

## THESE

Présentée pour obtenir

**LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES**

**Génie des Procédés**

Par

**Mme KOURAT Oumria**

*Analyses structurale et conformationnelle de matériaux  
organiques conjugués*

**Soutenue le 07/01 /2021 devant le jury composé de :**

<b>Président :</b>	Mouffok Redouane GHEZZAR	Pr.	Université de Mostaganem
<b>Examineurs:</b>	Reda MAROUF	Pr.	Université de Mascara
	Salem YAHIAOUI	MCA.	ENS - Mostaganem
<b>Encadreur :</b>	Abdelkader CHOUAIIH	Pr.	Université de Mostaganem
<b>Co-encadreur :</b>	Nadia BENHALIMA	MCA.	Université de Saida
<b>Invité:</b>	Abdelouahab ZANOUN	Pr.	Université d'Oran

# Remerciement

---

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (UMAB) dirigé par Monsieur le Professeur Abdelkader Chouaïh, mon directeur de thèse. Tout d'abord, je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et mes remerciements de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir permis de travailler sur un sujet aussi passionnant. Ensuite pour m'avoir orienté et m'encadré avec efficacité tout en me laissant l'initiative et pour ses multiples conseils durant toute la durée qu'a nécessité la réalisation de ce projet de recherche. Enfin je ne le remercierai jamais assez pour la confiance qu'il m'a accordée et surtout pour sa grande patience.*

*Je souhaite témoigner de ma reconnaissance et faire part de mes sincères remerciements à la personne que je considère comme mon père scientifique, le défunt le Professeur Fodil Hamzaoui, pour m'avoir formé dans le domaine de la cristallographie, que Dieu ait pitié de son âme et l'accueille en son vaste paradis.*

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

*Je tiens à remercier Monsieur Abdelouahab ZANOUN, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Oran, pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de ce travail.*

*Je tiens à remercier Monsieur Mouffok Redouane GHEZZAR, Professeur à l'Université de Mostaganem, qui m'a honoré en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Ma gratitude et ma reconnaissance vont à Monsieur Reda MAROUF, Professeur à l'Université de Mascara, d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je remercie également Monsieur Salem YAHIAOUI, Maître de Conférences à ENS - Mostaganem, pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de ce travail.*

*Mes sincères remerciements vont également aux personnes sans qui ce travail n'aurait pu être mené à terme :*

*Monsieur Djafri Ahmed et madame Ayada Djafri, Professeur à l'université d'Oran 1 pour la synthèse du composé.*

# Remerciement

---

Monsieur *DARAN Jean-Claude*, Professeur à l'université de Toulouse, pour la collecte des données de diffraction de rayons X.

Mes vifs et sincères remerciements vont également à Monsieur *Guendouzi Abdelkrim*, Maître de conférences A à l'université de Saida, Pour m'avoir appris les finesses des logiciels théoriques et de m'avoir fait bénéficier de sa grande expérience dans les calculs théoriques.

A mon amie *Ouassyla Belarbi*, elle a su toujours me rappeler que de nos jours l'amitié existe vraiment et que le vrai ami c'est celui que tu trouves quand t'es coincé.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Melle *Asmaa Mostefai*, Professeur à université de Saida pour son soutien et sa disponibilité sans faille durant ma thèse.

Je remercie également les membres du laboratoire *LTPS*, particulièrement Mesdames, *Dr Rachida Rahmani*, *Dr Nawel Khelloul* et *Keira Hammou* et Messieurs les Docteurs *Nourdine Boukabcha* et *MEGROUSS Youcef*.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille, et en particulier à ma chère mère symbole de tendresse.

Une pensée pour toi qui n'a pas vu l'aboutissement de mon travail mais je sais que tu en aurais été très fier de ta fille !!! A toi mon très cher père ; *Allah Yerhmek*.

A titre plus personnel, Je remercie chaleureusement mon mari, *Abdelkader*, pour la grande patience, l'encouragement, le soutien et la confiance qu'il m'a témoigné.

A titre personnel, mes vifs et sincères remerciements vont particulièrement à mes sœurs, mon fils, mes chères filles, mes nièces, mes neveux et à tous ceux que je ne nomme pas, mais qui se reconnaîtront.....A toute ma famille et ma belle famille.

# Sommaire

---

<i>Introduction générale</i> .....	1
<i>Références Bibliographiques</i> .....	4
<i>Chapitre I: Généralités sur les matériaux organiques conjugués</i>	
I.1. Dérives quinoléiques	7
I.2. Méthodes de synthèse des dérivés de la quinoléine	8
I.3. Domaines d'application	9
I.4. Matériaux organiques à propriétés optique non linéaire (ONL)	10
I.5. Travaux de recherche de notre laboratoire sur les composés organiques conjugués	12
<i>Références du chapitre I</i>	16
<i>Chapitre II: Techniques expérimentales de caractérisation</i> .....	
INTRODUCTION.....	20
II.1. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	21
II.1.1. Intensité diffractée.....	21
II.1.2. Corrections apportées aux intensités mesurées.....	22
II.1.3. Collection et traitement des données.....	24
II.1.4. Principes de résolution et affinement de structure.....	32
II.1.5. Présentation des résultats.....	35
II.2. TECHNIQUES D'ANALYSE SPECTROSCOPIQUES.....	38
II.2.1. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge.....	38
II.2.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.....	38
II.2.3. Spectroscopie UV-Visible.....	38
<i>Références du chapitre II</i> .....	40
<i>Chapitre III: Méthodes de Chimie quantique</i> .....	
INTRODUCTION.....	41
III.1. L'équation de Schrödinger.....	41
III.2. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	43
III.3. L'approximation orbitale.....	45
III.4. Méthode Hartree fock.....	47
III.5. L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan.....	49
III.6. Bases d'orbitales atomiques.....	53
III.7. Limites de la méthode <i>Hartree-Fock</i> .....	55
III.8. La méthode de perturbation Møller-Plesset.....	55
III.9. Un mot sur les méthodes post-Hartree-Fock.....	57
III.10. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	58
III.10.1 Les fonctionnelles locales (LDA).....	59
III.10.2 Les fonctionnelles à correction de gradient (GGA).....	59
III.10.3 Les fonctionnelles hybrides.....	60
III.11. Succès et limites de la DFT.....	61
III.12. Les modèles de solvatation.....	62
III.13. Modèle théorique basé sur la Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	62
III.14. Les Orbitales naturelles de liaison (NBO).....	64
<i>Références du chapitre III</i> .....	66
<i>Chapitre IV: Analyse structurale des composés NBQA et DBQA</i> .....	
IV.1. Détermination de la structure cristalline de 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 (NBQA).....	69
IV.2. Détermination de la structure cristalline de (Z)-N'-(2,4-dinitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O (DBQA).....	80
IV.3. Description structurale moléculaire.....	87
IV.3.1 Géométrie moléculaire du composé NBQA.....	87

## Sommaire

---

IV.3.2	Géométrie moléculaire du composé DBQA.....	91
IV.5.	Etude comparative .....	95
IV.6.	Caractéristiques supramoléculaires.....	97
IV.7.	Analyse de surface d'Hirshfeld.....	98
	<i>Références du chapitre IV</i> .....	101
	<i>Chapitre V: Analyse spectroscopique des composés NBQA et DBQA</i> .....	104
V.	METHODES SPECTROSCOPIQUES EXPERIMENTALES	
V.1	Caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge.....	104
V.1.1.	Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge du composé NBQA.....	104
V.1.2.	Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge du composé DBQA.....	114
V.2	Caractérisation structurale par la résonance magnétique nucléaire.....	122
V.2.1.	Analyse spectroscopique magnétique du composé NBQA.....	122
V.2.2.	Analyse spectroscopique magnétique du composé DBQA.....	126
	<i>Références du chapitre V</i> .....	129
	<i>Chapitre VI: Etude conformationnelle et électronique des composés NBQA et BQA</i> .....	132
VI.	Etude conformationnelle et électronique des composés NBQA et DBQA.....	132
VI.1	Analyse conformationnelle des caractéristiques moléculaires.....	132
VI.2.	Propriétés électroniques.....	134
VI.2.1.	Les Orbitales moléculaires frontières (FMO).....	134
VI.2.2.	Spectroscopie UV-Visible.....	136
VI.2.3.	Propriétés thermodynamiques.....	143
VI.2.4.	Orbitales naturelles de liaison (NBO).....	145
VI.2.5.	Potentiel électrostatique.....	149
VI.2.6.	Etude de la distribution de charge.....	151
VI.3.	Propriétés optiques non linéaires.....	155
	<i>Références du chapitre VI</i> .....	159
	<i>Conclusion générale et perspectives</i> .....	162

---

## *Liste des Figures*

<i>Figure I.1</i>	<i>Structure de la quinoléine</i>	7
<i>Figure I.2</i>	<i>Différents modes de préparation des dérivés de la quinoléine</i>	8
<i>Figure I.3</i>	<i>Synthèse des dérivés de la quinoléine à partir d'arylamines et de composés 1,3-dicarbonylés</i>	8
<i>Figure I.4</i>	<i>Représentation schématique d'une molécule « push-pull »</i>	11
<i>Figure I.5</i>	<i>Structure de la molécule (Z)-5-(4-Chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one</i>	12
<i>Figure I.6</i>	<i>Structure de la molécule (2Z,5Z)-3-(4-methoxyphenyl)-2-[(4-methoxyphenyl) imino]-5-[(E)-3-(2-nitrophenyl)-allylidene] -1,3-thiazolidin -4-one</i>	13
<i>Figure I.7</i>	<i>Structure de la molécule 2-[[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxymethyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl] sulfanyl] acetate</i>	13
<i>Figure I.8</i>	<i>Structure de la molécule Zwitterionic 6-methyl-2-oxo-3-[1-(ureidoiminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate monohydrate molecule by HF and DFT methods</i>	14
<i>Figure I.9</i>	<i>Structure de la molécule (Z)-3-N- (ethyl)-2-N'-((3-methoxyphenyl) imino) thiazolidine -4-one.</i>	14
<i>Figure I.10</i>	<i>Structure de la molécule 3N-ethyl-2N'-(2-ethylphenylimino) thiazolidin-4-one</i>	15
<i>Figure II.1</i>	<i>Principe d'un diffractomètre à quatre cercles avec la construction kappa illustrée</i>	26
<i>Figure II.2</i>	<i>Diffractomètre automatique « Kappa CCD »</i>	26
<i>Figure II.4</i>	<i>Microscope optique binoculaire pour le choix du monocristal</i>	27
<i>Figure II.5</i>	<i>Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion</i>	28
<i>Figure II.6</i>	<i>Trièdre attaché au cristal</i>	29

---

<i>Schéma II.1</i>	<i>Programmes utilisés pour les traitements des données d'après le formalisme de Blessing</i>	31
<i>Figure II.7</i>	<i>Calcul de la longueur de liaison AB</i>	36
<i>Figure II.8</i>	<i>Calcul de l'angle de liaison</i>	36
<i>Figure II.9</i>	<i>Angle de torsion (dièdre) formé entre deux plans</i>	37
<i>Schéma IV. 1</i>	<i>Synthèse de la molécule NBQA</i>	69
<i>Figure. IV.1</i>	<i>Spectre FT-IR de la molécule NBQA</i>	70
<i>Figure IV.2</i>	<i>Spectre RMN de la molécule NBQA : a) <math>^1\text{H}</math>, b) <math>^{13}\text{C}</math></i>	72
<i>Figure IV.3</i>	<i>Formule développée de la molécule NBQA</i>	73
<i>Figure. IV.4</i>	<i>Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule</i>	76
<i>Figure IV.5</i>	<i>Structure de la molécule NBQA après résolution (sans atomes d'hydrogène)</i>	76
<i>Figure. IV.6</i>	<i>Procédure d'affinement</i>	77
<i>Figure IV.7</i>	<i>Structure de la molécule NBQA. Les ellipsoïdes sont dessinées pour une probabilité de présence de 50% sauf pour les atomes d'hydrogène représentés par des sphères de diamètre arbitraire.</i>	80
<i>Schéma IV.2</i>	<i>Synthèse de la molécule DBQA</i>	80
<i>Figure. IV.8</i>	<i>Spectre FT-IR de la molécule DBQA</i>	82
<i>Figure. IV.9</i>	<i>Spectre RMN de la molécule DBQA : a) <math>^1\text{H}</math>, b) <math>^{13}\text{C}</math></i>	83
<i>Figure. IV.10</i>	<i>Formule développée de la molécule DBQA</i>	84
<i>Figure. IV.11</i>	<i>Structure de la molécule DBQA. Les ellipsoïdes sont dessinées pour une probabilité de présence de 50% sauf pour les atomes d'hydrogène représentés par des sphères de diamètre arbitraire.</i>	86
<i>Figure. IV.12</i>	<i>Structure cristalline de NBQA obtenue: (a) par DRX et (b) par modélisation moléculaire (BPV86 / 6-311G (d,p))</i>	87

---

<i>Figure. IV.13</i>	<i>Structure cristalline de DBQA obtenue: (a) par DRX et (b) par modélisation moléculaire (BPV86 / 6-311G (d,p))</i>	91
<i>Figure. IV.14</i>	<i>Empilement moléculaire dans la maille de : (a) NBQA (b) DBQA</i>	98
<i>Figure IV.15</i>	<i>(a) Surface d'Hirshfeld de la molécule NBQA (b) Empreintes digitales 2D</i>	100
<i>Figure. IV.16</i>	<i>(a) Surface d'Hirshfeld de la molécule DBQA (b) Empreintes digitales 2D</i>	100
<i>Figure V.1</i>	<i>Les spectres infrarouges : expérimental (FT-IR) et théorique de la molécule</i>	105
<i>Figure V.2</i>	<i>Courbe de corrélation entre des nombres d'onde expérimentaux et théoriques de la molécule NBQA</i>	105
<i>Figure V.3</i>	<i>Les spectres infrarouges : expérimental (FT-IR) et théoriques de la molécule DBQA</i>	115
<i>Figure V.4</i>	<i>Spectres théoriques RMN <math>^1\text{H}</math> et <math>^{13}\text{C}</math> de NBQA</i>	123
<i>Figure V.5</i>	<i>Spectres théoriques RMN <math>^1\text{H}</math> et <math>^{13}\text{C}</math> de DBQA</i>	127
<i>Figure VI.1</i>	<i>Graphiques (3D) du potentiel énergétique de surface (PES) obtenu au niveau de la méthode BPV86/6-311G (d,p) de (a) NBQA et (b) DBQA</i>	133
<i>Figure VI.2</i>	<i>Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule NBQA</i>	135
<i>Figure VI.3</i>	<i>Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule DBQA</i>	136
<i>Figure VI. 4</i>	<i>a) Spectre UV-Visible et b) Diagramme de densité d'états totale (TDOS) de NBQA</i>	139
<i>Figure VI. 5</i>	<i>a) Spectre UV-Visible et b) Diagramme de densité d'états totale (TDOS) de DBQA</i>	142
<i>Figure VI.6</i>	<i>Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule NBQA</i>	149
<i>Figure VI.7</i>	<i>Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule DBQA</i>	150

---

<i>Figure VI.8</i>	<i>Représentation graphique des charges atomiques de NBQA calculées avec le niveau BPV86/6-311G (d,p) en utilisant les analyses de population de Mulliken et NBO</i>	152
<i>Figure VI.9</i>	<i>Représentation graphique des charges atomiques de DBQA calculées avec le niveau BPV86/6-311G (d,p) en utilisant les analyses de population de Mulliken et NBO</i>	153
<i>Figure VI.10</i>	<i>Comparaison entre les hyperpolarisabilités (<math>\beta</math>) de certains composés NLO</i>	158

---

## *Liste des tableaux*

<i>Tableau. IV.1</i>	<i>Paramètres cristallographiques et conditions de mesures de NBQA.</i>	75
<i>Tableau. IV.2</i>	<i>Paramètres cristallographiques et conditions de mesures de DBQA.</i>	85
<i>Tableau. IV.3</i>	<i>Distances (en Angstrom) théoriques (MP2, DFT/ BPV86, GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule NBQA.</i>	88
<i>Tableau. IV.4</i>	<i>Angles de liaison (en degrés) théoriques (MP2, DFT/ BPV86 et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule NBQA.</i>	89
<i>Tableau. IV.5</i>	<i>Angles dièdres (en degrés) théoriques (MP2, DFT/ BPV86 et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule NBQA.</i>	90
<i>Tableau. IV.6</i>	<i>Distances (en Angström) théoriques (MP2, DFT/ BPV86, GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule DBQA.</i>	91
<i>Tableau. IV.7</i>	<i>Angles de liaison (en degrés) théoriques (MP2, DFT/ BPV86 et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule DBQA.</i>	92
<i>Tableau. IV.8</i>	<i>Angles dièdres (en degrés) théoriques (MP2, DFT/ BPV86 et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule DBQA.</i>	93
<i>Tableau. IV.9</i>	<i>Energie de formation de NBQA, nombre de processeurs et temps de calcul des différentes approches.</i>	94
<i>Tableau. IV.10</i>	<i>Liaisons hydrogènes dans la structure cristalline de NBQA.</i>	97
<i>Tableau. IV.11</i>	<i>Liaisons hydrogènes dans la structure cristalline de DBQA</i>	98
<i>Tableau. V.1</i>	<i>Fréquences vibrationnelles expérimentales et théoriques obtenues par la DFT caractérisant le composé NBQA.</i>	106
<i>Tableau. V.2</i>	<i>Fréquences vibrationnelles expérimentales et théoriques obtenues par la DFT caractérisant le composé DBQA.</i>	116

<i>Tableau. V.3</i>	<i>Comparaison des valeurs BPV86 / 6-311G (d,p) calculées et expérimentales des déplacements chimiques RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C (ppm) par rapport au TMS pour le NBQA.</i>	124
<i>Tableau. V.4</i>	<i>Comparaison des valeurs BPV86 / 6-311G (d,p) calculées et expérimentales des déplacements chimiques RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C (ppm) par rapport au TMS pour le DBQA.</i>	126
<i>Tableau. VI.1</i>	<i>Transitions électroniques des molécules étudiées obtenues par la méthode TD-DFT avec la fonctionnelle BPV86 et la base de calcul 6-311g (d,p).</i>	138
<i>Tableau. VI.2</i>	<i>Les indices globaux de réactivité et les paramètres thermodynamiques des molécules étudiées, calculés par les deux fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE avec la base de calcul 6-311G (d,p) à la température 298,15 K.</i>	144
<i>Tableau. VI.3</i>	<i>Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule NBQA optimisée au niveau de calcul DFT/BPV86/6-311G (d,p).</i>	146
<i>Tableau. VI.4</i>	<i>Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule DBQA optimisée au niveau de calcul DFT/BPV86/6-311G (d,p).</i>	147
<i>Tableau. VI.5</i>	<i>Charges de Mulliken et de NBO de la molécule NBQA optimisée aux niveaux de calcul BPV86/6-311G (d,p).</i>	152
<i>Tableau. VI.6</i>	<i>Charges de Mulliken et de NBO de la molécule DBQA optimisée aux niveaux de calcul BPV86/6-311G (d,p).</i>	153
<i>Tableau. VI.7</i>	<i>Valeurs de moments dipolaires (Debye), polarisabilités (<math>\times 10^{-24}</math> esu) et hyper-polarisabilités (<math>\times 10^{-30}</math> esu) de NBQA et DBQA obtenues par DFT avec différents solvants.</i>	156

---

## *Liste des abréviations*

<b>BPV86</b>	Burke and Perdew's 1986
<b>B3LYP</b>	Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr
<b>CC</b>	Coupled-Cluster
<b>CCDC</b>	Cambridge Crystallographic Data Centre
<b>COSMO</b>	Conductor like Screening Madel
<b>DBQA</b>	(Z) -N'- (2, 4-dinitrobenzylidene)-2- (quinolin-8-yloxy) aceto hydrazide
<b>DFT</b>	Density Functional Theory
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>E<sub>(2)</sub></b>	Stabilization energy
<b>ED</b>	Electron density, donors and acceptors
<b>FMO</b>	Frontier Molecular Orbital
<b>GCRD</b>	Global chemical reactivity descriptors
<b>GGA</b>	Generalized Gradient Approximation
<b>GIAO</b>	Gauge-independent atomic orbital
<b>GTO</b>	Gaussian Type Orbital
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>HMO</b>	Hückel Molecular Orbital method
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>ICT</b>	Intramolecular Charge Transfer
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>LCAO</b>	Linear Combination of Atomic Orbitals

---

<b>LDA</b>	Local Density Approximation
<b>LP (n)</b>	Lone Pair
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>MEP</b>	Potentiel électrostatique moléculaire
<b>MPA</b>	Analyse de population de Mulliken
<b>MP2</b>	Møller-Plesset d'ordre 2
<b>NBO</b>	Natural Bond Orbitals
<b>NBQA</b>	E-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate
<b>NLO</b>	Nonlinear optical properties
<b>PBE</b>	Perdew-Burke-Ernzerhofexchange-correlation functional
<b>PCM</b>	Polarizable Continuum Model
<b>PED</b>	Potential Energy Distribution
<b>RDG</b>	Reduced density gradient
<b>RMN</b>	Résonance Magnétique Nucléaire
<b>SCF</b>	Self Consistent Field (méthode du champ auto-cohérent)
<b>SH</b>	Surface d'Hirshfeld
<b>STO</b>	Slater Type Orbital
<b>TD-DFT</b>	Time-Dependent-Density Functional
<b>TDOS</b>	Total density of states
<b>TMS</b>	Tétraméthylsilane
<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>VDW</b>	Van der Waals
<b>ZPVE</b>	Zero-Point Vibrational Energy (énergie du point zéro)

Ces dernières années, les composés hétérocycliques contenant un noyau quinoléine ont été largement investis dans plusieurs travaux de recherche [1-3]. Les dérivés quinoléiques sont des molécules à transfert de charges qui trouvent leurs applications dans divers domaines tels que l'optoélectronique [4-5], le photovoltaïque [6-7] et le domaine de l'activité biologique [8-10]. Des recherches sur ce type de composés ont montré qu'ils peuvent avoir des applications dans le domaine de l'optique non linéaire [11-13]. Par ailleurs, le groupe quinoléique associé au groupe hydrazide donne lieu à des composés hétérocycliques avec des propriétés de transfert de charges remarquables.

Notre Laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide (LTPS) a développé ces dernières années, un axe de recherche consacré principalement à la synthèse de nouveaux produits à base de noyau quinoléine et l'étude de leurs structures dans le but d'obtenir de nouveaux produits potentiellement actifs [14-15].

Ce travail présente un intérêt réel puisqu'il est consacré à l'étude structurale de nouveaux composés organiques hétérocycliques de la famille des quinoléines de formules chimiques  $C_{18}H_{14}N_4O_4 \cdot H_2O$  et  $C_{18}H_{13}N_5O_6 \cdot H_2O$  et d'acronymes NBQA et DBQA, respectivement.

Une caractérisation expérimentale complète a été réalisée. Nous présentons ici l'ensemble des résultats issus des diverses techniques utilisées comme la diffraction des rayons X sur monocristal, la spectroscopie infrarouge (FT-IR) qui sert à identifier les groupements fonctionnels vibrationnels, la spectroscopie UV-visible qui sert à vérifier la conjugaison des liaisons chimiques au niveau de la structure moléculaire et la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton et du carbone qui sert à confirmer la stéréochimie moléculaire du matériau étudié. On note au passage que la diffraction des rayons X sur les monocristaux reste la méthode la mieux adaptée pour la détermination de la structure tridimensionnelle absolue de ces composés cristallins [16-20].

Une collecte de données a été réalisée en utilisant les données de diffraction des rayons X enregistrées à basse température (173K) pour le NBQA et  $T = 295K$  pour le DBQA. Il a été montré que le NBQA se cristallise dans le groupe d'espace  $C2/c$  du système cristallin monoclinique avec  $Z = 8$ , tandis que le DBQA se cristallise dans le groupe d'espace  $P-1$  du système cristallin Triclinique avec  $Z = 4$ . Seules les réflexions avec  $I > 2\sigma(I)$  ont été utilisées dans l'affinement de structure.

Une étude théorique des propriétés structurales et spectroscopiques des composés en question a également été menée. L'ensemble des calculs théoriques ont été effectués à l'aide du programme Gaussian09 [21]. La stabilité de la structure obtenue ainsi que le transfert de charges au sein de la molécule ont été confirmés par la détermination des énergies des niveaux HOMO et LUMO ainsi que l'énergie du gap théorique.

Cette thèse est structurée en six chapitres :

Outre une introduction générale, le premier chapitre donne une revue bibliographique sur des composés organiques hétérocycliques de la famille des quinoléines. La relation entre la structure et les domaines d'application est aussi mise en évidence. Enfin, nous présentons les divers travaux de recherche réalisés au sein de notre équipe en relation avec ce sujet traité.

Le second chapitre présente des généralités relatives à la détermination de structures à partir des rayons X. Quelques notions théoriques sur les techniques d'analyse spectroscopiques les plus fréquemment utilisées pour l'identification des structures moléculaires ont été présentées.

Le troisième chapitre comprend un rappel bibliographique sur les différentes méthodes utilisées en chimie quantique telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode de Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2). Ce chapitre s'achève par un bref aperçu sur la théorie des orbitales naturelles de liaison (NBO).

Les principaux résultats obtenus ainsi que leurs analyses et discussions sont présentés dans les trois chapitres qui suivent. En effet, le quatrième chapitre regroupe d'une part les résultats expérimentaux et théoriques quant à la détermination de la structure cristalline des deux molécules étudiées. D'autre part, une étude détaillée des liaisons hydrogènes et l'analyse des interactions moléculaires a été proposée. Toutes les interactions intermoléculaires présentes dans les deux composés ont été élucidées et étudiées en établissant des surfaces d'Hirshfeld autour des composés étudiés.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude comparative entre les résultats expérimentaux et théoriques des spectres infrarouge et RMN de nos composés.

Le dernier chapitre récapitule les propriétés moléculaires obtenus par des calculs théoriques, entre autres, les charges de Mulliken, les charges NBO, le potentiel électrostatique, le moment dipolaire, les orbitales moléculaires frontières, le gap énergétique, les transitions électroniques et les orbitales naturelles de liaison.

## *Introduction Générale*

---

L'ensemble de ces propriétés permettra de mettre en évidence le transfert de charge au sein de la molécule. Les propriétés optiques non linéaires ( polarisabilité  $\alpha$  et hyperpolarizabilité  $\beta$ ) ont été aussi abordées dans ce chapitre.

Nous clôturons ce travail par une conclusion générale et quelques perspectives.

### ***Références Bibliographiques***

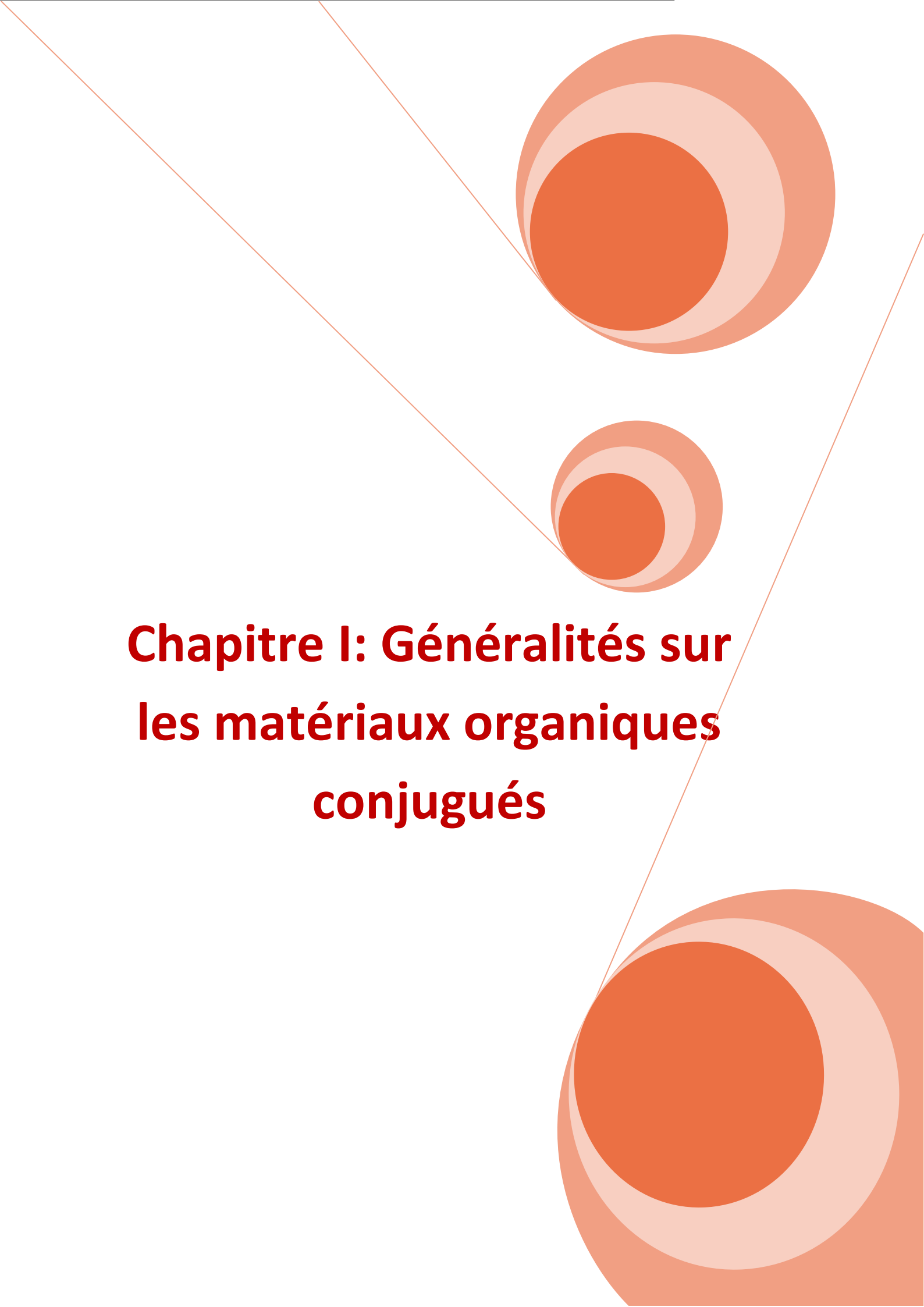
- [1] N.C. Desai, A.H. Makwana, K.M. Rajpara, Synthesis and study of 1,3,5-triazine based thiazole derivatives as antimicrobial agents, *J. Saudi Chem. Soc*, 20 (2016) 334-341.
- [2] A. Berisha, F. Podvorica, V. Mehmetiet coll, Theoretical and experimental studies of the corrosion behavior of some thiazole derivatives toward mild steel in sulfuric acid media, *J. Chem and ChemEng*, 34 (2015) 287-294.
- [3] M. F. Hassan, A. Rauf, Synthesis and study on the binding of thiazol-2(3H)-ylidene derivatives with human serum albumin using spectroscopic and molecular docking methods, *J. Biological. Chem Luminescence*, 4 (2016) 1-10.
- [4] Y. Lin, H. Fan, Y. Li, X. Zhan, Thiazole-based organic semiconductors for organic electronics, *Adv Mater*, 24(2012) 3087-3106.
- [5] V. Smokal, A. Kolendo, O. Krupka, *Molecular Crystals and Liquid Crystals New Methacrylic Oxazolone and Thiazolidinone Containing Polymers for Nonlinear Optical Applications*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 485 (2012) 263-270.
- [6] J-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu, Molecular understanding of organic solar cells: The challenges, *Acc. Chem. Res*, 42 (2009) 1691–1699.
- [7] L. Zhang, A. Fonari, Y. Liu, A.-L. M. Hoyt, H. Lee, D. Granger, S. Parkin, T. P. Russell, J. E. Anthony, J.-L. Brédas, V. Coropceanu, A. L. Briseno, Bistetracene: An air-stable, high-mobility organic semiconductor with extended conjugation, *J. Am. Chem. Soc*, 136 (2014) 9248–9251.
- [8] D. Gautam, R. P. Chaudhary, Synthesis, structure and antimicrobial evaluation of new 3a,4,5-tetrahydro-2H-benzo[g]indazol-2-yl-thiazol-4(5H)-ones, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135 (2015) 219-226
- [9] S. Eswaran, A. V. Adhikari, I. H. Chowdhury, N. K. Pal, K. D. Thomas, New quinoline derivatives: synthesis and investigation of antibacterial and antituberculosis properties, *Eur. J. Med. Chem*, 45 (2010) 3374–3383.
- [10] M. C. Mandewale, B. Thorat, Y. Nivid, R. Jadhav, A. Nagarsekar, R. Yamgar, Synthesis, structural studies and antituberculosis evaluation of new hydrazone derivatives of quinoline and their Zn(II) complexes, *J. Saudi Chem. Soc*, 22 (2018) 218–228.

- [11] A. G. Mac Diarmid, A. J. Epstein, Application of thin films of polyaniline and polypyrrole in novel lightemitting devices and liquid-crystal devices, *J. Am. Chem. Soc. Eds*, Ch026 (1997) 395–407.
- [12] A. J. Epstein, Electrically conducting polymers, *Science Technology MRS. Bull*, 22 (1997) 16–23.
- [13] S. Yahiaoui, A. Moliterni, N. Corriero, C. Cuocci, K. Toubal, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, 2-thioxo- 3N-(2-methoxyphenyl)-5-[4'-methyl -3'N -(2'-methoxyphenyl) thiazol-2'(3'H)-ylidene] thiazolidin-4-one:synthesis, characterization, X-ray single crystal structure investigation and quantum chemical calculations, *J.Mol. Struct*, 1177 (2019) 186–192.
- [14] R. I. Bahoussi, A. Djafri, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of ethyl 2-{[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxymethyl) -4H1,2,4-triazol-3-yl]sulfanyl} acetate, *ActaCrystallogr. E: Struct. Rep. Online*, 73 (2017) 173–176.
- [15] N. Boukabcha, A. Djafri, Y. Megrouss, Ö. Tamer, D. Avci, 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, *J. Mol. Struct*, 1194 (2019) 112–123.
- [16] F. Hamzaoui, Etude par diffraction des rayons-X et calcul semi-empirique des grandeurs électrostatiques moléculaires du composé 3-Methyl-4-Nitropyridine N-Oxide (POM), Thèse de doctorat , Université des Sciences et Technologie de Lille,(1995).
- [17] A. Chouaih, Etude par diffraction des rayons X des propriétés structurales de molécules D'intérêt industriel, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2006).
- [18] M. Drissi, Analyse de la densité de charge dans le composé M-Nitrophenol à partir d'une étude de diffraction X, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2008).
- [19] N. Benhalima, Modélisation de la structure d'un nouveau composé à propriétés optiques non linéaires, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2013).
- [20] S. Yahiaoui, Analyse structurale et thermique du composé C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ONFBr<sub>2</sub>, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2014).
- [21] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K.

## *Introduction Générale*

---

Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

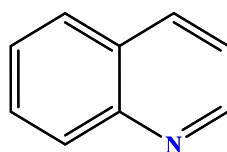
The background features three large, overlapping orange circles of varying sizes, each with a lighter orange ring around its center. Two thin orange lines intersect at a point in the upper left, extending towards the top-right and bottom-right corners of the page.

# **Chapitre I: Généralités sur les matériaux organiques conjugués**

## I.1. DERIVES QUINOLEIQUES

Les dérivés de la quinoléine occupent une place très importante dans plusieurs domaines, notamment dans le domaine pharmaceutique. Aussi, les modifications de structure de base de la quinoléine, ont permis la synthèse de nouveaux dérivés présentant un large spectre d'activités biologiques.

La quinoléine, également nommée leucoline, 1-benzazine, ou benzopyridine et appartenant à la famille des alcaloïdes, est un composé organique aromatique hétérocyclique de formule chimique  $C_9H_7N$  (Figure I.1).



**Figure. I .1.** Structure de la quinoléine

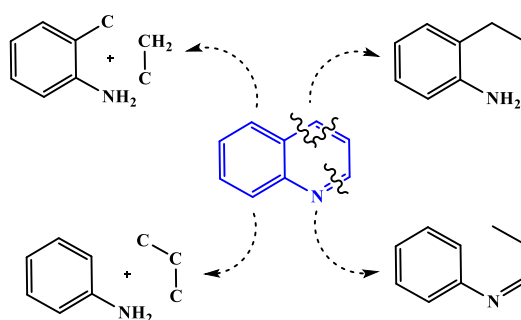
Bien que les quinoléines aient été très utilisées comme antipaludiques, elles se sont révélées également très efficaces comme anti-inflammatoires [1], bactéricides [2] et antitumoraux [3].

Certains dérivés naturels de la quinoléine ont montré un profil pharmacologique favorable et un pouvoir bactéricide confirmé sur des souches sensibles [4]. Il est à noter que les dérivés de la quinoléine présentent plusieurs sites réactionnels, leur conférant une grande réactivité, faisant de ces hétérocycles d'excellents précurseurs dans la synthèse de nouveaux systèmes hétérocycliques susceptibles de présenter d'intéressantes propriétés biologiques, relatives au traitement de la malaria [5], des maladies cardiovasculaires [6], antifongiques [7], antibiotiques [8], anti-tumorales [9], antimicrobiennes. Ils sont également utilisés contre des microorganismes pathogènes, en particulier contre des microbes résistants [10] et comme des inhibiteurs de corrosion [11-12].

Les dérivés de la quinoléine sont également utilisés dans le domaine de l'industrie, comme cellules photovoltaïques et diodes électroluminescentes organiques (OLED), ainsi que comme solvants pour les résines et les terpènes. En outre, les colorants à base de quinoléine tels que l'iodure d'éthyle rouge (D) et le pinacyanol (E), ont été utilisés depuis le début du XIXe siècle dans des plaques photographiques [13].

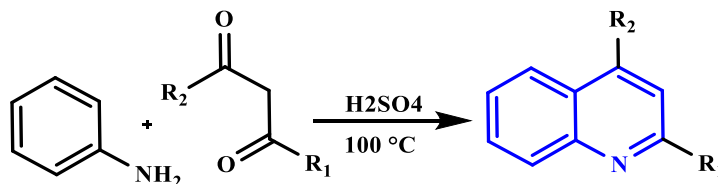
## I.2. Méthodes de synthèse des dérivés de la quinoléine

La littérature rapporte un certain nombre de travaux relatifs à la synthèse des quinoléines [14-15]. En raison de l'intérêt pharmacologique des dérivés de cet hétérocycle, un certain nombre de stratégies de synthèse de ces dérivés ont été entreprises depuis longtemps. Elle est réalisée selon une réaction de condensation d'amines aromatiques, avec des dérivés carbonylés suivie d'une cyclisation intramoléculaire, permettant de préparer un certain nombre de quinoléines différemment substituées [16-17]. Les différents modes de préparation de la quinoléine sont représentés dans le schéma rétro synthétique suivant : (Figure I.2)



**Figure. I.2.** Différents modes de préparation des dérivés de la quinoléine

Parmi les premiers travaux sur la synthèse de quinoléines, il y a ceux décrits par Combes et al. [18], qui ont réalisé la synthèse des  $\beta$ -aminoénones par condensation des  $\beta$ -dicétones ou des aldéhydes  $\beta$ -cétoniques avec les arylamines, par chauffage à 100°C. (Figure I.3)



**Figure. I.3.** Synthèse des dérivés de la quinoléine à partir d'arylamines et de composés 1,3-dicarbonylés

### I.3. Domaines d'application

La chimie des dérivés de la quinoléine présente une richesse très importante due à la présence dans leurs structures de plusieurs sites réactifs susceptibles d'être engagés dans des réactions d'alkylation, d'amination, de sulfuration, de condensation, et de cycloaddition.

Les études effectuées sur ces dérivés ont montré que la modification structurale permet d'améliorer son profil pharmacologique lui conférant tout particulièrement des propriétés psychotropes, anti-inflammatoires, anticancéreuses, antipaludiques et anti-hypertensives.

Les principales activités de ces composés sont présentes ci-après:

#### I.3.1. Activité biologique

L'azote et leurs dérivés présentent une classe de composés de grand intérêt scientifique en raison de leurs propriétés chimiques et leurs activités pharmacologiques polyvalentes et intéressantes telles que: antibiotiques, [19] antidépresseurs, [20] antifongiques, [21-22] antibactériennes, [23] antivirale, anti-inflammatoire, [24].

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

La quinine constitue le meilleur remède, connu contre la malaria, utilisée comme des antiparasites [25], principe actif extrait de l'écorce de la racine séchée de *Cinchona succiruba* (Rubiaceae). C'est le plus ancien et le plus connu des dérivés de la quinoléine. 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 dans le traitement de certaines maladies cardiaques, car elle régularise la circulation sanguine coronarienne [26-27]. Elle présente un pouvoir vasodilatateur coronarien [28].

La quinidine, 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.

### I.3.2. Activité photovoltaïque

Au cours des vingt dernières années, les composés photovoltaïques organiques (OPV) et en particulier les matériaux issus de systèmes conjugués étendus, ont fait l'objet d'une intense activité de recherche car ils apparaissent comme des alternatives peu coûteuses par rapport aux dispositifs photovoltaïques semi-conducteurs conventionnels. Cependant, ils doivent encore améliorer leurs performances en termes d'efficacité et de durée de vie. Les composés organiques comportant le motif quinoléine et ses dérivés ont montré une activité photovoltaïque importante [29-30].

### I.3.3. Activité optique non linéaire

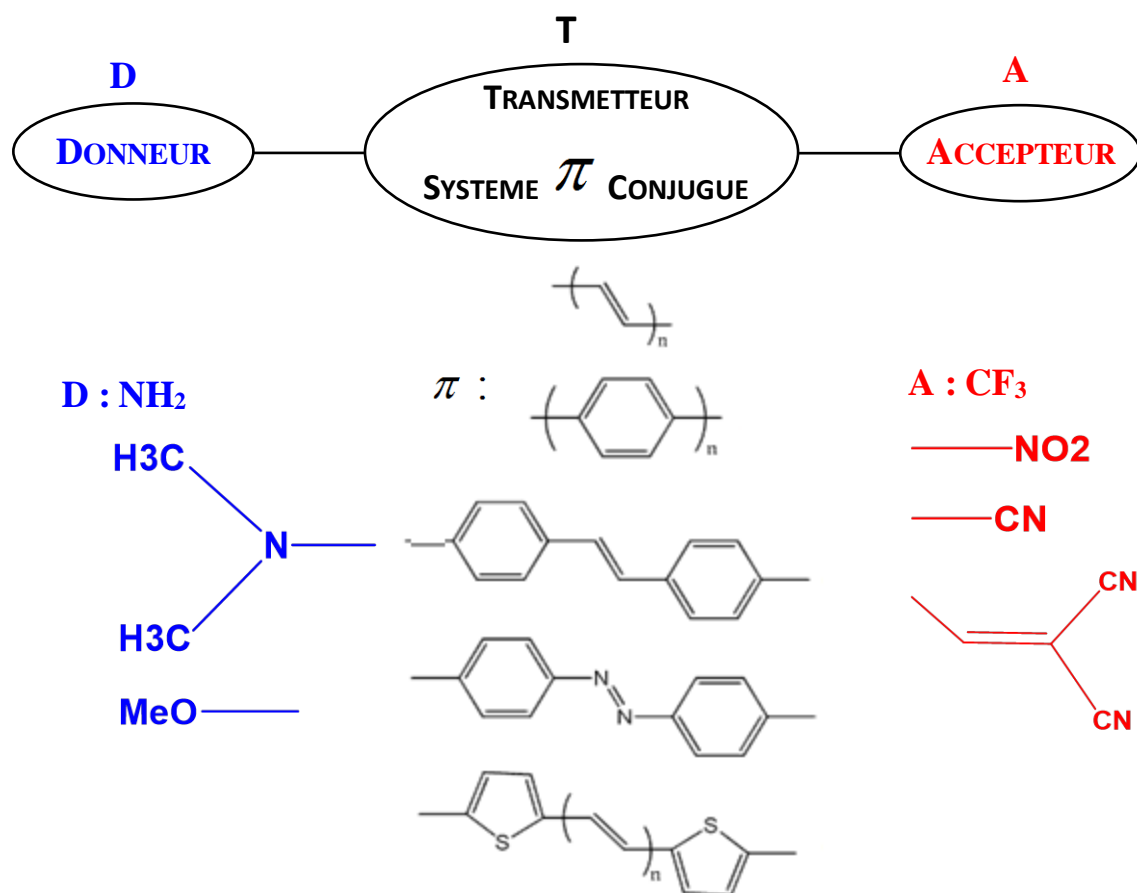
Depuis quelques années de nouvelles stratégies apparaissent. Elles visent à concilier la forte efficacité non-linéaire des matériaux organiques avec les avantages qu'offrent les cristaux inorganiques. Ces composés organiques présentent une grande réponse non linéaire, un temps de commutation extrêmement rapide et des voies d'optimisation commodes par le génie moléculaire par rapport aux matériaux inorganiques connus en littérature tel que le KDP (KTiOPO) LiNbO<sub>3</sub> et  $\beta$ BBO ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Les dérivés de la quinoléine sont ainsi prometteurs dans le domaine de l'optique non linéaire en raison de leurs applications dans le traitement du signal optique et le stockage d'informations [31-32].

## I.4. Matériaux organiques à propriétés optiques non linéaire (ONL)

Les molécules organiques utilisées pour l'optique non linéaire contiennent généralement une combinaison donneur-accepteur connectée par un pont conjugué. Ce système d'électrons  $\pi$  délocalisés reliant les cycles aromatiques utilisés comme donneurs ou accepteurs, autorise un transfert de charges important entre les groupes à ses extrémités, et par conséquent des moments dipolaires élevés d'états fondamentaux et excités sont possibles. Les moments dipolaires conduisent encore à une hyperpolarisabilité élevée du deuxième ordre qui est la condition pour l'utilisation en ONL.

Les molécules dipolaires « push-pull » représentent la première famille de molécules qui présentent de fortes propriétés optiques non linéaires (ONL). Ce sont en fait des molécules constituées d'un groupe électro-donneur (D) et d'un groupe électro-accepteur (A) reliés par un pont  $\pi$ -conjugué polarisable. La figure I.4 présente le schéma classique des molécules push-pull avec des exemples de groupes (D, A) et de ponts conjugués.

Les propriétés optiques non linéaires (ONL) de ce type de molécule sont caractérisées par un fort transfert de charges intramoléculaire (TCI) de faible énergie.



**Figure. I .4.** Représentation schématique d'une molécule « push-pull » constituée d'un groupement donneur d'électrons (D) relié par un système  $\pi$  conjugué à un groupement accepteur d'électrons (A)

Les équations utilisées pour calculer la grandeur du moment dipolaire total ( $\mu_{tot}$ ), la polarisabilité totale ( $\alpha_0$ ) et l'hyperpolarisabilité du premier ordre ( $\beta_0$ ) sont les suivantes:

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (\text{I.1})$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (\text{I.2})$$

$$\Delta\alpha = \left[ \frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I.3})$$

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (\text{I.4})$$

$$\text{Avec } \beta_x = (\beta_{xxx} + \beta_{yyy} + \beta_{zzz})$$

$$\beta_y = (\beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz})$$

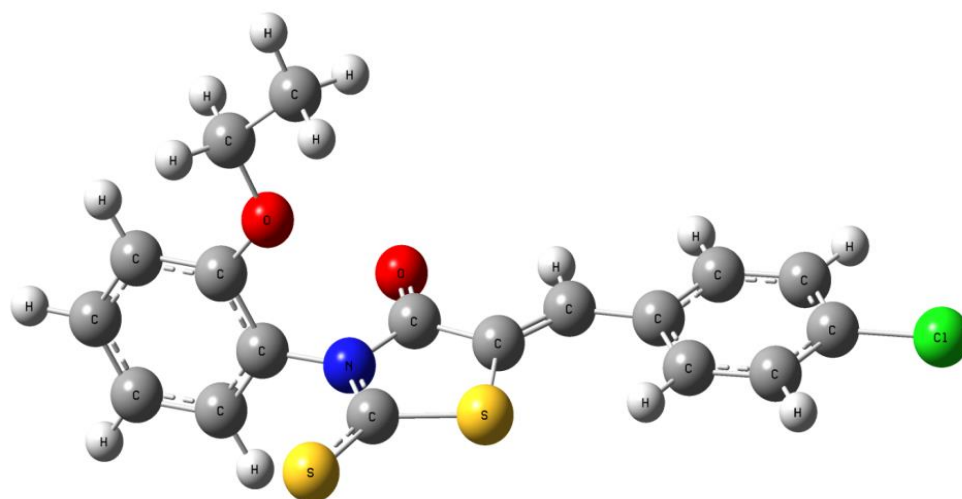
$$\beta_z = (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})$$

Cependant, les valeurs de  $\beta$  et de  $\alpha$  sont exprimées en unités atomiques (a.u), avec :

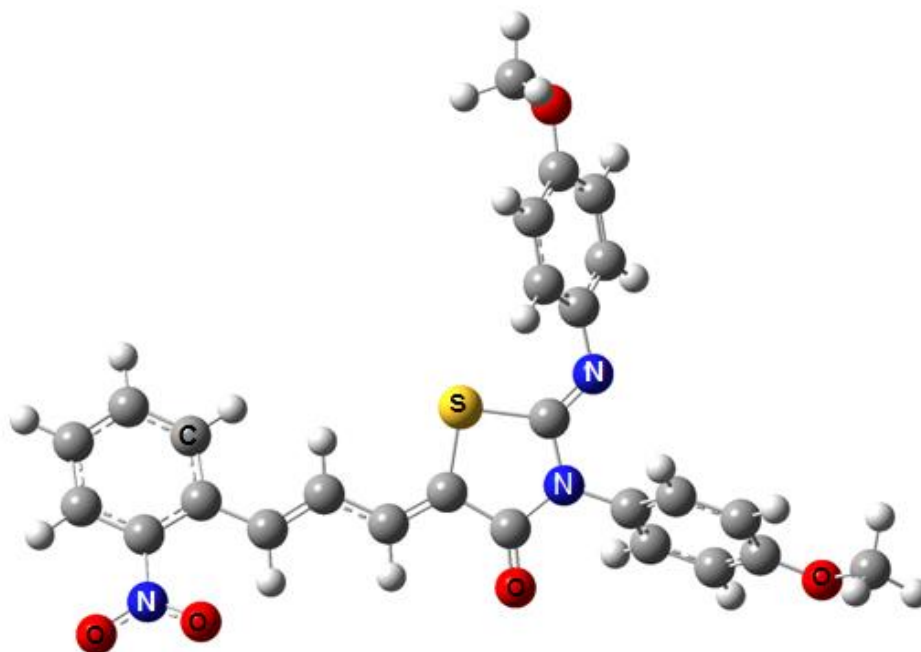
- $\alpha: 1 \text{ a. u} = 0.1482 \cdot 10^{-24} \text{ esu}$
- $\beta: 1 \text{ a. u} = 8.6393 \cdot 10^{-33} \text{ esu}$

## I. 5. Travaux de recherche de notre laboratoire sur les composés organiques conjugués

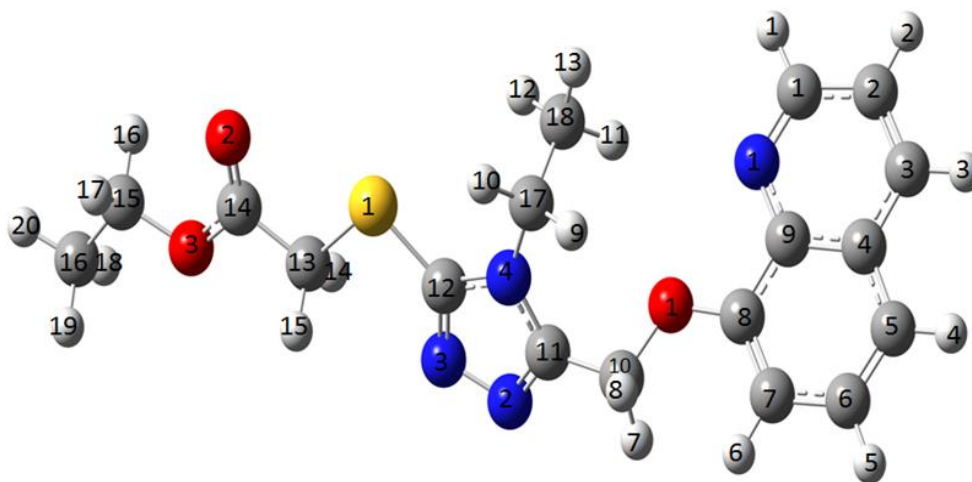
Des travaux de recherche récents ont été réalisés au niveau de notre laboratoire sur des composés organiques conjugués. Leurs structures sont données ci-dessous :



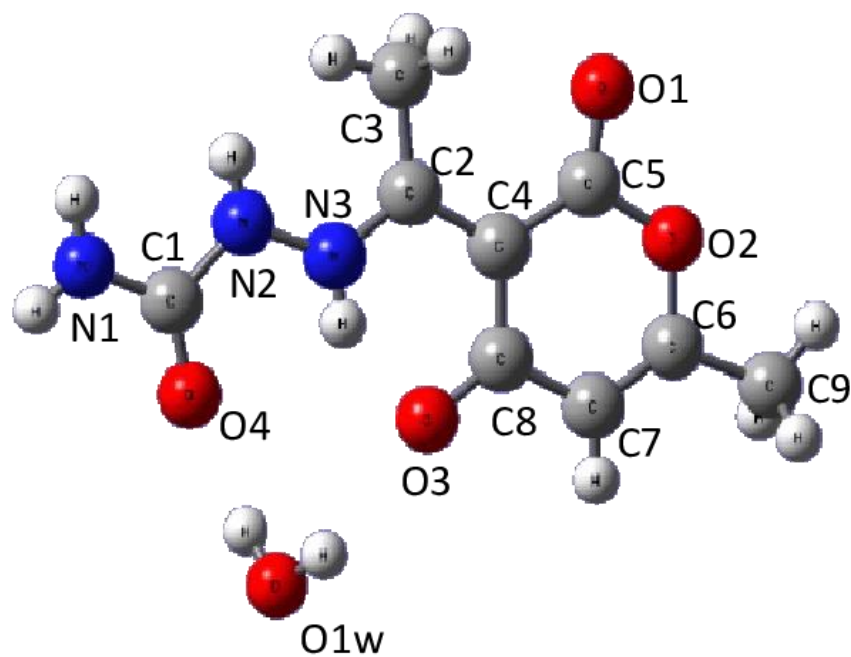
**Figure I.5.** Structure de la molécule (Z)-5-(4-Chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one [33]



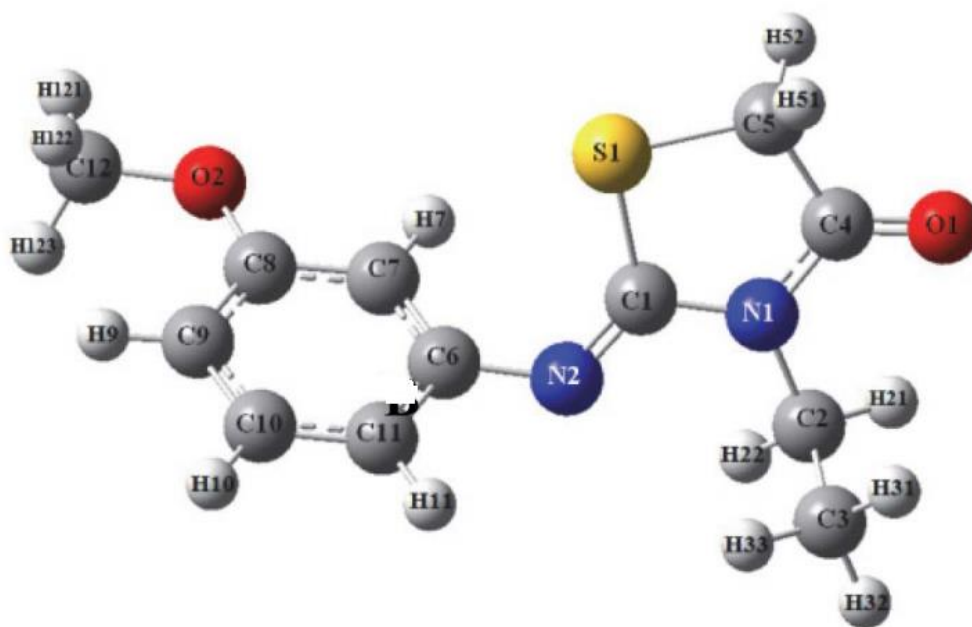
**Figure I.6.** Structure de la molécule (2Z,5Z)-3-(4-methoxyphenyl)-2-[(4-methoxyphenyl)imino]-5-[(E)-3-(2-nitrophenyl)-allylidene]-1,3-thiazolidin-4-one [34]



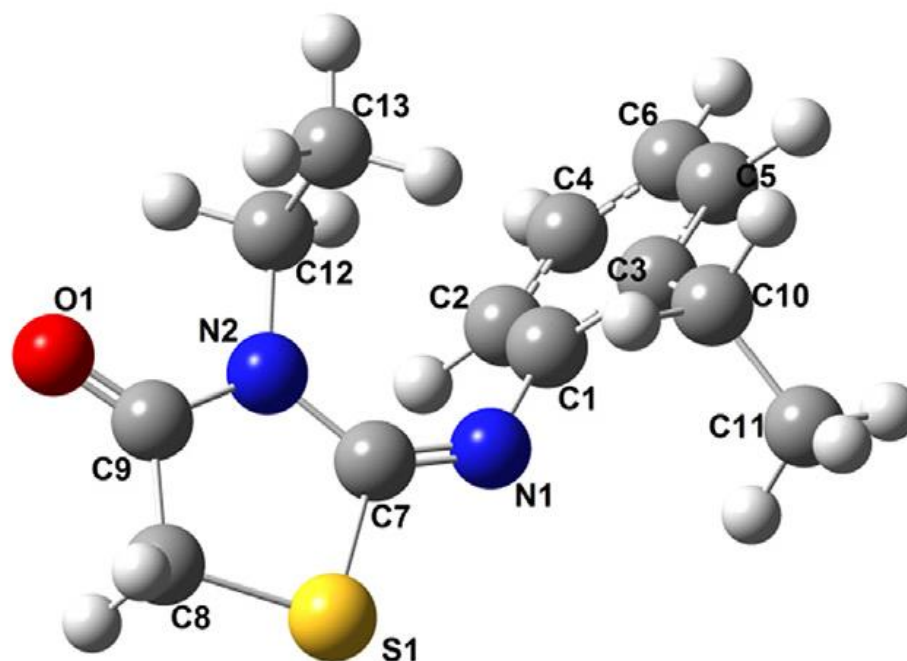
**Figure I.7.** Structure de la molécule 2-{[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxyméthyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl] sulfanyl} acetate [35]



**Figure I.8.** Structure de la molécule Zwitterionic 6-méthyl-2-oxo-3-[1-(ureidoimino) éthyl]-2H-pyran-4-olate monohydrate molecule by HF and DFT methods [36]



**Figure I.9.** Structure de la molécule (Z)-3-N-(éthyl)-2-N'-((3-méthoxyphényl) imino)thiazolidine-4-one. [37]



**Figure I.10.** Structure de la molécule 3N-ethyl-2N'-(2-ethylphenylimino) thiazolidin-4-one [38]

**Références du chapitre I**

- [1] W. Solomon, V. N. Ronihold, Ed. S. W. Pelletie, *The Chemistry of Alkaloïdes*, New York, (1970) 301.
- [2] T. H. Chan, I. Fleming, *Electrophilic Substitution of Organosilicon Compounds-Applications to Organic Synthesis*. *Synthesis*, 10 (1979) 761–786.
- [3] D. Kaminsh, R. Murayama, R. I, *J. Med. Chem*, 11 (1968) 160.
- [4] C. Spinorin, *Ann. Rev. Microbiol*, 43 (1989) 60.
- [5] H. Beruer, *Atlas de la chimie*, 1<sup>ere</sup> éd. Edition la Pochothèque, France, (2000) 411.
- [6] H. Beruer, *Atlas de la chimie*, 1<sup>ere</sup> éd. Edition la Pochothèque, France (2000) 412.
- [7] A. Korolhovas, J. H. Burckhaltre, *Essentials of medicinal chemistry*, éd. Wiley Interscience Pub, New york, (1983) 404.
- [8] J. J. Poccidalo, *Les nouvelles quinolones*, éd. Arnette, Paris, (1985).
- [9] J. C. Bergh, A. Lazovios, G. Somogyi, L. Feher, *The first clinical pilot study of roquinimex (Linomide) in cancer patients with special focus on immunological effects*, *Cancer invest*, 15 (1997) 204-411.
- [10] R. Khunt, N. Datta, F. Bharmal, AR Rarikh, *Synthesis and biological evaluation of cyanopyridine and isozazole derivatives*, *J. Ind. Chem. Soc*, 78 (2001) 47.
- [11] Y. Filali Baba, H. Elmsellem, Y. Kandri Rodi, H. Steli, F. OuazzaniChahdi, Y. Ouzidan, N. K. Sebbar, E. M. Essassi, F. El-Hajjaji, B. Hammouti, *Experimental and quantum chemical studies on corrosion inhibition effect of 6-bromo-2-oxo-1,2-dihydroquinoline-4-carboxylic acid on mild steel in HCl solution*, *Der Pharmacia Lettre*, 8 (2016) 128-137.
- [12] Y. Filali Baba, H. Elmsellem, Y. KandriRodi, H. Steli, F. OuazzaniChahdi, Y. Ouzidan, N. K. Sebbar, E. M. Essassi, K. Cherrak, *A study of 6-chloro-2-oxo-1,2-dihydroquinoline-4-carboxylic acid as new corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution*, *J. Mater. Environ. Sci*, 7 (2016) 2424-2434.
- [13] G. K. Verma, R. K. Verma, G. Shukla, N. Anugula, A. Srivastava, M. S. Singh, *One-pot straightforward approach to 2,3-disubstituted benzo/naphtho[b]furans via domino annulation of  $\alpha$ -oxoketenedithioacetals and 1,4-benzo/naphthoquinone mediated by AlCl<sub>3</sub> at room temperature*, *J. Chem. Asian* 69 (2013) 6612-6619.

- [14] S.E. Denmark, S. Venkatraman, On the Mechanism of the Skraup–Doebner–Von Miller Quinoline Synthesis, *J.Org. Chem*, 71 (2006) 1668-1676.
- [15] L. Gaina, C. Cristea, C. Moldovan, D. Porumb, E. Surducan, C. Deleanu, A. Mahamoud, J. Barbe, I.A. Silberg, Microwave-Assisted Synthesis of Phenothiazine and Quinoline Derivatives, *Int. J. Mol. Sci*, 8 (2007) 70-80.
- [16] J. M. Yuan, J. Li, H. Zhou, J. Xu, F. Zhu, Q. Liang, J. Huang, Synthesis of 3-sulfonylquinolines by visible-light promoted metal-free cascade cycloaddition involving N-propargylanilines and sodium sulfinates, *New J. Chem* 44 (2020) 3189-3193.
- [17] L.S. Povarov, V.I. Grigos, B.M. Mikhailov, Reaction of benzylideneaniline with some unsaturated compounds, *Acad. Sci. USSR*, 12 (1963) 1878-1880.
- [18] A. Combes, *Bull. Soc. Chim. Fr*, 49 (1888) 89.
- [19] M. Vevka, M. Markalin, C. Miroslav; CS. 234, 892 (CI.CO 7D249/12), 15 jan 1987, appl.84/882, 08 Feb 1984; SPP. Chem. Abstr., 108, 6027j, (1988).
- [20] M.J. Kane, F.P. Miller, U.S.4, 952, 593 (C1.514-340; A61K31/34), 28 aug 1990, USAppl. 792, 367, 29 Oct 1985; 4PP. Cont-in-part of U.S. Ser. No. 792, 367, abandoned. Chem. Abstr., 108, 6027j, (1988).
- [21] D. K. Mahapatra, S. K. Bharti, V. Asati, S. K. Singh, Perspectives of medicinally privileged chalcone based metal coordination compounds for biomedical applications. *European J. Med. Chem*, 174 (2019) 142-158.
- [22] J. Ramírez–Prada, S. M. Robledo, I. D. Vélez, M. Crespo, P. del, J. Quiroga, R. Abonia, B. Insuasty, Synthesis of novel quinoline–based 4,5–dihydro–1 H –pyrazoles as potential anticancer, antifungal, antibacterial and antiprotozoal agents, *European J. Med. Chem*, 131 (2017) 237-254.
- [23] B. D. Vanjare, P. G. Mahajan, M. Hassan, H. Raza, S.-Y. Seo, S.-K. Hong, K. H. Lee, Design, Synthesis, Photophysical Properties, Biological Estimation and Molecular Docking Studies of Novel Schiff Base Derivatives as Potential Urease Inhibitors, *J. Fluorescence* 28 (2018) 1295-1304.
- [24] F. Jafari, H. Baghayi, P. Lavaee, F. Hadizadeh, F. Soltani, H. Moallemzadeh, S. Mirzaei, S. M. Aboutorabzadeh, R. Ghodsi . Design, synthesis and biological evaluation of novel benzo- and tetrahydrobenzo-[h] quinoline derivatives as potential DNA-intercalating antitumor agents. *Euro. J. Med. Chem*, 164 (2019) 292-303.

- [25] A. E. Sausins, V. K. Lasis, G. J. Dubur, J. Beilis, J. Khem. Geterotsikl. soed. (1978) 1508.
- [26] J. J. Wade, E. H. Erickson, R. F. Hegel, L. R. Lappi, T. K. Rice, Antiallergic activity of tetracyclic derivatives of quinoline-2-carboxylic acid. 2. Some benzothienoquinolinecarboxylic acids, *J. Med. Chem* 21 (1978) 941-948.
- [27] N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. Jong, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C.A. Stevens, *Chimie Organique*, Edscience/McGraw-Hill, (1975) 774.
- [28] J. J. Wade, E. H. Erickson, R. F. Hegel, T. K. Rice, Antiallergic activity of tetracyclic derivatives of quinoline -2- carboxylic acid. 2. Some benzo thieno quinoline carboxylic acids, *J. Med. Chem*, 21 (1978) 941-948.
- [29] Y. Yue, N. Salim, Y. Wu, X. Yang, A. Islam, W. Chen, J. Liu, E. Bi, F. Xie, M. Cai, L. Han, Enhanced Stability of Perovskite Solar Cells through Corrosion-Free Pyridine Derivatives in Hole-Transporting Materials, *Advanced Materials*, 28 (2016) 10738-10743.
- [30] H. W. Lin, C. W. Lu, L.Y. Lin, Y.H. Chen, W.C. Lin, K.T. Wong, F. Lin, Pyridine-based electron transporting materials for highly efficient organic solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 1770-1777.
- [31] R. T. Ulahannan, C. Y. Panicker, H. T. Varghese, R. Musiol, J. Jampilek, C. V. Alsenoy, A. A. Al-Saadi, Vibrational spectroscopic and molecular docking study of (2E)-N-(4-chloro-2-oxo-1,2-dihydroquinolin-3-yl)-3-phenylprop-2-enamide, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 151(2015) 335-349.
- [32] R. T. Ulahannan, C. Y. Panicker, H. T. Varghese, R. Musiol, J. Jampilek, C. V. Alsenoy, J.A. War, T.K. Manojkumar. Vibrational spectroscopic studies and molecular docking study of 2-[(E)-2-phenylethenyl] quinoline-5-carboxylic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 150 (2015) 190-199.
- [33] N. Khelloul, K. Toubal, N. Benhalima, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, Crystal Structure, Hirshfeld Surface Analysis and Computational Studies of Thiazolidin-4-one derivative: (Z)-5-(4-Chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one, *Acta Chim Slov*, 63 (2016) 619-626.
- [34] R. Rahmani, A. Djafri, J. C. Daran, A. Djafri, A. Chouaih, F. Hamzaoui, Crystal structure of (2Z, 5Z)-3-(4-methoxyphenyl)-2-[(4-methoxyphenyl)imino]-5-[(E)-3-(2-nitrophenyl)-allylidene]-1,3-thiazolidin-4-one, *Acta Cristal E*, 72 (2016) 155-157.

