



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ «ABDES LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA
TECHNOLOGIE



Département Sciences de la matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Spécialité: Chimie.

Option: Chimie des matériaux.

*Synthèse, caractérisation et étude théorique par
La méthode DFT, des propriétés structurales
et électroniques d'un composé organique.*

Réalisé par :- BEN OTHMANE RABAB

Dirigé par : M^{elle} Allouche Fatima (MAA)

- BERKANI MANAL

Membres de jury :

- M^r Benyezza Nabil Président (MAA)

- M^r Aichi Mohamed Examineur(MAA)

Présenté le : 26/06/2018 .

Année universitaire : 2017-2018



Remerciements

Avant tous, nous remercions « **DIEU** » qui nous a donné la force, le courage et la patience pour réaliser ce modeste travail.

Nos remerciements les plus sincères à notre directeur de recherche **M^{elle}Allouche Fatima** pour avoir acceptée de diriger notre mémoire de master. En la remercie vivement pour le temps qu'elle a consacré pour notre mémoire. Merci pour vos explications, pour vos conseils et pour votre patience.

Un grand remerciement à Mr **Benyezza** pour son aide précieuse aux cours des calculs théoriques.

Merci aux membres de jury **Mr Benyezza Nabil, M^r Aichi Mohamed** d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

A la fin un grand merci à nous parents, à tous à nous professeurs, à tous nos collègues et amis.

Et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes parents,

A Mes frères et Sœurs,

A toute ma famille,

À mes amis.

Et toutes les personnes qui me sont chères

Enfin à tous ceux que j'aime et qui m'aiment

Manal.B

Dédicace

Je remercie Dieu qui m'a donnée la foi et la volonté d'étudier, m'a orientée dans le droit chemin et m'a aidée à élaborer ce modeste travail, que je dédie :

A mes parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie dans les moments difficiles, dans mes études, et dans ce moment particulier de mémoire.

A ma grande mère qui m'a élevée, aimée, avec ma profonde reconnaissance.

A mon grand – père qui je dis *رحمة الله على روحك ونور وضيء في قبرك*

A mes sœurs et à mes frères qui tout au long de mes années d'études m'ont aidée et encouragée.

Au symbole de l'innocence : HIBA AL RAHMAN, ISRAA ET ABD ELMOEZ.

A mon binôme MANAL et toute la famille BERKANI.

A toute ma famille BEN OTHMANE

A mes amis.

A tous ceux qui m'ont donnée main forte pour réaliser ce travail.

Enfin à tout ceux que j'aime et j'estime

RABAB. B

Sommaire	
Introduction général	1
Partie I : étude bibliographique	
CHAPITRE I: Les méthodes de calcul Quantique	
I.1.Introduction	5
I.2.Equation de Schrödinger	5
I.3.Les méthodes quantiques	6
I.3.1. Les méthodes ab-initio	6
I.3.2.Approximation relativiste	6
I.3.3.Approximation de Born –Oppenheimer	6
I.3.4 : Approximation orbitale	9
I.4.La théorie de Hartree-fock (HF) et les méthodes post-HF	10
I.4.1.Les équation HF	10
I.5.Bases de fonctions atomiques utilisées	11
I.6.Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT)	12
a-Théorème 1	13
b-Théorème2	13
I.7.Différent fonctionnelles	14
Les fonctionnelles d'échanges-corrélations	14
I.8.Les principales méthodes de la DFT	14
a-Approximation de la densité locale LDA	14
b-Approximation du gradient généralise	14
c-Fonctionnelles Hybrides	15
I.9.Succès et limites de la DFT	15
I.10.Les bases modernes de la DFT	15
I.11.La relation entre la chimie et l'informatique	16
I.12. Conclusion	17
Chapitre II : Les acides aminés	
II.1.Introduction	19
II.2. Structure des acides aminés	19
II.3. Classification des acides aminés	20
II.3.1.Polaires chargés	20
II.3.2.Polaires non chargés	20
II.3.3.Non polaires	20
II.3.4.Les acides aminés aux propriétés particulières	21
II.4.Rôles des acides aminés dans la chimie et en sciences de la vie	22
II.4.1.Acides aminés en chimie	22
II.4.2.Acides aminés en sciences de la vie	23
II.5.Importance biologique	25
II.5.1.Structural	25
II.5.2Energétique	25
II.5.3.Métabolique	25
II.5.4.Fonctionnel	25
II.6.Propriétés acido-basiques	25

II.7.Les acides aminés non naturels	26
II.7.1. Les acides aminés aliphatiques non naturels	26
II.7.1.1.Acides aliphatique acyclique	27
II.7.1.2. Acides aliphatiques cycliques	27
II.7.2.Les acides aminés aromatiques non naturels	27
II.8.L'importance des acides aminés non naturels	28
II.9.L'acide anthralinique	29
II.9.1.Définition	29
II.9.2.Propriétés	29
II.9.3.Rôle biologique	30
II.9.4.Synthèse	30
II.9.5.Utilisations	30
II.9.6.L'acide anthranilique dans la synthèse des parfums	31
II.9.7.L'acide anthranilque dans la synthèse des anti-inflammatoire	31
II.10.La liaison chimique	32
II.10.1.Type de liaisons	33
II.10.1.1.liaison interatomiques ou intermoléculaires	33
Liaison métallique	33
II.10.1.2.Liaisons fortes	33
II.10.1.3.Liaisons faibles	33
II.10.1.4.Les Liaisons Hydrogène	34
II.10.2. Définition de La liaison d'hydrogène et ces trois types	34
II.11.Propriétés de la liaison hydrogène	36
II.11.1.Contraction de la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur	36
II.12:Energie de la liaison	37
CHAPITRE III : Les Méthodes Expérimentals	
III.Introduction	39
III.1.Diffraction du rayon x	39
III.1.1. Introduction	39
III.1.2. Définition	40
III.1.3.Principe	40
III.1.4. Radiocristallographie	40
III.1.5.Nature des rayon X	41
III.1.6. Propriétés des rayons X	42
III.1.7.Production des RX	42
III.1.8.La Loi de Bragg	43
III.1.9. Diffraction des rayons X sur monocristal	44
III.1.10. Le Goniomètre	45
III.1.11.La source des rayons X	46
III.1.12.Le détecteur CCD bidimensionnel	48
III.1.13.Les avantages du détecteur CCD	48
III.1.14.Stockage des résultats de la collection de données	49
III.1.15.Analyse structurale sur monocristal	49
III.1.15.1. Choix du monocristal	49
III.1.15.2. Collecte de l'intensité	50
III.1.15.3- Résolution et affinement de la structure	50

III.2.Spectroscopie infrarouge	51
III.2.1.Introduction	51
III.2.2. Définition	52
III.2.3.Analyses par spectroscopie Infrarouge	53
III.2.4.Principe	53
III.2.4.1.Préparation de l'échantillon	54
a)- Cas des solides	54
b)- Cas des liquides	55
c)- Cas des gaz	55
III.2.5. Modes vibrationnels	55
a)-les élongations	56
b)-Les déformations angulaires dans le plan	56
c)-Les déformations angulaires hors du plan	56
III.2.6.Etude par spectroscopie infrarouge des produits obtenus	57
III.2.6.1. Intérêt de l'étude spectrale	57
III.2.6.2. Interprétation des spectres IR	57
III.2.7. Logiciel utilisé	58
III.2.7.1.Gaussian	58
III.2.7.2. Méthodes de calculs accessibles sur Gaussian09	59
III.2.7.3.L'utilisation du logiciel	59
III.2.7.4.les programmes distingués par Gaussian 09	61
Partie II : étude expérimental et théorique	
Chapitre I : Synthèse, étude Structurale du composé « Acide Anthranilique »	
I.1.Introduction	64
I.2.Partie expérimentale	64
I.3.Etude cristallographique	64
I.3.1.Enregistrement des intensités	64
I.3.2.Résolution et affinement de la structure	64
I.4.Description de la structure	66
I.5.Description de l'unité asymétrique	67
I.6. Les liaisons hydrogène dans le composé 2-AB	71
I.7.Conclusion	72
Chapitre II : Étude Théorique et vibrationnelle de l'acide Anthranilique	
II.1.Introduction	74
II.2.Discussion des résultats	74
II.2.1. Géométrie optimises	74
II.3.Spectroscopie infrarouge	80
II.4. Analyse des paramètres électroniques et énergétiques	86
Conclusion général	90

Liste des tableaux partie I		
Tableau II.1	Les structures chimiques des acides aminés	24
Tableau II.2	Les principales propriétés physiques de L'acide anthranilique	29
Tableau II.3	Les principales propriétés chimiques de L'acide anthranilique	30
Tableau II.4	Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles	35
Tableau II.5	Fréquentes longueurs de liaisons hydrogène dans les molécules biologiques	37
Tableau III.1	Méthodes d'analyse utilisant un rayonnement incident électromagnétique	39
Tableau III.2	Les caractéristiques du goniomètre	46
Tableau III.3	Principales bandes d'absorption IR	58
Liste des tableaux partie II		
Tableau I.1	Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.	65
Tableau I. 2	Longueurs des liaisons (Å°) de l'acide 2-AB.	68
Tableau I.3	Longueurs des angles ($^\circ$) de l'acide 2-AB.	69
Tableau I.4	Longueurs de la torsion de l'acide 2-AB.	71
Tableau I. 5	Liaisons hydrogène dans le 2-AB.	72
Tableau II.1	longueurs de liaison en (Å) .	75
Tableau II.2	Angles de valence en ($^\circ$).	77
Tableau II.3	Les angles de torsions.	80
Tableau II.4	Les distances interatomiques théoriques.	80
Tableau II.5	Fréquences de vibrations obtenues par DFT.	83
Tableau II.6	Résultats de calcul des paramètres énergétiques.	87

