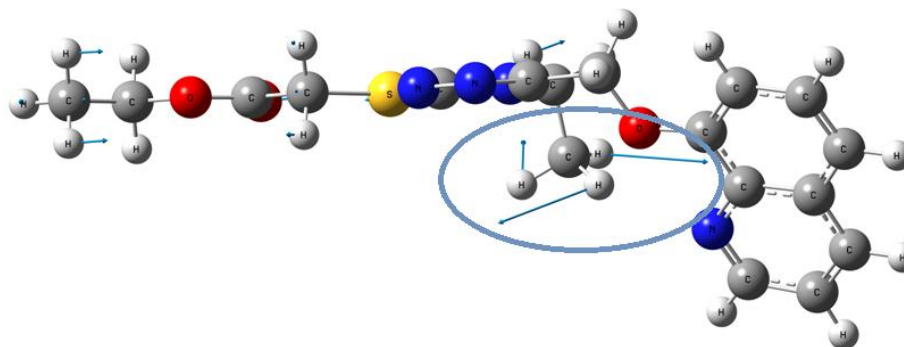
Mode N° 77 : Le mode de vibration *cisaillement* (*scissoring*) δ_{sx} CCH_(q)=43,9% du cycle quinoléine que nous avons calculé par la méthode (B3LYP/6-31G (d,p)).



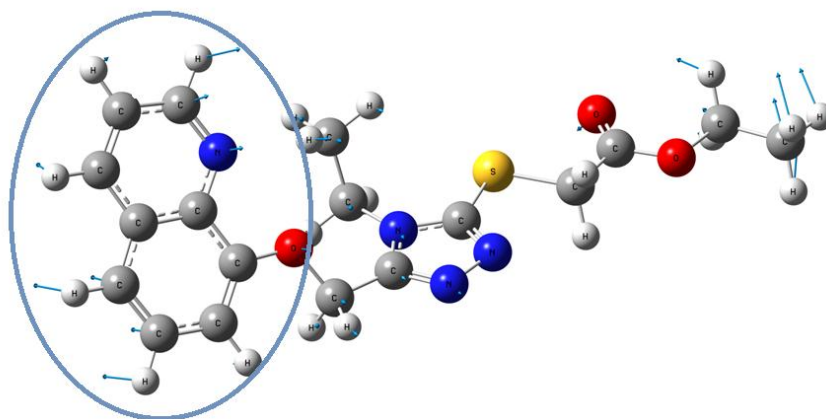
Mode N° 28 : Le mode de vibration *torsion* (*twisting*) $\tau_{HCNC} + \tau_{NCNC}$ du cycle triazole et le groupe méthyle.



Mode N°19 : Le mode de vibration *rotation* (*rocking*) $\rho_{HCCH} + \rho_{NCCH}$.



Mode N°02 : Le mode de vibration *balancement* (*wagging*) (γ) du cycle quinoléine.



2. Etudes des propriétés magnétique de molécule :

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode complémentaire des techniques de diffraction pour la détermination de structures cristallines.

Les spectres RMN de proton (^1H) et de carbone (^{13}C) sont enregistrés sur un spectrophotomètre BRUKER Ac DPX-200 (300 MHz). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne.

Les spectres sont enregistrés dans le chloroforme deutéré CDCl_3 .

Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz) ; pour décrire la multiplicité des signaux, les abréviations suivantes ont été utilisées :

s: singulet ; **d**: doublet ; **dd**: doublet dédoublé; **ddd**: doublet de doublet dédoublé, **m**: multiplet;

t : triplet; **q** : quadruplet.

^1H NMR, (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) J (Hz):

1,12 (t, 3H, $J = 7,20$ Hz, OCH_2CH_3), 1,27 (t, 3H, $J = 7,21$ Hz, NCH_2CH_3), 4,00 (s, 2H, S- CH_2), 4,06 (q, 2H, $J = 7,17$ Hz, N- CH_2), 4,15 (q, 2H, $J = 7,25$ Hz, O- CH_2CH_3), 5,49 (s, 2H, O- CH_2), 7,28-7,34(m, 4H, Ar-H), 8,02 (dd, 1H, $J = 1,56$ Hz, $J = 8,26$ Hz, Ar-H), 8,81 (dd, 1H, $J = 1,56$ Hz, $J = 4,13$ Hz, Ar-H).

^{13}C NMR, (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm):

14,03 (CH_3), 15,35(CH_3), 35,02(N- CH_2), 39,89 (S- CH_2), 61,41(O- CH_2), 62,09(O- CH_2CH_3), 110.80, 121.08, 121.75, 126.72, 129.49, 136.02, 140.15, 149.41, 150.75, 151.45, 153.04, 168,26(C=O).

Chapitre IV : Analyse vibrationnelle du composé Ethyl 2-[[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxy)methyl]-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanylfacetate

Dans ce travail, nous combinons les résultats expérimentaux avec des calculs DFT des interactions RMN, tout en modélisant et traitant les spectres RMN donnée par la DFT. De tels calculs sont maintenant possibles et sur des systèmes de plusieurs atomes.

Il existe différentes méthodes permettant de calculer les paramètres RMN. Nous avons choisi d'utiliser uniquement la méthode GIAO.

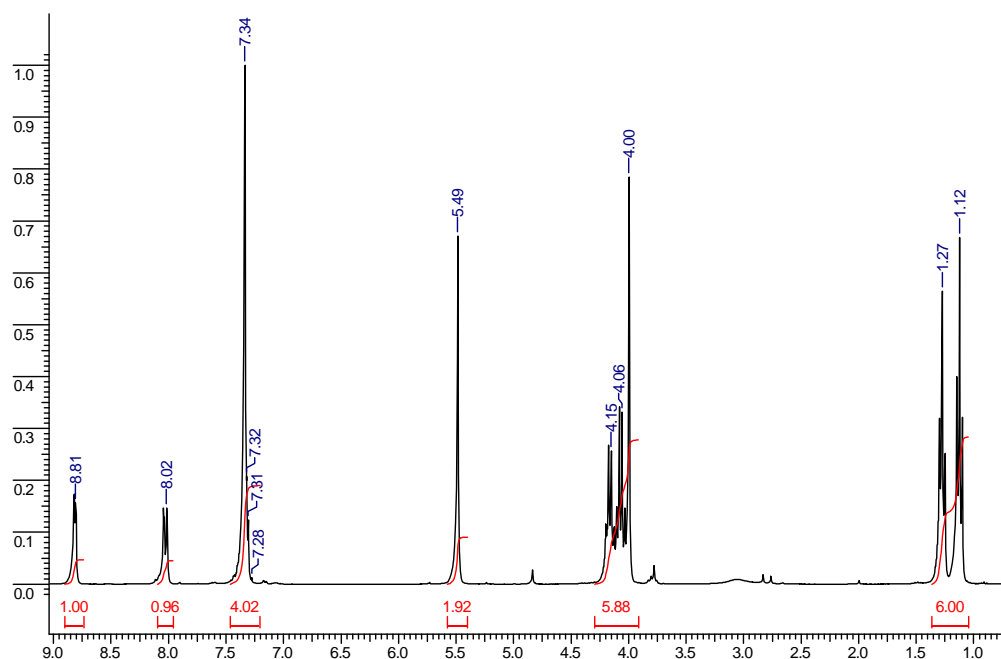
La méthode GIAO (Gauge Including Atomic Orbitals) [20, 21] dans laquelle l'origine des jauges est centrée sur les orbitales atomiques.

Les valeurs de déplacement chimique RMN ¹H et ¹³C à la fois théoriques et expérimentales sont présentées dans le tableau IV-2.

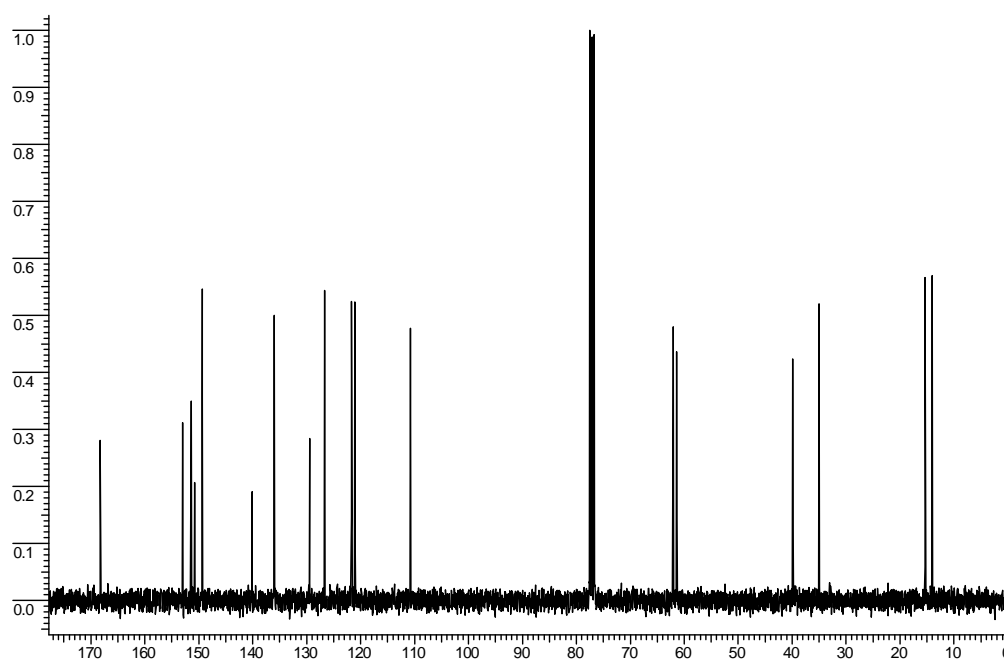
Le spectre RMN ¹H et ¹³C calculés expérimentalement et théoriquement sont représentés respectivement sur la figure IV-2 et la figure IV-3.

Tableau IV-2: Comparaison des valeurs B3LYP / 6-31G (d, p) calculées et expérimentales des déplacements chimiques RMN ¹H et ¹³C (ppm) par rapport au TMS.

¹H RMN			
	B3LYP/6-31G (d,p) calculées	Type des atomes	Experimental
H1	8,98	(dd, 1H, Ar-H)	8,81
H6	6,99	(dd, 1H, Ar-H)	8,02
H3 H5 H2 H4	7,95 7,55 7,38 7,37	(m, 4H, Ar-H)	7,28-7,34
H7 H8	5,34 4,96	(s, 2H, O-CH ₂)	5,49
H17 H16	4,23 4,22	(q, 2H, O-CH ₂ -CH ₃)	4,15
H9 H10	3,90 3,82	(q, 2H, N-CH ₂ -CH ₃)	4,06
H14 H15	4,43 4,21	(s, 2H, S-CH ₂)	4
H11 H12 H13	3,21 1,63 0,91	(t, 3H, N-CH ₂ -CH ₃)	1,27
H18 H19 H20	1,41 1,40 1,04	(t, 3H, O-CH ₂ -CH ₃)	1,12
¹³C RMN			
	B3LYP/6-31G (d,p) calculées	Type des atomes	Experimental
C14	162,09	(C=O)	168,26
C12 C11	151,17 145,89		153,04 151,45
C8 C1 C9 C3	150,91 143,19 137,16 130,32	(carbones aromatiques)	150,75 149,41 140,15 136,02
C4 C6 C2 C5	125,95 122,48 116,87 115,53		129,49 126,72 121,75 121,08
C7	104,09		110,80
C15	62,47	(O-CH ₂ -CH ₃)	62,09
C10	62,49	(O-CH ₂)	61,41
C13	42,46	(S-CH ₂)	39,89
C17	42,60	(N-CH ₂)	35,02
C18	16,28	(CH ₃)	15,35
C16	14,67	(CH ₃)	14,03

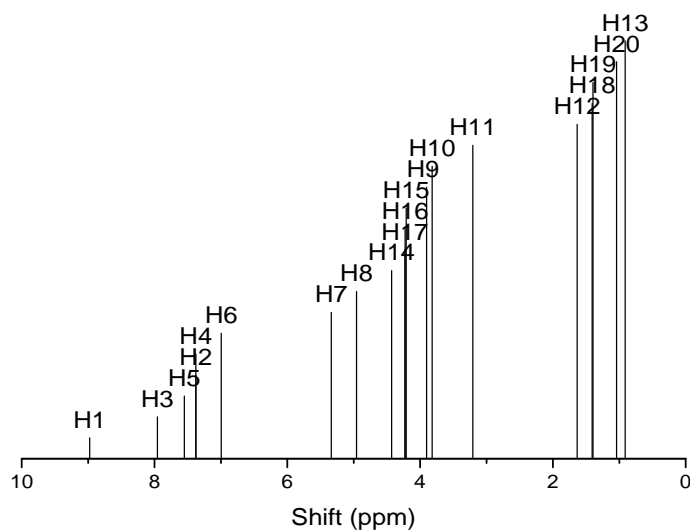


(a) ^1H

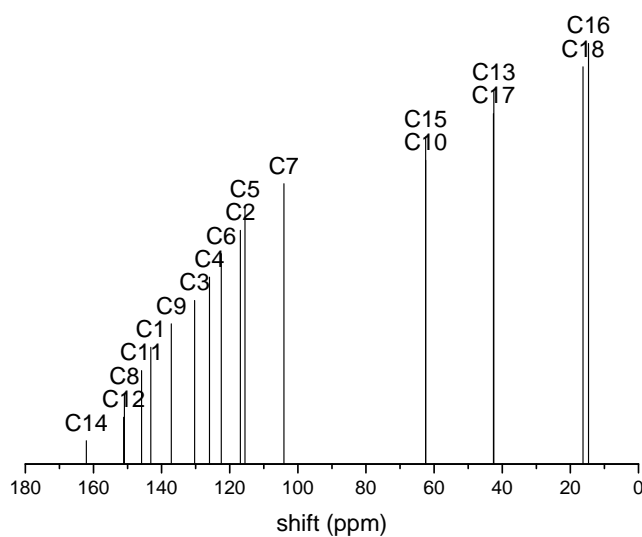


(b) ^{13}C

Figure IV-2 : Spectres expérimentaux RMN ^1H ET ^{13}C .