[35] R. Bahoussi, A. Djafri, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of ethyl 2-[[4-ethyl-5-(quinolin-8-ylloxymethyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl] sulfanyl] acetate, *Acta Cryst E*, 73 (2017) 173–176.

[36] N. Benhalima, A. Djedouani, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, E. Elandaloussi, Molecular Structure, Mulliken charges, HOMO-LUMO, Electrostatic Potential and Nonlinear Optical Properties of Zwitterionic 6-methyl-2-oxo-3-[1-(ureidoiminio)ethyl]-2H-pyran-4-olate monohydrate molecule by HF and DFT methods, *J. Modelling and Simulation*, 14 (2018) 3-11.

[37] Y. Megrouss, F. Triki-Baara, N. Boukabcha, A. Chouaih, A. Hatzidimitriou, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, X-ray structure determination and related physical properties of thiazolidinone derivative by DFT quantum chemical method, *Acta Chim. Slov*, 66 (2019) 490–500.

[38] N. Belkafouf, F. T. Baara, A. Altomare, R. Rizzi, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, PXRD structural determination, Hirshfeld surface analysis and DFT/TD-DFT investigation of 3N-ethyl-2N'-(2-ethylphenylimino) thiazolidin-4-one, *J. Mol. Struct*, 1189 (2019) 8-20.



# **Chapitre II: Techniques expérimentales de caractérisation**

## INTRODUCTION

L'identification spectrométrique des matériaux est une technique d'analyse spectrale qui est largement utilisée pour la caractérisation des nouveaux matériaux fonctionnels. Cette méthode s'appuie sur des méthodes d'analyse physicochimiques parmi lesquelles la diffraction de rayons X, la spectroscopie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour:

- ✚ investigation des architectures tridimensionnelle des matériaux,
- ✚ détermination des paramètres cristallins ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ), le groupe d'espace, la disposition des atomes constituant le cristal les uns par rapport aux autres.

La spectroscopie infrarouge permet d'identifier les groupements fonctionnels formant le matériau. En outre, la RMN est une technique complémentaire pour la détermination de la structure qui permettra d'identifier les positions des atomes de carbone et d'hydrogène dans la molécule. La spectroscopie UV-Visible moléculaire est une autre technique d'analyse utilisée pour l'identification de la nature d'un matériau considéré et pour la détermination de sa structure électronique en apportant des informations sur la délocalisation des électrons dans les structures moléculaires.

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure tridimensionnelle des molécules. Cette technique a connu un développement spectaculaire et s'avère la technique de détermination structurale la plus puissante dont dispose le chimiste.

Cette partie du chapitre est consacré, après un bref rappel théorique sur l'intensité diffractée, à la description du dispositif expérimental que nous avons utilisé (Nonius Kappa CCD pour la diffraction des rayons X). Les principes fondamentaux de la procédure de R.H. Blessing [1] employée pour le traitement et la correction des intensités mesurées par diffraction des rayons X y sont également détaillés. L'expérience de diffraction des rayons X sur monocristal fournit un ensemble d'intensités diffractées associées au passage d'un nœud du réseau réciproque à travers la sphère d'Ewald. Ces intensités doivent être corrigées d'un certain nombre de phénomènes pour permettre l'obtention de la valeur la plus précise possible des modules des facteurs de structure correspondants.

La procédure utilisée est comme suit :

- ✚ intégration des données de diffraction, i.e. indexations des réflexions et extraction des intensités diffractées.
- ✚ correction de ces intensités.
- ✚ moyenne des données dans le groupe ponctuel associé à la symétrie du cristal.
- ✚ résolution et affinement de la structure.

**II.1. DIFFRACTION DES RAYONS X** La détermination des structures cristallines par diffraction des rayons X nécessite deux grandes étapes. La première concerne la collection et le traitement des données cristallographiques et la deuxième étape est relative à la résolution et l'affinement de la structure. Ces deux étapes sont basées sur l'étude de l'intensité des pics diffractés.

### II.1.1. Intensité diffractée

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

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

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

Relation dans laquelle :

$I_0$  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  $\omega$ ),

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

[P] le facteur de polarisation,

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

[E] est un facteur qui 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.

La formule (II-1) peut être simplifiée en prenant les facteurs [A] et [E] égaux à l'unité. Ceci est valable pour un cristal de petite taille ou pour un cristal mosaïque constitué de cristallites légèrement désorientées [2].

Au niveau expérimental les mesures de ces intensités sont affectées de plusieurs erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction (polarisation et Lorentz), et les autres sont liées à la nature du cristal.

Pour comparer les intensités diffractées aux intensités calculées, il faut appliquer des corrections aux intensités mesurées.

### II.1.2. Corrections apportées aux intensités mesurées

Les intensités  $I_{hkl}$  brutes enregistrées des réflexions  $hkl$  forment l'ensemble des données pour un cristal. L'intensité d'une réflexion est proportionnelle au carré du facteur de structure :

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2 \quad (\text{II-2})$$

Avant d'utiliser cette information, l'ensemble des données doit subir quelques corrections. Les corrections apportées à ce stade sont :

- ✚ la correction de Lorentz, L, qui est relative à la géométrie du mode de collection des données.
- ✚ la correction de polarisation, P, qui permet de tenir compte du fait qu'un faisceau de rayons X non polarisé peut le devenir partiellement par réflexion.
- ✚ la correction d'absorption est aussi fréquemment appliquée aux données, particulièrement pour les structures inorganiques.

- ✚ d'autres corrections peuvent être aussi faites comme la correction de température et la correction d'extinction qui sont liées à des propriétés physiques et à la nature du cristal.

### ➤ Correction de Lorentz-polarisation

Les intensités diffractées sont dans un calcul préalable, corrigées du phénomène de Lorentz-polarisation. Cette correction comprend deux termes : le facteur de Lorentz "L" et le facteur de polarisation "P".

Le facteur de Lorentz, dans le cas où le cristal tourne d'un angle  $2\theta$ , rend compte du fait que les nœuds du réseau réciproque rencontrent la sphère d'Ewald avec des vitesses différentes. Ce facteur s'exprime par :

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (\text{II-3})$$

La polarisation provient des réflexions successives sur le monochromateur et sur l'échantillon. Cette polarisation dépend de l'arrangement du dispositif de diffraction mis en cours et de l'angle de diffusion du faisceau X diffracté. Le facteur de polarisation P est donné par la relation suivante :

$$P = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (\text{II-4})$$

où  $\theta$  est l'angle de Bragg de la réflexion considérée.

L'angle  $2\theta$  variant entre 0 et  $\pm 2\pi$  et par conséquent le facteur de polarisabilité P varie entre  $\frac{1}{2}$  et 1.

### ➤ Correction d'absorption

Quand un faisceau de rayons X traversant un matériau donné, une partie de ce rayonnement est absorbée et se traduit par une diminution de son intensité. L'intensité diffusée est donnée par la formule de Beer-Lambert :

$$I/I_0 = e^{-\mu x} \quad (\text{II-5})$$

où  $I_0$ : Intensité incidente,

I: Intensité transmise après la traversée d'une épaisseur L,

$\mu$ : Coefficient d'absorption.

La correction d'absorption revient à ramener tous les trajets  $\mathcal{X}$  de rayonnement à l'intérieur de la matière à la même longueur.

Le coefficient d'absorption linéaire croît avec le numéro atomique  $Z$ . Dans le cas des matériaux organiques où  $Z$  est faible [généralement il s'agit d'atomes de carbone ( $Z=6$ ), d'oxygène ( $Z=8$ ), d'azote ( $Z=7$ ) et d'hydrogène ( $Z=1$ )], l'absorption n'intervient pas de façon importante dans nos expériences de diffraction X.

### ➤ Correction d'extinction

L'extinction est un phénomène purement expérimental a pour effet d'affaiblir les réflexions fortes dues à une réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son chemin à travers le cristal. Elle peut être de deux types : l'extinction primaire et l'extinction secondaire. L'extinction primaire est observée dans les structures cristallines parfaites pour lesquelles les désorientations des plans réticulaires sont très faibles. Elle résulte de l'interférence destructive entre les rayonnements incidents et diffusés.

Les cristaux moléculaires et hybrides ne sont pas parfaits et peuvent être considérés comme de petits blocs présentant une légère désorientation les uns par rapport aux autres: l'écart angulaire de désorientation mesure la mosaïcité du cristal.

D'une façon générale, on peut exprimer l'intensité corrigée de l'extinction sous la forme:

$$I_{\text{corrigée}} = \frac{I_{\text{mesurée}}}{Y} \quad (\text{II-6})$$

où  $Y$  représente le coefficient d'extinction.

## II.1.3. Collection et traitement des données

### II.1.3.1. Dispositif expérimental d'enregistrement des données

L'étude par DRX sur monocristal a été effectuée sur un diffractomètre à quatre cercles automatique Nonius Kappa CCD (Charge Coupled Device, dispositif à transfert de charges) comprenant :

- ✚ un dispositif composé d'un goniomètre à quatre cercles,
- ✚ un générateur de rayons X,
- ✚ un dispositif de détection du rayonnement
- ✚ et un ordinateur pour piloter le goniomètre et accumuler les données.
- ✚ Un dispositif cryogénique qui maintient la température des échantillons à la température voulue.

### a. Le système diffractométrique

Nonius kappa CCD a la particularité de posséder la géométrie kappa dans laquelle les axes  $\omega$  et  $\chi$  font entre eux un angle de  $50^\circ$  (Figure II.2). Cette géométrie réduit les zones aveugles rencontrées dans la géométrie Eulerienne. En outre, elle rend plus aisée l'utilisation d'appareils comme les chambres basse et haute températures.

Ce système diffractométrique comprend quatre principales parties:

#### ✚ Production des rayons X

Un tube de rayons X à anticathode de molybdène génère un faisceau de RX qui est monochromatisé au moyen d'une lame de graphite puis collimaté. Le faisceau a une section de l'ordre du  $\text{mm}^2$ . Cette section est un facteur limitant la taille des échantillons étudiés car le cristal doit être intégralement insolé par les rayons X.

#### ✚ Détecteur

Les faisceaux diffractés sont détectés par un compteur à scintillations tournant autour d'un axe vertical (l'axe  $\theta$ ).

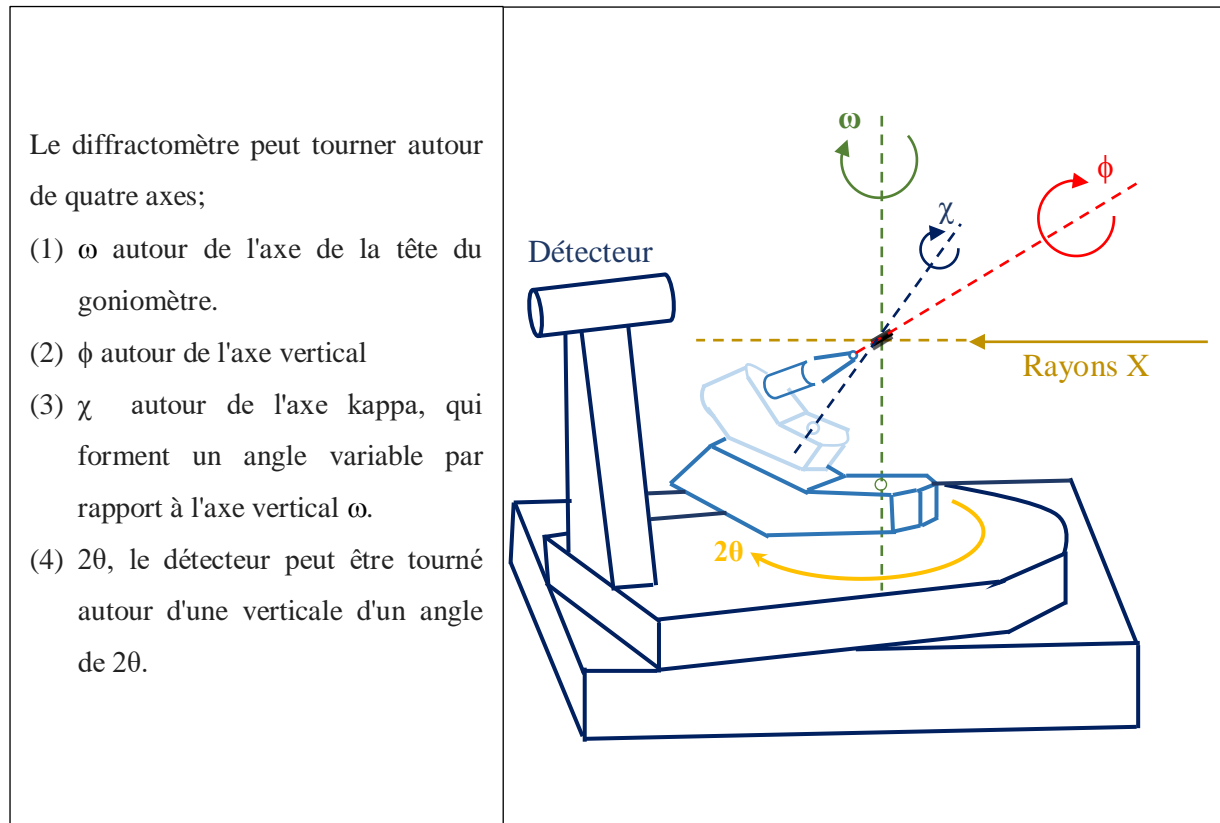
#### ✚ Le goniomètre à 4 cercles

Le cristal est placé sur une tête goniométrique et ajusté au centre optique de l'appareil à l'aide d'une lunette pourvue d'un micromètre. Ce dispositif mécanique permettant quatre rotations autour de son centre : trois rotations  $\omega$ ,  $\chi$ ,  $\phi$  concernant l'orientation du cristal, et une rotation  $2\theta$  relative au détecteur. (Figure II.1)

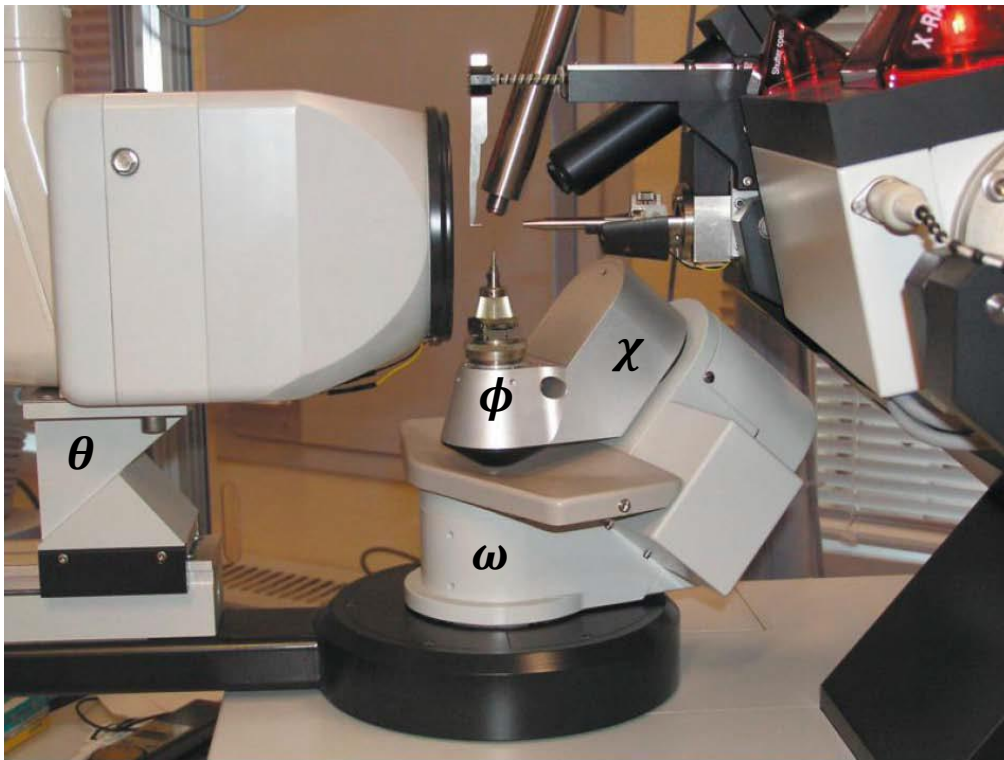
Ces différentes rotations sont nécessaires pour amener une famille de plans réticulaires d'un cristal (d'orientation quelconque) en position de réflexion sélective, selon la formule de Bragg:  $2d \sin \theta = n\lambda$  (II-7)

Une fois le cristal monté sur la tête goniométrique et centré par rapport au faisceau incident, un balayage permet l'exploration d'une section d'espace définie par l'utilisateur par la donnée des limites angulaires  $\omega$ ,  $\chi$  et  $\phi$ .

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



**Figure. II.1.** Principe d'un diffractomètre à quatre cercles avec la construction kappa illustrée



**Figure. II.2.** Diffractomètre automatique « Kappa CCD »

**✚ Système de collecte des données**

C'est un ordinateur du type Microvax II, de grande capacité, qui met en œuvre un certain nombre de logiciels pour piloter les rotations et accumuler les données sur un disque dur.

**II.1.3.2. Choix du monocristal**

Le développement des matériaux nécessite, généralement, une étude physique de l'état solide, celle-ci ne peut être faite de façon détaillée que grâce à l'emploi d'échantillons monocristallins.

Le monocristal désiré doit satisfaire les critères suivants:

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

Afin de satisfaire à toutes ces conditions le cristal doit avoir des dimensions moyennes inférieures à 0,5 mm. La figure II.4 montre le microscope utilisé pour sélectionner le monocristal.

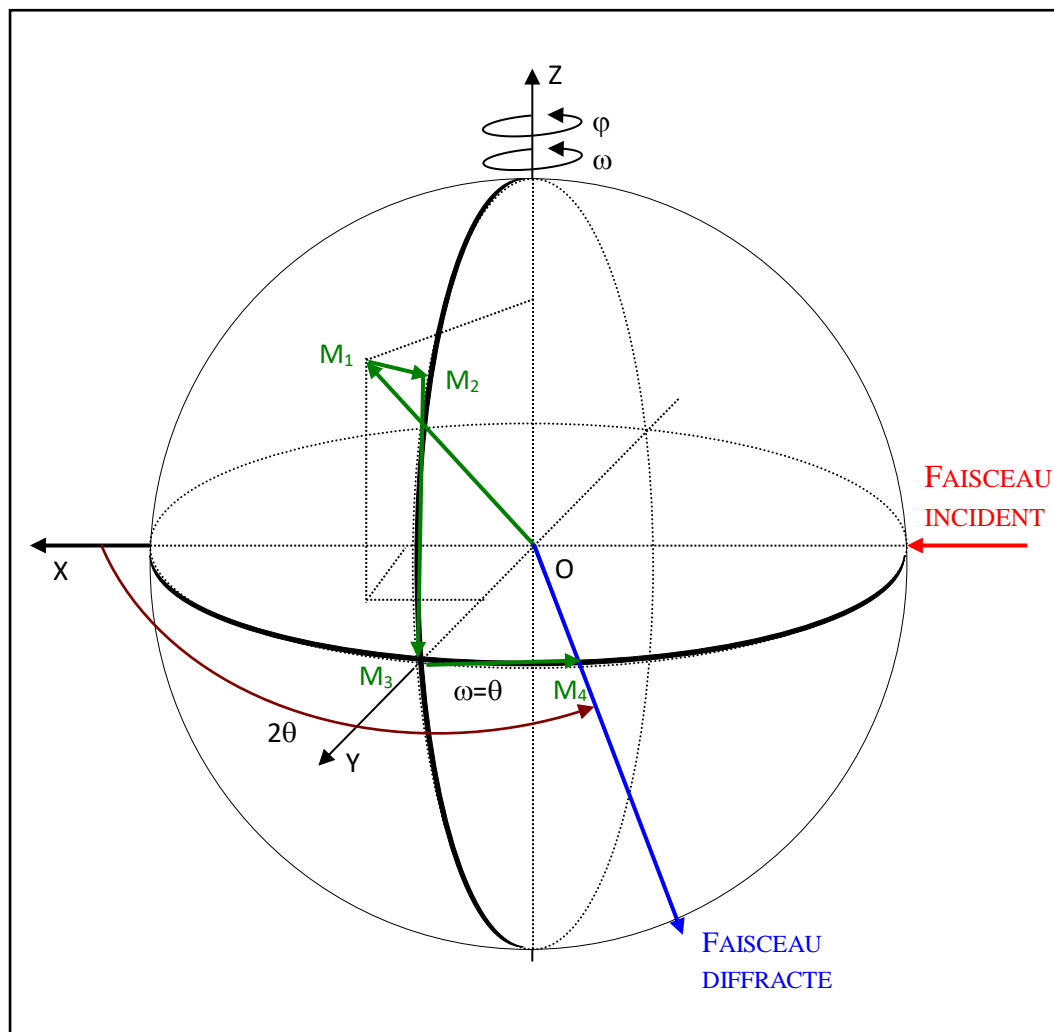


**Figure. II.4.** Microscope optique binoculaire pour le choix du monocristal

### II.1.3.3. Matrice d'orientation

Une fois le cristal monté sur la tête goniométrique et centré par rapport au faisceau incident, un balayage « Peak-Hunting » permet l'exploration d'une section d'espace définie par l'utilisateur par la donnée des limites angulaires  $\omega$ ,  $\chi$  et  $\varphi$ .

Considérons un vecteur de diffusion en position quelconque repéré par  $\vec{M}_1$  (figure II.5). La rotation  $\phi$  amène ce vecteur de  $\vec{M}_1$  à  $\vec{M}_2$ . Celui-ci se trouve alors dans le plan  $\chi$  perpendiculaire au faisceau incident. La rotation  $\chi$  amène ce vecteur de  $\vec{M}_2$  en  $\vec{M}_3$  dans le plan d'incidence. Il reste maintenant à faire tourner  $\vec{M}_3$  de l'angle  $\omega$  pour amener son extrémité sur la sphère d'Ewald : soit  $\vec{M}_4$  la position de réflexion. La rotation  $2\theta$  de même axe que  $\omega$  permet de détecter le faisceau diffracté.



**Figure II.5.** Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion

Si on définit un système d'axes X, Y, Z représenté sur la figure II.6 tel que:  $\vec{X}$  est suivant le faisceau incident,  $\vec{Z}$  est vertical au faisceau incident,  $\vec{Y}$  est tel que le trièdre X Y Z soit direct.

On déduit les coordonnées de  $\vec{M}_4 = 2 \sin \theta_{bragg} = ha^* + kb^* + lc^*$  (en prenant  $\lambda$  comme unité).

$$\begin{aligned} X &= 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \sin \varphi \\ Y &= 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \cos \varphi \\ Z &= -2 \sin \theta \cdot \sin \chi \end{aligned} \tag{II.8}$$

Pour un nombre limité de réflexions (généralement 25) l'ordinateur mesure X Y Z, et à partir de là, bâtit autour de l'origine le réseau réciproque du cristal. A partir de ces réflexions, il détermine la matrice d'orientation du cristal. Il choisit pour  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  les trois nœuds les plus proches de l'origine et linéairement indépendants.

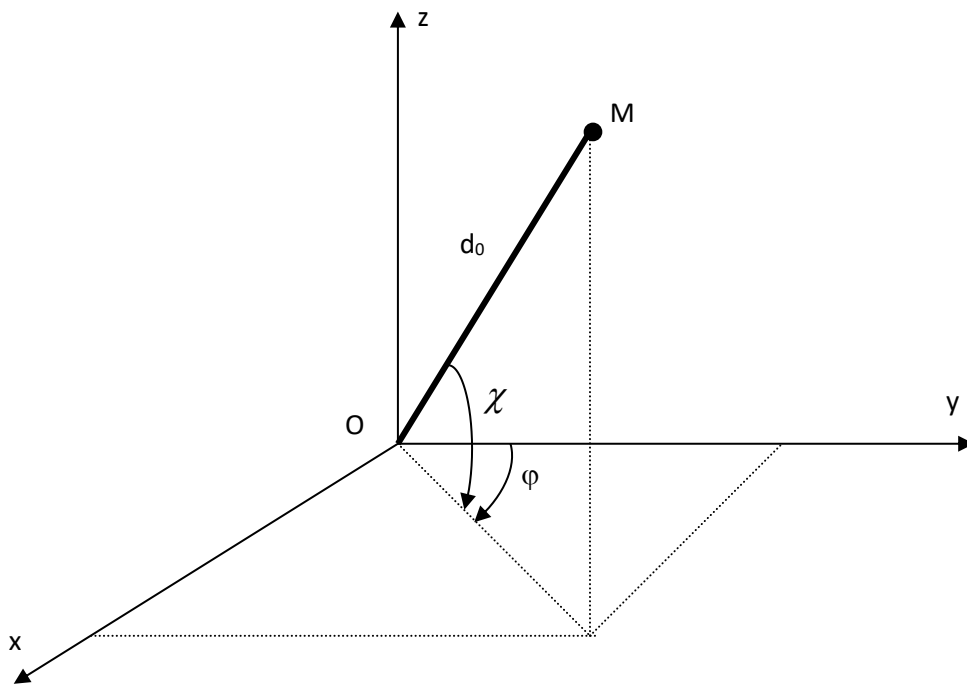


Figure. II.6. Trièdre attaché au cristal

Les coordonnées d'un vecteur de base du réseau réciproque correspondant sont :

$$\vec{a} \begin{cases} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{cases} \quad \vec{b} \begin{cases} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{cases} \quad \vec{c} \begin{cases} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{cases}$$

Plus généralement, les coordonnées d'un vecteur  $d^*$  s'écrivent :

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = UB \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

$$UB = \begin{bmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{bmatrix} \text{ est la matrice d'orientation}$$

La connaissance des angles  $\omega$ ,  $\chi$ ,  $\varphi$  et de la matrice UB définissent alors parfaitement les indices de Miller des différentes réflexions.

La précision sur la matrice UB est d'une importance capitale dans la mesure où l'enregistrement des pics de diffraction se fait par balayage autour des positions données par cette matrice. L'examen des pics (profil et largeur des raies) ainsi que l'affinement de la maille permettent de tester les cristaux utilisés et de rejeter donc ceux dont la qualité est mauvaise.

#### II.1.3.4. Indexation et intégration des intensités

Pour avoir un cristal parfait qui répond à toutes les exigences de diffraction, un enregistrement de très bonne qualité du spectre de diffraction X est nécessaire. Sur chaque image on enregistre les taches de diffraction qui correspondent aux plans en position de diffraction. La première étape consiste à associer à chaque pic les indices de Miller ( $h k l$ ). Ceci est réalisé en déterminant les paramètres de maille et leurs orientations par rapport au repère du goniomètre (matrice d'orientation). Une fois tous les pics indexés, la matrice d'orientation est affinée sur l'ensemble des images. Pour chaque réflexion on détermine l'intensité diffractée et son incertitude en choisissant un profil de raie autour des positions prédites des réflexions. Ensuite il faut soustraire le fond continu de l'intensité. Les données brutes ainsi obtenues sont assez complexes. Il est nécessaire donc de les intégrer et de corriger avant de pouvoir affiner des paramètres structuraux.

Le formalisme décrit pour le traitement des données brutes de l'enregistrement est celui utilisé par R. H. Blessing (schéma II.1) [1]

On abordera successivement:

- ✚ la localisation des limites du pic de diffraction et l'évaluation de l'intensité nette intégrée,
- ✚ l'évaluation du facteur d'échelle et la moyenne des réflexions équivalentes,
- ✚ l'estimation des erreurs expérimentales et leurs propagations.

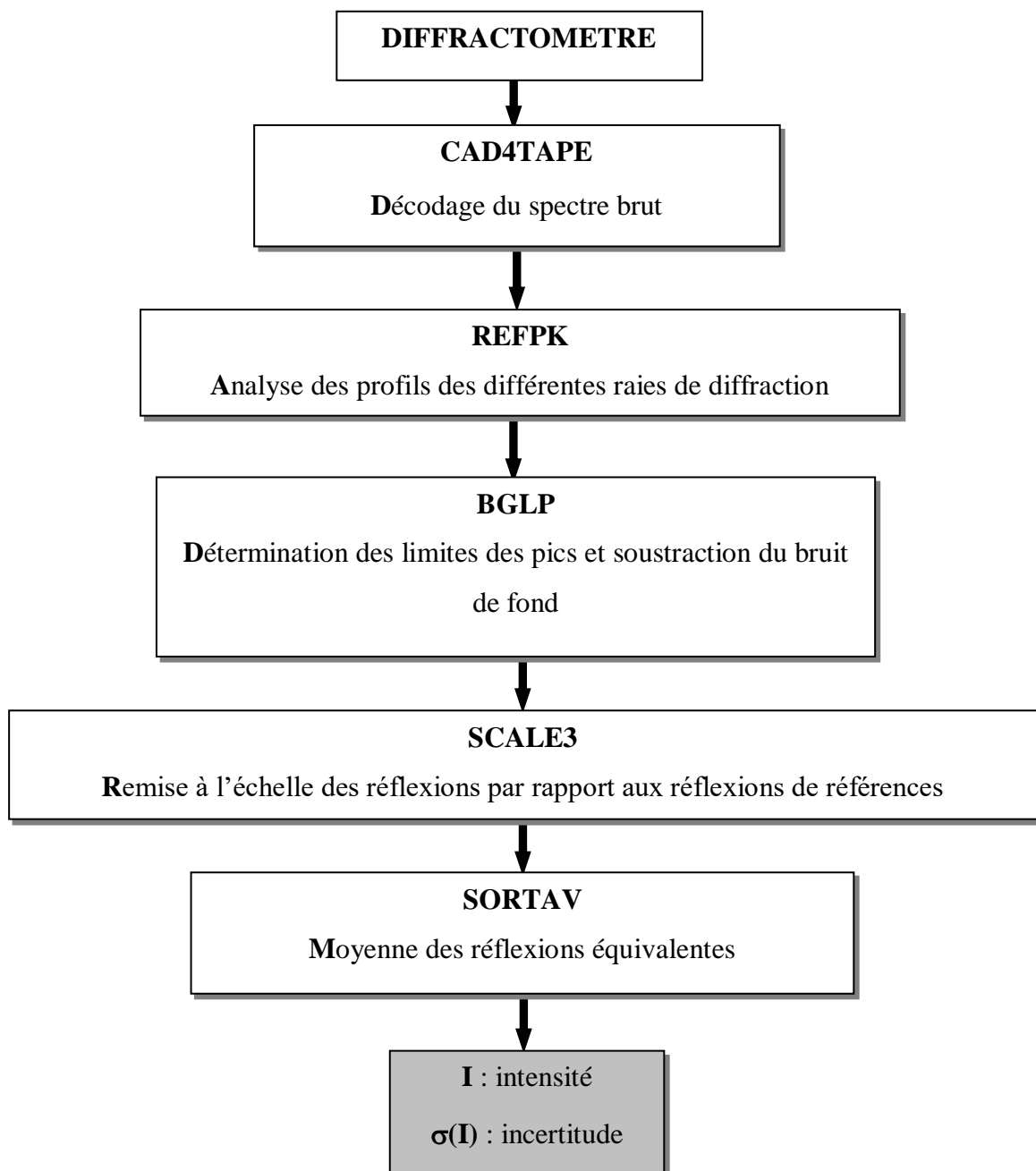


Schéma. II.1. Programmes utilisés pour les traitements des données d'après le formalisme de Blessing

### II.1.3.5. Réduction des données

Après l'intégration et les corrections décrites ci-dessus, les réflexions enregistrées plusieurs fois au cours de la mesure (redondantes) et les réflexions équivalentes sont moyennées selon [3]:

$$\langle I \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N w_i I_i}{\sum_{i=1}^N w_i} \quad (\text{II-9})$$

Si l'on considère  $N$  le nombre de réflexions équivalentes d'intensité  $I_i$  et  $w_i$  est la pondération on obtient ainsi un ensemble de données contenant uniquement les réflexions indépendantes. Le facteur d'accord interne reflétant la qualité de la mesure et des corrections apportées aux intensités est donné par:

$$R_{\text{int}}(I) = \frac{\sum_{i=1}^N |I_i - \langle I \rangle|}{\sum_{i=1}^N I_i} \quad (\text{II-10})$$

La qualité de mesure et de traitement est jugée par le facteur d'accord interne  $R_{\text{int}}$  dont la valeur doit être inférieure à 10 %. L'extraction du module des facteurs de structure  $F$  des intensités de diffraction  $I$  est réalisée automatiquement par les programmes informatiques qui produisent un fichier contenant les indices  $(hkl)$ , les valeurs de  $F_o^2$  (facteur de structure observé) et leurs écart-types  $\sigma(F_o^2)$ .

### II.1.4. Principes de résolution et affinement de structure

#### ➤ Résolution de structure

La résolution structurale d'un cristal revient à rechercher la densité électronique en tout point de la maille. En effet, la densité électronique du cristal est une fonction périodique tridimensionnelle qui peut se développer en série de Fourier dont les coefficients du développement sont les facteurs de structure :

$$F(hkl) = V \int_{\text{maille}} \rho(x, y, z) \exp [i2\pi(hx + ky + lz)] dx dy dz \quad (\text{II-11})$$

où  $V$  est le volume de la maille.

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

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (\text{II-12})$$

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j))$$

$$A_{hkl} = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (\text{II-13})$$

$$B_{hkl} = \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

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

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

$$A = |F| \cdot \cos \varphi \quad \text{et} \quad \text{tg } \varphi = \frac{B}{A} \quad (\text{II-14})$$

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

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

Ce facteur complexe a un module  $|F|$  et une phase  $\varphi$ . Le module peut être déterminé expérimentalement cependant la phase n'est pas accessible par une mesure de diffraction. Plusieurs méthodes permettent d'estimer ces phases. Citons la méthode de l'atome lourd, méthode de Patterson, les méthodes directes etc.... Une fois les phases estimées par l'une de ces méthodes, on a alors accès à la densité électronique dans la maille, les paramètres de vibration thermique et donc à la nature et aux coordonnées des atomes. Cela permet d'avoir la conformation des molécules dans la maille et permet de calculer avec précision les distances et les angles entre les atomes.

La plupart des méthodes de résolution structurales nécessitent au préalable le choix d'un groupe d'espace avant de commencer la recherche des phases. Le groupe d'espace est déterminé en se basant sur les absences systématiques et la distribution des intensités des réflexions contenues dans les clichés de diffraction obtenus durant la collecte des données. Plusieurs logiciels de résolution, de visualisation et d'analyse structurale tel que WinGX [4], contiennent des programmes informatiques (SHELXS, SIR-92) qui peuvent résoudre des structures cristallines à partir des données de diffraction en utilisant des algorithmes de la méthode de Patterson les méthodes directes. Le choix de la méthode dépend plutôt du problème qui se pose (présence d'atomes lourds, taille de la structure, etc...) [5].

➤ *Affinement de la structure*

Une fois tous les atomes non-hydrogènes du modèle structural localisés et bien répartis, la structure est essentiellement résolue. A ce stade, le fichier .res contient la liste des atomes de la maille ainsi que leurs coordonnées et paramètres d'agitation thermique. Ces paramètres numériques feront l'objet d'un affinement afin de minimiser les écarts entre le module des facteurs de structure observés  $|F_{obs}|$  et le module des facteurs de structure calculés  $|F_{cal}|$ . Lorsque les atomes du modèle se déplacent isotropiquement ils sont décrits avec quatre paramètres d'affinements (trois coordonnées  $x, y, z$  et un paramètre d'agitation thermique isotrope  $U$ ) et lorsqu'ils se déplacent anisotropiquement ils sont décrits par neuf paramètres (trois coordonnées  $x, y, z$ , et six paramètres d'agitation thermiques anisotropes  $U_{ij}$ ). Comme ils ne sont pas toujours faciles à localiser de manière précise en diffraction des rayons X car ne possédant qu'un seul électron, les atomes d'hydrogène ne sont introduits dans le modèle qu'après l'affinement anisotropique.

L'étape de la résolution permet de placer approximativement les atomes dans la maille, mais il faut affiner leurs positions par la méthode des moindres carrés [6] sur tous les facteurs de structures observés  $F_{obs}$  et calculés  $F_{cal}$ , où  $w = \frac{1}{\sigma(F_{obs})^2}$  est le poids de réflexion.

Il tient compte de l'importance de l'erreur  $\sigma$  associée à chaque  $F_{obs}$ . Plus l'erreur est grande, moins sa part est importante dans le calcul du facteur d'accord [7].

✚ Deux facteurs  $R$  et  $wR$  permettent de juger la validité du modèle à affiner:

$R$  (facteur de reliabilité ou facteur résiduel non pondéré) avec  $2\% < R < 5\%$ .

$wR$  (facteur résiduel pondéré) avec  $4\% < wR < 10\%$

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{obs}| - k^{-1/2} |F_{cal}| \right|}{\sum_{hkl} |F_{obs}|} \tag{II-15}$$

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( |F_{obs}|^2 - k^{-1} |F_{cal}|^2 \right)^2}{\sum_{hkl} w \left( |F_{obs}|^2 \right)^2}} \tag{II-16}$$

où  $k$  le facteur de remise à l'échelle et  $w$  la pondération.

- ✚ Un facteur de fiabilité (reliability factor) est généralement utilisé pour évaluer l'affinement d'un modèle structural. Ce facteur est nommé le facteur de qualité (Goodness of fit) GoF, GooF noté  $S$  dont la valeur doit être proche de 1 pour avoir un bon affinement.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( |F_{obs}|^2 - k^{-1} |F_{cal}|^2 \right)^2}{n - p}} \quad (\text{II-16})$$

où  $n$  est le nombre de réflexions observées et  $p$  le nombre de variables utilisées dans l'affinement.

- ✚ A l'issue de l'affinement du modèle structural, le programme utilisé génère un fichier de sortie .CIF (Crystallographic Information File) au format standard qui contient tous les résultats relatifs à la résolution structurale et aux traitements des données.

### II.1.5. Présentation des résultats

Une fois l'analyse de la structure est complète, nous devons exprimer nos résultats en terme de géométrie moléculaire et disposition des atomes les uns par rapport aux autres. Il est ainsi possible de calculer les paramètres géométriques caractérisant la structure tels que :

- ✚ les longueurs de liaison chimiques
- ✚ les angles de liaison
- ✚ les angles de torsion
- ✚ les distances intermoléculaires

#### ✓ Longueurs des liaisons chimiques

Soient  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  les différences entre les coordonnées d'un atome A et d'un atome B. D'après la figure II.7, le calcul de la longueur de liaison se fait aisément en plaçant l'origine du réseau en A.  $\overline{AB}$  sera le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  et les coordonnées absolues a  $\Delta x$ , b $\Delta y$ , c  $\Delta z$ .

La longueur de la liaison AB est donnée par :

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

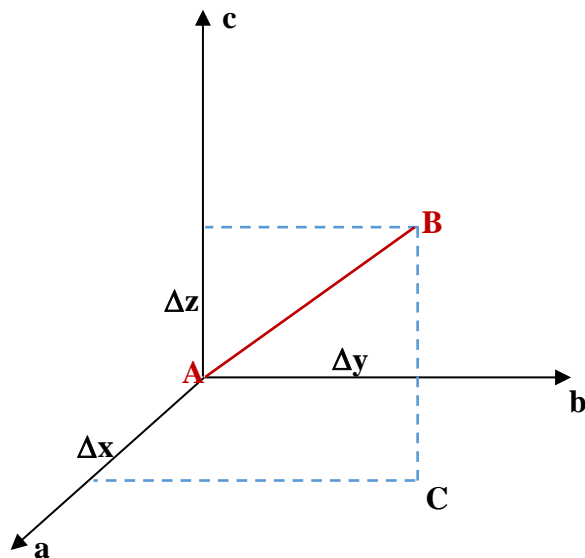


Figure. II.7. Calcul de la longueur de liaison AB

✓ Angles de liaisons (angles de valence)

Soient A, B, C trois sites atomiques dans la maille (figure II.8), le produit scalaire entre deux vecteurs  $\overrightarrow{AB}$  et  $\overrightarrow{AC}$  est donné par:

$$\begin{aligned} \overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC} &= AB AC \cos \gamma \\ \overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC} &= a^2 \Delta x_B \Delta x_C + b^2 \Delta y_B \Delta y_C + c^2 \Delta z_B \Delta z_C \end{aligned} \quad (\text{II-17})$$

où:  $\Delta x_B, \Delta y_B, \Delta z_B$  sont les coordonnées de AB,  $\Delta x_C, \Delta y_C, \Delta z_C$  sont les coordonnées de  $\overrightarrow{AC}$ .

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C}{AB AC} \quad (\text{II-18})$$

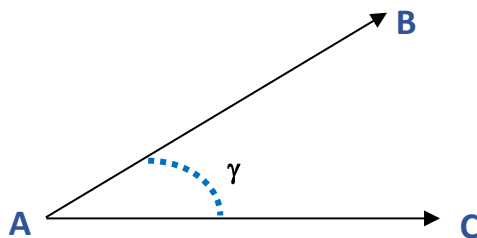
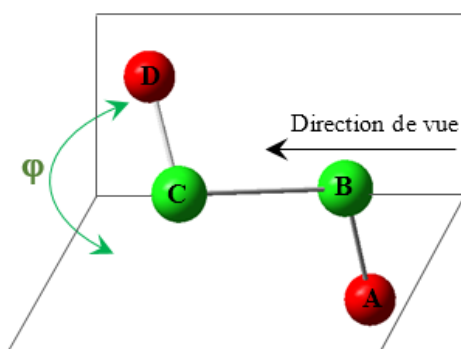


Figure. II.8. Calcul de l'angle de liaison

✓ **Angles de torsion**

Dans l'enchaînement non linéaire des atomes A-B-C-D (Figure II.9), l'angle formé par le plan contenant les atomes A, B, C et celui qui contient les atomes B, C, D est défini comme étant un angle de torsion  $\varphi$  [8]. C'est un paramètre typique permettant de décrire la conformation d'une molécule. Puisqu'il s'agit d'un angle formé entre deux plans, il est aussi appelé angle dièdre.



**Figure. II.9.** Angle de torsion (dièdre) formé entre deux plans

✓ **Les distances intermoléculaires**

L'arrangement tridimensionnel des molécules dans le cristal est assuré par les interactions intermoléculaires. Un cas particulier de ces interactions est la liaison hydrogène, définie comme étant une liaison se formant entre un groupe donneur de protons D-H et un groupe accepteur A [9].

Donneur - Hydrogène - Accepteur (**D - H...A**)

Les critères géométriques pour qu'une interaction forte soit acceptée comme une liaison hydrogène sont :

$$d_{D...A} < r_D + r_A + 0.5$$

$$d_{H...A} < r_H + r_A - 0.12 \quad (\text{II-19})$$

$$\varphi_{D-H...A} > 100^\circ$$

## II.2. TECHNIQUES D'ANALYSE SPECTROSCOPIQUE

### II.2.1. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic très puissant de caractérisation dans l'identification des groupements moléculaires et fournit de nombreuses informations microscopiques sur leurs conformations et leurs éventuelles interactions. Le phénomène d'absorption dans l'infrarouge est basé sur le fait que toutes les liaisons d'une molécule vibrent. Ces vibrations peuvent être excitées par l'absorption de radiations électromagnétiques et l'observation des fréquences d'absorption donne des informations précieuses sur l'identité de la molécule et fournit des informations quantitatives sur la flexibilité des liaisons.

Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio-ultracourtes. En fait, le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est très limité et s'étend de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres infrarouges IR des composés synthétisés dans cette étude ont été réalisés avec un appareil de type JASCO : FT/IR-4200 en utilisant des pastilles de bromure de potassium (KBr).

### II.2.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire est une technique spectroscopique qui permet de détecter les noyaux atomiques, et identifier dans quel type d'environnement ces noyaux se trouvent à l'intérieur d'une structure moléculaire étudiée. Les applications les plus importantes pour la chimie organique sont la RMN du proton  $^1\text{H}$  et du carbone  $^{13}\text{C}$ .

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur un appareil de type Brüker AC 250 dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) comme solvant en utilisant du tétraméthylsilane comme étalon de référence interne.

### II.2.3. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode spectroscopique qui permet d'observer et de quantifier l'énergie sous la forme de la lumière dans la région spectrale UV-Vis (200-800 nm) en se référant à la spectroscopie d'absorption ou de la réflectance. Les molécules contenant les électrons des liaisons  $\sigma$  ou  $\pi$  et les doublets non liants n des atomes tels H, C, N, O, peuvent absorber l'énergie sous la forme des rayons ultraviolets ou de lumière visible afin d'exciter ces électrons à des orbitales moléculaires plus puissantes.

La simulation des spectres UV-Visible par les méthodes de calcul chimique est particulièrement très utile, puisque les approches modernes peuvent fournir de bons résultats comparables à ceux obtenus par l'expérience. Dans ce sens, la méthode basée sur la théorie "Time-Dependent-DensityFunctional" (TD-DFT) [10], donne des résultats très précis.

Les spectres d'absorption UV de NBQA et DBQA ont été mesurés dans le chloroforme en utilisant un spectrophotomètre Unicam UV2 dans la gamme de 200 à 800 nm.

*Références du chapitre II*

- [1] R. H. Blessing, Data Reduction and Error Analysis for Accurate Single Crystal Diffraction Intensities, *Crystallography Reviews*, 1 (1987) 3-58.
- [2] J. L. Martin, A. George, *Traité des matériaux. Caractérisation expérimentale des matériaux II*, presses polytechniques et universitaires Romandes, 1998.
- [3] A. B. Voufack, *Modélisation multi-technique de la densité électronique*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2018).
- [4] L. J. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 837-838.
- [5] M. Diallo, *Matériaux moléculaires à base de lanthanides et de métaux de transition : de la synthèse à l'architecture cristalline*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2020).
- [6] D. Foucher, *Impact de l'eau dans la flexibilité des MOFs*, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, (2016).
- [7] B. Fournier, *Modélisation des propriétés électrostatiques des complexes macromoléculaires à partir des données de diffraction des rayons X à très haute résolution*, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I, (2010).
- [8] M. E. Di Pietro, U. Sternberg, B. Luy, Molecular Dynamics with Orientational Tensorial Constraints: A New Approach to Probe the Torsional Angle Distributions of Small Rotationally Flexible Molecules, *J. Phys. Chem. B*, 123 (2019) 8480–8491.
- [9] G. Gilli, P. Gilli, *The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory*, Oxford Univ. Press, (2013).
- [10] Í. Muz, M. Kurban, M. Dalkilic, DFT and TD-DFT studies of new pentacene-based organic molecules as a donor material for bulk-heterojunction solar cells. *J. Comput. Electr.*, 19 (2020) 895-904.



**Chapitre III:  
Méthodes de Chimie  
quantique**

## INTRODUCTION

Au cours de ces dernières décennies, le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques. Ce développement important a permis à la chimie de s'enrichir de logiciels spécialisés dans la représentation des molécules. C'est dans ce contexte que la modélisation moléculaire est perçue comme moyen de calcul et d'approche de la structure et des diverses propriétés des molécules.

La modélisation d'un système consiste à établir un modèle mathématique décrivant ce système, afin de trouver une solution analytique permettant de prévoir son comportement. La modélisation à l'échelle atomique et moléculaire vise la compréhension et la prédiction du comportement de la matière. Elle peut ainsi éviter de lourds travaux expérimentaux.

Certaines méthodes se basent sur l'application stricte des lois fondamentales de la physique. C'est pour cette raison qu'elles sont appelées méthodes *ab initio*. D'autres au contraire, utilisent les résultats expérimentaux pour paramétrer les atomes. Elles sont dites alors *semi-empiriques*. Dans toutes ces méthodes, la variable de base est bien la fonction d'onde mono électronique. Cependant, le nombre de fonctions d'onde à prendre en considération pour des systèmes étendus, rend son application coûteuse pour des molécules complexes.

La théorie de la fonctionnelle de la densité constitue une alternative de choix aux méthodes *ab initio*. Elle utilise la densité électronique comme variable de base à la place de la fonction d'onde. Quel que soit le système utilisé, une seule densité caractérise le système. Cette dernière théorie est donc plus pratique et plus rapide car elle offre donc l'avantage d'étudier plus facilement des systèmes complexes.

### III.1. L'équation de Schrödinger

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde du système.

En 1926, le physicien autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système. L'évolution au cours du temps  $t$  du système de  $N$  particules avec leurs positions symbolisées par  $r_1, r_2, \dots, r_N$ , décrit par sa fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$ , est déterminée par l'équation suivante:

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)}{\partial t} \quad (\text{III.1})$$

qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps avec  $H$  l'hamiltonien du système; il s'agit là d'une équation différentielle de second ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Pour un atome, ou une molécule isolé (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$  peuvent s'écrire:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) e^{-iEt/\hbar} \quad (III.2)$$

où  $E$  est l'énergie associée à la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (III.3)$$

résolution qui n'est autre que l'équation aux valeurs et vecteurs propres de l'hamiltonien  $H$ . Les fonctions  $\psi_i$  solutions de l'équation (III.3) sont appelées états stationnaires du système associés aux énergies  $E_i$ . L'état  $\Psi_{(0)}$  associé à l'énergie la plus basse  $E_0$  est appelé état fondamental du système. A l'équation (III.3) de Schrödinger pour un système de  $N$  noyaux et  $n$  électrons, indépendante du temps où  $E$  est l'énergie et  $H$  l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles:

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k \nabla_k^2}_{[1]} - \underbrace{\sum_k \sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}}}_{[2]} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_k \sum_{k \neq l} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}}}_{[3]} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2}_{[4]} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}}_{[5]} \quad (III.4)$$

où  $\nabla_k^2$  est le Laplacien du  $k$  ième électron:

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (III.5)$$

Le même formalisme est appliqué à  $\nabla_A^2$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js où } h \text{ est la constante de Planck;}$$

$$\epsilon_0 \text{ est la constante de permittivité du vide, avec } 4\pi\epsilon_0 = 1.11265 \cdot 10^{-10} \text{ j}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1};$$

$m$  est la masse de l'électron;

$e$  est la charge de l'électron;

$M_A$  est la masse du noyau  $n$ ;

$r_{kA}$  est la distance séparant le  $k$  ième électron du  $n$  ième noyau;

$r_{kl}$  est la distance séparant le  $k$  ième électron du  $l$  ième;

$R_{AB}$  est la distance séparant les noyaux  $A$  et  $B$  dont les charges sont respectivement  $Z_A$  et  $Z_B$ .

Les cinq termes de l'Hamiltonien (Equation (III.4)) peuvent être interprétés comme suit:

- [1] le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons;
- [2] énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux;
- [3] énergie de répulsion électrostatique entre électrons;
- [4] énergie cinétique des noyaux;
- [5] énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

Par la suite, les unités atomiques seront utilisées; l'unité de longueur est le bohr  $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$  l'unité des charges est relative à l'électron  $e$ , l'unité de masse est la masse de l'électron  $m_e$ ; on obtient alors  $m_e = 1$ ,  $e = 1$ ,  $h = 1$  et  $4 \pi \epsilon_0 = 1$ .

### III.2.L'approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (III.3) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\Psi$ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux; ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre que celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux [1].

En d'autres termes, pour une conformation  $R$  donnée des noyaux, seule la contribution électronique  $\mathcal{E}(R)$  à l'énergie totale  $E$  est nécessaire pour connaître les propriétés du système. Cela revient donc à résoudre deux équations du type Schrödinger: l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi(r, R) = \Psi_R(r) \cdot \Phi(R) \quad (\text{III.6})$$

où  $\Psi(r, R)$  est la fonction d'onde totale à  $n$  électrons et  $N$  noyaux;  $\Psi_e(r)$  est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions  $R$  de noyaux figés mais pas forcément à l'équilibre;  $\Phi(R)$  est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux dans le champ moyen des électrons;  $r$  et  $R$  symbolisant les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement. En écrivant l'hamiltonien  $H$  en unités atomiques sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{K=1}^{2n} \nabla_K^2 + V(r, R) \quad (\text{III.7})$$

où  $V(r, R)$  est un potentiel dépendant de la position des électrons et des noyaux, on fait apparaître un opérateur électronique  $H_e(r, R)$  ayant la forme:

$$H_e(r, R) = -\frac{1}{2} \sum_{K=1}^{2n} \nabla_K^2 + V(r, R) \quad (\text{III.8})$$

On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace l'expression (III.6) dans l'équation de Schrödinger, on obtient:

$$H_e(r, R) \Psi_e(r, R) = \varepsilon(R) \Psi_e(r, R) \quad (\text{III.9})$$

La fonction d'onde  $\Psi_e(r)$  est une fonction propre de l'opérateur électronique  $H_e$  avec la valeur propre  $\varepsilon(R)$ , pour des positions  $R$  des noyaux figées. En résolvant l'équation (III.9) pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de  $R$  :

$$U(R) \varepsilon(R) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{III.10})$$

qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions  $R$  des noyaux immobiles. Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation (III.9) :

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 U(R) \right] \Phi(R) = E_N \Phi(R) \quad (\text{II.11})$$

$U(R)$  joue donc le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. L'ensemble des conformations  $R$  des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée « surface de Born-Oppenheimer (BO) ».

Il s'agira d'une fonction à  $3N-6$  variables ( $3N-5$  pour les molécules linéaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la molécule. Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule.

La détermination de  $U(R)$  et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface de BO et, par conséquent, d'élaborer des chemins réactionnels. Elle donne aussi accès aux constantes de force des molécules et donc aux fréquences de vibrations, de même que peuvent être calculées des propriétés telles que le moment dipolaire, la polarisabilité, etc...

Pour la résolution de la partie électronique, en considérant que le comportement des électrons n'est pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux que l'on suppose comme étant figés dans leur position instantanée, l'hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer se limite aux composantes électroniques seules :

$$H_e = -\sum_{K=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_K^2 - \sum_{K=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} \quad (\text{III.12})$$

On remarque cependant que le dernier terme  $\sum_{K=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}}$  est un opérateur biélectronique alors que les deux premiers sont monoélectroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction  $\Psi_e$ .

### III.3. L'approximation orbitale

La fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre  $\Psi$ ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si  $2n$  est le nombre d'électrons ( $2n$  est choisi ici par commodité),  $\Psi$  est une fonction à  $(2n) \times 3$  variables que l'on note communément  $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$ .

L'approximation orbitale, introduite par Hartree [2], consiste à découpler les  $2n$  électrons en développant la fonction  $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$  en un produit de  $2n$  fonctions monoélectroniques, de sorte que:

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = \prod_{i=1}^{2n} \Phi_i(i) \quad (\text{III.13})$$

où l'indice  $i$  désigne l'orbitale  $i$ .

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin  $s$  doit donc être introduite, et celle-ci prendra les valeurs  $+1/2$  ou  $-1/2$ .

Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+)  $z$  sera  $\alpha(s)$  et celle pour le spin aligné le long de (-)  $z$  sera  $\beta(s)$ .

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. Cette fonction appelle une spin-orbitale et désignée par:

$$\Phi(r, s) = \chi(r) \eta(s) \quad (\text{III.14})$$

où  $r$  et  $s$  sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement.

Pour un système à  $2n$  électrons la fonction d'onde polyélectronique  $\Psi$  la plus simple s'écrira donc sous la forme d'un produit de deux fonctions spin-orbitales supposées normalisées :

$$\Psi = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \dots \Phi_{2n}(2n) \quad (\text{II.15})$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore suffisante pour décrire un système polyélectronique car elle ne prend en compte ni l'indiscernabilité entre les électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli [3]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin  $1/2$ ), la fonction d'onde totale du système doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, k, \dots, 2n) = -\Psi(1, 2, \dots, k, \dots, i, \dots, 2n) \quad (\text{III.16})$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron  $i$  occupe précisément la spin-orbitale  $i$ .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de  $n$  spin-orbitales [4,5]; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater»:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \cdots & \Phi_{2n}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \cdots & \Phi_{2n}(x_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \Phi_1(x_{2n}) & \Phi_2(x_{2n}) & \cdots & \Phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (\text{III.17})$$

Les variables  $x_i$  représentent ici les coordonnées d'espace et de spin.  $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$  est le facteur

de normalisation, les spin orbitales  $\Phi_i(\chi_j)$  sont orthonormées;  $2n$  étant le nombre d'électrons.

D'une part on constate que la forme déterminantale de la fonction d'onde est antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons puisque l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. D'autre part les spin-orbitales  $\Phi_i$  doivent être différentes les unes des autres car dans le cas contraire, le déterminant (III.17) s'annule.

Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel; ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.

#### III.4. Méthode Hartree fock

A partir de l'Hamiltonien électronique, donné par l'équation (III.12) et de la forme de la fonction d'onde équation (III.17), on peut trouver l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree-Fock [6]. Si on se limite à des systèmes à couches fermées (« closedshells »), c'est à dire sans électrons célibataires, le système d'équations de Hartree-Fock va se simplifier sous la forme qui suit et qui ne prend en compte que les orbitales spatiales  $\Phi$ . La seule fois où nous faisons référence au spin est lors du remplissage des orbitales ou nous plaçons deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité "aufbau").

$$F_i (\mathbf{1}) \Phi_i (\mathbf{1}) = \varepsilon_i \Phi_i (\mathbf{1}) \quad (\text{III.18})$$

Ici  $\varepsilon_i$  est l'énergie de l'orbitale  $i$  et  $F_i$  est l'opérateur de Fock donné par :

$$F_i = h(\mathbf{1}) + \sum [2j_j(\mathbf{1}) - K_j(\mathbf{1})] \quad (\text{III.19})$$

Dans l'équation (III.19) le terme  $h(\mathbf{1})$  est l'opérateur pour un électron.

$$h(\mathbf{1}) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (\text{III.20})$$

Ce terme prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions électron- noyaux.

Le terme  $j_j$  est l'opérateur Coulombien auquel correspond l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(\mathbf{1}) \Phi_j^*(\mathbf{2}) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(\mathbf{1}) \Phi_j(\mathbf{2}) d\tau_{12} \quad (\text{III.21})$$

où  $K_{ij}$  qui est l'opérateur d'échange auquel correspond l'intégrale d'échange suivante :

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(\mathbf{1}) \Phi_j^*(\mathbf{2}) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(\mathbf{2}) \Phi_j(\mathbf{1}) d\tau_{12} \quad (\text{III.22})$$

L'intégrale de Coulomb a un analogue classique alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde. Les intégrales de Coulomb et d'échange décrivent les interactions entre électrons. L'énergie électronique totale est obtenue par la sommation sur toutes les orbitales occupée et s'écrit dans l'hypothèse de couches fermées comme suit:

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{III.23})$$

$$I_j = \int \Phi_j(\mathbf{1}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \Phi_j(\mathbf{1}) d\tau_{12}$$

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(\mathbf{1}) \Phi_j^*(\mathbf{2}) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(\mathbf{1}) \Phi_j(\mathbf{2}) d\tau_{12} \quad (\text{III.24})$$

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(\mathbf{1}) \Phi_j^*(\mathbf{2}) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(\mathbf{2}) \Phi_j(\mathbf{1}) d\tau_{12}$$

Les équations de Hartree-Fock sont donc un jeu d'équations intégral-différentielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont définies en fonction des orbitales  $\Phi_i$  et  $\Phi_j$ . Autrement

dit pour déterminer  $F_i(1)$  dans l'équation (III.19) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales  $\Phi_j$ .

Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi. On construit ensuite l'opérateur de Fock et l'équation (III.18) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ auto cohérent (SCF = Self Consistent Field) [7] car les itérations se poursuivent jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. Ces équations peuvent s'interpréter comme étant des équations de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, et dont les valeurs propres sont les énergies monoélectroniques  $E_i$  associées aux fonctions propres, les spin-orbitales.

### III.5. L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan

Nous avons vu que les orbitales moléculaires optimales s'obtiennent en résolvant un ensemble d'équations différentielles non linéaires (ne pouvant être résolues rigoureusement que pour des atomes dans l'hypothèse d'une distribution électronique globale sphérique). Cette technique conduit à une tabulation des orbitales, ce qui les rend inadéquates pour un bon nombre d'applications. Si l'on désire obtenir des spin-orbitales moléculaires sous une forme analytique, on doit se résigner à résoudre de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

L'approximation LCAO proposée par Mulliken en 1941 [8] consiste à construire un jeu limité d'orbitales (OA)  $\chi_\mu$  qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires  $\varphi_i$  (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [9]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les équations de Hartree-Fock-Roothaan.

Si l'on considère un ensemble de  $m$  orbitales atomiques  $\chi_\mu$  servant de base au développement des  $m$  orbitales moléculaires  $\varphi_i(\mathbf{r})$  d'un système à couches fermées comportant  $2n$  électrons, les orbitales moléculaires seront exprimées alors comme une combinaison linéaire de ces  $m$  fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \chi_\mu \quad (\text{III.25})$$

Les  $C_{\mu i}$  sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base. En toute rigueur, le développement devrait être infini. Dans la pratique, il est clairement impossible de construire une base infinie d'orbitales  $\chi$ . Par convention les orbitales atomiques OA sont centrées sur les atomes (d'où leur nom) et le symbole  $\mu$  correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale  $\chi$ . Il faut encore remarquer que malgré le terme « d'orbitales atomiques », celles-ci ne sont pas toujours les orbitales auto-cohérentes de l'atome isolé. Par cette méthode, les orbitales  $i$  sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule et pour cette raison elles s'appelleront « orbitales moléculaires ». La terminologie généralement admise pour désigner des orbitales moléculaires (OM) obtenues par l'optimisation des coefficients des fonctions de base atomiques qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) est LCAO-MO. Les orbitales moléculaires doivent, en outre, respecter les conditions de normalisation et d'orthogonalité mutuelle que l'on écrit:

$$N_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m C_{\mu i} C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad (\text{III.26})$$

où  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker et  $S_{\mu\nu}$  est communément appelée intégrale de recouvrement des orbitales  $\chi_\mu$  et  $\chi_\nu$  et s'écrit :

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(\mathbf{r}) \cdot \chi_\nu(\mathbf{r}) \cdot dV_1 \quad (\text{III.27})$$

Ce développement, appliqué aux équations de Hartree-Fock, conduit aux équations de Hartree-Fock-Roothan auxquelles on applique une fois encore le principe variationnel: en minimisant l'énergie totale  $\varepsilon$  par rapport aux coefficients du développement et l'on obtient alors les équations suivantes:

$$\sum_{\nu} [F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}] \cdot C_{\nu i} = 0 \quad (\text{III.28})$$

où  $i=1,2,\dots,m$  étant les coefficients des orbitales moléculaires, et  $\mu=1,2,\dots,m$  étant les coefficients des orbitales atomiques. On aura les termes suivants :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \quad (\text{III.29})$$

$$H = \int \chi_{\mu}(1) \cdot H(1) \cdot \chi_{\nu}(1) \cdot dV_1 \quad (\text{III.30})$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda p} P_{\lambda p} \cdot \left[ \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_p(2) \cdot dV_1 dV_2 - \frac{1}{2} \cdot \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\lambda}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\nu}(2) \chi_p(2) \cdot dV_1 dV_2 \right] \quad (\text{III.31})$$

et

$$P_{\lambda p} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{occ} C_{\lambda i} \cdot C_{pi} \quad (\text{III.32})$$

est la matrice de population pour ce système à couches fermées. Le choix de la base constituée par les orbitales atomiques  $\chi_{\mu}$  est fondamental car il joue un rôle important, tant sur la précision des résultats, que sur les temps de calcul nécessaires pour les obtenir.

La résolution de ce système d'équations passe par l'annulation d'un déterminant construit sur les  $m$  équations à  $m+1$  inconnues (les coefficients  $C_{\mu i}$  et  $\varepsilon_i$  relatifs), ce qui conduit à l'équation séculaire du système étudié :

$$\begin{aligned} (F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11}) \cdot C_{1i} + (F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\ (F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{21}) \cdot C_{1i} + (F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\ (F_{31} - \varepsilon_i \cdot S_{31}) \cdot C_{1i} + (F_{32} - \varepsilon_i \cdot S_{32}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{3m} - \varepsilon_i \cdot S_{3m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\ \dots\dots\dots & \\ (F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1}) \cdot C_{1i} + (F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm}) \cdot C_{mi} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{III.33})$$

Sa résolution consiste alors à développer ce déterminant et à en trouver les racines ( les  $\varepsilon_i$  ) qui l'annulent. Chaque racine sera ensuite injectée à tour de rôle dans les équations de Hartree-Fock-Roothaan afin d'en obtenir les coefficients  $C_{\mu i}$  :

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m} \\ F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III.34})$$

Le système n'est linéaire qu'en apparence car les éléments de matrice  $F_{\mu\nu}$  sont quadratiques dans les  $C_{\mu i}$ . Toutefois, pour pouvoir le résoudre on suppose qu'il est linéaire et on travaille de façon auto-cohérente.

On remarque aussi que contrairement aux équations intégral-différentielles de Hartree-Fock, le système d'équations (III.28) est un système d'équations algébriques. Elles peuvent donc se ramener à l'équation séculaire, écrite dans sa forme générale déterminantale :

$$\left[ F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu} \right] = 0 \quad (\text{III.35})$$

qui peut aussi s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$FC = SCE \quad (\text{III.36})$$

Les programmes de calculs travaillent généralement sous forme matricielle, ce qui évite de devoir résoudre des équations du nième degré (où n est le nombre de fonctions de base); ces équations, après transformation orthogonale, deviennent alors :

$$F^t C^t = C^t E^t \quad (\text{III.37})$$

Ceci n'est rien d'autre qu'une équation aux valeurs propres et vecteurs propres, facilement résoluble par les ordinateurs. C'est une matrice carrée des coefficients du développement et E est le vecteur des énergies.

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mm} \end{bmatrix} \quad (\text{III.38})$$

✚ Les lignes représentent les coefficients des orbitales atomiques.

✚ Les colonnes représentent les coefficients de l'orbitale moléculaires.

La résolution itérative des équations de Roothaan peut se faire à plusieurs niveaux :

✚ Soit en calculant rigoureusement l'ensemble.  $H_{\mu\nu}$ ,  $S_{\mu\nu}$  et  $G_{\mu\nu}$  par des méthodes numériques appropriées et dans ce cas on a une méthode dite ab initio.

✚ Soit en négligeant un certain nombre d'intégrales et en paramétrant les intégrales restantes en faisant appel à des données expérimentales. De telles méthodes sont dites semi-empiriques.

### III.6. Bases d'orbitales atomiques

Les fonctions de base sont des fonctions spatiales qui doivent permettre de décrire la distribution électronique au sein d'un système moléculaire. Plus le nombre de fonctions de bases utilisées est important, meilleure sera la fonction d'onde polyélectronique obtenue par application du principe variationnel.

Il existe deux variétés de fonctions de bases: celles de type Slater [10] (STO pour Slater Type Orbital) et celles de type Gaussienne [11] (GTO pour Gaussian Type Orbital). Elles ont la forme suivante :

$$STO : \theta (\zeta, n, l, m, \vec{r} - \vec{R}_I, \theta, \phi) = N r^{n-1} \exp(-\zeta |\vec{r} - \vec{R}_I|) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{III.39})$$

$$GTO : \theta (\alpha, n, l, m, \vec{r} - \vec{R}_I, \theta, \phi) = N r^{n-1} \exp(-\alpha |\vec{r} - \vec{R}_I|^2) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{III.40})$$

où  $Y_{lm}$  est une harmonique sphérique,  $(n, l, m)$  sont les nombres quantiques principal, azimutal et magnétique respectivement,  $(r, \theta, \phi)$  représentent les coordonnées sphériques définissant la position de l'électron et  $N$  est un coefficient de normalisation. L'exposant  $\zeta$  caractérise la fonction de Slater et  $\alpha$  caractérise la gaussienne.

Ces fonctions sont centrées sur un atome défini par sa position  $\vec{R}_I$ , afin de pouvoir décrire le comportement d'une orbitale atomique. Si les fonctions de type Slater décrivent correctement la densité électronique près et loin du noyau, ce n'est pas le cas des fonctions de type gaussienne qui ont la mauvaise forme au voisinage du noyau et décroissent trop rapidement lorsqu'on s'en éloigne. Néanmoins l'utilisation des GTO est plus répandue que celle des STO car le produit de deux fonctions gaussiennes est une fonction gaussienne intégrable et dérivable analytiquement alors que celui de deux fonctions de type Slater ne peut être intégré que numériquement.