Liste des figures		
Figure II.1	Structure commune à tous les acides α –aminés.	17
Figure II.2	Les structures chimiques des acides aminés.	20
Figure II.3	Structure des acides L-α-aminés.	25
Figure II.4	type des acides aminés.	25
Figure II.5	α-méthylène acide glutamique.	26
Figure II.6	α-acide aminadipique.	26
Figure II.7	Azetidine-2-acide carboxylique.	26
Figure II.8	2-Amino-1cyclooctane acide arboxylique.	26
Figure II.9	Acides aminés aromatique non naturelles.	27
Figure II.10	Complexation des alcalineux-terreux avec l'acide quinaldinique.	27
Figure II.11	Amino-2-acide benzoïque.	28
Figure II.12	La structure de L'acide anthranilique.	28
Figure II.13	L'anthranylate de méthyle.	30
Figure II.14	Liaison hydrogène dans une molécule d'eau.	33
Figure II.15	Forces d'attraction intermoléculaires.	36
Figure III.1	Spectre électromagnétique des longueurs d'ondes.	41
Figure III.2	Tube de Coolidge.	43
Figure III.3	Distribution spectrale d'une émission X.(D : discontinuité due à l'auto absorption de la cible).	43
Figure III.4	Principe de la loi de Bragg.	43
Figure III.5	Diffractomètre à rayons X de géométrie KappaCCD.	44
Figure III.6	Le Goniomètre.	46
Figure III.7	Cliché de diffraction d'un diffractomètre KAPPA CCD.	47
Figure III.8	Coupe schématique d'une caméra à capteur CCD.	49
Figure III.9	Le spectre électromagnétique.	53
Figure III.10	Spectrophotomètre IR.	53
Figure III.11	Principe de la spectrophotométrie infrarouge.	54
Figure III.12	mode de vibration.	55
Figure III.13	Les Régions dans un spectre IR.	58

Figure III.14	Menu graphique des outils disponibles avec le logiciel Gaussian09.	60
Figure I.15	Représentation de la molécule d'acide anthranilique en trois dimensions.	60
Figure III.16	Représentation graphique du menu de calcul du logiciel Gaussian09.	61

Liste des figures parties II		
Figure I.1	ORTEP-3 (Farrugia 1997). L'unité asymétrique du 2-aminobenzoïque.	65
Figure I.2	L'empilement cristallin de couche suivant l'axe a.	66
Figure I.3	L'empilement cristallin de couche suivant l'axe b.	66
Figure I.4	L'empilement cristallin de couche suivant l'axe c.	67
Figure I. 5	La planéité de l'acide anthranilique.	67
Figure I.6	L'empilement cristallin via les liaisons hydrogènes.	72
Figure II.1	Attributions et illustration des distances atomique d'acide Anthranilique (à partir de DRX).	75
Figure II.2	Graphe de corrélation entre les valeurs de DRX et théorie des distances atomique.	78
Figure II.3	Attributions et illustration des angles de valence d'acide Anthranilique (à partir de DRX).	78
Figure II.4	Graphe de corrélation entre les valeurs de DRX et théorie des angles de valence.	78
Figure II.5	Schéma descriptif d'un angle de torsion	79
Figure II.6	Spectre I.R. théorique d'acide 2-aminobenzoïque ν (400-4000) cm^{-1} obtenue par DFT- B3LYP/6-311G(d,p)	82
Figure II.7	Représentation des OM HOMO et LUMO du composés 2-amino-benzoïque acide.	86
Figure II .8	Représentation des orbitales frontières HOMO et LUMO DE L'acide aminé : ortho aminobenzoïque.	86

Abréviation

2-AB	2-aminobenzoïque
-COOH	Un groupement carboxylique
-NH₂	Une fonction amine
R	Une partie variable R
AA	acide aminé
UV	ultra- violet
CI	d'interaction de configuration
MC-SCF	la méthode multi-configuration SCF.
MP	la perturbation Moller-Plesset
CC	la méthode Coupled-Cluster.
OM	Orbital Moléculaire
OA	Orbitale atomique.
DFT	Théorie de la Fonctionnelle densité
LDA	Approximation de la densité locale
LSD	Densité de spin locale
ΔE	gap énergétique
HOMO	orbitale moléculaire plus haut occupé
LUMO	orbitale moléculaire plus bas vacant
E	L'énergie d'optimisation.
a.u	unités atomique.
HF	Hartree-Fock
B3LYP	Trois Paramètres Hydrides de Becke (<i>de l'anglais Becke's Three Parameter Hybrid</i>)
OF	Orbitale Frontière

Introduction générale

La chimie et la physique de la matière condensée et la science des matériaux qui jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques est stable.

La présentation des techniques expérimentales qui utilise la diffraction des RX qui est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs.

Les propriétés chimiques et physiques d'un solide sont étroitement liées aussi au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction.

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites ab-initio, basés sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La DFT est une théorie de l'état fondamental électronique. Elle ne permet donc pas de traiter des phénomènes faisant intervenir les états excités. En utilisant des calculs DFT et en donnent de bons résultats sur des systèmes chimiques de grande taille, avec la prise en compte des effets de corrélation électronique. De nombreuses propriétés (structure moléculaires, fréquences de vibration,...)

Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques des molécules et des matériaux. Plusieurs travaux ont été effectués ces dernières années.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est divisé en deux parties :

- **La première partie** concerne une synthèse bibliographique, composée de trois chapitres contenant respectivement :

- Dans **Le premier chapitre**, nous décrivons le formalisme de la méthodologie choisie : la modélisation moléculaire (mécanique quantique, qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). qui constituent la base du programme utilisés.
- Dans **Le deuxième chapitre** une recherche bibliographique sur les acides aminés. au début, une étude sur leurs propriétés physico-chimiques générales. puis leurs classifications, acides aminés essentielles et acides aminés non naturelle comme exemple l'acide anthranilique « notre études » ensuite on représente un bref aperçu sur la liaison hydrogène.
- Enfin, **Le troisième chapitre** est consacré à la présentation des techniques expérimentales utilisées : diffraction des RX et la spectroscopie infrarouge a la fin une présentation générale sur le programme utilisé Guassian09.
- **La seconde partie**, dans la quelle nous analysons les résultats expérimentaux des DRX et de nos calculs théorique, elle est composée de deux chapitres contenant respectivement :
 - **Le premier chapitre** est une étude structurale avec les rayons X du composé « acide anthranilique ».
 - **Le deuxième chapitre** nous avons étudié théoriquement les propriétés géométriques et énergétiques et vibrationnelle de notre acide.
 - A la fin de ce mémoire une **conclusion générale** qui résume ce travail.

I.1.Introduction :

Toute recherche théorique est sous-tendue par deux motivations essentielles: la compréhension et la prévision, c'est-à-dire la compréhension de ce qui a déjà été fait et la prévision de ce qui éventuellement réalisable. La prévision répond à des questions du type: "Que se passerait-il si... ?", ou "Est-ce qu'on pourrait faire...? "Ou encore" Quelle serait la valeur de...?".La réponse traditionnelle serait de faire l'expérience. Mais à une époque où le prix des calculs par ordinateur baisse continuellement, tandis que celui des produits chimiques, des appareils, de la main-d'œuvre qualifiée, etc. ne cesse de croître, il est de plus en plus intéressant d'exploiter les modèles théoriques de toutes sortes afin d'aider à la conception de nouvelles espèces chimiques¹.

I.2.Equation de Schrödinger:

En chimie quantique, un système moléculaire est décrit par la fonction d'onde totale $\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r})$ donnée par l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \mathbf{E}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1)$$

Où \mathbf{R} et \mathbf{r} représentent respectivement l'ensemble des coordonnées des noyaux et des électrons, \mathbf{E} est l'énergie totale du système et \mathbf{H} l'**hamiltonien** total non-relativiste indépendant du temps du système.

