



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



N° d'ordre : .....M2/GPM/2019

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Filière : Génie des procédés**

**Option: Génie des procédés des matériaux**

### Thème

**Analyse par diffraction X de la répartition de la densité  
électronique et détermination des propriétés électrostatiques  
du composé organique  $C_{18}H_{14}N_4O_4 \cdot H_2O$**

Présenté par

**LAHOUALI DIT YAHYAOUI Amina**

Soutenu le 15/07/2019 devant le jury composé de :

Président :	Benderdouche Nouredine	Professeur	Université de Mostaganem
Examineurs :	Megrouss Youcef	MCA	Université de Mostaganem
	Tabti Charef	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Chouaih Abdelkader	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2018/2019

# Remerciement

*Par la grâce d'«Allah» le tout puissant, ce travail a pu sortir à la lumière.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide (LTPS), de la Faculté des Sciences et de la technologie de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur CHOUAÏH Abdelkader, directeur du laboratoire LTPS pour m'avoir accueilli au sein du LTPS, m'encadré et pour son soutien et les judicieux conseils qu'il a apportés à ce mémoire.*

*Je tiens à remercier Monsieur Benderdouche Noureddine, Professeur à l'Université de Mostaganem, qui m'a honoré d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens à remercier Dr Youcef MEGROUSS maître de conférences A et Dr. TABTI Charef maître de conférences B, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner et de participer au jury de ce travail.*

*Je remercie Messieurs Nourdine BOUKABCHA, et Youcef MEGROUSS pour leurs aides et leurs conseils tout au long de ce travail.*

*Je tiens à exprimer une profonde gratitude aux enseignants de la faculté. J'adresse mes amitiés à mes amis de la promo de génie des procédés des matériaux,*

## *Dédicaces*

*Je tiens tout d'abord à remercier dieu  
Car c'est grâce à lui que j'ai pu arriver  
À terminer ce travail.*

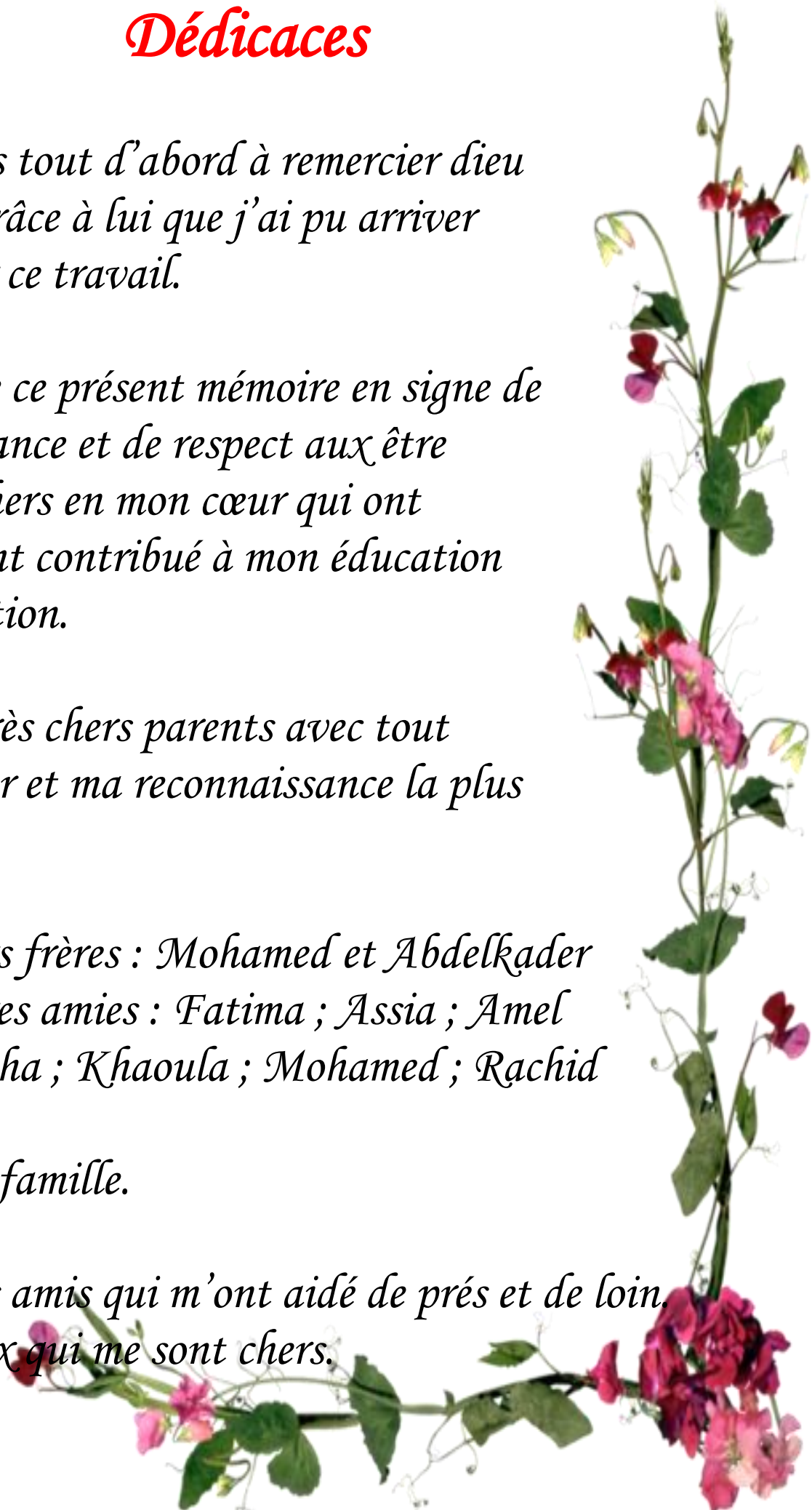
*Je dédie ce présent mémoire en signe de  
reconnaissance et de respect aux être  
Les plus chers en mon cœur qui ont  
Grandement contribué à mon éducation  
Et instruction.*

*À mes très chers parents avec tout  
Mon amour et ma reconnaissance la plus  
profonde.*

*À mes chers frères : Mohamed et Abdelkader  
À mes chères amies : Fatima ; Assia ; Amel  
Assia ; Aicha ; Khaoula ; Mohamed ; Rachid  
Ismail.*

*À tout ma famille.*

*À tous mes amis qui m'ont aidé de près et de loin.  
À tous ceux qui me sont chers.*



## Liste des figures

---

Figure I.1. La quinoléine

Figure I.2. La quinine

Figure I.3. Composés synthétiques équivalents à la quinine

Figure I.4. Quelques exemples des dérivés quinoléiques d'origine végétale, microbienne et animale.

Figure I.5. La quinidine.

Figure I.6. Le péfloxacine.

Figure I.7. Le topotécan

Figure I.8. Dérivés quinoléiques utiles en agrochimie.

Figure I.9. L'ethoxyquine

Figure I.10. Synthèse de la quinoléine

Figure I.11. Synthèse des dérivés de la quinoléine.

Figure. II.1. diffraction des rayons X par les plans réticulaires

Figure II.2: Représentation graphique des multipôles, les lobes bleus et gris représentent des isosurfaces de densité électronique respectivement positive et négative.

Figure III.1 : Structure de la molécule (E)-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydraside monohydrate (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O )

Figure III.2 : Cartes de densité expérimentale avec un pas de contour de 0,05 e.Å<sup>3</sup>

Figure III.3 : Cartes de densité dynamique avec un pas 0,05 e/Å<sup>3</sup> (plans a, b, c, d).

Figure. III. 4. Cartes de densité de déformation résiduelle. Pas de contours 0,05 eÅ<sup>-3</sup>

Figure IV.1 : Orientation du moment dipolaire moléculaire par rapport au système cristallin.

Figure IV.2 : : Définition des différents vecteurs permettant le calcul du potentiel électrostatique (d'après Ghermani et al., 1993).

Figure IV.3 : potentiel électrostatique expérimental de la molécule (E)-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydraside monohydrate (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> ). Trait en bleu : contour équipotentiel positif. Trait en rouge : contour équipotentiel négatif.

Figure IV.4 : Les points critiques de la molécule C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O

Figure IV.5 : Les cartes des différents plans de la molécule (plan C1.N1.N2.C12) et (plan C121.C122.C123.C124.C125.C126).

Figure IV.6 : Cartes de la distribution du Laplacien expérimental de la molécule, cycle C1 ;C2.C3 ....., cycle C121-C122....., et plan des atomes C12,N2 , N1 . Lignes rouges et bleues montrent les contours négatifs et positifs, respectivement.

## Liste des tableaux

---

Tableau III.1. Données cristallographiques de la molécule et conditions expérimentales.

Tableau III.2. Coordonnées des positions des atomes non-hydrogène

Tableau III.3. Coordonnées des positions des atomes hydrogène

Tableau III.4. Paramètres d'agitation thermique anisotrope

Tableau III.5 : Paramètres kappa 1 ( $\kappa_1$ ) et kappa 2 ( $\kappa_2$ ).

Tableau III.6 : Facteurs d'accord des affinements

Tableau III.7 : valeurs des paramètres multipolaires affinés pour chaque atome.

Tableau IV.1 : Charges des différents particules (e ; p ; n )

Tableau IV.2 : Charges nettes atomiques

Tableau IV.3 : Moment dipolaire moléculaire dans un système cristallin.

Tableau IV.4 : Caractéristiques topologiques de ED aux points critiques (3,-1) dans la molécule, d est la distance entre deux atomes, r1 et r2 sont les distances entre CP et les atomes,  $\rho$  et  $\nabla^2\rho$  représente la densité électronique totale et le Laplacien,  $\lambda_1$  ,  $\lambda_2$  ,  $\lambda_3$  sont les valeurs propres de la matrice Hessienne.  $\varepsilon$  est l'ellipticité.

## *Sommaire*

<b>Introduction générale</b> .....	1
Références bibliographiques de l'introduction.....	3
<b>I. Généralités sur les quinoléines</b>	
I.1. Historique de la quinoléine.....	4
I.2. Source et intérêt.....	5
I.3. Méthodes de synthèse des dérivés quinoléiques.....	9
I.4. Sécurité.....	10
Références bibliographiques du chapitre I.....	11
<b>II. Détermination de la densité électronique par diffraction des rayons X</b>	
II.1 - introduction.....	13
II.2-Diffraction des rayons X par les cristaux.....	13
II.3-Corrections apportées aux intensités diffractées.....	16
II.4-Stratégie de détermination de la densité électronique.....	16
II.5-Modèles de pseudo atomes rigides et leur relation avec la détermination de la densité électronique.....	17
Références bibliographiques du chapitre II.....	23
<b>III. Analyse de la densité électronique du composé <math>C_{18}H_{14}N_4O_4, H_2O</math></b>	
III.1. Le composé $C_{18}H_{14}N_4O_4, H_2O$ .....	24
III.2. Enregistrement des données de diffraction X.....	24
III.3. Description de la structure expérimentale.....	24
III.4. Le programme MoPro.....	27
III.5. Affinement kappa.....	28
III.6. Affinement multipolaire.....	28
III.7. Cartes de densité électronique.....	33
Références bibliographiques du chapitre III.....	39
<b>IV. Propriétés électrostatiques du composé <math>C_{18}H_{14}N_4O_4, H_2O</math></b>	
IV.1. Introduction.....	40
IV.2. Charges nettes atomiques.....	40
IV.3 : Moment dipolaire.....	41
IV.4 : Potentiel électrostatique.....	45
IV.5- Propriétés dérivées de la densité électronique.....	48
Références bibliographiques du chapitre IV.....	53
<b>Conclusion générale</b> .....	54

## **Introduction générale**

L'analyse de la densité électronique des matériaux par diffraction des rayons X a connu depuis quelques années un essor considérable. L'utilisation des diffractomètres automatiques de dernière génération équipés de caméra CCD ainsi que l'augmentation de la précision des résultats obtenus ont permis de mettre en évidence la distribution du nuage électronique le long des liaisons chimiques et mes doublets libres des atomes dans les molécules. Une telle analyse exige une détermination précise des coordonnées des positions atomiques et des paramètres d'agitation thermique. En outre, la connaissance de la distribution de la densité électronique est essentielle pour comprendre les propriétés physiques et chimiques des solides et des molécules qui les constituent. La déformation du nuage électronique des atomes est due principalement aux types des liaisons chimiques et aux interactions intermoléculaires.

Plusieurs modèles d'étude de la distribution de la densité électronique permettant de décrire la déformation du nuage électronique ont été proposés et parmi ces modèles il y a le modèle multipolaire de Hansen & Coppens [1] qui donne une représentation analytique en termes de multipoles de la densité de charges expérimentale. Des informations supplémentaires peuvent être dérivées du modèle et offrent un autre niveau d'interprétation de la distribution de charges. Ainsi, des modèles de distribution de charges non-sphérique apportent une meilleure description des propriétés électrostatiques des matériaux.

Les matériaux organiques conjugués ont été longtemps étudiés afin de comprendre les relations structure-propriétés et structure-fonctions. En effet, la détermination de la densité électronique de ce type de matériaux a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche ces dernières années [2–8].

Notre laboratoire a développé ces dernières années, un axe de recherche consacré principalement à la synthèse de produits nouveaux à base de noyau quinoléine et leurs structures dans le but d'obtenir de nouveaux produits potentiellement actifs [9,10].

Dans le cadre de ce mémoire, nous allons utiliser le modèle de Hansen & Coppens pour étudier la distribution de la densité électronique de nouveau composé organique conjugué de la famille des quinoléines. Ce travail est réalisé à l'aide de l'utilisation des données de diffraction des rayons X haute résolution et enregistrées à basse température sur un diffractomètre de monocristal kappa CCD. L'analyse de la densité électronique permettra de remonter aux propriétés électrostatiques de la molécule telles que les charges nettes atomiques, le moment dipolaire, le potentiel électrostatique, ... etc.

Le présent mémoire est divisé en trois principaux chapitres:

Le chapitre I est une présentation générale des matériaux de la famille des quinoléines et leurs structures.

Le chapitre II est la Détermination de la densité électronique par diffraction des rayons X par les cristaux et faire des Corrections apportées aux intensités diffractées ; nous appliquons Stratégie de détermination de la densité électronique.

Le chapitre III expose la stratégie de la détermination de la densité électronique du composé étudié en utilisant l'affinement cristallographique multipolaire.

Le chapitre IV est plus spécifique au modèle de distribution de charges non-sphérique, et présente les différents résultats des propriétés électrostatiques (moment dipolaire, potentiel électrostatique, Laplacien,...) et analyses issues de ce modèle.

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

## Références

- [1] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst. A* 34, 909–921 (1978).
- [2] F. Hamzaoui, M. Drissi, A. Chouaih, P. Lagant, G. Vergoten, *International Journal of Molecular Sciences* 8(2), 103-115 (2007).
- [3] M. Drissi, A. Chouaih, Y. Megrouss, F. Hamzaoui, *Journal of Crystallography*, 2013, ID 326457 (2013).
- [4] N. Boubegra, A. Chouaih, M. Drissi, F. Hamzaoui, *Chin. Phys. B* 23(1), 016103 (2014).
- [5] Y. Megrouss, N. Benhalima, R. Bahoussi, N. Boukabcha, A. Chouaih, F. Hamzaoui, *Chin. Phys. B* 24(10), 106103 (2015).
- [6] M. Drissi, Y. Megrouss, N. Benhalima, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, *Molecules*, 20(3), 4042-4054 (2015).
- [7] N. Boukabcha, A. Feddag, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 20, 140-148 (2018).
- [8] H. Benaissi, M. Drissi, S. Yahiaoui, Y. Megrouss, A. Chouaih, F. Hamzaoui, *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials*, 10(3), 73 – 82 (2018).
- [9] R. I. Bahoussi, A. Djafri, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, *Acta Cryst. E*73, 173–176, (2017).
- [10] N. Boukabcha, A. Djafri, Y. Megrouss, Ö.Tamer, D. Avci, M. Tuna, N. Dege, A. Chouaih, Y. Atalay, A. Djafri, F. Hamzaoui, *Journal of Molecular Structure*, 1194, 112-123 (2019).