(c) ^1H



(d) ^{13}C

Figure IV-3: Spectres théoriques RMN ^1H ET ^{13}C .

Résultats et discussion :

La RMN est utilisée pour prédire et interpréter la structure des systèmes moléculaires. De plus, l'utilisation combinée de la RMN ^1H et ^{13}C théorique et des méthodes expérimentales présente l'opportunité d'obtenir des résultats plus précis.

Les déplacements chimiques théoriques ^1H et ^{13}C sont calculés pour la géométrie optimisée obtenue à partir de B3LYP / 6-31G (d, p) en utilisant le programme Gaussian09 avec

l'approche standard GIAO. Par ailleurs, les calculs de DFT / RMN de Gauge Invariant Atomic Orbital (GIAO) peuvent prédire avec succès le déplacement chimique des molécules isolées.

Un atome d'hydrogène ou un atome ou un groupe d'atome d'électrons voisin peuvent diminuer le blindage et déplacer la résonance du proton attaché vers une fréquence plus élevée, tandis que l'atome ou le groupe donneur d'électrons augmente le blindage et déplace la résonance vers une fréquence plus faible [22].

Tout d'abord, on commence par le groupe **CH3**, le spectre RMN - ¹H du composé étudié montre un triplet de pics à 1,12 ppm pour O-CH₂-CH₃. Les valeurs calculées correspondantes se situent à (1,04 – 1,4 – 1,41) ppm pour O-CH (2) -CH₂₀, O-CH (2) -CH₁₉, O-CH (2) -CH₁₈ respectivement.

En outre, pour les pics de triplet (N-CH₂-CH₃) se produit à 1,27 ppm tandis que les valeurs calculées correspondantes sont (0,91– 1,63– 3,21) ppm pour N-CH (2) -CH₁₃, N-CH (2) -CH₁₂ et N-CH (2) -CH₁₁, respectivement.

Deuxième passage au groupe **CH2**, pour le pic singlet (S-CH₂) apparu à 4 ppm, alors que théoriquement ces signaux sont observés à 4,21 ppm et 4,43 ppm pour S-CH₁₅ et S-CH₁₄, respectivement.

Pour (N-CH₂-CH₃), (O-CH₂-CH₃) et (O-CH₂) ont présenté des pics à 4,06 ppm, 4,15 ppm et 5,49 ppm respectivement, tandis que les valeurs calculées correspondantes sont à 3,90 ppm (N-CH₉-CH (3)), 3,82 ppm (N-CH₁₀-CH (3)), 4,22 ppm (O-CH₁₆-CH (3)), 4,23 ppm (O-CH₁₇-CH (3)) et 5,34 ppm (O-CH₇), 4,96 ppm (O-CH₈).

En terminant par **Ar-H**, on a observé les protons Ar-H (H₄, H₂, H₅, H₃) à l'intervalle de 7,28-7,34 ppm avec des pics multiplets, les valeurs calculées correspondantes étant respectivement de 7,37– 7,38– 7,55– 7,95 ppm.

Le proton Ar-H₆ donne un doublet dédoublé (dd) à 8,02 ppm. Cependant, la valeur calculée correspondante est de 6,99 ppm. De plus, le proton Ar-H₁ présente des pics de doublet dédoublé (dd) à 8,81 ppm tandis que la valeur calculée correspondante est à 8,98 ppm.

Remarquablement, Ar-H₁ donne des régions de champ descente dues à l'influence de l'atome d'azote électro-négatif N₁.

En outre, les protons de méthyle inférieurs aux protons de cycle cela peut être dû à la densité de charge électronique autour de cycle.

Le spectre de RMN ¹³C de la molécule dans le CDC₁₃ a donné deux pics à 14,03 ppm et 15,35 ppm pour le CH₃ (valeur calculée en C₁₆: 14,67 ppm et C₁₈: 16,28 ppm), à 35,02 ppm pour N-CH₂ (valeur calculée C₁₇: 42,6 ppm) , à 39,89 ppm pour S-CH₂ (valeurs calculées en

Chapitre IV : Analyse vibrationnelle du composé Ethyl 2-[[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxymethyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfonyl]acetate

C13: 42,46 ppm), à 61,41 ppm pour O-CH₂ (valeurs calculées comme C10: 62,49 ppm), à 62,09 ppm pour O-CH₂-CH₃ (valeurs calculées comme C15: 62,47 ppm).

Les carbones aromatiques ont donné des signaux dans des zones superposées du spectre avec des valeurs de changement chimique de 100 à 150 ppm [23, 24].

carbones aromatiques ont montré des pics dans l'intervalle de (110,80 à 153,04,) ppm (valeurs calculées en C7: 104,09 ppm, C5: 115.53, C2: 116.87, C6: 122.48, C4: 125.95, C3: 130.32, C9: 137.16, C1: 143,19, C8: 150,91, C11 : 145,89, C12 : 151,17).

Pour (C=O) a montré à 168,26 ppm alors que la valeur calculée est apparue à C14: 162,09 ppm.

Il existe un bon accord entre le résultat expérimental et le déplacement chimique théorique pour le composé du titre et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) a été adaptée aux calculs des paramètres de RMN avec succès.

La petite différence entre les valeurs expérimentale et calculée peut être due au fait que les calculs théoriques de la molécule du titre ont été réalisés en phase gazeuse.

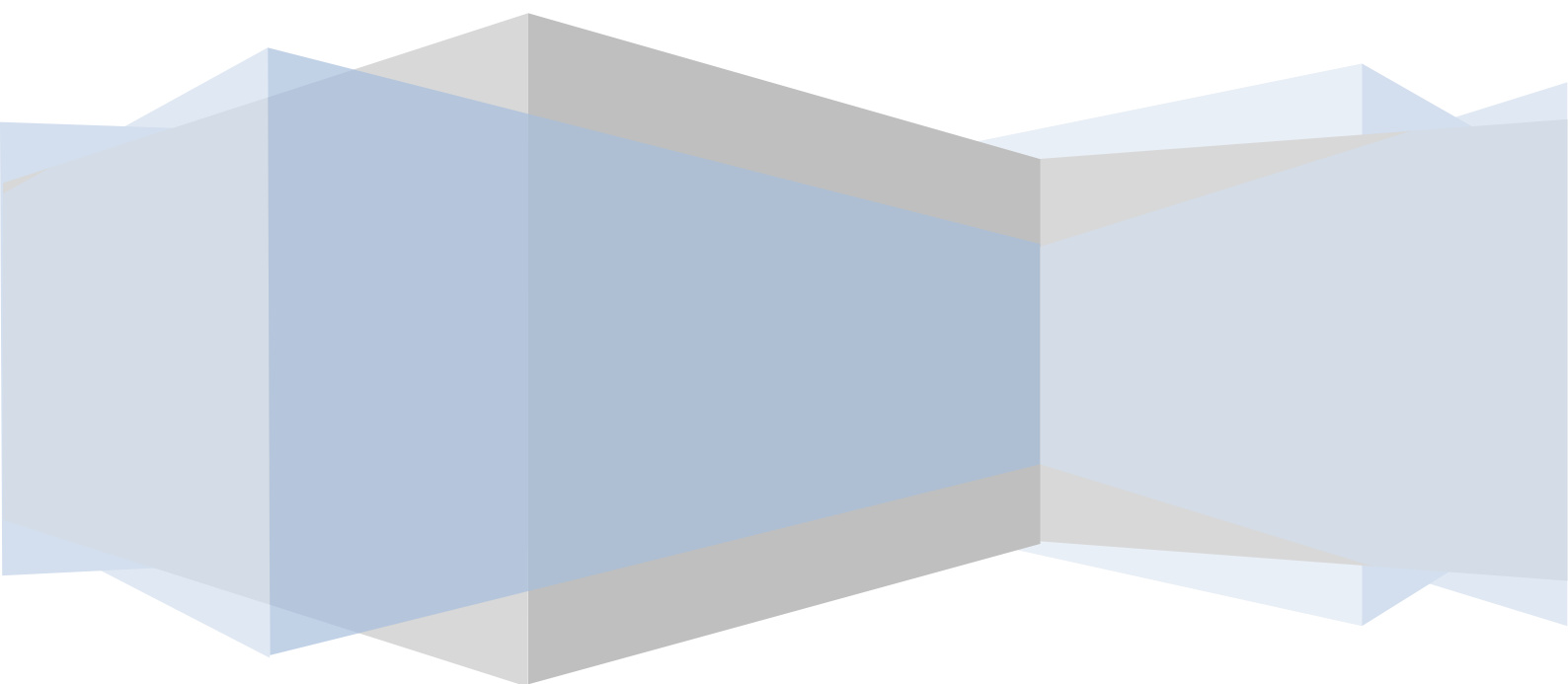
Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] National Institute of Standards and Technology, Vibrational Frequency Scaling Factors on the Web. <<http://srdata.nist.gov/cccbdb/vsf.asp>>.
- [2] Joe, I.H., Aruldas, G., Kumar, S.A., Ramasamy, P. Cryst. Res. Technol. 29, 685, (1994).
- [3] Furic, K., Mohack, V., Bonifacic, M., Stefanic, I., J. Mol. Struct. 267, 39–44, (1992).
- [4] Roeges, N.P.G. A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures, John Wiley and Sons Inc, New York (1994).
- [5] Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberly, S.E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, second ed., Academic Press, New York (1975).
- [6] Ismail, M.M., Morsy, G.M., Mohamed, H.M., El-Mansy, M.A.M., Abd- Alrazk, M.M.A., Spectrochim. Acta Part A 113, 191–195, (2013).
- [7] Michalska, D., Bienko, D.C., Bienko, A.J.A., Latajaka, Z., J. Phys. Chem. 100 , 1186–1193, (1996).
- [8] Jin, R.Y., Sun, X.H., Liu, Y.F., Long, W., Lu, W.T., Ma, H.X. Journal of Molecular Structure. 1062, 13–20, (2014).
- [9] Ambrish Kumar Srivastava , Abhishek Kumar , Neeraj Misra , Manjula, P.S., Sarojini, B.K., Narayana, B. Journal of Molecular Structure 1107, 137-144, (2016).
- [10] Ibrahim, M., El-Nahass, M.M., Kamel, M.A., El-Barbary, A.A., Wagner, B.D., El-Mansy, M.A.M. Spectrochim. Acta Part A 113, 332–336, (2013).
- [11] Sathyanarayana, D.N. Vibrational Spectroscopy Theory and Applications, New Age International Publishers, New Delhi, (2004).
- [12] Andraud, C., Brotin, T., Garcia, C., Pelle, F., Goldner, P., Bigot, B., Collet, A., Am, J. Chem. Soc. 116 , 2094–2102, (1994).