Ce hamiltonien total non-relativiste se décompose de la façon suivante en unités atomiques :

$$\mathbf{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \mathbf{T}_N(\mathbf{R}) + \mathbf{T}_e(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \mathbf{V}_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \mathbf{V}_{ee}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

$$\mathbf{T}_N(\mathbf{R}) = - \sum_k \frac{1}{2M_k} \quad (3) \text{ Energie cinétique des noyaux}$$

$$\mathbf{T}_e(\mathbf{r}) = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (4) \text{ Energie cinétique des électrons}$$

$$\mathbf{V}_{NN}(\mathbf{R}) = \sum_k \sum_{l>k} \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (5) \text{ Potentiel d'interaction noyau-noyau}$$

$$\mathbf{V}_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \sum_i \sum_k \frac{Z_k}{d_{ik}} \quad (6) \text{ Potentiel d'interaction noyau-électron}$$

¹Benhamed. K, thèse de magister « contribution à l'étude structurale par diffraction des Rx éta modélisation moléculaire du complexe de ni (II) dérive de cinnamaldehyde thiosemicarbazone ».Tlemcen. Université d'Abou-baker Balkaid.2010.P118, (24).

$$V_{ee}(\mathbf{r}) = \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (7) \text{ Potentiel d'interaction électron-électron}$$

La résolution analytique de l'équation de **Schrödinger** (1) est impossible pour la grande majorité des systèmes moléculaires. Il faut donc recourir à des approximations afin de s'approcher de la solution exacte de cette équation.²

I.3. Les méthodes quantiques :

I.3.1. Les méthodes ab-initio :

Les méthodes **ab-initio** prennent en compte la totalité des électrons mis en jeu par chaque atome et calculent explicitement tous les éléments de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de **Hartree-Fock**. Avec ces méthodes toutes les intégrales sont évaluées, c'est pour quoi ces méthodes sont limitées aux petits systèmes (moins de dix atomes lourds en général) et exigent des ordinateurs puissants, L'énergie de la structure moléculaire est alors calculée à partir des orbitales moléculaires définies comme la somme des orbitales atomiques. Les méthodes ab-initio donnent une information rigoureuse et de haute qualité sur les propriétés de la molécule.³

I.3.2. Approximation relativiste :

Cette approximation consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.⁴

I.3.3. Approximation de Born –Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation en séparant la partie électronique de la partie nucléaire sans la fonction d'onde ψ . cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant due a la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

²**Mathivon .K**, thèse de doctorat « Etude théorique de l'interaction Molécule –substrat », France. Université de Paris-Est, **2013**, P 145(9).

³**Benhamed. K**, thèse de magister « contribution à l' étude structurale par diffraction des Rx éta modélisation moléculaire du complexe de ni (II) dérive de cinnamaldehydethiosemicarbazone ».Tlemcen.université de Abou-baker Balkaid.**2010**.P 118,(42)

⁴**Channek.H**, Mémoire de master « Etude théorique de la structure électronique à l'aide de la fonctionnelle de la densité (DFT) de quelques complexes organométalliques ».Khenchella. Université Abbas laghour, **2017**, P55, (26)

En d'autres termes, pour une conformation \mathbf{R} donnée des noyaux, seule la contribution électronique $\varepsilon(\mathbf{R})$ 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 :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \cdot \Phi(\mathbf{R}) \quad (8)$$

Où $\Phi(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde nucléaire, $\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de position \mathbf{R} des noyaux figés, \mathbf{r} et \mathbf{R} étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

En écrivant l'hamiltonien \mathbf{H} sous la forme :

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_{\mathbf{k}}^2 \quad (\mathbf{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R})) \quad (9)$$

Où $\mathbf{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est un potentiel dépendant de la position des électrons et des noyaux, on fait apparaître un opérateur électronique $\mathbf{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ de la forme :

$$\mathbf{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_{\mathbf{k}}^2 + \mathbf{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (10)$$

On peut montrer, moyennant certaine approximation, que si l'on remplace l'expression (10) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$\mathbf{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (11)$$

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

$$\mathbf{U}(\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (12)$$

Qui représente l'énergie **Born-Oppenheimer** du système en fonction des positions \mathbf{R} des noyaux immobiles.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger ou le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation(8) :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + U(\mathbf{R}) \right] \Phi(\mathbf{R}) = E_N \Phi(\mathbf{R}) \quad (13)$$

$U(\mathbf{R})$ joue donc le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux.

L'ensemble des conformations \mathbf{R} des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelé « surface de Born-Oppenheimer(BO) ».

Il s'agira d'une fonction à $3N-6$ variable ($3N-5$ pour les molécules linéaire) 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 d' $U(\mathbf{R})$ 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 la 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 :

$$H_e = - \sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^{2n} \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} \quad (14)$$

On remarque cependant que le dernier terme $\sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}}$ est un opérateur

bi électronique alors que les deux premiers sont mono électroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction Ψ_e .

I.3.4. Approximation orbitale :

La fonction d'onde électronique Ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre Ψ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système.

Si $2n$ est le nombre d'électron ($2n$ est choisi ici par commodité), Ψ est une fonction à $(2n) \times 3$ variables que l'on note communément $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$.

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928, consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$ en un produit de $2n$ fonctions mono électroniques, de sorte que :

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = \prod_{i=1}^{2n} \phi_i(i) \quad (15)$$

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. La fonction Φ est ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit :

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \chi(\mathbf{r})\eta(\mathbf{s}) \quad (16)$$

Où \mathbf{r} et \mathbf{s} sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde poly électronique Ψ la plus simple s'écrit donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées :

$$\Psi = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \dots \Phi_{2n}(2n) \quad (17)$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli⁵.

I.4. La théorie de Hartree-fock (HF) et les méthodes post-HF :

I.4.1. Les équation HF :

On suppose possible la définition mono-électronique $\phi_{\mathbf{k}}$ (c'est une approximation) appelées orbitales moléculaires (OM) dans le cas d'une molécule. La fonction d'onde totale Φ est mathématiquement le produit des OM décrivant chaque électron de la molécule. Cependant, pour respecter le principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde poly-électronique Φ doit être prise sous la forme d'un produit antisymétrique de spin-orbitales (dont un déterminant de Slater est la forme la plus simple). Ces dernières sont les produits d'une fonction d'espace $\phi_{\mathbf{k}}$ et d'une fonction de spin α ou β .

Soit $\phi_{\mathbf{k}, \alpha}$ et $\phi_{\mathbf{k}, \beta}$. Pour un système à couches complètes (non radicalaire), en notant respectivement $\phi_{\mathbf{k}}$ et $\bar{\phi}_{\mathbf{k}}$ les deux spin-orbitales $\phi_{\mathbf{k}, \alpha}$ et $\phi_{\mathbf{k}, \beta}$, et en utilisant la notation simplifiée $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_1^{\rightarrow}) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{1})$.

La fonction poly-électronique Φ s'écrit :⁶

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\bar{\phi}_1(1)\phi_2(1)\bar{\phi}_2(1)\phi_3(1)\bar{\phi}_3(1) \dots & \phi_{\frac{N}{2}}(1) & \bar{\phi}_{\frac{N}{2}}(1) \\ \phi_1(2)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(2)\bar{\phi}_2(2)\phi_3(2)\bar{\phi}_3(2) \dots & \phi_{\frac{N}{2}}(2) & \bar{\phi}_{\frac{N}{2}}(2) \\ \phi_1(N)\bar{\phi}_1(N)\phi_2(N)\bar{\phi}_2(N)\phi_3(N)\bar{\phi}_3(N) \dots & \phi_{\frac{N}{2}}(N) & \bar{\phi}_{\frac{N}{2}}(N) \end{vmatrix} \quad (18)$$

Ou encore, de façon abrégée :

$$\Phi = \phi_1\bar{\phi}_1\phi_2\bar{\phi}_2\phi_3\bar{\phi}_3 \dots \phi_{N/2}\bar{\phi}_{N/2} \quad (19)$$

⁵David, A, thèse de doctorat «Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique Adsorption du méthanol sur une surface de γ -alumine ; échange de molécule d'eau dans des complexes hexaaquo de rhodium(III) et iridium(III) »France. Université de Genève. 2003 .P191, (15-18)

⁶Abidi .R, mémoire de master « Etude de la structure électronique des clusters supraicosahédriques, de leurs dérivés et des composés organométalliques Apparentés »;Khenchella.université de khenchella .2013.p78,(8-9)

I.5. Bases de fonctions atomiques utilisées :

Il y a deux sortes de fonctions de bases qui sont d'un usage commun :

le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater (**STO**) n, l et m qui sont des nombres quantiques principale, secondaire et magnétique. r, θ et φ sont les coordonnées sphériques définissant la position de l'électron, $Y(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques et ξ est l'exposant des Slater, s'inscrivent dans leur forme générale.

$$\chi_{n,l,m}^S(r, \theta, \varphi) = N \cdot r^{n-1} e^{-\xi r} \cdot Y(\theta, \varphi) \quad (20)$$

Le second type de bases est formé de gaussiennes (**GTO**), ont été proposées par Boys. Ces fonctions sont des puissances de x, y, z multipliées par $\exp(-\alpha r^2)$, α étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction. Bien que les bases de Slater soient moins facilement commodes d'utilisation pour des calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques, elles sont de la forme.

$$\chi_{ijk}^G(x, y, z) = N \cdot x^i \cdot y^j \cdot z^k \exp(-\alpha r^2) \quad (21)$$

Les bases gaussiennes, par contre, ont une représentation des orbitales atomiques assez pauvre car elles n'ont pas le comportement exact à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r) par contre leur intérêt est que toutes les intégrales impliquées dans les calculs peuvent être calculées explicitement sans recours à une intégration numérique. Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes, on utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases. Ces fonctions sont appelées fonctions gaussiennes contractées. Il y a une multitude de bases de gaussiennes possibles pour effectuer un calcul **SCF** les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et al.