## I.1. Historique de la quinoléine :

La quinoléine est un composé organique aromatique hétérocyclique de formule chimique  $C_9H_7N$ . Elle peut être décrite par l'assemblage d'une molécule de benzène et d'une molécule de pyridine (Figure I.1). La quinoléine a été extraite pour la première fois par F. Runge en 1834 du goudron de houille. Ensuite, ce motif structural et ses dérivés ont été identifiés dans plusieurs produits naturels comme : la Quinine (Figure I.2) [1].

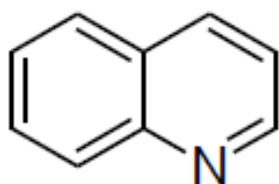


Figure I.1. La quinoléine

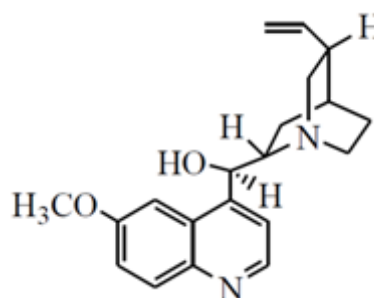


Figure I.2. La quinine

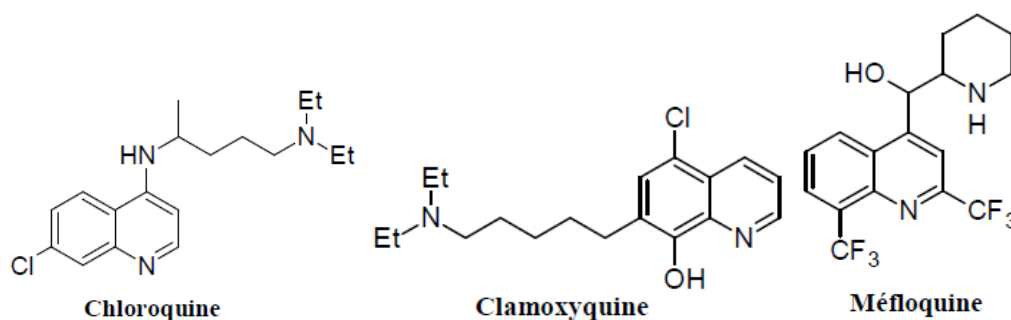
Le motif quinoléine constitue ainsi la structure principale d'un grand nombre de molécules présentant divers intérêts thérapeutiques. On les retrouve comme anti-paludéen, anti-asthmatique et anti-hypertensif. Les quinoléines représentent une classe hétérocyclique très importante. L'intérêt des dérivés de la quinoléine résulte de leurs intéressantes activités biologiques.

Cet intérêt s'est développé dès l'utilisation de la quinine au XVII<sup>ème</sup> siècle pour le traitement du paludisme. La quinine est extraite de l'écorce du quinquina, arbre originaire de l'Amérique du sud.

La structure chimique ne sera connue qu'en 1908 et sa synthèse totale réalisée en 1944. Cependant la quinine reste produite à partir du quinquina en raison de son moindre coût par rapport à la synthèse [2].

Bien que les quinoléines aient été très utilisées comme antipaludiques, elles se sont révélées également très efficaces comme anti-inflammatoires, bactéricides et antitumoraux [3-5].

Suite à la découverte de la quinine, divers équivalents synthétiques ont été développés (Figure I.3).

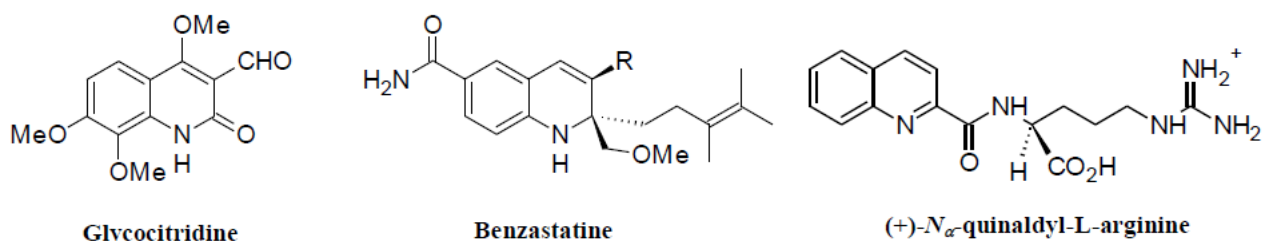


**Figure I.3.** Composés synthétiques équivalents à la quinine

La Chloroquine a été décrite en Allemagne en 1939. C'est un antipaludéen efficace, utilisé sur certains plasmodiums [6]. La clamoxyquine est un médicament antidiarrhéique et anti-amibien [7]. Il a été utilisé dans la médecine vétérinaire. La Méfloquine [8] introduite en 1971, commercialisée sous le nom LARIAM, est un agent antimalarique très efficace, mais très toxique. Ces divers effets secondaires indésirables ont réduit considérablement son utilisation.

## I.2. Source et intérêt :

De nouvelles molécules contenant le noyau quinoléique sont découvertes chaque année [9]. Elles peuvent être d'origine végétale tel que le Glycocitridine qui est extrait des feuilles de *Glycosmis citrifolia*, microbienne comme le Benzastatine qui est obtenu à partir du *streptomyces nitrosporeus* ou animale telle que le  $N_{\alpha}$ -quinaldyl-L-arginine qui est obtenu à partir de la coccinelle [10].



**Figure I.4.** Quelques exemples des dérivés quinoléiques d'origine végétale, microbienne et animale.

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, [11] colorants, [12] antimalariques, [13] antihépatites, [14] antibactériens, [15], antifongiques. [16] Ils sont utilisés également en teinture tel le jaune de quinoléine. [17]

### I.2.1. Intérêt biologique des dérivés de la quinoléine :

La quinoléine (naturelle ou synthétique) est une base organique. Elle constitue le motif structural principal d'un grand nombre de molécules présentant des propriétés pharmacologiques, et qui ont trouvé leur utilisation dans le domaine thérapeutique.

La quinine est la plus ancienne et la plus connue des dérivés de la quinoléine. Elle représente jusqu'à nos jours, le médicament le plus utilisé dans le traitement de la malaria. C'est un toxique cellulaire qui a prouvé ses efficacités sur des protozoaires, en particulier sur les plasmodiums sous forme de chlorhydrate, elle a une bonne résorption au niveau de l'intestin grêle, et possède une action aussi bien préventive que curative contre le paludisme. La quinine est également utilisée comme vasodilatateur coronarien.

La quinidine (Figure I.5), énantiomère de la quinine, est un régulateur du rythme cardiaque. Elle a pour effet de freiner l'entrée du sodium dans la cellule et de réduire par conséquent, la vitesse de dépolarisation cellulaire, c'est une substance anti arythmique. Le sulfate de la quinidine est employé dans le traitement des tachycardies et de l'arythmie.

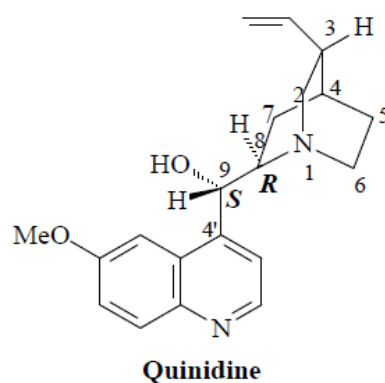


Figure I.5. La quinidine.

### I.2.1.1 Activité 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. Les fluoroquinolones (péfloxacin (Figure I.6), norfloxacin, ofloxacin, ciprofloxacine, ...) se caractérisent par une activité bactéricide à la fois plus rapide et plus puissante.

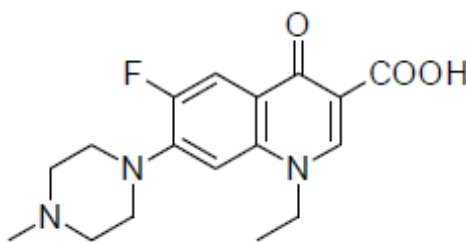


Figure I.6. Le péfloxacin.

### I.2.1.2. 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.

### I.2.1.3. Activité 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. Il constitue un problème majeur de santé publique. Les quinoléines par leur effet cytotoxique sont de plus en plus utilisées en chimiothérapie anti-cancéreuse. Parmi les dérivés des quinoléines anticancéreux il y a le topotécan (Figure I.7) qui est commercialisé sous le nom d'Hycamtin® [18].

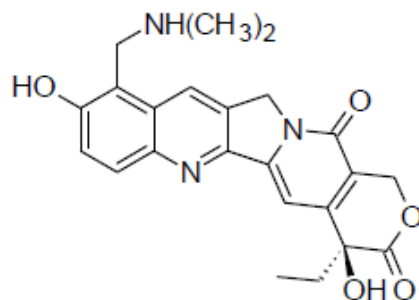


Figure I.7. Le topotécan.

### I.2.2. Intérêt dans le domaine de l'agrochimie :

Plusieurs composés comportant le noyau de la quinoléine sont utilisés dans le domaine de l'agrochimie. A titre d'exemples, l'imazaquine qui est un herbicide très puissant ayant un large spectre d'action. Le quinacétol et l'halacrinat sont des agents antifongiques très employés en agriculture.[19]

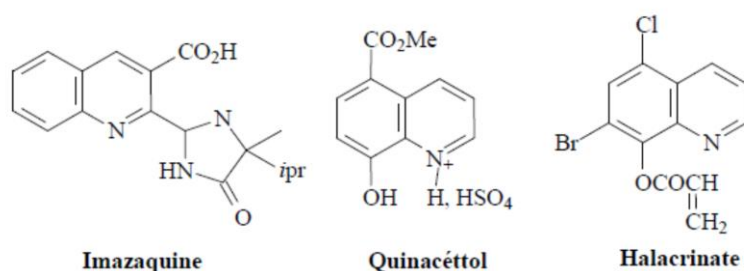


Figure I.8. Dérivés quinoléiques utiles en agrochimie.

### I.2.3. Activité optique non linéaire

Au cours des dernières années, une attention particulière a été accordée aux matériaux optiques non linéaires organiques (ONL) en raison de leur application potentielle en technologie optoélectronique. Ces composés présentent une grande réponse non linéaire, un temps de commutation extrêmement rapide et des voies d'optimisation commodes par le génie moléculaire par rapport aux matériaux inorganiques connus en littérature tel que le KDP. Les dérivés quinoléiques sont ainsi prometteurs dans le domaine de l'optique non linéaire [20, 21].

### I.2.4. Autres activités

La quinoléine est utilisée dans des procédés métallurgiques, dans la synthèse ainsi que dans la fabrication de polymères, de colorants et de produits agrochimiques. Elle est également utilisée comme solvant, comme désinfectant et comme conservateur alimentaire, par exemple E324 (Ethoxyquine) (Figure I.9) qui est un conservateur et pesticide.[22]

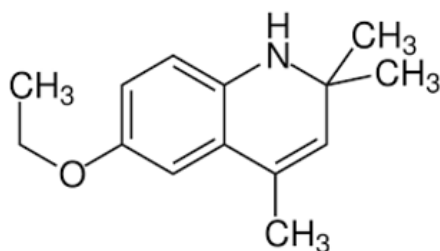


Figure I.9. L'ethoxyquine

### I.3. Méthodes de synthèse des dérivés quinoléiques :

Le développement de nouvelles méthodologies de synthèse et la préparation des molécules à usages thérapeutiques constituent un objectif majeur et une préoccupation permanente pour de nombreux chercheurs, parmi les méthodes utilisées pour accéder aux quinoléines, on peut distinguer deux grandes voies de synthèse [23] :

La première voie se base sur la condensation d'une aniline avec un ou plusieurs réactifs comportant les trois carbones nécessaires à la construction du bicyclic. On trouve les synthèses de Skraup [24] , Doebner et Muller [25, 26] et Combes [27].

La deuxième voie c'est une condensation d'une aniline ortho-substituée avec une autre unité qui apporte les deux carbones manquant à la construction du bicyclic. On trouve les synthèses de Friedlander [28, 29], Pfitzinger [30], Niementowski [31]...etc.

La réaction de Friedländer est la méthode la plus largement utilisée dans la synthèse actuelle du motif quinoléique [32].

### I.3.1. Réaction de Friedländer

La première synthèse réalisée par le chimiste allemand Paul Friedländer impliquait le 2-aminobenzaldéhyde et l'éthanal.

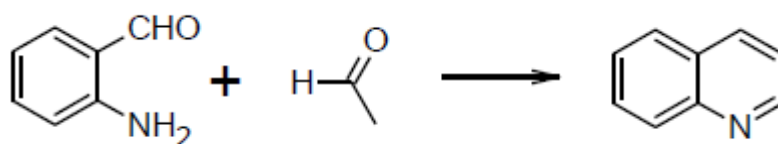


Figure I.10. Synthèse de la quinoléine.

Cette réaction fut ensuite étendue à d'autres dérivés aldéhydiques permettant d'accéder à toutes les quinoléines de type illustré sur la figure ci-dessous.

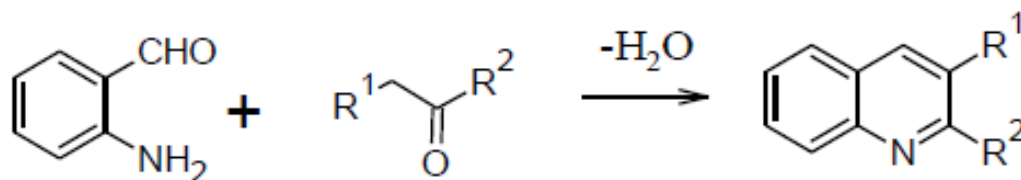


Figure I.11. Synthèse des dérivés de la quinoléine.

### I.4. Sécurité :

La quinoléine est toxique. Une exposition courte à ses vapeurs peut entraîner une irritation du nez, des yeux et de la gorge, ainsi que des vertiges et la nausée. Les effets à long terme sont moins bien connus, mais des études ont mis en évidence un lien entre la quinoléine et des affections du foie. Elle pourrait également avoir un effet cancérigène et mutagène.

**Références bibliographiques du chapitre I :**

- [1] F. Dorvault, "L'Officine", 21e éd., éd. Vigot, (1982).
- [2] P.Gayral, P., Quinine, antipaludiques, resistance des souches de Plasmodium, (1989).
- [3] W. Solomon, V. Ronihold, N. Pelletie, Ed. S. W. The Chemistry of Alkaloïdes, New York, 301, (1970).
- [4] D.Barton, D. Ollis, Comprehensive organic Chemistry, the synthesis and reactions of organic compound, ed. Lst, 1e éd., Vol IV, 160, (1979).
- [5] D. Kaminsh, R. Murayama, R. I. J. Med. Chem, 11, 160, (1968).
- [6] D. Bailey, E. Mount, J. Siggins, J. Carlson, A. Yarinsky, R. Slighter; Journal of Medicinal Chemistry 22 (1979) 599-601.
- [7] D. J. Alderman; Bulletin of the European Association of Fish Pathologists 6 (1986) 38-39.
- [8] L. Schmidt, R. Crosby, J. Rasco, D. Vaughan; Antimicrobial Agents and Chemotherapy 13(6) (1978) 1011-1030.
- [9] I. Tomassoli. Synthèse et evaluation de nouveaux derives quinoléiques impliqués dans les maladies neurodégénératives. Thèse de Doctorat en Sciences de la vie et de la santé. UFR des Sciences Médicales et Pharmaceutiques de Besançon. Cedex, 2010.
- [10] J.P.Michael, Quinoline, quinazoline and acridone alkaloids. Natural Product Reports, 14, (1997), 605-618.
- [11] R.A .Katritzky, W.C . Rees, E. F.V. Scriven, Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, 1st, éd. Elsevier Sciencs Ltd, Oxford, 5, 294, (1996).
- [12] G.D. Claylon, F.E.Clayton, Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Part Toxicology, II, 4eme éd. John Wiley & Sons, Inc, New York, 3394, (1994).
- [13] N.L.Allinger, M.P.Cava, D.C. De Jong, C.R.Johnson, N.A.Lebel, C.L. Stevens, Chimie Organique, éd. Mc Graw-Hill, Paris, 774, (1975).
- [14] O. Meth-Cohn, Heterocycles, 35, 539, (1993).
- [15] D.Barton, W.D.Ollis, Comprehensive organic chemistry, the synthesis and Reactions of organic compound, éd. Lst, 1ere éd. 4, 160, (1979).
- [16] R.A.Katritzky, W.C. Rees, E.F.V.Scriven, Comprehensive heterocyclic Chemistry, 1ere éd. 5, 294,( 1994).
- [17] S.D.Barton, W.D.Ollis, Comprehensive organic chemistry, the synthesis and Reactions of organic compound, 1e éd. Lst, 4, 180, (1979).