- [13] Durig, J.R., Zhou, S.X., Zhou, C.X., Durig, N.E., *J. Mol. Struct.* 967, 1–14, (2010).
- [14] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Freq*, third ed., Wiley, New York (2001).
- [15] Sundaraganesan, N., Meganathan, C., Mustafa Kurt. *J.Mol.Struct.* 891, 284, (2008).
- [16] Sundaraganesan, N., Saleem, H., Mohan, S., Ramalingam, M., Sethuraman, V. *Spectrochim. Acta A* 62, 740, (2005).
- [17] Peek, P. S., Medermott, D. P. *Spectrochim. Acta* .44, 377, (1988).
- [18] Saracog˘lu, H., Cukurovali, A. *Int. J. Quantum Chem.* 112, 1566, (2012).
- [19] Krishnakumar, V., John Xavier, R. *Spectrochim Acta. A* 61,253, (2005).
- [20] London, F. J. *Phys. Radium*, 8(10) :397–409, (1937).
- [21] Gauss, J. J. *Chem. Phys.* 99(5) :3629–3643, (1993).
- [22] Subramania, N., Sundaraganesan, N., Jayabharathi, J., *Spectrochim. Acta A* 76, 259–269, (2010).
- [23] Kalinowski, H.O., Berger, S., Braun, S. *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester (1988).
- [24] Pihlajar, K., Kleinpeter, E., (Eds.), *Carbon-13 Chemical Shifts in Structural and Stereochemical Analysis*, VCH Publishers, Deerfield Beach (1994).

Chapitre V

Analyse de la densité électronique du composé ethyl 2-[[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxy)methyl]-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanyl}acetate.



1 Analyse thermique:

1.1 Introduction :

Les expressions précédentes ont été définies sous l'hypothèse que les atomes sont immobiles, c'est à dire qu'ils n'ont pas de déplacements thermiques et que la structure est parfaitement ordonnée. Dans la réalité, les atomes d'un cristal ne sont pas fixes. En effet, ayant de l'énergie thermique, ils vibrent autour d'une position d'équilibre. L'amplitude de ces mouvements va dépendre de la température de l'expérience mais aussi de la nature des interactions dans l'environnement cristallin. Les déplacements thermiques réduisent les amplitudes des facteurs de structures, donc les intensités diffractées, et doivent être pris en compte.

1.2 Facteur d'agitation thermique des atomes :

Les atomes du cristal subissent, du fait de la température, une vibration permanente dans les 3 directions de l'espace. C'est l'agitation thermique. L'approximation la plus simple du mouvement thermique est l'agitation isotrope, l'atome j possède une agitation thermique identique, dans les trois directions de la maille ($u_1^2 = u_2^2 = u_3^2$), le tenseur U_{ij} est dit isotrope et s'écrit comme :

$$U_{ij} = u_{ij} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Alors l'atome j a un déplacement quadratique moyen isotrope (même agitation dans les différentes directions). Le facteur de température s'écrit :

$$T_i = \exp[-8\pi^2 \cdot U_j \cdot |H|^2] = \exp\left[-2\pi U_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right]$$

Si, de plus, U_j est le même pour l'ensemble des atomes de la maille du cristal alors, l'agitation thermique est représentée par un facteur de température globale B .

$$B = \exp\left[-2\pi^2 B \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right]$$

Cependant, il est plus réaliste qu'un atome ait des directions préférentielles de déplacement et que le mouvement soit anisotrope. La magnitude de l'agitation n'est donc pas égale dans toutes les directions. En raison de l'anisotropie cristalline, chaque atome se déplace de telle façon que sa densité électronique se trouve répartie dans un ellipsoïde. L'orientation et les caractéristiques géométriques de l'ellipsoïde dépendent de l'atome et du réseau.

Globalement, l'effet de l'agitation thermique équivaut à répartir les électrons de l'atome sur un volume supérieur à celui de l'atome au repos. Par conséquent, le facteur de diffusion de l'atome va décroître encore plus rapidement avec l'angle de diffraction θ .

Le facteur de structure s'écrit alors:

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \times T_j$$

Avec T_j le facteur de température donne par la moyenne :

$$T_j = \langle \exp(2\pi i(\vec{U}_j \cdot \vec{H})) \rangle$$

Où \vec{U}_j représente le vecteur de déplacement instantané de l'atome j par rapport à sa position d'équilibre.

Dans l'hypothèse harmonique du mouvement des atomes (mouvement de faible amplitude), le facteur de température s'écrit :

$$T_j = \langle \exp\left(-\frac{1}{2}(2\pi(\vec{U}_j \cdot \vec{H}))^2\right) \rangle$$

Si U_1, U_2, U_3 sont les composantes de \vec{U}_j dans le réseau direct, alors le terme en exponentiel s'exprime par :

$$\vec{H} \cdot \vec{U}_j = H_1 U_1 + H_2 U_2 + H_3 U_3$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \langle (hU_1 + kU_2 + lU_3)^2 \rangle$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \langle (h^2 U_1^2 + k^2 U_2^2 + l^2 U_3^2 + 2hkU_1 U_2 + 2hlU_1 U_3 + 2klU_2 U_3) \rangle$$

Ou encore, en notation matricielle :

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i U_i U_j H_j \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i \langle U_i U_j \rangle H_j \right\rangle$$

$$\langle (\vec{H} \cdot \vec{U}_j)^2 \rangle = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 H_i U_{ij} H_j$$

$$U_{ij} = u_{ij} \begin{pmatrix} U_1^2 & U_1 U_2 & U_1 U_3 \\ U_2 U_1 & U_2^2 & U_2 U_3 \\ U_3 U_1 & U_3 U_2 & U_3^2 \end{pmatrix}$$

Dans le cas de l'agitation isotrope, il s'agit alors d'une sphère tandis qu'un ellipsoïde représente le mouvement anisotrope.

1.3 Paramètres d'agitation thermique : (ADPs)

Les paramètres d'agitation thermique anisotropes (U_{ij}) des différents atomes non hydrogène de la molécule sont présentés dans le tableau V-1.

On a six paramètres de vibration anisotrope :

- ♣ Trois de ces paramètres donnent l'orientation des axes principaux de l'ellipsoïde par rapport aux axes de la maille élémentaire, l'un de ces principaux axes est la direction du mouvement maximal les deux autres sont perpendiculaires à celui-ci, et entre eux.
- ♣ Les trois autres paramètres représentent la corrélation entre les trois déplacements sur les axes principaux définis précédemment [1].

Tableau. V-1. Paramètres thermiques anisotropes des atomes : C, N, O et S (Å^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
N1	0,0207 (3)	0,0149 (3)	0,0152 (3)	0,0034 (2)	0,0031 (2)	0,0000 (2)
C1	0,0242 (4)	0,0164 (4)	0,0196 (4)	0,0053 (3)	0,0030 (3)	-0,0012 (3)
C2	0,0238 (4)	0,0144 (4)	0,0248 (4)	0,0045 (3)	0,0007 (3)	0,0004 (3)
C3	0,0217 (4)	0,0139 (3)	0,0215 (4)	0,0020 (3)	0,0000 (3)	0,0033 (3)
C4	0,0176 (3)	0,0123 (2)	0,0157 (3)	-0,0008 (2)	0,0000 (2)	0,0022 (2)
C5	0,0236 (4)	0,0184 (4)	0,0140 (3)	-0,0005 (3)	0,0011 (3)	0,0033 (3)
C6	0,0238 (4)	0,0196 (4)	0,0131 (3)	-0,0006 (3)	0,0032 (3)	0,0011 (3)
C7	0,0203 (4)	0,0156 (3)	0,0129 (3)	0,0003 (3)	0,0035 (2)	-0,0001 (2)
C8	0,0161 (3)	0,0118 (3)	0,0125 (3)	0,0002 (2)	0,0022 (2)	0,0009 (2)
C9	0,0157 (3)	0,0113 (3)	0,0136 (3)	-0,0002 (2)	0,0015 (2)	0,0008 (2)
O1	0,0231 (3)	0,0119 (2)	0,0129 (2)	0,0043 (2)	0,0036 (2)	0,00195 (19)
C10	0,0182 (3)	0,0113 (3)	0,0142 (3)	0,0022 (2)	0,0029 (2)	0,0004 (2)
C11	0,0160 (3)	0,0102 (3)	0,0134(3)	0,0002 (2)	0,0018 (2)	0,0003 (2)
N4	0,0143 (3)	0,0096 (2)	0,0132 (2)	-0,00051 (18)	0,00228 (19)	0,00067 (19)
C12	0,0161 (3)	0,0104 (3)	0,0136 (3)	-0,0003 (2)	0,0020 (2)	0,0013 (2)
N3	0,0229 (4)	0,0119 (3)	0,0148 (3)	-0,0035 (2)	0,0009 (2)	0,0014 (2)
N2	0,0221 (3)	0,0121 (3)	0,0150 (3)	-0,0029 (2)	0,00010 (2)	0,0005 (2)
S1	0,01887 (9)	0,01298 (8)	0,01402 (8)	-0,00283 (6)	0,00099 (6)	0,00105 (7)
C13	0,0207 (4)	0,0117 (3)	0,0144 (3)	-0,0014 (2)	0,0011 (2)	0,0015 (2)
C14	0,0183 (3)	0,0127 (3)	0,0147 (3)	-0,0004 (2)	0,0022 (2)	0,0008 (2)
O2	0,0335 (4)	0,0221 (4)	0,0177 (3)	-0,0115 (3)	-0,0007 (3)	-0,0001 (3)
O3	0,0313 (4)	0,0147 (3)	0,0141 (2)	-0,0057 (2)	0,0032 (2)	0,00112 (2)
C15	0,0256 (4)	0,0186 (4)	0,0142 (3)	-0,0015 (3)	0,0034 (3)	0,0018 (3)
C16	0,0293 (5)	0,0200 (4)	0,0235 (4)	0,0006 (3)	0,0078 (4)	0,0068 (4)
C17	0,0139 (3)	0,0121 (3)	0,0173 (3)	-0,0022 (2)	0,0032 (2)	-0,0002 (2)
C18	0,0204 (4)	0,0112 (3)	0,0206 (4)	-0,0017 (2)	0,0038 (3)	-0,00223 (3)

Les paramètres d'agitation thermique anisotrope, U_{ij} , que nous avons déterminés par diffraction des RX sur monocristal indiquer l'existence de mouvements externes de la molécule.

Le résultat montre que les valeurs des facteurs de déplacement atomiques des atomes du carbone méthyle sont nettement plus grandes comparées à celles des atomes des cycles (quinoléine et triazole).

Nous observons que les paramètres de déplacement atomiques anisotropes sont significativement différents pour chacun des substituant de même nature et que l'atome O2 est fortement agité suivant la diagonale de l'ellipsoïde de ($U_{11}= 0,0335(4) \text{ \AA}^2$ $U_{22}= 0,0221(4) \text{ \AA}^2$ et $U_{33}= 0,0177(3) \text{ \AA}^2$). Le carbone C16 présente une agitation thermique $U_{11}= 0,0293(5) \text{ \AA}^2$ plus importante comparée aux autres valeurs diagonales de l'ellipsoïde thermique $U_{22}= 0,0200(4) \text{ \AA}^2$, $U_{33}= 0,0235(4) \text{ \AA}^2$. Le terme d'agitation thermique déterminé représente l'action de l'ensemble des modes de vibrations dans le cristal qui était le nuage de densité électronique lié à chaque atome.

1.4 Les déplacements quadratiques moyens :(MSDA)

De plus, ADP_s anisotrope individuel donne le déplacement quadratique moyen d'un atome (MSD). Le dernier est défini par les fonctions de densité probablement des déplacements atomiques. Selon le modèle de liaison de bloc rigide, les amplitudes de déplacement moyen sont représentées par une paire d'atomes non H qui a caractérisé le paramètre de déplacement de différence, Δ_{AB} évalué le long du vecteur, entre deux atomes. Par exemple, la molécule (A—B) est considérée rigide si les deux atomes A et B ont des amplitudes moyennes de vibration égales le long de la liaison, c'est-à-dire que Δ_{AB} est nulle :

$$\Delta_{AB} = |Z_A^2 - Z_B^2|$$

Z_A^2 et Z_B^2 étant les amplitudes moyennes des déplacements respectivement des atomes A et B dans la direction de la liaison A—B.

Les amplitudes moyennes de vibration le long de la liaison ne sont pas strictement égales.

Hirshfeld [2] suggère que pour les atomes lourds au-delà de carbone, la différence d'amplitudes Δ_{AB} doit être inférieure de $10 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$.

Si cette condition est observée pour l'ensemble des liaisons de la molécule, on considère que la déconvolution entre la distribution électronique et les facteurs d'agitation thermique est excellente. Les valeurs des déplacements quadratiques moyens de toutes les paires d'atomes de la molécule sont indiquées dans le tableau V-2.

Tableau V-2 : Différences entre les déplacements quadratiques moyens (10^4 MSDA) de toutes les paires d'atomes de la molécule.