- La base la plus simple est **STO-3G** encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.
- Le niveau suivant développé par **Pople** comprend les bases split-valence telles que **3-21G**, **4-31G** et **6-31G** où le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s. Les orbitales de valence sont représentées par deux fonctions

- qui sont composés des nombres de gaussiennes données dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base. Ainsi la base **6-31G** aura six gaussiennes pour l'orbitale 1s. Trois gaussiennes pour une fonction représentant l'orbitale 2s et 1s gaussienne pour l'autre fonction, et l'orbitale 2p aura aussi trois gaussiennes pour une des fonctions et une gaussienne pour l'autre pour une plus grande flexibilité on peut rajouter les fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne pour l'ajout de ces fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple **6-31G*** ; dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné **6-31G (d)**. La base **6-31G*** ou **6-31G (d)** signifie qu'un jeu de fonction d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que **6-31G**** ou **6-31G (p, d)** signifie qu'un jeu de fonctions P a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutés aux autres atomes.

Pour des multiplications de la couche de valence on utilise plusieurs ensembles d'orbitales pour chaque sous-couche de valence. On peut la doubler (**double zêta**) « **CC-PVDZ** » en utilisant, par exemple, pour les atomes de la deuxième période, deux orbitales **2S** et deux ensembles d'orbitales **2P**. Des bases encore meilleures sont de qualité triple zêta « **CC-PVTZ** », quadruple zêta « **CC-PVQZ** ». ⁷

I.6. Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT) :

Les méthodes de calcul de la structure électronique des solides de cette théorie reposent sur une approche assez différente du type **Hartree-Fock (SCF)**. La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) décrit un système en considérant la densité $\rho(\mathbf{r})$ comme variable de base. Cela ramène le problème à n électrons dans l'espace de dimension 3, ou lieu de l'espace de dimension 3n de la fonction d'onde $|\Psi\rangle$. La densité d'un système à n électrons associé à une fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$.

S'écrit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n \quad (22)$$

Où ρ est normée à n, le fondement des méthodes de **DFT** se trouve dans deux théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn**. Le premier théorème démontre l'existence d'une fonctionnelle de la densité ρ et le deuxième théorème stipule que le principe variationnel peut être étendu à la densité ρ .

⁷Channek. H, Mémoire de master « Etude théorique de la structure électronique à l'aide de la fonctionnelle de la densité (DFT) de quelques complexes organométalliques ». Khenchella. Université Abbas laghour, 2017, P55, (31)

a-Théorème 1 : les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe $V(\mathbf{r})$ ne dépendent que la densité électronique totale en chaque point $\rho(\mathbf{r})$ autrement dit, il existe une fonctionnelle universelle de la densité $F[\rho]$, qui est indépendante de V , de sorte que l'énergie du système s'exprime comme :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (23)$$

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

$$E = \min_{\rho(\mathbf{r})} E[\rho(\mathbf{r})] \quad (24)$$

Ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental non dégénéré. Sans tenir compte du spin, la fonctionnelle énergie s'écrit sous la forme suivant :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (25)$$

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

Le problème se ramène à la recherche d'une expression approchée. La contribution cinétique T_0 ⁸.

Le but des méthodes **DFT** est de trouver une fonctionnelle (c'est-à-dire une fonction dépendante d'une fonction) permettant de connecter la densité avec l'énergie.

Les premières bases de la DFT ont été données en **1964** par **Hohenberg** et **Kohn**, qui ont démontré la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique. Ensuite, **Kohn** et **Sham** ont rendu possible les applications de la **DFT** en chimie quantique. Dans leur formalisme, ils font intervenir une fonctionnelle dite d'échange-corrélation qui modélise le trou d'échange-corrélation, partie critique des calculs de chimie quantique.⁹

⁸. **Zvereva-Loete. N.** Habilitation à diriger des recherches «Applications de la chimie Quantique à la Spectroscopie : Molécules, Complexes de van der Waals, Molécules piégées» France. Université de Bourgogne. **2009**.

⁹**Chabbal. S.** thèse de doctorat « Formalisme et implémentation des gradients analytiques pour les méthodes mixtes Sr-DFT/Ir-WFT et leurs application a quelques cas critiques de la DFT ».France. Université de Toulouse. **2010**.P 195. (50-51)

I.7. Différentes fonctionnelles :

Les fonctionnelles d'échanges-corrélations:

Jusqu'ici, la **DFT** apparaît comme une méthode exacte. Mais pour que la **DFT** et les équations de **Kohn-Sham** deviennent utilisables dans la pratique, nous avons besoin

d'une formulation de **Exc(ρ)** et pour cela, nous sommes obligés de passer par une approximation. Trois principales méthodes de la **DFT** ou trois générations de fonctionnelles existent pour l'approximation de ce terme.¹⁰

I.8. Les principales méthodes de la DFT :

- **LDA** (Local Density Approximation) : la fonctionnelle ne dépend que de $\rho(r)$.
- **GGA** (Generalized Gradient Approximation) : la fonctionnelle dépend de $\rho(r)$ et de son gradient $\nabla\rho(r)$.
- **meta-GGA** : la fonctionnelle dépend de $\rho(r)$, de son gradient $\nabla\rho(r)$ et du Laplacien de la densité $\nabla^2\rho(r)$.
- **DFT hybride** : contient l'échange exact de **Hartree-Fock** dans la fonctionnelle d'échange¹¹.

➤ a-Approximation de la densité locale LDA:

LDA de l'anglais Local Density Approximation ; ces fonctionnelles ne dépendent que de la densité en chaque point du système, en négligeant toute influence de l'inhomogénéité de la densité électronique de celui-ci ne sont plus guère utilisées de nos jours. Elles donnent des résultats corrects dans les cas où la densité varie lentement au long du système étudié. Un des exemples les plus connus est la fonctionnelle **VWN**.

➤ b -Approximation du gradient generalize:

GGA de l'anglais Generalized Gradient Approximation ; ces fonctionnelles introduisent dans leur expression un terme prenant en compte le gradient de la densité électronique, permettant de tenir en compte la non homogénéité de la distribution électronique. Les fonctionnelles les plus courantes appartenant à cette classe sont **PW86**, **PW91** et **LYP**. La partie d'échange est en général la fonctionnelle de **Becke (B)**, la partie de corrélation celle de **Lee, Yang et Parr(LYP)** ou celle de Perdew-Wang (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés **BLYP**, **BPW86** et **BPW91**.

¹⁰Messaoudi.H, « Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine : corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale », Skikda.université de Skikda.2014.P 39 sur 91.

¹¹Zvereva-Loete.N, « Application de la chimie quantique à la spectroscopie : Molécules, Complexes de van der Waals, Molécules piégées », université de Bourgogne.2009.

➤ **c -Fonctionnelles Hybrides:**

Celles-ci incluent un terme pour l'énergie de corrélation basée sur la **DFT** et un terme pour l'énergie d'échange basé sur les formalismes **HF** et **DFT** (d'où leur dénomination). La fonctionnelle **B3LYP**, l'une des plus citée dans la littérature, est un exemple hybride¹².

Les méthodes **DFT** ne sont pas considérées comme des méthodes **ab initio** pures, car la plupart des fonctionnelles contiennent des paramètres empiriques ; cependant on rencontre aussi des fonctionnelles purement théoriques. On peut noter que la plupart des méthodes présentées sont incluses dans le logiciel **GAUSSIAN**¹³, et dans plusieurs autres codes de chimie quantique.¹⁴

I.8.Succès et limites de la DFT :

La **DFT** est une théorie dont les applications en chimie quantique sont très nombreuses et très importantes. Elle peut être employée pour expliquer différents résultats expérimentaux ou pour obtenir des grandeurs difficilement accessibles par l'expérience. La **DFT** est aussi employée pour calculer des énergies de systèmes chimiques, donnant accès aux géométries, à leur structure électronique ou encore à leur proportion. La **DFT** est une théorie de l'état fondamental électronique. Elle ne permet donc pas de traiter des phénomènes faisant intervenir les états excités.

Plusieurs travaux ont été effectués ces dernières années, en utilisant des calculs **DFT** et en donnent de bons résultats sur des systèmes chimiques de grande taille, avec la prise en compte des effets de corrélation électronique. De nombreuses propriétés (structure moléculaires, fréquences de vibration,...) sont bien reproduites. Toutefois, la méthode **DFT** souffre encore de plusieurs défauts, dont le manque de véritables critères qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires.¹⁵

I.9.Les bases modernes de la DFT :

Elles sont fondées sur deux théorèmes établis par **Hohenberg** et **Kohn** (1964)

➤ Le premier s'énonce comme suit : pour un état fondamental non dégénéré, la densité électronique (\vec{r}) détermine le potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ Dans le cas d'une molécule, le

¹²**Messaoudi.H**, « Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine : corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale », Skikda.université de Skikda.**2014.P** 91(39)

¹³Gaussian

¹⁴**Zvereva-Loete.N**, « Application de la chimie quantique a la spectroscopie : Molécules, Complexes de van der Waals, Molécules piégées », université de Bourgogne.**2009.P**

¹⁵**BENHAMED.K**, thèse de magister « contribution à l'étude structurale par diffraction des Rx éta modélisation moléculaire du complexe de ni (II) dérive de cinnamaldehydethiosemicarbazone ».Tlemcen.université d'Abou-baker Balkaid.**2010.P** 118, (56).

potentiel extérieur est le potentiel d'attraction électrons-noyaux qui définit la nature du système polyélectronique manière complète. Ce théorème indique donc que tout observable moléculaire découle de la connaissance de la densité électronique car elle détermine l'hamiltonien de système.