Pour compenser la représentation incomplète des orbitales atomiques des fonctions gaussiennes, on utilise donc la combinaison linéaire de plusieurs fonctions gaussiennes primitives comme fonction de base. Ces fonctions sont appelées fonctions gaussiennes contractées (CGF). Selon le nombre de CGF utilisées pour décrire les orbitales atomiques d'un atome, on distingue différentes classes de bases. Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et ses collaborateurs [12]:

- ✚ *Les bases minimales*: Elles ne comportent qu'une seule contraction par orbitale atomique. Ainsi, pour l'atome de carbone, une base minimale est composée d'une seule contraction de gaussiennes pour chaque orbitale atomique, à savoir 1s, 2s et 2px, 2py, 2pz.
- ✚ *Les bases double- $\xi$  (ou triple- $\xi$ , quadruple- $\xi$  quintuple- $\xi$ , ...)*: Elles sont construites à partir de 2 (ou 3, 4, 5, ...) contractions de fonctions gaussiennes par orbitale atomique, ceci permettant de décrire la fonction d'onde avec plus de précision. Par exemple, pour l'atome de carbone, une base double- $\xi$  contient deux contractions de fonctions gaussiennes pour représenter chaque orbitale atomique, qui sont désignées par 1s, 1s', 2s, 2s', 2px, 2px', 2py, 2py', 2pz et 2pz'.
- ✚ *Les bases dites « split-valence »*: Elles utilisent une seule contraction de gaussienne pour décrire les niveaux de cœur mais augmentent ce nombre pour décrire les niveaux de valence. La base 6-311G a été utilisée dans notre travail.

La base 6-311G est une base split-valence triple- $\xi$  (SV-TZ) dans laquelle les orbitales de cœur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la couche de valence sont représentées par trois fonctions contractées. La première est constituée de trois primitives, tandis que les deux dernières sont constituées d'une primitive chacune.

Des fonctions supplémentaires peuvent être ajoutées aux bases standard afin d'en améliorer la qualité, parmi lesquelles les fonctions de polarisation et les fonctions diffuses. Les premières permettent de déformer le nuage électronique. Par exemple l'ajout de fonctions de symétrie p permet de polariser des fonctions de symétrie s et de fonctions de symétrie d de polariser des fonctions de symétrie p. Les secondes utilisent de petits coefficients dans les gaussiennes pour permettre de décrire la présence d'une densité électronique loin des noyaux. Leur utilisation est particulièrement recommandée pour décrire la structure électronique des anions.

On note par le signe +, signifiant la présence d'orbitales diffuses, celle des orbitales de polarisation est notée par un astérisque (\*). Par exemple la base 6-311++ G\* désigne une base SV-TZ 6-311G avec des orbitales diffuses sur tous les atomes, et des orbitales de polarisation uniquement sur les atomes lourds.

Plus le set de fonctions choisi est grand, plus les orbitales moléculaires se rapprocheront de celles qui seraient obtenues si les équations de HF étaient résolues rigoureusement, ce qui est connu comme étant la *limite Hartree-Fock*.

### III.7. Limite de la méthode *Hartree-Fock*

Le fait que la *corrélacion électronique* (ou répulsion inter-électronique instantanée) soit négligée dans la méthode HF constitue un grand handicap. L'énergie de corrélation peut être définie comme étant la différence entre l'énergie non-relativiste exacte et l'énergie HF (à la limite HF).

Les effets de la corrélation électronique peuvent être subdivisés en deux catégories: la corrélation *dynamique* et la corrélation *statique*. La corrélation dynamique (short-range correlation) se réfère à la corrélation entre les mouvements des électrons provenant de la répulsion interélectronique de Coulomb.

La méthode SCF, dans laquelle les répulsions interélectroniques sont effectivement moyennées, ignore cet effet. La corrélation non dynamique (long-range correlation) se réfère aux autres déficiences de la fonction d'onde telle que l'incapacité à décrire correctement l'énergie de dissociation de la molécule de dihydrogène en deux atomes d'hydrogène, par exemple.

### III.8. La méthode de perturbation Møller-Plesset

La méthode de perturbation due à Møller-Plesset [13], est basée sur la théorie des perturbations et est généralement notée  $MP_n$ ,  $n$  étant un entier représentant l'ordre de perturbation considéré qui varie généralement de 2 à 6. Cette méthode est une adaptation aux systèmes poly-électronique de la théorie, plus générale, développée par Rayleigh et Schrödinger et connue sous le nom de théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT: Many Body Perturbation Théorie). Cette méthode consiste à écrire l'Hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie du système étudié sous la forme d'une somme d'un terme d'ordre zéro et de termes de perturbation de différents ordres. L'opérateur Hamiltonien d'ordre zéro considéré est la somme des opérateurs mono électroniques de Fock, soit:

$$H^0 = \sum_{i=1}^N F(i) \quad (\text{III.41})$$

$H$  étant l'Hamiltonien du système à  $N$  électrons, l'opérateur de perturbation  $V$  s'écrit

$$V = H - H^0 \quad (\text{III.42})$$

Dans ce cas, les déterminants mono-excités n'interagissent pas avec la fonction d'onde d'ordre zéro 0 (propriété connue sous le nom de théorème de Brillouin). La somme des énergies à l'ordre 0 et à l'ordre 1 est égale à l'énergie Hartree-Fock :

$$E_{HF} = E_0^0 + E_0^1 \quad (\text{III.43})$$

Les corrections dues à l'énergie de corrélation sont données par les termes d'ordre supérieur si bien que l'énergie Møller-Plesset à l'ordre n s'écrit :

$$E_{MP_n} = E_{HF} + \sum_{P=2}^n E_0^{(P)} \quad (\text{III.44})$$

En notant  $\alpha$  les états propres de  $H^0$  avec les valeurs propres  $E_\alpha^{(0)}$ , la contribution à l'ordre 2 s'écrit :

$$E_0^{(2)} = \sum_{\alpha \neq 0} \frac{|\langle 0 | V | \alpha \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} \quad (\text{III.45})$$

où seuls les déterminants  $\alpha$  correspondant aux doubles excitations par rapport à l'état de référence Hartree-Fock  $|0\rangle$  apportent une contribution non nulle.

La perturbation la plus couramment utilisée est cette perturbation au deuxième ordre. Elle est connue sous le nom de « MP2 ». Cette méthode permet de prendre en compte une grande partie de l'énergie de corrélation. Elle est perturbative et basée sur une référence unique (la fonction d'onde de Hartree-Fock).

### Méthode de Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2)

Cette approche, proposée par Møller-Plesset [13], tient compte de la corrélation électronique en utilisant la théorie des perturbations. L'Hamiltonien poly-électronique s'écrit :

$$H = H^0 + \lambda V \quad (\text{III.46})$$

$H^0$ , représente l'Hamiltonien d'ordre zéro, pris comme une somme d'opérateurs mono électroniques de Fock : l'équation (III.42)

La fonction d'onde et l'énergie du même état du système ont les formes suivantes:

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \quad (\text{III.47})$$

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 + \dots \quad (\text{III.48})$$

où  $E_n^0$ ,  $E_n^1$  et  $E_n^2$  sont respectivement les corrections énergétiques au premier, second et troisième ordre. La correction énergétique d'ordre  $n$  s'obtient en appliquant la méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger. Celle d'ordre 1 et qui correspond à l'énergie Hartree-Fock est donnée par l'équation (III.41).

L'énergie de corrélation est donnée par la somme des corrections énergétiques d'ordre supérieur à un. Celle du deuxième ordre est définie par [14]:

$$E_{MP2} = E_n^{HF} + E_n^2 \quad (\text{III. 49})$$

$$E_{MP2} = \sum_k e_k - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{1}{4} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \frac{\left\langle \frac{re}{tu} \right\rangle^2}{e_r + e_s + e_t + e_u} \quad (\text{II.50})$$

De la même manière, on obtient les autres ordres de perturbation.

Il faut noter que les énergies calculées par la méthode de Møller-Plesset peuvent être trouvées inférieures à l'énergie exacte du système du fait du caractère perturbatif de la méthode.

Cette méthode est très efficace et nécessite dans la pratique des temps de calculs acceptables.

Les méthodes ab initio ne font appel à aucun paramètre ajusté à l'expérience. Les calculs sont généralement plus complexes mais cette complexité ne signifie pas que les résultats soient exacts et non critiquables. En effet, ces méthodes utilisent toutes des approximations. Les calculs ab initio proviennent soit des méthodes d'Hartree Fock (et post-Hartree Fock) soit de celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces deux approches diffèrent dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Contrairement à la méthode d'Hartree Fock, la description du système quantique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité est basée non pas sur la fonction d'onde mais sur la densité électronique  $\rho(r)$ . Le principal avantage de la DFT est l'économie du temps de calcul.

### III.9. Un mot sur les méthodes post-Hartree-Fock

Les méthodes post- Hartree-Fock, comme l'interaction de configuration (CI), la multi-configuration SCF (MC-SCF), la théorie de perturbation Many-Body (MBPT) et la méthode Coupled-Cluster (CC), sont en général très efficaces pour retrouver l'énergie de corrélation, mais cependant à l'heure actuelle elles sont, pour la majeure partie d'entre-elles, trop lourdes pour être applicables à des systèmes dont le nombre d'atomes est grand.

Il s'est ainsi parallèlement développé à ces méthodes un modèle alternatif qui a atteint le statut de théorie à la fin des années 60. La *théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* est actuellement la seule permettant l'étude de systèmes chimiques de grande taille avec la prise en compte des effets de la corrélation électronique de manière satisfaisante.

### III.10. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se distingue des méthodes *ab initio* décrites précédemment car elle s'appuie sur la notion de densité électronique  $\rho(r)$  et non sur celle de fonction d'onde multiélectronique. Cette approche est basée sur deux théorèmes dûs à Hohenberg et Kohn [15].

Le premier stipule que "l'énergie totale d'un système dans son état fondamental ne dépend que de sa seule densité électronique  $\rho(r)$ " (l'énergie est donc une fonctionnelle de la densité électronique). Comme la densité détermine le nombre d'électrons ainsi que le potentiel  $V(r)$  exercé par les noyaux sur les électrons, elle peut alors décrire la fonction d'onde ainsi que les propriétés moléculaires telles que l'énergie. Le second théorème est l'analogue du principe variationnel appliqué à la densité.

Kohn et Sham [16] ont proposé ensuite une méthode pour obtenir la densité et l'énergie d'un système. Pour un potentiel externe  $V(r)$  donné, la fonctionnelle d'énergie électronique de l'état fondamental d'un système s'écrit comme la somme de plusieurs termes :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(r) V(r) dr + E_{xc}[\rho] \quad (\text{III.51})$$

où  $T[\rho]$  est l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction possédant la même densité  $\rho$  que le système réel. Les deux termes suivants caractérisent respectivement l'énergie d'attraction noyaux-électrons et l'énergie de répulsion biélectronique. Le dernier terme  $E_{xc}[\rho]$  est l'énergie d'échange-corrélation. Il contient les contributions d'échange et de corrélation ainsi que la différence entre  $T[\rho]$  et l'énergie cinétique réelle du système d'électrons en interaction.

En considérant que  $E[\rho]$  doit être stationnaire lors d'une légère variation de la densité électronique et qu'elle doit être soumise à la condition de normalisation, le principe variationnel conduit alors à des équations auto-cohérentes analogues aux équations de Hartree-Fock baptisées équations de Kohn-Sham :

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta + V(r) + V_{ee}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{III.52})$$

Ces équations seraient exactes si le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}$  était connu. La précision de la méthode réside donc dans le choix des fonctionnelles.  $E_{xc}[\rho]$ . Trois principaux types de fonctionnelles existent :

- **LDA** (Local Density Approximation).
- **GGA** (Generalized Gradient Approximation).
- Les fonctionnelles hybrides.

### III.10.1. Les fonctionnelles locales (LDA)

Elles dépendent uniquement de la densité électronique en chaque point du système et négligent toute influence de l'inhomogénéité du système. On distingue la contribution à  $E_{xc}^{LDA}$  due à l'échange ( $E_x^{LDA}$ ) et celle due à la corrélation ( $E_c^{LDA}$ ).

$$E_{xc}^{LDA} = (E_x^{LDA}) + (E_c^{LDA}) = E_x^{gazuniforme} + E_c^{locale} \quad (\text{III.53})$$

L'énergie de corrélation ne dépend que de la densité locale. La fonctionnelle de corrélation la plus connue est la fonctionnelle VWN (Vosko, Wilk et Nusair) [17].

La fonctionnelle LDA donne de bons résultats pour les géométries, toutefois les distances des liaisons impliquées dans des liaisons hydrogènes sont généralement trop courtes. Il se peut que, dans certains cas, que la fonctionnelle LDA donne un état de transition comme un minimum. De plus, au contraire de la méthode Hartree-Fock, la LDA surestime les énergies de liaison, par contre, les fréquences de vibrations sont généralement assez bonnes [18].

### III.10.2. Les fonctionnelles à correction de gradient (GGA)

Elles introduisent dans leur expression le gradient de la densité permettent de tenir compte de l'inhomogénéité de la distribution électronique et s'écrivent selon la forme suivante:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) d\vec{r} \quad (\text{III.54})$$

La fonctionnelle la plus connue pour l'échange est celle de Becke : Be88 [19].

Pour la corrélation, deux fonctionnelles très utilisées sont la fonctionnelle LYP [20] de Lee, Yang et Parr et la fonctionnelle PW91 [21] de Perdew et Wang.

La fonctionnelle GGA permet d'obtenir des géométries et des énergies de liaison plus correctes que la fonctionnelle LDA mais elle n'améliore pas le calcul des fréquences de vibration par rapport à la fonctionnelle LDA. En revanche, les barrières des surfaces d'énergie potentielle sont souvent sous-estimées [18].

### III.10.3. Les fonctionnelles hybrides

Il existe une troisième génération de fonctionnelles qui expriment l'énergie d'échange comme une fraction de l'énergie d'échange exacte (qui peut être obtenue par la méthode Hartree-Fock à condition de remplacer les spin-orbitales HF par les spin-orbitales Kohn-Sham), et une fraction d'énergie d'échange DFT, d'où le nom qui leur a été donné de fonctionnelles hybrides.

La plus utilisée actuellement est incontestablement la fonctionnelle B3LYP [22]. Elle utilise la fonctionnelle d'échange  $E_X^{B88}$  de Becke apparue en 1988 et la fonctionnelle de corrélation  $E_C^{LYP}$  de Lee, Yang et Parr utilisées toutes les deux comme corrections du gradient de la fonctionnelle d'échange et de corrélation LDA.

Dans cette fonctionnelle B3LYP le nombre de paramètres impliqués est mentionné, B3LYP signifie Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr, et est décrite comme:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0 (E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X (E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_C (E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (\text{III.55})$$

avec  $a_0 = 0.20, a_X = 0.72, a_C = 0.81$

$a_0, a_X$  et  $a_C$  sont des coefficients optimisés pour adhérer à des données expérimentales de systèmes standards servant de tests.

De nombreuses fonctionnelles sont actuellement disponibles et peuvent fournir des résultats très précis. Parmi ces fonctionnelles on peut citer la fonctionnelle PBE0 (PBE1PBE) [23] proposée par Adamo et Barone. Cette fonctionnelle ne contient aucun paramètre ajustable et elle a été testée sur un jeu de molécules de référence ainsi que pour des molécules faisant intervenir des métaux.

$$E_{XC}^{PBE} = E_{XC}^{GGA} + \frac{1}{4} (E_X^{HF} - E_X^{PBE}) \quad (\text{III.56})$$

$E_X^{PBE}$  C'est l'échange de la fonctionnelle PBE développé par Perdew, Burke et Ernzerhof [24]

$$E_X^{PBE} = \frac{b X^2}{1+a X^2} \quad (\text{III.57})$$

$$\text{et : } a = 0.00449 \quad b = 0.00336 \quad X = \frac{\nabla \rho}{\rho^{4/3}}$$

### III.11. Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, ce que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, métaux de transition...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...).

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

### III.12. Les modèles de solvation

Les méthodes théoriques, telles que la modélisation moléculaire permettent aujourd'hui de préciser au niveau atomique et de mieux rationaliser la relation structure/fonction des systèmes biologiques complexes dont les études expérimentales ne sont pas toujours simples à mettre en œuvre, ni évidentes à interpréter [25].

Le premier modèle de solvation connu est celui d'ONSAGER, qui a comme principe de mettre le soluté dans une cavité entourée de solvant sachant que cette dernière est sphérique et de rayon bien défini.

Une deuxième méthode plus sophistiquée, dénommée "Polarizable Continuum Model" (PCM) a été développée; celle-ci permet de travailler avec des cavités de forme plus réaliste, avec une surface découpée en une sorte de mosaïque constituée de petits polygones à courbure sphérique. L'interaction électrostatique entre le soluté et le solvant est dans ce cas décrite par un ensemble de charges ponctuelles, placées au centre de chaque petit élément de surface. Ce modèle permet donc une description plus réaliste de la cavité et plus précise en ce qui concerne l'énergie due à l'interaction électrostatique entre le soluté et le milieu environnant. Le modèle COSMO-PCM (CPCM) représente quant à lui une approche différente basée sur l'implémentation du Conductor like Screening Madel (COSMO). Dans le modèle COSMO, des charges de polarisation apparaissent aussi à la surface de la cavité.

Mais celles-ci sont définies de manière à annuler sur la surface le potentiel électrostatique total. C'est cette condition limite qui fait l'originalité et la simplicité de ce modèle [26].

Deux grandes stratégies se distinguent pour représenter le solvant en modélisation: le modèle explicite qui nous permet d'introduire le nombre voulu de molécules, et permet donc de moyennner les degrés de liberté du solvant. Il donne un bon traitement des interactions électrostatiques. Le modèle implicite qui traite les effets du solvant de façon macroscopique, il considère la molécule comme entourée d'un nuage de molécules de solvant, ce qui augmente les degrés de liberté et par conséquent prend beaucoup de temps [27]. Notre travail a été fait en utilisant ce dernier modèle de solvation.

### III.13. Modèle théorique basé sur la Théorie de la fonctionnelle de la densité

Parallèlement à la DFT fondamentale, présentée précédemment, une seconde branche s'est développée à partir des années 1980 dont le but consiste à donner un cadre théorique précis à des concepts souvent mal définis caractérisant la réactivité chimique.

Il s'agit du modèle de « DFT conceptuelle », selon l'appellation de R. G. Parr [28]. Ce modèle a été jugé le plus fructueux et semble toujours le plus prometteur [29]. Il constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques comme le potentiel chimique électronique, l'électronégativité, la dureté, la mollesse, l'électrophilicité, etc ...

### III.13.1. Le potentiel chimique

Deux définitions différentes ont été données au potentiel chimique :

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad \text{et} \quad \mu = \left( \frac{\delta E_{elec} [\rho_0]}{\delta \rho} \right)_v = v(\vec{r}) + \left( \frac{\delta F_{HK} [\rho_0]}{\delta \rho} \right) \quad (\text{III.58})$$

$\mu$ ,  $\rho(r)$ ,  $v(r)$  étant le potentiel chimique, la densité électronique et le potentiel externe du système respectivement.

C'est évidemment de la première définition qu'il tire son nom, par analogie avec le potentiel chimique thermodynamique. Le potentiel chimique mesure la tendance des électrons à s'échapper d'une molécule. C'est une constante caractéristique de la molécule. Il existe un lien étroit entre le potentiel chimique et l'électronégativité.

En effet, en 1961, Iczkowski et Margrave [30] ont défini l'électronégativité  $\chi$  comme :

$$\chi = - \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad (\text{III.59})$$

L'électronégativité  $\chi$ , peut être définie [31] comme étant la moyenne du potentiel d'ionisation  $I$  et de l'affinité électronique  $A$ , et peut servir pour prédire des réactivités chimiques [32]. C'est une mesure utile de la tendance d'une espèce à attirer des électrons.

*Potentiel d'ionisation I*: C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un système. C'est donc l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre ( $N$  électrons) au cation ( $N-1$  électrons) : ( $M + I \rightarrow M^+$ )

$$I = E(N-1) - E(N) \quad (\text{III.60})$$

*Affinité électronique A*: C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est donc le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion:



$$A = E(N) - E(N+1) \quad (\text{III.61})$$

**III.13.2. La dureté chimique et la mollesse globale**

La première dérivée partielle de  $\mu$  par rapport à  $N$  (le nombre total d'électrons) est définie comme la dureté (hardness) globale  $\eta$  du système [33].

$$2\eta = \left[ \frac{\partial \mu}{\partial N} \right]_{v(r)} = \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_{v(r)} = \frac{1}{S} \quad (\text{III.62})$$

$S$  étant la mollesse (softness) globale du système.

$\eta$  et  $S$  peuvent être écrits comme suit :

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (\text{III.63})$$

$$S = \frac{1}{I - A} \quad (\text{III.64})$$

**III.13.3. Indice d'électrophilicité**

L'indice d'électrophilicité  $\omega$  est lié au potentiel chimique  $\mu$  par la relation suivante [34]:

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (\text{III.65})$$

Cet indice exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire.

**III.14. Les Orbitales naturelles de liaison (NBO)**

L'objectif de la méthode NBO est de proposer un schéma de partition de l'espace fonctionnel associé à la fonction d'onde permettant de décrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis:

- ✚ doublets d'électrons de cœur
- ✚ doublets non liant dans la couche de valence
- ✚ doublets de liaison résultant de la mise en commun par deux atomes de deux électrons situés dans des orbitales hybrides.

L'information sur laquelle se fait la partition est contenue dans la fonction d'onde moléculaire et par conséquent des écarts à l'idéalité de la structure de Lewis sont attendus et devront pouvoir être décrits par la méthode NBO.

Dans l'analyse NBO, les interactions donneur–accepteur (liant–antiliant) sont prises en considération en examinant les interactions possibles entre les NBOs occupées (donneurs) type de Lewis et les NBOs vacantes (accepteurs) non-Lewis et l'estimation de leurs énergies par la théorie de la perturbation de deuxième ordre.

Pour chaque NBO (i) donneur et NBO (j) accepteur, l'énergie de stabilisation  $E$  liée à la délocalisation de  $i$  vers  $j$ , est explicitement estimée par l'équation suivante [35]:

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F_{(i,j)}^2}{E_j - E_i} \quad (\text{III.66})$$

où  $q_i$  est l'occupation de l'orbitale donneur,  $F_{(i,j)}$  est l'opérateur de Fock et  $E_i$ ,  $E_j$  sont les énergies des orbitales NBOs.

**Références du chapitre III**

- [1] D. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen Der Physik*, Ann. Phys. Rev, 389 (1927) 457–484.
- [2] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field, Part I. Theory and Methods. *Proc. Cambridge Philos.* 24 (1928) 89-110.
- [3] W. Pauli, The Connection Between Spin and Statistics, *Phys. Rev*, 58 (1940) 716-722.
- [4] J. C. Slater, Cohesion in Monovalent Metals, *Phys. Rev*, 35 (1930) 509-529.
- [5] J. C. Slater, Statistical Exchange-Correlation in the Self-Consistent Field, *Adv. Quantum Chem*, 6 (1972) 1-92.
- [6] W. Kohn, L.J. Sham, The extension of reference 1 to magnetized system is suggested in this paper for the purpose of computing the spin susceptibility of a paramagnetic inhomogeneous system, *Phys. Rev*, 140 (1965) 1133.
- [7] J. C. Slater, The Self-Consistent Field for Molecular and Solids, *Quantum Theory of Molecular and Solids*, 4 (1974) 549.
- [8] R. S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions, *J. Chem. Phys* 23 (1955) 1833-1840.
- [9] C. C. J. Roothaan New Developments in Molecular Orbital Theory, *Rev. Mod. Phys*, 23 (1951) 69-89.
- [10] J. C. Slater, Atomic Shielding Constants, *Phys. Rev*, 36 (1930) 57-64.
- [11] S. F. Boys, Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System, *Proc. R. Soc. London A*, 200 (1950) 542-554.
- [12] W. J. Hehre, J. A. Stewart, J. A. Pople Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System, *J. Chem. Phys*, 51 (1969) 2657-2664.
- [13] C. Møller, M. S. Plesset, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Phys. Rev* 46 (1934) 618-622.
- [14] J. L. Rivail, *Elements de chimie quantique*, CNRS Editions, Paris, (2012).
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev*, 136 (1964) 864-871.
- [16] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev*, 140 (1965) 1133.

- [17] S.H. Vosko, L. Wilk., M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200-1211.
- [18] H. Chermette, Density functional theory: A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry, *Coord. Chem. Rev.*, 699 (1998) 178-180.
- [19] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3098-3100.
- [20] C. Lee, W. Yang, R.G.Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785-789.
- [21] J. P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*, 33 (1986) 8822-8824.
- [22] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648-5652.
- [23] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 6158-6169.
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof Errata, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 1396-1396.
- [25] N. Basdevant, Un modèle de solvation semi-implicite pour la simulation des macromolécules biologiques, thèse de doctorat, Université Evry Val D'Essonne, (2003) 239.
- [26] M. Altarsha, Modélisation du mécanisme catalytique de l'urate oxydase, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1, (2005) 193.
- [27] G. Jeanmairat, Une théorie de la fonctionnelle de la densité moléculaire pour la solvation dans l'eau, thèse de doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, (2014) 157.
- [28] R. G. Parr, W. Yang, Density-functional theory of the electronic-structure of molecules, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46 (1995) 701-728.
- [29] P. Geerlings, F. Proft, W. Langenaeker, Conceptual Density Functional Theory, *Chem. Rev.*, 103 (2003) 1793-1874.
- [30] R. P. Iczkowski, J. L. Margrave, Electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3547-3551.

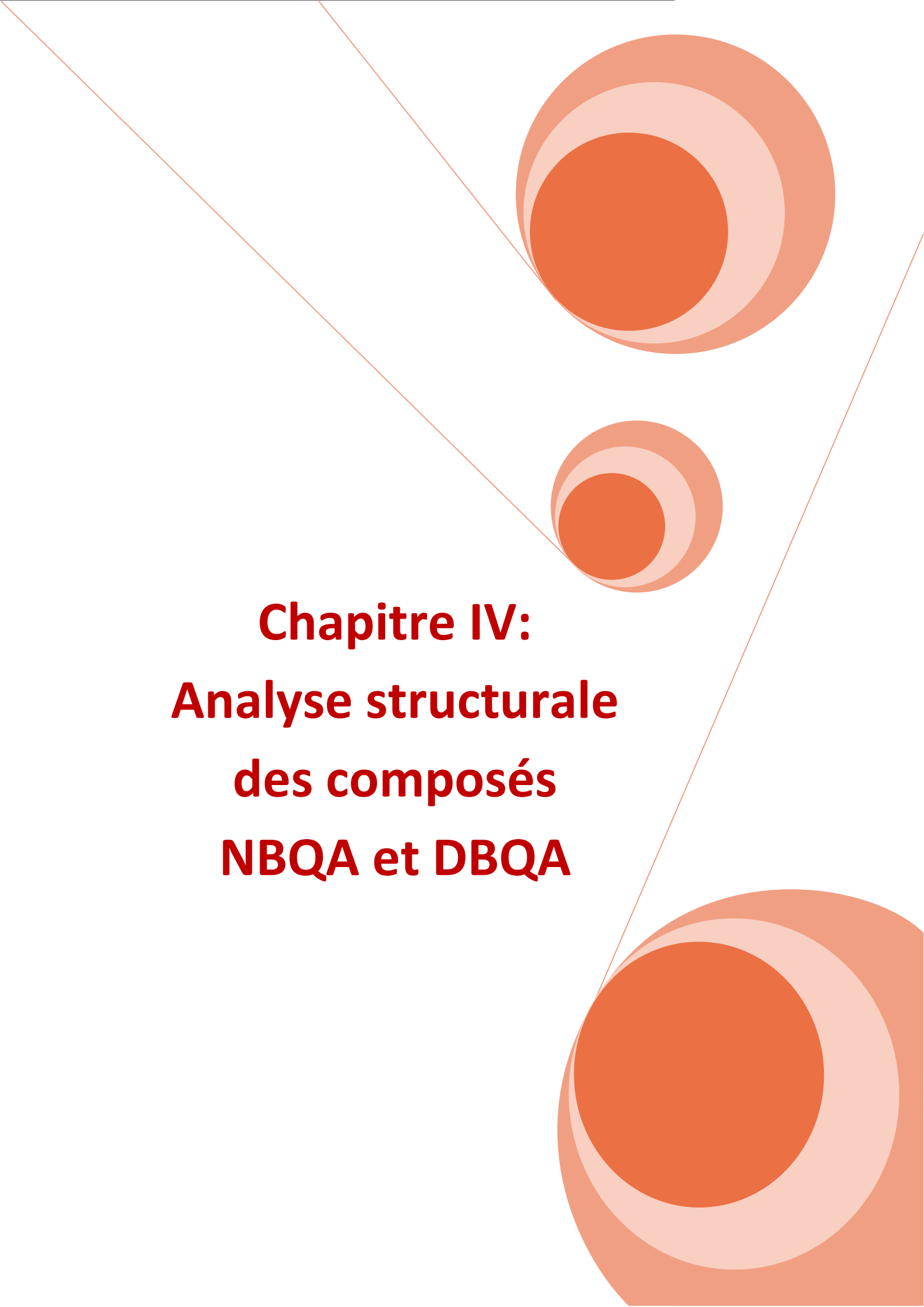
[31] R. S. Mulliken, A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities, *J. Chem. Phys.*, 2 (1934) 782-793.

[32] W. Yang, R.G. Parr, Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 82 (1985) 6723-6726.

[33] R. G. Parr, R. G. Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7512-7516.

[34] R. G. Parr, L. V. Szentpaly, S Liu, Electrophilicity Index. *Journal of the American Chemical Society*, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 1922-1924.

[35] T. Vreven, K. S. Byun, I. Komáromi, S. Dapprich, J. A. Montgomery, K. Morokuma, M. J. Frisch, Combining Quantum Mechanics Methods with Molecular Mechanics Methods in ONIOM, *J. Chem. Theory. Comput.*, 2 (2006) 815-826.

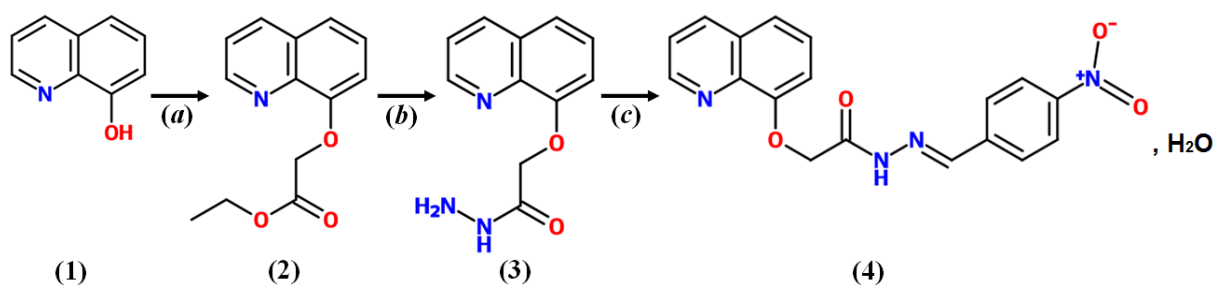


**Chapitre IV:  
Analyse structurale  
des composés  
NBQA et DBQA**

## IV.1. Détermination de la structure cristalline de E-N'-(4-ityrobenzylidene)-2-quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate (NBQA)

### IV.1. 1. Synthèse et caractérisations spectroscopiques

Le composé étudié E-N'-(4-ityrobenzylidene)-2-quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate (NBQA) est un cristal de couleur jaune et de formule brute  $C_{18}H_{14}N_4O_4 \cdot H_2O$ . Ce composé est un dérivé des quinoléines et a été synthétisé au niveau du Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) à l'université d'Oran-1 selon le schéma réactionnel suivant:



**Schéma. IV.1.** Synthèse de la molécule NBQA

#### Réactifs et conditions:

*a*:  $BrCH_2COOC_2H_5$ , acétone, reflux,

*b*:  $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ , éthanol, reflux.

*c* : Paranitrobenzaldéhyde, éthanol, reflux.

Le composé NBQA a été synthétisé comme indiqué par le mécanisme du schéma IV.1. La condensation de la 8-hydroxyquinoléine (1) s'effectue avec le bromoacétate d'éthyle dans de l'acétone sèche pendant 12 heures, en présence d'acétate de méthyle (quinoléine-8-yloxy) anhydre  $K_2CO_3$  (2). Ce dernier a été mélangé avec de l'hydrate d'hydrazine dans l'éthanol et le mélange a été chauffé au reflux pendant 1 heure. Le solide obtenu a été isolé, lavé avec de l'eau froide, filtré, séché et recristallisé dans l'éthanol pour donner le 2- (quinolin-8-yloxy) acétohydrazide (3). Ensuite, le para-nitrobenzaldéhyde a été ajouté à la solution de l'intermédiaire ainsi obtenu (composé 3) dans de l'éthanol absolu pour obtenir le composé en question (E) -N'-(4-nitrobenzylidène) -2- (quinolin-8-yloxy) acétohydrazide (4).

La structure de la molécule NBQA synthétisée est mise en évidence par la spectroscopie IR, RMN-<sup>1</sup>H et RMN-<sup>13</sup>C.

Le composé synthétisé (NBQA) présente en infrarouge des bandes principales caractéristiques entre 3000-3500, 1671, 1590, 1587, 1081 et 1110 cm<sup>-1</sup>.

- ✚ Une assez large bande d'absorption située entre 3000-3500 cm<sup>-1</sup> montre la présence de H<sub>2</sub>O. D'où l'impossibilité de détecter les bandes d'absorption de vibration stretching des groupements CH qui devaient être visibles en 3174 et 3093 cm<sup>-1</sup>,
- ✚ La fréquence de vibration notée à 1671 cm<sup>-1</sup> caractérise le groupement carbonyle (C=O),
- ✚ La bande de vibration d'élongation située à 1590 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la fonction imine (C=N),
- ✚ Présence de deux bandes d'absorption à 1338 cm<sup>-1</sup> et à 1504 cm<sup>-1</sup> ainsi que bande d'absorption à 468 cm<sup>-1</sup> indiquent la présence du groupement nitro NO<sub>2</sub> aromatique,
- ✚ Les fréquences de vibrations mesurées à 1587, 1081 cm<sup>-1</sup> et 1110 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à la double liaison C=C, la liaison simples C-N et la liaison simple N-N, respectivement.

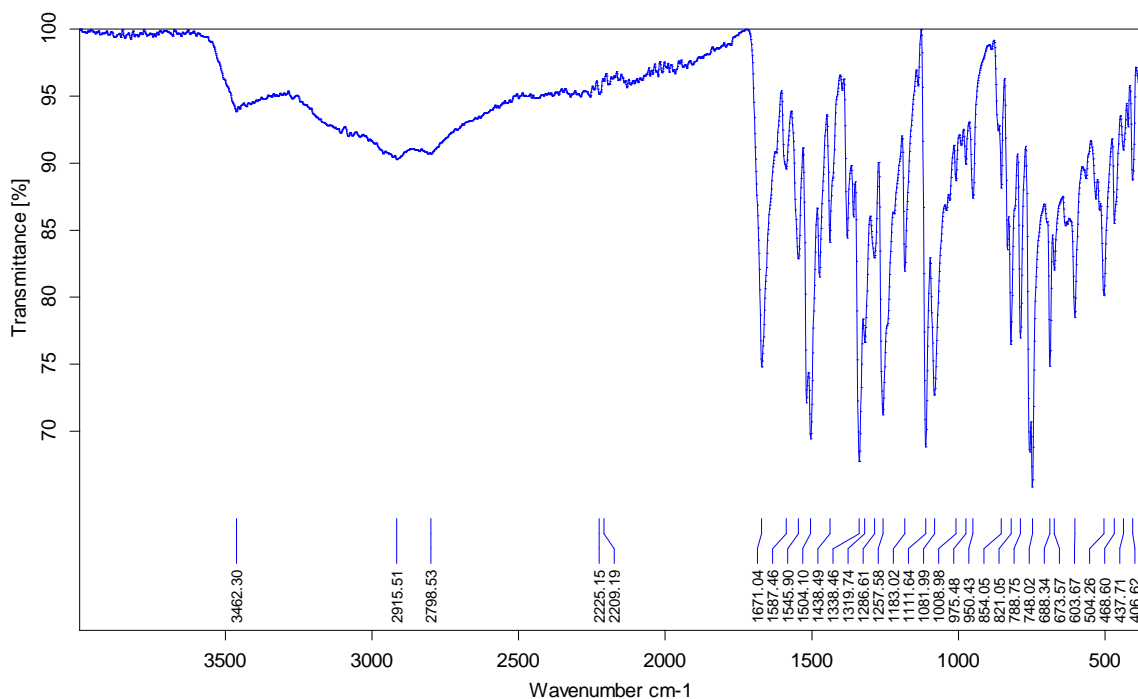


Figure. IV.1. Spectre FT-IR de la molécule NBQA

Pour confirmer ce résultat nous avons effectué des mesures par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN). Ces mesures nous permettent d'avoir des informations sur notre molécule.

Les résultats de la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  obtenus pour la molécule NBQA sont cités ci-après et le spectre expérimental est représenté sur la figure IV.2.

**$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  (ppm) :**

12.49 (s, 1H, N-H), 8.96 (d, 1H, H-quinolin near N), 8.48 (s, 1H, N=CH), 8.28-7.33 (m, 9H, Ar-H), 4.99 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz)  $\delta$  (ppm):**

176.44(C=O), 165.76, 165.01(C-NO<sub>2</sub>), 154.25 (C=N quinolin), 152.21, 148.99, 148.67, 146.02, 139.85, 137.09, 129.79, 128.27, 127.29, 123.92, 122.71, 122.14, 114.88, 71.44 (O-CH<sub>2</sub>).

En effet, le spectre RMN du proton (Figure IV.2.a) présente en plus des pics de résonance correspondant aux cycles quinoléine et phényle de NBQA (de 7.33 à 8.96 ppm) un signal caractéristique du groupement NH à une valeur plus élevée (12,49 ppm) en raison du caractère électronégatif de l'atome N. Le pic singulet caractéristique de deux protons de OCH<sub>2</sub> est apparu à  $\delta = 4.99$  ppm. Cette grande valeur est directement liée à la coordination de l'atome d'oxygène électronégatif et les deux protons du groupe CH<sub>2</sub> sont dans le même environnement.

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (Figure IV.2.b) montre les différents signaux relevant des carbones de NBQA et confirme la présence du groupement carbonyle (176.44ppm) que nous n'avons pas pu caractériser par RMN  $^1\text{H}$ . Les déplacements chimiques des atomes de carbone C<sub>8</sub> et C<sub>16</sub> présentent les valeurs les plus élevées car ils sont directement liés aux atomes d'oxygène qui sont connus pour leur grande électro-négativité. De plus, le déplacement chimique de l'atome C<sub>12</sub> est calculé dans la région de haute résonance avec une valeur de 147,089 ppm due à l'effet du groupe imino (C = N).

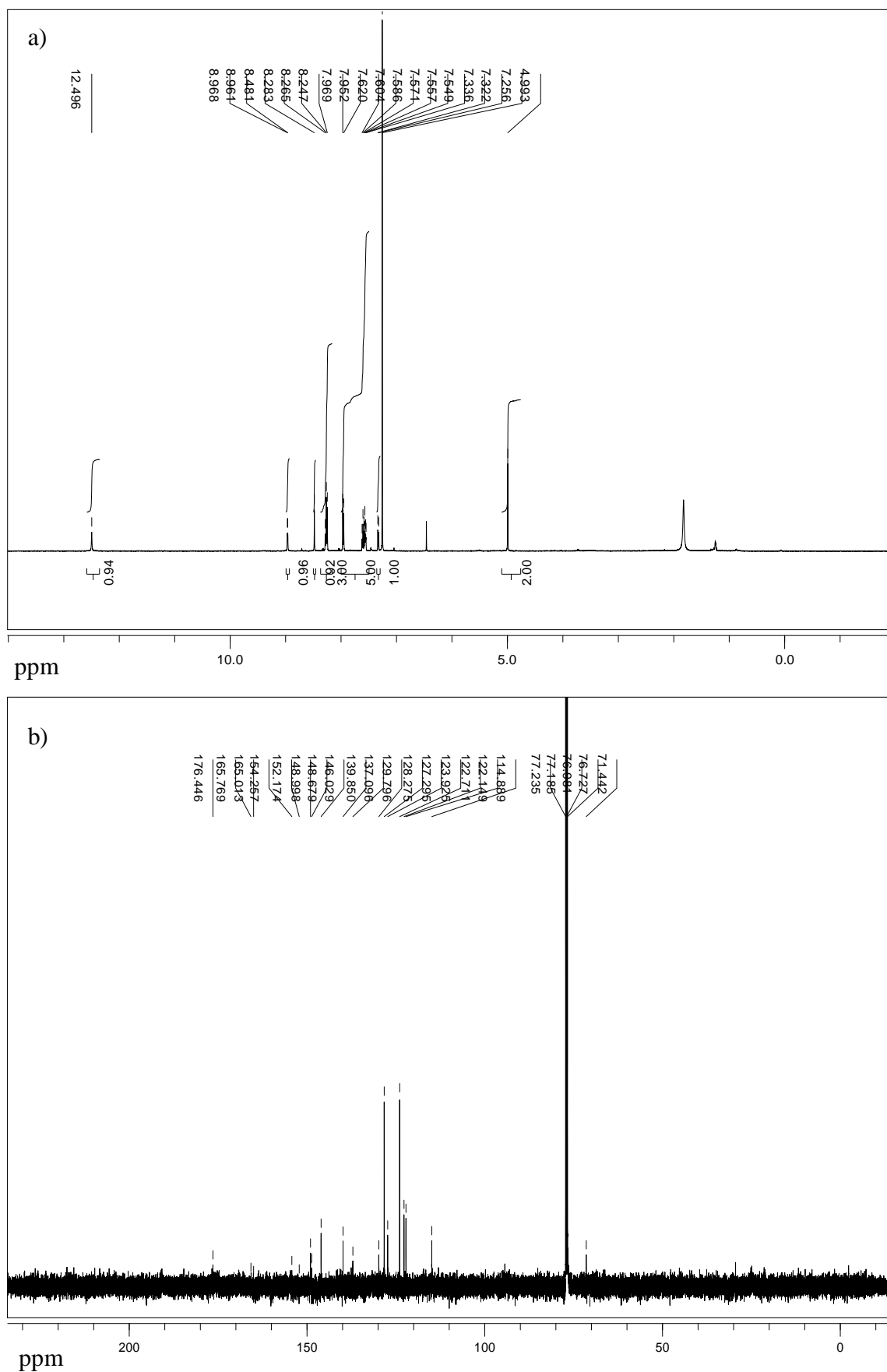
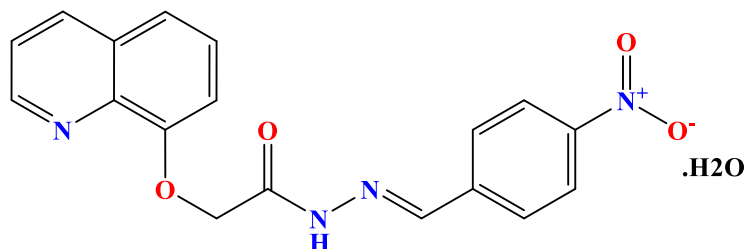


Figure. IV.2. Spectre RMN de la molécule NBQA : a)  $^1\text{H}$ , b)  $^{13}\text{C}$

Les résultats obtenus à l'aide des deux techniques d'analyses (IR et RMN) confirment la structure proposée. La figure ci-dessous illustre la formule développée de la molécule NBQA.



**Figure. IV.3.** Formule développée de la molécule NBQA

#### IV.1. 2. Étude structurale

La détermination structurale sera faite à l'aide du programme SHELXS [1] implémenté dans le programme WinGX version 1.80.05 [2]. En fait, WINGX est une interface Windows qui regroupe des logiciels nécessaires aux traitements de la plupart des problèmes cristallographiques.

#### ✚ Recherche des paramètres de la maille

L'analyse par diffraction des rayons X de ce monocristal a conduit à une maille monoclinique avec les paramètres suivants :

$$a = 21.8850 \text{ \AA}, b = 11.8960 \text{ \AA}, c = 13.0420 \text{ \AA}.$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 92.620^\circ.$$

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

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

$$Z = \frac{\rho \cdot V \cdot N}{M} \quad (\text{IV.1})$$

$\rho$ : Masse volumique,

$V$  : Volume de la maille,

$N$  : Nombre d'Avogadro,

$M$  : Masse moléculaire.

Le volume de la maille monoclinique est donné par la formule suivante :

$$V = a.b.c (\sin \beta) \quad (\text{IV.2})$$

Donc  $V = 3391.86 \text{ \AA}^3$

- La masse volumique de la molécule NBQA est de  $1.443 \text{ g/cm}^3$ .
- La formule chimique de la molécule étudiée est  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et sa masse molaire est égale à  $368.35 \text{ g/mol}$ .

En utilisant la formule (IV.1), nous trouvons :  $Z=8$  (huit molécules par maille).

#### Détermination du groupe d'espace

Le groupe d'espace peut être déterminé soit par l'examen manuellement du fichier NBQA.hkl ou direct par le logiciel WING X :

##### ➤ Par l'examen direct du fichier filename.hkl

L'examen attentif du fichier filename.hkl permet de :

- Rechercher les extinctions systématiques sur hkl dues au mode de réseau A, B, C, I, F.
- Rechercher les extinctions systématiques dues aux plans de glissement et aux axes hélicoïdaux.

Connaissant les règles d'extinctions systématiques, les Tables Internationales de Cristallographie [International tables, vol A, (1999)] permettent de proposer un ou plusieurs groupes d'espace. Cet examen a révélé l'existence des conditions de réflexions suivantes :

$$hkl : h+k=2n, \quad 0k0 : k=2n$$

$$h0l : h, l=2n, \quad h00 : h=2n$$

$$0kl : k=2n \quad 00l : l=2n$$

$$hk0 : h+k=2n$$

Le groupe d'espace étant alors :  $\text{C2/c}$

Système cristallin : Monoclinique

Groupe ponctuel :  $2/m$

Les positions équivalentes qui correspondent à ce groupe d'espace sont [3]:

$$\begin{array}{ll} 1. x, y, z & 3. -x, -y, -z \\ 2. -x, y, -z+1/2 & 4. x, -y, z+1/2 \end{array}$$

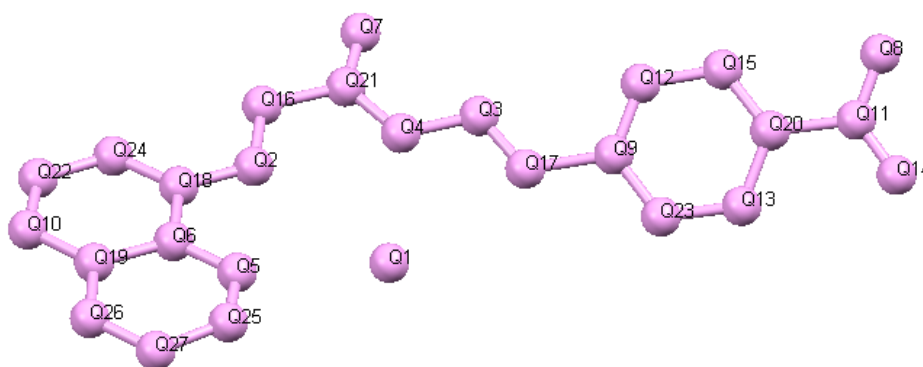
Les données cristallographiques de la maille élémentaire de la molécule NBQA et les conditions d'enregistrement des données sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau IV.1.** Paramètres cristallographiques et conditions de mesures de NBQA

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O
Masse molaire (g/mol)	368.35
Système cristallin	Monoclinique, C2/c
Température (K)	173
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	21.885 (3), 11.896 (1), 13.042 (2)
$\beta$ (°)	92.62 (1)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3391.9 (8)
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.443
<i>Z</i>	8
Coefficient d'absorption ( $\mu$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0.108
Dimensions du cristal (mm)	0.20 × 0.18 × 0.16
Couleur	Jaune
<b>Enregistrement des données</b>	
Diffractomètre	Kappa CCD Nonius
Type de radiation	Mo K $\alpha$
Longueur d'onde (Å)	0,71073
N <sup>bre</sup> des réflexions mesurées, indépendantes, utilisées	15924, 3567, 2700
<i>h</i>	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 26
<i>k</i>	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 14
<i>l</i>	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 17
$\theta$ min (°)	3.28
$\theta$ max (°)	28.072

### Stratégie de la résolution et l'affinement

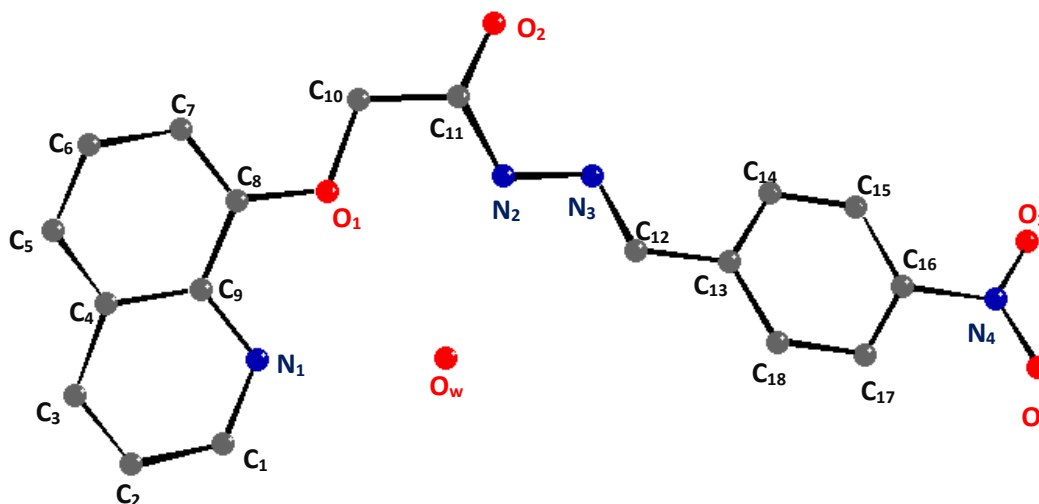
Deux fichiers sont nécessaires pour le lancement de cette procédure. Un fichier contenant les réflexions mesurées (NBQA.hkl) et un second fichier contenant les données cristallographiques de la molécule avec les instructions correspondantes (NBQA.ins). L'exécution du programme SHELXS a donné les différents pics de densité. Les maxima de ces pics correspondent aux positions des différents atomes de la molécule étudiée. La figure IV.4 illustre les pics de densité de la molécule obtenue à l'aide du programme Mercury [4] après élimination des pics parasites.



**Figure. IV.4.** Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule

Par une simple examination, nous avons pu obtenir les positions des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote. Chaque pic intense représente un atome dont sa position est donnée suivant sa localisation dans la formule brute.

Le squelette de la molécule obtenue à l'aide du programme Cameron [5] après l'identification des pics est illustré dans la figure IV.5.



**Figure. IV.5.** Structure de la molécule NBQA après résolution (sans atomes d'hydrogène)

*Affinement de la structure*

Une première estimation de la densité électronique est obtenue par les modules des facteurs de structure observés et par les phases qui contribuent à construire le modèle initial. Ensuite, le modèle est affiné et les paramètres sont modifiés. Avec les nouvelles phases et les facteurs structurels observés, la densité électronique peut être calculée. A ce stade, la qualité du modèle est vérifiée en voyant la densité résiduelle. S'il ne reste aucune densité significative, le modèle est acceptable; sinon, le modèle est reconstruit et l'affinement est poursuivi jusqu'à la «satisfaction» (figure IV.6).

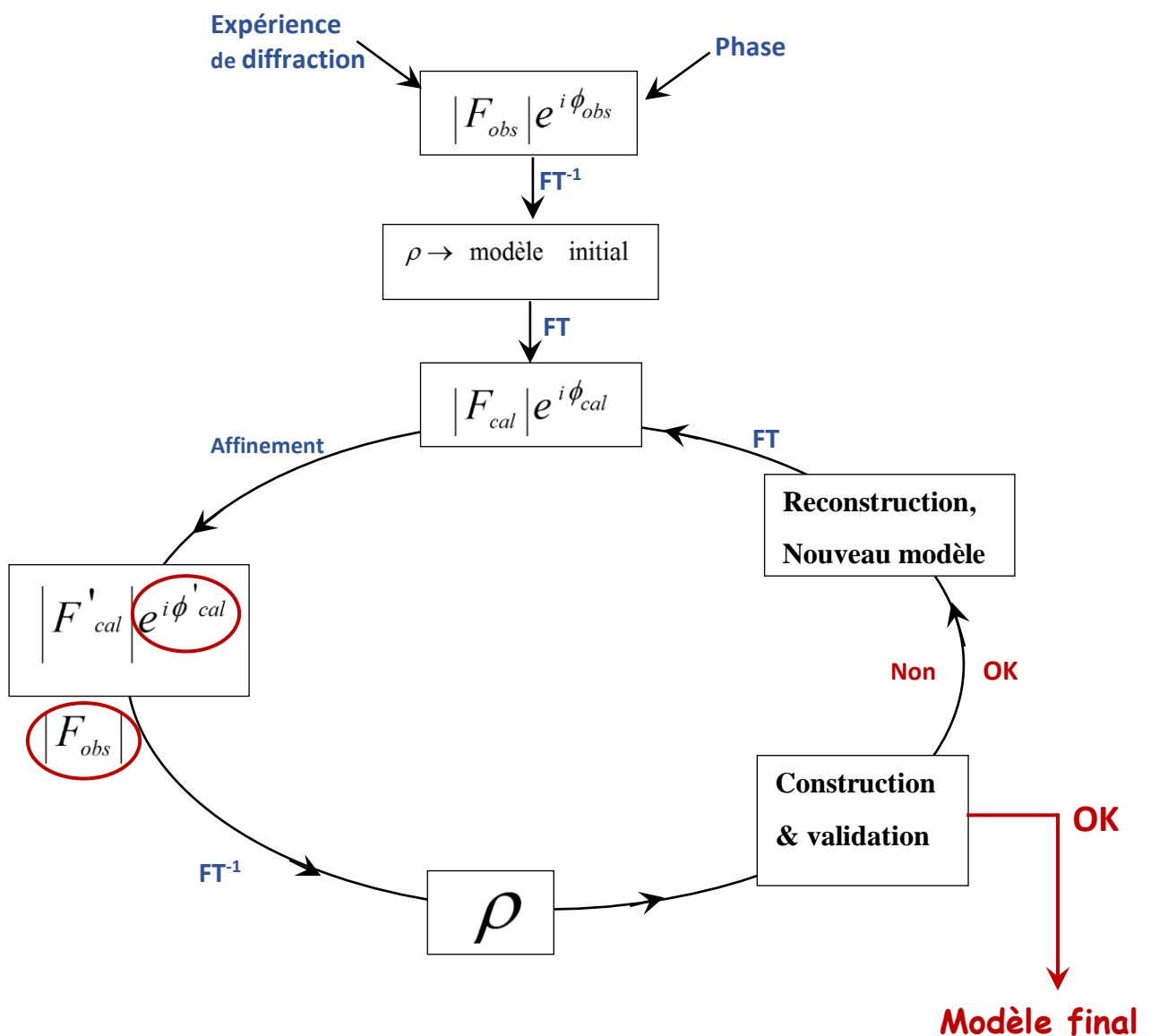


Figure. IV.6. Procédure d'affinement

L'affinement de la structure permet d'améliorer les positions des atomes de la molécule obtenue lors de la résolution de structure. Il est effectué à l'aide de la méthode des moindres carrés, disponibles dans le programme SHELXL-2014 [6]. Cette méthode permet de minimiser les écarts entre les intensités observées et celles calculées, en d'autres termes, à minimiser la somme des carrés d'erreurs.

Deux fichiers sont nécessaires pour l'exécution du programme de SHELXL:

- un fichier NBQA.hkl contenant les intensités des réflexions ainsi que leurs indices de Miller correspondants.
- un fichier NBQA.ins contient les coordonnées des atomes obtenues lors de la résolution structurale et les instructions de l'affinement.

L'expression analytique du facteur de structure est la suivante :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[-2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(-2\pi^2 \begin{bmatrix} \beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \\ 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl \end{bmatrix}\right) \quad (\text{IV.3})$$

Cette formule se présente sous la forme d'une équation à 9N variables. Chacun des N atomes a 9 paramètres. Pour résoudre ce problème, il nous faut donc 9N équations. Les paramètres suivants doivent être affinés d'une manière successive et individuelle :

- le facteur d'échelle.
- les positions atomiques.
- les paramètres d'agitation thermique.

Les premiers cycles d'affinement consistent à ramener les facteurs d'échelle observés et calculés à la même échelle en fixant les positions atomiques par l'instruction « AFIX ».

Après l'affinement, la valeur de R obtenu est de l'ordre de 15,45%.

Ensuite, nous avons procédé à l'affinement des positions atomiques  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  des atomes de la molécule. Par conséquent, le nombre de variables  $N_v$ , devient alors 3N (N= 18 atomes de Carbone + 5 atomes d'Oxygène + 4 atomes d'Azote) alors  $N_v = 81$ .

L'affinement des paramètres positionnels des différents atomes a permis de réduire la valeur de R à 11,38 %. A cette étape d'affinement, une nette amélioration des positions atomiques a été remarquée. Les positions des atomes obtenues seront fixées pour permettre l'affinement des autres paramètres.

L'introduction du facteur de température propre à chaque type d'atome nous conduit à effectuer un affinement isotrope pour tous les atomes. A ce stade d'affinement, le nombre de paramètres à affiner s'élève à  $N_v = 108$  (trois coordonnées  $x, y, z$  et la composante du facteur de température pour  $4N$  atomes) et le facteur de reliabilité  $R$  s'est fixé à la valeur de 9 %. On constate que l'agitation thermique isotrope a permis de réduire la valeur de  $R$ .

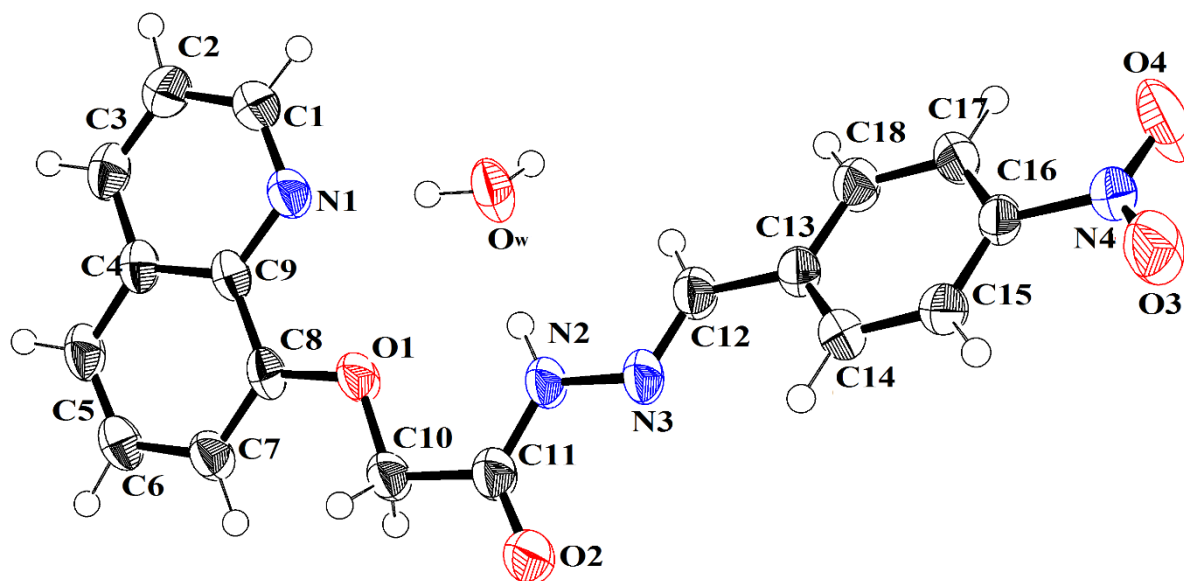
Nous procédons ensuite à l'affinement du facteur de température anisotrope en incorporant les six paramètres d'agitation thermique pour chacun des atomes. Le nombre de paramètres affinaibles est amené à  $9N$ , chacun des  $N$  atomes ayant trois coordonnées et les six composantes du tenseur d'agitation thermique. A ce stade d'affinement, le facteur  $R$  est alors réduit à la valeur de 7,85 %.

Pour clôturer cette procédure d'affinement de structure, nous avons localisé les atomes hydrogènes dans leurs positions théoriques en tenant compte de l'hybridation de l'atome porteur de ces hydrogènes, avec l'utilisation de l'instruction HFIX. Les atomes hydrogènes sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique isotrope identique.

La procédure d'affinement se termine avec la convergence du facteur  $R$  dont la valeur est égale à 3.68 %.

La structure obtenue a fait l'objet d'une déposition légale au *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) sous le code CCDC 2006263.

La figure IV.7, réalisée avec le programme ORTEP [2] montre l'unité asymétrique du (E)-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate.

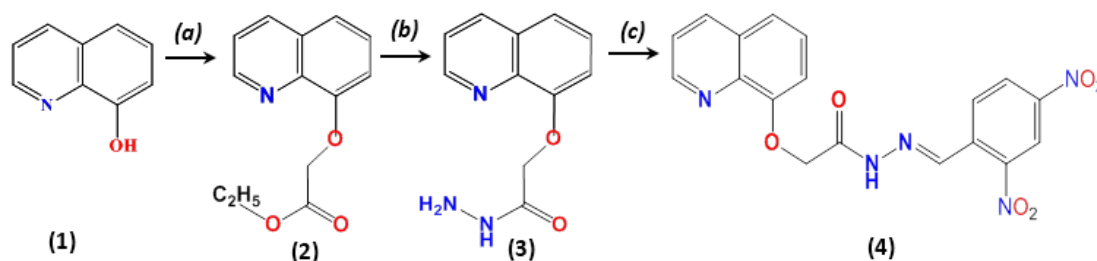


**Figure. IV.7.** Structure de la molécule NBQA. Les ellipsoïdes sont dessinées pour une probabilité de présence de 50% sauf pour les atomes d'hydrogène représentés par des sphères de diamètre arbitraire

## IV.2. Détermination de la structure cristalline de (Z)-N'-(2,4-dinitrobenzylidène)-2-(quinolin-8-yloxy) acétohydrazide (DBQA)

### IV. 2. 1. Synthèse et caractérisations spectroscopiques

Le composé (Z) -N'-(2,4-dinitrobenzylidène) -2-(quinolin-8-yloxy) acétohydrazide (DBQA), de formule chimique  $C_{18}H_{13}N_5O_6 \cdot H_2O$ , a été synthétisé au Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA) de l'Université d'Oran 1, selon le schéma réactionnel suivant:



**Schéma. IV.2.** Synthèse de la molécule DBQA

**Réactifs et conditions:**

(a):  $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , acétone, reflux.

(b):  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , éthanol, reflux.

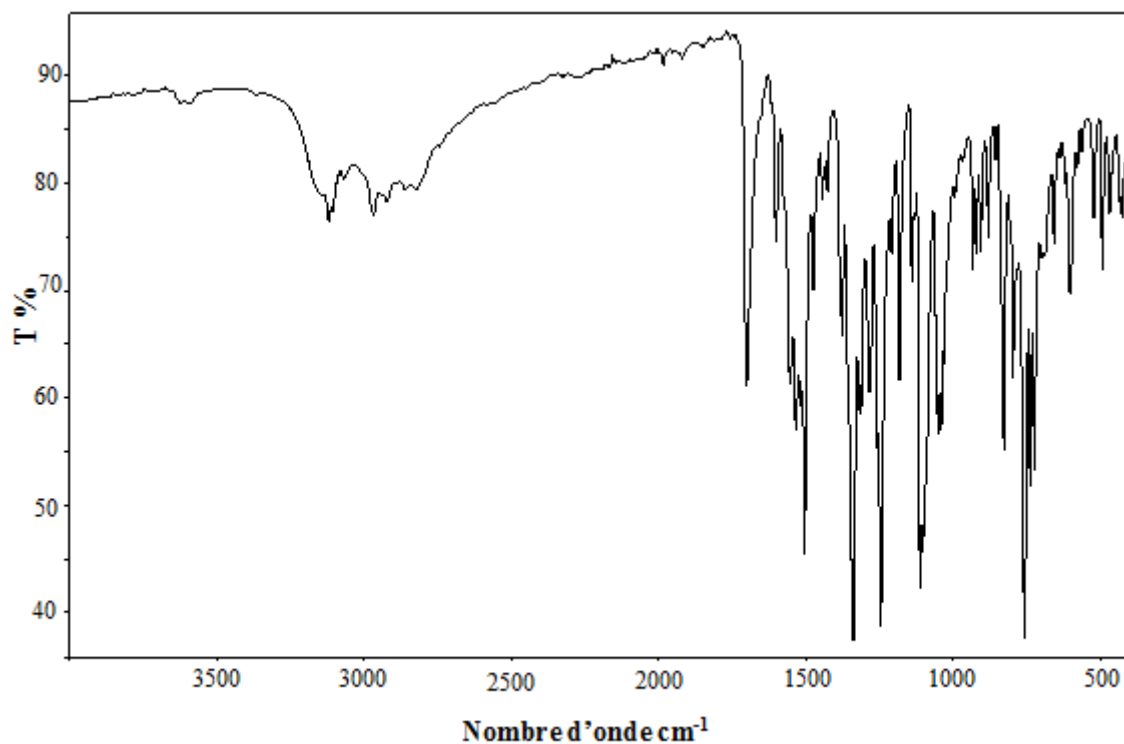
(c): (2,4)- $\text{diNO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ , éthanol, reflux.

Le composé (Z)-N'-(2,4-dinitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acétohydrazide (4) est préparé à partir de la condensation de 2-(quinolin-8-yloxy) acétohydrazide (3) et l'aldéhyde (2,4)- $\text{diNO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$  dans l'éthanol en présence de Carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$  anhydre. Le mélange est porté au reflux pendant 12 heures. Le produit obtenu sous forme de poudre est purifié par recristallisation dans l'éthanol.

La structure de la molécule DBQA synthétisée est mise en évidence par la spectroscopie IR, RMN- $^1\text{H}$  et RMN- $^{13}\text{C}$ .

Sur le spectre infrarouge des cristaux de DBQA, quasiment tous les modes de vibration sont visibles (Figure IV.8).

- ✚ Une bande large observée entre  $3781$  et  $3610 \text{ cm}^{-1}$  correspond à une vibration de valence  $\nu(\text{OH})$  confirme la présence de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  dans le composé.
- ✚ Les bandes apparues entre  $3239$  et  $3066 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations stretching des groupements C-H aromatiques.
- ✚ La fréquence de vibration notée à  $1760 \text{ cm}^{-1}$  caractérise le groupement carbonyle (C=O).
- ✚ Les absorptions intenses vers  $1652$  et  $1598 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations  $\nu(\text{C}=\text{N})$  asymétrique et  $\nu(\text{C}=\text{N})$  symétrique.
- ✚ Les deux bandes de vibration remarquées à  $3059 \text{ cm}^{-1}$  et  $3163 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à l'élongation  $\text{CH}_2$  asymétrique et symétrique respectivement.
- ✚ Présence de deux bandes d'absorption à  $1356 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1573 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que bande d'absorption à  $505 \text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence du groupement nitro  $\text{NO}_2$  aromatique.
- ✚ Les fréquences de vibrations mesurées à  $1641 \text{ cm}^{-1}$  et  $1368 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la double liaison C=C et la liaison simple C-N, respectivement.



**Figure. IV.8.** Spectre FT-IR de la molécule DBQA

L'analyse RMN du composé DBQA confirme les résultats de la spectroscopie IR.

Nous observons dans la région entre 7.33 et 9.11 ppm sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Figure IV.9.a) les différents protons qui possèdent des couplages bien différenciés. Dans le spectre nous retrouvons les pics correspondant au système aromatique, au groupement NH, ainsi que les protons ( $\text{CH}_2$ ).