Atome	C18	C17	C16	C15	O3	O2	C14	C13	S1	N2	N3	C12	N4	C11	C10	O1	C9	C8	C7	C6	C5	C4	C3	C2	C1	
N1																	-3								2	
C1																								2		
C2																										
C3																										
C4																										
C5																										
C6																										
C7																										
C8																										
C9																										
O1																										
C10																										
C11																										
N4																										
C12																										
N3																										
N2																										
S1																										
C13																										
C14																										
O2																										
O3																										
C15																										
C16																										
C17																										
C18																										

Le tableau V-2 donne les différences entre les déplacements quadratiques moyens de toutes les paires d'atomes (MSDA) de la molécule et nous permet de tester le critère des liaisons rigides selon Hirshfeld [2]. En effet, pour des structures bien affinées basées sur de bonnes données, les différences résultantes entre les déplacements quadratiques moyens projetés sur l'axe de la liaison doivent être plus petites que $10 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$. On constate que la valeur moyenne de $\Delta_{AB} \leq 10 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$.

Ce résultat montre que la molécule forme bien un groupe rigide. Donc le modèle de Hirshfeld est bien vérifié pour les fragments de la molécule.

1.5 Modèle de blocs rigides :

Dans le cas de molécules rigides ou de fragments rigides, le tenseur U peut être décomposé en T pour la translation, L pour la libration et S pour tenir compte de la corrélation entre la translation et la libration.

On définit les tenseurs T, L et S par :

$$T_{ij} = \langle t_i \cdot t_j \rangle$$

$$L_{ij} = \langle \lambda_i \cdot \lambda_j \rangle$$

$$S_{ij} = \langle \lambda_i \cdot t_j \rangle$$

Les tenseurs T et L sont symétriques et ont 6 composantes indépendantes et décrivent respectivement les mouvements de translation et libration de la molécule. A eux seuls, ces tenseurs sont insuffisants pour rendre compte du mouvement thermique d'une molécule dans l'approximation des molécules rigides. Pour cela, il faut introduire le tenseur S, qui lui, traduit le couplage libration translation.

Un exemple simple est montré sur la figure V.1 illustrant une rotation du groupement R autour de la liaison A-B.

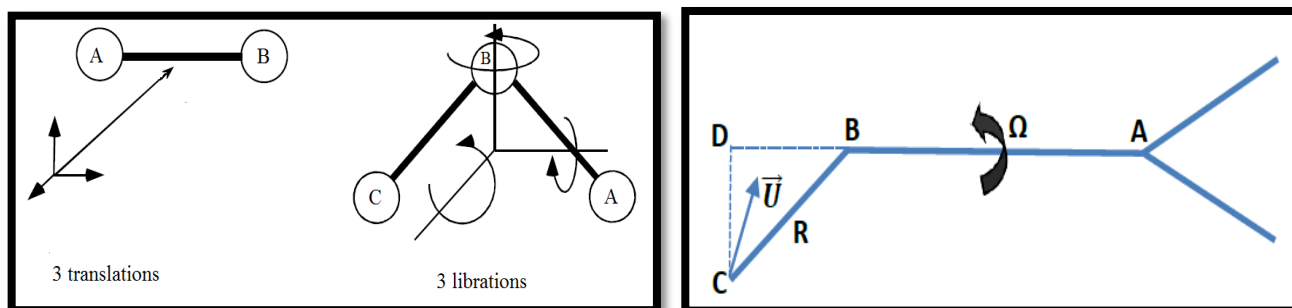


Figure V-1 : Rotation du groupement R autour de la liaison A-B.

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

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

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

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

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

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

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

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

Nous avons par conséquent entrepris une analyse thermique avec le logiciel THMA14 [3] pour déterminer les tenseurs TLS. Ces tenseurs sont obtenus par un affinement à l'aide de la méthode des moindres carrés. Le choix des groupes rigides est un élément clé de la méthode TLS. Le corps rigide propose trois axes de libération indépendants autour de la liaison O1-C10, N4- C17 et S1-C13. Les paramètres des tenseurs T, L et S sont donnés dans le tableau V.3.

T(Å ²)	L(Rad ²)	S (Rad- Å)
$\begin{bmatrix} 0,01543 & 0,00008 & 0,00074 \\ & 0,0105 & -0,00120 \\ & & 0,01264 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,00019 & 0,00007 & -0,00002 \\ & 0,00071 & -0,00041 \\ & & 0,00042 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,00003 & 0,00003 & -0,00005 \\ -0,00039 & 0,00046 & 0,00017 \\ 0,00060 & -0,00008 & -0,00043 \end{bmatrix}$

Le tableau V-3 : Les paramètres des tenseurs T, L et S.

Les valeurs des tenseurs d'agitation thermique des atomes, ont montré les avantages de la collecte de données à très basse température. Ce qui témoigne de la stabilité de la structure retenue et la qualité des données enregistrées ainsi que la validité du modèle de bloc rigide choisi.

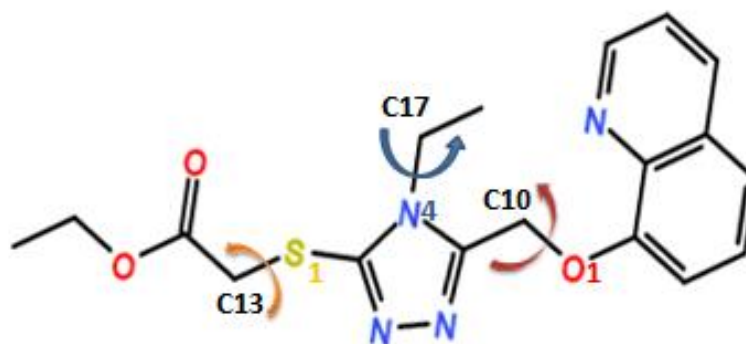


Figure V-2 : Libration entre les groupes rigides.

1.6 Détermination des paramètres d'agitation thermique des atomes hydrogènes :

L'atome d'hydrogène est l'atome le plus léger avec seulement un électron de valence et aucun électron de cœur, sa contribution à l'amplitude de l'onde diffractée est donc faible par rapport aux autres espèces chimiques. Pour cela tous les atomes d'hydrogènes présents dans le composé étudié ont été localisés après une série d'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés. Les résultats des paramètres de mouvement thermique des atomes H sont établis dans le tableau V.4. Le mouvement thermique des atomes H tient compte de deux contributions. La première est due au mouvement moléculaire rigide et la seconde provient des vibrations C-H.

Nous pouvons remarquer que l'agitation thermique des atomes hydrogène est très importante par rapport aux atomes non hydrogène. Cette différence peut être due à la position des atomes H dans les différentes extrémités de la molécule.

On peut alors utiliser le programme ORTEP III [13] pour représenter les ellipsoïdes des différents atomes exprimant leur mouvement thermique. La figure V-3 représente les ellipsoïdes d'agitation thermique des différents atomes sauf les atomes d'hydrogène qui sont représentés par des sphères de diamètre arbitraire.

Tableau. V-4 : Paramètres d'agitation thermique des atomes d'hydrogène obtenus après analyse thermique.

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
H1	0,0253	0,0124	0,0212	0,0047	0,0023	0,0001
H2	0,0268	0,0149	0,0264	0,0058	0,0002	0,0036
H3	0,0259	0,0170	0,0222	0,0023	-0,0040	0,0049
H5	0,0312	0,0188	0,0160	-0,0001	-0,0032	0,0036
H6	0,0361	0,0189	0,0135	0,0008	0,0021	0,0014
H7	0,0270	0,0150	0,0135	0,0018	0,0039	0,0001
H10A	0,0215	0,0122	0,0130	0,0013	0,0027	-0,0013
H10B	0,0185	0,0130	0,0153	0,0019	0,0040	0,0012
H13A	0,0164	0,0127	0,0157	-0,0017	0,0004	0,0018
H13B	0,0175	0,0125	0,0137	-0,0013	0,0019	-0,0002
H15A	0,0362	0,0213	0,0161	-0,0074	-0,0029	0,0051
H15B	0,0384	0,0207	0,0143	-0,0045	0,0030	0,0022
H16A	0,0372	0,0233	0,0176	-0,0057	0,0027	0,0060
H16B	0,0278	0,0197	0,0182	-0,0036	0,0046	0,0044
H16C	0,0276	0,0195	0,0191	-0,0051	0,0004	0,0063
H17A	0,0179	0,0141	0,0182	-0,0036	-0,0029	0,0039
H17B	0,0161	0,0132	0,0174	-0,0014	-0,0003	0,0032
H18A	0,0243	0,0122	0,0163	-0,0041	-0,0037	0,0010
H18B	0,0198	0,0107	0,0138	-0,0008	-0,0006	-0,0008
H18C	0,0237	0,0114	0,0137	-0,0023	-0,0014	-0,0010

Les longueurs des axes principaux des ellipsoïdes sont proportionnelles à la racine du carré moyen du déplacement dans une direction donnée.

La taille de l'ellipsoïde est choisie de sorte que l'ellipsoïde ait la densité électronique de 50% du type d'atome dans le modèle.

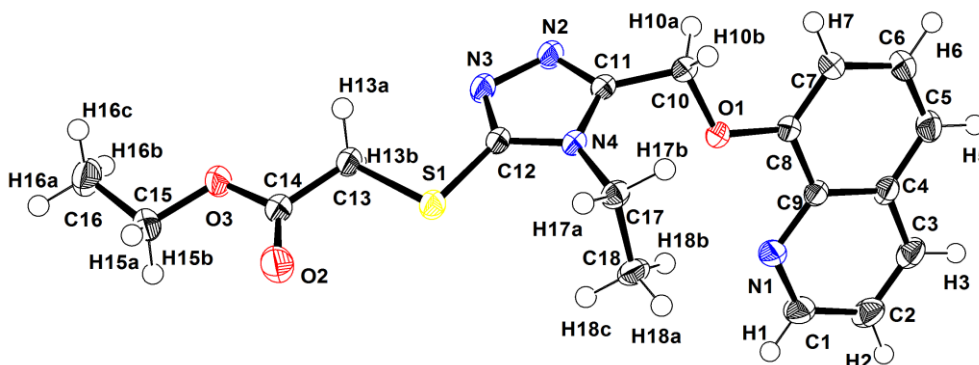


Figure V-3: Les ellipsoïdes d'agitation thermique de la molécule obtenus avec le programme ORTEP-III.

2. Détermination de la densité électronique :

La détermination de la densité électronique dans les solides moléculaires a connu un développement important lors de ces dernières décennies. En ce qui concerne les molécules contenant des atomes légers, des études par diffractions X à basse températures (100 K) permettent de reproduire des densités de charge en excellent accord avec celles obtenues à partir de calculs théoriques très élaborés. Cependant dans la majorité des cas, pour les systèmes contenant uniquement des atomes légers, la distribution électronique aurait pu être prédite au moins qualitativement sur la base de modèle simple de liaison de valence.

La détermination de la distribution de la densité électronique apparaît par conséquent potentiellement plus utile pour la compréhension des structures électronique des matériaux. Et pour effectuer cette étude, nous allons utilisés des modèles mathématiques

2.1 Les modèles de distribution de charges :

La diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations structurales sur des matériaux moléculaires via la détermination de leur distribution électronique. L'analyse topologique d'une distribution de densité électronique permet de caractériser les interactions interatomiques et intermoléculaires.

Deux modèles sont couramment utilisés :

- ♣ Le modèle d'atomes neutres sphériques et indépendants appelé communément I.A.M. (« Independent Atom Model »).
- ♣ Le modèle multipolaire défini par Hansen & Coppens [4] et qui est la concrétisation de nombreux travaux menés notamment par Stewart [5] et Hirshfeld [6]. Ce modèle permet de modéliser l'asphéricité de la distribution électronique d'un atome due à son environnement chimique.

2.1.1 Le modèle «I.A.M» :

Ce modèle suppose que l'environnement chimique n'a aucun effet sur la distribution électronique d'un atome. Cela revient à considérer d'un point de vue électronique que les atomes se comportent comme s'ils étaient indépendants ou isolés. Donc, la distribution de charges moléculaire sera définie comme la somme des distributions neutres sphériques atomiques :

$$\rho(r) = \sum_{\text{atomes}} \rho_{i,sph}(r - R_i)$$

Avec \mathbf{R}_i , la vectrice position du noyau du i ème atome.

Pour chaque atome, les paramètres relevant de la distribution de charges sphérique dépendent de l'espèce chimique.

Ce modèle ne dispose pas de suffisamment de degrés de liberté pour reproduire les détails de la distribution accessible à haute résolution ($> 0,7 \text{ \AA}^{-1}$). Concrètement, les liaisons chimiques entre les atomes altèrent leurs distributions électroniques qui deviennent asphériques. Par définition, le modèle I.A.M. néglige les effets de l'environnement sur les distributions de charges atomiques.

2.1.2 Le modèle multipolaire de Hansen & Coppens :

Grâce à la souplesse qu'il offre au niveau des affinements, le modèle multipolaire de Hansen & Coppens [5-7-8] a été largement exploité pour décrire la distribution de charges. Ce modèle se fonde sur le formalisme généralisé d'atome asphérique de Stewart.