➤ Le second théorème indique que toute densité électronique approchée d'un état fondamental Non dégénéré conduit à une borne supérieure de l'énergie exacte du système. Pour accéder l'énergie de l'état fondamental, le principe vibrationnel (minimisation de l'énergie totale du système) peut être appliqué relativement à $\rho(\vec{r})$ tout comme il est pour la fonction d'onde Ψ dans le cadre des méthodes de type **ab initio**, **semi-empirique** ou **empiriques**¹⁶.

I.10.La relation entre la chimie et l'informatique :

La chimie assistée par ordinateur (« Computation al Chemistry » en anglais) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique .Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire. La chimie a cette particularité, avec l'informatique, de réunir sous un même vocable à la fois une activité scientifique et une activité industrielle de grande

ampleur, visible et clairement identifiée dans l'opinion publique. Ce n'est le cas ni des mathématiques, ni de la physique, de la biologie ou de l'archéologie égyptienne, pour ne prendre que quelques exemples. Mêmes certaines des branches de ces disciplines comme l'électronique ou le génie génétique ont aussi, mais de façon clairement moins marquée dans l'esprit du public, cette double identité scientifique et industrielle.

La chimie et l'informatique sont très largement représentées dans notre quotidien malgré que certains les considèrent trop complexe d'autres personnes trouvent que la chimie et l'informatique des moyens plus au moins facile à aborder.

On juge l'informatique comme en vahissante à cause du progrès qu'elle a subi ces derniers temps qui a touché plusieurs domaines (comme la médecine et la pharmacie, l'environnement, la biologie). La chimie a aussi connue un grand développement au cours des années pour céder la place à la chimie numérique.

¹⁶Kaltoum .Kh.et Lachi. Kh, mémoire de master « Etude théorique de la structure électronique d'un composé organique ».Khenchella.université de khenchella .2017.P37,(10)

Le terme de chimie théorique peut être défini comme la description mathématique de la chimie, tandis que la chimie numérique est habituellement utilisée lorsqu'une méthode mathématiques suffisamment bien développée pour être automatisée puis implémentée dans un code de calcul. Il convient de remarquer que les mots exact et parfait n'apparaissent pas ici, peu de quantités chimiques pouvant être calculées de manière exacte. Cependant, chaque propriété chimique peut être décrite par un schéma numérique de manière qualitative ou de manière quantitative approximative¹⁷.

I-11- Conclusion :

Ce premier chapitre de la 1^{ère} partie est une introduction brève aux méthodes des calculs quantiques. Les premières méthodes «quantiques » développées dans ce but, sont celles de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, approximation de Born-Oppenheimer et approximation relativiste et la approximation orbitalaire et les méthodes ab-initio on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT », où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique. Parmi les méthodes ab-initio les plus

Connues est les plus utilisables et les bases fonctions atomiques utilisé 6-31G** et 6-31G et d'autres fonctions ensuite les différents fonctionnelles l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) et DFT hybride.

La méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est actuellement le choix idéale pour les calculs de la structure électronique des composés organique.

¹⁷**Barbouche. D** .mémoire de master « étude théorique et modélisation de quelques molécules biologiques actives ». Biskra.université de Biskra.2013.P26 sur 66

II.1.Introduction :

La connaissance des acides aminés est importante car ils sont à la base de la construction des protéines, classe majeure parmi les macromolécules du vivant. Cependant, les propriétés individuelle peuvent être plus ou moins fortement modifiées en fonction de leur environnement. A l'extrême les fonction, acide carboxylique et amine portées par le carbone alpha sont presque toutes mobilisées par les liaisons peptidiques. S'il est donc essentiel de connaître le répertoire en acides aminés pour comprendre la biochimie, cette connaissance ne saurait dispenser de l'étude des nombreux cas particuliers que constituent les polymères de ces molécules, à savoir les peptides et protéines.¹

II.2. Structure des acides aminés :

Les acides aminés sont des molécules constituées d'une fonction amine (-NH₂) et d'une fonction carboxylique (-COOH), portées par un carbone α , et d'une chaîne latérale. Le carbone α est asymétriques au f pour la glycine où il possède deux substituant hydrogène. La distinction entre les différents acides aminés se fait par la chaîne latérale plus ou moins complexe qui leur confère des propriétés physico-chimiques différentes.

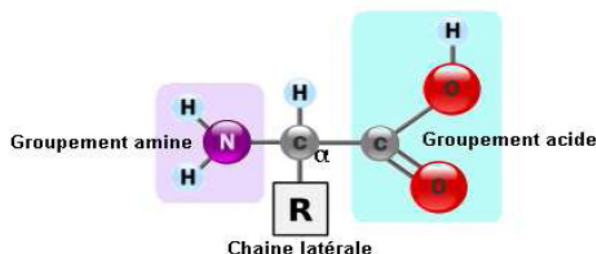


Figure II. 1: Structure commune à tous les acides α -aminés.²

La chaîne latérale (R) peut être :

- simple(Alanine),
- Ramifiée (Leucine, isoleucine, valine),
- Hydroxylée (Sérine, Thréonine)
- Soufrée (Cystéine, Méthionine),
- Di carboxylique (asparagine, aspartate, glutamate),

¹Hoggas. S. Methazem .N, mémoire de master « Etude comparative des composés hybride riche en liaison hydrogène (acide anthralinique) ».khenchela, université Abbas laghour .2012.P67, (13).

²Guenifa. F, mémoire de magister « Synthèse, caractérisation par diffraction des rayons x et liaisons hydrogène de nouveaux composés hybrides à base de perchlorate », Constantine. Université Mentouri. 2008. P132 ,(11).

- Un groupement amine supplémentaire (glutamine, lysine, arginine),
- Aromatique (phénylalanine, tyrosine, tryptophane)
- Un groupement imine (histidine et proline).
- La glycine est l'acide aminé le plus simple avec un atome d'hydrogène pour substituant latéral.³

II.3. Classification des acides aminés:

Il est pratique de classer les acides aminés en fonction du caractère de leurs chaînes latérales, ils entrent à peu près dans quatre catégories : polaire chargés, polaire non chargés, non polaires, et acides aminés doués de propriétés particulières.

II.3.1. Polaires chargés:

Les acides aminés de ce groupe ont l'acide aspartique, l'acide glutamique, la lysine et l'arginine, ces quatre acides aminés possèdent des chaînes latérales dont la charge peut devenir complète parce qu'ils renferment des acides et bases relativement forts. En prenant un pH égal à 7 comme référence. Les acides aminés «acides» comme l'acide aspartique et l'acide glutamique, possèdent des groupements carboxyle supplémentaires qui sont habituellement ionisés (chargés négativement). Les acides aminés «basique» possèdent des groupements chargés positivement.

II.3.2. Polaires non chargés:

Celles-ci contiennent des groupements qui forment des liaisons hydrogène avec l'eau. Associées aux acides aminés chargés, elles sont souvent décrites comme hydrophiles (attirant l'eau), ces acides aminés sont souvent assez réactifs, se trouvent dans cette catégorie l'asparagine et la glutamine (amides des acides aspartique et glutamique), la thréonine, la sérine et la tyrosine.

II.3.3. Non polaires:

Les chaînes latérales de ces acides aminés sont hydrophobes et ne sont pas capables de former des liaisons électrostatiques ni de réagir avec l'eau. Les acides aminés de cette

³Cousin. A, thèse de doctorat « Quantification des acides aminés à chaîne ramifiée sur tache de sang séché par spectrométrie de masse tandem couplée à une chromatographie liquide haut performance intérêt dans le suivi de la lécanore ». Bordeaux. Université – Victor Segalen. 2014.P102, (20).

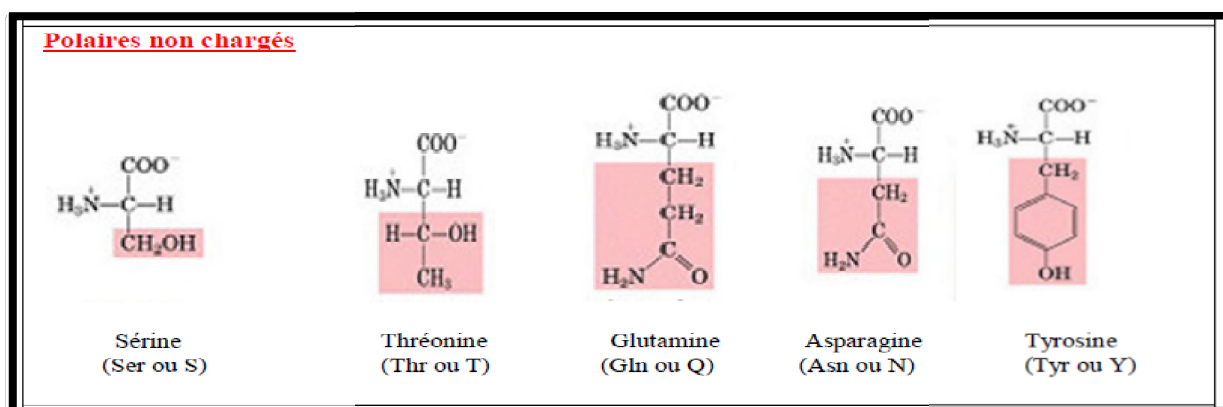
catégorie sont l'alanine ,la valine ,la leucine, l'isoleucine, le tryptophane ,la phénylalanine et la méthionine.