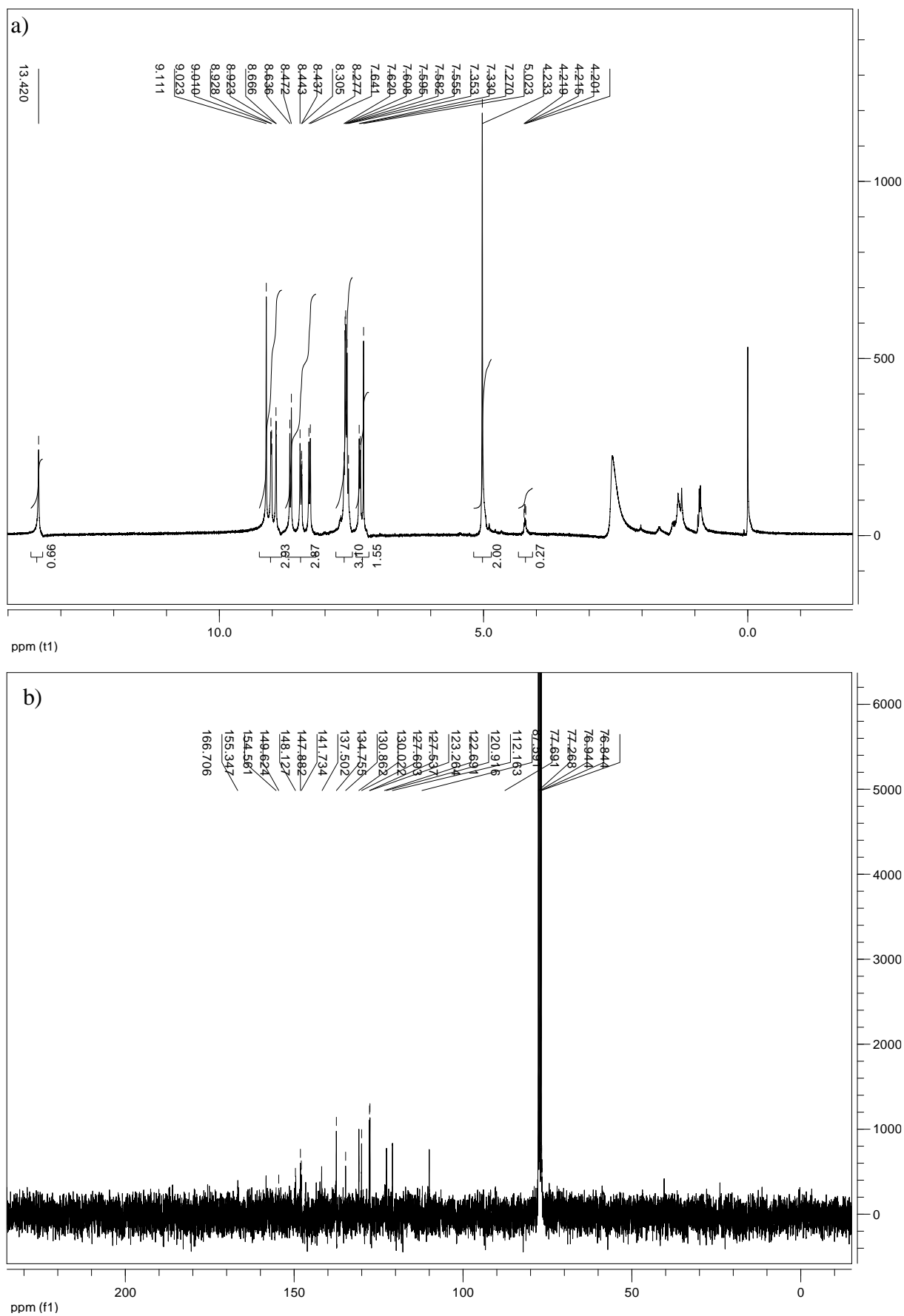
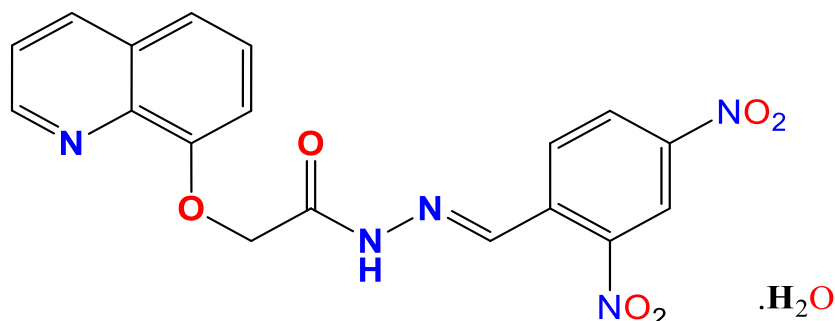


Figure. IV.9. Spectre RMN de la molécule DBQA : a)  $^1\text{H}$ , b)  $^{13}\text{C}$

Les résultats obtenus à l'aide des deux techniques d'analyses (IR et RMN) confirment la structure proposée. La figure ci-dessous illustre la formule développée de la molécule DBQA.



**Figure. IV.10.** Formule développée de la molécule DBQA

#### IV. 2. 2. Étude structurale

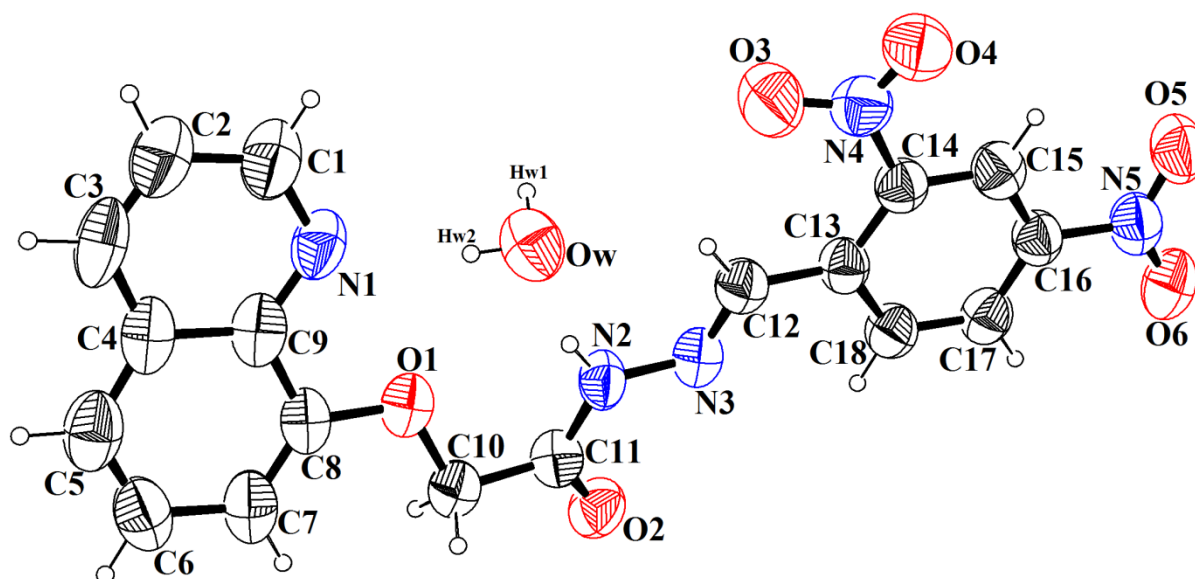
Le modèle structural du composé DBQA a été déterminé avec les mêmes étapes utilisées dans le cas du composé NBQA.

La structure (Figure IV.11) a été résolue par les méthodes directes. Les calculs d'affinements ont été réalisés par le programme SHELXL-2014 [6], basé sur la méthode des moindres carrés. Les coordonnées des 30 atomes lourds de la structure (C, O, N), ainsi que leur facteur de température isotrope ont tout d'abord été affinés. Après introduction des hydrogènes, dont les coordonnées ont été déterminées à partir d'une série de synthèse de Fourier-différence, une nouvelle série d'affinement des atomes lourds a été effectuée en tenant compte de leurs coefficients d'agitation thermique anisotrope:  $R = 0,05$  pour 2072 réflexions avec  $I > 2 \sigma(I)$ .

Les conditions de mesure et de traitement des intensités diffractées ainsi que les résultats de l'affinement sont consignés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2. Paramètres cristallographiques et conditions de mesures de DBQA

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O
Masse molaire (g/mol)	412.35
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinique, P-1
Température (K)	295
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7.3171 (16), 17.029 (4), 17.336 (5)
$\alpha$ (°), $\beta$ (°), $\gamma$ (°)	118.645 (17), 93.922 (19), 92.650 (18)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1883.6 (8)
<i>Z</i> , Densité (g/cm <sup>3</sup> )	4/1.458
Coefficient d'absorption ( $\mu$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0.12
Dimensions du cristal (mm)	0.20 × 0.18 × 0.16
Couleur	Jaune
<b>Enregistrement des données</b>	
Diffractomètre	Kappa CCD Nonius
Type de radiation	Mo K $\alpha$
Longueur d'onde (Å)	0,71073
N <sup>bre</sup> des réflexions mesurées, indépendantes, utilisées <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	19104, 6980, 2072
<i>h</i>	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8
<i>K</i>	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20
<i>L</i>	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
$\theta$ min (°)	1.35
$\theta$ max (°)	25.66



**Figure. IV.11.** Structure de la molécule DBQA. Les ellipsoïdes sont dessinées pour une probabilité de présence de 50% sauf pour les atomes d'hydrogène représentés par des sphères de diamètre arbitraire

L'étude par diffraction des rayons X nous a permis de confirmer la structure des deux composés NBQA et DBQA prédites par la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13.

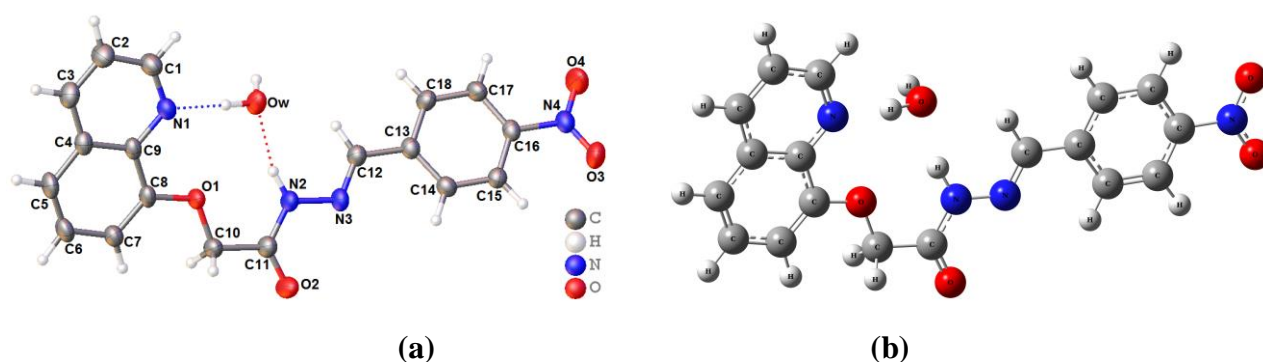
### IV.3. Description structurale moléculaire

Le travail que nous avons réalisé dans cette partie concerne l'étude théorique des propriétés structurales et spectroscopiques des composés organiques de la famille des quinoléines. Les calculs sont basés sur la méthode ab initio de type Möller-Plesset (MP2) [7-8] et la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les deux fonctionnelles BPV86 (Burke and Perdew's 1986 functional with correlation replaced by Vosko et al.) [9-10] et GGA-PBE (the 1996 exchange functional of Perdew, Burke, and Ernzerhof) [11]. Ces calculs ont été effectués en simulant une solvation des molécules avec le tétrachlorure de carbone (CCl<sub>4</sub>). La base de calcul employée est 6-311G avec des orbitales de polarisation d et p.

Tous les calculs ont été effectués à l'aide du software Gaussian 09 [12], et les géométries optimisées ont été visualisées à l'aide du logiciel Gauss View version 5.0.8 [13].

#### V.3.1. Géométrie moléculaire du composé NBQA

La géométrie moléculaire affinée du composé NBQA a été numérotée et insérée à côté de celle optimisée par calcul théorique effectué à l'aide de la DFT, dans la figure IV.12.



**Figure. IV.12.** Structure cristalline de NBQA obtenue: (a) par DRX et (b) par modélisation moléculaire (BPV86 / 6-311G (d,p))

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

**Tableau. IV.3.** Distances (en Angström) théoriques (MP2, DFT/ BPV86, GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule NBQA

Longueurs de liaison (Å)	6-311G (d,p)			Exp
	BPV86	PBE	MP2	
N1–C1	1.33	1.33	1.33	1.314 (2)
N1–C9	1.37	1.37	1.36	1.368 (17)
O1– C8	1.37	1.36	1.36	1.376 (15)
N3–N2	1.36	1.36	1.36	1.387 (15)
N3–C12	1.30	1.30	1.30	1.278 (18)
N4–O3	1.24	1.24	1.23	1.212 (16)
N4–O4	1.24	1.24	1.23	1.214 (16)
N2–C11	1.38	1.38	1.37	1.344 (19)
C3–C2	1.38	1.38	1.38	1.363 (2)
C9–C8	1.44	1.44	1.43	1.421 (2)
C9–C4	1.44	1.44	1.43	1.421 (18)
N4–C16	1.47	1.47	1.47	1.473 (17)
C5–C6	1.38	1.38	1.38	1.353 (2)
O1–C10	1.44	1.43	1.42	1.419 (18)
O2–C11	1.23	1.23	1.22	1.223 (18)
C10–C11	1.53	1.53	1.52	1.512 (19)
C12 –C13	1.46	1.46	1.47	1.468 (19)
C13–C18	1.41	1.41	1.41	1.396 (2)
C18 –C17	1.39	1.39	1.40	1.384 (2)
C17 –C16	1.40	1.40	1.39	1.380 (2)

Comme l'illustre le tableau IV.1, les distances optimales obtenues par MP2 et les deux fonctionnelles BPV86, GGA-PBE avec la base de calcul 6-311G (d,p) sont identiques. Nous remarquons d'abord que la plus grande différence notée est de l'ordre de 0,01 Å pour quelques distances seulement et pour le reste des distances la différence varie entre 0,001 et 0,006 Å.

**Tableau. IV.4.** Angles de liaison (en degrés) théoriques (MP2, DFT/ BPV86 et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule NBQA

Angles de valence (°)	6-311G (d,p)			Exp.
	BPV86	PBE	MP2	
C8 – O1 – C10	117.45	117.44	115.74	115.71 (10)
C9 – N1 – C1	118.78	118.79	118.33	117.72 (12)
N3 – N2 – C11	118.44	118.51	118.33	118.04 (12)
N2 – N3 – C12	116.54	116.66	115.62	115.02 (12)
O3 – N4 – O4	124.07	124.18	124.75	122.55 (12)
O1 – C8 – C9	115.66	115.66	115.55	115.50 (11)
C5 – C4 – C9	120.11	120.12	120.05	119.50 (14)
C8 – C7 – C6	120.62	120.62	120.35	120.02 (15)
O2 – C11 – C10	118.23	118.30	118.52	117.86 (13)
O1 – C8 – C7	124.68	124.71	124.82	124.25 (13)
N1 – C1 – C2	123.56	123.57	123.70	124.56 (15)
N1 – C9 – C4	121.91	121.92	122.25	123.94 (13)
O3 – N4 – C16	117.92	117.87	117.64	119.00 (12)
O4 – N4 – C16	117.99	117.95	117.61	118.44 (12)
O2 – C11 – N2	125.35	125.31	125.77	124.52 (13)
N2 – C11 – C10	116.42	116.39	115.72	117.60 (13)
C17 – C16 – N4	119.06	119.07	118.75	119.16 (12)
N3 – C12 – C13	120.05	120.00	119.58	120.70 (13)
N1 – C1 – C2	123.56	123.57	123.70	124.56 (15)
N4 – C16 – C15	119.10	119.11	118.76	118.34 (12)
C15 – C16 – C17	121.84	121.82	122.49	122.48 (13)

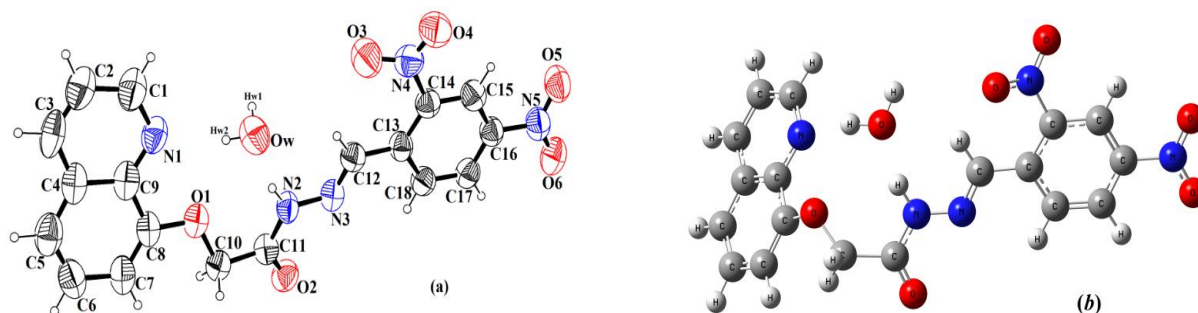
**Tableau. IV.5.** Angles dièdres (en degrés) théoriques (MP2, DFT/ BPV86 et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule NBQA

Angles de torsion (°)	6-311G (d,p)			Exp
	BPV86	PBE	MP2	
C10 -O1-C8 -C7	-2.15	-2.20	-2.48	-8.2 (2)
N3 - N2 -C11 -O2	-0.95	-1.03	-0.48	-5.5 (2)
N2- N3-C12-C13	-179.84	-179.93	-179.86	175.40 (12)
C1-N1 -C9 -C4	0.42	0.34	-0.28	-1.3 (2)
O1 -C8 -C9 - N1	0.97	0.93	0.74	2.77 (19)
O1 -C8 -C9 - C4	-179.04	-179.09	-177.83	-178.72 (12)
C11 -N2 -N3 - C12	-178.85	-178.78	-179.09	170.03 (14)
C9 -C8 -C7 -C6	-0.02	-0.05	1.38	-2.1 (2)
N1-C9 -C4 -C5	179.47	179.52	179.08	178.91 (13)
N1 -C9 -C4 -C3	-0.51	-0.45	0.37	1.0 (2)
C8 -C9 -C4 -C3	179.50	179.57	178.89	-177.52 (13)
O4 -N4 -C16 -C17	-179.81	-179.82	-162.33	174.95 (14)
O4 -N4 -C16 -C15	0.22	0.20	17.80	-3.7 (2)
O1 - C10 -C11 -O2	175.70	175.96	171.81	175.86 (14)
O1 - C10 -C11 -N2	-3.88	-3.55	-8.49	-5.8 (2)
C12 -C13 -C14 -H14	0.01	0.05	-0.23	2.63
C12 -C13 -C18 - C17	-179.98	179.95	179.82	178.35 (14)
C14 -C13 -C12 -N3	0.88	0.96	-0.08	-8.2 (2)
C12 -C13 -C14 -C15	179.96	-179.97	179.81	-177.21 (13)
C14 -C13 -C18 -H18	-179.95	-179.95	179.70	178.97

Ces paramètres géométriques caractérisant la structure cristalline de la molécule NBQA sont en très bon accord avec ceux calculés par les méthodes de calcul théorique. Une légère dissemblance des distances interatomiques et des angles de valence estimée par une unité ou deux unités a été marqué entre les valeurs obtenues expérimentalement et celles calculées théoriquement.

## IV.3.2. Géométrie moléculaire du composé DBQA

La géométrie moléculaire affinée du composé DBQA a aussi été numérotée et insérée avec celle optimisée par les méthodes de calcul théorique dans la figure IV.13.



**Figure. IV.13.** Structure cristalline de DBQA obtenue: (a) par DRX et (b) par modélisation moléculaire (BPV86 / 6-311G (d,p))

Les valeurs des paramètres géométriques expérimentales du DBQA [14], disponibles dans la littérature, ainsi que ceux obtenues par optimisation à l'aide des calculs ab-initio MP2/6-311G\*\* et DFT sont reportées dans les tableaux IV.6, IV.7 et IV.8, respectivement.

**Tableau. IV.6.** Distances (en Angström) théoriques (MP2, DFT/ BPV86, GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule DBQA

Longueurs de liaison (Å)	6-311G (d,p)			Exp [14]
	BPV86	PBE	MP2	
N1-C1	1.33	1.33	1.33	1.332 (3)
N1-C9	1.37	1.37	1.36	1.352 (17)
O1- C8	1.37	1.37	1.36	1.381 (9)
N3-N2	1.35	1.35	1.36	1.352 (7)
N3-C12	1.30	1.30	1.30	1.282 (9)
N4-O3	1.24	1.24	1.23	1.20 (9)
N4-O4	1.24	1.24	1.23	1.22 (8)
N2-C11	1.38	1.38	1.37	1.356 (9)
C3-C2	1.38	1.38	1.38	1.329 (15)
C9-C8	1.44	1.44	1.43	1.444 (12)
C9-C4	1.44	1.44	1.43	1.429 (11)

Tableau IV.6. (Suite)

Longueurs de liaison (Å)	6-311G (d,p)			Exp [14]
	BPV86	PBE	MP2	
N4-C14	1.48	1.48	1.47	1.498 (10)
C5-C6	1.38	1.38	1.38	1.348 (14)
O1-C10	1.43	1.43	1.42	1.431 (8)
O2-C11	1.23	1.22	1.22	1.234 (8)
C10 -C11	1.53	1.52	1.52	1.495 (19)
C12-C13	1.46	1.46	1.47	1.460 (10)
C13-C14	1.42	1.42	1.41	1.409 (10)
C14-C15	1.40	1.40	1.39	1.387 (8)
C15-C16	1.39	1.39	1.39	1.377 (8)

Tableau. IV.7. Angles de liaison (en degrés) théoriques (MP2, DFT/ BPV86 et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule DBQA

Angles de valence (°)	6-311G (d,p)			Exp [14]
	BPV86	PBE	MP2	
C8 - O1 - C10	117.52	117.52	115.86	114.70(6)
C9 - N1 - C1	118.79	118.81	118.32	119.46(9)
N3 - N2 - C11	118.04	118.13	118.33	119.37(6)
N2 - N3 - C12	116.76	116.81	115.44	118.43(6)
O5 - N5 - O6	124.66	124.75	125.28	124.86(9)
O1 -C8 -C9	115.59	115.58	115.51	112.49(8)
C5-C4-C9	120.09	120.11	120.05	118.56 (6)
C8-C7-C6	120.59	120.59	120.33	120.58 (6)
O2 -C11-C10	118.60	118.69	118.85	118.06(8)
O1 -C8 - C7	124.70	124.73	124.82	126.09(8)
N1-C1-C2	123.53	123.54	123.69	123.09 (9)
N1-C9-C4	121.91	121.92	122.26	124.26 (9)
O3 - N4 - C14	118.09	118.09	117.29	117.00(8)
O4 -N4 -C14	117.38	117.32	117.12	119.42(9)
O2 -C11 -N2	124.98	124.95	125.67	124.05(7)
N2 -C11 -C10	116.41	116.36	115.47	118.10(8)
C13 -C14 -N4	122.45	122.51	120.60	121.91(8)
N3 -C12 -C13	117.87	117.85	117.59	119.21(7)
N1 -C1 -C2	123.52	123.53	123.69	123.09(11)
N4 -C14 -C15	115.12	115.11	115.99	114.22(8)
C15 -C16 - C17	121.49	121.46	122.44	123.50(8)

**Tableau. IV.8.** Angles dièdres (en degrés) théoriques (MP2, DFT/ BPV86 et GGA-PBE) et expérimentales (DRX) de la molécule DBQA

Angles de torsion (°)	6-311G (d,p)			Exp [14]
	BPV86	PBE	MP2	
C10 -O1-C8 -C7	-1.99	-2.13	-2.62	-1.0
N3 - N2 -C11 -O2	-1.00	-1.17	-1.32	- 4.1
N2 - N3 -C12 -C13	-178.09	-178.28	-178.05	177.1
C1-N1 -C9 -C4	0.55	0.49	-0.24	0.7
O1 -C8 -C9 - N1	1.05	1.03	0.84	-2.9
O1 -C8 -C9 - C4	-178.94	-178.96	-177.67	177.2
C11 -N2 -N3 - C12	-178.74	-178.85	-178.63	179.8
C9 -C8 -C7 -C6	-0.51	-0.512	-2.01	-1.1
N1-C9 -C4 -C5	179.38	179.41	179.03	-176.9
N1 -C9 -C4 -C3	-0.63	-0.59	0.35	-0.5
C8 -C9 -C4 -C3	179.36	179.40	178.81	179.4
O4 -N4 -C14 -C13	-151.88	-152.02	-138.17	167.1
O4 -N4 -C14 -C15	28.85	28.63	42.68	-13.4
O1 - C10 -C11 -O2	175.21	175.18	171.16	-160.9
O1 - C10 -C11 -N2	-4.49	-4.54	-9.12	21.7
C12 -C13 -C14 -N4	4.77	4.54	3.87	12.7
C12 -C13 -C14 - C15	-176.02	-176.16	-177.04	-174.1
C18 -C13 -C12 -N3	4.98	4.51120	17.03	19.5
C12 -C13 -C18 -C17	177.70	177.83	178.62	173.4
C18 -C13 -C14 -N4	-178.18	-178.32	-178.88	-172.5

✓ **Interprétation des résultats**

Une étude comparative entre la géométrie obtenue à partir des données expérimentales et celle optimisée prédite à partir des méthodes de calcul théorique MP2 et DFT a été menée. Il en ressort que les paramètres géométriques (longueurs et angles de liaison) calculés au niveau DFT sont surestimés en moyenne de 0,005 Å et 0,004 Å pour GGA-PBE /6-311G (d,p) et BPV86/6-311G (d,p) respectivement. Par ailleurs, les calculs effectués au niveau BPV86/6-311G (d,p) sont particulièrement encourageants en raison de leur très faible coût computationnel. (Tableau IV.9).

**Tableau. IV.9.** Energie de formation de NBQA et nombre de processeurs et temps de calcul des différentes approches

Paramètre	NBQA		
	MP2	PBE	BPV86
GAP=HOMO-LUMO (ev)	3.23	2.16	2.13
Energie de stabilisation (a.u)	-1287.38079	-1289.4432	-1291.02870
N <sup>bre</sup> de processeurs / % mémoire	16/25GB	16/25GB	16/25GB
Temps de calcul	23 jours 12 heures	8 heures 55	8 heures 55
	2 minutes 36.4	minutes 36.2	minutes 30.3
	secondes.	secondes	secondes

L'examen du tableau IV.9 montre que :

- ✚ La géométrie la plus stable pour la molécule NBQA, correspond à une énergie minimale -1291.0286992 u .a obtenue à partir des calculs de la méthode BPV86 /6-311G (d,p) alors que celle calculée par la méthode MP2 est de -1287.3807869 u .a.
- ✚ La différence de niveaux d'énergie entre les deux orbitales HOMO et LUMO (GAP=HOMO-LUMO) peut servir de mesure d'excitabilité de la molécule: plus la différence d'énergie est petite, plus la molécule peut être facilement excitée. Les résultats théoriques montrent que notre molécule présente un gap obtenu par la méthode DFT (2.13, 2.16eV) plus faible que les valeurs obtenues par la méthode de calcul MP2.
- ✚ Les calculs DFT sont moins couteux que ceux des méthodes ab-initio. Le coût de calcul et l'espace disque de la fonctionnelle BPV86 sont néanmoins réduits par deux ordres de grandeur par rapport à la méthode MP2. Ce qui nous conduit à recommander l'utilisation des méthodes BPV86 pour le calcul des propriétés électroniques des molécules.

#### IV.4. Etude comparative

L'étude structurale de ces composés permet d'adopter quelques éléments de discussion.

Le NBQA et le DBQA sont deux molécules semblables appartenant aux dérivées de la quinoléine. Le NBQA est formé par la quinoléine (N<sub>1</sub>/ C<sub>1</sub>- C<sub>9</sub>) et un groupement nitrobenzène qui sont reliés par un pont d'hydrazide, tandis que le DBQA présente la même structure avec deux groupements nitrobenzène au lieu d'un seul groupement nitrobenzène. Le premier cristallise dans le groupe d'espace C2/c à une basse température, alors que le deuxième cristallise dans le groupe spatial P-1 à une température de 295 K.

D'autre part, le fragment d'hydrazide adopte une conformation étendue caractérisée par une liaison covalente azote-azote. L'angle dièdre entre le plan contenant le fragment quinoléine et le plan formé soit par le cycle nitrophényle pour le composé NBQA ou par le dinitrophényle pour le DBQA est de 17.48°, 5° respectivement. Ce qui confirme que la structure de DBQA est plus plane que celle de NBQA.

L'analyse des résultats expérimentaux montre que:

➤ *Liaison N-O*

Les longueurs de liaison N<sub>4</sub>- O<sub>3</sub> et N<sub>4</sub>- O<sub>4</sub> sont de l'ordre de 1.212, 1.214 Å, respectivement pour le composé NBQA et de l'ordre de 1.20, 1.22 Å, respectivement pour le DBQA. Les valeurs de ces liaisons ne correspondent ni à la liaison simple N-O qui est de l'ordre de 1,36 Å, ni à la liaison double N=O qui vaut 1,14 Å [15]. Signalons que ces deux distances correspondent parfaitement à une liaison Nitrogène-Oxygène d'un groupement nitro attaché à un cycle aromatique qui est de l'ordre de 1.227 ± 0.0015 Å [16].

➤ *Liaison C-N*

Pour le cycle quinoléine dans le NBQA et DBQA, les deux liaisons C-N ont un caractère simple. En effet, la longueur de liaison N<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> est de l'ordre de 1,322, 1.332 Å, respectivement. Elle est plus courte que la liaison N<sub>1</sub>- C<sub>9</sub> (1.368 Å dans le NBQA et 1.352 Å dans le DBQA). Concernant le groupement hydrazide, les distances carbone-azote C<sub>12</sub>-N<sub>3</sub> prennent les valeurs de 1.278 Å 1.282 Å dans le NBQA et DBQA, respectivement. Alors que les valeurs de 1.344 Å et 1.356 Å sont attribuées aux distances C<sub>11</sub>-N<sub>2</sub>. Elles sont alors intermédiaires entre les liaisons C-N simples typiques (1.47 Å) et doubles typiques (1.27 Å).

Quant au groupement nitro, les longueurs de liaison C-N sont dans la plage normale et correspondent bien aux valeurs rapportés dans la littérature [17].

➤ **Liaison C-O**

Les distances O<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> se comportent comme des vraies liaisons simples puisque leurs valeurs sont de l'ordre de 1.431 Å, 1.431 Å dans les composés NBQA et DBQA, respectivement. Alors que les distances O<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ont des valeurs un peu plus courtes (1.376, 1.333 Å). Ceci peut être due à la conjugaison entre les orbitales π occupées par les doublets libres des atomes d'oxygène de groupement carbonyle et les orbitales π du cycle quinoléine adjacent.

En ce qui concerne la liaison C=O, du groupement carbonyle C<sub>11</sub>-O<sub>2</sub>, elle est égale à 1.223 Å dans le cas de NBQA et 1.234 Å dans le DBQA. Cette liaison a un caractère double C=O et sa valeur est en bon accord avec celles des composés similaires [18-19].

➤ **Liaison C-C**

Les longueurs de liaisons Carbone-Carbone des trois cycles aromatiques sont observées dans l'intervalle 1,329 – 1,444 Å. Ces valeurs sont consistantes avec des études antérieures effectuées sur des composés contenant un groupe quinoléine [20- 21]. En outre les valeurs des distances C-C du fragment hydrazide dévoilent la présence d'un caractère simple avec les valeurs C<sub>10</sub>-C<sub>11</sub> qui valent 1.512 Å (1.495 Å) et C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> égalent à 1.468 Å (1.460 Å).

➤ **Liaison N-N**

Pour les longueurs de liaison N—N du fragment hydrazide, on note que la liaison N<sub>2</sub>—N<sub>3</sub> vaut 1.387 Å (1.352 Å) est plus petite que la liaison normale Nsp<sup>2</sup>—Nsp<sup>2</sup> (1,45 Å) ce qui suggère l'existence des doubles liaisons délocalisées [22].

Les résultats des longueurs de liaison C-N, C-O, C-C et N-N obtenus pour les molécules étudiées sont en excellent accord avec la littérature et ils montrent qu'il y a une délocalisation parfaite le long de la molécule ce qui favorise le transfert de charge au sein de la molécule.

Pour les angles de valence, les valeurs de C<sub>5</sub>—C<sub>4</sub>—C<sub>9</sub> et C<sub>6</sub>—C<sub>7</sub>—C<sub>8</sub> sont 119.50° (118.56°) et 120.02° (120.58°), respectivement. On constate que les angles de liaisons sont caractérisés par une valeur moyenne <C-C-C > = 119,76°. On peut encore remarquer que parmi les angles du cycle benzénique, seulement l'angle de liaison C<sub>15</sub>—C<sub>16</sub>—C<sub>17</sub> possède une valeur supérieure à 120° (122.48° pour le NBQA et 123.50° pour le DBQA). Cette observation pourrait refléter la tendance des électrons π du cycle à se déplacer vers l'atome d'azote du groupement nitro.

Ensuite, les grandes valeurs des angles de liaison de  $N_1-C_1-C_2 = 124.56^\circ$  ( $123.09^\circ$ ) et  $N_1-C_9-C_4 = 123.94^\circ$  ( $124.26^\circ$ ) sont dus à la présence de l'électron d'une seule paire d'azote. La valeur moyenne des angles de valence suivantes,  $C_8-O_1-C_{10}$ ,  $O_2-C_{11}-C_{10}$ ,  $N_3-N_2-C_{11}$ ,  $N_2-N_3-C_{12}$ ,  $N_3-C_{12}-C_{13}$  et  $N_2-C_{11}-C_{10}$  est aux alentours de  $117.49^\circ$ .

Les distances interatomiques et les angles de liaisons dans les deux composés sont également comparables.

La molécule d'eau participe à l'organisation structurale en couplant les couches organiques par des liaisons hydrogène. Ces liaisons sont de caractère fort ou faible selon le type d'interaction. Dans ce contexte, il est intéressant de noter que dans les deux composés les molécules d'eau sont liées par le biais d'une liaison hydrogène forte aux groupements amide ( $N_2$ ) de la partie acétohydrazide.

#### IV.5. Caractéristiques supramoléculaires

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

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

- la distance donneur-hydrogène: D-H.
- la distance hydrogène-accepteur: H...A.
- l'angle donneur-hydrogène-accepteur: D-H...A.

Les caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène des deux composés NBQA et DBQA sont rapportées dans les tableaux IV.10 et IV.11. Ces liaisons assurent les empilements moléculaires dans la maille, comme on peut les voir sur la figure IV.14.

**Tableau. IV.10.** Liaisons hydrogènes dans la structure cristalline de NBQA

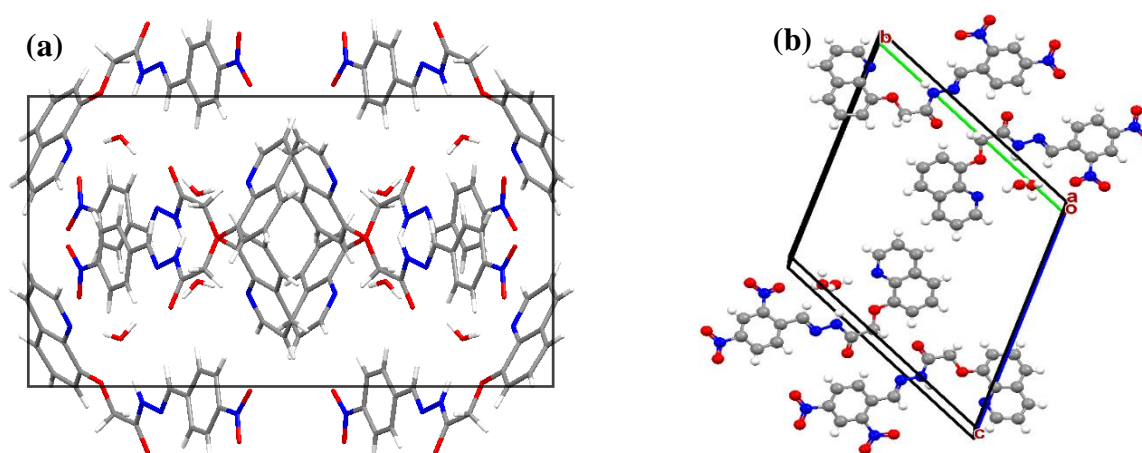
D—H...A	D—H	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
$C_{12}-H_{12}\cdots O_w$	0.954	2.541	3.249	131.1
$N_2-H\cdots O_1$	0.909	2.315	2.664	102.6
$N_2-H\cdots O_w$	0.909	1.905	2.793	165.2
$O_w-H_{wa}\cdots O_1$	0.91	2.588	3.021	110.1
$O_w-H_{wa}\cdots N_1$	0.91	1.88	2.783	172.5
$O_w-H_{wb}\cdots O_2^{(i)}$	0.87	2.01	2.743	142
$C_{12}-H_{12}\cdots O_2^{(i)}$	0.954	2.455	3.377	162.3
$C_7-H_7\cdots O_w^{(ii)}$	0.958	2.434	3.211	137.9
$C_1-H_1\cdots O_4^{(iii)}$	0.964	2.455	3.097	123.9

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

**Tableau. IV.11.** Liaisons hydrogènes dans la structure cristalline de DBQA [14]

D—H...A	D—H	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
O <sub>w</sub> — H <sub>w2</sub> ....N <sub>1</sub> <sup>(i)</sup>	0.977	1.929	2.754 (12)	162.32
O <sub>w</sub> — H <sub>w1</sub> ....N <sub>2</sub> <sup>(i)</sup>	0.977	2.220	2.894 (11)	136.02
C <sub>10</sub> — H <sub>10A</sub> ....O <sub>8</sub> <sup>(ii)</sup>	0.938	2.449	3.374 (9)	158.86
C <sub>7</sub> — H <sub>7</sub> ....O <sub>2</sub> <sup>(iii)</sup>	0.938	2.448	3.309 (9)	153.97
C <sub>5</sub> — H <sub>5</sub> ....O <sub>5</sub> <sup>(iv)</sup>	0.938	2.783	3.462 (12)	129.31
C <sub>1</sub> — H <sub>1</sub> ....O <sub>4</sub> <sup>(v)</sup>	0.938	2.612	3.477 (12)	162.22

(i)  $x, y, z$ ; (ii)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (iii)  $-x, -y-1, -z$ ; (iv)  $x-1, +y-1, +z-1$ ; (v)  $-x+1, -y, -z$

**Figure IV.14.** Empilement moléculaire dans la maille de: (a) NBQA (b) DBQA

#### IV.6. Analyse de surface d'Hirshfeld

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

Une analyse de SH a été réalisée avec le logiciel Crystal Explorer 17.5 [23]. Une surface Hirshfeld est définie comme le rapport entre la densité électronique promoléculaire et la densité électronique du procrystal.

**Propriétés des surfaces  $d_i$  et  $d_{norm}$** 

Certaines propriétés peuvent être représentées sur une surface Hirshfeld telles que:

- ✓ le terme  $d_i$  correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'*intérieur* de la surface.
- ✓ le terme  $d_e$  correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'*extérieur* de la surface.
- ✓ le terme  $d_{norm}$  [24] correspond à la distance normalisée par rapport aux rayons de Van Der Waals des atomes.

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{VDW}}{r_i^{VDW}} + \frac{d_e - r_e^{VDW}}{r_e^{VDW}} \quad (IV.4)$$

où  $r_i^{VDW}$  et  $r_e^{VDW}$  sont les rayons de Van der Waals des atomes.

La surface d'Hirshfeld des composés étudiés est présentée sur les deux figures IV.15. (a) et IV.16. (a). Ces figures montrent les surfaces cartographiées ( $d_{norm}$ ) dans l'intervalle de - 0.533 à 1.313 Å pour le NBQA et de -0.226 à 1.652 Å pour le DBQA. Les grandes taches rouges foncées sur la SH indiquent les interactions de contact étroit, qui sont principalement responsables des contacts de liaison hydrogène significatifs.

L'empilement cristallin des composés étudiés est assuré par des liaisons faibles de type hydrogène qui forment l'architecture tridimensionnelle de cet empilement. Ces liaisons sont de type O-H...O, C-H...O et N-H...O. D'autres liaisons qui assurent le lien, d'une part entre les cycles quinoléiques des molécules voisines et d'autre part entre le cycle quinoléique et le groupement nitrobenzène des molécules voisines sont aussi observées. Concernant ces liaisons, la distance entre les deux barycentres étant 3.494, 3.553 Å respectivement pour le NBQA et de 2.414, 2.518 Å respectivement pour le DBQA.

Les figures IV.15. (b) et IV.16. (b) illustrent le graphique de l'empreinte 2D de tous les contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld des deux molécules. Chaque point de la surface d'Hirshfeld est lié à une valeur de  $d_i$  et  $d_e$ . Comme le montre les deux figures IV.15. (b) et IV.16. (b), les contacts H...H sont les plus importants en surface avec une contribution de 32.1 % à la SH du NBQA et de 26.1 % à la SH du DBQA. D'autres contributions importantes sont mises en évidence sur les figures IV.15. (b) et IV.16. (b).

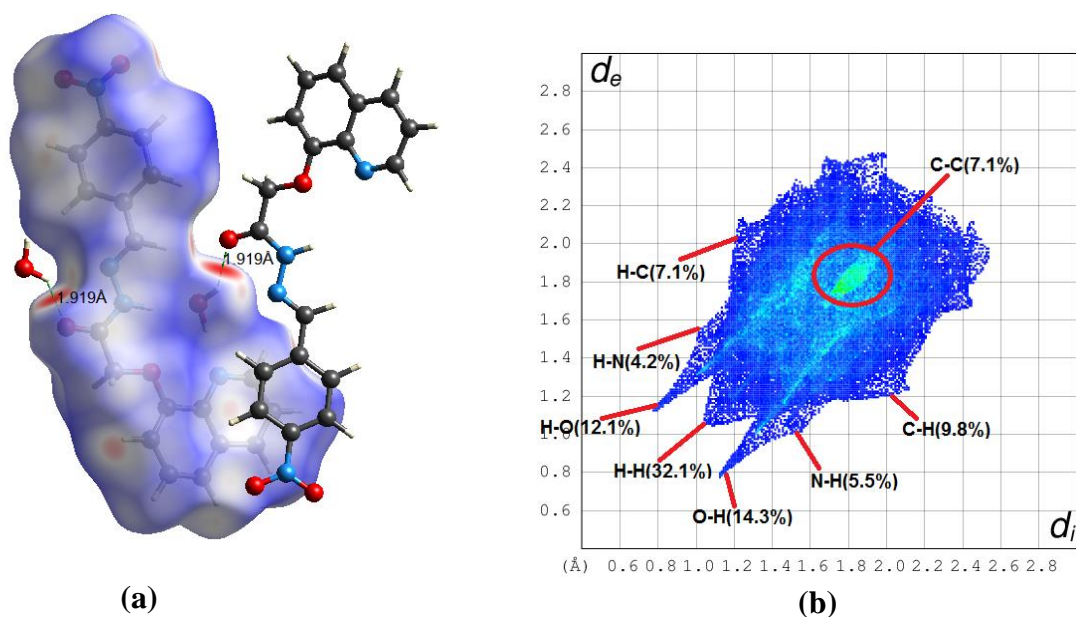


Figure IV.15. (a) Surface d'Hirshfeld de la molécule NBQA (b) Empreintes digitales 2D

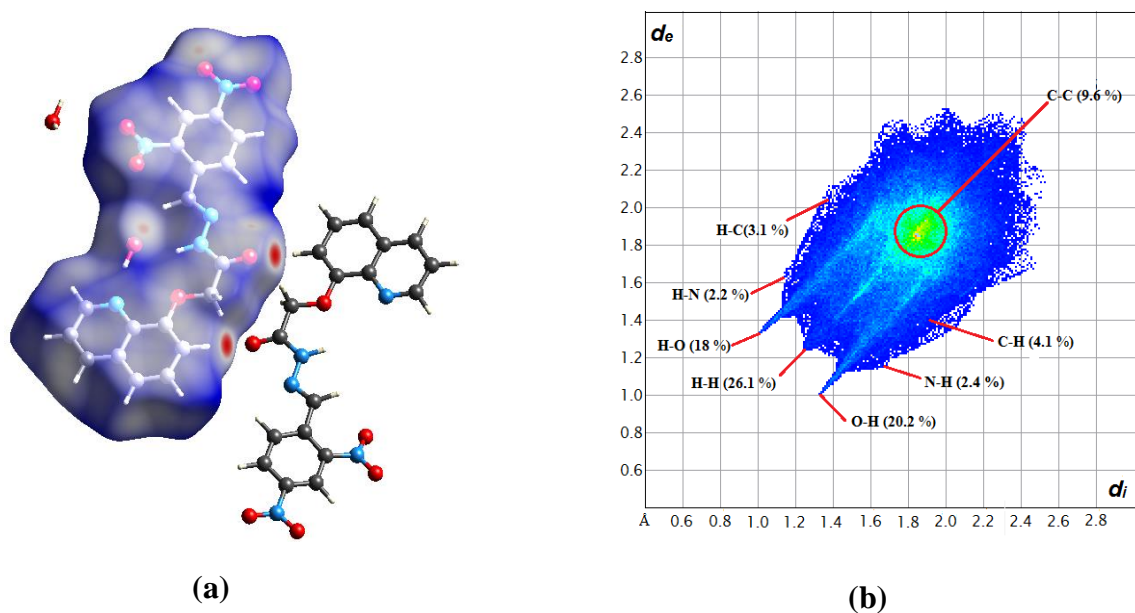


Figure IV.16. (a) Surface d'Hirshfeld de la molécule DBQA (b) Empreintes digitales 2D

**Références du chapitre IV**

- [1] GM. Sheldrick A short history of SHELX. *ActaCryst*, 64 (2008) 112-122.
- [2] L J. Farrugia WinGX and ORTEP for Windows: an update. *J. Appl. Cryst*, 45 (2012) 849-854.
- [3] A. J. C. Wilson, Prince E. International tables of crystallography, vol. III, second edition, Kluwer Academic Publishers, (1999).
- [4] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. Van de Streek, Mercury: visualization and analysis of crystal structures, *J. Appl. Cryst*, 39 (2006) 453-457.
- [5] D. J. Watkin, C.K. Prout, L. J. Pearce, CAMERON. Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, England, (1996).
- [6] G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with *SHELXL*, *ActaCryst*, 71 (2015) 3-8.
- [7] G. M. J. Barca, S. C. McKenzie, N. J. Bloomfield, A. T. B. Gilbert, P. M. W. Gill, Q-MP2-OS: Møller-Plesset correlation energy by quadrature, *J. Chem. Theory. Comput*, 16 (2020) 1568-1577.
- [8] J. Řezáč, C. Greenwell, G. J. O. Beran, Accurate Noncovalent Interactions via Dispersion-Corrected Second-Order Møller–Plesset Perturbation Theory, *J. Chem. Theory. Comput*, 11 (2018) 1-33.
- [9] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys*, 58 (1980) 1200-1211.
- [10] J.P. Perdew II, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev*, 33 (1986) 8822-8822.
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett*, 78 (1997) 1396-1396.
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T.

Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

[13] E. Frisch, H.P. Hratchian, R.D. Dennington II, T.A. Keith, John Millam, B. Nielsen, A.J. Holder, J. Hiscocks. Gaussian, Inc. GaussView Version 5.0.8, (2009).

[14] N. Boukabcha, A. Djafri, Y. Megrouss, O. 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, *J. Mol. Struct.* 1194 (2019) 112-123.

[15] T. Lister, J. Renshaw, *Understanding Chemistry for Advanced Level*, Third Edition. Edt. Nelson Thornes, (2000).

[16] K. Toubal, N. Boukabcha, O. Tamer, N. Benhalima, S. Alturk, D. Avcı, A. Chouaih, Y. Atalay, A. Djafri, F. Hamzaoui, Spectroscopic (FT-IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR) characterization and density functional theory calculations for (Z)-5-(4-nitrobenzyliden)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidin-4-one (ARNO). *Journal of Molecular Structure*, 1147 (2017) 569–581.

[17] N. Benhalima, K. Toubal, A. Chouaih, G. Chita, S. Maggi, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis and molecular structure investigation by DFT and X-ray diffraction of ARNO, *J. Chem. Crystallogr.* 41 (2011) 1729-1736.

[18] O. Tamer, D. Avcı, Y. Atalay, Calculations of electronic structure and nonlinear optical parameters of 4-methoxybenzaldehyde-n-methyl-4-stilbazolium tosylate, *J. Appl. Spectrosc.* 80 (2014) 971-982.

[19] R. Rahmani, N. Boukabcha, A. Chouaih, F. Hamzaoui, S. Goumri-Said, On the molecular structure, vibrational spectra, HOMO-LUMO, molecular electrostatic potential, UV-Vis, first order hyperpolarizability, and thermodynamic investigations of 3-(4-chlorophenyl)-1-(1-ylidene-3-yl) prop-2-en-1-one by quantum chemistry calculations, *J. Mol. Struct.* 1155 (2018) 484-495.

- [20] R.I. Bahoussi, A. Djafri, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of ethyl 2-([4-ethyl-5-(quinolin-8-ylloxymethyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl]sulfanyl)acetate, *Acta Crystallogr*, 73 (2017) 173-176.
- [21] S. Sarveswari, A. Srikanth, N. Arul Murugan, V. Vijayakumar, Jerry P. Jasinski, Hanna C. Beauchesne, Ethan E. Jarvis, Synthesis, characterization of (3E)-1-(6-chloro-2-methyl-4-phenyl quinolin-3-yl)-3-aryl prop-2-en-1-ones through IR, NMR, single crystal X-ray diffraction and insights into their electronic structure using DFT calculations, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc*, 136 (2015) 1010-1017.
- [22] A. Esme, S. Günes, do\_gdu Sa\_gdinç, Molecular structures, spectroscopic (FTeIR, NMR, UV) studies, NBO analysis and NLO properties for tautomeric forms of 1,3-dimethyl-5-(phenylazo)-6-aminouracil by density functional method, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc*, 188 (2018) 443-455.
- [23] M. J. Turner, J. J. MacKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Crystal Explorer 17.5*, Université de Western Australia, (2017).
- [24] N. E. H. Belkafouf, F. Triki Baara, A. Altomare, R. Rizzi, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, PXRD structural determination, Hirshfeld surface analysis and DFT/TD-DFT investigation of 3N-ethyl-2N'-(2-ethylphenylimino) thiazolidin-4-one, *J. Mol. Struct*, 1189 (2019) 8-20.



**Chapitre V:  
Analyse  
spectroscopique  
des composés  
NBQA et DBQA**

## V. METHODES SPECTROSCOPIQUES EXPERIMENTALES

### V.1. Caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge

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

Les fréquences de vibration calculées avec les deux fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE accompagnées de la distribution d'énergie potentielle (PED) et comparées aux fréquences observées sont rassemblées dans les tableaux V.1 et V.2. Le PED a été calculé à l'aide du programme VEDA.7 [1]. Aucune fréquence négative n'a été trouvée ce qui confirme que la géométrie optimale de la molécule est située dans un minimum local dans la surface d'énergie potentielle.

#### V.1.1. Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge du composé NBQA

La géométrie moléculaire du composé NBQA est formée de 43 atomes. Il en résulte 123 modes de vibration possibles. Ils comportent quatre types de vibration fondamentaux à savoir:

- vibration d'élongation apparaît entre deux atomes,
- vibration de déformation apparaît entre trois atomes,
- vibration de torsion apparaît entre quatre atomes dans le même plan,
- et vibration de torsion hors plan (au moins un atome de quatre est hors plan atomique).

Les résultats de l'analyse vibrationnelle, expérimentale et théorique, du composé NBQA sont regroupés dans le tableau V.1. En raison de l'écart entre les fréquences de vibration théoriques et expérimentales, l'ensemble recommandé des facteurs d'échelle transférables [2] a été utilisé pour affiner les facteurs d'échelle. Par conséquent, les facteurs d'échelle estimés pour les principaux modes vibrationnels ont été introduits comme suit:  $\sim 1,0074$  pour  $\nu$  (C-H),  $1,065$  pour  $\nu$  (N-H) et  $\sim 0,9363$  pour  $\nu$  (O-H) [3-5].

Les spectres d'absorption infrarouge (FT-IR expérimental et théorique) sont illustrés dans la figure V.1. Pour obtenir une meilleure comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques, des graphes de corrélation ont été tracés. La figure V.2 montre la corrélation entre les paramètres calculés et expérimentaux des nombres d'ondes. Le coefficient de corrélation  $R^2$  obtenues par le fonctionnelle BPV86 avec la base de calcul 6-311G(d,p) est de 0,9997. Il apparaît de façon significative que les calculs obtenus sont en parfait accord avec les données expérimentales.

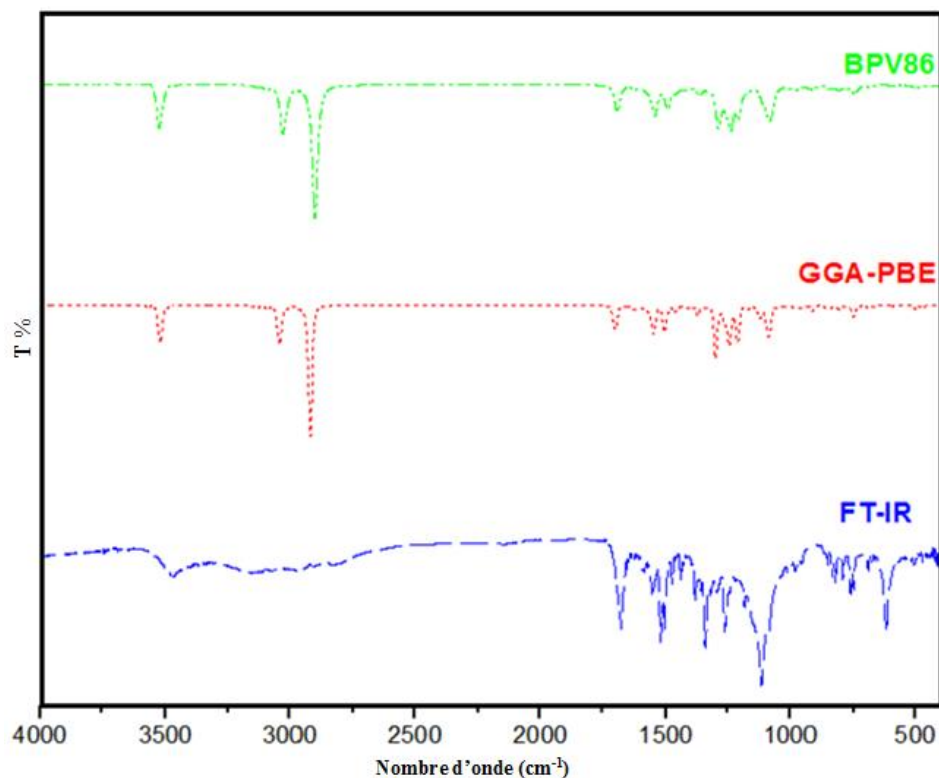


Figure V.1. Spectres infrarouges : expérimental (FT-IR) et théorique de la molécule NBQA

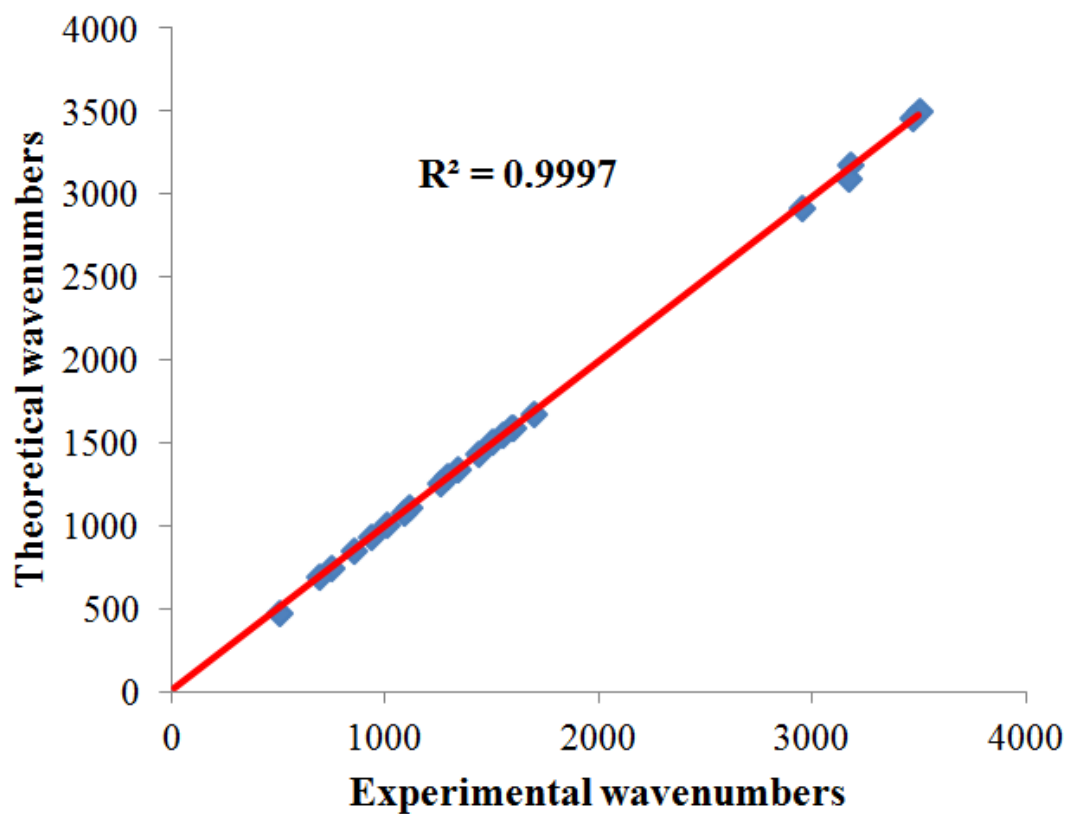


Figure V.2. Courbe de corrélation entre les nombres d'onde expérimentaux et théoriques de la molécule NBQA

**Tableau. V.1.** Fréquences vibrationnelles expérimentales et théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé NBQA

Mode	Exp	BPV86 6-311G(d,p)			PBE 6-311G(d,p)			Assignements des Vibrations (PED ≥ 10%)
	FT-IR	Unscaled	Scaled	IR	Unscaled	Scaled	IR	
123	3500	3738	3500	47.43	3744.99	3506	46.80	$\nu_{\text{OH}}$ (73.9)
122	3462	3252	3463	0.54	3156.90	3362	0.56	$\nu_{\text{NH}}$ (52.7) + $\nu_{\text{OH}}$ (28.6)
121		3151	3174	0.14	3156	3179	0.1543	$\nu_{\text{CH(A)}}$ (77)
120		3142	3165	5.66	3148	3171	5.19	$\nu_{\text{CH(A)}}$ (78.3)
119		3132	3155	15.32	3140	3163	13.96	$\nu_{\text{CH(Q)}}$ (70.4)
118		3131	3154	1.31	3136	3159	1.27	$\nu_{\text{CH(A)}}$ (56.6)
117		3121	3144	24.57	3128	3151	23.04	$\nu_{\text{NH}}$ (46) + $\nu_{\text{CH(Q)}}$ (16) + $\nu_{\text{OH}}$ (10.6)
116	3174 -3093	3110	3133	8.64	3117	3140	8.23	$\nu_{\text{CH(Q)}}$ (43) + $\nu_{\text{NH}}$ (28.6)
115		3107	3130	1.82	3114	3137	1.71	$\nu_{\text{CH(Q)}}$ (76.1)
114		3106	3129	9.83	3113	3136	9.03	$\nu_{\text{CH(A)}}$ (73)
113		3087	3110	55.29	3092	3115	64.39	$\nu_{\text{CH(Q)}}$ (79.2)
112		3028	3050	983.03	3041	3064	1010.5	$\nu_{\text{CH(Q)}}$ (78.6)
111		3007	3029	154.23	3015	3037	54.77	$\nu_{\text{CH(Q)}}$ (65.9)
110		2988	3010	14.51	3001	3023	13.83	$\nu_{\text{CH}}$ (70.2)
109		2916	2951	2951	44.05	2955	2955	46.59
108		2903	2903	2861.16	2923	2923	2849.81	$\nu_{\text{CH}_2 \text{ s}}$ (77.3)
107	1671	1690	1690	591.87	1700	1700	592.83	$\nu_{\text{C=O}}$ (63)
106		1621	1621	73.91	1621	1621	76.41	$\delta_{\text{CC(A)}}$ (38) + $\delta_{\text{HOH}}$ (17) + $\beta_{\text{NH} \dots \text{H}_2\text{O}}$ (19.6)
105		1600	1600	7.97	1606	1606	5.78	$\nu_{\text{CC(A)}}$ (14) + $\delta_{\text{HOH}}$ (10) + $\beta_{\text{CCN(Q) } \dots \text{H}_2\text{O}}$ (20.8)
104	1590	1598	1598	7.83	1605	1605	7.34	$\nu_{\text{CC(Q)}}$ (22.6) + $\delta_{\text{CCH(Q)}}$ (43.9) + $\delta_{\text{CCC(Q)}}$ (15)
103	1587	1585	1585	16.95	1590	1590	4.56	$\nu_{\text{CC(A)}}$ (53)
102		1583	1583	15.44	1590	1590	37.31	$\nu_{\text{CC(Q)}}$ (39.3) + $\delta_{\text{CCH(Q)}}$ (36)
101		1566	1566	106.18	1571	1571	81.66	$\nu_{\text{CC(A)}}$ (18.3) + $\delta_{\text{CCH(A)}}$ (11.6)
100		1559	1559	8.22	1566	1566	5.09	$\nu_{\text{CC(Q)}}$ (19.7) + $\delta_{\text{CCH(Q)}}$ (13.16)
99	1545	1545	1545	615.05	1549	1549	643.32	$\delta_{\text{NNH}}$ (54)
98	1504	1497	1497	202.49	1507	1507	308.94	$\nu_{\text{as NO}_2}$ (22.9) + $\nu_{\text{CC(A)}}$ (18.4) + $\delta_{\text{CCH(A)}}$ (19.7)

Tableau V.1. (Suite)

Mode	Exp FT-IR	BPV86 6-311G(d,p)			PBE 6-311G(d,p)			Assignements des Vibrations (PED $\geq$ 10%)
		Unscaled	Scaled	IR	Unscaled	Scaled	IR	
97		1491	1491	314.01	1501	1501	218.92	$\nu_{\text{CC(Q)}} (21.5) + \delta_{\text{CCH(Q)}} (44.4)$
96		1470	1470	21.25	1473	1473	23.04	$\nu_{\text{CC(A)}} (15.9) + \delta_{\text{CCH(A)}} (48.3)$
95	1430	1437	1437	110.08	1439	1439	119.19	$\nu_{\text{CC(Q)}} (13.7) + \rho_{\text{CCH(Q)}} (45.6)$
94		1423	1423	63.86	1421	1421	57.03	$\delta_{\text{CH}_2} (59.2) + \rho_{\text{CCH(Q)}} (11.3)$
93		1411	1411	9.59	1412	1412	8.90	$\nu_{\text{CC(Q)}} (16.2) + \delta_{\text{CCH(Q)}} (57.6)$
92		1400	1400	6.55	1405	1405	10.03	$\nu_{\text{CC(A)}} (16.3) + \delta_{\text{CCH(A)}} (43.9)$
91		1382	1382	18.89	1386	1386	20.38	$\nu_{\text{CC(Q)}} (16.7) + \delta_{\text{CCH(Q)}} (32.1) + \delta_{\text{CH}_2} (11.7)$
90		1366	1366	130.93	1372	1372	54.28	$\nu_{\text{CC(A)}} (10.5) + \nu_{\text{CC(Q)}} (11.1) + \delta_{\text{CCH(A)}} (18.5)$
89		1365	1365	48.93	1370	1370	115.93	$\delta_{\text{CH}_2} (17.2) + \delta_{\text{CCC}} (11) + \delta_{\text{CCH(Q)}} (11)$
88		1340	1340	18.52	1343	1343	30.27	$\nu_{\text{CC(Q)}} (29.6) + \delta_{\text{CCH(Q)}} (22) + \delta_{\text{CH}_2} (18.7)$
87	1338	1337	1337	10.74	1338	1338	18.34	$\nu_{\text{s}} \text{NO}_2 (28)$
86		1331	1331	22.54	1336	1336	0.52	$\nu_{\text{CC(A)}} (27.3) + \rho_{\text{CCH(A)}} (14.6)$
85	1300	1288	1288	850.79	1299	1299	901.92	$\nu_{\text{CC(Q)}} (22.2) + \delta_{\text{CCH(Q)}} (21.7)$
84		1272	1272	21.65	1271	1271	39.41	$\rho_{\text{CCH(A)}} (62.6)$
83	1257	1257	1257	272.04	1262	1262	264.95	$\nu_{\text{C-O}} (19) + \rho_{\text{CCH(Q)}} (17.5)$
82		1239	1239	784.55	1244	1244	773.99	$\delta_{\text{CCH(Q)}} (19.4)$
81		1228	1228	15.51	1229	1229	6.53	$\delta_{\text{OCH}_2} (9.9) + \tau_{\text{OCH}_2} (11.5)$
80		1221	1221	6.60	1221	1221	25.92	$\nu_{\text{CC(Q)}} (17.2) + \delta_{\text{CCC(Q)}} (17.8) + \delta_{\text{CCH(Q)}} (34.6)$
79		1216	1216	33.90	1219	1219	33.73	$\delta_{\text{CCH(A)}} (18.5)$
78		1207	1207	600.40	1211	1211	550.57	$\nu_{\text{CC(Q)}} (25) + \delta_{\text{CCH(Q)}} (44.9)$
77		1169	1169	73.63	1169	1169	70.87	$\nu_{\text{CC(Q)}} (10.5) + \delta_{\text{CCH(Q)}} (52.5)$
76		1154	1154	15.88	1154	1154	7.13	$\nu_{\text{CC(A)}} (11.2) + \delta_{\text{CCH(A)}} (56)$
75		1128	1128	7.64	1128	1128	9.45	$\nu_{\text{CC(Q)}} (16) + \delta_{\text{CCH(Q)}} (61.2)$
74	1112	1113	1113	214.80	1123	1123	245.90	$\nu_{\text{NN}} (32) + \delta_{\text{CCH(A)}} (22)$
73		1093	1093	326.94	1096	1096	304.61	$\delta_{\text{CCH(Q)}} (30.3) + \delta_{\text{CCH(A)}} (10.9)$
72	1082	1086	1086	40.25	1086	1086	39.75	$\nu_{\text{CN}} (21.1) + \nu_{\text{CC(A)}} (11.1) + \delta_{\text{CCH(A)}} (39)$

Tableau V.1. (Suite)