Le modèle de Hansen & Coppens [4] est défini en partant du modèle I.A.M. et peut donc être perçu comme une extension de ce dernier. Elle peut être décrite comme la somme de trois termes : le terme à symétrie sphérique des électrons de cœur $\rho_{core,sph}(r)$, le terme à symétrie sphérique des électrons de valence $\rho_{val,sph}(r)$ et le terme à symétrie non-sphérique des électrons de valence $\rho_{val,mul}(r)$.

$$\rho_{electrons}(r) = \rho_{core,sph}(r) + \rho_{val,sph}(r) + \rho_{val,mul}(r)$$

- Le premier terme à symétrie sphérique des électrons de cœur $\rho_{core,sph}(r)$ est le même que dans le modèle I.A.M. Il est indéformable et a une charge électronique fixe.
- Le second terme à symétrie sphérique des électrons de valence $\rho_{val,sph}(r)$ a été amélioré selon le formalisme Kappa proposé par Becker et Coppens [12]. Cette amélioration permet d'affiner une population de valence P_{val} mais aussi un coefficient de dilatation -contraction radiale k du nuage électronique de valence (dilatation pour $k < 1$ et contraction pour $k > 1$). Suivant ce formalisme, la distribution de charges reste sphérique mais n'est plus nécessairement neutre.

$$\rho_{val,sph}(r) = k^3 P_{val} \rho_{val,sph}(kr)$$

Les termes sphériques d'électrons de cœur et de valence peuvent être calculés à partir des fonctions d'onde de Clementi [9].

- Finalement, le troisième terme $\rho_{val,mul}(r)$ est un terme de valence multipolaire et permet de prendre en compte la nature asphérique de la distribution d'électrons de valence.

$$\rho_{val,mul}(r) = \sum_{l=0}^{l_{max}} K'^3 R_l(K'r) \sum_{m=0}^l P_{lm} \pm y_{lm} \pm (\theta, \varphi)$$

$y_{lm} \pm (\theta, \varphi)$ Sont des fonctions angulaires harmoniques sphériques réelles normalisées et orientées selon le repère local de l'atome. Pour chaque fonction angulaire harmonique sphérique réelle normalisée, un facteur multiplicatif P_{lm} , dit de population électronique de valence multipolaire, peut être affiné. Plus ce terme diffère de zéro, plus la contribution de sa fonction angulaire à l'asphéricité de la distribution électronique est importante. Le terme k' apparaissant dans l'expression est un second coefficient de dilatation contraction.

La distribution moléculaire de charges $\rho_{molécule}$ est dans le formalisme de Hansen & Coppens une décomposition de type « fuzzy » ou floue car en tous points de l'espace, la densité de charges est la somme de plusieurs contributions atomiques.

$$\rho_{molécule}(r) = \sum_{\text{atomes}} \rho_{i,multipolaire}(r - R_i)$$

Avec R_i , la vectrice position du noyau du i ème atome de la molécule.

On parle généralement de décomposition de charges en pseudo-atomes afin d'éviter tout malentendu et confusion avec d'autres formalismes de décompositions de charges. Chaque distribution de charges pseudo-atomique est ainsi décrite comme deux termes sphériques et un terme asphérique qui est la somme de plusieurs termes multipolaires. L'ordre de développement de ce troisième terme est fini et dépend de l'espèce chimique de l'atome considéré, de son environnement et de la qualité des données.

A chaque ordre correspondent plusieurs fonctions multipolaires qui sont définies dans un repère local centré sur le noyau de l'atome :

- ✓ L'ordre 1 est représenté par trois fonctions dipôlaires,
- ✓ L'ordre 2 par cinq quadripôles,
- ✓ L'ordre 3 par sept octupôles,
- ✓ L'ordre 4 par neuf hexadécapôles,
- ✓ L'ordre 5 par onze fonctions 32-pôles.

On utilise généralement un développement jusqu'à l'ordre 3 pour les atomes de carbone, azote, oxygène (électrons 2s, 2p), pour les atomes dits lourds tels que le soufre, le phosphore ou les métaux de transition, un développement jusqu'à l'ordre 4, voire supérieur (électrons f). L'ordre de développement utilisé pour les atomes d'hydrogène est fonction de la qualité des données et des outils utilisés.

Le modèle le plus simple utilisé par défaut pour les pseudo-atomes d'hydrogène est un unique dipôle orienté (développement d'ordre 1) selon la direction de la liaison covalente H–X qui les lie à leurs atomes X porteurs également appelé : atomes donneurs. [10]

2.2 Densité de déformation dynamique :

Une description plus précise de la densité électronique de l'atome exige un modèle tenant compte de l'asphéricité des électrons de valence puisque l'environnement des atomes dans le cristal est non sphérique. Le modèle le plus utilisé est celui proposé par Hansen-Coppens [4] qui décrit la densité électronique de l'atome par:

$$\rho_{atome}(\vec{r}) = \rho_{coeur}(\vec{r}) + P_v k^3 \rho_{valence}(k' \vec{r}) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} k'' R_l(k'' \vec{r}) P_{1m} Y_{1m}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right)$$

Dans ce formalisme $\rho_{coeur}(\vec{r})$ représente la densité des électrons de cœur l'atome qui est infiniment moins affectée par l'interaction entre atomes et que, peut considérer comme non perturbée. $\rho_{valence}(\vec{r})$ est la densité des électrons de la couche de valence, modifiée par k' appelé paramètre de contraction/dilatation. [14, 15]

2.2.1 Cartes de densité de déformation dynamique :

La densité de déformation dynamique est alors représentée par une série différence entre les facteurs de structure calculés par le modèle multipolaire et les facteurs de structure du modèle des atomes sphériques :

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

Où $\left| F_{mul}(\vec{H}) \right|$ et φ_{mul} sont le module et la phase du facteur de structure, calculé par le modèle multipolaire. Dans cette définition, le modèle de déformation introduit la convolution de la densité électronique avec l'agitation thermique.

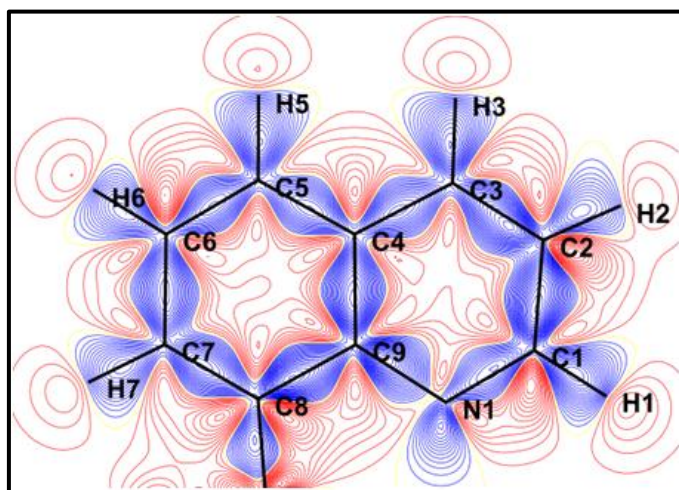
Les informations obtenues par les cartes dynamiques sont un premier test de validité du modèle utilisé pour décrire la densité électronique de la molécule. [16]

Les cartes de densité électronique sont obtenues en utilisant le programme MOPRO [11]. Nous avons étudié des plans pour visualiser la répartition de densité ; Pour toutes les cartes, le pas de contour est de 0,05 e-/Å³. Les densités électroniques positive et négative sont représentées par des traits pleins (bleu) et (rouge) respectivement.

Nous présenterons plusieurs cartes de densité de déformation dynamique pour mettre en évidence la répartition des charges électroniques sur les atomes et le long des différentes liaisons de la molécule. L'obtention de ces cartes est soumise à la connaissance avec la plus grande précision possible des paramètres structuraux (paramètres de position et d'agitation thermique) des atomes constituant la molécule.

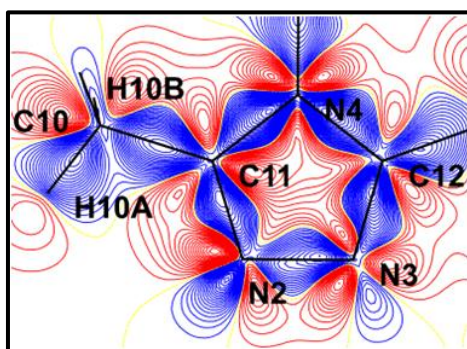
Les figures (V.4-a-), (V.4-b-), (V.4-c) et (V.4-d) illustrent les cartes de la densité de déformation dynamique sur le long des liaisons chimiques de la molécule étudiée.

La figure V.4-a montre la distribution de la densité électronique dans le plan du groupement quinoléique. Les différents pics de densité électronique sont bien centrés sur les liaisons chimiques C–C et C–N montrant le caractère covalent de ces liaisons. Nous remarquons aussi que le pic de densité relatif au doublet libre de l'atome d'azote N1 est bien évident.



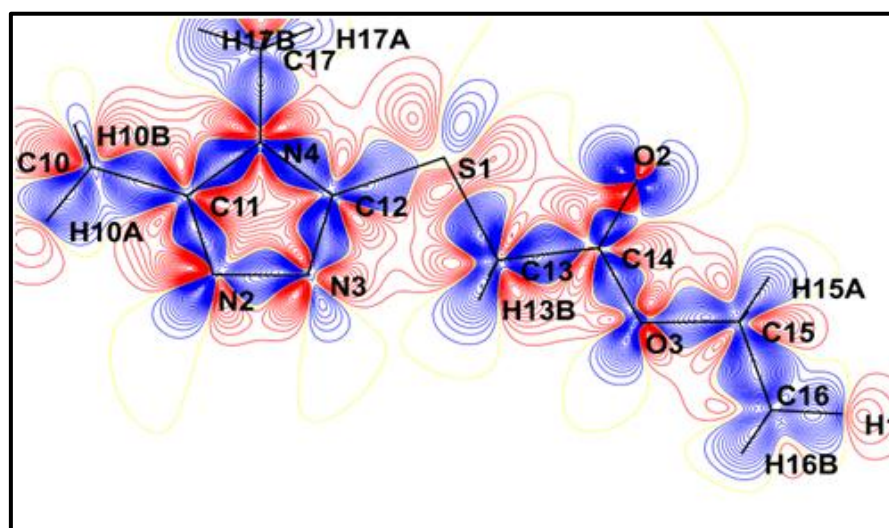
(V.4-a-) : Densité dynamique dans le plan du cycle quinoléique.

La distribution de la densité électronique dans le plan de l'hétérocycle 1,2,4-triazole est représentée dans la figure V.4-b. Les doublets libres des atomes N2 et N3 sont bien évidents. Les pics de densité sont un peu déformés, ceci est dû des fortes liaisons intermoléculaires que forment ces atomes avec les atomes d'hydrogène (C2–H2...N3 et C15–H15B...N2). En outre, le cycle 1,2,4-triazole est le noyau central de la molécule et ils est engagé dans plusieurs intercalions inter- et intramoléculaires.



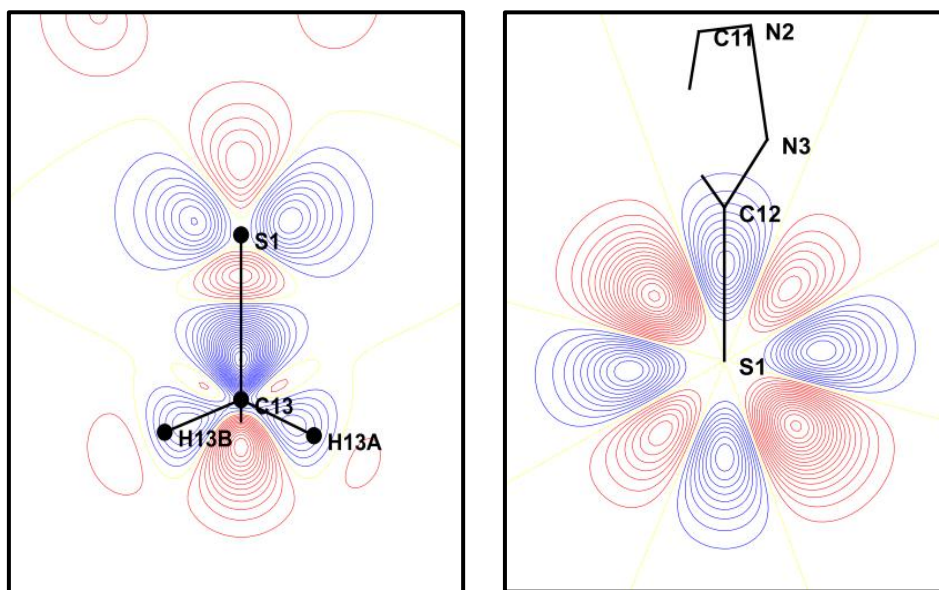
(V.4-b-) : Densité dynamique dans le plan de l'hétérocycle 1,2,4-triazole.