Les chaînes latérales des acides aminés non polaires sont généralement dépourvues d'oxygène et d'azote, ces acides aminés diffèrent sur tout par leur taille et leur forme qui donnent à l'un ou l'autre la capacité des 'insérer avec précision dans un espace particulier au cœur d'une protéine, ou ils s'associent entre eux par des forces de Vander Wailes et des interactions hydrophobes.

II.3.4. Les acides aminés aux propriétés particulières :

La glycine, proline et cystéine ont des propriétés particulières qui les distinguent des autres. La chaîne latérale de la glycine ne contient qu'un atome d'hydrogène, et c'est pour cela que la glycine est un acide aminé tellement important. À cause de l'absence de chaîne latérales, les résidus glycine permettent le rapprochement très étroite de deux polypeptides (ou de deux segments d'un même polypeptide).

En outre, la glycine est plus flexible que les autres acides aminés et sa présence est utile dans les parties du squelette qui doivent se déplacer ou servir de charnière (la particularité de la proline est la participation des on groupement -amine à un cycle ce qui en fait un acide aminé). La proline est un acide aminé hydrophobe qui ne trouve pas facilement place dans une structure se conduire organisée. La cystéine possède un groupement sulfhydrile réactif (-SH) elle est souvent liée par covalence à un autre résidu cystéine par un pont disulfure (-SS-).⁴



⁴Berbouche.D,mémoire de master « Etude théorique et modélisation des quelques molécules biologiques actives »Biskra , Université Med Khider. P85,(15-17).

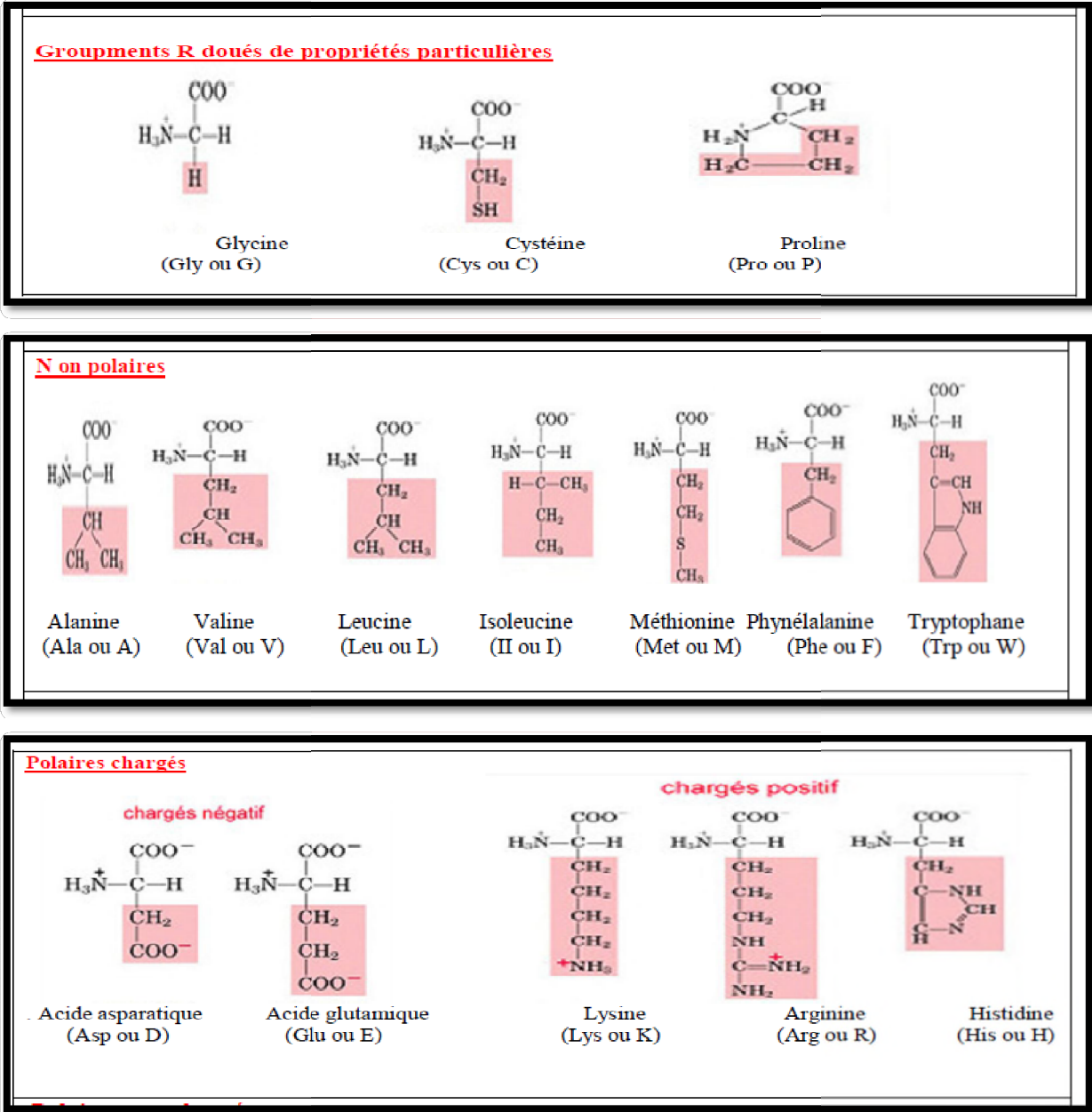


Figure II.2: Les structures chimiques des acides aminés.

II.4. Rôles des acides aminés dans la chimie et en sciences de la vie :

II.4.1. Acides aminés en chimie :

L'importance physiologique du α -acides aminés assure un intérêt soutenu pour leur chimie, en particulier dans l'exploration pharmaceutique pour de nouvelles drogues, et pour leur synthèse, réactions et propriétés physiques. De même que souvent le cas quand la chimie d'une classe biologiquement importante des composés est vigoureusement développée, une gamme croissante des utilisation sa été identifiée pour le α -acide aminé dans le contexte plus large de la synthèse stéréo-sélective de laboratoire (étude sycompris des itinéraires synthétiques biomimétique).

II.4.2. Acides aminés en sciences de la vie :

Indépendamment de leurs rôles principaux, en particulier leur utilisation en tant que blocs constitutifs pour la condensation dans des peptides et protéines, les α -acides aminés sont employés par des usines, des mycètes et des bactéries en tant que blocs constitutifs biosynthétiques. Beaucoup d'alcaloïdes sont dérivés de la phénylalanine et de la tyrosine, par exemple les pénicillines et les céphalosporines sont biosynthétisés des tri peptides.⁵

L'importance médicale et biologique de quelques acides aminés est résumée dans le (Tableau II.1) :

Tableau II.1 : Les structures chimiques des acides aminés.^{6,7}

Groupes	Acides aminés	Fonction métaboliques
Acideaminés Aliphatiques	Glycines ($C_2H_5NO_2$)	Synthèse des purines acides, nucléiques, porphyrine ,créatine, glutathion ,sels biliaires .
	Alanine ($C_3H_7NO_2$)	Métabolisme glucidique, glycolyse.
	Valine($C_5H_{11}NO_2$)	Métabolisme du muscle, croissance et réparation des tissus.
	Leucine($C_6H_{13}NO_2$)	Régulation de la glycémie, production des hormones de croissance. croissances et réparation des tissus.
	Isoleucine ($HOCCH(NH)CH(CH)CH_3$)	Formation de l'hémoglobine, régulation de la glycémie.
	Proline($C_5H_9NO_2$)	Structures des protéines (ex: collagènes).
Acideamines Hydroxyles	Sérine($C_3H_7NO_3$)	Synthèses des purines, créatine, porphyrine, participe a la production d'anticorps .
	Thréonine ($C_4H_9NO_3$)	Indispensable pour la croissance, formation du collagène et de l'élastine fonctionnement

⁵Zemallach.E.Ouarri .Y,mémoire de magister « Etude de la formation des complexes de la L-sérine avec les sels de nickel(II), et de fer(II) Détermination de la conductivité ; étude de l'effet antibactérien du complexe synthétisé » Oran, université de Mohamad Boudiaf. P102, (11-12).

⁶Apports nutritionnels conseillés pour la population française, 3ème édition, Cnerna-cnrs ,2001.