- [18] Smithkline Corporation, brevet européen 321.122 (1989).
- [19] N. Belloula, Synthèse Et Réactivité Des Dérivés De La Quinoléine : Préparation Des Isoxazoles Et Isoxazolines Quinoléiques Par Des Réactions De Cycloaddition 1,3- Dipolaires. Magister en Chimie Organique. Université Mentouri-Constantine, 2017.
- [20] H. El Ouazzani, S. Dabos–Seignon, D. Gindre, K. Iliopoulos, M. Todorova, R. Bakalska, P. Penchev, S. Sotirov, Ts. Kolev, V. Serbezov, A. Arbaoui, M. Bakasse and B. Sahraoui, “Novel Styrylquinolinium Dye Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition for Nonlinear Optical Applications”, Journal of Physical Chemistry C, 2012.
- [21] N. Boukabcha, A. Djafri, Y. Megrouss, Ö.Tamer, D. Avcı, M. Tuna, N. Dege, A. Chouaih, Y. Atalay, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of (Z)-N'-(2,4-dinitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide, Journal of Molecular Structure, 1194, 112-123 (2019)
- [22] H. El Ouazzani, Propriétés optiques non linéaires du deuxième et troisième ordre de nouveaux systèmes organiques conjugués de type push-pull. Thèse de Doctorat en Physique. Université d'Angers, Angers, France. Université Chouaib Doukkali El Jadida, Maroc. 2012.
- [23] S. Chabani, Synthèse d'azidoalcools et d'amines quinoléiques. Mémoire de magister en chimie. Université EL Hadj Lakhdar Batna. 2009.
- [24] R. H. F. Manske, M. Kulka; Organic Reactions 7 (1953) 59-98.
- [25] N. J. Tom, M. Ruel; Synthèse 9 (2001) 1351-1355.
- [26] F. W. Bergstrom; Chemistry Reviews 35 (1944) 156.
- [27] F. W. Bergstrom; Chemistry Reviews 35 (1944) 153.
- [28] C-C. Cheng, S-J. Yan; Organic Reactions 28 (1982) 37-201.
- [29] P. Friedlander; Chem. Ber.15 (1882) 2572.
- [30] W. Pfitzinger; J. Prakt. Chem. 33(2) (1886) 100.
- [31] R. H. Manske, Chemistry Reviews 30 (1942) 127.
- [32] J. Marco-Contelles, E. Perez.-Mayoral, A .Samadi, M. Carreiras, C, and E. Soriano, Recent Advances in the Friedländer Reaction. Chemical Reviews, 109, (2009), 2652- 2671.

## **II.1 - introduction :**

La diffraction des rayons X par les cristaux est passée du stade de la détermination structurale à l'analyse de la répartition de la densité électronique.

La détermination de la distribution de la densité électronique précise dans les composés organiques a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. En effet, avec le progrès remarquable dans l'appareillage utilisé pour la collecte des données de diffraction des rayons X en utilisant le système cryogénique et le développement de l'outils informatique, l'analyse de la densité électronique expérimentale est devenue possible via les logiciels de cristallographie tel que le programme XD et le programme Mopro. La détermination de la densité électronique permet de savoir la nature exacte de liaison chimique et de déterminer la fraction exacte de l'électron sur cette liaison.

Dans ce chapitre nous allons exposer les modèles mathématiques nécessaires pour l'étude de la densité électronique. Ces modèles sont très développés et peuvent calculer l'accumulation de la densité électronique sur les atomes et sur les différentes liaisons chimiques.

## **II.2-Diffraction des rayons X par les cristaux :**

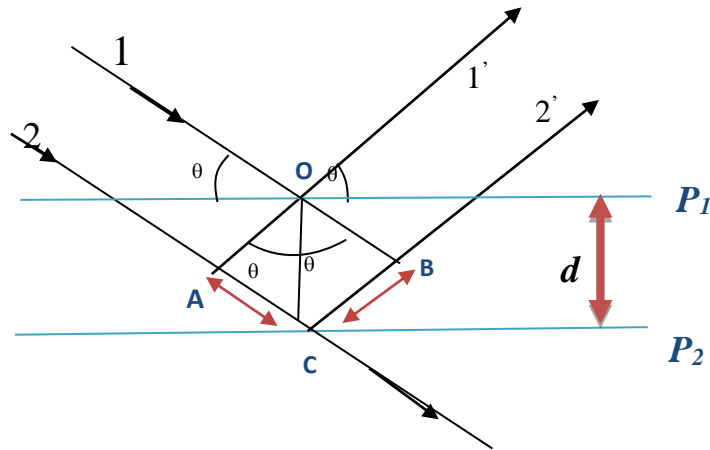
L'interaction entre des photons X incidents et les électrons d'un matériau donné donne lieu à la diffusion des rayons X. Ce phénomène, par des interférences, donne lieu au phénomène de diffraction des rayons X. Cette diffraction est une conséquence de la disposition ordonnée des atomes dans le cristal.

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

### **II.2.1-Loi de Bragg :**

Lorsqu'un faisceau de rayons X entre en interaction avec un cristal, il provoque une vibration des électrons des atomes. Ces derniers se comportent comme étant des oscillateurs. Par la suite, ils émettent un rayonnement de même longueur d'onde dans l'espace environnant, de telles sortes que, les ondes diffusées donnent par interférences des pics de diffraction dans des directions bien déterminées [1].

Le faisceau des rayons X est diffracté par une famille de plans réticulaires ( $h, k, l$ ), la diffraction se fait avec un angle  $\theta$  appelé angle de Bragg (figure II.1), où les plans réticulaires  $P_1$  et  $P_2$  sont parallèles entre eux,  $d$  : étant la distance interréticulaire entre  $P_1$  et  $P_2$ .  $\theta$  : l'angle d'incidence, les atomes supposés (en  $O$  et  $C$ ) sous l'action du champ électromagnétique vont se mettre à vibrer.



**Figure. II.1.** diffraction des rayons X par les plans réticulaires

Si les ondes sont en phase et pour une direction particulière où les rayons  $1'$  et  $2'$  émergent avec l'angle  $\theta$ , l'intensité diffractée sera maximale. De telle sorte que, la différence de marche entre  $1, 1'$  et  $2, 2'$  est égale à  $2 AC$  et donc la différence de marche est égale à un entier de longueur d'onde  $\lambda$ .

Soit :

$$2AC = n.\lambda \text{ et } \frac{AC}{d} = \sin \theta$$

Ou encore :

$$2.d \sin \theta = n.\lambda \quad (\text{II.1})$$

Cette expression représente la loi de Bragg, elle est utilisée pour toute étude des matériaux par la technique de diffraction des rayons X.

**II.2.2-Le Facteur de structure :**

Le facteur de structure est défini comme étant la somme de toutes les contributions atomiques affectées chacune par son déphasage  $\varphi_j$  dépendant directement de la position de l'atome  $j$  dans la maille. L'intensité diffractée est proportionnelle au carré du module du facteur de structure. Par ailleurs, cette amplitude diffusée représente la transformée de Fourier de la densité électronique du matériau considéré. Alors, le facteur de structure s'écrit :

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp[i2\pi \varphi_j] \quad (\text{II.2})$$

La phase du facteur de structure est à priori quelconque mais dépend de la position des atomes. Le déphasage entre les différents atomes de la maille est donné par :

$$\varphi_j = 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (\text{II.3})$$

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

**II.2.3-Intensité intégrée :**

L'intensité intégrée est obtenue expérimentalement en fonction de l'angle de Bragg  $\theta$ . Après soustraction du fond continu, on peut mesurer pour chaque pic de diffraction l'intensité intégrée  $I_{hkl}$ . Cette intensité mesurée permet de remonter au carré du module du facteur de structure,  $F_{hkl}$ , en prenant en compte un certain nombre de facteurs de proportionnalité.

La formule reliant l'intensité intégrée d'un pic de diffraction au facteur de structure dans une expérience de diffraction des rayons X s'écrit :

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = \lambda^3 r_0^2 \frac{V}{V_c^2} \frac{1}{\omega} [L] \times [P] \times [A] \times [T] \times [E] |F_{hkl}|^2 \quad (\text{II.4})$$

- où  $I_0$  est l'intensité du faisceau incident,
- $\lambda$  sa longueur d'onde,
- $r_0$  le rayon classique de l'électron,
- $V_c$  le volume de la maille élémentaire,
- $V$  le volume de l'échantillon diffractant,
- $\omega$  la vitesse de balayage angulaire (rotation du cristal autour de l'axe  $\omega$ ),

- [P] le facteur de polarisation,
- [A] est un facteur qui tient compte des effets d'absorption,
- [E] tient compte des effets d'extinction,
- [T] est le facteur de Debye-Waller, qui provient du fait que les atomes vibrent autour de leur position moyenne.

### **II.3-Corrections apportées aux intensités diffractées :**

Les intensités diffractées représentent l'ensemble des données enregistrées. Ces données doivent subir quelques corrections. Les corrections effectuées à ce stade sont la correction de Lorentz, qui est relative à la géométrie du mode de collection des données et la correction de polarisation, qui permet de tenir compte du fait qu'un faisceau de rayons X non polarisé peut le devenir partiellement par réflexion. Outre ces deux corrections, il y a la correction d'absorption qui est aussi fréquemment appliquée aux données, particulièrement pour les structures inorganiques contenant des atomes lourds dans leurs structures. D'autres corrections peuvent être aussi faites comme la correction d'extinction qui est liée aussi à la nature de l'échantillon. [2]

### **II.4-Stratégie de 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 température 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.

L'équation générale donnant la densité électronique en fonction du facteur de structure s'exprime par la relation suivante :

$$\rho_{(X.Y.Z)} = \left(\frac{1}{V}\right) \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}| e^{(i\varphi_{hkl})} e^{(-2i\pi(hX+ky+lz))} \quad (\text{II.5})$$

Dans cette relation, le  $F_{hkl}$  représente le facteur de structure pour la réflexion  $hkl$ , et  $V$  est volume de la maille cristalline.

La détermination de la distribution de la densité électronique apparaît par conséquent potentiellement plus utile pour la compréhension des structures électroniques des matériaux. Et pour effectuer cette étude, nous allons utiliser des modèles mathématiques tels que le formalisme de kappa et le modèle multipolaire proposé par Hansen et Coppens.

## II.5-Modèles de pseudo atomes rigides et leur relation avec la détermination de la densité électronique :

L'analyse de la densité électronique se fait dans un premier temps en considérant le modèle des atomes isolés sphériques. Dans une seconde étape, il faut tenir compte des interactions entre les atomes engagés dans une molécule.

\*Modèle d'Hirshfeld ou atomes sphériques [3] ;

\*Modèle du Formalisme Kappa [4] ;

\*Modèle multipolaire de Hansen – Coppens [5] ;

### II.5.1-Modèles des atomes sphériques :

Le modèle des atomes sphériques est le modèle de pseudo atome le plus connu et utilisé. Ce modèle suppose que les atomes formant le cristal ont la structure électronique d'atomes isolés à symétrie sphérique et centrés sur les positions des noyaux. La densité électronique  $\rho_k(\vec{r})$  de l'atome isolé n'a pas en général, une distribution sphérique, mais on peut la rendre sphérique en moyennant sur toutes les directions de l'espace. On obtient alors une densité  $\rho_k(\vec{r})$  qui ne dépend que du module de  $\vec{r}$ . Dans ces conditions, le facteur de diffusion atomique isotrope et réel est donné par [6] :

$$f_k(\vec{X}) = \int_0^{\infty} \rho_k(\vec{r}) \cdot e^{i2\pi \cdot \vec{X} \cdot \vec{r}} \cdot dv = \int_0^{\infty} r^2 \rho_k(\vec{r}) \cdot \frac{\sin Xr}{Xr} \cdot dr \quad (\text{II.6})$$

On admet généralement que la densité  $\rho_c(\vec{r})$  des électrons de cœur des atomes n'est pas perturbée par la liaison chimique ; on supposera ainsi en négligeant  $\Delta\rho_c(\vec{r})$  que :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \Delta\rho_v(\vec{r}) \quad (\text{II.7})$$

$\Delta\rho_v(\vec{r})$  est la densité de déformation des électrons de valence. A cause de la déformation, le modèle courant des facteurs de diffusion des atomes isolés associés aux paramètres de positions et aux tenseurs  $U_{ij}$  est incorrect. Cependant, les facteurs de structures observés et calculés, obtenus lors des affinements par moindres carrés sont en bon accord, en effet, l'imperfection des facteurs de diffusion atomiques  $f_k$  est corrigée par les facteurs de température  $T_k$  et on peut obtenir un accord satisfaisant entre les  $F_{obs}$  et les  $F_{cal}$  au prix d'un biais sur les  $U_{ij}(k)$ .

### II.5.2-Modèle de l'affinement kappa :

Le formalisme kappa [7] apporté une première amélioration au modèle des atomes isolés puisqu'il tient compte du changement des charges nettes des atomes et de l'extension ou de la contraction radiale de la distribution électronique de valence.

Cette variation des charges nettes atomiques est due au transfert d'électrons entre la couche de valence des atomes liés (transfert d'électrons qui affecte aussi la dépendance radiale de la distribution électronique). La distribution électronique d'un atome est exprimée par :

$$\rho_{atome}(r) = \rho_{coeur}(r) + P_v \kappa^3 \rho_{valence}(\kappa r) \quad (\text{II.8})$$

Où  $\rho_{coeur}(r)$  représente la densité des électrons du cœur qui est infiniment moins affectée par l'interaction entre les atomes,  $\rho_{valence}$ , la densité d'électrons de valence, est modifiée par  $\kappa$ , paramètre de contraction– dilatation.

Si  $\kappa$  est supérieur à 1, la couche de valence est contractée par contre s'il est inférieurs à 1, elle est dilatée. Et  $P_v$  représente la population de la couche de valence. Les coefficients de la population de valence  $P_v$  ont été employés pour estimer les charges partielles sur les différents atomes. Cette définition de la charge est un moyen d'accéder à la charge atomique nette.

### II.5.3-Modèle multipolaire de Hansen et Coppens [8] :

Le modèle de déformation décrit la distribution de la densité électronique dans le cristal comme une superposition de densités atomiques convolutées par l'agitation thermique. Il consiste à mettre la densité électronique de l'atome centre sur le noyau  $i$  sous la forme :

$$\rho_{\text{atome}}(\vec{r}) = \rho_{\text{coeur}}(\vec{r}) + P_v k'^3 \rho_{\text{valence}}(k' \vec{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{m=-l}^{+l} k'' R_l(k'' \vec{r}) P_{1m} Y_{1m}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right) \quad (\text{II.9})$$

Où  $\rho_j$  cœur et  $\rho_j$  valence sont déterminés par la méthode SCF de Hartree-Fock normalisée à 1 électron. Les coefficients  $P_{jc}$  et  $P_{jv}$  sont les coefficients de population, en nombre d'électrons, de ces fonctions.

Les coefficients  $k'$  et  $k''$ , qui peuvent être commun à plusieurs atomes de même type ayant un même environnement électronique, sont des coefficients de dilatation contraction. Ils permettent de faire varier radialement la densité  $\rho_j$  valence pour tenir compte de la nouvelle répartition des électrons de valence lorsque ceux-ci sont engagés dans une liaison. Si ce paramètre est supérieur à 1, il y a contraction de la couche de valence, s'il est inférieur à 1 il s'agit au contraire d'une dilatation.