La figure V.4-c représente la carte de la densité électronique dans le plan montrant l'unique atome de soufre de la molécule. Les doublets libres de cet atome ne sont bien clairs car ils ne situent pas dans le plan investi. Par contre, nous pouvons remarquer l'existence des doublets libres de l'atome d'oxygène O2. Le doublet libre de l'atome O3 est aussi mis en évidence. D'autre part, les pics densité sont bien centrés dans les différentes liaisons chimiques. Ce qui est en accord avec le caractère covalent de ces liaisons.



(V.4-c-) : Densité dynamique dans le plan montrant l'atome de soufre (S1)

Concernant l'atome de soufre, d'autres plans ont été investis pour mettre en évidence la distribution de la densité électronique autour de cet atome. La figure V.4-d montre les doublets libres ainsi que l'hybridation de l'atome de soufre (S1). Aussi, le pic de densité dans la liaison C13-S1 est bien centré et situé au barycentre de la liaison comparé à celui de la figure V.4.c.



(V.4-d-) : Densité dynamique autour de l'atome de soufre (S1).

A la fin, nous pouvons remarquer que le modèle multipolaire de Hansen et Coppens utilisé pour l'analyse de la densité électronique est adéquat pour ce type de composés. L'introduction du multipolaire a permis d'améliorer les intensités des pics de densité et les centrés sur les différentes liaisons chimiques de la molécule. Ceci a permis ainsi de mettre en évidence le caractère covalent des liaisons. Par conséquent, cette distribution est due à la délocalisation des électrons π de la molécule.

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

2.3 Moment dipolaire :

Le moment dipolaire d'une molécule ou d'un fragment de molécule peut être calculé à partir de la distribution des charges atomiques.

Un modèle, considérant les charges ponctuelles, donc localisées sur le cœur des atomes, est suffisant pour déterminer le moment dipolaire de deux façons différentes :

- dans le système cristallin ou
- dans un système moléculaire choisi en fonction des symétries de la molécule.

2.3.1 Moment dipolaire dans le système cristallin :

Pour une distribution spatiale et discrète de charges ponctuelles, le moment dipolaire exprimé en $e^- / \text{Å}$ est défini par :

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{r}_i q_i + \sum_i \vec{\mu}_i$$

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

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

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

Les composantes du moment dipolaire dans le système d'axes cristallins sont donc:

$$\mu_x = \sum_i x_i q_i + \sum_i \mu_{ix}$$

$$\mu_y = \sum_i y_i q_i + \sum_i \mu_{iy}$$

$$\mu_z = \sum_i z_i q_i + \sum_i \mu_{iz}$$

et le module du vecteur moment dipolaire est

$$|\vec{\mu}_c| = 4.803 \left(\vec{\mu}^T G \vec{\mu} \right)^{1/2}$$

Où G est la matrice réelle symétrique dont les éléments sont $g_{ij} = \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j$.

Les vecteurs \vec{a}_i sont les vecteurs de base de la maille.

Dans le système d'axes de la maille, il est difficile de repérer l'orientation du vecteur \vec{u} par rapport à l'orientation de la molécule dans la maille.

Il est donc souvent plus aisé de déterminer le vecteur moment dipolaire dans un système d'axes moléculaires qui tient compte des symétries de la molécule. [17]

2.3.2 Moment dipolaire dans un système d'axes moléculaires :

Le choix de l'origine et des vecteurs de base du système d'axes moléculaires est arbitraire sauf dans le cas des molécules chargées (ions).

Pour une interprétation pratique des résultats, l'origine est choisie au centre de masse G de l'entité chargée et le système d'axes moléculaires est choisi orthogonal.

Soient \vec{e}_i les vecteurs de base du système moléculaire et \vec{a}_i les vecteurs de base du système cristallin. Nous pouvons écrire les relations :

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

où \vec{r}_i^M et \vec{r}_i représentent les positions atomiques dans les systèmes moléculaire et cristallin respectivement, \vec{T}_o , la translation de l'origine et B, la matrice de transformation des vecteurs de base.

Si G et G^M sont les matrices réelles symétriques dont les éléments sont définis précédemment pour les systèmes cristallin et moléculaire, nous aurons alors :

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

Le moment dipolaire dans le système moléculaire prend la forme :

$$\vec{\mu}^M = \sum_i \vec{r}_i^M q_i + \sum_i \vec{\mu}_i^M$$

ou
$$\vec{\mu}^M = B^{-1}\vec{\mu} - B^{-1}\vec{T}_o \sum_i q_i$$

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

$$\vec{\mu}^M = B^{-1}\vec{\mu}$$

et puisque B est unitaire,

$$\left| \vec{\mu}^M \right| = \left| \vec{\mu} \right|$$

Par contre, pour un fragment de molécule chargé, $\sum_i q_i$ n'est pas nul et $\vec{\mu}^M$ dépend de la translation \vec{T}_o . [17]

2.3.3 Orientation du moment dipolaire :

Dans le cas général, seule l'orientation du moment dipolaire moléculaire dans le système moléculaire choisi conduit à une interprétation directe.

Soit θ_i l'angle du dipôle $\vec{\mu}^M$ avec le vecteur de base \vec{e}_i . Nous pouvons définir θ_i par $\cos \theta_i$ tel que :

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

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

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

Ou

$$\mu_i^M = \left| \vec{\mu}^M \right| \cos \theta_i$$

Le moment dipolaire est une quantité vectorielle, il possède un sens, une direction et un module. On le représente par une flèche parallèle à la liaison, orientée par convention du pôle + vers le pôle - (convention différente de celle des physiciens). Une croix à l'opposé de la pointe de la flèche rappelle cette convention.

Nous avons effectué les calculs avec les bases 6-31G (d,p), 6-311G (d,p). En utilisant la méthode HF et DFT du programme Gaussien. Les résultats de calcul théorique obtenus à partir de la chimie quantique seront comparés aux résultats expérimentaux. Le tableau suivant résume les valeurs de moment dipolaire.

Tableau. V-5 : les valeurs du moment dipolaire.

Moment dipolaire	expérimental	HF		DFT/B3LYP	
		6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)
μ_x (e A°)	-0,0888	3,3921	3,3808	2,3885	2,5149
μ_y (e A°)	0,3151	0,7508	0,8614	0,7088	0,8312
μ_z (e A°)	0,6133	1,5775	1,5216	1,6667	1,5647
$\ \vec{\mu}^M\ $ (D)	3,27	3,81	3,80	3,00	3,08

La détermination d'orientation de moment dipolaire théorique a été réalisée avec le programme GaussView.

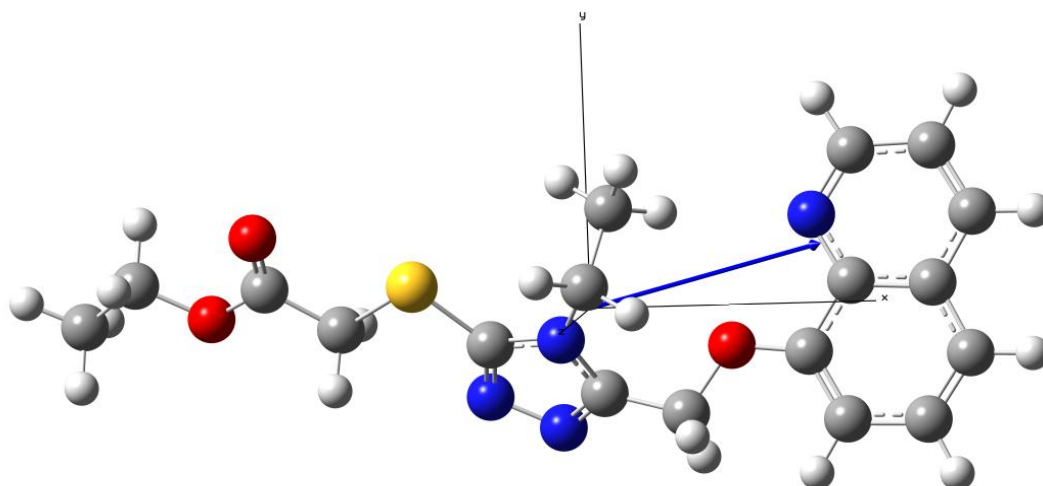


Figure V-5 : Orientation du moment dipolaire théorique

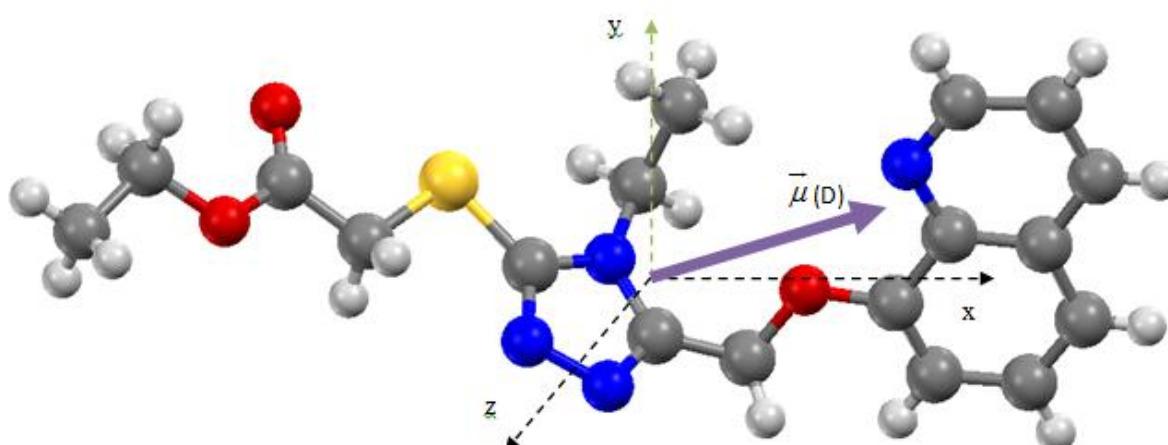


Figure V-6 : Orientation du moment dipolaire expérimental

Discussion :

Puisque les molécules organiques sont des systèmes à plusieurs électrons, le moment dipolaire dépend à la fois des polarités des liaisons individuelles et de la géométrie de la molécule. Il est utilisé pour la détermination du type d'une liaison chimique, des séparations de charge et de la réactivité des molécules.

Dans cette molécule, il existe une région avec une charge négative et une région avec une charge positive, une telle molécule est dite polaire.

La représentation en trois dimensions montre l'orientation du moment dipolaire. L'orientation du vecteur dipôle est montrée sur les figures (V-5, V-6).

La valeur la plus élevée est observée à HF / 6-31G (d, p) / $\|\vec{\mu}\| = 3,8156$ D. Alors que la valeur $\|\vec{\mu}\| = 3,0763$ D à B3LYP / 6-31G (d, p) est plus proche de la valeur de moment dipolaire expérimentale (3,27 D).

A partir des résultats de détermination du moment dipolaire, nous pouvons avancer que la région du cycle triazole est électronégative et la région du cycle quinoléine est électropositive.

Aussi, nous pouvons noter l'influence de la charge des atomes (N2, N3, N4) du cycle triazole qui repousse le vecteur vers le cycle quinoléine.

2.4 Le potentiel électrostatique :

La connaissance de la distribution de charges d'un composé permet d'obtenir ses propriétés électrostatiques analytiquement ou par calcul numérique.

La distribution expérimentale de la densité électronique permet de calculer directement, en un point de coordonnées \vec{r} du cristal, le potentiel électrostatique $V(\vec{r})$ créé par la distribution de charge $\rho(\vec{r})$ issue de l'affinement multipolaire par la relation (Terpstra et al., 1993) :

$$V(\vec{r}) = \int \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} \rho(\vec{r}) d^3r$$

Le potentiel électrostatique nous renseigne sur l'influence d'une distribution de charges sur son environnement et plus particulièrement sur la portée et l'orientation de cette influence.

En effet, en raison de son asphéricité, la distribution de charges d'un atome va engendrer un champ électrique qui sera plus intense dans certaines régions de l'espace et qui donc interagira plus favorablement selon certaines directions avec d'autres atomes.