⁷:http://www.ajinomoto.co.jp/ajinomoto/Life/e_aminoscience/bc/index.html

		du foie .
Acidesaminés Soufrés	Cystéine ($C_3H_7NO_2S$)	Actions de détoxication production du collagène élasticité et texture de la peau ,du glutathion de la taurine des sels biliaires .
	méthionine ($C_5H_{11}NO_2S$)	Maintien le fonctionnement du foie antioxydant, précurseurs de la créatine ,la choline .
Acides aminés à noyau aromatique	Phénylalanine($C_9H_{11}NO_2$)	Systèmes nerveux, fonctionnement de la mémoire, précurseur d'hormones thyroïdiennes .
	Tyrosine($C_9H_{11}NO_3$)	Précurseur de la mélanine, adrénaline et thyroxines .fonctionnement de la thyroïde.
	Tryptophane($C_{11}H_{12}N_2O_2$)	Précurseur de la production de sérotonine, d'acide nicotinique.
Acidesamines Amides	Asparagine($C_4H_8N_2O_3$)	Système nerveux.
	Glutamine($C_5H_{10}N_2O_3$)	Détoxication de l'ammoniac, formation des bases azotées, fonctionnement du cerveau.
Acidesamines Di carboxyliques	Acideaspartique($C_4H_7NO_4$)	Cycle de l'urée, formation des nucléotides, production d'anticorps.
	Acideglutamique($C_5H_9NO_4$)	Cycle des acides tricarboxyliques, participe à la néoglucogenèse, neurotransmetteur cérébral, transport du potassium, précurseur du glutathion (système immunitaire intestinal, fourniture d'énergie)
Acideaminésdi basiques	Lysine ($C_6H_{13}NO_2$)	Développement des os, production d'anticorps, d'hormones d'enzymes.
	Histidine($C_6H_9N_3O_2$)	Formation de l'hémoglobine, promoteur de la formation de leucocytes .croissance et réparation des tissus .
	Arginine ($C_6H_{14}N_4O_2$)	Détoxication de l'ammoniac, du mercure, métabolisme du glycogène .

II.5.Importance biologique:

Le rôle des acides aminés est multiple:

II.5.1.Structural:

Les acides aminés sont les monomères des protéines: leur nature, l'ordre dans le quel ils s'enchaînent, leurs rapports spatiaux mutuels sont les déterminants de la structure et de la fonction des protéines.

II.5.2Energétique:

Les acides aminés peuvent être, comme le glucose, les acides gras et les corps cétoniques, substrats énergétiques.

II.5.3.Métabolique :

Les acides aminés sont des précurseurs plus ou moins directs de molécules d'intérêt biologique, leur catabolisme fournissant des atomes et groupements d'atomes utilisés lors de réactions de synthèse (exemple: histidine et histamine, aspartate ou glycofolle et synthèse des nucléotides puriques et pyrimidiques).

II.5.4.Fonctionnel:

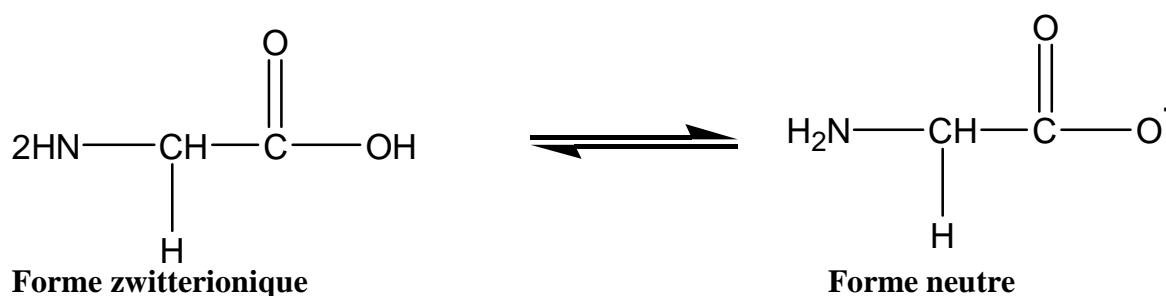
Certains acides aminés ont en soi des propriétés biologiques importantes telque la transmission de l'influx nerveux par la glutamine.⁸

II.6.Propriétés acido-basiques :

Les acides carboxyliques (-COOH) ne peuvent pas coexister avec des bases faibles comme les Amines (-NH₂). En milieu aqueux, le groupement acide carboxylique des acides aminés donne son proton au groupement amine. Les acides aminés possèdent donc une structure zwitterionique (un atome porte une charge positive : -NH₃⁺ et un autre porte une charge négative (-COO⁻) (Figure 3).⁹

⁸Guenifa. F, mémoire de magister « Synthèse, caractérisation par diffraction des rayons x et liaisons hydrogène de nouveaux composés hybrides à base de perchlorate ». Constantine, Université Mentouri. 2008. P132.(14).

⁹Guenifa. F, mémoire de magister« Synthèse caractérisation par diffraction des rayons x et liaisons hydrogène de nouveaux composés hybrides à base de perchlorate ». Constantine, Université Mentouri. 2008. P132.(16).

Figure II.3 : Structure des acides L- α -aminés.

II.7. Les acides aminés non naturels:

Généralement, le terme acide aminé doit impliquer d'autres acides aminés qui ne sont pas mentionnés dans la figure et couvrant également des β , γ , etc... Acides aminés. Donc le terme acide aminé peut couvrir une large variété d'acides résumés dans la (Figure II.4)

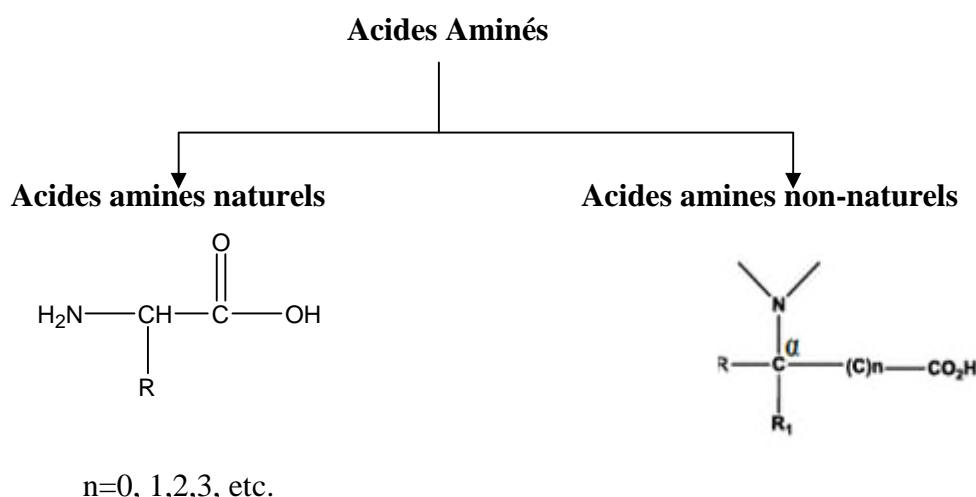


Figure II.4 : type des acides aminés

Les acides aminés non naturels peuvent être représentés par la formule générale précédente. Ils peuvent paraître similaires aux acides aminés naturels quand n=0, mais ils sont différents dans le R, R' et les groupes aminés.

II.7.1. Les acides aminés aliphatiques non naturels :

Tout acide aminé possédant un groupe(s) aminé et un groupe(s) carboxylique attaché à des atomes de carbones cycliques ou acycliques mais non aromatiques.¹⁰

¹⁰ Ben hammadi. S, Thèse de Doctorat « Synthèse, activité biologique et formation des complexes des 1,3,4-oxadiazole-2-thiones dérivés de quelques acides aminés aromatiques ». Oran. Université de M. Boudiaf. 2010. P157,(10).

II.7.1.1. Acides aliphatique acyclique :

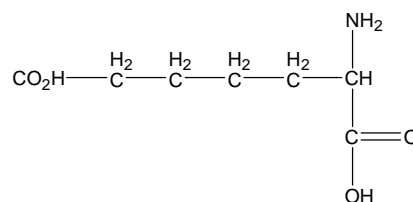
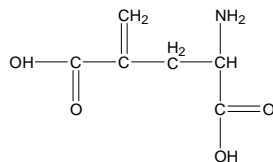


Figure II.5: α -méthylène acide glutamique¹¹. Figure II.6: α -acide aminadipique.¹²

II.7.1.2. Acides aliphatiques cycliques : sont représentés sous différentes formes quand le groupe aminé fait part du cycle ou quand le groupe amine et /ou le groupe carboxylique est relié au cycle.

Exemple :

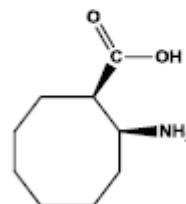
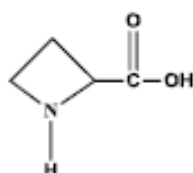


Figure II.7 : Azetidine-2-acide carboxylique¹³. Figure II.8 : 2-Amino-1-cyclooctane acide carboxylique¹⁴

II.7.2. Les acides aminés aromatiques non naturels :

Pour cette classe d'acides aminés, le groupe aminé fait partie du cycle aromatique portant le groupe acide carboxylique, ou le groupe aminé est relié directement au cycle aromatique comme le montre les catégories suivantes.¹⁵

¹¹Powell et al, Preparative Biochemistry, 11, 1981, (339-350).

¹²Lormans. S, Lowenthal. A, Clinica Chimica Acta, 57, 1974, (97-101)

¹³Kristensen, P.O.Larsen, Phytochemistry, 13, 1974, (2791-2798).

¹⁴F.Fulöp, G.Bernath, K.Pihlaja, A.R.Karitzky "Advances in-Heterocyclic Chemistry"; Elsevier, New York. 69, 1997, (350-477).