Les fonctions radiales  $R_{jl}(\vec{r})$  sont définies par :

$$R_{jl}(\vec{r}) = \frac{\xi_l^{n_l+3}}{(n_l + 2)!} \cdot r^{n_l} \cdot e^{-\xi_l r} \quad (\text{II.10})$$

Le coefficient  $k'_j$  joue le même rôle que  $k_j$  pour les fonctions radiales  $R_{jl}$  affectées aux multipoles et modifie le paramètre  $\xi_j$  qui prend alors une nouvelle valeur:

$$\xi'_j = k'_j \cdot \xi \quad (\text{II.11})$$

où  $\xi$  est constant pour une valeur de 1.

Les fonctions radiales sont telles que :

$$\int R_{jl}(r) \cdot r^2 \cdot dr = 1 \quad (\text{II.12})$$

et sont modulées par les harmoniques sphériques  $Y_{jlm}$  définies par rapport à un système de coordonnées centre sur l'atome  $j$ .

La normalisation des fonctions multipolaires est telle que les lobes positifs du multipole contiennent un électron, soit:

$$\rho_{jlm}(\vec{r}) = R_{jl}(\vec{r}) \cdot y_{jlm}(\theta_j, \phi_j) \quad (\text{II.13})$$

Où  $\theta_j$  et  $\phi_j$  sont les coordonnées polaires.

Alors:

$$\int_{\rho_{jlm>0}} \rho_{jlm}(\vec{r}) \cdot d^3r = 1 \quad (\text{II.14})$$

Si on tient compte de la normalisation des fonctions radiales  $R_{jl}$ , on obtient:

$$\iint_{y_{jlm}(\theta, \phi) > 0} y_{jlm}(\theta, \phi) \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi = 1 \quad (\text{II.15})$$

L'expression (II.10) peut donc s'écrire :

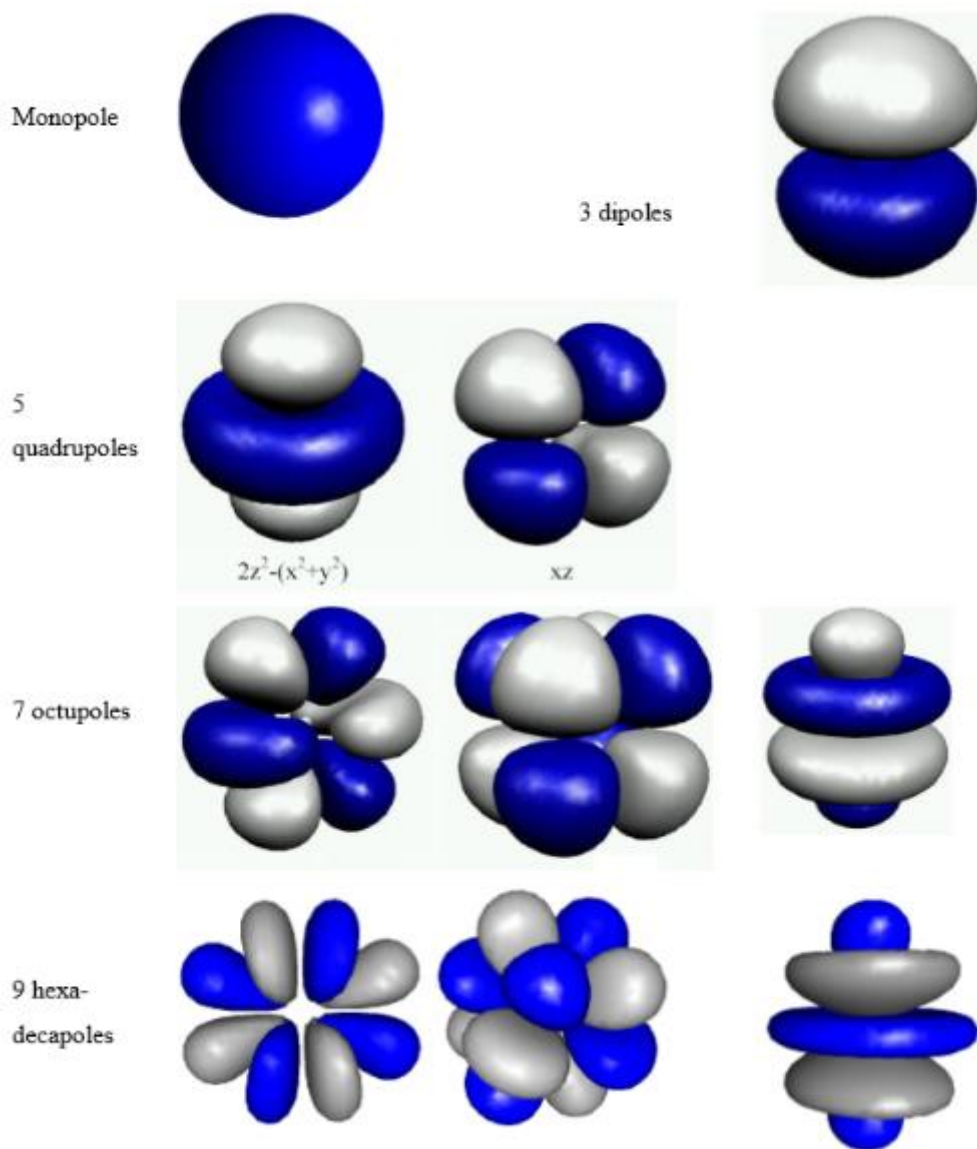
$$\int \rho_{jlm}(\vec{r}) \cdot d^3r = \begin{cases} 1 & \text{pour } l = 0 \\ 0 & \text{pour } l \neq 0 \end{cases}$$

Ce qui signifie que les multipoles d'ordres  $l > 0$  ont un contenu de zéro électrons.

Cette normalisation permet de donner une idée intuitive du sens de migration des électrons à partir des valeurs initiales des coefficients de populations. Un coefficient de population égale à 1 correspond à un transfert d'un électron d'une région de l'espace à une autre si le pôle est d'ordre différent de 0. Pour l'ordre 0 il ajoute  $P_{j00}$  électrons à l'atome.

Ce modèle, bien élaboré, permet de déterminer la population électronique des monopoles, des dipôles, des quadrupoles, ... etc.

La figure II.2 représente les différents multipoles rencontrés dans un atome ainsi que leurs isosurfaces de densité électronique. Dans cette figure, les monopoles sont représentés par une sphère de densité positive. Ainsi, les dipôles sont représentés par des lobes l'un de densité positive et l'autre de densité négative.



**Figure II.2:** Représentation graphique des multipôles, les lobes bleus et gris représentent des isosurfaces de densité électronique respectivement positive et négative.

### II.5.4- Qualité d'affinement et facteurs d'accord :

L'affinement multipolaire tend à réduire significativement l'écart entre les facteurs de structure observés et ceux calculés. Généralement, nous faisons appel aux facteurs d'accord calculés. Plus faibles sont les valeurs de ces facteurs d'accord, meilleur est l'accord entre le modèle et les mesures expérimentales. Les facteurs d'accord qui sont calculés par le programme MoPro ont pour expression [9]:

Le facteur RI qui permet de juger qualitativement l'ajustement du modèle contre les données expérimentales.

$$R_I = \frac{\sum_H \left| \frac{1}{k} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{cal}(\vec{H})| \right|}{\sum_H \frac{1}{k} |F_{obs}(\vec{H})|} \quad (\text{II.16})$$

Le facteur  $R_w$  indicateur pondéré c'est une normalisation de la fonction  $x^2$  minimisée au cours de l'affinement.

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(F_{obs}) \left[ \left| \frac{1}{k} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{cal}(\vec{H})| \right| \right]^2}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{k^2} w(F_{obs}) |F_{obs}(\vec{H})|^2}} \quad (\text{II.17})$$

Le facteur statistique Goof (goodness of fit ou test de validité de l'ajustement) est donné par :

$$GoF = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(F_{obs}) \left[ \left| \frac{1}{k} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{cal}(\vec{H})| \right| \right]^2}{N_{obs} - N_{var}}} \quad (\text{II.18})$$

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

**Références bibliographiques du chapitre II :**

- [1] J. Sapriel, R. Hierle, J. Zyss, Appl. Phys. Lett., 55(25), 2595-2596 (1989)
- [2] A. Chouaih, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2006.
- [3] F. L. Hirshfeld, Isr. J. Chem., 16, 226 – 229 (1977).
- [4] P. Coppens, G. T. N. Row, P. Leung, E. D. Stevens, P. J. Becker, Y. W. Yang, Acta Cryst, A35, 63, (1979).
- [5] N. K. Hansen, P. Coppens, Acta Cryst., A34, 909-921, (1978).
- [6] J. Zyss, G. Berthier, J.Chem. Phys., 77, 3635-3653 (1982)
- [7] F. L. Hirshfeld, Acta Cryst. A31, 139 (1976).
- [8] J.F. Nye .Physical properties of crystals,(1984).
- [9] B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch and J. I. Berstein, J. Appl. Phys., N°50 (4), p.2523 (1979 ).

### III.1. Le composé C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O

Le (E)-N'-(4-nitrobenzylidène)-2-(quinolin-8-yloxy) aceto hydrazide monohydrate est un composé organique de famille quinoléines de formule chimique C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. Cette molécule a été synthétisée et sa structure déterminée au laboratoire de technologie et propriétés du solide de l'université de Mostaganem.

### III.2. Enregistrement des données de diffraction X

La collecte 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 une basse température de 173 K.

Les caractéristiques cristallographiques de la molécule et les conditions expérimentales sont regroupées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1.** Données cristallographiques de la molécule et conditions expérimentales.

Formule du composé	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O
Température (K)	173
Masse moléculaire	368.35
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Paramètres de la maille	
$a/\text{\AA}$	21,885 (3)
$b/\text{\AA}$	11,896 (1)
$c/\text{\AA}$	13,042 (2)
$\beta(^{\circ})$	92,62 (1)
Longueur d'onde ( $\text{\AA}$ )	0,71073
Volume( $\text{\AA}^3$ )	3391,9 (8)
Z	8
Réflexions collectés/observés avec $I \geq 2\sigma$	15924/3567

### III.3. Description de la structure expérimentale

La structure cristalline du composé C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O a été obtenue par diffraction des rayons X. Cette structure est décrite par les paramètres des positions atomiques (X, Y, Z) et les paramètres d'agitation thermique anisotrope (U<sub>ij</sub>) regroupés dans les tableaux III.2, III.3 et III.4, respectivement.



Tableau III.3. Coordonnées des positions des atomes hydrogène

Atome	x	y	z
H1	0,4355 (7)	0,1731 (14)	0,2139 (13)
H2	0,5043 (8)	0,0859 (16)	0,1052 (13)
H3	0,5281 (7)	0,1795 (13)	-0,0486 (12)
H4	0,2964 (7)	0,4978 (15)	0,2264 (12)
H6	0,5103 (8)	0,3404 (13)	-0,1654 (12)
H7	0,4538 (8)	0,5109 (15)	-0,2067 (13)
H8	0,3862 (7)	0,582 (14)	-0,0940 (12)
H10A	0,3673 (7)	0,6661 (13)	0,0690 (11)
H10B	0,3094 (7)	0,6125 (13)	0,0038 (12)
H12	0,2368 (7)	0,4458 (14)	0,3523 (12)
H122	0,2039 (7)	0,7208 (13)	0,4550 (12)
H123	0,1547 (7)	0,7525 (14)	0,6098 (12)
H125	0,1268 (7)	0,4163 (13)	0,6398 (12)
H126	0,1791 (7)	0,3843 (14)	0,4895 (12)
H1w	0,3510 (9)	0,3342 (15)	0,2148 (15)
H2w	0,2964 (11)	0,2951 (19)	0,2651 (17)

Tableau III.4. Paramètres d'agitation thermique anisotrope

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
O1	0,0466 (6)	0,0334 (6)	0,0336 (5)	0,0059 (4)	0,0209 (5)	0,0023 (4)
O2	0,0675 (8)	0,0402 (7)	0,0580(7)	0,0183 (6)	0,0352 (6)	0,0104 (5)
O41	0,079 (9)	0,0469 (7)	0,0474 (7)	0,0051 (6)	0,0275 (6)	-0,0099 (6)
O42	0,1119 (12)	0,0504 (8)	0,0738 (9)	-0,0053 (7)	0,066 (9)	0,0027 (7)
O1w	0,0502 (7)	0,0368 (6)	0,0503 (7)	-0,0061 (5)	0,0287 (6)	-0,0056 (5)
N1	0,0361 (7)	0,0376 (7)	0,0311 (6)	0,0003 (5)	0,0097 (5)	0,0014 (5)
N2	0,0382 (7)	0,0328 (7)	0,0345 (7)	0,0044 (5)	0,0165 (5)	-0,0003 (5)
N3	0,0345 (6)	0,0396 (7)	0,0327 (6)	0,0033 (5)	0,0139 (5)	-0,0019 (5)
N4	0,0371 (7)	0,0419 (8)	0,031 (6)	0,0075 (6)	0,0091 (5)	0,0024 (6)
C1	0,0419 (9)	0,0452(9)	0,0383 (8)	0,0049 (7)	0,0104 (7)	0,0074 (7)
C2	0,0419 (9)	0,0474 (10)	0,0465 (9)	0,0112 (7)	0,0093 (7)	0,0036 (7)
C3	0,0329 (8)	0,0498 (10)	0,0416 (8)	0,0056 (7)	0,0102 (7)	-0,0066 (7)
C4	0,029 (7)	0,0411(8)	0,0303 (7)	-0,002 (6)	0,0066 (6)	-0,0057 (6)
C5	0,0359 (8)	0,0526 (10)	0,0300 (8)	0,0009 (7)	0,0141 (6)	-0,0043 (7)
C6	0,0434 (9)	0,0503 (10)	0,0291 (8)	-0,0018 (7)	0,0145 (7)	0,0021 (7))
C7	0,0403 (8)	0,0369 (8)	0,0312 (7)	-0,0009 (7)	0,0110 (6)	0,0010 (6)
C8	0,0316 (7)	0,0351 (8)	0,0282 (7)	-0,0042 (6)	0,0111 (6)	-0,0044 (6)
C9	0,0295 (7)	0,0348 (8)	0,0258 (7)	-0,0053 (6)	0,0077 (6)	-0,0037 (6)

C10	0,0409 (9)	0,0318 (8)	0,0353 (8)	0,0018 (7)	0,151 (7)	0,0023 (6)
C11	0,0401 (8)	0,0353 (8)	0,091 (8)	0,0035 (6)	0,0153 (7)	0,0007 (6)
C12	0,0346 (8)	0,0343 (8)	0,0350 (8)	0,0016 (6)	0,0101 (6)	-0,0013 (6)
C121	0,0280 (7)	0,0369 (8)	0,0298 (7)	0,0024 (6)	0,0059 (6)	0,0008 (6)
C122	0,0319 (7)	0,0344 (8)	0,0318 (7)	-0,0009 (6)	0,0061 (6)	0,0028 (6)
C123	0,0332 (8)	0,0320 (8)	0,0302 (7)	0,0024 (6)	0,0037 (6)	-0,0011 (6)
C124	0,0267 (7)	0,0386 (8)	0,0263 (7)	0,0050 (6)	0,0052 (5)	0,0006 (6)
C125	0,0398 (8)	0,0347 (8)	0,0377 (8)	0,0018 (6)	0,0147 (7)	0,0052 (6)
C126	0,0413 (8)	0,0312 (8)	0,0399 (8)	0,0031 (6)	0,0132 (7)	-0,0017 (6)

### III.4. Le programme MoPro [1]

Le MoPro est un programme cristallographique dédié à :

- ◆ Affinement multipolaire et l'étude de la densité électronique à résolution subatomique (0,4 - 0,7Å)..
- ◆ Calcul de propriétés moléculaires: potentiel électrostatique avec modèle d'atome multipolaire, moment dipolaire, énergies d'interaction électrostatique

#### Source du programme:

Le programme Mopro est développé par le laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux & Biologiques (CRM2) CNRS Université H. Poincaré Faculté des Sciences entrée 3B Bd des Aiguillettes Vandoeuvre les Nancy France.