Mode	Exp FT-IR	BPV86 6-311G(d,p)			PBE 6-311G(d,p)			Assignements des Vibrations (PED $\geq 10\%$ )
		Unscaled			Scaled			
71		1077	1077	508.82	1081	1081	480.96	$\nu_{CC(A)}$ (16.9) + $\delta_{CCH(A)}$ (31.4)
70		1075	1075	64.56	1077	1077	34.55	$\nu_{CC(Q)}$ (16.6) + $\delta_{CCH(Q)}$ (27.6)
69		1043	1043	27.75	1046	1046	23.02	$\nu_{CC(Q)}$ (17.4) + $\delta_{CCH(Q)}$ (19)
68	1008	1002	1002	38.59	1007	1007	27.80	$\delta_{CCH(Q)}$ (20.3)
67		992	992	0.37	993	993	0.35	$\tau_{O=CCH_2}$ (13.7) + $\tau_{COCH_2}$ (11.7)
66		988	988	13.32	986	986	11.36	$\nu_{CC(A)}$ (17.2) + $\delta_{CCC(A)}$ (31.1) + $\delta_{CCH(A)}$ (29)
65		975	975	50.63	976	976	30.54	$\tau_{CCCH(A)}$ (33.6) + $\tau_{HCCC}$ (13.6)
64		971	971	10.92	972	972	14.53	$\tau_{CCCH(Q)}$ (79.4)
63		969	969	0.79	970	970	0.86	$\tau_{CCCH(A)}$ (59.1)
62		967	967	3.92	968	968	4.82	$\beta_{NH\cdots H_2O}$ (28.9)
61		957	957	33.50	957	957	44.89	$\tau_{CCCH(A)}$ (61.2)
60		948	948	6.10	949	949	5.24	$\tau_{CCC(Q)}$ (13.2) + $\tau_{CCCH(Q)}$ (69.7)
59		944	944	0.54	944	944	0.55	$\tau_{CCCH(Q)}$ (57.5) + $\tau_{CCC(Q)}$ (11.7)
58	930	932	932	0.57	932	932	0.43	$\beta_{NNH\cdots H_2O}$ (14.2) + $\beta_{CNH\cdots H_2O}$ (11) + $\beta_{NH\cdots H_2O}$ (26.1)
57		915	915	93.00	912	912	90.21	$\beta_{NNH\cdots H_2O}$ (14.5) + $\beta_{CNH\cdots H_2O}$ (11.2) + $\beta_{NH\cdots H_2O}$ (25.9)
56		870	870	5.85	871	871	6.64	$\tau_{CCCH(Q)}$ (43.6)
55		852	852	36.59	856	856	42.08	$\nu_{CC(A)}$ (10.6)
54	850	851	851	1.42	851	851	0.05	$\beta_{HCCNO_2}$ (15) + $\omega_{CCCH(A)}$ (33.8) + $\tau_{CCCH}$ (10.8)
53		841	841	43.78	842	842	40.96	$\beta_{NNH\cdots H_2O}$ (14.6) + $\beta_{CNH\cdots H_2O}$ (11.3) + $\beta_{NH\cdots H_2O}$ (25.1)
52		815	815	50.74	818	818	51.75	$\tau_{CCCH(A)}$ (53.5) + $\beta_{HCCNO_2}$ (13.4) + $\tau_{CCCH}$ (13.3)
51		814	814	3.75	815	815	3.12	$\delta_{CCC(A)}$ (14.6)
50		804	804	59.32	806	806	50.51	$\omega_{CCCH(Q)}$ (30.9) + $\tau_{CCC(Q)}$ (35.4)
49		792	792	1.39	793	793	1.45	$\delta_{CCC(Q)}$ (21) + $\delta_{CCH(Q)}$ (20.1)
48		774	774	42.16	776	776	47.77	$\tau_{CCC(Q)}$ (18.9) + $\omega_{CCCH(Q)}$ (32.9) + $\tau_{NCCH(Q)}$ (18)
47	748	749	749	161.65	751	751	159.24	$\omega_{CCCH(Q)}$ (14.1)
46		737	737	47.51	737	737	45.09	$\omega_{CCCH(Q)}$ (47.8) + $\tau_{NCCC(Q)}$ (15.2)

Tableau V.1. (Suite)

Mode	Exp		BPV86 6-311G(d,p)			PBE 6-311G(d,p)		Assignements des Vibrations (PED ≥10%)	
	FT-IR		Unscaled			Scaled			
45			728	728	6.92	731	731	7.91	$\tau_{\text{CCCC(A)}} (25) + \tau_{\text{CCCH(A)}} (19.9) + \beta_{\text{CCNO}_2 \text{(A)}} (12.6)$
44	688		688	688	13.94	689	689	15.03	$\beta_{\text{CCNO}_2 \text{(A)}} (17.3) + \tau_{\text{CCCC(A)}} (27.1) + \omega_{\text{CCCH(A)}} (17.8)$
43			685	685	32.94	687	687	31.74	$\tau_{\text{CCCC(A)}} (12.9)$
42			663	663	11.29	665	665	11.07	$\delta_{\text{CCC(A)}} (17.8) + \delta_{\text{CCC(Q)}} (12.8)$
41			631	631	2.37	632	632	2.16	$\tau_{\text{CCCC(Q)}} (26) + \tau_{\text{CCCH(Q)}} (19.6) + \tau_{\text{NCCC(Q)}} (17.1)$
40			622	622	0.62	621	621	0.59	$\delta_{\text{CCC(A)}} (24.9) + \delta_{\text{CCH(A)}} (24.7)$
39			600	600	5.82	601	601	5.90	$\delta_{\text{CCC(Q)}} (15.5)$
38			591	591	9.67	592	592	9.15	$\tau_{\text{NCCH}_2} (16.2) + \beta_{\text{NH}\cdots\text{H}_2\text{O}} (14.8)$
37			571	571	1.92	572	572	1.65	$\tau_{\text{CCCC(Q)}} (31.5) + \tau_{\text{CCCH(Q)}} (17)$
36			553	553	5.16	554	554	5.31	$\delta_{\text{CCC(Q)}} (37.6)$
35			523	523	2.44	524	524	2.44	$\delta_{\text{CNO}_2} (10.5) + \rho_{\text{CCH(A)}} (14)$
34			512	512	2.55	512	512	2.61	$\delta_{\text{CCC(Q)}} (29.4) + \delta_{\text{CCH(Q)}} (12.1)$
33	468		502	502	54.93	500	500	8.49	$\delta_{\text{CNO}_2} (41.5) + \tau_{\text{CCCC(A)}} (18.4) + \omega_{\text{CCCH(A)}} (23.7)$
32			499	499	27.14	496	496	66.20	$\delta_{\text{CCC(Q)}} (19.4)$
31			494	494	8.85	494	494	13.40	$\tau_{\text{CCCC(Q)}} (21.9) + \tau_{\text{CCCH(Q)}} (13.1) + \beta_{\text{NH}\cdots\text{H}_2\text{O}} (13.8)$
30			462	462	9.89	462	462	10.91	$\tau_{\text{CCCC(Q)}} (18.2) + \tau_{\text{CCCH(Q)}} (13.5) + \beta_{\text{NH}\cdots\text{H}_2\text{O}} (12.2)$
29			460	460	0.71	461	461	0.39	$\tau_{\text{CCCC(Q)}} (13.7) + \beta_{\text{NH}\cdots\text{H}_2\text{O}} (12)$
28			432	432	4.71	432	432	4.88	$\tau_{\text{CCCC(Q)}} (12.6)$
27			413	413	11.02	412	412	12.30	$\tau_{\text{CCCC(Q)}} (14.5) + \tau_{\text{CCCH(Q)}} (12.9) + \tau_{\text{NCCC(Q)}} (10.4) + \beta_{\text{NH}\cdots\text{H}_2\text{O}} (12.4)$
26			405	405	0.03	405	405	0.03	$\tau_{\text{CCCC(A)}} (43.1) + \tau_{\text{CCCH(A)}} (16.5)$
25			397	397	2.63	398	398	2.53	$\delta_{\text{CCC(Q)}} (10.9)$
24			366	366	75.54	368	368	74.41	$\tau_{\text{CCCC(A)}} (19.1)$
23			335	335	35.10	336	336	34.89	$\delta_{\text{NH}\cdots\text{H}_2\text{O}} (8.8) + \beta_{\text{NH}\cdots\text{H}_2\text{O}} (23.9) + \beta_{\text{NC(Q)}\cdots\text{H}_2\text{O}} (20.6)$
22			288	288	16.82	288	288	16.02	$\nu_{\text{NH}\cdots\text{H}_2\text{O}} (12.7)$
21			274	274	21.44	276	276	22.56	$\delta_{\text{CCNO}_2 \text{(A)}} (17.5)$

Tableau V.1. (Suite)

Mode	Exp	BPV86 6-311G(d,p)			PBE 6-311G(d,p)			Assignements des Vibrations (PED ≥10%)
	FT-IR	Unscaled	Scaled	IR	Unscaled	Scaled	IR	
20		272	272	2.30	273	273	2.33	$\tau_{\text{CCCC(Q)}} (12.9) + \beta_{\text{NH...H}_2\text{O}} (17.8)$
19		260	260	2.96	260	260	2.52	$\tau_{\text{CCCC(Q)}} (25.3) + \beta_{\text{NH...H}_2\text{O}} (12.8)$
18		249	249	4.13	250	250	4.36	$\delta_{\text{CCC(Q)}} (7.9)$
17		239	239	15.09	238	238	15.21	$\nu_{\text{N(Q)...H}_2\text{O}} (13.8) + \nu_{\text{NH...H}_2\text{O}} (11.7)$
16		194	194	14.37	195	195	11.41	$\nu_{\text{NH...H}_2\text{O}} (14) + \beta_{\text{CCCN}_2} (15)$
15		191	191	3.26	192	192	5.52	$\tau_{\text{CCCC(A)}} (25.6) + \tau_{\text{CCCN}_2} (12)$
14		178	178	2.93	178	178	2.78	$\tau_{\text{CCCC(Q)}} (16.1) + \tau_{\text{CCCH(Q)}} (10.6) + \tau_{\text{NCCC(Q)}} (10.8)$
13		158	158	18.97	157	157	19.65	$\nu_{\text{NH...H}_2\text{O}} (14.5) + \delta_{\text{NC(Q)...H}_2\text{O}} (22.8)$
12		141	141	2.37	142	142	3.03	$\tau_{\text{CCCC(Q)}} (23.6) + \tau_{\text{NCCH(Q)}} (12.6)$
11		130	130	0.46	130	130	1.55	$\tau_{\text{CCCC(Q)}} (14.5)$
10		127	127	23.02	129	129	20.65	$\tau_{\text{NCCH}_2} (26.3)$
9		106	106	1.42	106	106	1.41	$\beta_{\text{CNH...H}_2\text{O}} (14.3) + \tau_{\text{NCCH}_2} (13.7) + \beta_{\text{NH...H}_2\text{O}} (12.1)$
8		79	79	5.57	80	80	5.38	$\beta_{\text{NH...H}_2\text{O}} (23.7)$
7		70	70	2.19	70	70	2.22	$\beta_{\text{CN(Q)...H}_2\text{O}} (15.3) + \beta_{\text{NH...H}_2\text{O}} (23.4)$
6		57	57	0.05	58	58	0.05	$\tau_{\text{CCNO}_2} (44.2) + \tau_{\text{CCCN}} (14.9)$
5		44	44	0.26	44	44	0.25	$\tau_{\text{COCH}_2} (13.8) + \beta_{\text{CN(Q)...H}_2\text{O}} (13.2)$
4		40	40	3.53	40	40	3.37	$\tau_{\text{CCNO}_2} (13.2) + \beta_{\text{CCN(Q)...H}_2\text{O}} (13.2) + \beta_{\text{NH...H}_2\text{O}} (13.7)$
3		27	27	0.04	28	28	0.03	$\beta_{\text{CN(Q)...H}_2\text{O}} (25)$
2		20	20	0.60	22	22	0.65	$\beta_{\text{CN(Q)...H}_2\text{O}} (20.9) + \beta_{\text{NH...H}_2\text{O}} (13.4)$
1		15	15	0.06	15	15	0.04	$\tau_{\text{COCC}} (15.4) + \beta_{\text{CN(Q)...H}_2\text{O}} (13.2)$

vas : Vibration de valence ou d'élongation Asymétrique; vs : Vibration de valence ou d'élongation Symétrique;  $\delta$ : Vibrations de déformation dans le plan (Scissoring);  $\rho$ : Vibrations de déformation dans le plan (rocking );  $\omega$  : balancement (wagging);  $\tau$ : torsion (twisting);  $\beta$ : Vibrations de déformation hors du plan; (Q): cycle quinoléine; (A): cycle phényle.

### ▪ Les vibrations du groupement nitro

Les bandes les plus caractéristiques du groupement nitro dans les spectres des molécules organiques sont dues aux vibrations d'élongation  $\nu_{\text{NO}_2}$ . Dans les composés aromatiques contenant un groupement nitro, les vibrations d'élongation asymétriques sont toujours observées à un nombre d'ondes plus élevé que les vibrations d'élongation symétriques. Les vibrations d'élongation asymétriques du nitrobenzène substitué se produisent dans la région 1570-1485  $\text{cm}^{-1}$  par contre, les vibrations d'élongation symétriques apparaissent dans la région 1370-1320  $\text{cm}^{-1}$  [6]. Notre spectre FT-IR permet de distinguer deux vibrations à 1504 et 1338  $\text{cm}^{-1}$ , qui sont attribuées à des vibrations d'élongation asymétrique ( $\nu_{\text{asNO}_2}$ ) et symétrique ( $\nu_{\text{sNO}_2}$ ).

Les valeurs observées de ces fréquences caractéristiques sont en excellent accord avec les valeurs simulées par les deux fonctionnelles BPV86 (1497  $\text{cm}^{-1}$ ) et GGA-PBE (1507  $\text{cm}^{-1}$ ), pour  $\nu_{\text{asNO}_2}$  (mode 98) et BPV86 (1337  $\text{cm}^{-1}$ ), GGA-PBE (1338  $\text{cm}^{-1}$ ) pour  $\nu_{\text{sNO}_2}$  (mode 87).

La bande observée à 468  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre FT-IR correspond à la vibration de déformation hors plan (rocking) du groupe nitro. Cette vibration est estimée à 502  $\text{cm}^{-1}$  (BPV86/6-311G(d,p)) et 500  $\text{cm}^{-1}$  (GGA-PBE/6-311G(d, p)).

### ▪ Les vibrations du groupe carbonyle C=O

Généralement, les vibrations d'élongation C=O du groupement carbonyle se produisent dans la région 1870 –1540  $\text{cm}^{-1}$  [7]. Dans la présente étude, les vibrations d'élongation C=O apparaissent à 1671  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre FT-IR. Les valeurs théoriques correspondantes sont 1690 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  avec les fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE, respectivement avec une distribution d'énergie potentielle de 63 %. Les valeurs calculées (DFT) se rapprochent aux valeurs observées expérimentalement.

### ▪ C–H et N–H vibrations

Les vibrations d'élongation C–H dans les composés aromatiques apparaissent dans la région 3100 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  [8]. Pour le NBQA, les vibrations  $\nu$  (C–H) sont observées expérimentalement à 3093 et 3174  $\text{cm}^{-1}$ . Ces vibrations sont calculées dans l'intervalle 3174–3010  $\text{cm}^{-1}$  avec la fonctionnelle BPV86 et dans l'intervalle 3179–3023  $\text{cm}^{-1}$  avec la fonctionnelle GGA-PBE, en utilisant la base de calcul 6-311G (dp).

Les vibrations de déformation CH dans le plan se trouvent dans la région 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$  [9]. Cette vibration de déformation a été calculée dans la plage de longueur d'onde 1257–1002  $\text{cm}^{-1}$  avec la fonctionnelle BPV86, alors qu'elle s'échelonne entre 1262  $\text{cm}^{-1}$  et 1086  $\text{cm}^{-1}$  via la fonctionnelle GGA-PBE. Les valeurs expérimentales correspondantes sont trouvées dans la région 1257–1082  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre FT-IR.

Les vibrations de déformation CH hors du plan donnent lieu à des bandes dans la région 1000–750  $\text{cm}^{-1}$  [9]. Cette vibration a été prédite à 851  $\text{cm}^{-1}$  avec les deux fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE, alors qu'elle est observée à 850  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre FT-IR.

La vibration d'élongation symétrique N-H ( $\nu_{\text{NH}}$ ) du groupe amide donne lieu à une large bande d'absorption dans la région 3500–3300  $\text{cm}^{-1}$  [10]. Cette même vibration apparaît à 3462  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre FT-IR avec une distribution d'énergie potentielle de 53 %. Les valeurs théoriques correspondantes sont 3463 et 3362  $\text{cm}^{-1}$  avec les fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE, respectivement. En outre, une bande de déformation NNH [ $\delta$  (NNH)], avec un PED de 54 %, a été observée à 1545  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre FT-IR. Sa valeur théorique est prédite à 1545 et 1549  $\text{cm}^{-1}$  avec les deux fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE, respectivement.

#### ▪ Les vibrations C-C

Généralement les vibrations d'élongation C-C dans les composés aromatiques se produisent dans la région 1600–1400  $\text{cm}^{-1}$  [11]. Pour le NBQA, les vibrations d'élongation C-C se trouvent à environ 1587 et 1430  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre FT-IR. Les valeurs théoriques qui lui sont associées sont calculées dans l'intervalle 1585–1437  $\text{cm}^{-1}$  et 1590–1439  $\text{cm}^{-1}$  en utilisant les fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE, respectivement.

#### ▪ Les vibrations du groupe CH<sub>2</sub>

Les bandes correspondant aux groupes CH<sub>2</sub> peuvent être observées entre 3000  $\text{cm}^{-1}$  et 2865  $\text{cm}^{-1}$  [12]. Dans cette étude, les modes de vibration du groupe CH<sub>2</sub> ont été attribués facilement. En effet, les vibrations d'élongation ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ) asymétriques et symétriques ont été observées à 2916  $\text{cm}^{-1}$ . Ces vibrations ont été évaluées dans l'intervalle 2951–2903  $\text{cm}^{-1}$  et 2955 – 2923  $\text{cm}^{-1}$  avec les deux fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE, respectivement.

**▪ C–N, C=N, et N–N vibrations**

Pour le composé aromatique qui contient un groupe hydrazide, les vibrations d'élongation C–N se trouvent entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  [13]. Pour la structure moléculaire du composé NBQA, la bande de vibration  $\nu$  (C – N) est observée à  $1082\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR.

Cette vibration apparaît à  $1086\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre infrarouge théorique obtenu par les deux niveaux de calcul (BPV86 et GGA-PBE) avec une distribution d'énergie potentielle de 21 %. Ce mode n'est pas pur mais contient une contribution significative du mode C–H dans le plan. Habituellement, les modes de vibration dans la région  $1650\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  sont affectés aux bandes de vibration d'élongation C=N [14]. Pour le NBQA, la fréquence observée à  $1590\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre infrarouge expérimental est attribuée sans doute à la vibration d'élongation C=N. Cette vibration apparaît à  $1598\text{ cm}^{-1}$  et  $1605\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre infrarouge théorique obtenu par les deux fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE, respectivement.

En ce qui concerne les vibrations d'élongation N – N, dans le fragment d'hydrazide, ce mode a été calculé à  $1172\text{ cm}^{-1}$  en utilisant la méthode B3LYP/6-31++G (d, p) [15]. Dans la présente analyse vibrationnelle, la vibration d'élongation N-N ( $\nu_{\text{NN}}$ ) donne lieu à une bande d'absorption à  $1112\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre FT-IR. Les valeurs théoriques correspondantes sont  $1113\text{ cm}^{-1}$  et  $1123\text{ cm}^{-1}$  avec les fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE, respectivement, avec une distribution d'énergie potentielle d'environ 32%.

**▪ Les vibrations des cycles quinoléine et phényle**

Dans le NBQA, l'analyse vibrationnelle des deux groupes quinoléine et phényle est faite principalement sur la base des vibrations C-H, C=C, C-C et C-N. Nos calculs théoriques prédisent la présence des vibrations d'élongation C=C qui apparaissent à  $1621$ ,  $1585$  et  $1491\text{ cm}^{-1}$  avec des distributions d'énergie potentielle de 38%, 53% et 22%, respectivement. Généralement, les vibrations d'élongation C-C dans les composés aromatiques se produisent dans la région  $1650\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$  [16]. Dans le cas de notre composé NBQA, ces vibrations sont observées à  $1590$ ,  $1587$ ,  $1504$ ,  $1430$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre FT-IR, et ce pour les cycles quinoléine et phényle. Les valeurs prédites correspondantes avec le niveau de calcul BPV86 / 6-311G (d, p) sont  $1598$ ,  $1585$ ,  $1497$ ,  $1437$  et  $1288\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations d'élongation  $\nu$  (C-N) du cycle quinoléine sont bien expliquées ci-dessus (section de vibrations C-N). Ces vibrations sont observées à  $1082\text{ cm}^{-1}$  et calculées à  $1086\text{ cm}^{-1}$ .

Pour le cycle quinoléine, les vibrations de déformation CH dans le plan (bending) donnent lieu à des bandes dans la région 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$ , dans lesquels des pics d'intensité forte et faible sont observés [17].

Dans la présente étude, les vibrations de déformation dans le plan C-H se produisent sous forme des faibles bandes à 1257 et 1112  $\text{cm}^{-1}$ . Les valeurs calculées sont situées à 1257 et 1113  $\text{cm}^{-1}$  avec la fonctionnelle BPV86, et à 1262 et 1123  $\text{cm}^{-1}$  avec la fonctionnelle PBE.

Les vibrations de déformation hors plan C-H se produisent dans la région de 700 à 900  $\text{cm}^{-1}$  [18]. Cette vibration apparaît comme un pic avec intensité moyenne à 748  $\text{cm}^{-1}$ . Les valeurs calculées sont 749  $\text{cm}^{-1}$  et 751  $\text{cm}^{-1}$  avec BPV86 et PBE, respectivement.

### V.1.2. Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge du composé DBQA

La structure du composé DBQA contient 45 atomes. Il en résulte 129 modes de vibration possibles, actifs dans la spectroscopie IR. La procédure de l'analyse vibrationnelle du composé DBQA est identique à celle utilisée pour le composé NBQA. Les fréquences de vibration calculées par les deux fonctionnelles ont des valeurs presque égales ou dans les normes à celles obtenues expérimentalement pour la majorité des modes normaux de vibration, sauf pour les modes de vibrations d'élongations symétriques et asymétriques de pont de méthylène ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), pour cette raison le facteur d'échelle 1.056 est utilisé pour les deux fonctionnelles. La superposition des spectres IR (expérimentale et théorique) est présentée dans la figure V.3. Les fréquences de vibration expérimentales et théoriques ainsi que l'identification des modes de vibrations sont regroupées dans le tableau V.2.

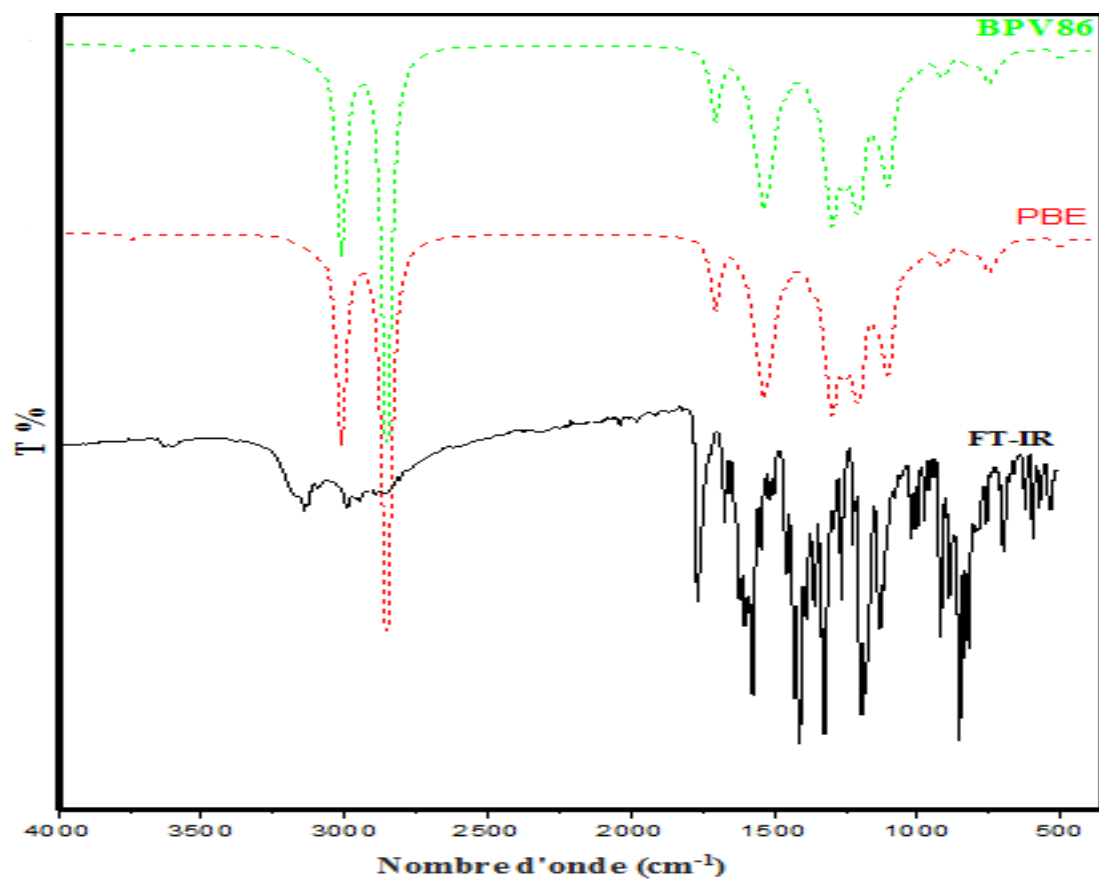


Figure V.3. Spectres infrarouges : expérimental (FT-IR) et théorique de la molécule DBQA

Tableau. V.2. Fréquences vibrationnelles expérimentales et théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé DBQA

Mode	BPV86 6-311G(d,p)			PBE 6-311G(d,p)			Assignements des Vibrations (PED ≥10%)	
	Exp FT-IR	Unscaled	Scaled	IR	Unscaled	Scaled		IR
129	3781	3741	3741	48.81	3748	3748	48.13	v <sub>OH</sub> (100)
128	3610	3625	3625	1480.03	3637	3637	1437.81	v <sub>OH</sub> (78) + v <sub>NH</sub> (15)
127	3250	3252	3252	2938.97	3268	3268	2896.23	v <sub>NH</sub> (83) + v <sub>OH</sub> (14)
126		3238	3238	21.15	3247	3247	21.11	v <sub>CH(A)</sub> (100)
125		3205	3205	1.81	3215	3215	1.88	v <sub>CH(A)</sub> (91)
124		3202	3202	5.76	3209	3209	5.28	v <sub>CH(Q)</sub> (91)
123		3187	3187	3.52	3193	3193	3.58	v <sub>CH(A)</sub> (94)
122	3239 -	3173	3173	14.53	3181	3181	13.18	v <sub>CH(Q)</sub> (89)
121	3066	3162	3162	25.35	3174	3174	23.78	v <sub>CH(Q)</sub> (84,6)
120		3157	3157	1.62	3167	3167	1.48	v <sub>CH(Q)</sub> (97)
119		3146	3146	9.47	3152	3152	8.71	v <sub>CH(Q)</sub> (90)
118		3118	3118	43.92	3127	3127	49.17	v <sub>CH(Q)</sub> (95)
117		3102	3102	12.98	3110	3110	16.16	v <sub>CH</sub> (99)
116		3085	3085	16.84	3095	3095	20.09	v <sub>CH</sub> (57)
115		3066	3066	3.93	3072	3072	4.05	v <sub>CH</sub> (44)
114	3163	2995	3163	35.48	3000	3168	12.40	v <sub>CH<sub>2</sub> as</sub> (98)
113	3059	2950	3115	41.25	2954	3119	42.01	v <sub>CH<sub>2</sub> s</sub> (100)
112	1760	1735	1735	502.71	1744	1744	505.84	v <sub>C=O</sub> (85)
111		1682	1682	71.86	1697	1697	73.83	δ <sub>HOH</sub> (75)
110		1674	1674	8.26	1685	1685	6.44	v <sub>CC(Q)</sub> (53)
109		1667	1667	38.48	1677	1677	40.08	v <sub>CC(A)</sub> (49)
108	1652	1659	1659	22.97	1664	1664	22.19	v <sub>N=C as</sub> (56) + v <sub>CC(Q)</sub> (15)
107		1642	1642	11.10	1654	1654	52.41	v <sub>CC(A)</sub> ( 21) + δ <sub>NNH</sub> (14)
106	1621	1635	1635	165.31	1648	1648	92.11	δ <sub>NNH</sub> (18)
105		1610	1610	225.98	1623	1623	244.48	v <sub>CC(Q)</sub> ( 11) + δ <sub>NNH</sub> (21)
104	1598	1592	1592	589.58	1595	1595	669.82	v <sub>N=C s</sub> (14) + δ <sub>NNH</sub> (40)

Tableau V.2. (Suite)

Mode	Exp	BPV86 6-311G(d,p)			PBE 6-311G(d,p)			Assignements des Vibrations (PED $\geq$ 10%)
	FT-IR	Unscaled	Scaled	IR	Unscaled	Scaled	IR	
103	1588-	1570	1570	229.22	1590	1590	183.85	$\nu_{\text{as NO}_2}$ (81)
102	1554	1559	1559	277.56	1564	1564	276.67	$\nu_{\text{as NO}_2}$ (71)
101		1497	1497	236.57	1501	1501	239.28	$\nu_{\text{CC(Q)}}(30) + \delta_{\text{CCH(Q)}}(40)$
100		1457	1457	109.39	1459	1459	110.03	$\nu_{\text{NC(Q)}}(22) + \rho_{\text{CCH(Q)}}(40)$
99		1451	1451	48.17	1454	1454	60.55	$\delta_{\text{CCH(A)}}(49) + \delta_{\text{CCC(A)}}(11)$
98		1423	1423	55.52	1430	1430	49.97	$\delta_{\text{CH}_2}$ (73)
97		1411	1411	8.04	1422	1422	7.96	$\nu_{\text{CC(Q)}}(17.7) + \delta_{\text{CCH(Q)}}(52.3)$
96		1398	1398	26.10	1409	1409	27.42	$\nu_{\text{CC(A)}}(71)$
95		1382	1382	18.79	1396	1396	20.14	$\nu_{\text{NC(Q)}}(12) + \nu_{\text{CC(Q)}}(15) + \delta_{\text{CCH(Q)}}(18)$
94		1376	1376	158.63	1389	1389	153.84	$\delta_{\text{CCC(Q)}}(22) + \delta_{\text{CCH(Q)}}(11)$
93		1372	1372	36.19	1382	1382	31.74	$\nu_{\text{CC(A)}}(13) + \nu_{\text{CC}}(17) + \delta_{\text{HC=N}}(26)$
92		1369	1369	18.96	1375	1375	30.43	$\omega_{\text{CH}_2}$ (74)
91	1368	1365	1365	19.66	1370	1370	1.29	$\nu_{\text{NC(Q)}}(33) + \nu_{\text{CC(Q)}}(17)$
90		1359	1359	113.42	1369	1369	144.45	$\nu_{\text{CC}}(18) + \delta_{\text{HC=N}}(33)$
89	1373-	1349	1349	353.01	1357	1357	344.56	$\nu_{\text{NO}_2 \text{ s}}$ (75)
88	1356	1320	1320	798.73	1335	1335	816.14	$\nu_{\text{NO}_2 \text{ s}}$ (75)
87	1283	1293	1293	271.13	1299	1299	290.12	$\nu_{\text{OC}}(18) + \delta_{\text{CCH(Q)}}(24)$
86		1245	1245	322.94	1248	1248	379.95	$\nu_{\text{NC}}(12)$
85		1228	1228	1.38	1229	1229	1.50	$\nu_{\text{NC(Q)}}(36) + \rho_{\text{CCH(Q)}}(34)$
84		1223	1223	60.58	1223	1223	113.38	$\tau_{\text{CH}_2}$ (81)
83		1216	1216	232.35	1219	1219	185.82	$\nu_{\text{CC(Q)}}(13) + \delta_{\text{CCH(Q)}}(32) + \rho_{\text{CCH(A)}}(14)$
82		1215	1215	300.52	1217	1217	227.07	$\delta_{\text{CCH(Q)}}(21) + \rho_{\text{CCH(A)}}(25)$
81		1194	1194	701.57	1198	1198	679.58	$\nu_{\text{NC}}(18) + \nu_{\text{CC}}(12) + \nu_{\text{CCH}_2}(15)$
80		1168	1168	93.86	1168	1168	80.47	$\delta_{\text{CCH(Q)}}(62)$
79		1136	1136	201.04	1143	1143	279.35	$\nu_{\text{NN}}(44) + \delta_{\text{CCH(A)}}(27)$
78		1128	1128	18.10	1128	1128	16.82	$\nu_{\text{CC(Q)}}(15) + \delta_{\text{CCH(Q)}}(58)$
77		1108	1108	472.01	1113	1113	413.34	$\nu_{\text{CC(A)}}(22) + \delta_{\text{CCH(A)}}(29)$

Tableau V.2. (Suite)

Mode	Exp	BPV86 6-311G(d,p)			PBE 6-311G(d,p)			Assignements des Vibrations (PED $\geq$ 10%)
	FT-IR	Unscaled	Scaled	IR	Unscaled	Scaled	IR	
76		1092	1092	322.39	1095	1095	224.24	$\delta_{\text{CCC(Q)}}(10) + \delta_{\text{CCH(Q)}}(15) + \delta_{\text{CCH(A)}}(18)$
75		1074	1074	30.14	1076	1076	26.47	$\nu_{\text{CC(Q)}}(46) + \delta_{\text{CCH(Q)}}(30)$
74		1044	1044	19.74	1047	1047	15.64	$\nu_{\text{CC(Q)}}(33) + \delta_{\text{CCH(Q)}}(30)$
73	1029	1037	1037	100.33	1039	1039	97.80	$\nu_{\text{CO}}(10) + \delta_{\text{CCH(A)}}(31) + \delta_{\text{CCC(A)}}(13)$
72		1007	1007	77.19	1008	1008	40.18	$\tau_{\text{HNN=C}}(40)$
71		999	999	50.48	999	999	68.52	$\nu_{\text{OCH}_2}(25) + \tau_{\text{HNN=C}}(21)$
70		984	984	6.46	982	982	6.68	$\rho_{\text{CH}_2}(45) + \beta_{\text{O=CNC}}(15)$
69		980	980	3.1979	982	982	2.28	$\tau_{\text{HCCC(A)}}(79) + \tau_{\text{CCCC(A)}}(11)$
68		970	970	0.76	970	970	0.71	$\tau_{\text{HCCC(Q)}}(67) + \tau_{\text{CCCC(Q)}}(19)$
67		960	960	96016	964	964	7.56	$\nu_{\text{NC}}(15) + \nu_{\text{CCH}_2}(10) + \delta_{\text{C=NN}}(21)$
66		955	955	21.27	958	958	15.96	$\tau_{\text{HC=NN}}(79)$
65		945	945	0.52	945	945	0.49	$\tau_{\text{HCCC(Q)}}(66) + \tau_{\text{CCCC(Q)}}(21)$
64		933	933	2.27	933	933	1.20	$\tau_{\text{HCCC(Q)}}(80)$
63		926	926	97.92	922	922	98.74	$\delta_{\text{HOH}}(12) + \tau_{\text{N...H}_2\text{O}}(23) + \tau_{\text{NC...H}_2\text{O}}(10) + \tau_{\text{HNN=C}}(17)$
62		903	903	31.76	906	906	45.42	$\tau_{\text{HCCNO}_2}(53)$
61		898	898	85.92	902	902	72.89	$\nu_{\text{CNO}_2}(20) + \tau_{\text{HCCNO}_2}(32)$
60		871	871	5.52	872	872	5.92	$\nu_{\text{OC}}(11) + \delta_{\text{CCC(Q)}}(26) + \delta_{\text{CCN(Q)}}(13)$
59		852	852	0.16	852	852	0.16	$\tau_{\text{HCCC(Q)}}(81)$
58		842	842	21.65	844	844	20.34	$\omega_{\text{HCCC(A)}}(78)$
57		823	823	34.79	827	827	38.99	$\delta_{\text{CNO}_2}(31)$
56		815	815	24.43	818	818	23.91	$\delta_{\text{CNO}_2}(36)$
55		804	804	60.07	806	806	51.15	$\omega_{\text{HCCC(Q)}}(22) + \tau_{\text{CCCC(Q)}}(13) + \beta_{\text{CCCCO}}(10)$
54		792	792	1.47	792	792	1.57	$\delta_{\text{CCC(Q)}}(41) + \delta_{\text{CCC(A)}}(16)$
53		774	774	40.81	775	775	46.74	$\omega_{\text{HCCC(Q)}}(43) + \tau_{\text{CCNC(Q)}}(12)$
52		751	751	97.34	754	754	55.19	$\beta_{\text{CNO}_2}(29)$
51		747	747	93.14	750	750	131.72	$\beta_{\text{CNO}_2}(24)$
50		738	738	48.09	737	737	45.68	$\tau_{\text{HCCC}}(77)$

Tableau V.2. (Suite)

Mode	Exp	BPV86 6-311G(d,p)			PBE 6-311G(d,p)			Assignements des Vibrations (PED $\geq$ 10%)
	FT-IR	Unscaled	Scaled	IR	Unscaled	Scaled	IR	
49		718	718	27.18	721	721	25.45	$\beta_{\text{CNO}_2}$ (32)
48		709	709	28.94	712	712	29.76	$\delta_{\text{CNO}_2}$ (10) + $\delta_{\text{CNO}_2}$ (14) + $\beta_{\text{CNO}_2}$ (34)
47		694	694	22.74	696	696	22.46	$\nu_{\text{CC}}$ (10%) + $\delta_{\text{CNC(Q)as}}$ (10%)
46		674	674	19.13	676	676	20.20	$\beta_{\text{CNO}_2}$ (11)
45		644	644	9.50	644.38	644.38	8.98	$\nu_{\text{CC(A)}}$ (11) + $\delta_{\text{CCC(A)}}$ (31)
44		631	631	2.44	632	632	2.23	$\tau_{\text{HCCC}}$ (23) + $\tau_{\text{CCCC(Q)}}$ (15) + $\tau_{\text{CNCC(Q)}}$ (10) + $\beta_{\text{CCCC}}$ (23)
43		612	612	5.58	613	613	5.37	$\delta_{\text{CCC}}$ (20%)+ $\delta_{\text{COC}}$ (13%)
42		592	592	9.31	593	593	8.94	$\beta_{\text{O=CNC}}$ (55)
41		587	587	2.77	589	589	2.88	$\beta_{\text{O=CNC}}$ (10)
40		571	571	2.65	572	572	2.22	$\tau_{\text{CCCC(Q)}}$ (15) + $\tau_{\text{CCNC(Q)}}$ (10) + $\tau_{\text{NCCO}}$ (18) + $\beta_{\text{CCCC}}$ (15)
39		551	551	3.38	552	552	3.29	$\delta_{\text{O=CC}}$ (10) + $\delta_{\text{CCC(A)}}$ (14)
38		520	520	4.58	522	522	4.79	$\delta_{\text{CNO}_2}$ (16) + $\tau_{\text{CCCC(A)}}$ (14) + $\beta_{\text{CCCC}}$ (16)
37		514	514	1.37	514	514	1.77	$\delta_{\text{CCC(Q)}}$ (10) + $\delta_{\text{CCN(Q)}}$ (16) + $\delta_{\text{CCC(A)}}$ (19)
36		510	510	62.68	509	509	3.26	$\delta_{\text{HOH}}$ (39) + $\tau_{\text{N...H}_2\text{O}}$ (25) + $\tau_{\text{NC...H}_2\text{O}}$ (15)
35	505	507	507	10.33	504	504	67.68	$\delta_{\text{NO}_2}$ (38)
34		483	483	14.63	484	484	13.76	$\nu_{\text{CC(Q)}}$ (12) + $\delta_{\text{CNC(Q)}}$ (12) + $\delta_{\text{CCO}}$ (19)
33		462	462	3.19	463	463	4.01	$\delta_{\text{CCC(A)}}$ (16) + $\delta_{\text{NN=C}}$ (14)
32		461	461	1.46	461	461	1.32	$\tau_{\text{CCCN(Q)}}$ (26) + $\tau_{\text{CCNC(Q)}}$ (10) + $\tau_{\text{CCCC(Q)}}$ (14)
31		449	449	10.45	450	450	10.77	$\delta_{\text{CCO}}$ (11) + $\delta_{\text{NCC(Q)}}$ (12)
30		414	414	9.31	413	413	9.92	$\tau_{\text{HCCC(Q)}}$ (11) + $\tau_{\text{CCNC(Q)}}$ (17) + $\tau_{\text{CCCC(Q)}}$ (18)
29		409	409	6.61	410	410	6.81	$\delta_{\text{O=CC}}$ (16) + $\delta_{\text{NCC(Q)}}$ (13)

**vas** : Vibration de valence ou d'élongation Asymétrique; **vs** : Vibration de valence ou d'élongation Symétrique;  **$\delta$** : Vibrations de déformation dans le plan (Scissoring);  **$\rho$** : Vibrations de déformation dans le plan (rocking );  **$\omega$**  : balancement (wagging);  **$\tau$** : torsion (twisting);  **$\beta$** : Vibrations de déformation hors du plan; **(Q)**: cycle quinoléine; **(A)**: cycle phényle.

### ▪ Vibrations associées au groupe hydrazide

La synthèse de nouveaux composés fonctionnels contenant un groupe hydrazide est généralement confirmé par les vibrations d'élongation de groupement imine (C=N) attribuées dans la région 1650-1550  $\text{cm}^{-1}$  [14] et de groupement carbonyle (C=O) dans la région 1870-1540  $\text{cm}^{-1}$  [7]. Ces deux groupements sont clairement identifiés dans le spectre FT-IR expérimental ainsi que dans le spectre IR théorique correspondant à la structure moléculaire du composé DBQA. En effet, deux bandes d'absorption intenses ont été observées à 1652 $\text{cm}^{-1}$  et 1760  $\text{cm}^{-1}$  et sont calculées au niveau BPV86/6-311G(d,p) à environ 1659  $\text{cm}^{-1}$  (mode 108) et à 1735  $\text{cm}^{-1}$  (mode 112). Ces deux bandes proviennent de la vibration des groupements imine et carbonyle, respectivement. Avec une contribution de 56 % pour le groupement imine et 85% pour le groupement carbonyle. Par ailleurs, l'existence du fragment hydrazide dans les structures organiques a été confirmée par les vibrations d'élongation de type C-N dans la région 1300 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  [13]. Ces dernières vibrations ont été calculées à 1245 $\text{cm}^{-1}$ , avec une contribution de 12% attribuée à la vibration d'élongation de la liaison N<sub>2</sub>-C<sub>11</sub> (mode de vibration 86).

La vibration d'élongation N-H ( $\nu_{\text{NH}}$ ) donne lieu à une bande d'absorption à 3250  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre FT-IR. Les valeurs théoriques correspondantes sont 3252 et 3268  $\text{cm}^{-1}$ , avec une distribution d'énergie potentielle de 83% en utilisant les fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE, respectivement. D'autre part, la bande de déformation NNH ( $\delta_{\text{NNH}}$ ), est calculée à 1635 et 1648  $\text{cm}^{-1}$ , avec les deux fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE, respectivement. Alors qu'elle a été observée à 1621  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre FT-IR. Ce type de vibration a été marqué une faible valeur de pourcentage de distribution d'énergie potentielle (PED de 18%). Cela revient principalement à la difficulté d'identification de ce type de liaison par la spectroscopie infrarouge.

En outre, le pont méthylène (CH<sub>2</sub>) associé au hydrazide montre habituellement des vibrations d'élongation C-H dans la région 3000 - 2865  $\text{cm}^{-1}$  et des vibrations de déformation angulaire aux alentours de 1440  $\text{cm}^{-1}$  [19]. Pour la structure moléculaire de DBQA, l'identification de ce groupement a été confirmée par l'apparition des vibrations d'élongation avec des contributions de 100 et 98 % (soient les modes de vibration 113et 114). Ces modes de vibration correspondants aux vibrations d'élongation des liaisons chimiques C<sub>10</sub>-H<sub>10a</sub> et C<sub>10</sub>-H<sub>10b</sub> qui ont été calculés à 3115  $\text{cm}^{-1}$  et 3163  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement.

La vibration de déformation angulaire  $H_{10a} C_{10} H_{10b}$  est calculée à  $1369\text{ cm}^{-1}$  et  $1375\text{ cm}^{-1}$  avec les fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE, respectivement.

#### ▪ Vibrations des cycles phényle et quinoléine

La présence du fragment quinoléine et du groupement dinitro-phényle dans les structures moléculaires organiques est confirmée généralement par les vibrations d'élongation de type C-C, C=C, C-N et C-H caractérisant les deux cycles (benzénique et quinoléine) ainsi que les vibrations d'élongation de type N-O caractérisant le groupement nitro.

Le cycle phényle associé à la structure moléculaire de DNQA est caractérisé par les vibrations d'élongation de type C-H et de type C-C. Les vibrations d'élongation de type C-H ont été observées dans l'intervalle  $3239 - 3066\text{ cm}^{-1}$  et calculées dans l'intervalle  $3238 - 3066\text{ cm}^{-1}$ . Ainsi que la majorité des vibrations d'élongation de type C-C de ces cycles aromatiques ont été apparues théoriquement dans la région  $1674 - 1216\text{ cm}^{-1}$ . En plus, des vibrations de torsion de type C-C-C-C caractérisant ces trois cycles aromatiques ont été apparues théoriquement dans la région  $980 - 414\text{ cm}^{-1}$ .

L'existence du groupement nitro associé au cycle phényle dans la structure moléculaire étudiée a été confirmée par l'apparition des vibrations d'élongation asymétriques ( $\nu_{asNO_2}$ ) observées à  $1588$  et  $1554\text{ cm}^{-1}$  et des vibrations d'élongation symétriques ( $\nu_{sNO_2}$ ) observées à  $1373$  et  $1356\text{ cm}^{-1}$ . Ces vibrations ont été assignées théoriquement à  $1570$  et  $1559\text{ cm}^{-1}$  (modes de vibration 103, 102) et à  $1373 - 1356\text{ cm}^{-1}$  (modes 89, 88), respectivement à l'aide de la fonctionnelle BPV86. La bande observée à  $505\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre FT-IR correspond à la vibration de déformation hors plan (rocking) du groupe nitro. Cette vibration est estimée à  $507$  et  $504\text{ cm}^{-1}$  aux niveaux de calculs BPV86/6-311G(d,p) et GGA-PBE/6-311G(d,p), respectivement.

## V.2. Caractérisation structurale par la résonance magnétique nucléaire

### V.2.1. Analyse spectroscopique magnétique du composé NBQA

Les déplacements chimiques théoriques de la RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  de ce composé ont été déduits à partir des calculs réalisés par théorie DFT/BPV86/6-311G(d,p), en utilisant la méthode des Orbitales Atomiques Invariantes de Gauge (GIAO: Gauge-Independent Atomic Orbital) [20]. Le chloroforme a été introduit comme solvant à l'aide du modèle de solvation CPCM. Le but de cette étude est de reproduire les résultats des spectres RMN expérimentaux.

Afin d'obtenir le déplacement chimique en (ppm) de la molécule étudiée, il est nécessaire de calculer ses tenseurs d'écran électroniques isotropes et ceux de la molécule référence. Dans notre cas, nous avons utilisé la molécule tétra-méthyle silane comme modèle de référence.

La géométrie de la molécule de référence (TMS) a été d'abord optimisée avec le même niveau de calcul et en utilisant le même modèle de solvation. Un calcul de fréquence a été réalisé afin de s'assurer qu'il n'y a pas de fréquence imaginaire. Ces calculs ont été suivis par un calcul des paramètres RMN de la TMS. Les constantes d'écran de la molécule TMS obtenus avec le niveau de calcul BPV86/GIAO/6-311G (d,p) sont 31.59 ppm et 183.80 ppm pour la RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , respectivement.

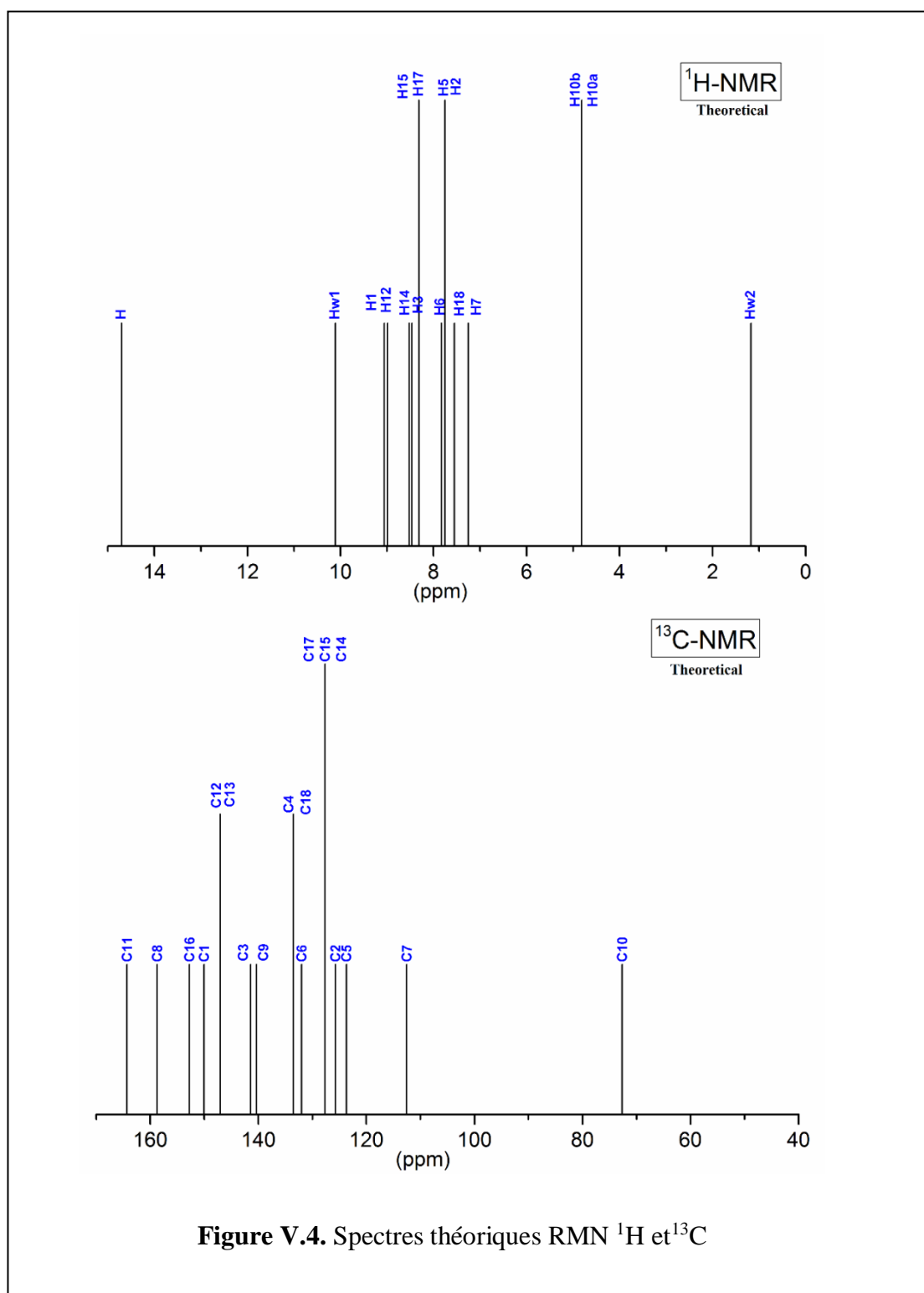
Par la suite, nous nous sommes servis de la géométrie optimale de la molécule NBQA pour effectuer le calcul des tenseurs d'écran électronique isotrope.

Le calcul des déplacements chimiques de la NBQA ( $\delta_{\text{NBQA}}$ ), est donné par la relation :

$$\delta_{\text{(NBQA)}} = \sigma_{\text{(TMS)}} - \sigma_{\text{(NBQA)}}$$

où  $\sigma_{\text{(TMS)}}$  et  $\sigma_{\text{(NBQA)}}$  sont les tenseurs d'écran correspondants à la substance de référence (TMS) et à la molécule NBQA, respectivement [21].

Les valeurs de déplacement chimique RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  théoriques et expérimentales sont listées dans le tableau V-3. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V.4 pour la RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ .



**Tableau. V.3.** Comparaison des valeurs BPV86 / 6-311G (d,p) calculées et expérimentales des déplacements chimiques RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (ppm) par rapport au TMS

Atomes	Déplacements chimiques (RMN $^{13}\text{C}$ )		Atomes	Déplacements chimiques (RMN $^1\text{H}$ )	
	Exp	Calculés		Exp	Calculés
C1	154.25	152.89	H	12.49	14.708
C2	122.71	127.11	H1	8.96	9.054
C3	148.67	143.89	H2	7.59	7.751
C4	139.85	135.73	H3	8.26	8.523
C5	122.14	125.47	H5	7.58	7.751
C6	129.79	133.43	H6	7.95	7.832
C7	114.88	113.70	H7	7.33	7.254
C8	165.76	160.70	H10a	4.99	4.812
C9	146.02	143.40	H10b	4.99	4.812
C10	71.44	70.89	H12	8.48	8.987
C11	176.44	167.38	H14	8.28	8.523
C12	148.99	148.82	H15	8.24	8.316
C13	152.21	149.60	H17	7.96	8.316
C14	127.29	129.64	H18	7.57	7.551
C15	123.92	129.45	Hw2	2.43	1.174
C16	165.01	154.61	Hw1	7.15	10.114
C17	128.27	129.69			
C18	137.09	135.34			

La détermination des déplacements chimiques des noyaux d'hydrogène associés à la structure moléculaire de NBQA par la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  montre que cette structure inclut 16 protons.

Tout d'abord, on commence par le groupe  $\text{CH}_2$ ; le pic singulet caractéristique de deux protons  $\text{CH}_2$  ( $\text{H}_{10\text{a}}$  et  $\text{H}_{10\text{b}}$ ) génère une résonance à 4,99 ppm dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  expérimental et assigné à 4.81 ppm dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  théorique avec le niveau BPV86 / 6-311G.

Les données de spectroscopie expérimentale RMN  $^1\text{H}$  montrent également que le proton NH donne une résonance à une valeur plus élevée (12,49 ppm) en raison du caractère électronégatif de l'atome N. Cette valeur est calculée à 14,71 ppm.

En outre, les protons des cycles aromatiques (quinoléine et phényle) associés à la structure moléculaire NBQA ont été résonnés expérimentalement dans l'intervalle 7.33-8.96 ppm et théoriquement dans l'intervalle 7.25-9.05 ppm sous forme d'un multiplet.

Généralement, Les signaux des protons du cycle aromatique sont assignés dans l'intervalle 7.00-8.00 ppm [22]. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Les déplacements chimiques obtenus par la spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  montrent que la structure moléculaire du composé NBQA contient 18 atomes de carbone. La faible valeur de résonance au sein de cette structure est associée au noyau de carbone de groupement méthylène apparaît expérimentalement à 71,44 ppm. Théoriquement ce signal de résonance a été calculé à 72,65 ppm. Les carbones de pont méthylène ont toujours résonné plus faiblement par rapport aux autres noyaux de carbone dans d'autres géométries moléculaires organiques [23-24].

De plus, dans cette structure moléculaire, les noyaux de carbone des cycles aromatique ont été identifiés expérimentalement dans la région 114,88-165,76 ppm pour la quinoléine et 123,92-165,0 ppm pour le phényle. La théorie leur prédit des valeurs dans la région 112,54-158,75 ppm et 127,66-152,74 ppm. Il est à rappeler que les carbones aromatiques dans les molécules organiques ont donné des signaux dans des zones superposées du spectre avec des valeurs de déplacement chimique de 100 à 150 ppm [25].

Les plus grandes valeurs de résonance magnétique sont associées aux noyaux du carbone  $\text{C}_8$  et  $\text{C}_{16}$ , car ils sont directement liés à des atomes d'oxygène connus pour leur grande électronégativité. Les signaux de résonance correspondants à ces deux noyaux carboniques ont été assignés à 165.76 ppm pour le  $\text{C}_8$  et à 165.01 ppm pour le  $\text{C}_{16}$  dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  expérimental. En ce qui concerne le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  théorique, ces deux signaux sont apparus, respectivement à 160.70 ppm et à 154.61 ppm.

La valeur la plus élevée du déplacement chimique est associée au noyau de carbone  $\text{C}_{11}$  de groupement carbonyle qui s'observe expérimentalement à 176,44 ppm et se calcule théoriquement à 164,30 ppm.

Quant à l'atome  $\text{C}_{12}$  de la fonction imino ( $\text{C}=\text{N}$ ), il présente un signal dans le spectre expérimental à 148,99 ppm ainsi qu'une valeur théorique calculée de 148.82 ppm ( $\text{C} = \text{N}$ ).

## V.2.2. Analyse spectroscopique magnétique du composé DBQA

Concernant la structure moléculaire du composé DBQA, les valeurs des déplacements chimiques ont été déterminées par rapport à celles correspondant à la structure moléculaire optimisée du composé TMS calculées avec la base 6-311G (d,p). Cette géométrie moléculaire a généré deux signaux de résonance magnétique: l'un a été attribué à 31.59 ppm par la RMN  $^1\text{H}$  et l'autre à 183.80 ppm par la RMN  $^{13}\text{C}$ .

Les valeurs des déplacements chimiques des noyaux d'hydrogène et des noyaux de carbone caractérisant la structure moléculaire du composé DBQA sont regroupées dans le tableau V.4. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V.5 pour la RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ .

**Tableau. V.4.** Comparaison des valeurs BPV86 / 6-311G (d,p) calculées et expérimentales des déplacements chimiques RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (ppm) par rapport au TMS

Atomes	Déplacements chimiques (RMN $^{13}\text{C}$ )		Atomes	Déplacements chimiques (RMN $^1\text{H}$ )	
	Exp	Calculés		Exp	Calculés
C1	148.13	150.33	H	13.42	15.396
C2	122.68	125.94	H1	8.92	9.076
C3	137.54	141.56	H2	7.58	7.785
C4	130.85	133.06	H3	8.30	8.463
C5	120.92	124.02	H5	7.58	7.728
C6	130.05	132.01	H6	7.62	7.841
C7	112.18	112.63	H7	7.33	7.266
C8	155.33	158.62	H10a	5.02	4.900
C9	147.88	140.49	H10b	4.21	4.865
C10	87.58	72.86	H12	8.92	9.58
C11	166.72	165.84	H15	9.02	8.798
C12	134.74	142.90	H17	9.01	8.351
C13	141.71	141.15	H18	9.11	8.878
C14	127.74	153.58	Hw2	2.48	1.159
C15	127.57	125.35	Hw1	7.35	10.327
C16	149.61	152.05			
C17	123.25	130.04			
C18	154.58	132.05			

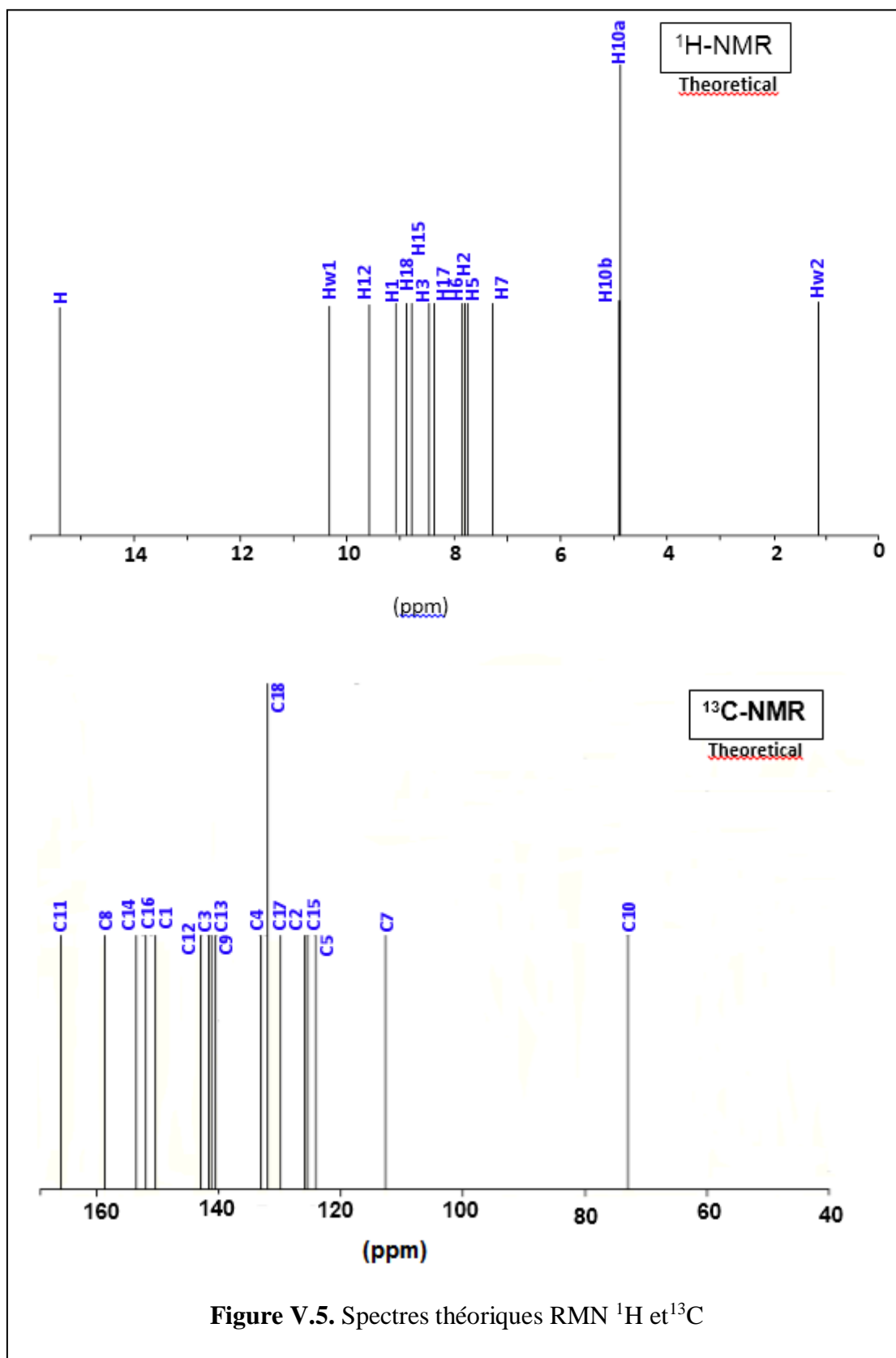


Figure V.5. Spectres théoriques RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$

Du fait de la diversité de l'environnement chimique qui entoure les protons du composé étudié, le spectre RMN  $^1\text{H}$  montre des signaux résonnant de manière différente. La détermination des déplacements chimiques des noyaux d'hydrogène associés à la structure moléculaire de DBQA par la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  montre que cette structure inclut 15 protons.

Dans la structure moléculaire de DBQA, les signaux des protons de pont méthylène ont été observés expérimentalement dans la région 5.02-4.21 ppm et théoriquement dans la région 4.9-4.87 ppm. Le signal du proton du groupe NH a été observé à 13,42 ppm et calculé à 15.40 ppm.

Et ce qui concerne les cycles aromatiques, les noyaux de proton résonnent dans la région de 7.33 à 9.11 ppm dans le spectre expérimental et de 7.27 à 8.88 ppm dans le spectre théorique.

Les déplacements chimiques obtenus par la spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  montrent que la structure moléculaire du composé DBQA contient 18 atomes de carbone. De plus, dans cette structure moléculaire, les noyaux de carbone des cycles aromatiques ont été identifiés expérimentalement dans la région 112.18-155.33 ppm et théoriquement dans la région 112.63-158.62 ppm.

Les plus grandes valeurs de résonance magnétique sont associées aux noyaux du carbone  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_8$  et  $\text{C}_{16}$ , car ils sont directement liés à des atomes d'oxygène et de l'azote connus pour leurs grandes électronégativités. Les signaux de résonance correspondants à ces trois noyaux carboniques ont été assignés à 148.13 ppm, 155.33 et à 149.61 ppm dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  expérimental tandis qu'ils apparaissent à 150.33 ppm, 158.62 et à 152.05 ppm dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  théorique.


Expérimentalement, le noyau du carbone  $\text{C}_{11}$  de groupement carbonyle résonne magnétiquement à 166.72 ppm alors que son déplacement chimique est enregistré théoriquement à 165.84 ppm.

**Références du chapitre V**

- [1] M.H. Jamróz, Vibrational Energie Distribution Analysis (VEDA): Scopes and limitations, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectros*, 114 (2013) 220-230.
- [2] P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J. E. Boggs, A. Vargha, Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene, *J. Am. Chem. Soc*, 105 (1983) 7037–7047.
- [3] I. M. Alecu, J. Zheng, Y. Zhao, D. G. Truhlar, Computational Thermochemistry: Scale Factor Databases and Scale Factors for Vibrational frequencies Obtained from Electronic Model Chemistries, *J. Chem. Theory. Comput*, 6 (2010) 2872–2887.
- [4] T. Bardakçı, M. Kumru, S. Guner, Molecular structure, vibrational and EPR spectra of Cu(II) chloride complex of 4-amino-1-methylbenzene combined with quantum chemical calculations, *J. Mol. Struct*, 1054–1055 (2013) 76–82.
- [5] A. C. S. S. Bernardino, A. M. R. Teixeira, J. E. S. A. de Menezes, C. C. C. Pinto, H. S. Santos, P. T. C. Freire, H.D. M. Coutinho, D. M. Sena Junior, P. N. Bandeira, R. Braz-Filho, Spectroscopic and microbiological characterization of labdane diterpene 15,16-epoxy-4-hydroxy-labda-13(16),14-dien-3,12-dione isolated from the stems of *Croton jacobinensis*, *J. Mol. Struct*, 1147 (2017) 335–344.
- [6] O. Tamer, D. Avcı, Y. Atalay, The effects of electronegative substituent atoms on structural, vibrational, electronic and NLO properties of some 4-nitrostilbene derivatives, *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. Part B Spectrochim, Acta* 136 (2015) 644-650.
- [7] B. H. Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, (2004).
- [8] M. Rafilovich, J. Bernstein, Serendipity and four polymorphic structures of benzidine, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, *J. Am. Chem. Soc*, 128 (2006) 12185–12191.
- [9] Ö. Tamer, B. S. Arslan, D. Avcı, M. Nebioğlu, Y. Atalay, B. Çoşut, Synthesis, molecular structure, spectral analysis and nonlinear optical studies on 4-(4-bromophenyl)-1-tert-butyl-3-methyl-1H-pyrazol-5-amine: A combined experimental and DFT approach, *J. Mol. Struct*, 1106 (2016) 89–97.

- [10] G. P. Sheeja Mol, D. Aruldas, I. Hubert Joe, S. Balachandran, Normal coordinate analysis and fungicidal activity study on anilazine and its related compound using spectroscopic techniques, *Chem. phy. Let*, 654 (2016) 125–134.
- [11] T. Polat, F. Bulut, I. Arican, F. Kandemirli, G. Yildirim, Vibrational assignments, spectroscopic investigation (FT-IR and FT-Raman), NBO, MEP, HOMO–LUMO analysis and intermolecular hydrogen bonding interactions of 7-fluoroisatin, 7-bromoisatin and 1-methylisatin – A comparative study, *J. Mol. Struct.* 1101(2015) 189–211.
- [12] F. Chain, E. Romano, P. Leyton, C. Paipa, C. A. N. Catalan, M. A. Fortuna, S. A. Brandan, An experimental study of the structural and vibrational properties of sesquiterpene lactone cnicin using FT-IR, FTRaman, UV-visible and NMR spectroscopies, *J. Mol. Struct.* 1065-1066 (2014) 160–169.
- [13] M. Silverstein, G. C. Basseler, C. Morill, *Spectrometric identification of organic compounds*, Wiley, New York, (1981).
- [14] G. Socrates, *Infrared, raman characteristic, group frequency*, Third ed., Wiley, (2001).
- [15] S. Guner, Y. Atalay, A. Dolma, Experimental and theoretical study of 4-cyanobenzaldehyde isonicotinoylhydrazone monohydrate, *J. Mol. Struct.* 984 (2010) 389–395.
- [16] V. Krishnakumar, N. Surumbakuzhali, S. Muthunatesan, Scaled quantum chemical studies on the vibrational spectra of 4-bromo benzonitrile, *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71 (2009) 1810–1813.
- [17] N. Puviarasan, V. Arjunan, S. Mohan, FT-IR and FT-Raman spectral investigations on 4-aminoquinaldine and 5-aminoquinoline, *Turk J. Chem.* 28 (2004) 53-65.
- [18] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberly, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Third ed., Academic Press, Boston, (1990).
- [19] S. Jabeen, T. J. Dines, S. A. Leharne, R. Withnall, B. Z. Chowdhry, A vibrational spectroscopic investigation of rhodanine and its derivatives in the solid state, *Journal Of. Raman Spectroscopy.* 41 (2010) 1306–1317.
- [20] K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8251-8260.