Dans le cas d'une distribution de charges modélisée à l'aide d'un modèle multipolaire de Hansen & Coppens [4], le potentiel électrostatique engendré par un pseudo-atome peut être décomposé en plusieurs contributions, chacune correspondant à un terme du modèle.

$$V(r) = V_{coeur,sph}(r) + V_{val,sph}(r) + V_{val,def}(r)$$

avec le potentiel électrostatique sphérique de cœur,

$$V_{coeur,sph}(r) = \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{|r - R|} - \int \frac{\rho_{coeur,sph}(r')}{|(r - R) - r'|} d^3r' \right) \right]$$

le potentiel électrostatique sphérique de valence,

$$V_{val,sph}(r) = - \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int K^3 P_{val} \frac{\rho_{val,sph}(Kr')}{|(r - R) - r'|} d^3r' \right]$$

et le potentiel électrostatique asphérique de valence,

$$V_{val,def}(r) = - \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=0}^{l_{max}} K^3 \int \frac{R_l(K'r')}{|(r-R)-r'|} \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\theta, \varphi) d^3 r' \right]$$

Dans ces expressions, le vecteur de position \mathbf{r} est défini dans le repère global du système étudié (Figure V-7).

On considère \mathbf{R} comme le vecteur position dans le repère global du noyau de l'atome considéré et \mathbf{r}' vecteur position, du volume élémentaire $d^3\mathbf{r}'$, défini dans le repère local de l'atome centré dans l'expression des intégrales.

On notera que les paramètres de population multipolaire apparaissant dans l'expression du potentiel électrostatique ne sont pas les paramètres multipolaires définis dans le repère local optimal de l'atome (défini selon la stéréochimie de ce dernier). Ces paramètres de populations multipolaires sont définis dans un repère local colinéaire au repère global du système, et sont déduits des paramètres multipolaires originaux par opération de changement de repère.

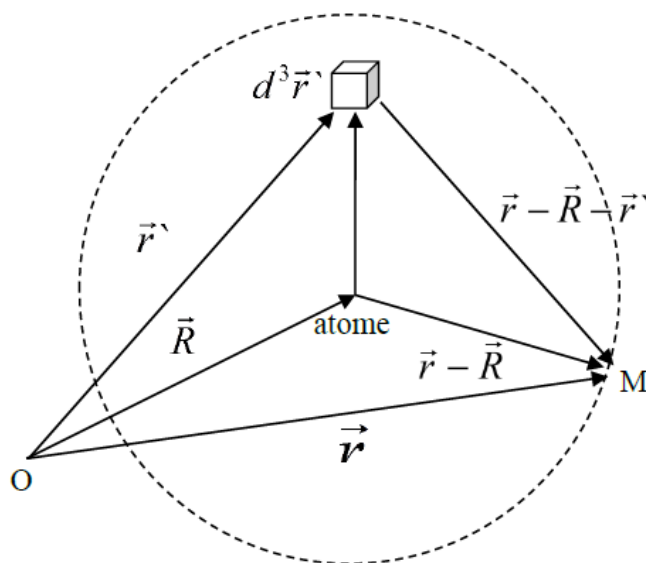


Figure V-7: Définition des différents vecteurs permettant le calcul du potentiel électrostatique (d'après Ghermani et al., 1993).

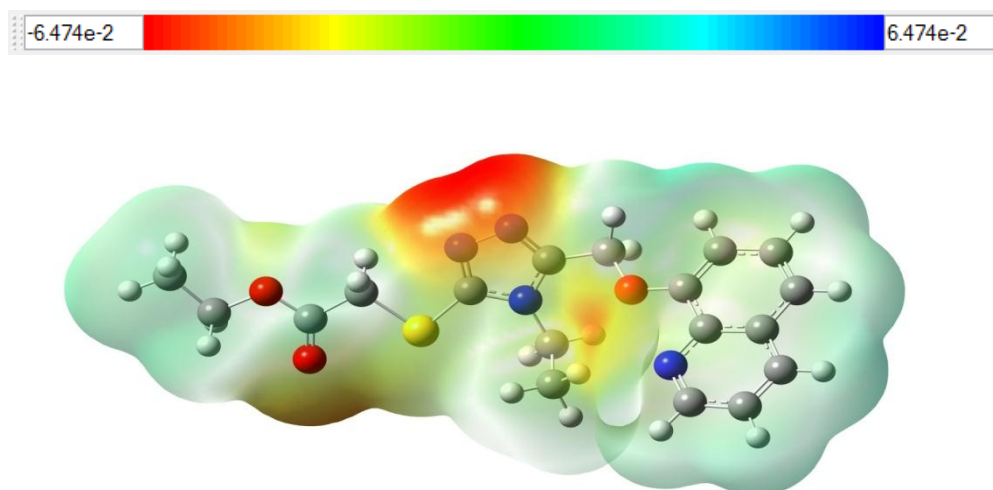


Figure V-8: Le potentiel électrostatique théorique dans la molécule étudiée

Couleur bleu : contour équipotentiel positif,
Couleur rouge : contour équipotentiel négatif

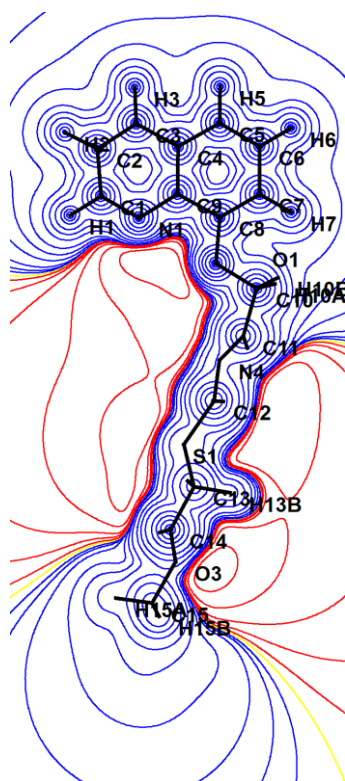


Figure V-9: Le potentiel électrostatique de déformation (Expérimental)

Trait en bleu : contour équipotentiel positif,
Trait en rouge : contour équipotentiel négatif.

Discussion :

Pour tout système moléculaire, il existe un potentiel électrostatique. Le potentiel électrostatique est l'énergie d'interaction d'une charge positive ponctuelle avec les noyaux et les électrons d'une molécule. Le potentiel électrostatique $V(r)$ créé dans l'espace autour d'une molécule.

Pour cela, les potentiels électrostatiques $V(r)$ des molécules optimisées ont été calculés au niveau B3LYP / 6-31G (d, p), en utilisant les programmes gaussiens. Le potentiel électrostatique peut ensuite être cartographié sur la densité électronique en utilisant la couleur pour représenter la valeur du potentiel. La figure V-9 représente le potentiel électrostatique expérimental de la molécule étudiée.

Le but principal des cartes de potentiel électrostatique est d'illustrer la distribution de charge d'une molécule. Souvent, ce diagramme est simplement utilisé pour illustrer des concepts, tels que la polarité, l'électronégativité ou le caractère de liaison.

Le modèle résultant présente simultanément la taille et la forme moléculaires ainsi que les régions de potentiel électrostatique positif, négatif et neutre en termes de gradation de couleur. La région négative maximale préférerait le site de couleur rouge pour les indications d'attaque électrophile et la région positive maximale préférerait le site de couleur bleue pour les attaques nucléophiles.

Comme on peut le voir dans les figures, cette molécule a un site d'attaque électrophile. La région négative (région rouge) est localisée sur les atomes d'azote du cycle triazole. En outre, une région de potentiel moins négative est observée autour des atomes d'oxygène. Les régions positives maximales (région bleue) sont localisées sur l'atome H, ce qui indique des sites possibles pour une attaque nucléophile où le bleu indique l'attraction la plus forte et le rouge indique la plus forte répulsion.

Ces résultats fournissent des informations concernant la région où le composé peut avoir une interaction intra- ou intermoléculaire et une liaison hydrogène. Donc, il y a un bon accord avec la représentation de potentiel électrostatique expérimental. Ce qui confirme la bonne qualité du spectre enregistré à basse température et aussi l'efficacité des modèles utilisés.

Références bibliographiques du chapitre V

- [1] Fischer, R. X., Tillmanns, E. The equivalent isotropic displacement factor, *Acta Cryst.*C44, 775-776, (1988).
- [2] Hirshfeld, F.L. *Acta Cryst.* A32, 239-244, (1976).
- [3] Trueblood, K. N. Programm THMA14, Departement of chemistry and biochemistry, Universi of Californie, Los Angeles (1990).
- [4] Hansen, N. K. & Coppens, P. *Acta Crystallographica.* A34, 909–921, (1978).
- [5] Stewart, R. F. *Journal of Chemical Physics.* 51, 4569–4577, (1969).
- [6] Hirshfeld, F. L. *Acta Crystallographica.* B27, 769–781, (1971).
- [7] Stewart, R. F. *Journal Of Chemical Physics.* 57 (4), 1664–1668, (1972).
- [8] Stewart, R. F. *Journal Of Chemical Physics.* 58 (4):1668–1676, (1973).
- [9] Clementi, E. & Roetti, C. *Jouranl of Chemical Physics.* 38, 2686–2689, (1963).
- [10] Fournier, B. Modélisation des propriétés électrostatiques des complexes macromoléculaires à partir des données de diffraction des rayons X à très haute résolution, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (2010).
- [11] Schomaker, et K. N. Truebloo *Acta. Cryst.*, N°B24, pp.63-76, (1968).
- [12] Coppens, P., Guru Row, T. N., Leung, P., Stevens, E. D., Becker, P. J., Yang, Y. W. *Acta Crystallographica,* A35, 63–72, (1979).
- [13] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 45, 849–854, (2012).
- [14] Hamzaoui, F. Thèse soutenue à l'Université des Sciences et Technologie de Lille, N° d'ordre 1486, France (1995).

- [15] Chouaih, A. Etude par diffraction des rayons X des propriétés structurales de molécules d'intérêt industriel, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem (2006).
- [16] 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).
- [17] Boubegra, N. Etude de la distribution de charge dans un composé organique à propriétés optiques non linéaires, le Di-Methyl Amino Cyano Biphenyl (DMACB), Thèse de doctorat, Université de Mostaganem (2014).

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons déterminé la structure cristalline du composé Ethyl -2- {[4-ethyl -5- (quinolin -8- yloxymethyl) -4H -1,2,4-triazol -3-yl] sulfanyl} acetate, de formule chimique $C_{18}H_{20}N_4O_3S$, en utilisant, d'une part, des techniques expérimentales et d'autre part, les calculs théoriques de la chimie quantique. La structure tridimensionnelle a été déterminée par spectroscopie IR, spectroscopie RMN et diffraction des rayons X sur monocristal de dimensions $0.55 \times 0.10 \times 0.09 \text{ mm}$. Une étude structurale a été réalisée sur une molécule du composé étudié par calcul théorique dans le but de confirmer les résultats de la partie expérimentale.

L'expérience de diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique kappa CCD dernière génération. Les données ont été enregistrées à basse température. La résolution structurale a été effectuée à l'aide du programme Shelxs, ce qui nous a permis de positionner les atomes dans la maille. Les méthodes directes ont été utilisées pour résoudre le problème de la phase. Ces positions atomiques ont été améliorées lors de l'affinement structural en utilisant le programme Shelxl.

En parallèle, les méthodes de calcul théorique HF et DFT ont été utilisées avec les bases de calculs 6-31G (d,p), 6-311G (d,p) pour avoir la géométrie de la molécule. Les calculs d'optimisation de géométrie de la molécule ont été effectués en utilisant le logiciel Gaussian 09. A ce stade de travail, les résultats obtenus par la méthode DFT/B3LYP sont meilleurs que ceux obtenus par la méthode HF.

La géométrie de la molécule obtenue est décrite par les longueurs des liaisons, les angles de valence ainsi que les angles de torsion. Ces résultats sont regroupés dans la partie analyse structurale accompagnés des résultats du calcul théorique. La structure expérimentale retenue est en bon accord avec celle théorique. Ceci témoigne de la qualité des données enregistrées ainsi que le type des modèles structuraux utilisés. Rappelons que la structure finale de notre molécule a été validée via le site web de l'union internationale de cristallographie et déposé au niveau de la base de données mondiale *Cambridge Crystallographic Data Center* sous le code CCDC : 1477670.

L'étude des interactions inter- et intramoléculaires a été effectuée par l'analyse de surface d'Hirshfeld (HS). L'empilement cristallin du composé étudié est assuré par des liaisons faibles de type hydrogène qui forment l'architecture tridimensionnelle de cet empilement. Ces liaisons sont de type C–H...O et C–H...N. D'autres liaisons de type π – π qui assurent le lien entre les cycles quinoléiques des molécules voisines sont aussi observées. Ces interactions ont été quantifiées et les contacts les plus importants sont les interactions de type H...H qui contribuent avec un pourcentage de 47,7% à la HS de la molécule.