Les domaines d'application sont :

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

Le programme permet l'application de restrictions et contraintes originales à la structure moléculaire et à la densité électronique. MoPro inclut des fonctionnalités d'analyse de la stéréochimie et de la dynamique moléculaire. En exportation, MoPro peut écrire notamment des fichiers de coordonnées en format CIF et PDB en vue de publication. Comme le logiciel comprend une banque de données ELMAM2 qui décrit la densité électronique des fonctions chimiques communes. MoPro Suite comprend : MoProGUI interface graphique du logiciel (langage JAVA) Import2Mopro, MoPro (affinement cristallographique), VMoPro (visualisation des propriétés moléculaires dérivées en vue 2D ou 3D), MoProViewer (visualisation des molécules et interface graphique).

**Paramètres variables dans Mopro :**

Les paramètres suivants peuvent être affiner dans le programme Mopro :

- ◆ Paramètres positionnelles et thermiques (anisotropiques ou harmoniques) ;
- ◆ Paramètres de population ;
- ◆ Paramètres de contraction et de dilatation  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$ ;

**Fichiers de programme Mopro :**

L'exécution du programme MoPro nécessite la préparation des fichiers suivants :

- ◆ Le fichier Mopro.inp contenant les paramètres affinables (facteur d'échelle, positions atomiques, paramètres thermiques des atomes) .
- ◆ Le fichier Mopro.par : ce fichier contient l'ensemble des paramètres de positions atomiques et agitation thermique.
- ◆ Le fichier Mopro.tab : ce fichier donne les modèles de table de diffusion atomique (sphérique et multipolaire) nécessaire au calcul du facteur de structure théorique.
- ◆ Le fichier Mopro.out : c'est un fichier de sortie, contient les résultats d'affinement.
- ◆ Le fichier Mopro.hkl : Ce fichier contient les données mesurées de diffraction des rayons X (Réflexions (hkl), intensité mesurée ou facteur de structure observé et l'erreur de mesure).

**III.5. Affinement kappa**

L'affinement kappa a été réalisé en prenant toutes les réflexions dont l'intensité vérifie  $I \geq 3\sigma(I)$ . Au terme de quelques cycles d'affinement des coefficients de contraction- dilatation  $\kappa$  et des coefficients de population de valence ont été déterminés en appliquant la méthode des moindres carrés. Cette méthode a permis l'évaluation du signe positif des charges nettes pour les atomes H et négative pour les charges des atomes N. Les paramètres  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$  obtenus après l'affinement sont regroupés dans le tableau III.5. Ces paramètres seront utilisés dans l'affinement multipolaire.

**III.6. Affinement multipolaire :**

Une description plus précise de la densité électronique de l'atome exige 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 qui décrit la densité électronique de l'atome par :

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

Tableau III.5 : Paramètres kappa 1 ( $\kappa_1$ ) et kappa 2 ( $\kappa_2$ ).

Atome	Kappa1	Kappa 2
O1	1.029880	0.989890
O2	0.920460	1.033766
O41	0.905290	0.994820
O1W	0.963620	0.984730
N1	1.057515	1.005584
N2	0.968666	1.001295
N3	0.966990	0.994330
N4	0.867760	0.984620
C1	1.215720	1.027547
C2	0.933240	0.998910
C5	0.945090	1.001570
C8	0.919020	1.000450
C9	0.923650	1.004400
C10	1.004050	1.008940
C11	0.929370	1.001460
H1	1.000000	0.988339
H1W	1.499840	1.161560
H2A	1.180640	1.155750
H8	1.181230	1.162590
H10A	1.184010	1.150270

Dans le formalisme développé par Hansen-Coppens,  $\rho_{coeu}(\vec{r})$  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.  $P_v$  et  $P_{lm}$ , représentent les populations de valence et multipolaire. Et les autres termes sont déjà cités dans le deuxième chapitre. La double sommation exprime la déviation de la distribution de la densité électronique par rapport à, la symétrie sphérique.

Le développement est tronqué en général à l'ordre  $l_{max}=3$ , le nombre de paramètre à affiner s'élevé donc à 2 (3 coordonnées +6 facteurs de température +  $P_v$  +  $k'$  +  $k''$ + 1 monopole+ 3 dipôles+ 5 quadripôle + 7 octipôles) pour chaque atome. Dans une unité

asymétrique de N atomes, on aura donc  $27 \cdot N$  paramètres à affiner, ceci nécessite bien sûr un grand nombre d'observations.

Pour contourner ce problème et donc avoir une meilleure estimation de ces paramètres, on procède à leur réduction, en tenant compte des équivalences chimiques et de l'invariance des harmoniques sphériques eu égard la présence de sites de symétrie atomique.

Nous avons développé la densité de valence jusqu'au niveau des octupoles ( $l=3$ ) pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène ; et jusqu'au niveau des dipôles pour les atomes d'hydrogène. Les populations  $P_{lm}$  à affiner figurent dans le tableau III.7.

Après convergence de tous les paramètres, nous avons obtenu les facteurs de confiance donnés par le tableau III.6. Nous remarquons que ces facteurs ont diminué par rapport à ceux obtenus avec le modèle d'affinement kappa. Ces résultats confirment le choix de notre modèle et prouvent sa capacité à décrire la densité électronique dans ce type de composé.

Nous avons commencé l'affinement multipolaire par la prise en compte des paramètres de position et d'agitation thermique, de population de valence et des coefficients  $k$  obtenus au paragraphe précédent. Nous avons libéré par la suite les coefficients multipolaires. En fin d'affinement nous avons libéré les coefficients  $k'$ .

**Tableau III.6 :** Facteurs d'accord des affinements

Paramètres affinés	R <sub>i</sub>	R <sub>w</sub>
Facteur d'échelle	4.88 %	2.8%
Positions atomiques	4.72 %	2.5%
Paramètres thermiques	3.39 %	2.01%
Facteur d'occupation	3.33 %	1.89%
KAPPA 1 sphérique	3.24 %	1.87%
KAPPA 2 multipolaire	3.16 %	1.87%
Population de valence	3.105 %	1.86%
Dipôles	3.059 %	1.85%
Quadripôles	3.03 %	1.84%
Octupoles	2.97 %	1.80%

Tableau III.7 : valeurs des paramètres multipolaires affinés pour chaque atome.

Atome	P <sub>v</sub>	d1	d2	d3	q1	q2	q3	q4	q5	o1	o2	o3	o4	o5	o6	o7
O1	6.23092	0	-0.068	0	0	0.028	0	0	0.041	0	0	-0.023	0	0	0	-0.084
O2	6.12597	0	-0.015	-0.003	-0.009	-0.069	0.095	0.208	-0.137	-0.113	-0.041	-0.041	-0.015	0.001	-0.035	0.022
O41	6.09892	0	-0.089	-0.014	0	-0.034	0	0	-0.14	0.001	0	0.003	-0.011	0	0	0.021
O42	6.09892	0	-0.089	-0.014	0	-0.034	0	0	-0.14	0.001	0	0.003	-0.011	0	0	0.021
N1	4.92349	0	-0.01	0	-0.002	0.265	0.107	0.08	0.14	0.036	-0.022	-0.098	0.016	0.017	-0.009	-0.208
H1	0.023027	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9686	0	0	0	-0.006	0	0
N2	4.95385	0	-0.004	0.015	-0.002	0.132	-0.075	0.045	0.259	0.054	0.019	-0.054	0.012	0.028	-0.026	-0.087
N3	5.11992	0	-0.129	-0.008	0	-0.101	0	0	0.041	-0.008	0	-0.031	0.007	0	0	-0.121
N4	5.12192	0	0.008	0	0	-0.207	0	0	-0.047	0	0	0.003	0	0	0	-0.341
C1	3.92401	0	0.015	0.003	0.007	0.215	0.002	-0.084	-0.108	0.055	0.004	0.066	-0.011	-0.020	-0.019	-0.014
C2	4.04592	0	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272
H2A	0.023659	0	0	0	0	0	0.91192	0	0	0	0.145	0.068	0	0	0	0
C3	4.04592	0	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272
H3	0.028716	0	0	0	0	0	0.91192	0	0	0	0.145	0.068	0	0	0	0
C4	4.04592	0	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272
H4	0.028265	0	0	0	0	0	0.91192	0	0	0	0.145	0.068	0	0	0	0
C5	4.03292	0	0.026	0	0	-0.188	0	0	-0.02	0	0	0.011	0	0	0	-0.278
C6	4.04592	0	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272
H6	0.025431	0	0	0	0	0	0.91192	0	0	0	0.145	0.068	0	0	0	0
C7	4.04592	0	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272
H7	0.039458	0	0	0	0	0	0.91192	0	0	0	0.145	0.068	0	0	0	0
C8	4.13192	0	0.004	0.041	0	-0.229	0	0	0.002	0.033	0	0.018	0.013	0	0	-0.317
H8	0.029684	0	0	0	0	0	0.85092	0	0	0	0.138	0.063	0	0	0	0
C9	3.97892	0	0.07	0	0	-0.122	0	0	-0.066	0	0	0.025	0	0	0	-0.265
C10	3.88292	0	0.06	0	-0.055	0.007	0.049	0	-0.049	0	-0.033	-0.006	0	0.292	0	-0.018
H10A	0.027434	0	0	0	0	0	0.98192	0	0	0	0.136	0.076	0	0	0	0
H10B	0.027434	0	0	0	0	0	0.98192	0	0	0	0.136	0.076	0	0	0	0
C11	3.99492	0	0.018	-0.062	0	-0.208	0	0	-0.05	-0.056	0	-0.003	0.01	0	0	-0.252
C12	4.13192	0	0.004	0.041	0	-0.229	0	0	0.002	0.033	0	0.018	0.013	0	0	-0.317
H12	0.025004	0	0	0	0	0	0.85092	0	0	0	0.138	0.063	0	0	0	0

$d$  = dipole ;  $q$  = quadripole ;  $o$  = octapole

Tableau III.7 : (suite)

Atome	P <sub>v</sub>	d1	d2	d 3	q1	q2	q3	q4	q5	o1	o2	o3	o4	o5	o6	o7
C121	4.03292	0	0.026	0	0	-0.188	0	0	-0.02	0	0	0.011	0	0	0	-0.278
C122	4.05492	0	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272
H122	0.024918	0	0	0	0	0	0.91192	0	0	0	0.145	0.068	0	0	0	0
C123	4.04592	0	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272
H123	0.0282661	0	0	0	0	0	0.91192	0	0	0	0.145	0.068	0	0	0	0
C124	3.97892	0	0.07	0	0	-0.122	0	0	-0.066	0	0	0.025	0	0	0	-0.265
C125	4.04592	0	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-272
H125	0.024426	0	0	0	0	0	0.91192	0	0	0	0.145	0.068	0	0	0	0
C126	4.04592	0	0.027	0	0	-0.195	0	0	-0.011	0	0	0.017	0	0	0	-0.272
H126	0.021511	0	0	0	0	0	0.91192	0	0	0	0.145	0.068	0	0	0	0
O1W	6.33392	0	-0.082	0	0	0.049	0	0	0.021	0	0	-0.039	0	0	0	-0.079
H1W	0.045990	0	0	0	0	0	0.82392	0	0	0	0.12	0.102	0	0	0	0
H2W	0.051643	0	0	0	0	0	0.82392	0	0	0	0.12	0.102	0	0	0	0

### III.7. Cartes de densité électronique

Afin d'obtenir les cartes de densité électronique, la densité de déformation non prise en compte par le modèle d'atomes sphériques a été étudié en utilisant un modèle plus performant. Pour l'étude de la densité électronique ainsi que l'analyse topologique du composé (E)-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O), nous avons utilisé le logiciel de cristallographie MoPro. Le modèle structural a été transféré et les paramètres de facteur d'échelle, de l'agitation thermique et les paramètres de position de tous les atomes, ont été affinés jusqu'à convergence. [2,3] Cet affinement est appliqué pour tous les atomes sauf pour les atomes d'hydrogène.

#### III.7.1. Cartes de densité électronique de déformation expérimentale :

En cristallographie conventionnelle, la densité électronique de déformation expérimentale est calculée à partir des paramètres structuraux expérimentaux. Ces paramètres permettent également de calculer les facteurs de structure des atomes selon le modèle sphérique. La densité électronique de déformation expérimentale s'exprime par :

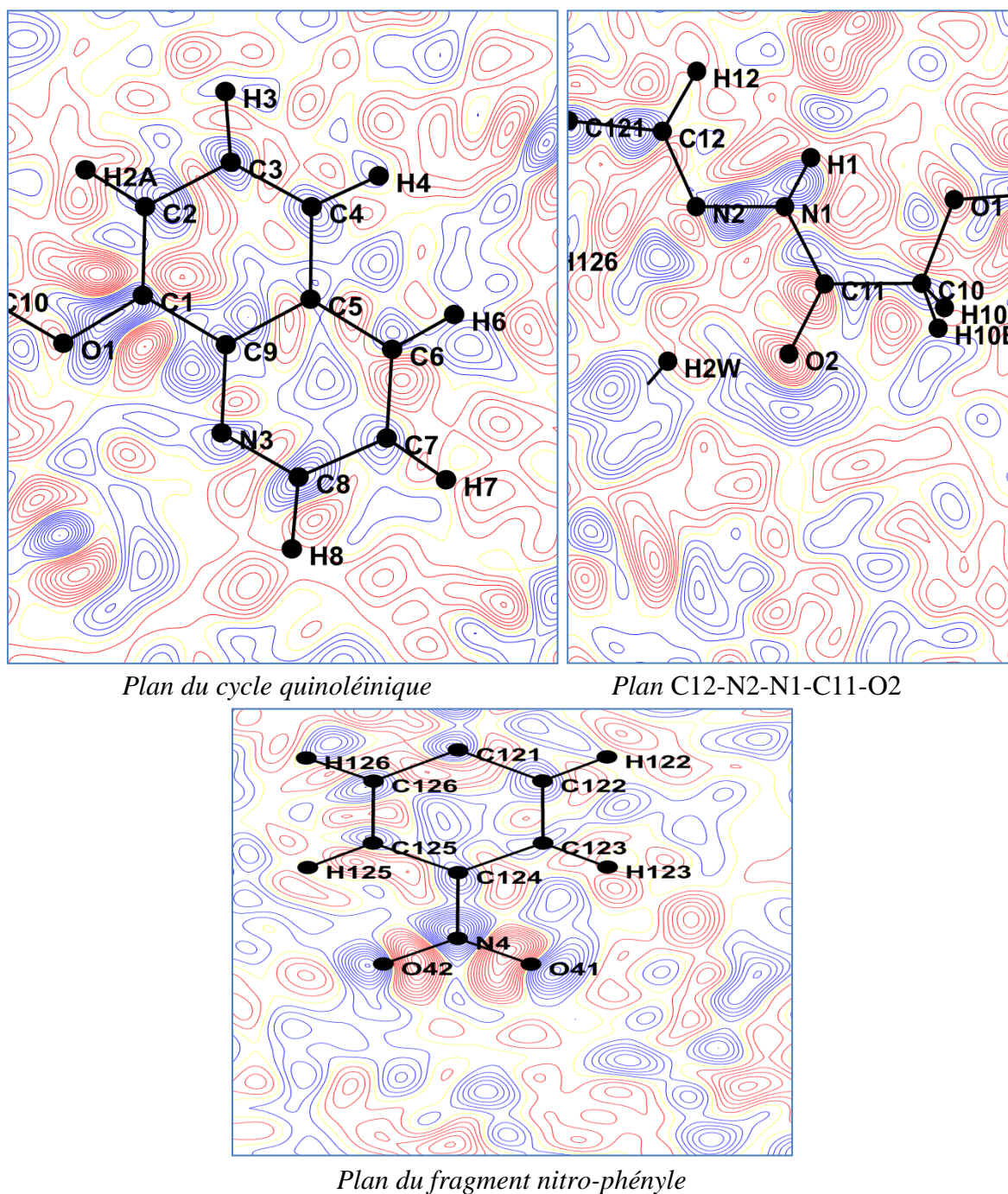
$$\Delta\rho(r) = V^{-1} \sum_h \left[ |F_{obs}(h)| e^{i\varphi_{obs}(h)} - k |F_s(h)| e^{i\varphi_s(h)} \right] e^{-2i\pi hr}$$

où  $k$  est le paramètre qui permet de mettre les facteurs de structure calculés  $F_{sph}$  et observés  $F_{obs}$  à la même échelle. Dans cette dernière expression, la phase  $\varphi_{obs}$  est indéterminée, on fait alors l'hypothèse que :

$$\varphi_{obs} = \varphi_{sph}$$

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

En se servant du programme de visualisation *MoProViewer* intégré dans le programme cristallographique MoPro, nous avons exploré systématiquement deux plans pour visualiser la répartition de la densité de déformation expérimentale : le premier plan est donné par les atomes C1, C2, C3, C4, C5, C9, N3, C8, C7 et C6 du cycle quinoléinique et le deuxième plan formé par les atomes C12, N2, N1, C11 et O2, et le plan constitué par les atomes C121, C122, C123, C124, C125, C126, N4, O41 et O42 qui représentent le fragment nitro-phényle. Les cartes obtenues sont indiquées sur la Figure III.2 avec un pas de contours de 0.05 e.Å<sup>3</sup> pour tous les plans explorés.