- [21] J. A. Bohmann, F. Weinhold, T. C. Farrar, Natural Chemical Shielding Analysis of Nuclear Magnetic Resonance Shielding Tensors from Gauge-Including Atomic Orbital Calculations., *J. Chem. Phys.*, 107 (1997) 1173-1184.
- [22] N. Subramania, N. Sundaraganesan, J. Jayabharathi, Molecular structure, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR, UV) studies and first-order molecular hyperpolarizabilities of 1,2-bis(3-methoxy-4-hydroxybenzylidene) hydrazine by density functional method, *Spectrochim. Acta A*, 76 (2010) 259–269.
- [23] F. Sen, M. Dincer, A. Cukurovali, Synthesis, spectroscopic characterization and quantum chemical computational studies on 4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-2-(2-undecylidenehydrazinyl) thiazole, *J. Mol. Struct.*, 1076 (2014) 1–9.
- [24] H. Saracoglu, A. Cukurovali, Quantum chemical, spectroscopic and X-ray diffraction studies of 5-methoxy-2-((4-[3-methyl-3-mesityl-cyclobutyl]-thiazol-2-yl)-hydrazonomethyl)-phenol, *J. Mol. Struct.*, 1048 (2013) 382–391.
- [25] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, Carbon-13 NMR spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester, (1988).



**Chapitre VI:  
Etude  
conformationnelle  
et électronique  
des composés  
NBQA et DBQA**

## ***VI. Etude conformationnelle et électronique des composés NBQA et DBQA***

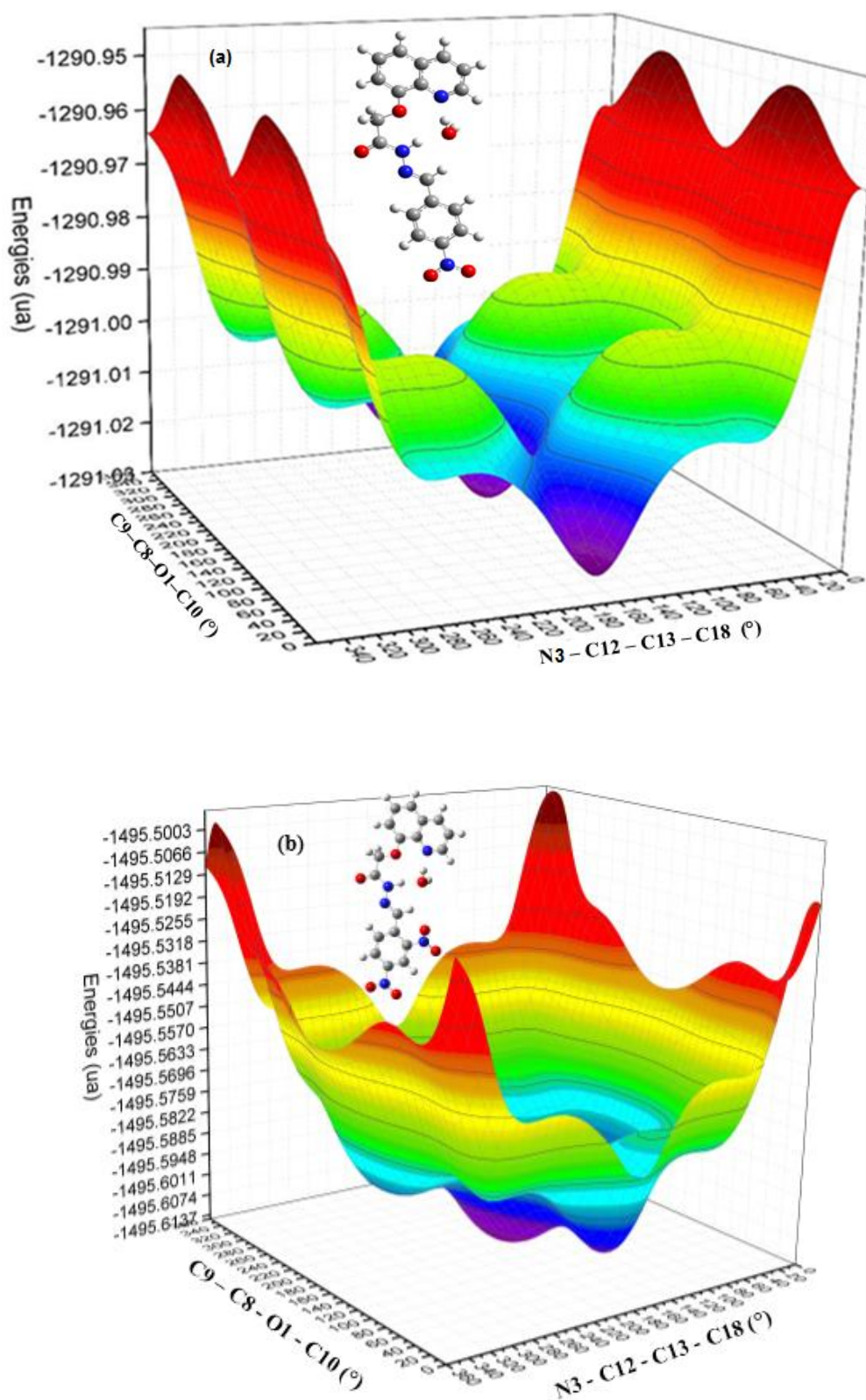
### **VI.1. Analyse conformationnelle des caractéristiques moléculaires**

En raison de la flexibilité des deux composés étudiés (NBQA, DBQA) et de l'isomérisation rotationnelle possible, la surface d'énergie potentielle (PES) des analyses est effectuée.

L'étude conformationnelle a été réalisée pour obtenir le plus stable conformère des deux composés en utilisant la fonctionnelle BPV86 avec la base de calcul 6-311G(d,p).

Une analyse relaxée (Scan+Optimisation) sur les deux angles dièdres C<sub>9</sub>-C<sub>8</sub>-O<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> et N<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>-C<sub>18</sub> avec une rotation allant de 0° à 360° et un pas de 2° nous a montré l'existence de plusieurs minimums locaux et un seul global. Le minimum global pour le NBQA et DBQA est observé aux angles dièdres ( $\theta_1 = 176^\circ$  et  $\theta_2 = 180^\circ$ ) avec une valeur énergétique de -1291,0255 et -1495,61396 Hartree, respectivement. La géométrie obtenue pour chaque molécule a été confirmée par l'analyse des fréquences comme des minima sans fréquence imaginaire.

Les graphiques (3D) du potentiel énergétique de surface (PES) de NBQA et DBQA obtenus au niveau de calcul BPV86/6-311G(d,p) sont illustrés sur les figures VI.1.a, VI.1.b.



**Figure. VI.1.** Graphiques (3D) du potentiel énergétique de surface (PES) obtenu au niveau de la méthode BPV86/6-311G(d,p) de (a) NBQA et (b) DBQA

## VI.2. Propriétés électroniques

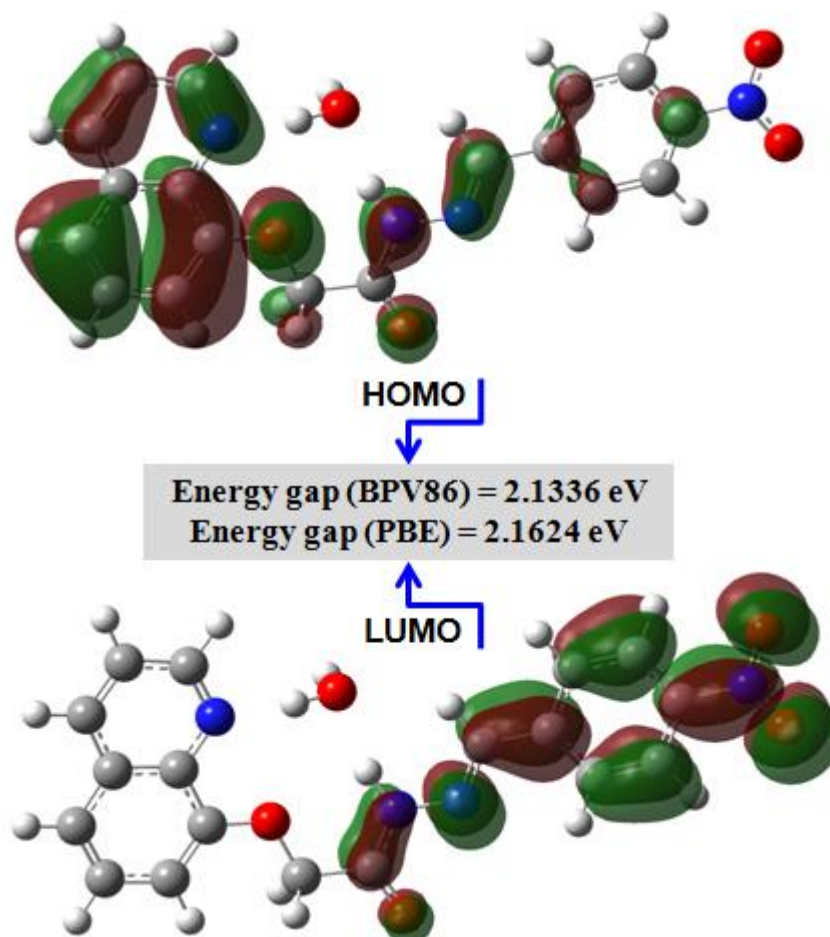
### VI.2.1. Orbitales moléculaires frontières (FMO)

Les orbitales moléculaires frontières jouent un rôle crucial dans la détermination de la réactivité chimique, la stabilité moléculaire, ainsi que les propriétés électriques et optiques [1]. Les orbitales moléculaires les plus importantes sont l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) qui peut intervenir dans une réaction en tant que donneur d'électrons, et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital), qui, puisqu'elle est vide, peut recevoir des électrons. L'écart entre ces deux orbitales donne le gap énergétique.

A partir de la structure optimisée des molécules en question, nous avons effectué une analyse des orbitales moléculaires. Les calculs indiquent que la molécule NBQA contient 582 orbitales moléculaires, dont 96 orbitales sont occupées. L'énergie du niveau HOMO est de  $-5.7676$  eV et l'énergie du niveau LUMO est de  $-3.6340$  eV. La valeur absolue du gap énergétique obtenue par la GGA-PBE qui est de l'ordre de  $2,1624$  eV est supérieure à celle obtenue par la BPV86 qui vaut  $2,1336$  eV. La faible valeur du gap énergétique obtenue permettra un écoulement facile des électrons. Par conséquent, ce gap facilite ainsi le transfert de charge intramoléculaire qui se produit dans la molécule à travers le trajet  $\pi$ -conjugué. Cette absorption électronique correspond à la transition de l'état fondamental au premier état excité et c'est une excitation électronique de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée vers l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée.

La phase positive est représentée en rouge tandis que la phase négative est représentée en verte. Ces orbitales moléculaires du composé NBQA sont illustrées dans la figure VI.2.

Comme le montre la figure VI.2, les deux orbitales sont sensiblement réparties sur le plan de la conjugaison. On remarque aussi que l'orbitale HOMO est fortement localisé sur toute la molécule sauf le groupe nitro tandis que l'orbitale LUMO est principalement délocalisée sur le groupement nitro-phényle, l'hydrazide et le fragment carbonyle, ce qui semble confirmer que le transfert de la densité électronique lors de l'excitation s'effectue du cycle quinoléine donneur vers le groupement nitro-phényle accepteur.

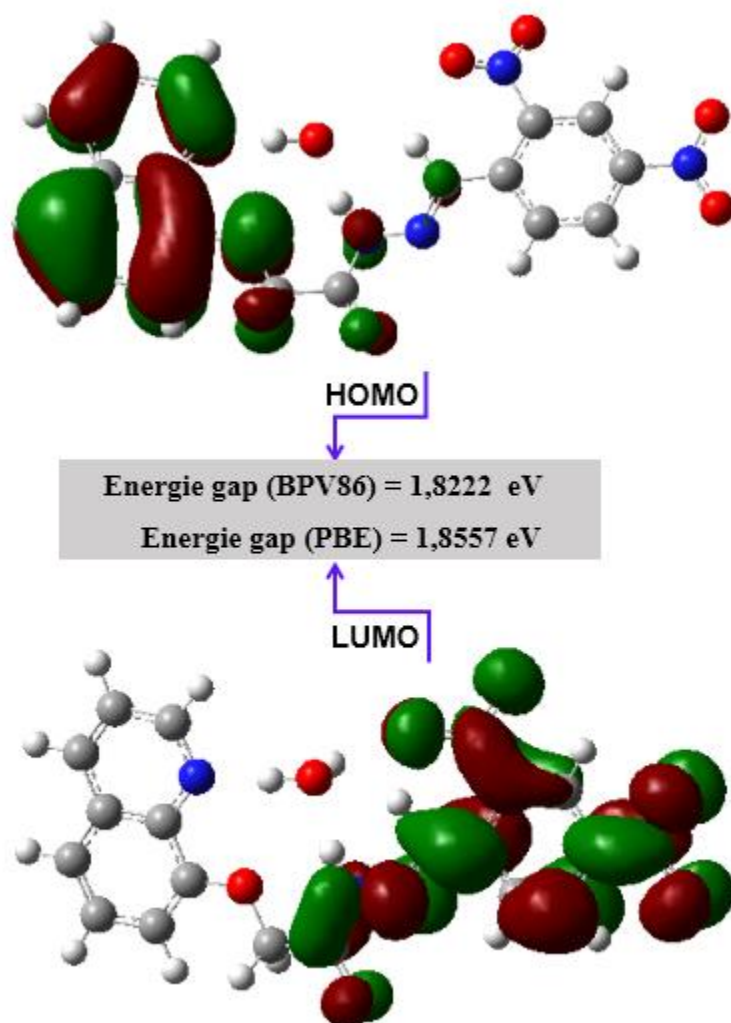


**Figure. VI.2.** Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule NBQA

La structure moléculaire de DBQA contient 630 orbitales moléculaires dont 107 orbitales sont occupées. L'énergie du niveau HOMO est de -5,7729 eV et l'énergie du niveau LUMO est de -3,9506 eV. L'écart énergétique entre ces deux orbitales moléculaires est de 1,8222 eV. Ces résultats sont représentés dans la figure VI.3.

L'orbitale HOMO est localisée sur le cycle quinoléine, tandis que l'orbitale LUMO est localisée majoritairement sur le groupement nitro-phényle, l'hydrazide et le fragment carbonyle.

Les petites valeurs d'écart d'énergie indiquent que les deux molécules NQBA et DQBA sont plus réactives et peuvent être très prometteuses pour les applications optiques non linéaires (NLO).



**Figure. VI.3.** Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule DBQA

### VI.2.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption UV-Visible est une technique importante dans la spécification des propriétés structurales électroniques et optoélectroniques des nouveaux matériaux fonctionnels [2-4]. Dans cette partie, on s'intéresse plus particulièrement à la description des spectres UV-Visible théorique ou expérimental.

La simulation des spectres UV-Vis par les méthodes de calcul chimique est particulièrement très utile, puisque les approches modernes peuvent fournir de bons résultats comparables à ceux obtenus par l'expérience. Dans ce sens, la méthode basée sur la théorie "Time-Dependent-Density Functional " (TD-DFT) [5-6], donne des résultats très précis.

Les spectres UV-Visible expérimentaux des deux molécules NBQA et DBQA ont été enregistrés dans le deutérochloroforme à température ambiante. Les spectres théoriques correspondant ont été obtenus en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) avec le niveau de calcul BPV86/6-311G(d,p) et la géométrie optimisée comme décrits précédemment (paragraphe IV.1 et IV.2).

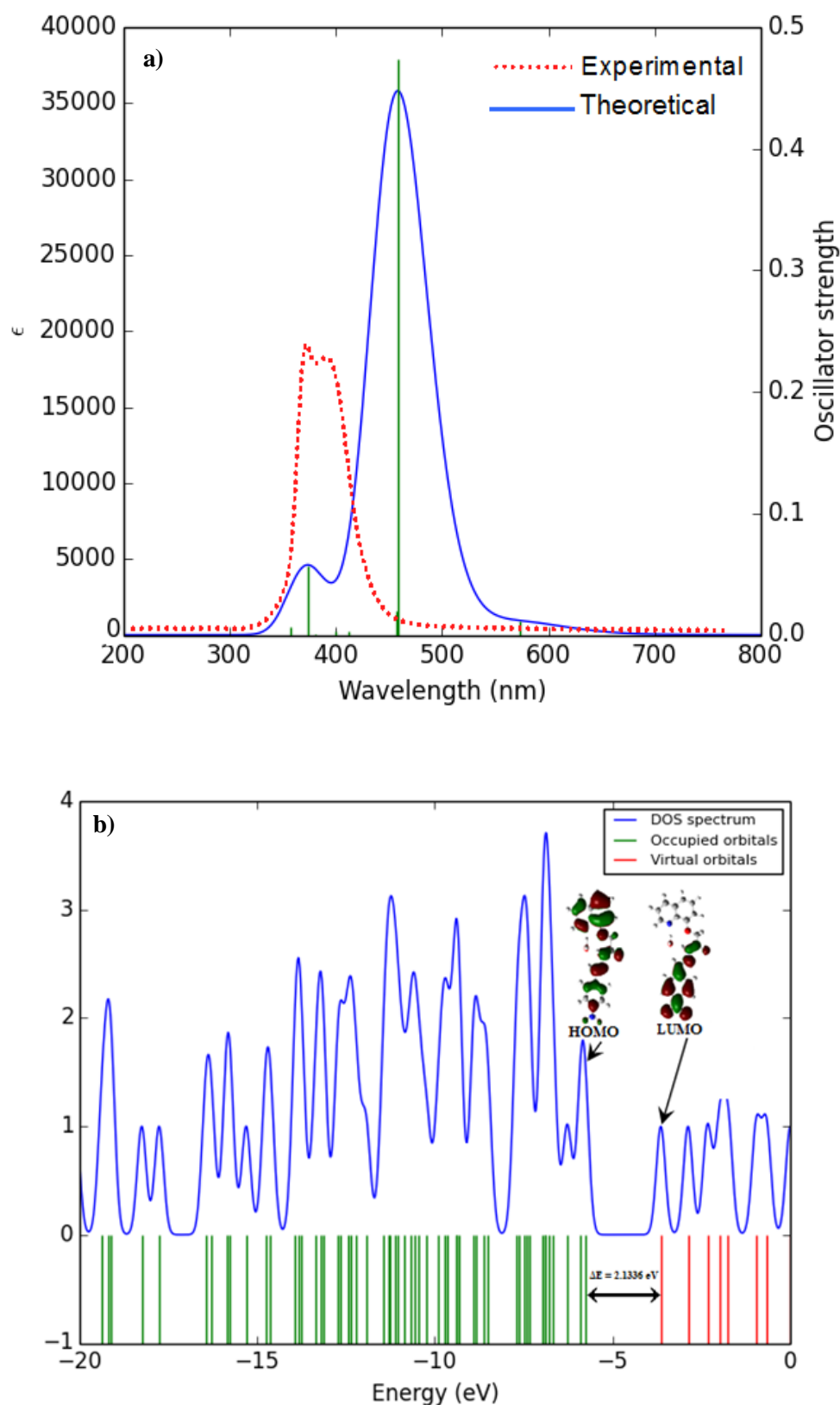
Les résultats obtenus tels que, les valeurs des longueurs d'onde ( $\lambda$ ) en nm, les valeurs des forces de l'oscillateur ( $f$ ), les énergies des transitions ( $E_{ex}$ ) en eV ainsi que les contributions des orbitales moléculaires dans chaque transition sont regroupés dans le tableau VI.1.

La superposition des spectres UV-Visible théoriques et expérimentaux des deux composés (NBQA, DBQA) est illustrée dans les figures VI.4.a et VI.5.a.

Le tableau VI.1 regroupe les transitions électroniques de l'état fondamental des molécules étudiées ( $S_0$ ) aux états excités qui sont au nombre de 10 ( $S_1, S_2, \dots, S_{10}$ ).

**Tableau. VI.1.** Transitions électroniques des molécules étudiées obtenues par la méthode TD-DFT avec la fonctionnelle BPV86 et la base de calcul 6-311g (d,p)

Transitions électroniques	NBQA					DBQA				
	$\lambda_{\text{exp}}$ (nm)	$\lambda_{\text{theo}}$ (nm)	(f)	$E_{\text{ex}}$ (eV)	Contribution ( $\geq 10\%$ )	$\lambda_{\text{exp}}$ (nm)	$\lambda_{\text{theo}}$ (nm)	(f)	$E_{\text{ex}}$ (eV)	Contribution ( $\geq 10\%$ )
S0→S1		572.79	0.0116	2.1646	HOMO→LUMO (86%)	312	671.67	0.0095	1.8459	HOMO→LUMO (99%)
S0→S2	384	458.47	0.4740	2.7043	HOMO-1→LUMO (78%) HOMO→LUMO (12%)		582.63	0.0006	2.1280	HOMO→LUMO+1 (100%)
S0→S3		456.65	0.0197	2.7151	HOMO-2→LUMO (96%)		504.12	0.0001	2.4594	HOMO-2→LUMO (100%)
S0→S4		411.71	0.0027	3.0114	HOMO-1→LUMO+1 (64%) HOMO→LUMO+1 (36%)		493.73	0.0603	2.5112	HOMO-1→LUMO (21%) HOMO-1→LUMO+1 (76%)
S0→S5		399.72	0.0026	3.1018	HOMO-3→LUMO (99%)	237	467.97	0.4849	2.6494	HOMO-1→LUMO (73%) HOMO-1→LUMO+1 (22%)
S0→S6		381.16	0.0001	3.2528	HOMO-6→LUMO (20%) HOMO-5→LUMO (79%)		454.34	0.0005	2.7289	HOMO-2→LUMO+1(100%)
4S0→S7		380.08	0.0001	3.2620	HOMO-6→LUMO (79%) HOMO-5→LUMO (19%)		448.03	0.0022	2.7673	HOMO-3→LUMO (97%)
S0→S8	372	373.95	0.0573	3.3155	HOMO-1→LUMO+1 (34%) HOMO→LUMO+1 (57%)		424.97	0.0002	2.9175	HOMO-4→LUMO (95%)
S0→S9		370.70	0.0001	3.3446	HOMO-4→LUMO (98%)		421.82	0.0014	2.9393	HOMO-5→LUMO (92%)
S0→S10		357.81	0.0069	3.4651	HOMO-1→LUMO+2 (15%) HOMO→LUMO+2 (84%)		409.70	0.0036	3.0262	HOMO-3→LUMO+1 (93%)



**Figure. VI. 4.** a) Spectre UV-Visible et b) Diagramme de densité d'états totale (TDOS) de NBQA

Le spectre UV-Visible expérimental pour la NBQA révèle la présence de deux bandes de longueurs d'onde égales à 372 et 384 nm. Ces bandes d'absorption sont attribuées à des transitions électroniques de types  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$ .

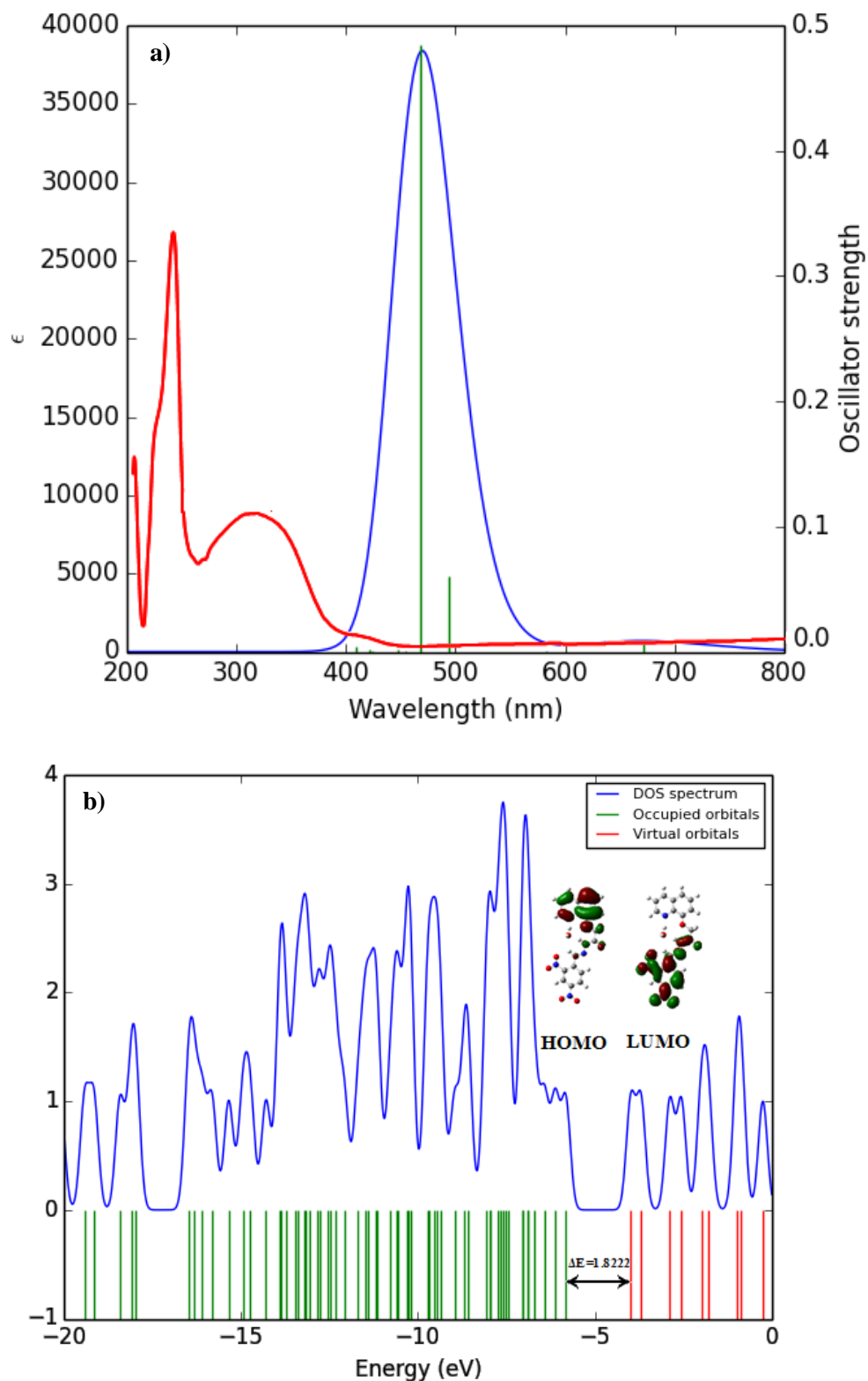
Les bandes d'absorptions les plus intenses situées à 572,79, 458,47, 456,65 et 373,95 nm proviennent des quatre transitions électroniques avec des forces d'oscillateur de 0,0116, 0,4740, 0,0197 et 0,0573 respectivement. Ces transitions électroniques sont:  $S_0 \rightarrow S_1$ ,  $S_0 \rightarrow S_2$ ,  $S_0 \rightarrow S_3$ ,  $S_0 \rightarrow S_8$  et correspondent bien aux énergies d'excitation : 2.1646 eV, 2.7043 eV, 2.7151 eV, 3.3155 eV respectivement. Le transfert électronique prépondérant dans ces transitions électroniques a été attribué entre les orbitales moléculaires suivantes: HOMO $\rightarrow$ LUMO (86 %), HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (78 %), HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (96 %), HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (34 %) Les longueurs d'onde théoriques correspondantes sont estimées à  $\lambda = 373.95$  nm,  $f = 0.0573$  et  $\lambda = 458.47$  nm,  $f = 0.4740$ . La bande calculée à 374 nm avec un coefficient des forces d'oscillateur  $f = 0,0573$  indique un bon accord avec la longueur d'onde expérimentale de 372 nm. Cette absorption électronique est principalement décrite par l'excitation de HOMO -1 à LUMO + 1 et HOMO à LUMO + 1 avec des contributions de 34 % et 57 %, respectivement.

Le spectre UV-Visible expérimental du composé DBQA comporte deux maxima d'absorption, l'un est situé à 237 nm et l'autre à 312 nm. Ces derniers résultent des deux transitions électroniques de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  et de type  $n \rightarrow \pi^*$  respectivement.

Le spectre UV-Visible théorique donne des valeurs de 467.97 et 671.67 nm pour ces deux transitions.

La bande d'absorption la plus intense centrée à  $\lambda = 467.97$  nm a été produite par une seule transition électronique  $S_0 \rightarrow S_5$  de force d'oscillateur de 0.4849 et d'énergie d'excitation de 2.6494 eV. Cette transition électronique provient essentiellement du passage électronique entre les orbitales moléculaires HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO et HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 avec des contributions de 73 %, 22% respectivement. En outre, la transition qui se passe de l'état fondamental au premier état excité ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) à 671.67 nm correspond à la transition de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée vers l'orbitale moléculaire la plus basse vacante HOMO $\rightarrow$ LUMO avec un taux de participation de 99 %. Cette transition élucide le transfert de charge intramoléculaire (ICT) au sein de la molécule DBQA.

Les spectres de la densité d'états totale (TDOS) des deux structures moléculaires étudiées obtenus avec la méthode BPV86/6–311G (d,p) sont représentés dans les figures VI.4.b et VI.5.b. Les lignes rouges désignent les orbitales virtuelles (LUMO) alors que les lignes vertes représentent les orbitales occupées (HOMO). Généralement, le diagramme DOS résulte de l'effet simultané des groupes donneurs et accepteurs sur la délocalisation des électrons.



**Figure. VI. 5.** a) Spectre UV-Visible et b) Diagramme de densité d'états totale (TDOS) de DBQA

### VI.2.3. Propriétés thermodynamiques

La tendance de la réactivité globale d'un système moléculaire est déterminée par les descripteurs globaux de réactivité chimique (GCRD) tels que l'électronégativité ( $\chi$ ), la dureté globale ( $\eta$ ), le potentiel électronique ( $\mu$ ), la mollesse globale ( $S$ ) et l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ).

Ces grandeurs physicochimiques sont données par les relations suivantes [7].

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (\text{VI.1})$$

$$\mu = -\frac{I + A}{2} \quad (\text{VI.2})$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (\text{VI.3})$$

$$S = 1/2\eta = 1/(I - A) \quad (\text{VI.4})$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (\text{VI.5})$$

Selon l'approximation de Koopmans, le potentiel d'ionisation ( $I$ ) et l'affinité électronique ( $A$ ) sont obtenus par les expressions suivantes :

$$I = -EHOMO \quad (\text{VI.6})$$

$$A = -ELUMO \quad (\text{VI.7})$$

Comme mentionné dans plusieurs travaux de recherche, la stabilité des molécules organiques peut être décrite en utilisant des paramètres de la dureté globale et la mollesse chimique [8].

La détermination des propriétés thermodynamiques permet la compréhension et la conception des processus chimiques.

Sur la base de l'analyse vibrationnelle, l'analyse thermodynamique des deux molécules NBQA et DBQA est réalisée par les deux niveaux de calcul théorique BPV86/6-311G (d,p) et GGA-PBE/6-311G (d,p).

Les indices globaux de réactivité et les paramètres thermodynamiques, comme l'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPVE), la correction au point zéro et les corrections thermiques

en énergie, enthalpie, et énergie libre de Gibbs ont été obtenues à partir des fréquences harmoniques théoriques. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VI.2.

Les calculs théoriques effectués avec la méthode BPV86/6-311G(d,p) montrent que la structure moléculaire du composé NBQA est caractérisée par une électronégativité de 4.7008 eV, un potentiel électronique de -4.7008 eV, une dureté globale de 1.0668 eV, une mollesse globale de 0.4687 eV et une électrophilicité de 10.3569 eV. Quant à la structure moléculaire de DBQA, elle est caractérisée par une électronégativité de 4.8618 eV, un potentiel électronique de -4.8618 eV, une dureté globale de 0.9112 eV, une mollesse globale de 0.5487 eV et une électrophilicité de 12,9703 eV.

**Tableau. VI.2.** Indices globaux de réactivité et les paramètres thermodynamiques des molécules étudiées, calculés par les deux fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE avec la base de calcul 6-311G (d,p) à la température 298,15 K

Paramètres	NBQA		DBQA	
	BPV86	GGA-PBE	BPV86	GGA-PBE
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-5.7676	-5.6574	-5.7729	-5.6516
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-3.6340	-3.4940	-3.9506	-3.7503
$E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ gap (eV)	2.1336	2.1624	1.8222	1.9013
Potentiel d'ionisation I (eV)	5.7676	5.6574	5.7729	5.6516
Affinité électronique A (eV)	3.6340	3.4940	3.9506	3.7503
Electronégativité $\chi$	4.7008	4.5762	4.8618	4.70095
Potentiel chimique $\mu$	-4.7008	-4.5762	-4.8618	-4.701
Dureté chimique $\eta$	1.0668	1.0812	0.9112	0.9507
Mollesse chimique S (eV)	0.4687	0.4625	0.5487	0.5259
Indice d'électrophilicité $\omega$	10.3569	9.6841	12,9703	11.6226
Energie vibrationnelle au point Zéro (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	197.4181	197.8642	198.4663	198.9747
Correction au point Zéro (Hartree/Particule)	0.3146	0.3153	0.3163	0.3171
Correction Thermique de l'énergie	0.3389	0.3396	0.3433	0.3440
Correction Thermique de l'enthalpie	0.3399	0.3406	0.3442	0.3450
Correction Thermique de l'énergie de Gibbs	0.2573	0.2582	0.2552	0.2561

#### VI.2.4. Orbitales naturelles de liaison (NBO)

Une analyse NBO a été réalisée afin de décrire la structure électronique et d'élucider le processus de délocalisation électronique des molécules étudiées. Ceci donne une indication sur la force du transfert de charge intramoléculaire (ICT) dans les deux molécules NBQA et DBQA.

Dans la présente étude, les énergies de stabilisation ont été calculées à l'aide de la théorie de perturbation du second ordre en utilisant le programme NBO 3.1 [9] implémenté dans le programme Gaussian 09 au niveau de calcul BPV86 avec la base 6-311G (d,p). Les résultats ainsi obtenus sont listés dans le tableau VI.3. Dans ce tableau, nous avons choisi les interactions ICT les plus importantes qui ont des énergies de stabilisation supérieures à 10 kcal/mol.

La valeur élevée de  $E^{(2)}$  indique l'interaction la plus intense entre les groupes donneurs et accepteurs [10].

La délocalisation de la charge dans la molécule NBQA peut être expliquée par, d'une part, les interactions donneur-accepteur entre les orbitales  $\pi$  (C-C) et les orbitales anti-liantes  $\pi^*(\text{C-C})$  avec des valeurs d'énergie qui varient entre 14.30 et 24.39 Kcal/mol. D'autre part, les interactions entre les doublets libre des atomes d'oxygène et d'azote et les orbitales anti-liantes (C-C), (C-N), (N-O) et (C-O). Ces interactions contribuent de façon significative à la stabilisation du système avec des valeurs d'énergie très importantes. Parmi ces interactions, l'interaction intramoléculaire  $n_3(\text{O}_4) \rightarrow \pi^*(\text{N}_4\text{-O}_3)$  entre le doublet libre de l'oxygène  $n_3(\text{O}_4)$  et l'orbitale vacante anti-liante  $\pi^*(\text{N}_4\text{-O}_3)$  est la plus forte avec une énergie de stabilisation de l'ordre de 158.99 Kcal/mol. De même, Les interactions hyperconjugatives intramoléculaires entre l'orbitale  $\pi$  (C<sub>1</sub>-N<sub>1</sub>) et les orbitales anti-liantes  $\pi^*(\text{C}_2\text{-C}_3)$  et  $\pi^*(\text{C}_4\text{-C}_9)$  participe à la stabilisation du système avec des énergies considérables qui sont égales à 10.40 et 18.59 Kcal / mol, respectivement.

En outre, les interactions les plus remarquables se produisent principalement entre les orbitales anti-liantes  $\pi^*(\text{C}_1\text{-N}_1)$ ,  $\pi^*(\text{C}_4\text{-C}_9)$ ,  $\pi^*(\text{C}_7\text{-C}_8)$ ,  $\pi^*(\text{C}_{12}\text{-N}_3)$  et  $\pi^*(\text{C}_{16}\text{-C}_{17})$  comme donneur et les orbitales anti-liantes  $\pi^*(\text{C}_4\text{-C}_9)$ ,  $\pi^*(\text{C}_5\text{-C}_6)$ ,  $\pi^*(\text{C}_5\text{-C}_6)$ ,  $\pi^*(\text{C}_{13}\text{-C}_{18})$  et  $\pi^*(\text{C}_{14}\text{-C}_{15})$  comme accepteur avec de fortes énergies de stabilisation de l'ordre de 133.87, 141.13, 168.97, 146.,44 et 171.53 Kcal/mol, respectivement.

Toutes ces interactions intramoléculaires confirment la conjugaison du système étudié et entraînent un transfert de charge intramoléculaire (ICT) provoquant sa stabilisation.

**Tableau. VI.3.** Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule NBQA optimisée au niveau de calcul

DFT/BPV86/6-311G (d,p)

Donneur (i)	Type	ED (i)(e)	Accepteur (j)	Type	ED (j)(e)	$E^{(2)} \geq 10$ (kcal/mol)	$(\epsilon_j - \epsilon_i)$ (a.u)	F(i, j) (a.u)
C1-N1	$\pi$	1.80479	C2-C3	$\pi^*$	0.22730	10.40	0.35	0.054
C1-N1	$\pi$	1.80479	C4-C9	$\pi^*$	0.45709	18.59	0.34	0.076
C2-C3	$\pi$	1.70538	C1-N1	$\pi^*$	0.32863	26.69	0.27	0.076
C2-C3	$\pi$	1.70538	C4-C9	$\pi^*$	0.45709	15.47	0.29	0.062
C4-C9	$\pi$	1.54485	C1-N1	$\pi^*$	0.32863	15.93	0.25	0.058
C4-C9	$\pi$	1.54485	C2-C3	$\pi^*$	0.22730	17.26	0.28	0.066
C4-C9	$\pi$	1.54485	C5-C6	$\pi^*$	0.25298	14.30	0.29	0.061
C4-C9	$\pi$	1.54485	C7-C8	$\pi^*$	0.31989	17.01	0.28	0.064
C5-C6	$\pi$	1.74717	C4-C9	$\pi^*$	0.45709	18.19	0.28	0.067
C5-C6	$\pi$	1.74717	C7-C8	$\pi^*$	0.31989	15.82	0.28	0.061
C7-C8	$\pi$	1.72614	C4-C9	$\pi^*$	0.45709	14.84	0.29	0.061
C7-C8	$\pi$	1.72614	C5-C6	$\pi^*$	0.25298	18.35	0.31	0.068
C12-N3	$\pi$	1.90989	C13-C18	$\pi^*$	0.36341	10.01	0.35	0.057
C13-C18	$\pi$	1.59838	C12-N3	$\pi^*$	0.18047	16.96	0.27	0.064
C13-C18	$\pi$	1.59838	C14-C15	$\pi^*$	0.25911	16.77	0.28	0.064
C13-C18	$\pi$	1.59838	C16-C17	$\pi^*$	0.38919	24.39	0.27	0.073
C14-C15	$\pi$	1.66311	C13-C18	$\pi^*$	0.36341	20.58	0.28	0.069
C14-C15	$\pi$	1.66311	C16-C17	$\pi^*$	0.38919	19.55	0.27	0.066
C16-C17	$\pi$	1.64084	C13-C18	$\pi^*$	0.36341	17.38	0.29	0.064
C16-C17	$\pi$	1.64084	C14-C15	$\pi^*$	0.25911	19.09	0.30	0.069
C16-C17	$\pi$	1.64084	N4-O3	$\pi^*$	0.63834	32.11	0.14	0.064
N4-O3	$\pi$	1.98611	O4	$n_3$	1.46093	11.81	0.17	0.077
C1-N1	$\pi^*$	0.32863	C2-C3	$\pi^*$	0.22730	83.92	0.03	0.082
C1-N1	$\pi^*$	0.32863	C4-C9	$\pi^*$	0.45709	133.87	0.02	0.074
C4-C9	$\pi^*$	0.45709	C5-C6	$\pi^*$	0.25298	141.13	0.02	0.077
C7-C8	$\pi^*$	0.31989	C5-C6	$\pi^*$	0.25298	168.97	0.01	0.077
C12-N3	$\pi^*$	0.18047	C13-C18	$\pi^*$	0.36341	146.44	0.01	0.067
C16-C17	$\pi^*$	0.38919	C14-C15	$\pi^*$	0.25911	171.53	0.02	0.080
N4-O3	$\pi^*$	0.63834	C16-C17	$\pi^*$	0.38919	16.07	0.15	0.061
O1	$n_2$	1.84059	C7-C8	$\pi^*$	0.31989	30.83	0.35	0.096
O2	$n_2$	1.86135	C10-C11	$\sigma^*$	0.06337	20.44	0.62	0.102
O2	$n_2$	1.86135	C11-N2	$\sigma^*$	0.08175	26.93	0.71	0.125
O3	$n_2$	1.90260	C16-N4	$\sigma^*$	0.09809	11.81	0.59	0.074
O3	$n_2$	1.90260	N4-O4	$\sigma^*$	0.05664	19.16	0.70	0.105
O4	$n_2$	1.90254	C16-N4	$\sigma^*$	0.09809	11.82	0.59	0.074

**Tableau VI.3.** (Suite)

O4	n <sub>2</sub>	1.90254	N4-O3	$\sigma^*$	0.05655	19.14	0.70	0.105
O4	n <sub>3</sub>	1.46093	N4-O3	$\pi^*$	0.63834	158.99	0.14	0.138
N2	n <sub>1</sub>	1.61217	C11-O2	$\pi^*$	0.29650	63.80	0.27	0.120
N2	n <sub>1</sub>	1.61217	C12-N3	$\pi^*$	0.18047	28.46	0.27	0.083
N3	n <sub>1</sub>	1.93757	C12-H12	$\sigma^*$	0.03232	10.00	0.85	0.081

**Tableau. VI.4.** Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule DBQA optimisée au niveau de calcul

DFT/BPV86/6-311G (d,p)

Donneur (i)	Type	ED (i)(e)	Accepteur (j)	Type	ED (j)(e)	E <sup>(2)</sup> ≥10 (kcal/mol)	( $\varepsilon_j - \varepsilon_i$ ) (a.u)	F(i, j) (a.u)
C1-N1	$\pi$	1.80018	C4-C9	$\pi^*$	0.46955	15.10	0.28	0.063
C2-C3	$\pi$	1.69451	C1-N1	$\pi^*$	0.34532	21.11	0.21	0.060
C2-C3	$\pi$	1.69451	C4-C9	$\pi^*$	0.46955	12.45	0.24	0.051
C4-C9	$\pi$	1.53349	C1-N1	$\pi^*$	0.34532	12.05	0.20	0.045
C4-C9	$\pi$	1.53349	C2-C3	$\pi^*$	0.23552	13.61	0.23	0.053
C4-C9	$\pi$	1.53349	C5-C6	$\pi^*$	0.26437	11.78	0.24	0.050
C4-C9	$\pi$	1.53349	C7-C8	$\pi^*$	0.33697	14.05	0.23	0.052
C5-C6	$\pi$	1.73645	C4-C9	$\pi^*$	0.46955	14.47	0.23	0.054
C5-C6	$\pi$	1.73645	C7-C8	$\pi^*$	0.33697	12.68	0.23	0.049
C7-C8	$\pi$	1.71400	C4-C9	$\pi^*$	0.46955	11.70	0.24	0.050
C7-C8	$\pi$	1.71400	C5-C6	$\pi^*$	0.26437	14.26	0.25	0.054
C13-C18	$\pi$	1.55799	C12-N3	$\pi^*$	0.21492	12.47	0.21	0.049
C13-C18	$\pi$	1.55799	C14-C15	$\pi^*$	0.34784	14.29	0.22	0.051
C13-C18	$\pi$	1.55799	C16-C17	$\pi^*$	0.40615	17.92	0.22	0.057
C14-C15	$\pi$	1.64579	C13-C18	$\pi^*$	0.36843	15.40	0.25	0.055
C14-C15	$\pi$	1.64579	C16-C17	$\pi^*$	0.40615	12.90	0.24	0.050
C14-C15	$\pi$	1.64579	N4-O3	$\pi^*$	0.63857	21.92	0.12	0.049
C16-C17	$\pi$	1.59169	C13-C18	$\pi^*$	0.36843	13.91	0.24	0.052
C16-C17	$\pi$	1.59169	C14-C15	$\pi^*$	0.34784	18.60	0.23	0.060
C16-C17	$\pi$	1.59169	N5-O5	$\pi^*$	0.65840	27.81	0.10	0.051
N5-O5	$\pi$	1.99483	O6	n <sub>3</sub>	1.97904	11.84	0.15	0.070
N4-O3	$\pi$	1.98341	O4	n <sub>3</sub>	1.43026	10.97	0.16	0.070
O1	n <sub>2</sub>	1.82006	C7-C8	$\pi^*$	0.33697	27.46	0.27	0.080
O2	n <sub>2</sub>	1.84439	C10-C11	$\sigma^*$	0.06627	17.47	0.51	0.087
O2	n <sub>2</sub>	1.84439	C11-N2	$\sigma^*$	0.09058	23.03	0.58	0.105
N2	n <sub>1</sub>	1.55614	C11-O2	$\pi^*$	0.29703	45.75	0.22	0.092
N2	n <sub>1</sub>	1.55614	C12-N3	$\pi^*$	0.21492	26.30	0.21	0.070
O5	n <sub>2</sub>	1.88732	C16-N5	$\sigma^*$	0.11707	11.75	0.46	0.066
O5	n <sub>2</sub>	1.88732	N5-O6	$\sigma^*$	0.06257	16.72	0.58	0.089

Tableau. VI.4. (Suite)

O6	n <sub>2</sub>	1.88820	C16-N5	σ*	0.11707	11.58	0.46	0.066
O6	n <sub>2</sub>	1.88820	N5-O5	σ*	0.06263	16.66	0.58	0.089
O6	n <sub>3</sub>	1.44019	N5-O5	π*	0.65840	125.93	0.10	0.104
O3	n <sub>2</sub>	1.88690	C14-N4	σ*	0.11506	11.25	0.46	0.064
O3	n <sub>2</sub>	1.88690	N4-O4	σ*	0.06840	16.94	0.58	0.090
O4	n <sub>2</sub>	1.88310	C14-N4	σ*	0.11506	12.09	0.45	0.066
O4	n <sub>2</sub>	1.88310	N4-O3	σ*	0.07667	16.60	0.57	0.088
O4	n <sub>3</sub>	1.43026	N4-O3	π*	0.63857	115.58	0.12	0.105
C11-N2	n <sub>1</sub>	1.98757	H	σ*	0.56873	13.58	0.84	0.112
C1-N1	π*	0.34532	C2-C3	π*	0.23552	68.63	0.03	0.073
C1-N1	π*	0.34532	C4-C9	π*	0.46955	75.71	0.03	0.063
C4-C9	π*	0.46955	C5-C6	π*	0.26437	182.04	0.01	0.068
C7-C8	π*	0.33697	C5-C6	π*	0.26437	150.32	0.01	0.068
C12-N3	π*	0.21492	C13-C18	π*	0.36843	96.11	0.02	0.065
N5-O5	π*	0.06257	C16-C17	π*	0.40615	13.26	0.13	0.051
N4-O3	π*	0.63857	C14-C15	π*	0.34784	11.08	0.12	0.047

E(2): Energie de stabilisation.

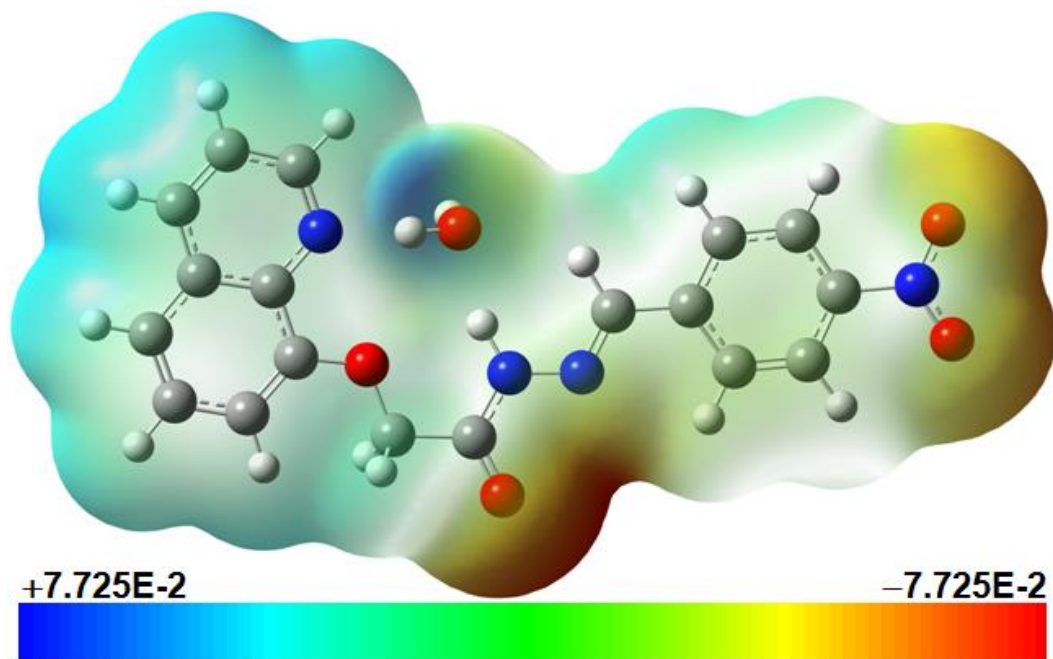
E(j)-E(i): Différence d'énergie entre donneur (i) et accepteur (j) des orbitales NBO.

F(i,j): Elément de la matrice de Fock entre les orbitales NBO (i) et (j).

Les résultats de l'analyse NBO ont montré que les interactions  $\pi(\text{C-C}) \rightarrow \pi^*(\text{C-C})$  ainsi que les interactions  $n(\text{O})$  et  $n(\text{N}) \rightarrow \pi^*(\text{C-C})$ ,  $\pi^*(\text{C-N})$ ,  $\pi^*(\text{O-N})$  et  $\pi^*(\text{C-O})$  ont conduit à une délocalisation dans les molécules NBQA et DBQA. Ces interactions confirment la conjugaison du système étudié et entraînent un transfert de charge intramoléculaire (ICT) provoquant sa stabilisation.

### VI.2.5. Potentiel électrostatique

Les valeurs du potentiel électrostatique de la structure moléculaire de NBQA ont été représentées par des couleurs situées entre deux limites extrêmes. La limite inférieure est  $-7.725 \cdot 10^{-2}$  eV et la limite supérieure est  $7.725 \cdot 10^{-2}$  eV. Le graphique représentant le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de cette structure est illustré dans la figure VI.6.



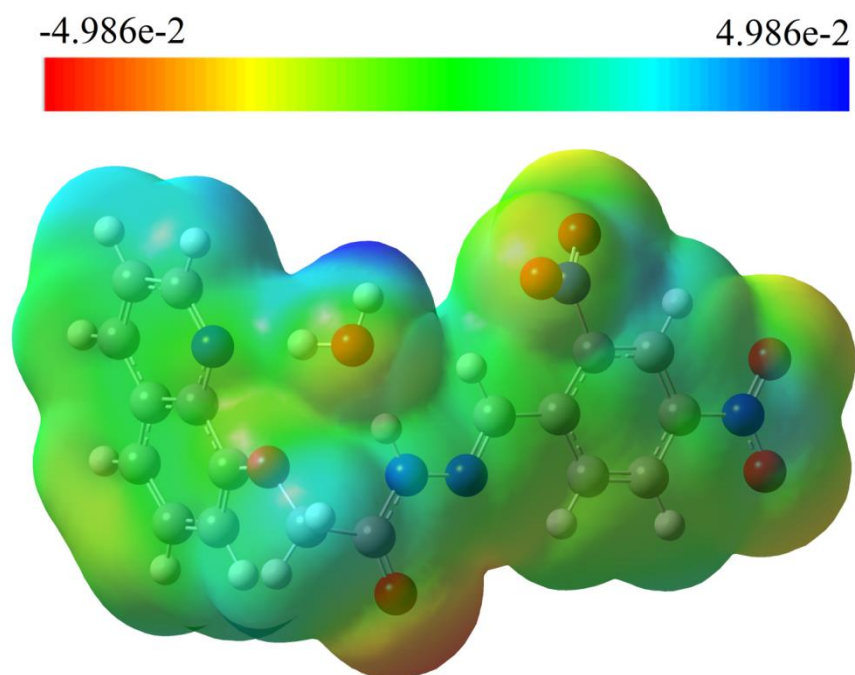
**Figure. VI.6.** Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule NBQA

L'analyse de la carte du potentiel électrostatique de la molécule NBQA montre que :

- les régions moléculaires polarisées négativement sont schématisées en rouge et en jaune. Ces deux couleurs ont été localisées dans l'espace entourant les atomes d'oxygène du groupement nitro ( $O_3$  et  $O_4$ ) et l'atome d'oxygène du groupement carbonyle ( $O_2$ ). Ces régions sont caractérisées par les plus faibles valeurs de potentiel électrostatique où la densité électronique est majoritaire. Ces parties sont donc des sites électrophiles.
- les régions moléculaires polarisées positivement sont schématisées en bleu. Ces régions sont localisées sur les atomes d'hydrogène liés aux cycles benzéniques. Elles sont caractérisées par les valeurs les plus élevées de potentiel électrostatique où la densité électronique est minoritaire. Elles sont donc des sites nucléophiles.
- les zones proches de la neutralité sont apparues en vert au sein de la structure moléculaire étudiée.

Concernant la géométrie moléculaire de DBQA, la carte du potentiel électrostatique a été représentée par les valeurs de potentiel moléculaire avec deux limites extrêmes situées entre  $-4.986 \cdot 10^{-2}$  eV et  $4.986 \cdot 10^{-2}$  eV dans un ruban affichant les sites réactifs en fonction des couleurs qui traduisent les valeurs de la densité électronique ou de potentiel électrostatique dans les régions moléculaires électrophile, nucléophile et neutre. Le rouge est apparu dans les régions les plus électro-négatives ou il y a un maxima de densité électronique. Ceci est associé aux atomes d'oxygène du groupement nitro ( $O_3, O_4, O_5, O_6$ ) suivi par l'atome d'oxygène du groupement carbonyle ( $O_2$ ). Ces deux groupements jouent le rôle d'accepteur dans la structure étudiée. Ils sont donc favorables pour une attaque nucléophile (région électrophile). Cependant, les atomes d'hydrogène indiquent la région positive maximale rendant le site favorable pour une attaque nucléophile.

Le graphique représentant le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de la structure de DBQA est illustré dans la figure VI.7.



**Figure. VI.7.** Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule DBQA

Les résultats obtenus précédemment montrent ainsi que les sites les plus réactifs des molécules étudiées (NBQA, DBQA) sont des sites contenant les atomes d'oxygène et d'hydrogène. Ces sites donnent des indications de l'effet électrostatique obtenu par la distribution de charges de la molécule et corrèle avec le moment dipolaire, les charges de Mulliken, l'électronégativité, la réactivité chimique de la molécule et les interactions intermoléculaires dans le cristal.

Cette tendance de réactivité chimique des structures moléculaires étudiées peut être aussi prédite par la distribution de charges.

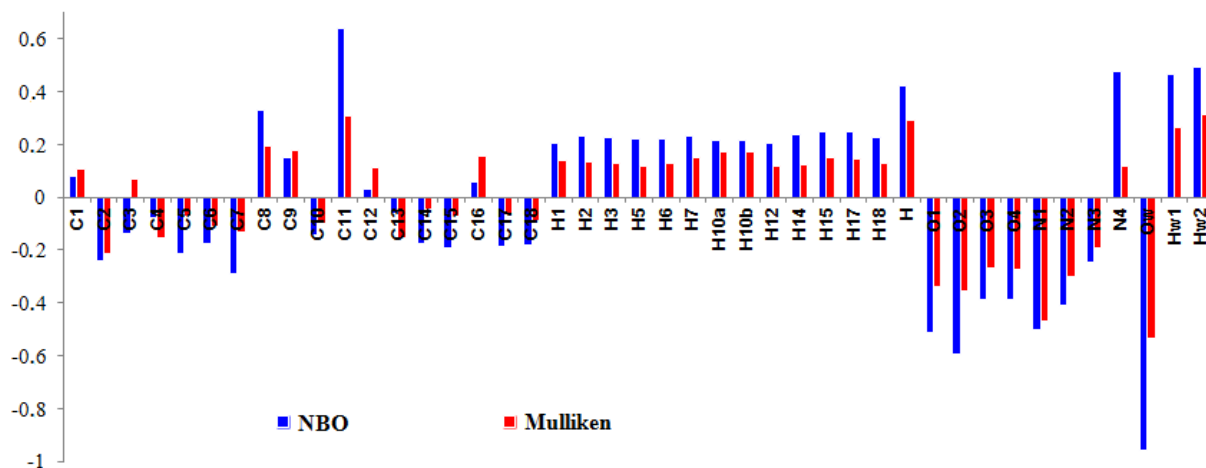
### **VI.2.6. Etude de la distribution de charge**

Les charges atomiques contribuent à la caractérisation de comportement physicochimique des composés moléculaires organiques. Elles sont à l'origine de la création et même de la description de certaines propriétés des systèmes moléculaires (moment dipolaire, polarisabilité moléculaire, structure électronique...). Elles peuvent être utilisées dans la prédiction des sites réactionnels nucléophiles ou électrophiles favorisant les interactions intermoléculaires telles que les liaisons d'hydrogène dans les matériaux organiques [11-12]. La distribution des charges sur les atomes suggèrent la formation des paires donneur et accepteur impliquant le transfert de charge dans la molécule.

Les tableaux VI.5 et VI.6 regroupent les résultats de la distribution des charges sur les différents sites des molécules étudiées, calculés suivant l'analyse de population de Mulliken (MPA) et l'analyse de l'orbitale naturelle de liaison (NBO) en utilisant le niveau de calcul BPV86/6-311G(d,p). La distribution des charges atomiques obtenues par la MPA et la NBO de la structure moléculaire de NBQA et DBQA est représentée sur les figures VI.8 et VI.9, respectivement.

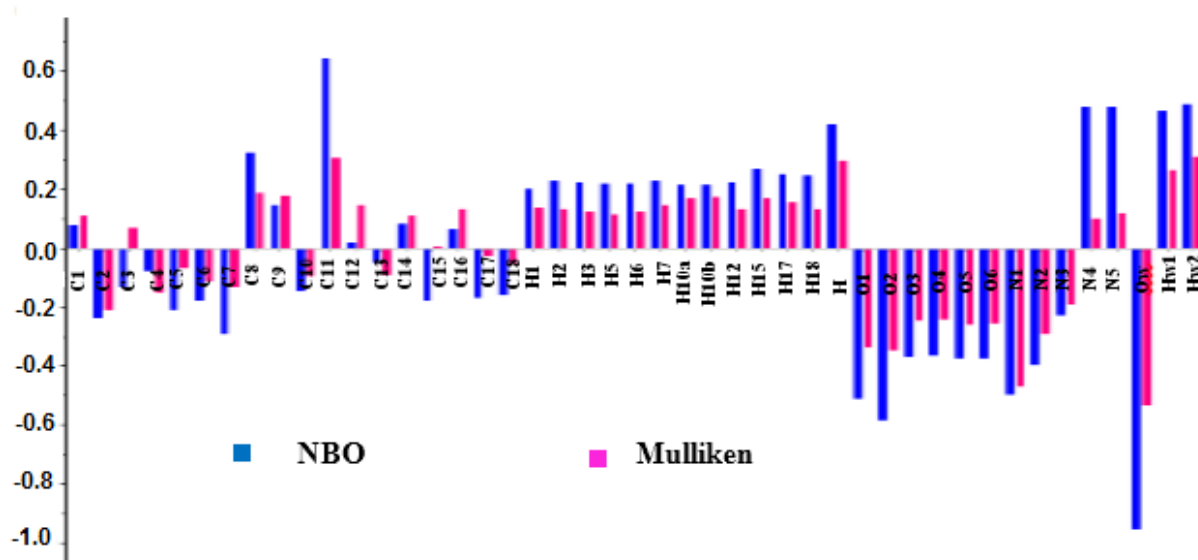
**Tableau.VI.5.** Charges de Mulliken et de NBO de la molécule NBQA optimisée au niveau de calcul BPV86/6-311G (d,p)

Atomes	NBO	Mulliken	Atomes	NBO	Mulliken
O1	-0.513	-0.338	C14	-0.175	-0.047
O2	-0.597	-0.357	C15	-0.189	-0.072
O3	-0.386	-0.270	C16	0.061	0.159
O4	-0.387	-0.271	C17	-0.189	-0.069
Ow	-0.959	-0.533	C18	-0.183	-0.086
N1	-0.500	-0.467	H1	0.203	0.137
N2	-0.410	-0.299	H2	0.230	0.135
N3	-0.244	-0.193	H3	0.226	0.128
N4	0.478	0.119	H5	0.223	0.117
C1	0.077	0.109	H6	0.223	0.129
C2	-0.241	-0.212	H7	0.233	0.149
C3	-0.135	0.071	H10a	0.215	0.172
C4	-0.079	-0.153	H10b	0.214	0.173
C5	-0.214	-0.071	H12	0.202	0.120
C6	-0.178	-0.112	H14	0.238	0.126
C7	-0.292	-0.132	H15	0.247	0.149
C8	0.328	0.192	H17	0.247	0.147
C9	0.149	0.180	H18	0.227	0.129
C10	-0.144	-0.098	H	0.422	0.291
C11	0.642	0.307	Hw1	0.465	0.265
C12	0.033	0.114	Hw2	0.492	0.313
C13	-0.061	-0.152			

**Figure. VI.8.** Représentation graphique des charges atomiques de NBQA calculées avec le niveau BPV86/6-311G (d,p) en utilisant les analyses de population de Mulliken et NBO

**Tableau.VI.6.**Charges de Mulliken et de NBO de la molécule DBQA optimisée au niveau de calcul BPV86/6-311G (d,p)

Atomes	NBO	Mulliken	Atomes	NBO	Mulliken
O1	-0.513	-0.339	C14	0.087	0.111
O2	-0.585	-0.347	C15	-0.180	0.010
O3	-0.369	-0.249	C16	0.068	0.136
O4	-0.364	-0.243	C17	-0.170	-0.027
O5	-0.375	-0.259	C18	-0.159	-0.056
O6	-0.373	-0.257	H1	0.204	0.139
Ow	-0.956	-0.534	H2	0.230	0.136
N1	-0.500	-0.469	H3	0.227	0.128
N2	-0.398	-0.294	H5	0.223	0.117
N3	-0.231	-0.191	H6	0.223	0.129
N4	0.484	0.104	H7	0.233	0.149
N5	0.481	0.121	H10a	0.217	0.174
C1	0.079	0.111	H10b	0.216	0.175
C2	-0.240	-0.212	H12	0.226	0.135
C3	-0.135	0.072	H15	0.274	0.170
C4	-0.079	-0.154	H17	0.253	0.157
C5	-0.213	-0.070	H18	0.249	0.137
C6	-0.178	-0.113	H	0.425	0.300
C7	-0.292	-0.131	Hw1	0.467	0.267
C8	0.327	0.192	Hw2	0.493	0.316
C9	0.149	0.183			
C10	-0.145	-0.095			
C11	0.646	0.311			
C12	0.020	0.151			
C13	-0.050	-0.093			

**Figure. VI.9.**Représentation graphique des charges atomiques de DBQA calculées avec le niveau BPV86/6-311G (d,p) en utilisant les analyses de population de Mulliken et NBO

Les valeurs des charges atomiques des structures moléculaires NBQA et DBQA calculées par les deux analyses populationnelles (MPA et NBO) ont montré une même tendance sauf pour le cas de l'atome C<sub>3</sub>. Cet atome porte une charge positive en utilisant le calcul MPA et une charge négative par le calcul NBO. La seconde observation qu'on a remarquée est que, les valeurs absolues des charges atomiques déterminées par la NBO sont légèrement plus élevées par rapport à celles obtenues par la MPA. En plus, tous les atomes d'hydrogène associés à ces deux structures moléculaires sont chargés positivement.

Pour les deux analyses populationnelles, La valeur la plus élevée des charges atomiques positives est celle de l'atome C<sub>11</sub> de groupement carbonyle. Cette charge atomique a été influencée principalement par l'électronégativité de l'atome d'oxygène O<sub>2</sub> et l'atome d'azote N<sub>2</sub> reliés à eux. La distribution des charges atomiques calculée par la NBO révèle que les valeurs les plus élevées des charges atomiques négatives (à l'exception des atomes de carbone liés aux atomes d'hydrogène) ont été accordées aux hétéroatomes suivants : O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>4</sub>, O<sub>5</sub>, O<sub>6</sub>, O<sub>w</sub>, N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>, N<sub>4</sub>, N<sub>5</sub>. Dans ce cas, la NBO a été plus prévisible que la MPA en ce qui concerne la tendance de la réactivité chimique. En comparant avec les interactions intermoléculaires trouvées expérimentalement par la DRX, on constate que les amplitudes des charges atomiques calculées par la NBO sont les plus crédibles par rapport à celles qui ont été calculées par la MPA. En fait, la NBO montre que l'atome O<sub>2</sub> du groupement carbonyle et les atomes d'azote dans le groupement nitro sont plus favorables d'être accepteurs dans les interactions intermoléculaires.

D'autre part, les charges positives les plus élevées sont portées par les hydrogènes de la molécule d'eau (H<sub>w1</sub> et H<sub>w2</sub>) et celui lié à l'atome d'azote. Une même prédiction a été montrée par les deux analyses de population MPA et NBO. Ces atomes d'hydrogène ont formé donc une région nucléophile qui possède plus d'aptitude d'interagir par des interactions intermoléculaires. Ce résultat a été aussi trouvé expérimentalement par la diffraction X.

### VI.3. Propriétés optiques non linéaires

Les composés organiques  $\pi$ -conjugués sont connus par leur transfert de charges inter et intramoléculaire liée directement à leurs propriétés moléculaires. Dans ce type de composés, le transfert de charges peut être utile dans plusieurs domaines d'application tels que l'activité biologique, le domaine d'optique non linéaire.

Les propriétés optiques non-linéaires (ONL) trouvent leur origine dans la délocalisation du système d'électrons  $\pi$ , qui permet au composé d'accommoder toute perturbation de ce système (déplacement de charges sous l'effet d'un champ électrique) par une modification de la géométrie.

Nous nous sommes intéressés alors à faire une étude comparative entre les résultats des propriétés non linéaires trouvées par la fonctionnelle PBV86 et ceux obtenus par la fonctionnelle PBE et voir aussi l'influence de l'effet de solvants sur ces propriétés NLO des deux composés NBQA et DBQA.

Les propriétés ONL étant affectées par l'environnement [13]. Le moment dipolaire moléculaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre ont été calculés en considérant le modèle du continuum polarisable (PCM) [14] au niveau BPV86/6-311G (d,p). Les solvants CCl<sub>4</sub>, diéthyléther, chloroforme, acétone, éthanol, acétonitrile, DMSO, eau et gaz ont été utilisés. Les paramètres NLO ainsi que l'écart énergétique HOMO-LUMO sont regroupés dans le tableau VI.7.