Pour étudier d'avantage les groupements fonctionnels d'une molécule, nous avons mené une analyse vibrationnelle. Les calculs théoriques permettent d'un côté, de trouver la géométrie optimisée, et d'un autre coté, de calculer les fréquences de vibration internes et principalement leurs attributions, dans notre cas sur toute la gamme fréquentielle allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les données spectroscopiques ont été calculées et comparées avec celles fournies par l'expérience (FTIR). Ces résultats ont permis d'identifier les différents groupements de la molécule.

Nos calculs sur la molécule ont montré que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de faire une bonne suggestion sur le domaine des fréquences avec des intensités raisonnables. Les résultats de calcul ont permis l'attribution des 132 modes internes de la molécule étudiée.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton (^1H) et de carbone (^{13}C) sont enregistrés dans le but de s'assurer du nombre d'atomes d'hydrogène et de carbone constituant la molécule. A cette fin, nous avons utilisé la RMN du solide et les calculs quantiques par la méthode GIAO. On constate qu'un bon accord a été remarqué pour les valeurs de déplacements chimiques des spectres expérimentaux (^1H , ^{13}C) et les spectres théoriques.

Une fois la structure a été parfaitement décrite, une analyse thermique de la molécule en termes de blocs rigide à l'aide du modèle TLS à partir des valeurs des tenseurs d'agitation thermique a été effectuée pour l'étude de la densité électronique. Cette analyse a montré les avantages de la collecte de données à très basse température. Ceci permettra de diminuer l'agitation thermique des atomes et ainsi avoir la position exacte de l'atome dans la maille.

L'analyse a montré l'existence de trois librations autour de la liaison O1-C10, N4- C17 et S1-C13.

Dans notre étude, nous avons confirmé que l'agitation thermique des atomes hydrogènes est nettement plus importante que celle des autres atomes, et ceci explique la difficulté de localisation des paramètres de position de ces atomes avec les données des rayons X.

Enfin, pour s'assurer de la nature des liaisons chimiques de la molécule étudiée et confirmer d'avantage la structure électronique obtenue, nous avons déterminé la distribution de la densité électronique à travers toute la molécule en utilisant les données de diffraction des rayons X enregistrées à basse température (100 K). Cette analyse topologique de la distribution de la densité électronique a permis de caractériser les interactions interatomiques et intermoléculaires ainsi que la détermination des propriétés moléculaires comme le moment dipolaire et le potentiel électrostatique. Cette partie du travail a été réalisée à l'aide du modèle multipolaire de Hansen & Coppens du programme Mopro.

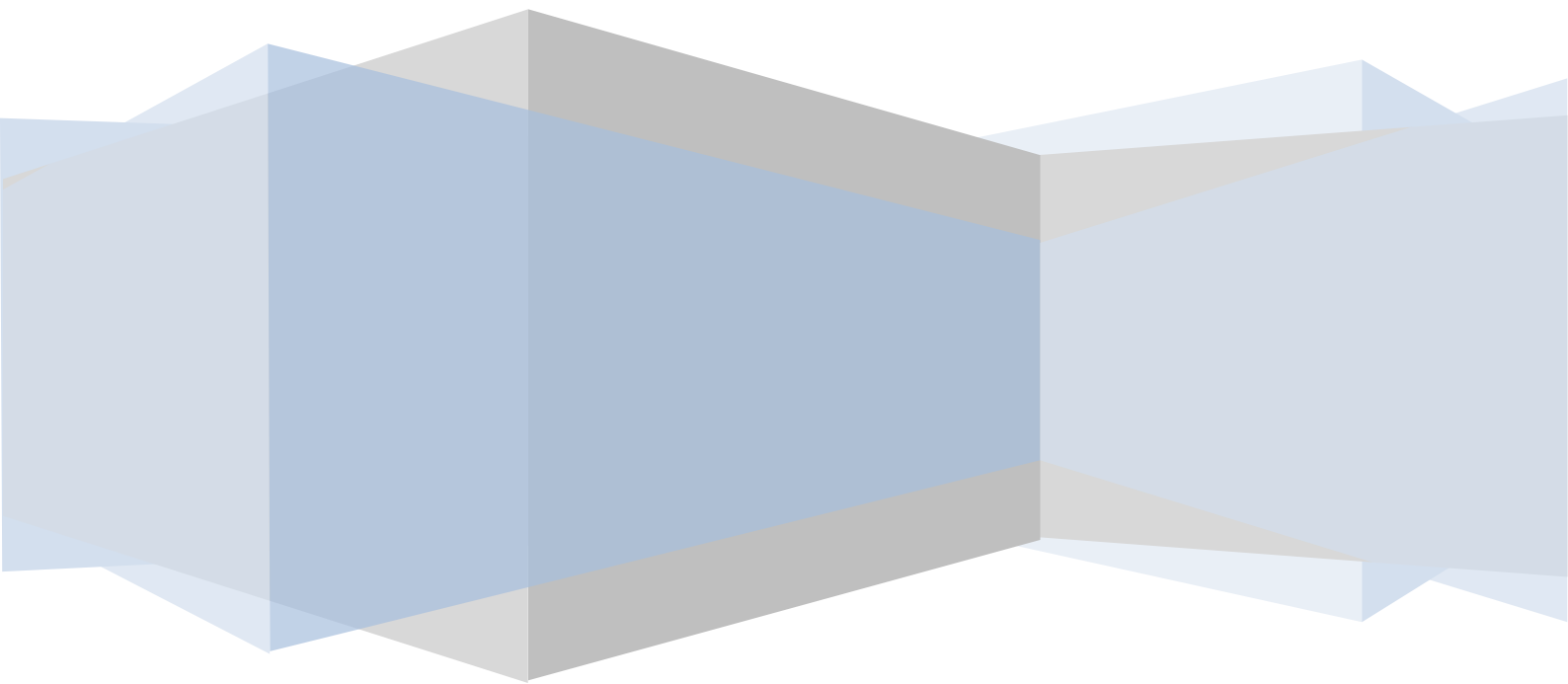
Pour mettre en évidence la répartition de la densité électronique sur les atomes et le long des différentes liaisons de la molécule, nous avons exploré plusieurs cartes de densité de déformation dynamique. Nous avons montré que l'obtention de ces cartes est soumise à la connaissance avec la plus grande précision possible des paramètres structuraux (paramètres de position et d'agitation thermique). Nous avons représenté la distribution de la densité électronique dans le plan du groupement quinoléique. Les différents pics de densité électronique sont bien centrés sur les liaisons chimiques C-C et C-N montrant le caractère covalent de ces liaisons. Nous avons remarqué aussi que le pic de densité relatif au doublet libre de l'atome d'azote N1 est bien évident. Pour l'hétérocycle 1,2,4-triazole, les doublets libres des atomes N2 et N3 sont bien évidents. Les pics de densité sont un peu déformés, ceci est dû des fortes liaisons intermoléculaires que forment ces atomes avec les atomes d'hydrogène (C2-H2...N3 et C15-H15B...N2). Nous avons aussi remarqué l'existence des doublets libres des atomes d'oxygène O2 et O3. Ainsi, cette étude a permis de mettre en évidence les doublets libres et l'hybridation de l'atome de soufre (S1).

Cependant, nous pouvons dire que le modèle multipolaire de Hansen et Coppens utilisé pour l'analyse de la densité électronique est adéquat pour ce type de composés. L'introduction du multipolaire a permis d'améliorer les intensités des pics de densité et les centrés sur les différentes liaisons chimiques de la molécule. Ceci a permis ainsi de mettre en évidence le caractère covalent des liaisons. Par conséquent, cette distribution est due à la délocalisation des électrons π de la molécule.

L'analyse de la densité électronique permettra de passer de l'analyse classique de structure à la détermination des propriétés électrostatiques telles que les charges nettes des atomes, le moment dipolaire moléculaire et le potentiel électrostatique. Ces paramètres forment une importante indication de l'efficacité du transfert de charges dans les matériaux. Les résultats des propriétés électrostatiques ont été obtenus à partir des données de diffraction X et par calcul théorique au niveau de calcul indiqué auparavant. Ces résultats sont très comparables.

En perspective, il faut procéder à l'évaluation des tenseurs de la polarisabilité linéaire et de l'hyper polarisabilité pour déterminer les propriétés optiques non linéaires de ce composé.

Annexe



Distances interatomiques standards

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

RESUME

La structure cristalline du composé organique ethyl 2-[[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxymethyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanyl]acetate, de formule chimique $C_{18}H_{20}O_3N_4S$, a été déterminée par diffraction des rayons X et des calculs théoriques pour établir la configuration, la stéréochimie et la conformation stable de la molécule. Le composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1$ du système monoclinique avec $Z = 2$, les paramètres de mailles sont : $a = 4.0880(3) \text{ \AA}$, $b = 21.2246(15) \text{ \AA}$, $c = 10.2037(7) \text{ \AA}$, $\beta = 99.407(3)^\circ$, $V = 873.43(11) \text{ \AA}^3$. Seules les réflexions avec $I > 2\sigma(I)$ ont été utilisées dans l'affinement de structure. La structure cristalline a été affinée jusqu'à un résidu R de 0,03. Les calculs théoriques ont été réalisées à l'aide de l'approximation Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (B3LYP) avec les bases 6-31G (d, p) et 6-311 (d,p). Les résultats théoriques obtenus sont en bon accord avec ceux expérimentaux. Ceci témoigne de la qualité de la structure retenue.

Une analyse thermique a été réalisée afin de vérifier la stabilité de la structure et pour s'assurer de la qualité des données enregistrées. Les cartes de densité dynamique du composé étudié sont représentées. Ces dernières témoignent de la qualité des données de l'enregistrement. L'analyse de la densité électronique a permis de déterminer la valeur et l'orientation du moment dipolaire dans la molécule du composé étudié.

Mots clés : diffraction des rayons X, structure cristalline, DFT.

Abstract

The crystal structure of ethyl 2-[[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxymethyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanyl]acetate, with chemical formula $C_{18}H_{20}O_3N_4S$, has been determined using X-ray diffraction data. We also determined the structure using theoretical calculations to establish the configuration, stereochemistry and stable conformation of the molecule. The compound crystallizes in the monoclinic system with space group $P2_1$ and cell parameters: $a = 4.0880(3) \text{ \AA}$, $b = 21.2246(15) \text{ \AA}$, $c = 10.2037(7) \text{ \AA}$, $\beta = 99.407(3)^\circ$, $V = 873.43(11) \text{ \AA}^3$. Reflections with $I > 2\sigma(I)$ are used in the refinement. The crystal structure refined to $R=0.03$. Theoretical calculations achieved using the Hartree-Fock (HF) approximation and DFT (B3LYP) with 6-31G (d, p) and 6-311 (d, p) basis sets. The theoretical results are in good agreement with experimental ones.

A thermal analysis was carried out to check the stability of the structure and to ensure the quality of the recorded data. The dynamic density maps are shown by multipolar refinement model. Electron density analysis allowed to obtain the value and orientation of the dipole moment in the molecule.

Key words: X - ray diffraction, crystal structure, DFT.

ملخص

في هذا الملخص نوضح البنية البلورية لمركب عضوي

ethyl 2- {[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxymethyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanyl} acetate

لقد تحصلنا على هذه البنية عن طريق انعراج الأشعة السينية RX.

المركب $C_{18}H_{20}O_3N_4$ يتبلور في المجموعة الفضائية $P2_1$ مع عدد الجزيئات $Z=2$. أبعاد هذه الأخيرة هي كالتالي:

$a = 4.0880$ (3) Å, $b = 21.2246$ (15) Å, $c = 10.2037$ (7) Å, $\beta = 99.407$ (3) °, $V = 873.43(11)$ Å³.

لقد تمت تسوية البنية البلورية لهذا المركب إلى غاية قيمة المعامل $R=0.03$ و ذلك من أجل قيم الانعكاسات التي تحقق

العلاقة $I > 2\sigma(I)$. الدراسة النظرية تمت باستعمال الطريقتين HF و DFT ذات الطابع B3LYP مع القاعدتين

6-31G (d, p) و 6-311 (d,p).

النتائج النظرية المتحصل عليها جد متطابقة مع تلك التي وجدناها تجريبيا عن طريق DRX. فيما يؤكد جودة البنية

البلورية للمركب المدروس.

و للتأكد من استقرار هذا المركب عضوي و مدى جودة المعطيات المسجلة قمنا بتحليل حراري للمركب.

إن خرائط الكثافة الديناميكية المتحصل عليها تبين جودة المعطيات التي اعتمدنا عليها في دراستنا.

أما الدراسة التحليلية للكثافة الإلكترونية فقد سمحت لنا بتعيين قيمة و اتجاه العزم القطبي في جزيء المركب المدروس.

كلمات البحث: انعراج الأشعة السينية، التركيب البلوري، DFT.