**Figure III.2 :** Cartes de densité expérimentale avec un pas de contour de  $0,05 \text{ e} \cdot \text{\AA}^3$

### III.7.2. Cartes de densité de déformation dynamique :

Un modèle tenant compte de l'asphéricité des électrons de valence est nécessaire puisque l'environnement des atomes dans le cristal est non sphérique. Le modèle le plus utilisé est celui proposé par Hansen-Coppens [4] qui décrit la densité électronique de l'atome par des paramètres de déformation permettant de calculer les facteurs de diffusion des atomes

déformés, et on peut ainsi obtenir les facteurs de structures  $F_{mul}$  calculés à partir du modèle utilisé, lesquelles interviennent dans le calcul de densité de déformation.

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 :

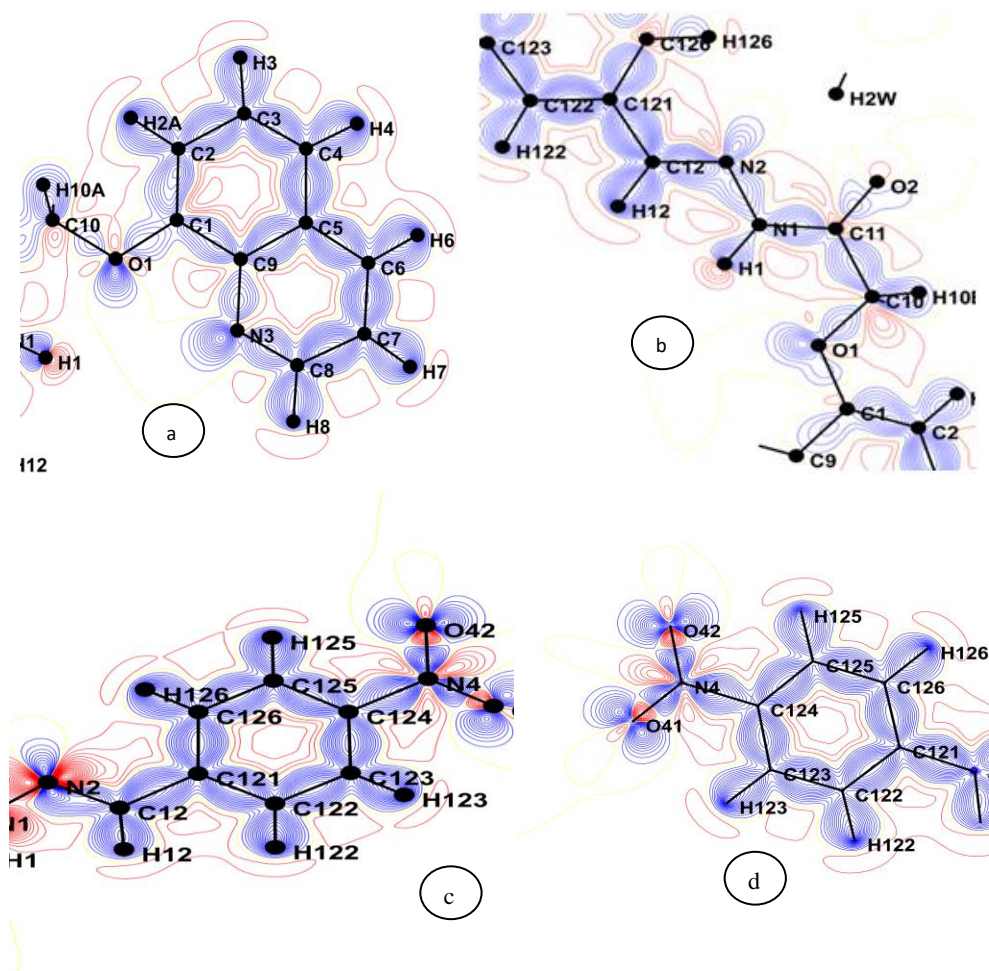
$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left[ \left| F_{mul}(\vec{H}) \right| e^{i\varphi_{mul}(\vec{H})} - \left| F_{sph}(\vec{H}) \right| e^{i\varphi_{sph}(\vec{H})} \right] e^{-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}}$$

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

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

Les figures III.3(a,b,c) suivantes représentent les cartes de densité électronique obtenues en utilisant le programme Mopro . Nous avons utilisé plusieurs plans pour visualiser la répartition de densité pour toutes les cartes, le pas de contour est de  $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Les densités électroniques positive et négative sont représentées par des traits pleins bleu et rouge respectivement.

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



**Figure III.3 :** Cartes de densité dynamique avec un pas  $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$  (plans a, b, c, d).

La figure III.3 (a) représente la répartition de la densité électronique dans le plan de la quinoléine contenant les atomes C (1), C (2), C (3), C (4), C (5) et C (6), C(7), C(8), C(9), N(3), O(1). Dans ce 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 N(3) est bien évident.

D'après la figure III.3 (b), la liaison N2=C12 est plus riche en électrons.

La figure III.3 (c) représente la répartition de la densité électronique dans le plan du premier cycle aromatique contenant les atomes C (121), C (122), C (123), C (124), C (125) et C (126), Dans ce plan, nous remarquons une accumulation de la densité électronique au milieu des liaisons. Nous observons aussi que les pics de densité sont quasiment centrés et ne présentent pas la même hauteur pour les liaisons équivalentes.

Dans la figure III. 3 (d), les pics des doublets libres des atomes d'oxygène O41 et O42 sont bien résolus comme montre aussi la figure II.2 (d). Nous avons représenté le plan défini par les atomes N4, O41 et O42 dont les pics des deux liaisons N4-O41 et N2-O42 ont pratiquement la même hauteur.

### III.7.3. Cartes de densité électronique résiduelle :

En plus des facteurs d'accord statistiques, il est possible de calculer la densité électronique résiduelle, et sa représentation graphique. Ces cartes sont un critère de validation du modèle qui reproduit l'écart entre les données expérimentales et le modèle structural [5]. Les cartes de la densité résiduelle sont calculées à partir de la série de Fourier de différences entre les facteurs de structure mesurés et ceux obtenus à partir du modèle. Deux types de cartes résiduelles peuvent être calculés suivant le modèle utilisé (sphérique ou multipolaire), dont les équations suivantes :

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

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

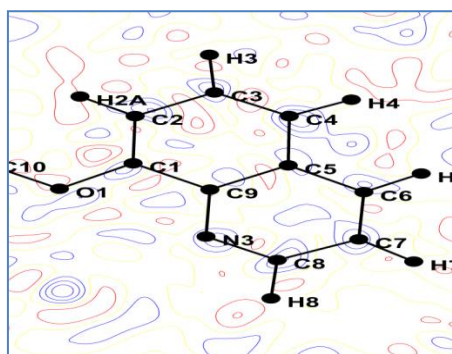
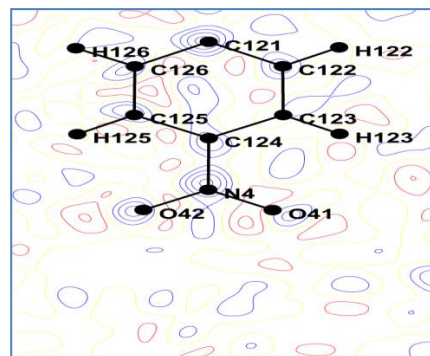
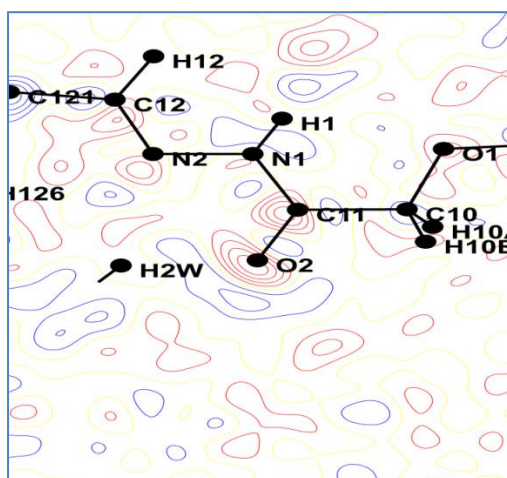
Où  $F_{obs}$ ,  $F_{sph}$  et  $F_{mul}$  : sont respectivement les modules des facteurs de structure observés, ceux calculés à partir du modèle sphérique et ceux calculés à partir du modèle multipolaire.

$K$  : est le facteur d'échelle.

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

$\varphi_{sph}$  et  $\varphi_{mul}$  : sont les phases associées aux facteurs de structure obtenus à partir du modèle sphérique et du modèle multipolaire. Les cartes de densité résiduelle nous montrent les résidus qui n'ont pas été pris en Compte par le modèle affiné.

A haute résolution, les cartes issues du modèle multipolaire sont donc plus claires (montrent moins de pics résiduels) que celles du modèle sphérique. La carte de densité sphérique présente la déformation de la distribution électronique due aux interactions intra et intermoléculaires. Dans le cas d'un affinement idéal, les cartes de densité résiduelle doivent être vierges de tous pics résiduel.

*Plan du cycle quinoléinique**Plan du fragment nitro-phényle**Plan C12-N2-N1-C11-O2***Figure. III. 4.** Cartes de densité de déformation résiduelle. Pas de contours 0,05 e<sup>Å</sup><sup>-3</sup>

**Références bibliographiques du chapitre III**

- [1] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C. Lecomte, *J. Applied Crystallography* 38, 38 (2005).
- [2] J. I. Oudar and R. Hierle, *J. Chem. Phys.*, N°48, p.2699 (1977).
- [3] J. Zyss, J. Nicoud, M. Coquillay, *J. Chem. Phys.*, N°81 (9), pp.4160-4167 (1984).
- [4] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst. A* 34, 909 (1978).
- [5] F. Hamzaoui, Thèse de Doctorat, Université de Lille-1, France, 1995.

### IV.1. Introduction :

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

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

### IV.2. Charges nettes atomiques :

Les électrons ont une charge électrique négative. Les protons ont une charge électrique positive, de même valeur que celle de l'électron. Les neutrons n'ont pas de charge électrique, ils sont neutres. Il y a exactement le même nombre d'électrons et de protons dans un atome, un atome est donc électriquement neutre.

L'atome neutre a une charge électrique nulle ce qui conduit à la relation simple : dans l'atome neutre (Nombre de protons = Nombre d'électron).

**Tableau IV.1** : Charges des différents particules (e ; p ; n )

Charge de proton	Positive ( + 1 )	= + 1.602 10 <sup>-19</sup> C
Charge de neutron	Neutre ( 0 )	= 0
Charge d'électron	Négative ( -1 )	= -1.602 10 <sup>-19</sup> C

La connaissance de la matrice densité permet de remonter à de nombreuses propriétés de la molécule, telles que les charges électroniques  $q_{\mu}$  portées par les différentes orbitales atomiques  $\Psi_{\mu}$ , soit :

$$q_{\mu} = P_{\mu\mu} + \sum_{\mu \neq \nu} P_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu} \quad (\text{IV.1})$$

où  $S_{\mu\nu}$  est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques  $\mu$  et  $\nu$ .

La charge nette d'un atome A de numéro atomique  $Z_A$  est donnée alors par :

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} q_\mu \quad (\text{IV.2})$$

Les charges nettes ainsi calculées sont en bon accord avec leurs homologues obtenues par l'affinement multipolaire ; les résultats sont rassemblés dans la tableau IV.2 .

Les charges nettes atomiques portées par les atomes d'azote et les atomes d'oxygène sont toujours négatives, et les atomes d'hydrogènes sont chargés positivement [1].

### IV.3 : Moment dipolaire :

Le moment dipolaire d'une molécule ou d'un fragment de molécule  $\vec{\mu}$  exprimé en  $e^- / \text{Å}$  peut être calculé à partir de l'expression [2]:

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{r}_i q_i + \sum_i \vec{\mu}_i \quad (\text{IV.3})$$

où :

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

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

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

La charge atomique nette  $q_i$  est déterminée par  $q_i = Z_i - (P_{ic} + P_{iv} + P_{ioo})$

$Z_i$  est la charge du noyau de l'atome i.

$P_{ic}$  et  $P_{iv}$  sont les coefficients de population des fonctions  $\rho_{i \text{ coeur}}$  et  $\rho_{i \text{ valence}}$ ,  $P_{ioo}$  est égal à zéro d'après le choix des axes locaux.

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

$$\mu_x = \sum_i x_i q_i + \sum_i \mu_{ix} \quad (\text{IV.4})$$

$$\mu_y = \sum_i y_i q_i + \sum_i \mu_{iy} \quad (\text{IV.5})$$

$$\mu_z = \sum_i z_i q_i + \sum_i \mu_{iz} \quad (\text{IV.6})$$

Dans le système d'axes de la maille, il est difficile de repérer l'orientation du vecteur  $\mu$  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.