**Tableau.VI.7.** Valeurs de moments dipolaires(Debye), polarisabilités ( $\times 10^{-24}$ esu) et hyper-polarisabilités ( $\times 10^{-30}$  esu) des deux molécules NBQA et DBQA obtenues par DFT avec différents solvants.

solvants	$\mu$				$\alpha$				$\beta$				$E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}(\text{ev})$			
	BPV86		PBE		BPV86		PBE		BPV86		PBE		BPV86		PBE	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Gaz ( $\epsilon = 1$ )	13.67	12.75	13.54	12.65	44.97	47.88	44.85	47.73	56.68	62.99	55.98	60.98	2.35	2.19	2.37	2,20
$\text{CCl}_4$ ( $\epsilon = 2.2$ )	15.18	13.83	15.02	13.62	52.91	56.49	52.73	56.34	109.23	116.26	106.26	114.25	2.24	1.98	2.26	2.09
Diethylether ( $\epsilon = 4.3$ )	15.89	14.31	15.71	14.18	56.96	60.88	56.74	60.62	143.72	152.81	139.20	147.63	2.15	1.84	2.18	1,87
Chloroforme ( $\epsilon = 4.9$ )	15.96	14.36	16.01	14.24	57.46	61.42	57.23	61.16	148.46	157.78	143.77	151.08	2.13	1.82	2.16	1,86
Acétone ( $\epsilon = 20.7$ )	16.57	14.76	16.39	14.63	61.20	65.45	60.93	65.15	188.06	199.09	181.84	192.03	2.00	1.70	2.04	1,74
Ethanol ( $\epsilon = 24.5$ )	16.61	14.78	16.42	14.54	61.41	65.68	61.14	65.45	190.51	201.70	184.20	194.07	1.99	1.70	2.03	1.73
Acetonitrile ( $\epsilon = 36.6$ )	16.65	14.81	16.47	14.68	61.72	66.01	61.44	65.70	194.10	206.68	187.64	198.06	1.98	1.69	2.02	1,72
DMSO ( $\epsilon = 46.7$ )	16.68	14.83	16.49	14.73	61.89	66.19	61.61	65.95	196.09	207.08	189.55	199.52	1.98	1.68	2.01	1,71
Eau ( $\epsilon = 78.4$ )	16.71	14.85	16.53	14.72	62.10	66.43	61.83	66.12	198.71	210.25	192.06	202.61	1.97	1,68	2.00	1,71

(1) = NBQA

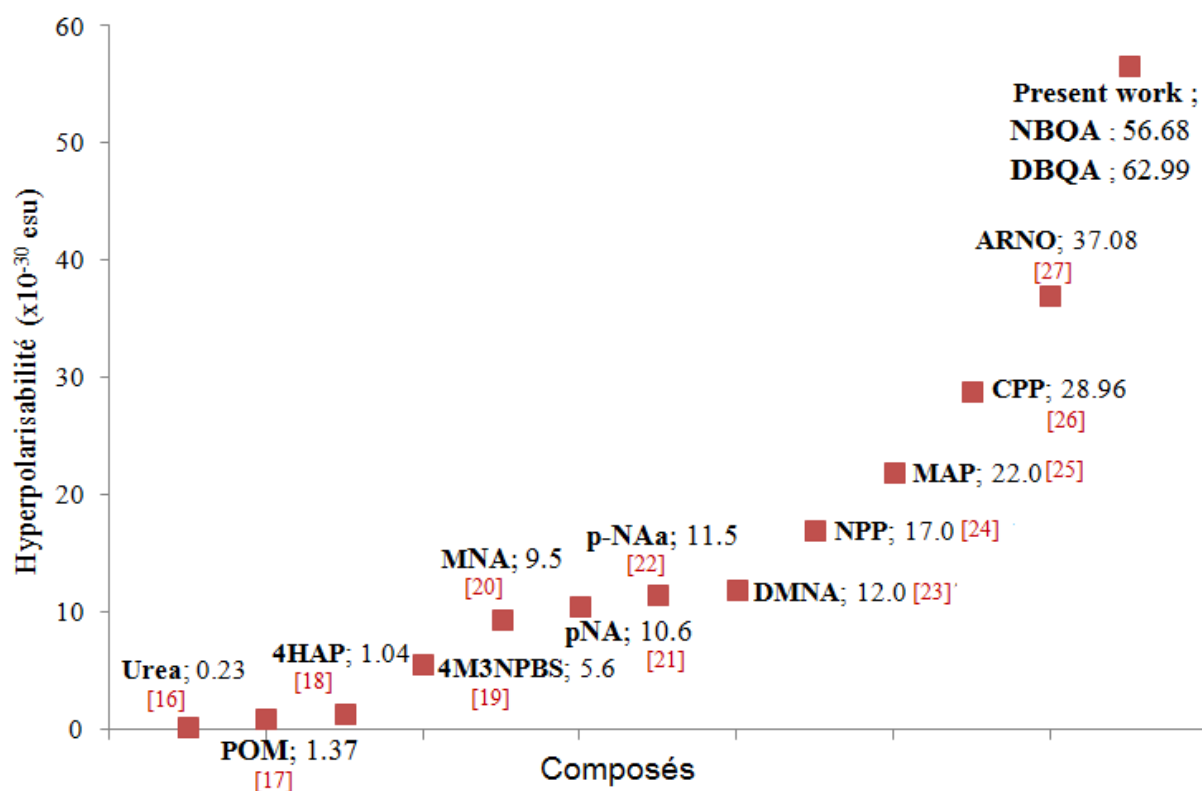
(2) = DBQA

Pour la NBQA, les valeurs du moment dipolaire moléculaire sont respectivement de 13.67 et 13,54 D pour les niveaux BPV86 et GGA-PBE. Les valeurs de polarisabilité moléculaire ( $\alpha_0$ ) sont respectivement égales à  $44,97 \times 10^{-24}$  et  $44,85 \times 10^{-24}$  esu pour les niveaux BPV86 et GGA-PBE. Les valeurs de l'hyperpolarisabilité  $\beta$  en phase gazeuse, calculées avec les deux fonctionnelles (BPV86 et GGA-PBE), sont de  $56,68 \times 10^{-30}$  (246 fois celle de l'urée [15]) et  $55,98 \times 10^{-30}$  esu (243 fois celle de l'urée), respectivement.

Pour la DBQA, les valeurs du moment dipolaire moléculaire sont respectivement de 12.75 et 13,54 D pour les niveaux BPV86 et GGA-PBE. Les valeurs de polarisabilité moléculaire ( $\alpha_0$ ) sont respectivement égales à  $47,88 \times 10^{-24}$  et  $44,85 \times 10^{-24}$  esu pour les niveaux BPV86 et GGA-PBE. Les valeurs de l'hyperpolarisabilité  $\beta$  en phase gazeuse, calculées avec les deux fonctionnelles (BPV86 et GGA-PBE), sont de  $62,99 \times 10^{-30}$  (274 fois celle de l'urée) et  $55,98 \times 10^{-30}$  esu (290 fois celle de l'urée), respectivement.

De plus, la valeur la plus importante obtenue pour  $\beta$  dans la phase gazeuse est comparable à des valeurs de  $\beta$  des molécules connues pour leurs propriétés NLO comme le montre la figure VI.10. Par conséquent, tous ces résultats prédisent que nos molécules pourraient être des candidats potentiels pour de futures recherches sur les propriétés optiques non linéaires.

Comme le montre le tableau ci-dessus, la méthode BPV86 donne des résultats significatifs par rapport à la méthode PBE. Ceci est en accord avec les résultats de travaux précédemment publiés sur les matériaux NLO qui utilisent BPV86 comme fonctionnelle de choix [28]. D'autre part, avec l'augmentation de la polarité du solvant, les propriétés NLO pour les deux molécules augmentent et l'écart d'énergie HOMO-LUMO diminue.



**Figure. VI.10.** Comparaison entre les valeurs d'hyperpolarisabilité ( $\beta$ ) de certains composés à propriétés ONL

**Références du chapitre VI**

- [1] R. R. Saravanan, S. Seshadri, S. Gunasekaran, R. Mendoza-Meroño, Garcia-Granda S. Crystallographic, experimental (FT-IR and FT-RS) and theoretical (DFT) investigation, UV-Vis, MEP, HOMO-LUMO and NBO/NLMO of (E)-1-[1-(4-Chlorophenyl) ethylidene] thiosemicarbazide. *Spectrochim. Acta Part A*, 121 (2014) 268-275.
- [2] H. Wang, Y. Liu, W. Hu, W. Xu, P. Wang, Y. Wang, X. Luan, Novel spironaphthalenone-based host materials for efficient red phosphorescent and thermally activated delayed fluorescent OLEDs, *Organic Electronics*, 61 (2018) 376-382.
- [3] Y. Jia, Y. Zhanga, S. Fana, S. Wu, X. Zhao, S. Wang, X. Lia, A novel bipolar carbazole/phenanthroimidazole derivative for high efficiency nondoped deep-blue organic light-emitting diodes, *Organic Electronics*, 64 (2019) 259–265.
- [4] D. Chełminiak-Dudkiewicz, M. Ziegler-Borowska, M. Stolarska, L. Sobotta, M. Falkowski, J. Mielcarek, T. Goslinski, J. Kowalonek, K. Węgrzynowska-Drzymalska, H. Kaczmarek, The chitosan – Porphyrazine hybrid materials and their photochemical properties, *J. Photochem. Photobiology. B: Biology*, 181 (2018) 1-13.
- [5] M. D. Santis, L. Storchi, L. Belpassi, H. M. Quiney, F. Tarantelli, PyBERTHART: A Relativistic Real-Time Four-Component TDDFT Implementation Using Prototyping Techniques Based on Python, *J. Chem. Theory. Comput*, 16 (2020) 2410-2429.
- [6] M. AL. Marques, N. T. Maitra, F. MS. Nogueira, E.K.U. Gross, A. Rubio, *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2012).
- [7] R.G. Pearson, Chemical hardness and density functional theory, *J. Chem. Sci*, 117 (2005) 369–377.
- [8] Y. Megrouss, F. Triki-Baara, N. Boukabcha, A. Chouaih, A. Hatzidimitriou, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, X-ray structure determination and related physical properties of thiazolidinone derivative by DFT quantum chemical method, *Acta Chim. Slov*, 66 (2019) 490–500.
- [9] Glendening ED, Reed AE, Carpenter JE, Weinhold F. NBO 3.1 Program Manual, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI.
- [10] T.K. Kuruvilla, J.C. Prasana, S. Muthu, J. George, S.A. Mathew, Quantum mechanical and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman) study, NBO analysis, HOMO-LUMO, first order hyperpolarizability and molecular docking study of methyl[(3R)-3-(2-

methylphenoxy)-3-phenylpropyl]amine by density functional method, *Spectrochim Acta A*, 188 (2018) 382–393.

[11] R. Anbarasan, A. Dhandapani, S. Manivarman, S. Subashchandrabose, H. Saleem, Synthesis and spectroscopical study of rhodanine derivative using DFT approaches, *Spectrochimica Acta Part A: Mol and Biomol Spectroscopy*, 146 (2015) 261-272.

[12] Z. Demircioglu, Ç. A. Kastan, O. Büyükgüngör, Theoretical analysis (NBO, NPA, Mulliken Population Method) and molecular orbital studies (hardness, chemical potential, electrophilicity and Fukui function analysis) of (E)-2-((4-hydroxy-2-methylphenylimino)methyl)-3-methoxyphenol, *J. Mol. Struct.*, 1091 (2015) 183–195.

[13] S. Uzun, Z. Esen, E. Koç, N.C. Usta, M. Ceylan, Experimental and density functional theory (MEP, FMO, NLO, Fukui functions) and antibacterial activity studies on 2-amino-4-(4-nitrophenyl)-5,6-dihydrobenzo [h] quino-line-3-carbonitrile, *J. Mol. Struct.*, 1178 (2019) 450–457.

[14] N. Benhalima, N. Boukabcha, Ö. Tamer, A. Chouaih, D. Avci, Y. Atalay, F. Hamzaoui, Solvent effects on molecular structure, vibrational frequencies; and NLO properties of N-(2,3-Dichlorophenyl)-2-Nitrobenzenesulfonamide: a density functional theory study, *Braz. J. Phys.*, 46 (2016) 371–383.

[15] C. Adant, M. Dupuis, J.L. Bredas, Ab initio study of the nonlinear optical properties of urea: electron correlation and dispersion effects, *Int. J. Quantum Chem.*, 56 (1995) 497–507

[16] C. Cassidy, J.M. Halbout, W. Donaldson, C.L. Tang, Nonlinear optical properties of urea, *Opt. Commun.*, 29 (1979) 243–246.

[17] A. Chouaih, F. Hamzaoui, G. Vergoten, Capability of X-ray diffraction to the determination of the macroscopic linear susceptibility in a crystalline environment: the case of 3-Methyl 4-Nitropyridine N-oxide (POM), *J. Mol. Struct.*, 738 (2005) 33–38.

[18] S. Saravanan, V. Balachandran, Conformational stability, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman and UV-Vis) analysis, NLO, NBO, FMO and Fukui function analysis of 4-Hexylacetophenone by density functional theory, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 138 (2015) 406–423.

[19] K. Sarojini, H. Krishnan, C.C. Kanakam, S. Muthu, Synthesis, structural, spectroscopic studies, NBO analysis, NLO and HOMO-LUMO of 4-methyl-N-(3-

nitrophenyl)benzene sulfonamide with experimental and theoretical approaches, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 108 (2013) 159–170.

[20] T. Hamada, An ab Initio molecular orbital study on hyperpolarizabilities of an Interacting 2-Methyl-4-nitroaniline molecular Pair: a molecular study on the oriented-gas approximation, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 8777–8781.

[21] T. Kodaira, A. Watanabe, O. Ito, M. Matsuda, K. Clays, A. Persoons, Evaluation of hyperpolarizability of nonlinear optical organic molecules by hyper-Rayleigh scattering, *J. Appl. Phys.*, 35 (1996) 6074–6078 .

[22] T. Gnanasambandan, S. Gunasekaran, S. Seshadri, Experimental and theoretical study of p-nitroacetanilide, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 117 (2014) 557–567.

[23] O.Y. Borbulevych, R.D. Clark, A. Romero, L. Tan, M.Y. Antipin, V.N. Nesterov, B.H. Cardelino, C.E. Moore, M. Sanghadasa, T.V. Timofeeva, Experimental and theoretical study of the structure of N,N-dimethyl-4-nitroaniline derivatives as model compounds for non-linear optical organic materials, *J. Mol. Struct.*, 604 (2002) 73–86 .

[24] M. Lequan, C. Branger, J. Simon, T. Thami, E. Chauchard, A. Persoons, Hyperpolarizability of tetraorganotin compounds determined by the hyper-Rayleigh scattering technique, *Chem. Phys. Lett.* 229 (1994) 101–104.

[25] J.L. Oudar, R. Hierle, An efficient organic crystal for nonlinear optics: methyl-(2,4-dinitrophenyl)-aminopropanoate, *J. Appl. Phys.*, 48 (1977) 2699–270.

[26] R. Rahmani , N. Boukabcha , A. Chouaih , F. Hamzaoui , S. Goumri-Said , On the molecular structure, vibrational spectra, HOMO-LUMO, molecular electrostatic potential, UV–Vis, first order hyperpolarizability, and thermodynamic investigations of 3-(4-chlorophenyl)-1-(1-ylidene-3-yl) prop-2-en-1-one by quantum chemistry calculations, *J. Mol. Struct.*, 1155 (2018) 4 84–4 9 .

[27] K. Toubal , N. Boukabcha , Ö. Tamer , N. Benhalima , S. Altürk , D. Avcı, A. Chouaih , Y. Atalay , A. Djafri , F. Hamzaoui , Spectroscopic (FT-IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR) characterization and density functional theory calculations for (Z)-5-(4-nitrobenzyliden)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidin-4-one (ARNO), *J. Mol. Struct.*, 1147 (2017) 569–581.

[28] A. Eşme, Theoretical investigation on the molecular structure, electronic, spectroscopic studies and nonlinear optical properties of 5-bromo-1-(2-cyano-pyridin-4-yl)-1H-indazole-3-carboxylic acid diethylamide: a DFT and TD-DFT Study, *Acta Phys. Pol. A*, 136 (2019) 378–394.

## *Conclusion générale et perspectives*

---

A l'issue de ce travail de recherche, les structures de deux nouveaux composés organiques hétérocycliques de la famille des quinoléines, NBQA et DBQA, ont été déterminées en utilisant, d'une part, la technique de diffraction X sur monocristal et d'autre part, les calculs théoriques de la chimie quantique. Ainsi, les structures des deux composés de formules chimiques,  $C_{18}H_{14}N_4O_4 \cdot H_2O$  et  $C_{18}H_{13}N_5O_6 \cdot H_2O$ , ont été déterminées par spectroscopie IR et spectroscopie RMN. Par la suite, une analyse structurale détaillée a été réalisée et les résultats sont utilisés pour l'étude des propriétés moléculaires, électroniques et optoélectroniques des deux matériaux.

Les améliorations techniques des expériences de la diffraction de rayons X sur monocristal, le développement des progrès de l'informatique et plus particulièrement les logiciels de cristallographie nous ont permis de résoudre les structures moléculaires ainsi que les structures cristallographiques des deux nouveaux composés quinoléiques synthétiques. Ceci constituait le premier objectif de ce travail.

Un objectif sous-jacent de notre étude consistait à exploiter les différents spectres issus des différentes techniques spectrales (IR, RMN, UV-Visible) et à chercher la conformation moléculaire la plus stable puis calculer les spectres moléculaires théoriques caractérisant chaque structure organique étudiée en utilisant la modélisation moléculaire. L'élucidation de ces structures moléculaires nous a permis d'accéder à leurs propriétés physicochimiques et électroniques.

Le premier matériau que nous avons étudié baptisé le NBQA, cristallise dans le système cristallin monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$  avec la multiplicité de huit molécules par unité asymétrique. Tandis que le deuxième matériau étudié est le DBQA, cristallise dans le système triclinique. La maille cristalline du composé DBQA est constituée de quatre molécules arrangées de manière symétrique selon le groupe d'espace  $P-1$ . Les deux structures finales obtenues ont été validées et ont fait l'objet d'une déposition légale à Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).

En plus de la diffraction des rayons X sur monocristal, la stéréochimie moléculaire des deux matériaux NBQA et DBQA a été confirmée par:

- ✚ la résonance magnétique nucléaire qui a permis d'élucider les squelettes carbonés ainsi que la répartition des atomes d'hydrogène formant les structures moléculaires de nos matériaux (NBQA et DBQA).

## *Conclusion générale et perspectives*

---

- ✚ la vibration de leurs groupements moléculaires sous l'effet de la radiation infrarouge qui a permis de déterminer les groupements fonctionnels caractérisant nos structures moléculaires étudiées (NBQA et DBQA).
- ✚ l'absorption optique de rayonnement UV-Visible qui a permis de confirmer la délocalisation électronique et la conjugaison des liaisons chimiques formant nos structures moléculaires organiques. Cette technique a été choisie pour cette étude vu son importance pour la détermination des propriétés électroniques et optoélectroniques des nouveaux matériaux fonctionnels.

L'étude des interactions inter- et intramoléculaires a été effectuée par l'analyse de surface d'Hirshfeld (HS). Les empilements cristallins des composés étudiés sont assurés par des liaisons faibles de type hydrogène qui forment l'architecture tridimensionnelle de ces empilements. Ces liaisons sont de type C–H...O et C–H...N. D'autres liaisons de type  $\pi$ – $\pi$  qui assurent le lien entre les cycles quinoléiques des molécules voisines sont aussi observées. Ces interactions ont été quantifiées et les contacts les plus importants sont les interactions de type H...H qui contribuent avec un pourcentage de 32.1 % à la SH du NBQA et de 26.1 % à la SH du DBQA.

En parallèle à l'étude expérimentale, nous avons procédé à une étude théorique détaillée en utilisant les méthodes de chimie quantique afin de déterminer les propriétés structurales et spectroscopiques des deux molécules. Les calculs étant effectués à l'aide de la méthode ab initio de type Möller-Plesset (MP2) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les deux fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE avec la base de calcul 6-311G(d,p) implémentées dans le programme Gaussian 09. Les paramètres géométriques (distances interatomiques, angles de valence, angles dièdres) des structures moléculaires optimisées et ceux déterminés par la diffraction de rayons X sont en très bon accord.

L'étude spectroscopique a indiqué qu'une bonne corrélation a été observée en comparant les résultats des analyses physicochimiques expérimentales avec ceux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces résultats sont représentés par les fréquences vibrationnelles de 3N-6 modes de vibration moléculaire, les bandes d'absorption moléculaire déterminées par les spectres UV-Visible expérimentaux et théoriques obtenus par TD-DFT au niveau de calcul BPV86/6-311G(d,p) ainsi que les déplacements chimiques des noyaux de carbone et des noyaux d'hydrogène calculés par la méthode GIAO.

## *Conclusion générale et perspectives*

---

L'analyse computationnelle nous a permis de spécifier les propriétés électroniques des structures quinoléiques. A cet effet, le moment dipolaire, les charges de Mulliken, l'analyse de l'orbitale naturelle de liaison, le potentiel électrostatique, les niveaux d'énergie HOMO – LUMO, le gap énergétique, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité ont été calculés. Les calculs étant effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les deux fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE avec la base de calcul 6-311G(d,p). La théorie de la fonctionnelle BPV86 donne des résultats précis par rapport aux autres fonctionnelles DFT et reste la méthode la plus appropriée pour ce type de paramètres.

Le caractère nucléophile ou électrophile des sites réactifs moléculaires caractérisant ces deux matériaux quinoléiques (NBQA et DBQA) a été estimé par :

- ✚ le potentiel électrostatique moléculaire dans lequel les sites électrophiles sont colorés en rouge et jaune et situés sur les atomes d'oxygène du groupement nitro et l'atome d'oxygène du groupement carbonyle tandis que les sites nucléophiles sont colorés en bleu et localisés autour des atomes d'hydrogène.
- ✚ les charges atomiques calculées par les analyses de populations électroniques (MPA et NBO). En fait, les atomes de charges négatives représentent les sites réactifs de caractère électrophile alors que les atomes de charges positives les plus importantes indiquent les sites réactifs de caractère nucléophile.

Ensuite, d'autres grandeurs énergétiques ont été calculées comme le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique, l'électronégativité, le potentiel électronique, la dureté globale et la mollesse globale. Ces descripteurs globaux de réactivité chimique (GCRD) sont très importants pour identifier le comportement électronique des matériaux étudiés.

L'analyse de la forme des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) montre que l'orbitale HOMO est fortement délocalisée sur toute la molécule sauf le groupe nitro tandis que la LUMO est principalement délocalisée sur le groupement nitro-phényle et l'hydrazide et le fragment carbonyle.

La localisation des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) ainsi que la détermination des valeurs des gaps énergétiques théoriques ont permis de calculer le pourcentage de la contribution de chaque fragment moléculaire dans le transfert de charges.

## *Conclusion générale et perspectives*

---

En perspectives et dans la continuité de ce travail de recherche, il est souhaitable d'élargir et de compléter ce travail par une étude sur la détermination de la répartition de la densité de charge dans les composés organiques moléculaires. Cette étude peut être effectuée en utilisant un enregistrement des données de diffraction X à haute résolution et à très basse température afin d'éliminer l'effet de l'agitation thermique et de réduire l'impact des erreurs systématiques liées au phénomène de diffraction X.

Par ailleurs étant donné les valeurs de l'énergie du gap théoriques obtenues qui sont de l'ordre de 2,13 eV, les deux matériaux analysés (NBQA et DBQA) peuvent être ainsi des candidats potentiels pour des applications dans le domaine du photovoltaïque que nous envisageons également d'exploiter à l'avenir.

---

## **Résumé**

Notre travail a été consacré à l'étude comparative de l'analyse structurale obtenue par diffraction des rayons X et par calcul théorique de deux nouveaux matériaux quinoléiques synthétisés, de formule chimique  $C_{18}H_{14}N_4 \cdot H_2O$  et  $C_{18}H_{13}N_5O_6 \cdot H_2O$  et d'acronyme NBQA et DBQA respectivement.

Ces deux matériaux organiques (NBQA et DBQA) ont été caractérisés en utilisant deux approches complémentaires; l'approche expérimentale basée sur des techniques d'analyse physicochimique et l'approche théorique en utilisant des méthodes quanto-chimiques ab initio de type Möller-Plesset (MP2) et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec les fonctionnelles BPV86 et GGA-PBE, en utilisant la base de calcul 6-311G (d,p). La méthode DFT donne des résultats qui sont en bon accord avec l'expérience.

D'un point de vue structurale, le composé NBQA cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$  avec huit molécules par maille cristalline, tandis que le composé DBQA cristallise dans le système triclinique avec quatre molécules par maille, arrangées selon le groupe d'espace  $P-1$ . La structure cristallographique de nos matériaux organiques a été résolue par les méthodes directes et affinée par la méthode des moindres carrés sous le logiciel WINGX.

Les deux structures moléculaires obtenues par la diffraction des rayons X ont été confirmées par des mesures spectroscopiques : FT-IR, déplacements chimiques RMN de  $^1H$  et  $^{13}C$ , UV-Visible. La cohésion cristalline dans ces deux matériaux quinoléiques est assurée par un réseau de liaisons hydrogènes de type  $C...H...N$  et  $C...H...O$ . Les transitions électroniques sont calculées par la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT). Le gap énergétique entre les énergies des orbitales moléculaires les plus hautes occupées (HOMO) et les énergies des orbitales moléculaires les plus basses vacantes (LUMO) est obtenu en calculant les énergies des orbitales moléculaires frontières en utilisant les niveaux de calcul BPV86/6-311G(d,p) et GGA-PBE/6-311G(d,p). Les énergies HOMO et LUMO calculées et l'analyse des orbitales naturelles de liaison (NBO) ont révélé que le transfert de charge se produit dans les deux molécules.

Les charges atomiques de Mulliken et le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) sont déterminés afin de trouver les sites les plus réactifs vis-à-vis d'attaques électrophiles et nucléophiles.

---

## ***Abstract***

Our work is devoted to a comparative study between X-ray experimental and theoretical structural analysis of two new synthesized quinoleics materials with chemical formula  $C_{18}H_{14}N_4O_4 \cdot H_2O$  and  $C_{18}H_{13}N_5O_6 \cdot H_2O$  and acronym NBQA and DBQA, respectively.

These two organic materials were characterized using two complementary approaches; the experimental approach using physicochemical analysis methods and the theoretical ones using the quantumchemical methods *ab initio* Möller-Plesset (MP2) and the Density Functional Theory with BPV86 and GGA-PBE functionals at 6-311G (d,p) basis set. The DFT method gives results with good agreement to the experimental ones.

From a structural point of view, the NBQA compound crystallizes in the monoclinic system, the space group  $C2/c$ , with eight molecules per unit cell, whereas the DBQA compound crystallizes in the triclinic system with four molecules per unit cell, arranged according to the space group  $P-1$ . The crystallographic structure of our organic materials was determined by direct methods and refined by the least squares method under the WINGX software.

The two molecular structures obtained by X-ray diffraction were confirmed by spectroscopic measurements: FT-IR,  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR chemical shifts, UV-Visible. The crystalline cohesion in these two quinoleics materials is ensured by a network of hydrogen bonds of the type  $C \dots H \dots N$  and  $C \dots H \dots O$ . The electronic transitions are calculated by time-dependent density functional theory (TD-DFT). The energy band gap between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies are obtained by computing the frontier molecular orbitals using the BPV86/6-311G(d,p) and PBE/6-311G(d,p) levels. The calculated HOMO and LUMO energies and NBO analysis revealed that charge transfer occurs within the both molecules. Mulliken atomic charges and molecular electrostatic potential (MEP) are simulated using both functionals to find more reactive sites for electrophilic and nucleophilic attack.

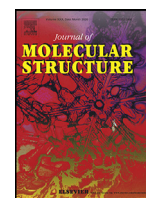
## ملخص

لقد خصصنا عملنا هذا لدراسة مقارنة بين البنية البلورية الناتجة عن انعراج الأشعة السينية و الناتجة عن الدراسة النظرية لاثنين من المواد الكينونية الجديدة المصنعة، ذات الصيغة الكيميائية  $C_{18}H_{14}N_4O_4 \cdot H_2O$  و  $C_{18}H_{13}N_5O_6 \cdot H_2O$  والمختصر NBQA و DBQA على الترتيب.

تم تمييز هاتين المادتين العضويتين (NBQA و DBQA) باستخدام نهجين متكاملين؛ النهج التجريبي القائم على تقنيات التحليل الفيزيائي الكيميائي والنهج النظري باستخدام الطرق الكيميائية الكمية *ab initio* من نوع Möller-Plesset (MP2) وتابع دالة الكثافة (DFT) مع التوابع BPV86 و GGA-PBE و القاعدة 6-311G (d, p). ان الدراسة النظرية DFT باستعمال التابعين السابقين الذكر أعطت نتائج مطابقة مع تلك المستقاة من التجربة.

من الناحية البنوية، يتبلور المركب NBQA طبقا للنظام الأحادي ذو الزمرة الفراغية C2/c بثمانى جزيئات في وحدة الخلية البلورية، بينما يتبلور المركب DBQA ضمن النظام ثلاثي الميل بأربع جزيئات في وحدة الخلية، منتظمة وفقا للزمرة الفراغية P-1. تم تحديد البنية البلورية لموادنا العضوية بواسطة الطرق المباشرة وعدلت بطريقة المربعات الصغرى من خلال البرنامج WINGX .

كلتا البنيتان الجزيئيتان التي تم الحصول عليهما بواسطة حيود الأشعة السينية تم تأكيدهما عن طريق القياسات الطيفية: الأشعة تحت الحمراء. الرنين المغناطيسي النووي. الأشعة المرئية وفوق البنفسجية. هذه التقنيات التحليلية الطيفية اجريت كذلك نظريا باستعمال نفس طريقة الحساب التي نفذت اثناء التحسين الجزيئي. توفر التماسك البلوري في كلتا المادتين الثيازوليتين عن طريق شبكة من الروابط الهيدروجينية من النوع CH...N و CH...O . أما الانتقالات الالكترونية فقد تمت دراستها باستعمال نظرية تابع دالة الكثافة المرتبطة بالزمن (TD-DFT) . ان فجوة الطاقة بين المدارات الجزيئية العليا المملوءة (HOMO) و المدارات الجزيئية السفلى الفارغة (LUMO) تحصلنا عليها بدراسة المدارات الجزيئية الحدودية باستعمال طريقتي الحساب BPV86 / 6-311G (d, p) و GGA-PBE / 6-311G (d, p) . ان الطاقات HOMO و LUMO و توزيعها بالاضافة الى المدارات الطبيعية للرابطة (NBO) بينت أن هناك انتقال للشحن في الجزيئين. و لقد تم أيضا حساب الشحن الذرية لميلكان و الكمون الكهروستاتيكي الجزيئي (MEP) من أجل معرفة المواقع النيكلوفيلية و الالكتروفيلية الفعالة.



# Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, spectral characterization, reduced density gradient and nonlinear optical investigation on (E)-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate: A combined experimental and DFT approach<sup>☆</sup>

Oumeria Kourat<sup>a,b</sup>, Ahmed Djafri<sup>a,c</sup>, Nadia Benhalima<sup>a,d</sup>, Youcef Megrouss<sup>a</sup>, Nour El Houda Belkafouf<sup>a</sup>, Rachida Rahmani<sup>a,e</sup>, Jean-Claude Daran<sup>f</sup>, Ayada Djafri<sup>g</sup>, Abdelkader Chouaih<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Technology and Solid Properties (LTPS), Abdelhamid Ibn Badis University of Mostaganem, 27000 Mostaganem, Algeria

<sup>b</sup>Chemistry department, Faculty of Sciences and Technology, Dr. Tahar Moulay University of Saida, POBox 138, 20002 Saida, Algeria

<sup>c</sup>Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques (CRAPC), BP 384, Bou-Ismaïl-RP, 42004, Tipaza, Algeria

<sup>d</sup>Physics Department, Faculty of Sciences, Dr. Tahar Moulay University of Saida, POBox 138, 20002 Saida, Algeria

<sup>e</sup>Département de Génie des Procédés, Centre Universitaire Ahmed Zabana - Relizane, 48000 Relizane, Algeria

<sup>f</sup>Laboratoire de Chimie de Coordination, UPR-CNRS 8241, 205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France

<sup>g</sup>Laboratory of Organic Applied Synthesis (LSOA), Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Oran 1, Ahmed Ben Bella, 31000 Oran, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 1 June 2020

Revised 18 July 2020

Accepted 20 July 2020

Available online 22 July 2020

### Keywords:

Quinoline

H-bonding

NLO

DOS

NBO

Electronic transitions

## ABSTRACT

In this work, (E)-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate (NBQA) crystal was synthesized and its structural characterization was carried out by single-crystal X-ray diffraction. The intermolecular interactions in the crystal were investigated through the Hirshfeld surface analysis and the 2D-fingerprint plot. In the solid phase, the spectroscopic characterization was also carried out using FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, and <sup>13</sup>C NMR experimental spectroscopies. To support experimental results, DFT calculations have been accomplished on the NBQA molecule in the ground state. First, theoretical calculations were performed using BPV86 and GGA-PBE functionals with the 6-311G(d,p) basis set to obtain the stable conformer of the molecule. Likewise, harmonic vibrational frequencies, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C chemical shifts, and NBO analysis were also calculated using the same level of theory and compared to available experimental data. Furthermore, the molecular electrostatic potential (MEP), frontier molecular orbitals (FMO) analysis, HOMO-LUMO energies, energy band gap, density of state (DOS), global chemical reactivity descriptors, and some thermodynamic functions were studied and discussed. UV-Vis spectrum was predicted by the TD-DFT method in chloroform solvent and compared with the experimental spectrum for displaying the involved electronic transitions in the compound. The repulsive, attractive, and Van der Waals strong and weak interactions in NBQA were investigated via the RDG analysis. The NLO properties of NBQA have also investigated in different available solvents by DFT and compared to the most important compounds in the field. The first hyperpolarizability values of NBQA have been increased with increasing solvent polarity and decreasing the energy band gap.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Quinoline derivatives are of interest class of bicyclic nitrogen-containing aromatic compounds. They are attracting a consider-

able deal of attention owing to their implication in various research works, their wide spectrum of biological properties, and their presence in naturally occurring compounds [1]. As evidence of these properties, they can be found in many drugs such as antibiotics, antimalarial, antidiabetics, anti-inflammatories [2–4]. Besides, polysubstituted quinoline can achieve hierarchical self-assembly into a variety of meso and nanostructures with enhanced photonic and electronic properties [5]. They are also used in the

<sup>☆</sup> Dedicated to the memory of our friend and colleague Prof. Dr. Fodil Hamzaoui.

\* Corresponding author.

E-mail address: [abdelkader.chouaih@univ-mosta.dz](mailto:abdelkader.chouaih@univ-mosta.dz) (A. Chouaih).

synthesis of molecules having nonlinear optical (NLO) properties [6,7]. On the other hand, quinoline-based hydrazones are known for their excellent biological and biochemical activities. Otherwise, the synthetic flexibility of quinoline hydrazones allows the generation of a broad spectrum of structurally diverse derivatives [8,9]. As it is well known, in organic frameworks with large delocalized  $\pi$ -systems,  $\pi$ -electrons are more polarizable due to their further enhancement by the incorporation of donor and acceptor substituents at the extremities of the conjugated system [10]. These groups at the opposite ends are strongly responsible for the charge transfer magnitude. The NLO activity, measured by the value of first hyperpolarizability ( $\beta$ ), results from the movement of electrons in the entire molecule from electron-donor to electron-acceptor groups. Molecules with high hyperpolarizability values can be developed into NLO materials which have potential applications in optoelectronic devices in telecommunications, information storage, optical switching, and photovoltaic devices such as solar cells [11,12]. The research of new NLO materials is largely based on the theoretical prediction of precise electro-optical properties for the above-mentioned systems. The theoretical calculation, and more precisely density functional theory (DFT) approach, is currently the first procedure for studying NLO responses and their relation to structural feature [13].

The identification of the molecular structure of organic compounds requires different techniques and approaches. Structural elucidation of unknown small molecules has been always one of the most important applications of molecular spectroscopy. Although, the strategies to confirm the presence of compounds by spectroscopy techniques with structure elucidation are well known. The most important analytical techniques to identify unknown small organic molecules are nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) or infrared spectroscopy and X-ray crystallography and other spectroscopic methods. Modern structure elucidation using a combination of the above mentioned analytical techniques has enabled chemists to investigate large and complex biomolecules. Nowadays, experimental techniques are not sufficient to fully characterize a molecular structure. However, these techniques are used in combination with theoretical methods. In addition, computational methods can be an important asset in improving the capabilities and efficiency of the elucidation process. Modern quantum chemical methods with the appropriate level of theory and basis set are used in our study with a view to performing conformational analysis, elucidating the electronic structure, and predicting the corresponding vibrational properties. Computational studies, based on density functional theory, have played an integral role in determining planar structures and stereochemical configurations of the title molecule. Herein, we describe and discuss the elucidation of the structure of a quinoline derivative based on spectroscopic, chemical, and computational tools. On the other hand, the computational approach can be used to calculate properties that were not reported by the experiment.

In a continuation of our recent research on the development of organic heterocyclic compounds [14–19] and given the importance of quinolines, this paper reports the synthesis, molecular structure and the Hirshfeld surface description of a new quinoline derivative, namely (E)-N-(4-Nitrobenzylidene) 2-(8-quinolyloxy) acetohydrazide monohydrate (NBQA). In the present study, both experimental and molecular modeling are combined for studying the potential energy surface (PES), molecular structural parameters, vibrational spectra,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance (NMR) chemical shifts, UV-Vis transitions, HOMO-LUMO energies, charge distribution, reduced density gradient (RDG) isosurface, total dipole moment, polarizability and first-order hyperpolarizability ( $\beta$ ), The global reactivity descriptors, namely, hardness, softness, chemical potential, electrophilicity index, and thermodynamical functions

are also calculated to understand the reactive nature of the compound. In this work, all theoretical calculations were performed using the DFT method with BPV86 and GGA-PBE functionals. These functionals associated with the DFT method have been previously shown to provide an excellent compromise between experimental and computational efficiency of molecular geometry, vibrational frequencies, atomic charges, global chemical reactivity descriptors, thermodynamical functions, and especially NLO properties for large and medium-size molecule [20–22]. Therefore, the BPV86/6-311G (d,p) and PBE/6-311G (d,p) methods are chosen for the calculation in this work.

## 2. Experimental and computational details

### 2.1. Synthesis, crystallization and spectral measurements

The NBQA compound was synthesized as indicated by the chemical pathways in Scheme 1. The condensation of 8-hydroxyquinoline (0.01 mol) (1) along with ethyl bromoacetate (0.01 mol) in dry acetone for 12 h in the presence of anhydrous  $\text{K}_2\text{CO}_3$  yielded ethyl(quinoline-8-yloxy)acetate (2). The latter (0.01 mol) was mixed with hydrazine hydrate (0.02 mol) in ethanol and the mixture was refluxed for 1 h. The obtained solid was isolated, washed with cold water, filtered, dried, and recrystallized from ethanol to yield 2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide (3). Thereafter, para-nitrobenzaldehyde (0.01 mol) was added to a solution of the obtained intermediate (compound 3) (0.01 mol) in absolute ethanol to obtain compound (4). Then, the title compound (E)-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide (4) with moderate yield 75% and melting point 211 °C was filtered and dried after refluxing for 12 h. Single crystals of the title compound suitable for X-ray diffraction were obtained with recrystallization from ethanol solution.

FT-IR spectral characterization was performed on a JASCOFT/IR4200 Fourier transform infrared spectrometer. FT-IR spectrum (4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ) was recorded as KBr pellets in the solid phase at room temperature with the number of scans 8 and resolution 4  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra were recorded with a Bruker AC250 spectrometer at 25 °C in deuteriochloroform solution. Chemical shifts are given as  $\delta$  (ppm) relative to tetramethylsilane (TMS) as an internal standard. The ultraviolet absorption spectrum of NBQA was measured in deuteriochloroform solution using a Unicam UV2 spectrophotometer in the range of 200–800 nm.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3466 (N-H, CONH), 1674 (C=N), 1184 (N-N), 1084 (C-O-C), 749 (C-H);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) : 12.49 (s, 1H, N-H), 8.96 (d, 1H, H-quinolin near N), 8.48 (s, 1H, N=CH), 8.28–7.33 (m, 9H, Ar-H), 4.99 (s, 2H,  $\text{OCH}_2$ );  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm): 176.44(C=O), 165.76, 165.01(C- $\text{NO}_2$ ), 154.25(C=N quinolin), 152.21, 148.99, 148.67, 146.02, 139.85, 137.09, 129.79, 128.27, 127.29, 123.92, 122.71, 122.14, 114.88, 71.44 (O- $\text{CH}_2$ ).

### 2.2. X-ray data collection and structure determination

A single crystal with dimensions of 0.20 × 0.15 × 0.10 mm was used for the collection of X-ray diffracted intensities. Raw data have been obtained with Bruker APEX II Quazar four-circle diffractometer with graphite monochromated  $\text{MoK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Data reduction and integration were performed with the help of SAINT [23]. Peak indexing was carried out using APEX2 [24]. The SADABS program [25] was used to apply absorption correction. In addition, the programs Shelxs and Shelxl were used to solve and refine the structure [26,27]. The refinement was carried out by using the Full matrix least square on F2. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically by considering all reflections with  $I \geq 2\sigma(I)$ . The 16 hydrogen atoms of NBQA

**Table 1**  
Experimental conditions and crystallographic details.

Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O
CCDC reference no.	2006263
Formula weight	368.35
Crystal size (mm)	0.20 × 0.18 × 0.16
Temperature (K)	173(2)
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c
Unit cell dimensions	
a (Å)	21.885(2)
b (Å)	11.896(2)
c (Å)	13.042(2)
β (°)	92.620(10)
Wavelength (Å)	0.77This is not a pattern of 'ccdc' external object linking.1073
Volume (Å <sup>3</sup> )	3391.9(8)
Z, calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )	8/1.443
F(000)	1536
θ range for data collection	3.28 – 28.07
Limiting indices	-27 ≤ h ≤ 26, -15 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 17
Reflections collected/unique observed with I ≥ 2σ(I)	3567/2700
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> data
Parameters	309
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	1.014
Final R indices	
R <sub>1</sub>	0.0368
wR <sub>2</sub>	0.0858
R indices (all data)	
R <sub>1</sub>	0.0544
wR <sub>2</sub>	0.0948

were fixed geometrically without any constraints and refined with isotropic thermal coefficients. The Olex-2 program [28] was used for visualization of the crystal structure. Experimental, crystallographic, and refinement details for NBQA are summarized in Table 1.

### 2.3. Computational details

All the theoretical calculations for the title compound were carried out with the assistance of Gaussian 09 software package [29] using BPV86 (Burke and Perdew's 1986 functional with correlation replaced by Vosko et al.) [30,31] and GGA-PBE (the 1996 exchange functional of Perdew, Burke, and Ernzerhof) [32] methods in conjunction with 6-311G (d, p) basis set. The molecular structures were visualized employing the GaussView program [33]. The theoretical vibrational spectra of the title compound and their detailed assignments were performed and interpreted based on potential energy distribution (PED) analysis by using the VEDA 4 program [34]. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C chemical shifts were calculated with the gauge-independent atomic orbital (GIAO) approach using corresponding TMS shielding calculated at the BPV86/6-311G(d,p) level. The natural bond orbital (NBO) analysis was performed using the NBO 3.1 program [35]. Ultraviolet-visible spectra, excitation energies, absorbance, and oscillator strengths for the title compound at the ground state optimized geometry were obtained in the framework of TD-DFT [36,37] calculations with the BPV86/6-311G(d,p) and GGA-PBE/6-311G(d,p) methods. Moreover, the HOMO and LUMO together with the band-gap energies were calculated using the same level of theory. The density of states (DOS) diagram of the title compound has been obtained and plotted by the GaussSum 2.2 program [38]. Molecular electrostatic potential (MEP) surface was investigated by using BPV86 and GGA-PBE functionals with a 6-311G (d, p) basis set using the Gaussian 09 program. RDG and sgn(λ<sub>2</sub>)ρ functions were computed using Multiwfn [39] and drawn with the VMD program [40], respectively. DFT calculations were also used to reach the dipole moment, the mean polarizability, and the total first static hyperpolarizability in different solvents.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Potential energy surface (PES) scans study

Due to the flexibility of (E)-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate (NBQA) and possible rotational isomerism, the potential energy surface (PES) scans are performed. The conformational study was carried out to obtain the most stable conformers of the title compound by using the BPV86/6-311G(d,p) calculation level of density functional theory. In this context, the dihedral angles C9-C8-O1-C10 and N9-C12-C13-C18 are suitable coordinates for the flexibility of conformation within the molecule. During the scan procedure, the entire geometrical parameters were simultaneously relaxed, while the C9-C8-O1-C10 and N9-C12-C13-C18 dihedral angles were varied in steps of 2° ranging from 0° to 360°. 3D PES highlighting the variation of dihedral angles (C9-C8-O1-C10 and N9-C12-C13-C18) and their relative energies are displayed in Fig. 1. The graph clearly shows that there is one conformer at the minimum energy level. The local minimum is observed at (θ<sub>1</sub> = 176° and θ<sub>2</sub> = 180°) dihedral angles with an energy value of -1291.0255 Hartree. The obtained geometry was confirmed by the frequency analysis as minima with no imaginary frequency.

### 3.2. Geometry description

The single-crystal X-ray analysis reveals that the NBQA compound crystallizes in the monoclinic space group P2<sub>1</sub>/n with the following cell parameters *a* = 9.4094(10) Å, *b* = 9.3066(10) Å, *c* = 20.960(2) Å, and β = 99.0375(10)°. The 3D-X-ray structure of NBQA along with the optimized structure at BPV86/6-311G(d,p) level of theory are depicted in Fig. 2(a) and (b), respectively. The selected bond lengths, bond angles, and dihedral angles are listed in Tables S1, S2, and S3 (see supplementary material), respectively. The compound contains two planar rings connected by a hydrazide moiety. The first one is the nitrobenzene ring (N4, O3, O4, C13-C18) and the second is the quinoline which is composed of two rings (N1, C1-C9). The two aromatic rings of quinoline are fused almost coaxially, with a dihedral angle between their

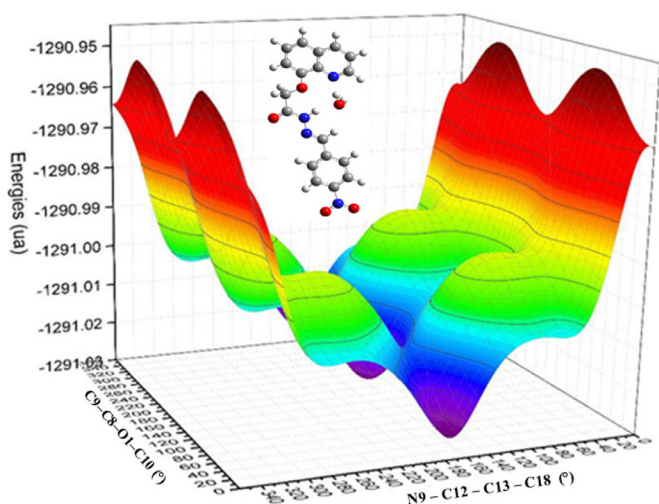


Fig. 1. 3D plot of potential energy surfaces of the title molecule obtained by using BPV86/6-311G(d,p).

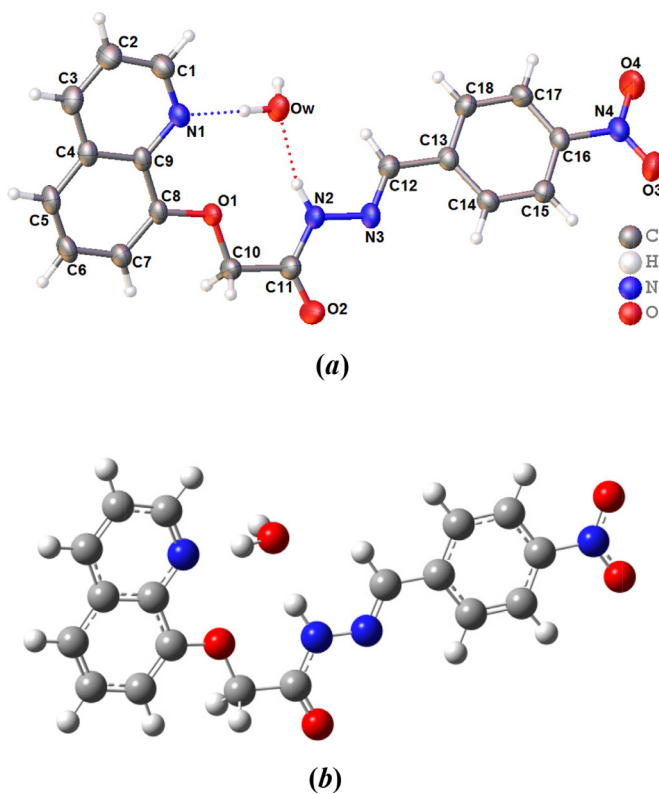


Fig. 2. General view of the molecular geometry for NBQA: (a) the X-ray structure and (b) the optimized structure at BPV86/6-311G(d,p).

planes of  $N1-C9-C4-C5 = 178.91(6)^\circ$ . The nitrobenzene and quinoline groups are in an antiperiplanar conformation with experimental torsion angle  $C11-C10-O1-C8 = -179.68(1)^\circ$ . On the other hand, the hydrazide fragment adopts a fully extended conformation characterized by a nitrogen to nitrogen covalent bond. The dihedral angle between the plane containing the quinoline moiety and the plane formed by the nitrophenyl ring is  $17.48(2)^\circ$ , which indicates that the two moieties are almost coplanar. The ethyl group C-C bond lengths are in the range 1.5083 (13) – 1.5232 (13) Å and are consistent with previously reported values [41]. The C8–O1 bond length [1.376 (1) Å (X-ray) and 1.366, 1.364 Å (BPV86, PBE)] is notably shorter than the normal C–O single bond

Table 2  
Hydrogen-bonds (Å, °).

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
C12–H12···Ow	0.954 (16)	2.541(16)	3.249 (18)	131.1 (12)
N2–H···O1	0.909 (18)	2.315(16)	2.664 (14)	102.6 (12)
N2–H···Ow	0.909 (18)	1.905(18)	2.793 (18)	165.2 (15)
Ow–HwA···O1	0.91 (2)	2.588(18)	3.021 (15)	110.1 (13)
Ow–HwA···N1	0.91 (2)	1.88 (2)	2.783 (16)	172.5 (17)
Ow–HwB···O2 <sup>(i)</sup>	0.87 (2)	2.01(2)	2.743 (16)	142 (2)
C12–H12···O2 <sup>(i)</sup>	0.954 (16)	2.455 (17)	3.377 (2)	162.3 (13)
C7–H7···Ow <sup>(ii)</sup>	0.958 (16)	2.434 (16)	3.211 (2)	137.9 (12)
C1–H1···O4 <sup>(iii)</sup>	0.964 (17)	2.455 (16)	3.097 (2)	123.9 (12)

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

[1.427 Å] [42] due to the conjugation. The C10–O1 bond length [1.419 (1) Å (X-ray) and 1.436, 1.433 Å (BPV86, PBE)] is normal for the C–O single bond. The deviation of the bond length values for C8–O1 = 1.376 (15), N2–N3 = 1.387 (15), and C11–N2 = 1.344 (19) Å from the standard values which can be attributed to the  $Sp^2$  hybridization of the quinoline and benzene rings. In the crystal structure of NBQA, the C–C bond lengths in the quinoline moiety are observed in the range of 1.3525 (2) – 1.4209 (18) Å [X-ray] and calculated in the range of 1.380 – 1.440 Å [BPV86 and PBE]. The experimental and theoretical bond lengths are consistent with previous works on quinoline containing molecules [43–45]. Likewise, the C11 = O2 bond lengths of 1.2225 (10) Å [X-ray], 1.228 Å [BPV86] and 1.227 Å [PBE] are in good agreement with the standard value [1.20 Å], indicating a double bond character. In the nitro group, the experimental N4–O3 and N4–O4 bond length values are slightly lower than the corresponding theoretical values due to the presence of intermolecular interactions involving oxygen atoms. Additionally, in the title compound, good compatibility was observed between experimental and theoretical bond angles. The C8–O1–C10 and O1–C10–C11 experimental bond angles were found at 115.71 (10) and 111.63 (12)°, respectively. These angles were calculated at (117.45 and 117.44°) and (112.80 and 112.88°) using BPV86 and PBE functionals, respectively. It is always useful to remember that the experimental data are obtained in the solid phase, while computational results are carried out in the gaseous phase for an isolated molecule. Considering the above findings, it can be said that there is a good agreement between experimental and theoretical geometric parameters.

### 3.3. Supramolecular features and Hirshfeld surface description

In the crystal, O–H···O, C–H···O and N–H···O hydrogen bonds involving the solvent water molecule, and C–H··· $\pi$  interactions (Table 2) link the molecules into a three-dimensional supramolecular architecture. The crystal is constructed of molecular stacks extending along the *b* and *c* axes. The closest centroid-centroid distance between the nitrobenzene group and the quinoline ring of neighboring molecules is 3.553 Å, and between the two nearly parallel quinoline rings is 3.494 Å thus indicating, however, no observed  $\pi$ -stacking interaction between those groups.

Intermolecular interactions are very useful to understand the molecular packing in the crystal. Quantitative information and contribution of each intermolecular interaction are provided using the Hirshfeld surface (HS) and the fingerprint plots. The HS analysis was described by the normalized contact distance ( $d_{norm}$ ). Three-dimensional  $d_{norm}$  surfaces were obtained from X-ray diffraction results by using the equation reported in the literature [46]. The CrystalExplorer 17.5 program [47] was used to draw the 3D-HS map and 2D-fingerprint plot. The generated HS for NBQA is shown in Fig. 3(a). In this figure, the  $d_{norm}$  surfaces are mapped from –0.5332 to 1.3126 Å and the close-contact interactions are indi-

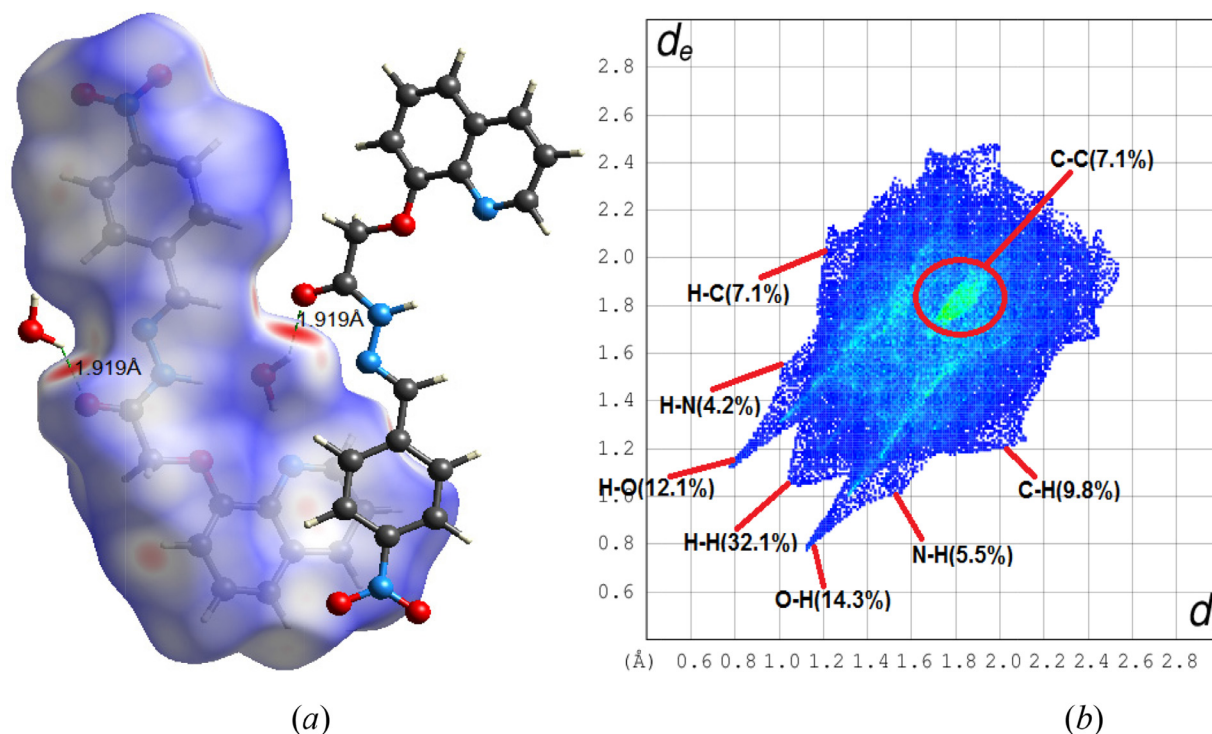


Fig. 3. HS view of NBQA (a) 3D HS mapped over dnorm and (b) 2D fingerprint plot.

cated by the large and deep red spots. These spots are associated to the weak O-H...O, C-H...O, and N-H...O intermolecular interactions responsible for the hydrogen bonding in the crystal.

The 2D fingerprint plot is displayed in Fig. 3(b) based on  $d_e$  and  $d_i$  distances from 0.6 to 2.8 Å. As shown in Fig. 3(b), the H...H contacts are the most important ones on the surface with a contribution of 32.1% to the HS of NBQA. Other significant contributions are highlighted in Fig. 3(b).

### 3.4. Spectroscopic characterization

#### 3.4.1. Vibrational analysis

IR spectroscopy has always been a real tool to find vibrational modes and recognize the functional groups in organic compounds. NBQA was characterized by FTIR and vibrational frequencies were calculated using BPV86 and PBE functionals with 6-311G (d,p) basis set. The NBQA molecule consists of 43 atoms and hence it shows 123 normal modes of vibrations, from 3500 to 15  $\text{cm}^{-1}$ , of which the strongest absorption mode is observed at 2903  $\text{cm}^{-1}$ , and the weakest one is observed at 405  $\text{cm}^{-1}$ . The observed FTIR modes with their relative intensities, computed frequencies, and assignments are collected in Table S4 (see supplementary material). The experimental FTIR spectrum of NBQA recorded between 400 and 4000  $\text{cm}^{-1}$  and simulated IR spectrum using BPV86/6-311G (d,p) and PBE/6-311G (d,p) methods are displayed in Fig. 4(a). The potential energy distribution (PED) for each normal mode was calculated. Due to the overestimation from the experimental values of the DFT calculation, the recommended set of transferable scale factors [48] was used to refine the scale factors. Therefore, the estimated scaling factors for the main vibrational modes were derived as follows:  $\sim 1.0074$  for  $\nu(\text{C-H})$ , 1.065 for  $\nu(\text{N-H})$ , and  $\sim 0.9363$  for  $\nu(\text{O-H})$  [49-51]. As can be seen in Fig. 4 and from Table 6, the vibration mode 123 is related to the O-H stretching vibration. This vibration was observed at 3500  $\text{cm}^{-1}$  justifying the presence of water molecule in the structure of our compound. The  $\nu(\text{OH})$  vibration wavenumbers were calculated using BPV86 and

PBE functionals, and the corresponding scaled values are 3500 and 3506  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. To well compare the vibrational frequencies, the correlation graph showing the calculated wavenumbers (obtained by BPV86/6-311G(d,p) method) versus the experimental ones is plotted in Fig. 4(b). The correlation value  $R^2 = 0.9997$  confirmed the good agreement between calculated and experimental frequencies.

**3.4.1.1. Nitro group vibrations.**  $\text{NO}_2$  stretching vibrations are the most characteristic bands in the IR spectra of aromatic compounds with nitro moiety in their structures. These vibrations vary between symmetric ( $\nu_s(\text{NO}_2)$ ) and asymmetric ( $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ ) stretching vibrations with strong absorption intensities.  $\nu_{as}(\text{NO}_2)$  and  $\nu_s(\text{NO}_2)$  stretching vibrations appeared in the range 1570-1485 and 1370-1320  $\text{cm}^{-1}$ , respectively [52]. In our study,  $\nu_{as}(\text{NO}_2)$  and  $\nu_s(\text{NO}_2)$  stretching vibrations are observed at 1504  $\text{cm}^{-1}$  and 1338  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. The corresponding theoretical values appeared at 1497  $\text{cm}^{-1}$  (BPV86) and 1507  $\text{cm}^{-1}$  (PBE) for  $\nu_{as}(\text{NO}_2)$  stretching vibration, and 1337  $\text{cm}^{-1}$  (BPV86) and 1338  $\text{cm}^{-1}$  (PBE) for  $\nu_s(\text{NO}_2)$  stretching vibration.

**3.4.1.2. Carbonyl group vibrations.** The stretching vibrations of carbonyl ( $\text{C}=\text{O}$ ) are expected in the frequency range 1870-1540  $\text{cm}^{-1}$  [53]. In the present investigation, the corresponding FTIR band is observed at 1671  $\text{cm}^{-1}$ , and the computed values are 1690  $\text{cm}^{-1}$  using BPV86/6-311G (d,p) and 1700  $\text{cm}^{-1}$  using GGA-PBE/6-311G(d,p) with a contribution of 63%. The DFT computed values are found to be very close to the experimentally observed value.

**3.4.1.3. C-H and N-H vibrations.** In aromatic compounds, the C-H stretching vibrations are identified between 3100 and 3000  $\text{cm}^{-1}$  [54]. For NBQA, the  $\nu(\text{C-H})$  vibrations are observed at 3093 and 3174  $\text{cm}^{-1}$ . As detailed in Table S4 (see supplementary material), these vibrations are calculated in the regions 3174-3010  $\text{cm}^{-1}$  and 3179-3023  $\text{cm}^{-1}$  using BPV86/6-311G(d,p) and GGA-PBE/6-311G(d,p) functionals, respectively. It is also well known that in-plane and out-of-plane C-H bending vibrations occur in the ranges

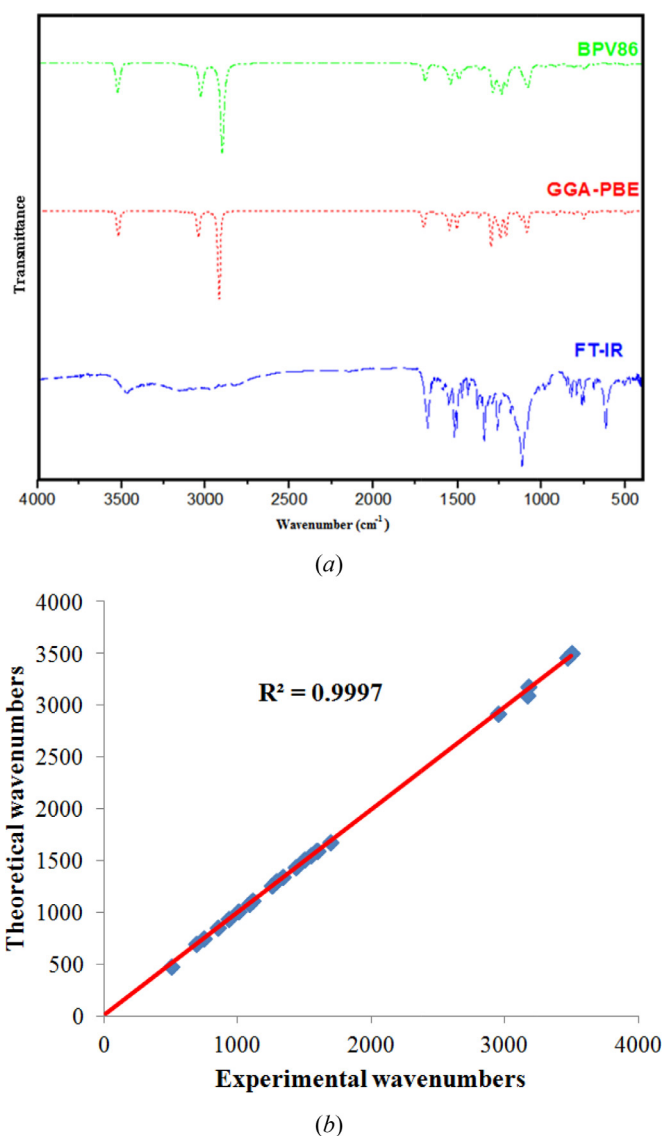


Fig. 4. (a) FT-IR spectrum and simulated (BPV86, PBE) IR spectra for NBQA, (b) Experimental and DFT/BPV86-IR correlation of NBQA.

1300–1000  $\text{cm}^{-1}$  and 1000–750  $\text{cm}^{-1}$ , respectively [55]. The C–H bending vibrations appear at 1257–1082  $\text{cm}^{-1}$  for the in-plane vibration modes and at 850  $\text{cm}^{-1}$  for the out of plane vibration modes. These vibrations are also computed at 1257–1002  $\text{cm}^{-1}$  [1262–1086  $\text{cm}^{-1}$  using PBE functional] and 851  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. For the  $\nu(\text{N-H})$  vibration modes of the amide group, symmetric stretching vibrations appear as a strong broad bands in the region 3500–3300  $\text{cm}^{-1}$  [56]. In the present study, the N–H stretching vibration, with a PED of 53%, is found at 3462  $\text{cm}^{-1}$  in the FT-IR spectrum. According to the DFT calculations, the values of this mode are 3463 and 3362  $\text{cm}^{-1}$  calculated using BPV86 and PBE functionals, respectively. Furthermore, the NNH deformation band [ $\delta(\text{NNH})$ ], with a PED of 54%, is observed at 1545  $\text{cm}^{-1}$  in the FT-IR spectrum. The corresponding theoretical wavenumbers are found to be 1545 and 1549  $\text{cm}^{-1}$  computed using BPV86 and PBE levels, respectively.

**3.4.1.4. C–C vibrations.** As reported previously, the vibrational wavenumbers in the region 1600–1400  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to the C–C stretching vibrations [57]. Therefore, the C–C stretching vibrations for the title compound are found at 1587 and 1430

$\text{cm}^{-1}$  in the FT-IR spectrum. These modes are confirmed by their PED values, which are presented in Table S4 (see supplementary material). The associated theoretical values are calculated in the range of 1585–1437  $\text{cm}^{-1}$  and 1590–1439  $\text{cm}^{-1}$  using BPV86/6-311G(d,p) and GGA-PBE/6-311G(d,p) functionals, respectively. As can be noted, both of the experimental and theoretical vibrational spectra are in good agreement.

**3.4.1.5.  $\text{CH}_2$  group vibrations.** The bands corresponding to  $\text{CH}_2$  groups can be observed between 3000 and 2865  $\text{cm}^{-1}$  [58]. In our research work, the six vibration modes of the  $\text{CH}_2$  group were easily assigned. The experimental symmetric and asymmetric stretching vibrations are observed at 2916  $\text{cm}^{-1}$ . The corresponding theoretical stretching vibrations are predicted in the range 2955–2951  $\text{cm}^{-1}$  and 2923–2903  $\text{cm}^{-1}$  using BPV86/6-311G(d,p) and GGA-PBE/6-311G(d,p) functionals, respectively.

**3.4.1.6. C–N, C=N, and N–N vibrations.** For the aromatic compound which contains a hydrazide group, the C–N stretching modes are expected in the range 1300–1100  $\text{cm}^{-1}$  [59]. In the present case, the  $\nu(\text{C-N})$  vibration band is observed at 1082  $\text{cm}^{-1}$  in the IR spectrum and the corresponding calculated value is 1086  $\text{cm}^{-1}$  with both BPV86 and PBE levels and a PED contribution of 21%. This mode is not pure but contains a significant contribution from in-plane C–H mode. Usually, the vibrational modes in the region 1650–1550  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to the stretching vibration bands of C=N [60]. For NBQA, the observed frequency at 1590  $\text{cm}^{-1}$  in the FTIR spectrum is attributed to C=N stretching vibrations. The theoretical  $\nu(\text{C=N})$  stretching mode appears at 1598 and 1605  $\text{cm}^{-1}$  computed with BPV86 and PBE levels of theory, respectively. According to the above results, a good correlation between calculated and experimental values for this mode is noted. For the N–N stretching vibrations, in the hydrazide fragment, this mode was calculated at 1172  $\text{cm}^{-1}$  using the B3LYP/6-31++G(d,p) method [61]. In the present vibrational analysis, this vibration mode was observed at 1112  $\text{cm}^{-1}$  in the IR spectrum and was identified at 1113 and 1123  $\text{cm}^{-1}$  by BPV86 and PBE levels of calculations, respectively, with a PED contribution about 32%.