Tableau IV.2 : Charges nettes atomiques

atome	pv	q
O1	6.23012	-0.23012
O2	6.13205	-0.13205
O41	6.09812	-0.9812
O42	6.09812	-0.9812
O1W	6.33312	-0.33312
N1	4.92957	0.07043
N2	4.95993	0.04007
N3	5.11912	-0.011912
N4	5.12112	-0.12112
C1	3.93009	0.06991
C2	4.04512	-0.04512
C3	4.04512	-0.04512
C4	4.04512	-0.04512
C5	4.03212	-0.03212
C6	4.04512	-0.04512
C7	4.04512	-0.04512
C8	4.13112	-0.13112
C9	3.97812	0.02188
C10	3.88212	0.11788
C11	3.99412	0.00588
C12	4.13112	-0.13112
C121	4.03212	-0.03212
C122	4.04512	-0.04512
C123	4.04512	-0.04512
C124	3.97812	0.02188
C125	4.04512	-0.04512
C126	4.04512	-0.04512
H1	0.97473	0.02527
H1W	0.82312	0.17688
H2W	0.82312	0.17688
H2A	0.91112	0.08888
H3	0.91112	0.08888
H4	0.91112	0.08888
H6	0.91112	0.08888
H7	0.91112	0.08888
H8	0.85012	0.14988
H10A	0.98112	0.01888
H10B	0.98112	0.01888
H12	0.85012	0.14988
H122	0.91112	0.08888
H123	0.91112	0.08888
H125	0.91112	0.08888
H126	0.91112	0.08888

### IV.3.1- Moment dipolaire dans un système d'axes moléculaires :

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

$$\begin{aligned}\vec{e}_i &= B\vec{a}_i \\ \vec{r}_i^M &= B^{-1}(\vec{r}_i - \vec{T}_o)\end{aligned}\quad (\text{IV.7})$$

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<sup>M</sup> sont les matrices réelles symétriques dont les éléments sont définis précédemment pour les systèmes cristallin et moléculaire, nous aurons alors :

$$G^M = B^T G B \quad (\text{IV.8})$$

Le moment dipolaire dans le système moléculaire prend la forme :

$$\vec{\mu}^M = \sum_i \vec{r}_i^M q_i + \sum_i \vec{\mu}_i^M \quad (\text{IV.9})$$

ou :

$$\vec{\mu}^M = B^{-1}\vec{\mu} - B^{-1}\vec{T}_o \sum_i q_i \quad (\text{IV.10})$$

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

$$\vec{\mu}^M = B^{-1}\vec{\mu} \quad (\text{IV.11})$$

et puisque B est unitaire,  $|\vec{\mu}^M| = |\vec{\mu}|$  (IV.12)

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

### IV.3.2- Orientation du moment dipolaire :

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

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

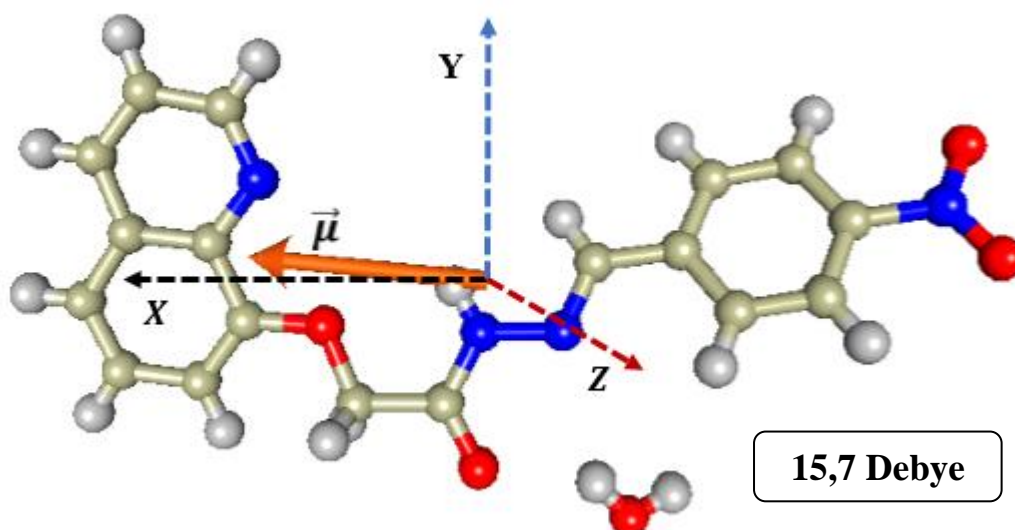
$$\vec{\mu}^M \cdot \vec{e}_i = \left| \vec{\mu}^M \right| \left| \vec{e}_i \right| \cos \theta_i \quad (\text{IV.13})$$

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

$$\vec{\mu}^M \cdot \vec{e}_i = \left| \vec{\mu}^M \right| \cos \theta_i \quad (\text{IV.14})$$

Ou :

$$\mu_i^M = \left| \vec{\mu}^M \right| \cos \theta_i \quad (\text{IV.15})$$



**Figure IV.1 :** Orientation du moment dipolaire moléculaire par rapport au système cristallin.

Tableau IV.3 : Moment dipolaire moléculaire dans un système cristallin.

Unité	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	$\mu$
e.Å	8,07	4,84	1,22	3,27
Debye	38,77	23,24	5,87	15,70

**IV.4 : 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 du cristal, le potentiel électrostatique.

$V(\vec{r})$  créé par la distribution de charge  $V(\vec{r})$  issue de l'affinement multipolaire par la relation [3]:

$$V(\vec{r}) = \int \frac{1}{R-r} \rho(r) d^3\vec{r} \quad (IV.16)$$

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, le potentiel électrostatique engendré par un pseudo-atome peut être décomposé en plusieurs contributions, chacune correspondant à un terme du modèle.

$$V(\mathbf{r}) = V_{\text{cœur sph}}(\mathbf{r}) + V_{\text{val sph}}(\mathbf{r}) + V_{\text{val def}}(\mathbf{r}) \quad (IV.17)$$

avec le potentiel électrostatique sphérique de cœur :

$$V_{\text{cœur sph}}(\mathbf{r}) = \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{z}{r-R} - \int \frac{\rho_{\text{cœur sph}}(r')}{(r-R)-r'} d^3r' \right) \right] \quad (IV.18)$$

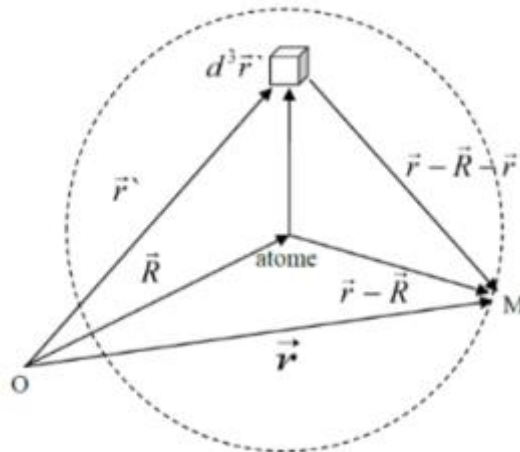
le potentiel électrostatique sphérique de valence :

$$V_{\text{val sph}}(\mathbf{r}) = \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int k^3 p_{\text{val}} \frac{\rho_{\text{val sph}}(r')}{(r-R)-r'} d^3r' \right] \quad (IV.19)$$

et le potentiel électrostatique asphérique de valence :

$$V_{val\ def}(\mathbf{r}) = \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=0}^{l\ max} k^3 \int \frac{R_i(Kr')}{(r-R)-r'} \sum_{m=0}^l p_{im} \pm y_{im} \pm (\theta; \varphi) d^3r' \right] \quad (IV.20)$$

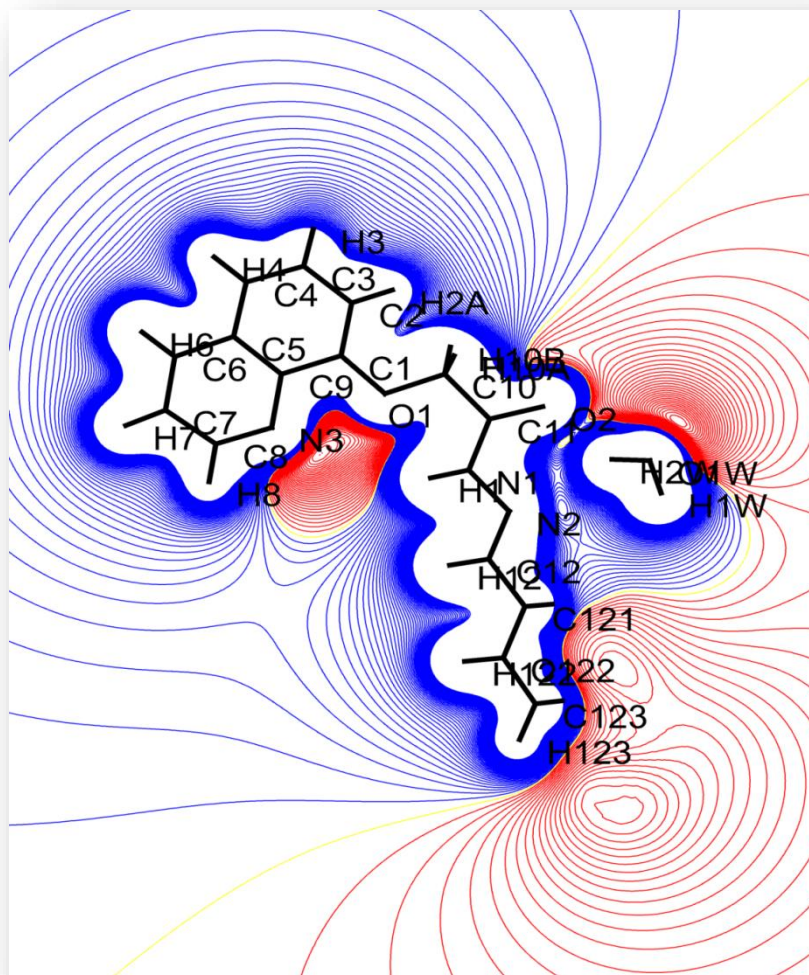
Dans ces expressions, le vecteur de position  $r$  est défini dans le repère global du système étudié. On considère  $R$  comme le vecteur position dans le repère global du noyau de l'atome considéré et  $r'$  vecteur position, du volume élémentaire, défini dans le repère local de l'atome centré dans 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 IV.2 :** : Définition des différents vecteurs permettant le calcul du potentiel électrostatique (d'après Ghermani et al., 1993).

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.

Le potentiel électrostatique peut ensuite être cartographié sur la densité électronique en utilisant la couleur pour représenter la valeur du potentiel. La figure IV.3 représente le potentiel électrostatique expérimental de la molécule étudiée.



**Figure IV.3 :** potentiel électrostatique expérimental de la molécule (E)-N'-(4-nitrobenzylidène)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrate monohydrate (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> ).  
*Trait en bleu : contour équipotentiel positif. Trait en rouge : contour équipotentiel négatif.*

Le but principal des cartes de potentiel électrostatique est d'illustrer la distribution de charge d'une molécule [4]. 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 préfère le site de couleur rouge pour les indications d'attaque électrophile et la région positive maximale préfère le site de couleur bleue pour les attaques nucléophiles.

**IV.5- Propriétés dérivées de la densité électronique :**

**IV.5.1 - Les points critiques :**

Les forces attractives des noyaux dominant la topologie de la densité électronique. La conséquence de la dominance du maximum nucléaire dans la distribution de la densité électronique est l'association d'un atome avec une région des frontières de l'espace qui est déterminé par l'équilibre des forces des noyaux voisins qui s'exerce sur les électrons. L'analyse topologique de la densité électronique se base sur le calcul de dérivées successives de la densité électronique dans l'espace réel tel que [5]:

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r})=0 \tag{IV.21}$$

c'est-à-dire

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = \frac{\partial\rho}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial\rho}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial\rho}{\partial z}\vec{k} = 0 \tag{IV.22}$$

Dans la suite, on cherche les points où le gradient de la densité électronique s'annule, qui sont dénommés « points critiques » (CP pour Critical Points). Un point critique est un point de l'espace où la première dérivée de la densité disparaît selon la relation (IV.22). Ensuite, pour analyser ces points, il faut calculer la matrice Hessienne en ces points selon trois directions principales où cette matrice est une matrice symétrique des dérivées secondes de la densité électronique au point  $M$  de vecteur position  $r$ . Les éléments de cette matrice sont définis par l'expression suivante :

$$H_{ij} = \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial x_i\partial x_j}, \quad i < j = 1, 2, 3 \dots \dots \tag{IV.23}$$

Il y a neuf seconde dérivée de  $\rho$  qui peut être arrangées dans la matrice Hessienne, quand elle est évaluée au CP localisés au  $rc$ , elle est écrite comme suite :(IV.24)

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial xy} & \frac{\partial^2\rho}{\partial xz} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial yx} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial yz} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial zx} & \frac{\partial^2\rho}{\partial zy} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}$$

La diagonalisation de la matrice Hessienne  $H$  en  $r$  permet d'obtenir les valeurs propres  $\lambda_i$  :

(IV.25)

$$A(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}$$

Avec  $\lambda_1; \lambda_2; \lambda_3$  sont les courbures de la densité par rapport aux trois axes principaux  $x, y$  et  $z$ , la trace de la matrice Hessienne est appelée le Laplacien de la densité.

En général, ces points renseignent sur le comportement de la distribution de charges en ces derniers qui permettent de caractériser la nature de la liaison. Pour identifier son type, on la distingue à l'aide du couple  $(\omega, \sigma)$ , avec  $\omega$  c'est le nombre de valeurs propres non nulles appelé « le rang » et  $\sigma$  c'est la somme algébrique des signes des valeurs propres de la matrice Hessienne, que l'on appelle « la signature » [6].

Il y a quatre types de points critiques stables qui ont des valeurs propres non nulles [5]:

- (3,-3) les trois courbures négatives :  $\rho$  est un maximum local.
- (3,-1) deux courbures négatives :  $\rho$  est un maximum dans le plan définie par les valeurs propres mais il est un minimum le long des trois axes qui est perpendiculaire à ce plan.
- (3,+1) deux courbures positives :  $\rho$  est un minimum dans le plan définie par les valeurs propres correspondantes et un maximum le long des trois axes qui est perpendiculaire à ce plan.
- (3,+3) les trois courbatures sont positives :  $\rho$  est un minimum local.

Chaque type de point critique décrit ci-dessus est identifié avec un élément de la structure chimique :

(3,-3) point critique nucléaire (NCP) ;

(3,-1) point critique de liaison (BCP) ;

(3,+1) point critique de ring ou de cycle (RCP) ;

(3,+3) point critique cage (CCP).

On note que, le nombre de points critiques qui sont présents dans un cristal pour une distribution électronique, doit vérifier la relation de Poincaré-Hopf tel que :

$$(3,-3) - (3,-1) + n(3,+1) - n(3,+3) = 1 \quad (\text{IV.26})$$

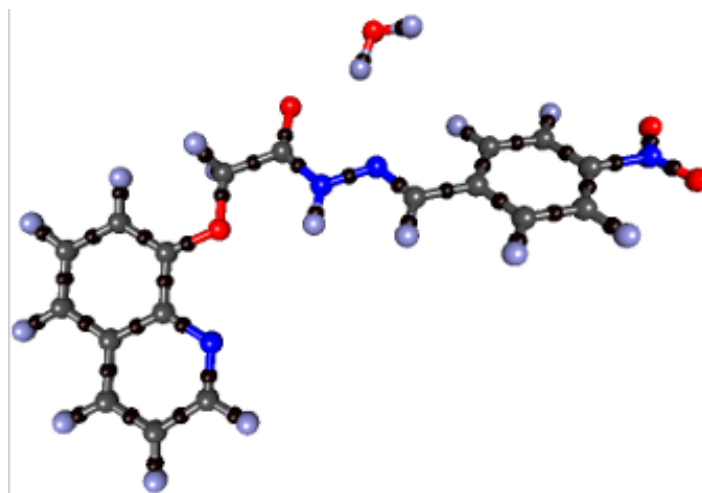


Figure IV.4 : Les points critiques de la molécule C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O

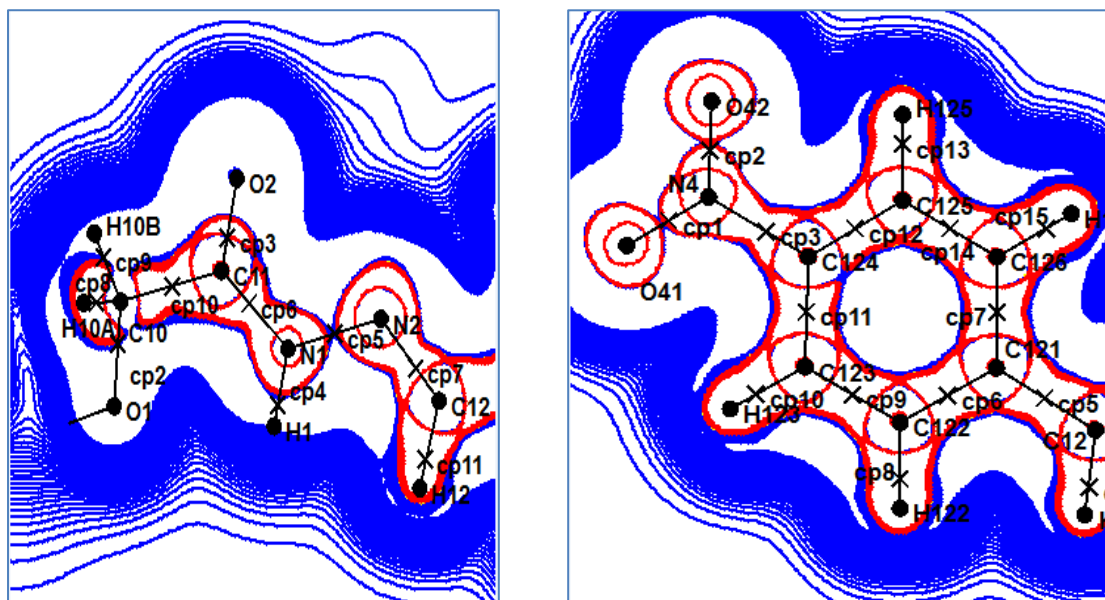


Figure IV.5 : Les cartes des différents plans de la molécule (plan C1.N1.N2.C12) et (plan C121.C122.C123.C124.C125.C126).

### IV.5.2 - Laplacien de la densité électronique :

De ce qui précède, nous avons noté que la matrice Hessienne générée à des points critiques est alors diagonalisable et elle donne trois valeurs propres  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$  déjà discutées dans la partie précédente de tel sorte que leur somme appelé le Laplacien de la densité électronique.

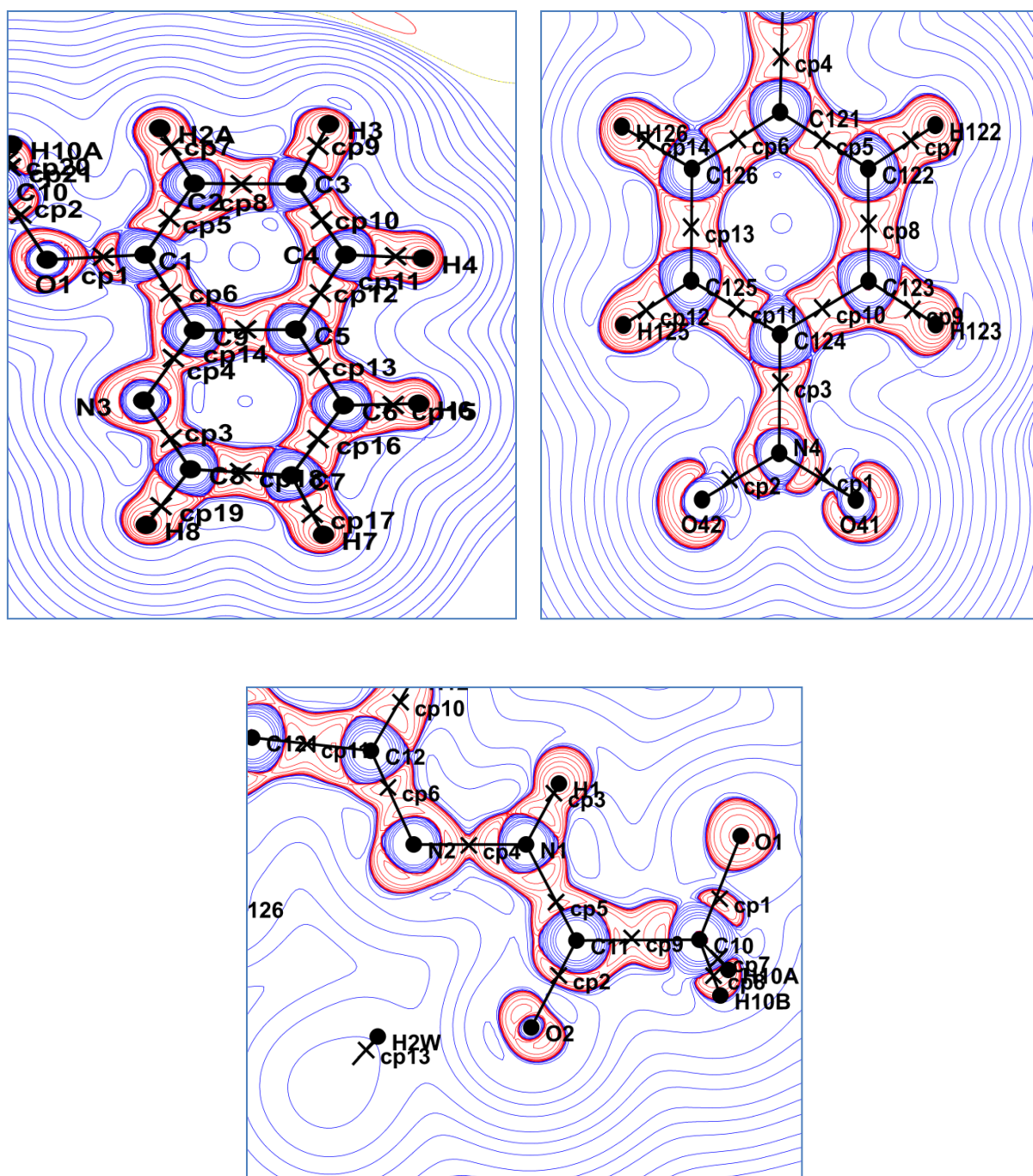
$$\Delta\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^3 \lambda_i \quad (\text{IV.27})$$

$$\text{Et} \quad \Delta\rho(\vec{r}) = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \quad (\text{IV.28})$$

En outre, le Laplacien de la densité au point critique est une fonction qui caractérise la distribution locale de densité électronique. C'est ainsi, cette grandeur est liée au point critique à la densité d'énergie cinétique  $G(r)$  et le potentiel  $V(r)$  par le théorème local de Viriel tel que :

$$\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2\rho(\vec{r}) = 2G(\vec{r}) + V(\vec{r}) \quad (\text{IV.29})$$

Par ailleurs, nous pouvons savoir d'après la valeur et le signe du Laplacien au un point critique si la densité est localement concentrée ( $\Delta\rho(\vec{r}) < 0$ ) ou même diluée ( $\Delta\rho(\vec{r}) > 0$ ) et donc on peut caractériser les différents types d'interactions. On note, que le premier cas caractérise une interaction covalente à couche ouverte tandis que, le deuxième cas caractérise une interaction électrostatique à couches fermées (liaisons ioniques, hydrogène ou de type Van der Waals).



**Figure IV.6 :** Cartes de la distribution du Laplacien expérimental de la molécule, cycle C1 ;C2.C3 ....., cycle C121-C122..., et plan des atomes C12,N2 , N1 . Lignes rouges et bleues montrent les contours négatifs et positifs, respectivement.

## Chapitre IV Propriétés électrostatiques du composé C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O

**Tableau IV.4 :** Caractéristiques topologiques de la densité électronique aux points critiques (3,-1) dans la molécule,  $d$  est la distance entre deux atomes,  $r_1$  et  $r_2$  sont les distances entre CP et les atomes,  $\rho$  et  $\nabla^2\rho$  représente la densité électronique totale et le Laplacien,  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  sont les valeurs propres de la matrice Hessienne.  $\varepsilon$  est l'ellipticité.

Atom1	Atom2	$d(\text{Å}^\circ)$	$r_1(\text{Å}^\circ)$	$r_2(\text{Å}^\circ)$	$\rho$ ( $e/\text{Å}^3$ )	$\nabla^2\rho$ ( $e/\text{Å}^5$ )	$\lambda_1$ ( $e/\text{Å}^5$ )	$\lambda_2$ ( $e/\text{Å}^5$ )	$\lambda_3$ ( $e/\text{Å}^5$ )	$\varepsilon$
O1	C1	1.3718	0.8272	0.5448	1.9767	-13.67	-14.90	-12.96	14.20	0.15
O1	C10	1.4118	0.8387	0.5730	1.7711	-10.58	-13.11	-12.26	14.79	0.07
O2	C11	1.2255	0.7821	0.4435	2.6253	-22.40	-22.66	-21.22	21.48	0.07
O41	N4	1.2063	0.6165	0.5898	3.4526	-9.91	-31.72	-28.66	50.46	0.11
O42	N4	1.2083	0.6171	0.5912	3.4384	-9.61	-31.45	-28.61	50.45	0.10
N1	H1	1.0051	0.7264	0.2786	2.0479	-24.99	-25.39	-23.53	23.93	0.08
N1	N2	1.3882	0.7002	0.6879	2.2161	0.36	-16.32	-15.40	32.08	0.06
N1	C11	1.3446	0.7862	0.5584	2.2123	-19.91	-17.06	-14.59	11.74	0.17
N2	C12	1.2792	0.7748	0.5044	2.4461	-27.07	-19.37	-16.93	9.23	0.14
N3	C8	1.3090	0.7777	0.5314	2.3771	-25.25	-18.84	-16.84	10.42	0.12
N3	C9	1.3567	0.8104	0.5463	2.0400	-17.49	-15.28	-13.52	11.31	0.13
N4	C124	1.4734	0.8505	0.6229	1.8745	-12.74	-14.45	-12.09	13.80	0.20
C1	C2	1.3652	0.6474	0.7187	2.0439	-17.53	-15.76	-11.43	9.66	0.38
C1	C9	1.4272	0.6823	0.7449	1.8407	-13.08	-13.71	-10.16	10.79	0.35
C2	H2A	1.0816	0.7089	0.3728	1.8654	-19.93	-17.91	-17.07	15.06	0.05
C2	C3	1.4221	0.7096	0.7125	2.0447	-16.77	-15.31	-12.65	11.19	0.21
C3	H3	1.0836	0.7108	0.3730	1.8569	-19.64	-17.77	-17.01	15.14	0.04
C3	C4	1.3599	0.6798	0.6800	2.2313	-21.53	-17.14	-14.20	9.81	0.21
C4	H4	1.0832	0.7104	0.3730	1.8586	-19.71	-17.60	-17.23	15.12	0.02
C4	C5	1.4198	0.7066	0.7132	2.0652	-17.19	-15.62	-12.86	11.29	0.21
C5	C6	1.4171	0.7125	0.7047	2.0738	-17.37	-15.69	-12.93	11.25	0.21
C5	C9	1.4171	0.7057	0.7114	2.0037	-16.51	-15.22	-12.32	11.03	0.24
C6	H6	1.0811	0.7090	0.3723	1.8649	-19.88	-17.50	-17.50	15.12	0.00
C6	C7	1.3668	0.6825	0.6843	2.2134	-20.91	-16.91	-14.03	10.02	0.21
C7	H7	1.0824	0.7100	0.3725	1.8635	-19.86	-17.92	-17.07	15.13	0.05
C7	C8	1.4157	0.6937	0.7220	2.1399	-18.45	-16.30	-13.32	11.17	0.22
C8	H8	1.0848	0.7321	0.3527	1.8817	-20.95	-18.81	-17.84	15.70	0.05
C10	H10A	1.0923	0.7102	0.3821	1.8439	-18.39	-17.61	-16.64	15.87	0.06
C10	H10B	1.0909	0.7094	0.3816	1.8480	-18.49	-17.32	-17.05	15.88	0.02
C10	C11	1.5177	0.7708	0.7471	1.6293	-9.56	-11.50	-9.95	11.90	0.16
C12	H12	1.0821	0.7300	0.3525	1.8790	-20.93	-18.67	-17.98	15.72	0.04
C12	C121	1.4777	0.7600	0.7179	1.9255	-14.34	-14.39	-11.85	11.90	0.21
C121	C122	1.3964	0.7029	0.6935	2.1349	-18.91	-16.31	-13.43	10.83	0.21
C121	C126	1.3985	0.7038	0.6947	2.1270	-18.76	-16.26	-13.38	10.87	0.22
C122	H122	1.0821	0.7096	0.3725	1.8651	-19.90	-17.67	-17.33	15.10	0.02
C122	C123	1.3915	0.6954	0.6962	2.1380	-18.97	-16.18	-13.40	10.61	0.21
C123	H123	1.0803	0.7084	0.3720	1.8698	-20.04	-18.06	-17.08	15.10	0.06
C123	C124	1.3846	0.6965	0.6881	2.1371	-18.93	-16.39	-13.11	10.56	0.25
C124	C125	1.3865	0.6891	0.6974	2.1315	-18.78	-16.33	-13.06	10.61	0.25
C125	H125	1.0827	0.7099	0.3728	1.8628	-19.86	-17.64	-17.31	15.10	0.02
C125	C126	1.3894	0.6950	0.6944	2.1443	-19.13	-16.24	-13.46	10.56	0.21
C126	H126	1.0853	0.7117	0.3737	1.8558	-19.65	-17.85	-16.89	15.10	0.06
O1W	H1W	0.9665	0.7455	0.2210	2.5210	-59.36	-45.29	-44.76	30.69	0.01
O1W	H2W	0.9673	0.7454	0.2219	2.5204	-58.83	-44.96	-44.60	30.74	0.01

### **Références bibliographiques du chapitre IV**

- [1] Y. Megrouss, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem, 2017.
- [2] F. Hamzaoui, Thèse de Doctorat, Université de Lille-1, France, 1995.
- [3] H. Benaissi, M. Drissi, S. Yahiaoui, Y. Megrouss, A. Chouaih, F. Hamzaoui, *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials*, 10(3), 73 – 82 (2018).
- [4] M. Drissi, Y. Megrouss, N. Benhalima, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, *Molecules*, 20(3), 4042-4054, (2015).
- [5] H. Benaissi, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem, 2019.
- [6] N. Dadda, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.

## **Conclusion générale**

Ce travail portait sur l'analyse de la répartition de la densité électronique ainsi que la détermination des propriétés électrostatiques d'un composé moléculaire organique appartenant à la famille des quinoléines : le (E)-N'-(4-nitro-benzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate de formule chimique  $C_{18}H_{14}N_4O_4 \cdot H_2O$ . Cette étude a été réalisée en utilisant les données de diffraction des rayons X haute résolution obtenues à l'aide d'un diffractomètre automatique sur monocristal.

L'affinement multipolaire a été effectué en utilisant les paramètres structuraux et thermiques obtenus par l'affinement sphérique. Lors de cette étape de travail, le logiciel MoPro basé sur le modèle multipolaire de Hansen–Coppens a été utilisé.

Nous avons déterminé les cartes de la densité électronique dans les différents plans de la molécule. Les résultats de l'affinement multipolaire ont été validés par l'obtention des cartes de densité électronique résiduelle de la molécule où aucune densité positive n'a été observée dans tous les fragments de la molécule. Ces résultats témoignent de la bonne qualité des données mesurées.

D'après cette analyse, nous avons constaté qu'il y a une accumulation importante de la densité électronique dans les liaisons de cycle aromatique, et le plan quinoléine. De plus, on observe que les doublets libres des atomes d'oxygène et d'azote sont bien localisés.

Enfin, les propriétés électrostatiques dérivées de la densité électronique ont été déterminées tels que les charges nettes atomiques, le moment dipolaire moléculaire, le potentiel électrostatique, les points critiques et le Laplacien de la densité. Ces paramètres forment une importante indication de l'efficacité du transfert de charges dans les matériaux. A noter que les résultats des propriétés électrostatiques ont été obtenus à partir des données de diffraction X.

Le travail présenté dans ce manuscrit est consacré à l'étude de la distribution de la densité électronique par diffraction des rayons X haute résolution de la molécule Le (E)-N'-(4-nitrobenzylidène)-2-(quinolin-8-yloxy) aceto hydrazide monohydrate est un composé organique de famille quinoléines de formule chimique  $C_{18}H_{14}N_4O_4 \cdot H_2O$ . Ce composé appartient à la famille des matériaux organiques à propriétés optiques non linéaires et la médecine ,la biologie. L'analyse de la densité de charge nécessite un affinement multipolaire des données de diffraction X obtenue à une basse température. Cet affinement a été réalisé à l'aide du modèle de Hansen-Coppens implémenté dans le logiciel Mopro version 2018. La distribution de la densité de charge est décrite en détails pour mettre en évidence le transfert de charge au sein de la molécule. La connaissance de la densité de charge précise ainsi que les paramètres d'agitation thermique de notre molécule nous a permis de remonter aux grandeurs physiques électrostatiques du composé, telles que les charges nettes atomiques, le potentiel électrostatique au voisinage de la molécule ainsi que le moment dipolaire . La bonne qualité des cartes de densité obtenues témoigne de la qualité des données de diffraction X ainsi que la validité du modèle utilisé (modèle multipolaire de Hansen-Coppens) qui est actuellement le plus utilisé. Le moment dipolaire électrique  $\mu$  ,le laplacien et les points critiques. Il convient de noter que l'accord entre les résultats expérimentaux était satisfaisant.

### **Mots clés:**

Densité électronique, Moment dipolaire, Potentiel électrostatique, le laplacien, les points critiques.