**3.4.1.7. Quinoline and phenyl ring vibrations.** In NBQA, in addition to C–H bond, quinoline and phenyl aromatic rings are formed by C=C, C–C, and C–N bonds. The C=C stretching vibrations have been observed at 1671, 1587, and 1504  $\text{cm}^{-1}$ . These stretching vibrations have been also calculated at 1621, 1585, and 1491  $\text{cm}^{-1}$  with the PED contributions of 38%, 53%, and 22%, respectively. The C–C stretching vibrations in aromatic compounds, in general, appear in the region of 1650–1430  $\text{cm}^{-1}$  [62]. In the NBQA compound, for both quinoline and phenyl rings, these vibrations are observed at 1590, 1587, 1504, 1430, and 1300  $\text{cm}^{-1}$  in the FT-IR spectrum. The theoretically estimated values are 1598, 1585, 1497, 1437, and 1288  $\text{cm}^{-1}$  with BPV86/6-311G(d,p). The corresponding PBE frequencies are close to experimental and BPV86 values. For the  $\nu(\text{C-N})$  vibration bands of the quinoline ring, the stretching vibrations are well explained in the above C–N vibrations section. These vibrations are observed at 1082  $\text{cm}^{-1}$  and calculated at 1086  $\text{cm}^{-1}$ . In the quinoline ring, for the C–H in-plane bending vibrations the usual region is 1000–1300  $\text{cm}^{-1}$  in which peaks with strong and weak intensity are observed [63]. In the case of the present study, the C–H in-plane bending vibrations arise as weak bands at 1257 and 1112  $\text{cm}^{-1}$ . The calculated values are 1257 and 1113  $\text{cm}^{-1}$  with BPV86 functional, and 1262 and 1123  $\text{cm}^{-1}$  with PBE functional. The C–H out-of-plane bending vibrations occur in the region of 700–900  $\text{cm}^{-1}$  [64]. The C–H out-of-plane bending vibration of NBQA arises as a peak with medium intensity at 748  $\text{cm}^{-1}$ . The calculated values are 749 and 751  $\text{cm}^{-1}$  with BPV86 and PBE functionals, respectively. On the other hand, the bands occurring at 850, 688, and 468

$\text{cm}^{-1}$  (814, 663, 499  $\text{cm}^{-1}$  with BPV86 and 815, 665, 496  $\text{cm}^{-1}$  with PBE using 6-311G (d,p) basis set) are assigned to CCC in-plane bending modes.

### 3.4.2. $^1\text{H}$ and $^{13}\text{C}$ NMR spectral analysis

The combination of theoretical and experimental nuclear magnetic resonance (NMR) methods has become an adequate possibility to obtain faithful structural results. The NMR spectroscopy was always used as an efficient tool for the determination of molecular structures of organic compounds. The theoretical isotropic chemical shifts of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR for NBQA were obtained using the gauge-independent atomic orbital (GIAO) method with respect to tetramethylsilane (TMS) using the BPV86/6-311G(d,p) level of theory with chloroform as a solvent and the results are summarized in Table S5 (see supplementary material). The corresponding experimental chemical shift values are also presented in the same table. The experimental and theoretical NMR spectra are shown in Fig. S1 (see supplementary material). It should be noted that the TMS shieldings calculated values by BPV86/GIAO/6-311G(d,p) are 31.59 ppm and 183.80 ppm for  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, respectively.

As can be seen from  $^1\text{H}$  NMR results reported in Table S5 (see supplementary material), throughout the molecule, protons give resonance experimentally in the range 4.99–12.49 ppm. Generally, the aromatic protons show chemical shifts at the range of 7.00–8.00 ppm [65]. However, the chemical shifts can be affected by the proton electronic environment. As expected, the CH protons of quinoline and phenyl rings of NBQA generate resonance in the range 7.33–8.96 ppm. The corresponding values were computed in the interval 7.25–9.05 ppm and appear as a multiplet.  $^1\text{H}$  NMR experimental spectroscopy data also show that NH proton gives resonance at a higher value (12.49 ppm) due to the electronegative character of N atom. This value is calculated at 14.71 ppm. In this investigation,  $\text{CH}_2$  (H10a and H10b) protons generate resonance at 4.99 ppm. This large value is directly related to the coordination of the electronegative oxygen atom and the two protons of the  $\text{CH}_2$  group are in the same environment. Likewise, the theoretical  $^1\text{H}$  chemical shift value for  $\text{CH}_2$  protons is calculated to be 4.81 ppm with BPV86/6-311G(d,p) level. According to the above results, experimental and theoretical  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts are in good agreement.

In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of NBQA, the quinoline and phenyl carbons resonated at the range 114.88–165.76 and 123.92–165.01 ppm, respectively. The calculated chemical shifts of these two rings are in the range 112.536–158.745 and 127.663–152.738 ppm. Literature reported that the chemical shift range of aromatic carbon atoms in organic molecules is generally greater than 100 ppm [66]. The chemical shifts of C8 and C16 carbon atoms exhibit the highest values because they are directly linked to oxygen atoms which are known for their large electronegativity. The carbon to which the carbonyl group is attached has the highest chemical shift value and generates resonance at 176.44 ppm. The corresponding calculated value is 164.298 ppm at the BPV86 level by using the GIAO method. The  $^{13}\text{C}$  NMR experimental spectrum exhibits the presence of a peak with the lowest chemical shift value at 71.44 ppm (72.651 ppm with BPV86/6-311G(d,p)) due to the resonance of the methylene carbon atom C10. The carbon atom of the methine group (C12) shows a signal at 148.99 ppm. Furthermore, the chemical shift of the C12 atom is calculated in the high resonance region with a value of 147.089 ppm due to the effect of the imino group (C=N).

## 3.5. Electronic properties

### 3.5.1. Frontier molecular orbital (FMO) analysis

The highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) constitute the frontier

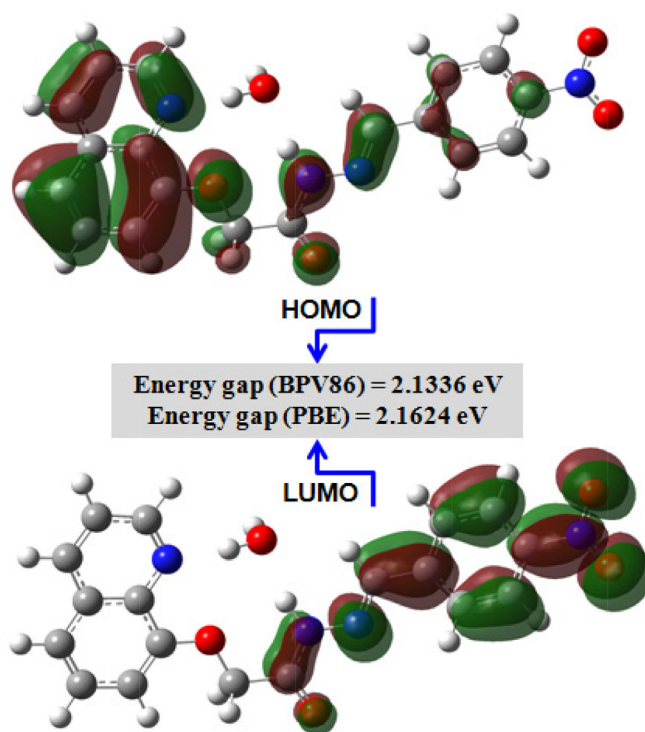


Fig. 5. HOMO-LUMO plot for NBQA with BPV86/6-311G(d,p) approach.

Table 3

Calculated energy values and thermodynamic parameters for NBQA at BPV86 and PBE functionals with 6-311G(d,p).

Parameters	BPV86	GGA-PBE
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-5.7676	-5.6574
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-3.6340	-3.4940
$E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ gap (eV)	2.1336	2.1624
Ionization potential $I$ (eV)	5.7676	5.6574
Electron affinity $A$ (eV)	3.6340	3.4940
Electronegativity $\chi$	4.7008	4.5762
Chemical potential $P$	-4.7008	-4.5762
Chemical hardness $\eta$	1.0668	1.0812
Chemical softness $S$ (eV)	0.4687	0.4625
Electrophilicity index $\omega$	10.3569	9.6841
Zero-point vibrational energy (Kcal.mol $^{-1}$ )	197.4181	197.8642
Zero-point correction (Hartree/Particle)	0.3146	0.3153
Thermal correction to energy	0.3389	0.3396
Thermal correction to enthalpy	0.3399	0.3406
Thermal correction to Gibbs free energy	0.2573	0.2582

molecular orbitals (FMOs). Moreover, it is well known that FMOs are involved in the optical properties of materials [67]. Thus, the electron affinity of a molecule is measured by its LUMO energy, while the ionization potential is directly related to the HOMO energy value. The difference between HOMO and LUMO gives the energy band-gap which helps investigate the stability and chemical activity of a molecule [68]. The 3D plot of FMOs determined using the BPV86/6-311G(d,p) method for NBQA is depicted in Fig. 5. As highlighted by Fig. 5, the HOMO is localized over the whole molecule except the nitro group whereas the LUMO density is concentrated on nitrobenzene, hydrazide, and carbonyl fragments. The present HOMO-LUMO analysis reveals that the charge transfer occurs from quinoline moiety to the nitro-phenyl group. The energy values for HOMO, LUMO, and band-gap calculated at BPV86 and PBE functionals with 6-311G(d,p) are listed in Table 3. The energy gap (HOMO–LUMO) values are 2.1336 and 2.1624 eV obtained using BPV86 and PBE functionals, respectively. The BPV86 method has the lowest energy gap values compared to those calculated

**Table 4**

Experimental wavelength and calculated electronic transitions for NBQA using TD-DFT/BPV86 method with the 6-311G(d,p) basis set in chloroform solvent.

Experimental	Theoretical			Major contributions ( $\geq 10\%$ )
$\lambda$ (nm)	$\lambda$ (nm)	Osc. strength ( $f$ )	Energy (eV)	
384	572.79	0.0116	2.1646	HOMO→LUMO (43%)
	458.47	0.4740	2.7043	HOMO-1→LUMO (78%) HOMO→LUMO (12%)
	456.65	0.0197	2.7151	HOMO-2→LUMO (96%)
	411.71	0.0027	3.0114	HOMO-1→LUMO+1 (64%) HOMO→LUMO+1 (36%)
	399.72	0.0026	3.1018	HOMO-3→LUMO (99%)
372	381.16	0.0001	3.2528	HOMO-6→LUMO (20%) HOMO-5→LUMO (79%)
	380.08	0.0001	3.2620	HOMO-6→LUMO (79%) HOMO-5→LUMO (19%)
	373.95	0.0573	3.3155	HOMO-1→LUMO+1 (34%) HOMO→LUMO+1 (57%)
	370.70	0.0001	3.3446	HOMO-4→LUMO (98%)
	357.81	0.0069	3.4651	HOMO-1→LUMO+2 (15%) HOMO→LUMO+2 (84%)

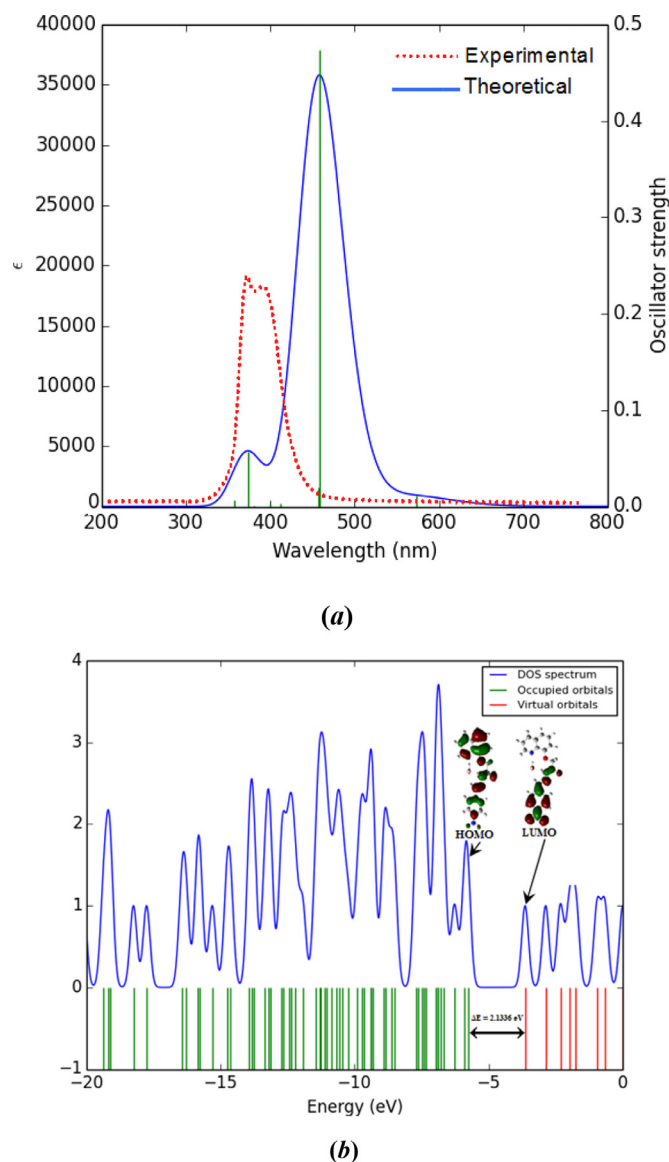
by other methods [22]. The small energy gap values indicate that the NBQA molecule is more reactive and can be very promising for NLO applications.

### 3.5.2. UV-Vis spectra

TD-DFT calculations were performed for ten excited states using BPV86/6311G (d,p) level of theory with the non-polar chloroform solvent to obtain the most important electronic transitions in terms of their oscillator strengths and excitation energies of NBQA. The implicit conductor-like polarizable continuum model (CPCM) was used to simulate the solvent effects [69]. The calculated absorption wavelengths ( $\lambda$ ), oscillator strengths ( $f$ ) and excitation energies ( $E$ ) are given in Table 4 along with their assignments and contributions. The experimental and theoretical UV-Vis spectra of NBQA are shown in Fig 6(a). The UV-Visible spectrum of NBQA is measured in deuteriochloroform solvent. In the present analysis, the significant contributions of the HOMO-LUMO transitions were obtained using the Gauss-Sum 2.2 software [70] based on TD-DFT results. The electronic absorption depends on the transition from the ground to the first excited states and is principally described by the excitation of electrons from the HOMO to the LUMO. The simulated absorption spectrum of NBQA consists of intense transition bands (by TD-DFT with the BPV86 level) at 572.79, 458.47, 456.65 and 373.95 nm with oscillation strengths 0.0116, 0.4740, 0.0197 and 0.0573, respectively. These transitions correspond to 43%, 78%, 96% and 34% contributions from HOMO to LUMO, HOMO-1 to LUMO, HOMO-2 to LUMO and HOMO-1→LUMO+1, respectively, with a charge transfer character from electron-donor (HOMO) to electron-acceptor (LUMO). From the results of Table 4 and as can be seen in Fig. 6(a), the absorption peak observed at 374 nm ( $f = 0.0573$ ) indicates good agreement with the measured experimental wavelength of 372 nm. This electronic absorption corresponds to the transition from the ground state to the eighth excited state and is mainly described by excitation from HOMO-1 to LUMO+1 and HOMO to LUMO+1 with 34% and 57% contributions, respectively. All of these bands are attributed to the combination of  $n \rightarrow \pi^*$  and  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions. The total density of states (TDOS) provides the character of the molecular orbitals and demonstrates their compositions [71]. The DOS diagram obtained at the BPV86/6-311G(d,p) method for NBQA is plotted in Fig. 6(b). In the TDOS drawing, the red and green lines designate the virtual and occupied orbitals, respectively. Commonly, the DOS diagram occurs from the simultaneous effect of donor and acceptor groups on the electron delocalization.

### 3.6. Global reactivity descriptors and thermodynamic parameters

As mentioned in several research works, the stability of organic molecules can be described by using calculated chemical hardness and softness parameters [72,46]. Moreover, soft molecules were



**Fig. 6.** (a) UV-Vis spectra and (b) Total density of states (TDOS) diagram of NBQA.

found to be more polarizable than the hard ones due to their small energy for excitation[73]. In this perspective, the global chemical reactivity descriptors (GCRD) for a molecule are calculated utilizing HOMO and LUMO energy values. The theoretical GCRD parameters of compounds such as electronegativity ( $\chi$ ), chemical hardness ( $\eta$ ),

chemical potential ( $P$ ), chemical softness ( $S$ ), and electrophilicity index ( $\omega$ ) are obtained using the following equations [74]:

$$\chi = \left( \frac{I+A}{2} \right), \eta = \left( \frac{I-A}{2} \right), P = - \left( \frac{I+A}{2} \right), S = \frac{1}{2\eta}, \omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

where  $I = -E_{HOMO}$  and  $A = -E_{LUMO}$  are the ionization potential and electron affinity, respectively. The GCRD parameters were evaluated by using BPV86 and GGA-PBE functionals with 6-311G(d,p) basis set and the computed values are gathered in Table 3. The Ionization potential ( $I$ ) and an electron affinity ( $A$ ) of the title compound calculated by BPV86 and GGA-PBE levels are 5.7676, 5.6574 eV and 3.6340, 3.4940 eV, respectively. The chemical hardness ( $\eta$ ) is one of the most important parameters used to indicate that the charge transfer occurs within a molecule. The values of this parameter obtained with BPV86/6-311G(d,p) and GGA-PBE/6-311G(d,p) are 1.0668 and 1.0812, respectively. Besides, the molecular stability of the title compound can be explained by the negative values of the chemical potential ( $P$ ) ( $-4.7008$  and  $-4.5762$ ) obtained with BPV86 and GGA-PBE functionals. Whereas, the chemical reactivity of the title molecule is measured by its softness which has low values (0.4687 and 0.4625) obtained with BPV86 and GGA-PBE functionals.

The values of selected thermodynamic parameters of the title compound at 298.15K in the ground state are obtained from the calculated harmonic frequencies. These parameters are estimated using BPV86 and GGA-PBE functionals with the 6-311G(d,p) basis set and are summarized in Table 3. As can be seen in the table, the variation in zero-point vibrational energies calculated using BPV86 functional is lower than the corresponding value obtained from the PBE functional. Whereas, no changes were noticed for the other thermodynamic parameters using both functionals.

### 3.7. Reduced density gradient (RDG) analysis

To explore intra and inter non-bonded interactions in a molecular system, the reduced density gradient (RDG) is used. The regions of these interactions and their graphical visualization are provided by using the RDG analysis based on the electron density and its derivatives [75,76]. The RDG is given by the following equation:

$$RDG(r) = \frac{1}{2(3\pi r^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{4/3}}$$

where  $\rho(r)$  is the electron density and  $\nabla\rho(r)$  is the gradient of  $\rho(r)$  at the point  $r$ . The graphical representation of  $\rho(r)$  versus  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ , where  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  is the second eigenvalue of the electron density, provides useful information regarding the strength and nature of the interactions. The value and sign of  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  are used to explain the nature of interactions. The repulsive, attractive and Van der Waals (VDW) interactions correspond to  $\text{sign}(\lambda_2)\rho > 0$ ,  $\text{sign}(\lambda_2)\rho < 0$  and  $\text{sign}(\lambda_2)\rho \approx 0$ , respectively. The 2D scatter plot and the 3D RDG isosurface densities of NBQA are shown in Fig. 7. As can be seen in Fig. 7, red region indicates strong repulsive interactions mainly observed in centers of quino-line and aromatic rings, blue region indicates strong attractive interactions corresponding to the strong hydrogen bonds  $N_2-H \cdots O_w$  and  $O_w-H \cdots N_1$ , and the green region can be identified as intermediate interactions or VDW weak attractive interactions due to  $H \cdots H$  interaction. On the other hand, the strong steric effect is indicated by the red color. RDG analysis confirms the previous results obtained by the HS analysis to identify interacting regions in the molecular packing of NBQA.

### 3.8. Molecular electrostatic potential analysis

The molecular electrostatic potential (MEP) and the total electron density are two important parameters to identify regions re-

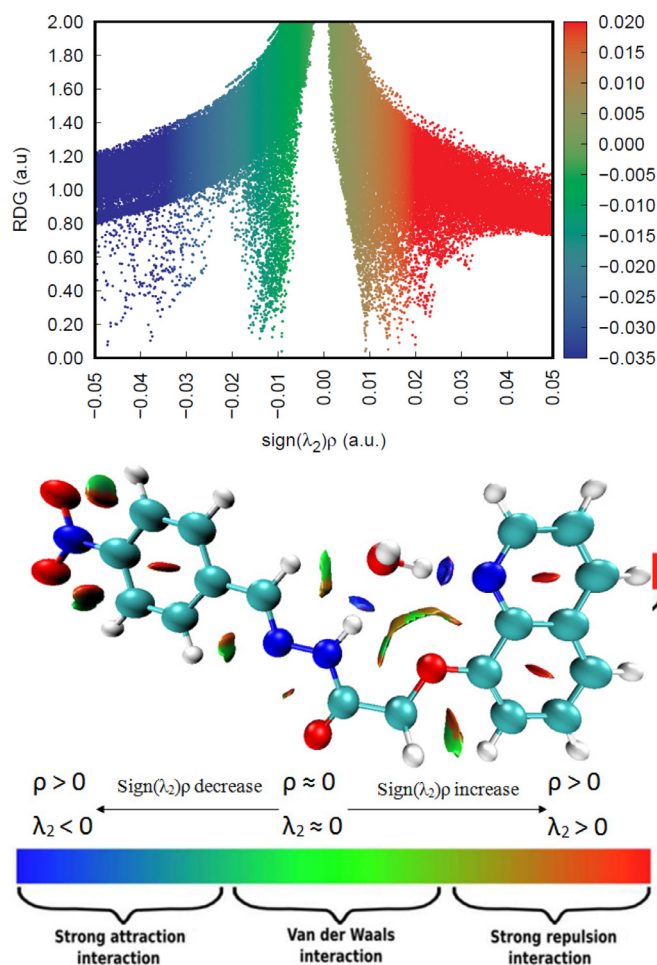


Fig. 7. 2D scatter and Isosurface density plots illustrating the non-bonded interactions of NBQA.

sponsible for hydrogen bonding interactions [77] as well as potential electrophilic and nucleophilic sites in the molecule [78]. In addition, the charge distributions of molecules are illustrated using the MEP surfaces. The knowledge of these distributions can be used to investigate the nature of the chemical bonds and how molecules interact with one another. The MEP can be defined at a given point  $r(x,y,z)$  in the space around a molecule (in atomic units) by the following equation:

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r') dr'}{r' - r}$$

where  $Z_A$  is the charge on nucleus  $A$  located at  $R_A$  and  $\rho(r)$  is the electron density. The first term in the expression represents the effect of the nuclei and the second characterizes that of electrons.  $V(r)$  is a real physical property which can be determined by X-ray diffraction experiment or theoretical methods [79,80]. The 3D MEP for the title compound was calculated by using BPV86/6-311G(d,p) level and the corresponding plot is shown in Fig. 8. Electrostatic potential correlates with sites of chemical reactivity of the molecule. Thus, the positive regions of the MEP picture with the blue color are related to nucleophilic reactivity and the negative regions with the red color indicate sites for electrophilic reactivity [81]. In Fig. 8, the negative regions are mainly located over the nitro group and carbonyl O2 atom, whereas the positive region, is more concentrated on hydrogen atoms indicating a possible site for nucleophilic attack.

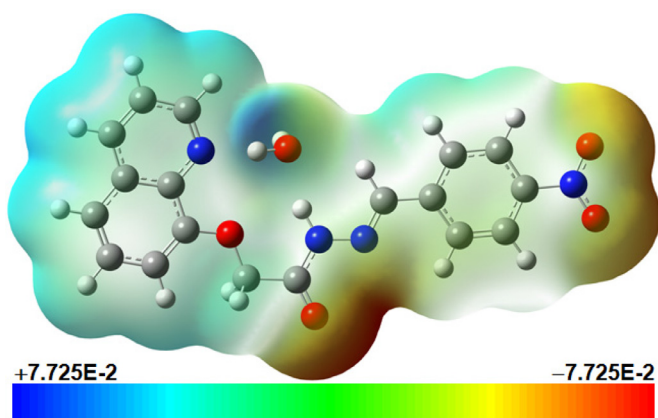


Fig. 8. MEP picture for the title compound at BPV86/6-311-G (d,p) level.

### 3.9. Population charge analysis

#### 3.9.1. Natural bond orbital (NBO)

Natural bond orbital (NBO) analysis is defined as a potent method for investigating molecular packing insured by intra and inter-molecular interactions. At the same time, NBO analysis helped in understanding the stability of the molecule arising from hyper-conjugative interaction, stabilization energy, and charge transfer in the molecular system by utilizing a second-order perturbation approach [82,83]. In this context, all possible interactions including different types of donor-acceptor and their stabilization energies in the NBO basis can be evaluated by using the second-order Fock-matrix [84]. The stabilization energy ( $E(2)$ ) related to the delocalization from the donor ( $i$ ) to the acceptor ( $j$ ) is evaluated using the following equation:

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F_{(i,j)}^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i}$$

where  $q_i$  is the donor orbital occupancy;  $\varepsilon_j$  and  $\varepsilon_i$  are the diagonal elements and  $F_{(i,j)}$  is the off-diagonal NBO Fock-matrix element. For the most strong hyperconjugative interactions, the parameters such as electron density (ED), donors and acceptors, stabilization energy ( $E(2)$ ), energy difference ( $\varepsilon_j - \varepsilon_i$ ) and polarization energy  $F(i,j)$  obtained using BPV86/6-311G(d,p) method are displayed in Table 5. The high  $E(2)$  value indicates the more intensive interaction between electron donors and acceptors [85]. The results in the gas phase showed that the strongest interactions ( $n \rightarrow \pi^*$ ) are from the lone pair of electrons  $n_3(O4)$  to the anti-bonding orbitals  $\pi^*(N4-O3)$  with the stabilization energy of 158.99 kcal.mol<sup>-1</sup>. The intramolecular hyperconjugative interactions of  $\pi$  (C1-N1) orbital to  $\pi^*$  (C2-C3) and  $\pi^*$  (C4-C9) leading to stabilization energy of 10.40 kJ/mol and 18.59 kJ/mol, respectively. In the same way, the case of  $\pi$  (C16-C17) orbital to  $\pi^*$  (N4-O3) shows strong stabilization energy of 32.11 kJ/mol. Furthermore, the NBO analysis shows that the antibonding orbitals  $\pi^*(C1-N1)$ ,  $\pi^*(C4-C9)$ ,  $\pi^*(C7-C8)$ ,  $\pi^*(C12-N3)$  and  $\pi^*(C16-C17)$  NBO's conjugate with  $\pi^*(C4-C9)$ ,  $\pi^*(C5-C6)$ ,  $\pi^*(C5-C6)$ ,  $\pi^*(C13-C18)$  and  $\pi^*(C14-C15)$  leading to the enormous stabilization energies of 133.87, 141.13, 168.97, 146.44 and 171.53 kcal/mol respectively.

#### 3.9.2. Atomic charges

Atomic charge calculations are helpful to quantify the electronic structure changes due to atomic displacements and can be used to explain the changes in molecular properties like nonlinear optical properties [86]. The atomic charge values calculated by Mulliken and natural bond orbital (NBO) analysis for NBQA at the BPV86 functional with the 6-311G(d,p) basis set are summarized

in Table 6. The better represented graphical configuration of our results is illustrated in Fig. S2 (see supplementary material). According to the NBO and Mulliken results, all of the hydrogen atoms are positively charged. In the NBQA molecule, the Hw2, Hw1 and H atoms have high positive NBO charges 0.492, 0.465 and 0.422 e, and Mulliken charges 0.313, 0.265 and 0.291 e, respectively. These charges are important compared to the other hydrogen atoms due to the electronegative character of the Ow and N2 atoms. The presence of intra and inter-molecular hydrogen bonding in the crystal packing is indicated by the large positive charge values of hydrogen atoms. On the other hand, the oxygen and nitrogen atoms, namely, Ow, O1, O2, O3, O4, N1, N2 and N3 have the most negative charges in the title molecule. The carbon atoms C1, C8, C9, C11, C12 and C16 bounded to the N1, N2, N3, N4, O1 and O2 atoms have positive charges due to the electron-withdrawing nature of nitrogen and oxygen atoms. The calculated NBO and Mulliken charges using BPV86/6-311G(d,p) level of theory are in good agreement with the molecular electrostatic potential results.

### 3.10. Nonlinear optical activity

Parameters such as dipole moment ( $\mu$ ), polarizability ( $\alpha$ ) and the first order hyperpolarizability ( $\beta$ ) are determined to study the nonlinear optical properties (NLO). In this work, the NLO properties for the title compound were evaluated by using BPV86 and GGA-PBE functionals with 6-311G(d,p) basis set. The  $\mu$ ,  $\alpha$  and  $\beta$  are defined as [21]:

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$$

$$\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}$$

where

$$\beta_x = (\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})$$

$$\beta_y = (\beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz})$$

$$\beta_z = (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})$$

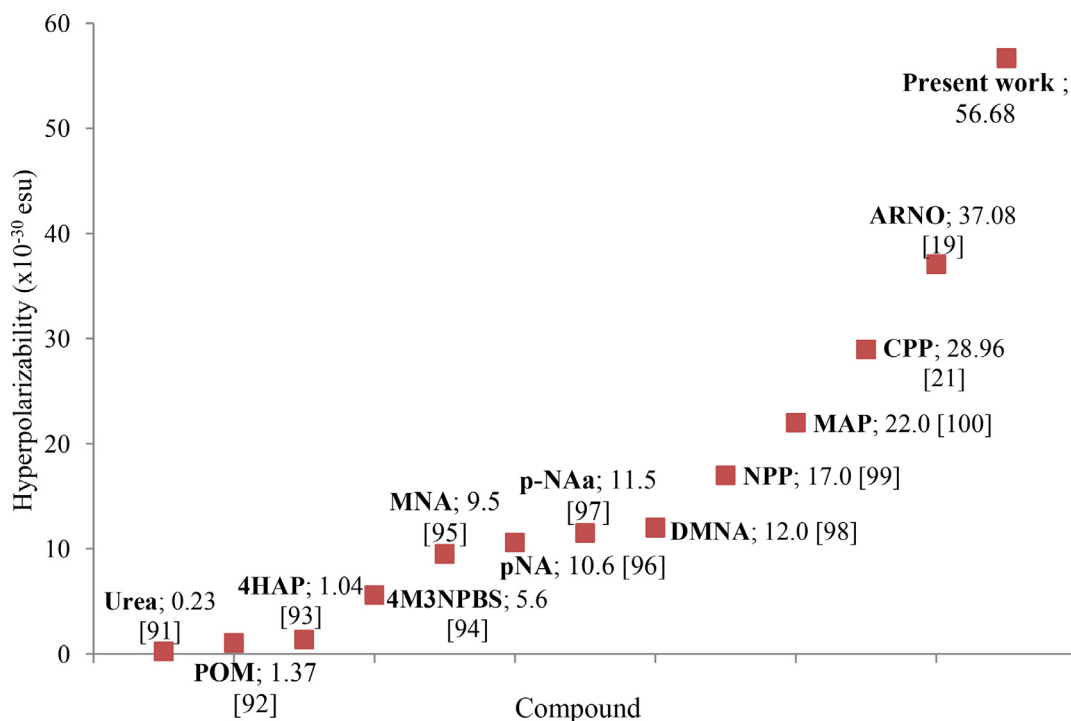
The  $\alpha$  and  $\beta$  values of Gaussian output are in atomic unit (a.u.), therefore they were converted into electrostatic unit (esu) (for  $\alpha$ ; 1 a.u. = 0.1482  $\times 10^{-24}$  esu and for  $\beta$ ; 1 a.u. = 8.6393  $\times 10^{-33}$  esu).

In the gas phase, the calculated NLO properties for the title compound are summarized in Table 7. The molecular dipole moment values are 13.67 and 13.54 D for BPV86 and GGA-PBE levels, respectively. The molecular polarizability ( $\alpha_0$ ) values are equal to 44.97  $\times 10^{-24}$  and 44.85  $\times 10^{-24}$  esu for BPV86 and GGA-PBE levels, respectively. It is clearly observed from Table 7, the  $\beta$  values in the gas phase, calculated with BPV86 and GGA-PBE functionals, are 56.68  $\times 10^{-30}$  (293 times that of urea [87]) and 55.98  $\times 10^{-30}$  esu (290 times that of urea), respectively. In addition, the most important obtained value for  $\beta$  in the gas phase is comparable with other NLO compounds as shown in Fig. 9. Therefore, all these results predict that the title compound could be a potential candidate for future researches of nonlinear optical properties.

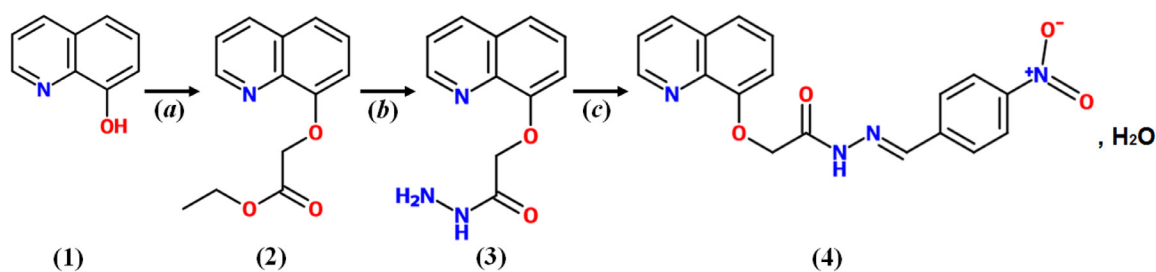
As the NLO properties are affected by the environment [88], the molecular dipole moment, the polarizability and the first order hyperpolarizability were computed by considering the polarizable continuum model (PCM) [89,90] at the same level of theory and using solvents found in Gaussian program (CCl4, diethylether, chloroform, acetone, ethanol, acetonitrile, DMSO and water). The NLO

**Table 5**  
Second order perturbation theory analysis of Fock matrix in NBO basis for NBQA.

Donor (i)	Type of bond	ED (i)(e)	Acceptor (j)	Type of bond	ED (j)(e)	E <sup>(2)</sup> (kcal/mol)	( $\epsilon_j - \epsilon_i$ ) (a.u)	F(i, j) (a.u)
C1-N1	$\pi$	1.80479	C2-C3	$\pi^*$	0.22730	10.40	0.35	0.054
C1-N1	$\pi$	1.80479	C4-C9	$\pi^*$	0.45709	18.59	0.34	0.076
C2-C3	$\pi$	1.70538	C1-N1	$\pi^*$	0.32863	26.69	0.27	0.076
C2-C3	$\pi$	1.70538	C4-C9	$\pi^*$	0.45709	15.47	0.29	0.062
C4-C9	$\pi$	1.54485	C1-N1	$\pi^*$	0.32863	15.93	0.25	0.058
C4-C9	$\pi$	1.54485	C2-C3	$\pi^*$	0.22730	17.26	0.28	0.066
C4-C9	$\pi$	1.54485	C5-C6	$\pi^*$	0.25298	14.30	0.29	0.061
C4-C9	$\pi$	1.54485	C7-C8	$\pi^*$	0.31989	17.01	0.28	0.064
C5-C6	$\pi$	1.74717	C4-C9	$\pi^*$	0.45709	18.19	0.28	0.067
C5-C6	$\pi$	1.74717	C7-C8	$\pi^*$	0.31989	15.82	0.28	0.061
C7-C8	$\pi$	1.72614	C4-C9	$\pi^*$	0.45709	14.84	0.29	0.061
C7-C8	$\pi$	1.72614	C5-C6	$\pi^*$	0.25298	18.35	0.31	0.068
C12-N3	$\pi$	1.90989	C13-C18	$\pi^*$	0.36341	10.01	0.35	0.057
C13-C18	$\pi$	1.59838	C12-N3	$\pi^*$	0.18047	16.96	0.27	0.064
C13-C18	$\pi$	1.59838	C14-C15	$\pi^*$	0.25911	16.77	0.28	0.064
C13-C18	$\pi$	1.59838	C16-C17	$\pi^*$	0.38919	24.39	0.27	0.073
C14-C15	$\pi$	1.66311	C13-C18	$\pi^*$	0.36341	20.58	0.28	0.069
C14-C15	$\pi$	1.66311	C16-C17	$\pi^*$	0.38919	19.55	0.27	0.066
C16-C17	$\pi$	1.64084	C13-C18	$\pi^*$	0.36341	17.38	0.29	0.064
C16-C17	$\pi$	1.64084	C14-C15	$\pi^*$	0.25911	19.09	0.30	0.069
C16-C17	$\pi$	1.64084	N4-O3	$\pi^*$	0.63834	32.11	0.14	0.064
N4-O3	$\pi$	1.98611	O4	$n_3$	1.46093	11.81	0.17	0.077
C1-N1	$\pi^*$	0.32863	C2-C3	$\pi^*$	0.22730	83.92	0.03	0.082
C1-N1	$\pi^*$	0.32863	C4-C9	$\pi^*$	0.45709	133.87	0.02	0.074
C4-C9	$\pi^*$	0.45709	C5-C6	$\pi^*$	0.25298	141.13	0.02	0.077
C7-C8	$\pi^*$	0.31989	C5-C6	$\pi^*$	0.25298	168.97	0.01	0.077
C12-N3	$\pi^*$	0.18047	C13-C18	$\pi^*$	0.36341	146.44	0.01	0.067
C16-C17	$\pi^*$	0.38919	C14-C15	$\pi^*$	0.25911	171.53	0.02	0.080
N4-O3	$\pi^*$	0.63834	C16-C17	$\pi^*$	0.38919	16.07	0.15	0.061
O1	$n_2$	1.84059	C7-C8	$\pi^*$	0.31989	30.83	0.35	0.096
O2	$n_2$	1.86135	C10-C11	$\sigma^*$	0.06337	20.44	0.62	0.102
O2	$n_2$	1.86135	C11-N2	$\sigma^*$	0.08175	26.93	0.71	0.125
O3	$n_2$	1.90260	C16-N4	$\sigma^*$	0.09809	11.81	0.59	0.074
O3	$n_2$	1.90260	N4-O4	$\sigma^*$	0.05664	19.16	0.70	0.105
O4	$n_2$	1.90254	C16-N4	$\sigma^*$	0.09809	11.82	0.59	0.074
O4	$n_2$	1.90254	N4-O3	$\sigma^*$	0.05655	19.14	0.70	0.105
O4	$n_3$	1.46093	N4-O3	$\pi^*$	0.63834	158.99	0.14	0.138
N2	$n_1$	1.61217	C11-O2	$\pi^*$	0.29650	63.80	0.27	0.120
N2	$n_1$	1.61217	C12-N3	$\pi^*$	0.18047	28.46	0.27	0.083
N3	$n_1$	1.93757	C12-H12	$\sigma^*$	0.03232	10.00	0.85	0.081



**Fig. 9.** Comparison between hyperpolarizabilities ( $\beta$ ) of some NLO compounds.



**Reagents and conditions:** (a)  $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , acetone, reflux; (b)  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ethanol, reflux; (c) para-nitrobenzaldehyde, ethanol, reflux.

**Scheme 1.** Chemical pathways of NBQA formation.

**Table 6**

Atomic charges distribution for NBQA calculated by Mulliken and the natural bond orbital (NBO) methods using the BPV86/6-311G(d,p) level in gas phase.

Atoms	NBO	Mulliken	Atoms	NBO	Mulliken
O1	-0.513	-0.338	C14	-0.175	-0.047
O2	-0.597	-0.357	C15	-0.189	-0.072
O3	-0.386	-0.270	C16	0.061	0.159
O4	-0.387	-0.271	C17	-0.189	-0.069
Ow	-0.959	-0.533	C18	-0.183	-0.086
N1	-0.500	-0.467	H1	0.203	0.137
N2	-0.410	-0.299	H2	0.230	0.135
N3	-0.244	-0.193	H3	0.226	0.128
N4	0.478	0.119	H5	0.223	0.117
C1	0.077	0.109	H6	0.223	0.129
C2	-0.241	-0.212	H7	0.233	0.149
C3	-0.135	0.071	H10a	0.215	0.172
C4	-0.079	-0.153	H10b	0.214	0.173
C5	-0.214	-0.071	H12	0.202	0.120
C6	-0.178	-0.112	H14	0.238	0.126
C7	-0.292	-0.132	H15	0.247	0.149
C8	0.328	0.192	H17	0.247	0.147
C9	0.149	0.180	H18	0.227	0.129
C10	-0.144	-0.098	H	0.422	0.291
C11	0.642	0.307	Hw1	0.465	0.265
C12	0.033	0.114	Hw2	0.492	0.313
C13	-0.061	-0.152			

concluded that BPV86 gives accurate results compared to the other DFT functionals [22].

#### 4. Conclusion

In the current work, a novel quinoline derivative (E)-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy)acetohydrazide (NBQA) was synthesized and investigated by using single crystal X-ray diffraction, spectroscopic (FT-IR, NMR and UV-Vis) analysis. NBQA crystal belongs to the monoclinic crystal system with space group  $P2_1/n$ . Furthermore, the geometry optimization and vibrational frequencies were obtained by theoretical calculations based on DFT method using both BPV86 and GGA-PBE functionals with 6-311G(d, p) basis set. Conformational analysis for NBQA was accomplished, and the most stable conformer was selected. Structure elucidation using NMR, IR, X-ray crystallography, and other spectroscopic techniques is a challenging field of research. With technical progress, data analysis and spectral interpretation became the most certain way of structural elucidation. In this context, prediction of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts and vibration frequencies by DFT computation have been demonstrated to be a viable strategy for the determination of the molecular structure and the relative configuration of new molecules. In addition, computations of UV/Vis spectra using DFT method with the appropriate basis set have been central to the elucidation of the electronic structure of NBQA. According to this study, the experimental and theoretical structural parameters are in good agreement. A good linearity between calculated and experimental vibration frequencies was also observed. In the crystal packing, molecules were linked into 3D-network by  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  and  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  intermolecular interactions responsible for the hydrogen bonding. These interactions have been studied using HS and fingerprint tools displaying that the major contributions are  $\text{H}\cdots\text{H}$  contacts with 32.1%. The UV-Visible characterization of NBQA in deute-

parameters along with HOMO-LUMO energy gap for the title compound were calculated and listed in Table 7. As can be seen from this table, the BPV86 method gives meaningful results compared to the PBE method. On the other hand, with increasing solvent polarity, NLO properties for the title molecule are increasing and HOMO-LUMO energy gap is decreasing. These conclusions confirm the results of previously published work on NLO materials which

**Table 7**

Dipole moments (Debye), molecular polarizabilities ( $\times 10^{-24}$  esu) and hyper-polarizabilities ( $\times 10^{-30}$  esu) in different solvents of the title compound.

Solvent	$\mu$		$\alpha$		$\beta$		$E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ (eV)	
	BPV86	PBE	BPV86	PBE	BPV86	PBE	BPV86	PBE
Gas ( $\epsilon = 1$ )	13.67	13.54	44.97	44.85	56.68	55.98	2.35	2.37
$\text{CCl}_4$ ( $\epsilon = 2.2$ )	15.18	15.02	52.91	52.73	109.23	106.26	2.24	2.26
Diethylether ( $\epsilon = 4.3$ )	15.89	15.71	56.96	56.74	143.72	139.20	2.15	2.18
Chloroform ( $\epsilon = 4.9$ )	15.96	16.01	57.46	57.23	148.46	143.77	2.13	2.16
Acetone ( $\epsilon = 20.7$ )	16.57	16.39	61.20	60.93	188.06	181.84	2.00	2.04
Ethanol ( $\epsilon = 24.5$ )	16.61	16.42	61.41	61.14	190.51	184.20	1.99	2.03
Acetonitrile ( $\epsilon = 36.6$ )	16.65	16.47	61.72	61.44	194.10	187.64	1.98	2.02
DMSO ( $\epsilon = 46.7$ )	16.68	16.49	61.89	61.61	196.09	189.55	1.98	2.01
Water ( $\epsilon = 78.4$ )	16.71	16.53	62.10	61.83	198.71	192.06	1.97	2.00

rochloroform solvent was performed in which experimental and TD-DFT spectra reveal that absorption bands are related to  $n \rightarrow \pi^*$  and  $\pi \rightarrow \pi^*$  electronic transitions. Donor and acceptor groups effect on the electron delocalization was highlighted based on the DOS diagram. The GCRD parameters obtained using the same levels of theory with the help of HOMO-LUMO band gap indicate that the title molecule has high kinetic stability explained by the negative values of the chemical potential and lower chemical reactivity. The thermodynamic parameters are also calculated. The energy band gap values between HOMO and LUMO levels were found to be 2.1336 and 2.1624 eV obtained using BPV86 and PBE functionals, respectively. These energies confirm that the charge transfer occurs within the title molecule and it can be very promising for NLO applications. The reduced density gradient (RDG) approach allowed to analyze the weak attractive interactions, strong attraction, and steric repulsion existed in the title compound. On the other hand, hyperconjugation interactions and stabilization energies were displayed using NBO calculation. The MEP drawing showed that the electronegative atoms of nitro and carbonyl groups represent the most negative potential sites and the hydrogen atoms are the most positive potential sites. These sites provide details about the possible regions for inter- and intramolecular hydrogen bonding. Moreover, a complete NLO analysis was carried out using the most known solvents. This analysis allowed us to obtain the molecular dipole moment, the average polarizability, and the first-order hyperpolarizability. NLO results indicate that the title molecule has a good  $\beta$  value ( $56.68 \times 10^{-30}$  esu in the gas phase which is 293 times that of urea) compared to the other known compounds in the field. In addition, the decrease in the HOMO-LUMO energy gap and the increase in solvent polarity were accompanied by an increase in the hyperpolarizability values.

### Declaration of Competing Interest

None.

### Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support via PRFU project from the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research, the Directorate General of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT), and Abdelhamid Ibn Badis University of Mostaganem.

### Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.molstruc.2020.128952](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128952).

### References

- [1] L. Srikanth, N. Raghunandan, P. Srinivas, G.A. Reddy, Synthesis and evaluation of newer quinoline derivatives of thiazolidinediones for their antidiabetic activity, *Int. J. Pharm. Bio. Sci.* 1 (2010) 120–131.
- [2] E. Pitta, O. Balabon, M.K. Rogacki, J. Gomez, F. Cunningham, J. Joosens, K. Augustyns, P. Veken, R. Bates, Differential characterization using readily accessible NMR experiments of novel N- and O-alkylated quinolin-4-ol, 1,5-naphthyridin-4-ol and quinazolin-4-ol derivatives with antimycobacterial activity, *Eur. J. Med. Chem.* 125 (2017) 890–901.
- [3] A. Koul, E. Arnoult, N. Lounis, J. Guillemont, K. Andries, The challenge of new drug discovery for tuberculosis, *Nature* 469 (2011) 483–490.
- [4] A. Marella, O.P. Tanwar, R. Saha, M.R. Ali, S. Srivastava, M. Akhter, M. Shaquiquzzaman, M.M. Alam, Quinoline: a versatile heterocyclic, *J. Spj Off. Publ. Saudi Pharm. Soc.* 21 (2013) 1–12.
- [5] M. Gyoten, H. Nagaya, S. Fukuda, Y. Ashida, Y. Kawano, Synthesis of eosinophil infiltration inhibitors with antihistaminic activity, *Chem. Pharm. Bull.* 51 (2003) 122–133.
- [6] A.G. Mac Diarmid, A.J. Epstein, Application of thin films of polyaniline and polypyrrole in novel light-emitting devices and liquid-crystal devices, *J. Am. Chem. Soc. Eds. Ch.* 026 (1997) 395–407.
- [7] A.J. Epstein, Electrically conducting polymers, *Science Technology, MRS. Bull.* 22 (1997) 16–23.
- [8] S. Eswaran, A.V. Adhikari, I.H. Chowdhury, N.K. Pal, K.D. Thomas, New quinoline derivatives: synthesis and investigation of antibacterial and antituberculosis properties, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 3374–3383.
- [9] M.C. Mandewale, B. Thorat, Y. Nivid, R. Jadhav, A. Nagarsekar, R. Yamgar, Synthesis, structural studies and antituberculosis evaluation of new hydrazine derivatives of quinoline and their Zn(II) complexes, *J. Saudi Chem. Soc.* 22 (2018) 218–228.
- [10] O. Tamer, D. Avci, Y. Atalay, The effects of electronegative substituent atoms on structural, vibrational, electronic and NLO properties of some 4-nitrostilbene derivatives *Spectrochim. Acta* 136 (2015) 644–650.
- [11] L. Zhang, A. Fonari, Y. Liu, A.L.M. Hoyt, H. Lee, D. Granger, S. Parkin, T.P. Russell, J.E. Anthony, J.L. Brédas, V. Coropceanu, A.L. Briseno, Bistetracene: an air-stable, high-mobility organic semiconductor with extended conjugation, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 9248–9251.
- [12] J.L. Brédas, J.E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu, Molecular understanding of organic solar cells: the challenges, *Acc. Chem. Res.* 42 (11) (2009) 1691–1699.
- [13] S. Yahiaoui, A. Moliterni, N. Corriero, C. Cuocci, K. Toubal, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, 2-thio-3N-(2-methoxyphenyl)-5-[4'-methyl-3'N-(2'-methoxyphenyl)thiazol-2'(3'H)-ylidene]thiazolidin-4-one: synthesis, characterization, X-ray single crystal structure investigation and quantum chemical calculations, *J. Mol. Struct.* 1177 (2019) 186–192.
- [14] N. Boukabcha, A. Djafri, Y. Megrouss, Ö. Tamer, D. Avci, 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, *J. Mol. Struct.* 1194 (2019) 112–123.
- [15] R. Rahmani, A. Djafri, J.C. Daran, A. Djafri, A. Chouaih, F. Hamzaoui, Crystal structure of (2Z,5Z)-3-(4-methoxyphenyl)-2-[(4-methoxyphenyl)imino]-5-[(E)-3-(2-nitrophenyl)allylidene]-1,3-thiazolidin-4-one, *Acta Crystallogr. E: Struct. Rep. Online* 72 (2016) 155–157.
- [16] N. Khelloul, Toubal K., N. Benhalima, R. Rahmani, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and computational studies of thiazolidin-4-one derivative: (Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2-thiothiazolidin-4-one, *Acta Chim. Slov.* 63 (2016) 619–626.
- [17] R. Rahmani, A. Djafri, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, R. Rizzi, A. Altomare, Synthesis, molecular and solid state structure of 5-(5-nitro furan-2-ylmethyl), 3-N-(2-methoxy phenyl), 2-N'-(2-methoxyphenyl) imino thiazolidin-4-one: x-ray powder diffraction and DFT studies, *J. Mol. Struct.* 1143 (2017) 259–264.
- [18] A. Djafri, A. Chouaih, J.C. Daran, A. Djafri, F. Hamzaoui, Crystal and molecular structure of (2Z,5Z)-3-(2-methoxyphenyl)-2-[(2-methoxyphenyl)imino]-5-(4-nitrobenzylidene)thiazolidin-4-one, *Acta Crystallogr. E: Struct. Rep. Online* 73 (2017) 511–514.
- [19] K. Toubal, N. Boukabcha, Ö. Tamer, N. Benhalima, S. Altürk, D. Avci, A. Chouaih, Y. Atalay, A. Djafri, F. Hamzaoui, Spectroscopic (FT-IR, 1H and 13C NMR) characterization and density functional theory calculations for (Z)-5-(4-nitrobenzylidene)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thio-thiazolidin-4-one (ARNO), *J. Mol. Struct.* 1147 (2017) 569–581.
- [20] Y. Chen, Y. Liu, Q. Zhang, Y. Yan, W. Yin, Degradation of bromobenzene via external electric field, *J. Theor. Comput. Chem.* 19 (1) (2020) 2050004-1–2050004-10.
- [21] R. Rahmani, N. Boukabcha, A. Chouaih, F. Hamzaoui, S. Goumri-Said, On the molecular structure, vibrational spectra, HOMO-LUMO, molecular electrostatic potential, UV-Vis, first order hyperpolarizability, and thermodynamic investigations of 3-(4-chlorophenyl)-1-(1-yrindine-3-yl)prop-2-en-1-one by quantum chemistry calculations, *J. Mol. Struct.* 1155 (2018) 484–495.
- [22] A. Eşme, Theoretical investigation on the molecular structure, electronic, spectroscopic studies and nonlinear optical properties of 5-bromo-1-(2-cyano-pyridin-4-yl)-1H-indazole-3-carboxylic acid diethylamide: a DFT and TD-DFT Study, *Acta Phys. Pol. A* 136 (2019) 378–394.
- [23] SAINT, Version 8.34A, Bruker, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2013.
- [24] APEX2, Version 2014.9-0, Bruker, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2014.
- [25] SADABS, Version 2014/4, Bruker, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2014.
- [26] G.M. Sheldrick, A Short History of SHELX, *Acta Crystallogr. A* 64 (2008) 112–122.
- [27] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. A* 71 (2015) 3–8.
- [28] O. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Crystallogr.* 42 (2009) 339–341.
- [29] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz,

- J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [30] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200–1211.
- [31] J.P. Perdew, II, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B* 33 (12) (1986) 8822.
- [32] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1396.
- [33] E. Frisch, H.P. Hratchian, R.D. Dennington II, T.A. Keith, J. Millam, B. Nielsen, A.J. Holder, J. Hiscoks, Gaussian, Inc. GaussView Version 5.0.8, (2009).
- [34] M.H. Jamroz, Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA 4) Program, 2004 Warsaw, Poland.
- [35] E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1, TCI, University of Wisconsin, Madison, 1998.
- [36] R.E. Stratmann, G.E. Scuseria, M.J. Frisch, An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large compounds, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 8218–8224.
- [37] E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 3032–3041.
- [38] N.M. O'Boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, Software news and updates cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms, *J. Comp. Chem.* 29 (2008) 839–845.
- [39] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer, *J. Comput. Chem.* 33 (2012) 580–592.
- [40] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD: visual molecular dynamics, *J. Mol. Graph.* 14 (1996) 33–38.
- [41] J. Alshawi, M. Yousef, G. Timco, I.J. Vitorica Yrezabal, R. Winpenny, M.J. Al-Jeboori, Crystal structure of diethyl 3,3'-(2,2'-(1E)-[1,4-phenylenebis(azan-1-yl-1-yl-idene)]bis-(methan-1-yl-1-yl-idene)]bis-(1H-pyrrole-2,1-di-yl) di-propano-ate, *Acta Crystallogr. E: Struct. Rep. Online* 71 (2015) o259–o260.
- [42] R. Wan, L.H. Yin, F. Han, B. Wang, J.T. Wang, 2-(2,4-Dichloro-phen-yl)-3-[5-(4-methoxy-phen-yl)-1,3,4-thia-diazol-2-yl]-1,3-thia-zolidin-4-one, *Acta Crystallogr. E: Struct. Rep. Online* 64 (2008) o795.
- [43] R.I. Bahoussi, A. Djafri, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of ethyl 2-[(4-ethyl-5-(quinolin-8-yl)oxymethyl)-4H,1,2,4-triazol-3-yl]sulfanyl acetate, *Acta Crystallogr. E: Struct. Rep. Online* 73 (2017) 173–176.
- [44] A. Cabrera, L.D. Miranda, H. Reyes, G. Aguirre, D. Chavez, Crystal structure of ethyl 2,4-dichloroquinoline-3-carboxylate, *Acta Crystallogr. E: Struct. Rep. Online* 71 (2015) o939.
- [45] V.M. Sunitha, S. Naveen, H.R. Manjunath, S.B. Benaka Prasad, V. Manivannan, N.K. Lokanath, Crystal structure of ethyl 2-(3,5-difluorophenyl)quinoline-4-carboxylate, *Acta Crystallogr. E: Struct. Rep. Online* 71 (2015) o341–o342.
- [46] N.E.H. Belkafouf, F. Triki Baara, A. Altomare, R. Rizzi, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, PXRD structural determination, Hirshfeld surface analysis and DFT/TD-DFT investigation of 3N-ethyl-2N'-(2-ethylphenylimino)thiazolidin-4-one, *J. Mol. Struct.* 1189 (2019) 8–20.
- [47] M.J. Turner, J.J. MacKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, P.R. Spackman, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *Crystal Explorer 17.5*, University of Western Australia, 2017.
- [48] P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J.E. Boggs, A. Vargha, Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7037–7047.
- [49] I.M. Alecu, J. Zheng, Y. Zhao, D.G. Truhlar, Computational thermochemistry: scale factor databases and scale factors for vibrational frequencies obtained from electronic model chemistries, *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 2872–2887.
- [50] T. Bardakci, M. Kumru, S. Guner, Molecular structure, vibrational and EPR spectra of Cu(II) chloride complex of 4-amino-1-methylbenzene combined with quantum chemical calculations, *J. Mol. Struct.* 1054–1055 (2013) 76–82.
- [51] A.C.S.S. Bernardino, A.M.R. Teixeira, J.E.S.A. de Menezes, C.C.C. Pinto, H.S. Santos, P.T.C. Freire, H.D.M. Coutinho, D.M. Sena Junior, P.N. Bandeira, B. Braz-Filho, Spectroscopic and microbiological characterization of labdane diterpene 15,16-epoxy-4-hydroxy-labdane-13(16),14-dien-3,12-dione isolated from the stems of *Croton jacobinensis*, *J. Mol. Struct.* 1147 (2017) 335–344.
- [52] O. Tamer, D. Avci, Y. Atalay, The effects of electronegative substituent atoms on structural, vibrational, electronic and NLO properties of some 4-nitrosilbene derivatives, *Spectrochimica Acta Part A: molecular and Biomolecular Spectroscopy* Part B *Spectrochim. Acta* 136 (2015) 644–650.
- [53] B.H. Stuart, *Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2004.
- [54] M. Rafilovich, J. Bernstein, Serendipity and four polymorphic structures of benzidine, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 12185–12191.
- [55] Ö. Tamer, B.S. Arslan, D. Avci, M. Nebioğlu, Y. Atalay, B. Çoşut, Synthesis, molecular structure, spectral analysis and nonlinear optical studies on 4-(4-bromophenyl)-1-tert-butyl-3-methyl-1H-pyrazol-5-amine: a combined experimental and DFT approach, *J. Mol. Struct.* 1106 (2016) 89–97.
- [56] G.P. Sheeja Mol, D. Aruldas, I. Hubert Joe, S. Balachandran, Normal coordinate analysis and fungicidal activity study on anilazine and its related compound using spectroscopic techniques, *Chem. Phys. Lett.* 654 (2016) 125–134.
- [57] T. Polat, F. Bulut, I. Arican, F. Kandemirli, G. Yildirim, Vibrational assignments, spectroscopic investigation (FT-IR and FT-Raman), NBO, MEP, HOMO–LUMO analysis and intermolecular hydrogen bonding interactions of 7-fluoroisatin, 7-bromoisatin and 1-methylisatin – a comparative study, *J. Mol. Struct.* 1101 (2015) 189–211.
- [58] F. Chain, E. Romano, P. Leyton, C. Paipa, C.A.N. Catalan, M.A. Fortuna, S.A. Brandan, An experimental study of the structural and vibrational properties of sesquiterpene lactone cnicin using FT-IR, FT-Raman, UV-visible and NMR spectroscopies, *J. Mol. Struct.* 1065–1066 (2014) 160–169.
- [59] M. Silverstein, G.C. Basseler, C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1981.
- [60] G. Socrates, *Infrared, Raman characteristic, Group Frequency*, third ed., Wiley, 2001.
- [61] S. Guner, Y. Atalay, A. Dolma, Experimental and theoretical study of 4-cyanobenzaldehyde isonicotinoyl-hydrazone monohydrate, *J. Mol. Struct.* 984 (2010) 389–395.
- [62] V. Krishnakumar, N. Surumbakuzhali, S. Muthunatesan, *Spectrochim. Acta A* 71 (2009) 1810–1813.
- [63] N. Puviarasan, V. Arjunan, S. Mohan, FT-IR and FT-Raman spectral investigations on 4-aminoquinoline and 5-aminoquinoline, *Turk J. Chem.* 28 (2004) 53–65.
- [64] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman spectroscopy*, third ed., Academic Press, Boston, 1990.
- [65] N. Subramania, N. Sundaraganesan, J. Jayabharathi, Molecular structure, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR, UV) studies and first-order molecular hyperpolarizabilities of 1,2-bis(3-methoxy-4-hydroxybenzylidene) hydrazine by density functional method, *Spectrochim. Acta A* 76 (2010) 259–269.
- [66] H.O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, 1988.
- [67] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, London, 1976.
- [68] S. Altürk, D. Avci, Ö. Tamer, Y. Atalay, 1H-pyrazole-3-carboxylic acid: experimental and computational study, *J. Mol. Struct.* 1164 (2018) 28–36.
- [69] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, structures Energies, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model, *J. Comput. Chem.* 24 (2003) 669–681.
- [70] N.M. O'Boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, Software news and updates cclib: a Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms, *J. Comput. Chem.* 29 (2008) 839–845.
- [71] Z. Demircioğlu, Ç.A. Kaştaş, O. Büyükgüngör, X-ray structural, spectroscopic and computational approach (NBO, MEP, NLO, NPA, Fukui function analyses) of (E)-2-((4-bromophenylimino)methyl)-3-methoxyphenol, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 656 (2017) 169–184.
- [72] Y. Megrouss, F. Triki-Baara, N. Boukabcha, A. Chouaih, A. Hatzidimitriou, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, X-ray structure determination and related physical properties of thiazolidinone derivative by DFT quantum chemical method, *Acta Chim. Slov.* 66 (2019) 490–500.
- [73] B. Kosar, C. Albayrak, Spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of (E)-4-methoxy-2-[(p-tolylimino)methyl]phenol, *Spectrochimica Acta Part A* 78 (2011) 160–167.
- [74] R.G. Pearson, Chemical hardness and density functional theory, *J. Chem. Sci.* 117 (2005) 369–377.
- [75] G. Saleh, C. Gatti, L. Lo Presti, Non-covalent interaction via the reduced density gradient: independent atom model vs experimental multipolar electron densities, *Comput. Theor. Chem.* 998 (2012) 148–163.
- [76] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sanchez, J. Contreras-Garcia, A.J. Cohen, W. Yang, Revealing noncovalent interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6498–6506.
- [77] E. Scrocco, J. Tomasi, Electronic molecular structure, reactivity and intermolecular forces: an euristic interpretation by means of electrostatic molecular potentials, *Adv. Quant. Chem.* 103 (1978) 115–193.
- [78] M. Kour, S. Kumar, A. Feddag, S. Andotra, A. Chouaih, V.K. Gupta, R. Kant, S.K. Pandey, Synthesis, characterization, single crystal X-ray and DFT analysis of disubstituted phosphorodithioates, *J. Mol. Struct.* 1157 (2018) 708–715.
- [79] M. Drissi, N. Benhalima, Y. Megrouss, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, Theoretical and experimental electrostatic potential around the m-nitrophenol molecule, *Molecules* 20 (2015) 4042–4054.
- [80] N. Boukabcha, A. Feddag, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, Molecular structure, multipolar charge density study and nonlinear optical properties of 4-methyl-N-[(5-nitrothiophen-2-ylmethylidene)] aniline, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 20 (2018) 140–148.
- [81] R. Rahmani, A. Djafri, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, A.M. Kral-lafa, Molecular structure, FT-IR, NMR (<sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H), UV-Vis spectroscopy and DFT calculations on (2Z, 5Z)-3-N(4-methoxy phenyl)-2-N'(4-methoxy phenyl imino)-5-((E)-3-(2-nitrophenyl)allylidene) thiazolidin-4-one, *S. Afr. J. Chem.-S-Afr. T.* 72 (2019) 176–188.
- [82] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899–926.
- [83] F. Weinhold, C.R. Landis, *Chem. Ed: Res & Pract* 2 (CERP; special “structural concepts” issue) (2001) 91–104.
- [84] M. Kaur, Y.S. Mary, H.T. Varghese, C.Y. Panicker, H.S. Yathirajan, M.S. Siddagowda, C.V. Alsenoy, Vibrational spectroscopic, molecular structure, first hyperpolarizability and NBO studies of 40-methylbiphenyl-2-carbonitrile, *Spectrochim. Acta A* 98 (2012) 91–99.

- [85] T.K. Kuruvilla, J.C. Prasana, S. Muthu, J. George, S.A. Mathew, Quantum mechanical and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman) study, NBO analysis, HOMO-LUMO, first order hyperpolarizability and molecular docking study of methyl[(3R)-3-(2-methylphenoxy)-3-phenylpropyl]amine by density functional method, *Spectrochim Acta A* 188 (2018) 382–393.
- [86] P. Politzer, J. Murray, The fundamental nature and role of the electrostatic potential in atoms and molecules, *Theor. Chem. Acc.* 108 (2002) 134–142.
- [87] C. Adant, M. Dupuis, J.L. Bredas, Ab initio study of the nonlinear optical properties of urea: electron correlation and dispersion effects, *Int. J. Quantum Chem.* 56 (1995) 497–507.
- [88] S. Uzun, Z. Esen, E. Koç, N.C. Usta, M. Ceylan, Experimental and density functional theory (MEP, FMO, NLO, Fukui functions) and antibacterial activity studies on 2-amino-4-(4-nitrophenyl)-5,6-dihydrobenzo [h] quinoxaline-3-carbonitrile, *J. Mol. Struct.* 1178 (2019) 450–457.
- [89] N. Benhalima, N. Boukabcha, Ö. Tamer, A. Chouaih, D. Avcı, Y. Atalay, F. Hamzaoui, Solvent effects on molecular structure, vibrational frequencies; and NLO properties of N-(2,3-Dichlorophenyl)-2-Nitrobenzenesulfonamide: a density functional theory study, *Braz. J. Phys.* 46 (2016) 371–383.
- [90] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomassi, Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of Ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects, *J. Chem. Phys.* 55 (1981) 117–129.
- [91] C. Cassidy, J.M. Halbout, W. Donaldson, C.L. Tang, Nonlinear optical properties of urea, *Opt. Commun.* 29 (1979) 243–246.
- [92] A. Chouaih, F. Hamzaoui, G. Vergoten, Capability of X-ray diffraction to the determination of the macroscopic linear susceptibility in a crystalline environment: the case of 3-Methyl 4-Nitropyridine N-oxide (POM), *J. Mol. Struct.* 738 (1–3) (2005) 33–38.
- [93] S. Saravanan, V. Balachandran, Conformational stability, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman and UV-Vis) analysis, NLO, NBO, FMO and Fukui function analysis of 4-Hexylacetophenone by density functional theory, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 138 (2015) 406–423.
- [94] K. Sarojini, H. Krishnan, C.C. Kanakam, S. Muthu, Synthesis, structural, spectroscopic studies, NBO analysis, NLO and HOMO-LUMO of 4-methyl-N-(3-nitrophenyl)benzene sulfonamide with experimental and theoretical approaches, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 108 (2013) 159–170.
- [95] T. Hamada, An ab Initio molecular orbital study on hyperpolarizabilities of an Interacting 2-Methyl-4-nitroaniline molecular Pair: a molecular study on the oriented-gas approximation, *J. Phys. Chem.* 100 (21) (1996) 8777–8781.
- [96] T. Kodaira, A. Watanabe, O. Ito, M. Matsuda, K. Clays, A. Persoons, Evaluation of hyperpolarizability of nonlinear optical organic molecules by hyper-Rayleigh scattering, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) 6074–6078.
- [97] T. Gnanasambandan, S. Gunasekaran, S. Seshadri, Experimental and theoretical study of p-nitroacetanilide, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 117 (2014) 557–567.
- [98] O.Y. Borbulevych, R.D. Clark, A. Romero, L. Tan, M.Y. Antipin, V.N. Nesterov, B.H. Cardelino, C.E. Moore, M. Sanghadasa, T.V. Timofeeva, Experimental and theoretical study of the structure of N,N-dimethyl-4-nitroaniline derivatives as model compounds for non-linear optical organic materials, *J. Mol. Struct.* 604 (1) (2002) 73–86.
- [99] M. Lequan, C. Branger, J. Simon, T. Thami, E. Chauchard, A. Persoons, Hyperpolarizability of tetraorganotin compounds determined by the hyper-Rayleigh scattering technique, *Chem. Phys. Lett.* 229 (1994) 101–104.
- [100] J.L. Oudar, R. Hierle, An efficient organic crystal for nonlinear optics: methyl-(2,4-dinitrophenyl)-aminopropanoate, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 2699–2704.