¹⁵Azizi.N, Mohamed R,Saidi, Tetrahedron, 63, 4, 2007, (888, 891)

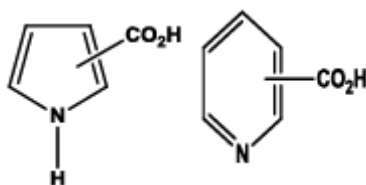
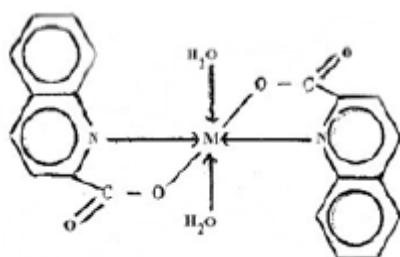


Figure II.9 : Acides aminés aromatique non naturelles.

II.8.L'importance des acides aminés non naturels :

La littérature en chimie organique est riche dans le domaine des propriétés et utilisations des acides aminés non naturels. Vu que les acides aminés non naturels sont distribués en un grand nombre de classes, leurs importances dans leurs applications sont très variées ; est relié à chaque composé séparément.

Quelques types d'acides, comme les α ou β cycliques et les acides aminés aromatiques ont une grande tendance à une complexation métallique comme le montre l'exemple suivant:



M=Mg, Ca, Sr, ou Ba

Figure II.10: complexation des alcalin eux-terreux avec l'acide quinaldinique

Quelques acides aminés ont des activités biologiques comme : l'acide nicotinique (vitamine B6) dont sa carence provoque une maladie appelée la pellagre et est utilisée comme vasodilatateur périphérique par une détente directe des muscles lisses vasculaires.

Notre travail il va se baser sur l'amino-2-acide benzoïque (acide anthranilique) (**Figure II.11**) joue un rôle très important dans les processus chimiques et biologiques. Il est largement impliqué en tant que matière première pour la synthèse des composés biologiquement actifs et des médicaments. L'acide anthranilique (**Figure II.11**) stimule la sécrétion du lait des mammifères femelles (il est appelé vitamine L1).¹⁶

¹⁶ Prakash.D,Shafayat.M,Prasad.N.K.,Gapta.O.P,Oriental Journal of Chemistry, 9,1,1993, (43-46)

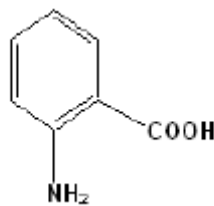


Figure II.11 : acide 2- Aminobenzoïque

II.9.L'acide anthranilique :

II.9.1.Définition :

L'acide anthranilique ou 2-aminobenzoïque ou ortho-aminobenzoïque ($C_7H_7NO_2$) est un acide aminé constitué d'un noyau benzénique substitué par une fonction acide carboxylique et une fonction amine. On le considère parfois comme la « vitamine L ».

L'acide anthranilique est aromatique qui se produit physiologiquement comme métabolite du tryptophane d'acide aminé. Il est employé commercialement comme intermédiaire dans la synthèse de colorants.¹⁷

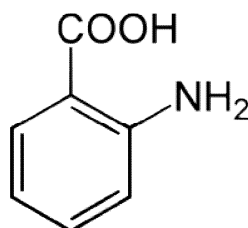


Figure II.12 : La structure de L'acide anthranilique.

II.9.2.Propriétés :

L'acide anthranilique se présente sous la forme d'un solide incolore (lorsqu'il est pur) à jaune, fondant de 146 à 148 °C. Il est peu soluble dans l'eau froide mais fortement à chaud. Il est inflammable et peut produire des oxydes d'azote lorsqu'il brûle. Il se décompose à 200 °C en dégageant du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et des oxydes d'azote. Il réagit dangereusement avec les oxydants et les bases. Il serait sensible à une exposition prolongée à la lumière et à l'air. Il possède un goût sucré.

¹⁷Noller, C. R., (1965).Chemistry of Organic Compounds, W. B. Saunders Co., Philadelphia, p 599

Tableau II.2 : Les principales propriétés physiques de L'acide anthranilique.

Propriétés physiques	
T° fusion	146 à 148 °C
T° ebullition	décomposition à 200 °C
Solubilité	dans l'eau à 25 °C : 6 g·l ⁻¹
Masse volumique	1,4 g·cm ⁻³
T° d'auto-inflammation	> 530 °C

Tableau II.3: Les principales propriétés chimiques de L'acide anthranilique.¹⁸

Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₇ H ₇ NO ₂
Masse molaire	137,136 ± 0,0069 g·mol ⁻¹
	C 61,31 %, H 5,14 %, N 10,21 %, O 23,33 %, pKa
	2,14

II.9.3.Rôle biologique :

L'acide anthranilique est bio synthétisé à partir de l'acide chorismique C'est un précurseur de l'acide aminé tryptophane qui est obtenu via l'attachement d'un groupe phosphoribosyl pyrophosphate au groupe amine.

II.9.4.Synthèse :

L'acide anthranilique est obtenu par l'action d'un hypohalogénite sur le phthalimide (réarrangement d'Hofmann) ou par réduction de l'acide 2-nitrobenzoïque (Béchamp par le fer en milieu acide ou par l'hydrogène en présence d'un catalyseur).

II.9.5.Utilisations :

L'acide anthranilique est un intermédiaire dans la production de teintures, de pigments et de saccharine. C'est aussi un précurseur dans la synthèse de l'indigo; il est pour ce faire converti en 2-nitrobenzaldéhyde. Lui et ses esters sont utilisés pour préparer des parfums imitant le jasmin et l'orange, des composés pharmaceutiques (notamment des diurétiques de l'anse comme le furosémide), des absorbeurs d'ultra-violets, des inhibiteurs de corrosion pour les métaux et des inhibiteur de moisissure dans la sauce de soja.

¹⁸ https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_anthranilique

L'acide anthranilique et son dérivés N-acétylé font partie des substances contrôlées (ils sont par exemple sur la Liste I des produits chimiques contrôlés par la DEA car c'est un précurseur de la méthaqualone, un sédatif aussi utilisé comme drogue euphorisante).

L'acide anthranilique peut être utilisé en synthèse organique pour générer l'intermédiaire benzine.

En gravimétrie, on utilise une solution à 1 % d'acide anthranilique pour précipiter l'argent, le cadmium, le cobalt, le cuivre, le fer, le mercure, le manganèse, le nickel, le plomb et le zinc.¹⁹

II.9.6.L'acide anthranilique dans la synthèse des parfums :

Son ester méthylique est largement utilisé en parfumerie (senteur orange). Comme l'anthranilate de méthyle.

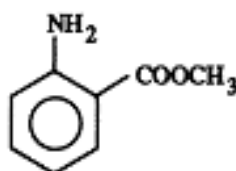
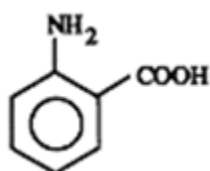


Figure II.13 :L'anthranilate de méthyle.

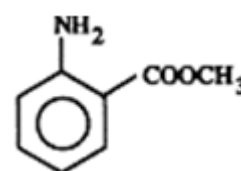
L'anthranilate de méthyle possède une odeur de fleur d'orange ; il est utilisé dans la composition d'arômes de jus de raisin et d'agrumes. Ce composé est préparé par estérification de l'acide anthranilique par le méthanol.²⁰



+



→



Acide anthranilique

Méthanol

Anthranilate de méthyle

II.9.7.L'acide anthranilique dans la synthèse des anti-inflammatoire :

L'acide anthranilique est un acide qui entre dans la famille des anti-inflammatoire, les dérivés de l'acide anthranilique sont des anti-inflammatoires non stéroïdiens répartis en plusieurs familles chimiques :

¹⁹Allouche.F. These de magister « composés hybrides :les liaisons hydrogène dans les dérivés de l'acide anthranilique ».2008

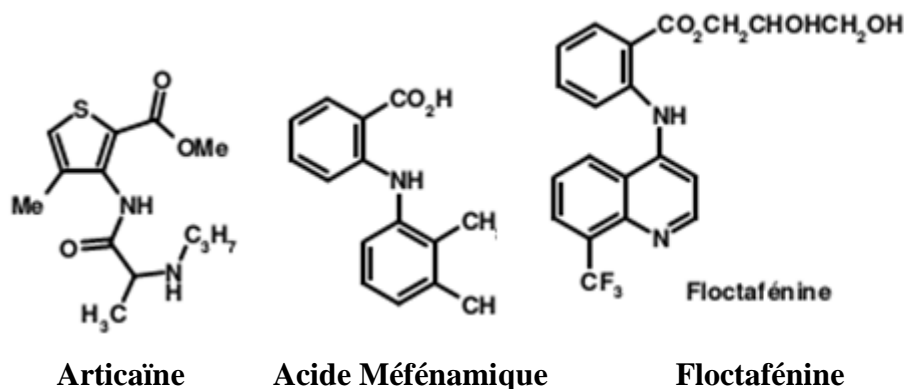
²⁰Nicolas, S., (1997-1998). Diplôme Maîtrise de chimie, Industrie et Synthèse, Parfums et Arômes, Université de Littoral.

Dunkerque

• Les AINS (anti-inflammatoires non stéroïdiens) fénamates, dérivés de l'acide anthranilique, avec l'acide niflumique.

• Les dérivés pyrazolés, avec la phénylbutazone.

L'acide méfénamique et la floctafénine qui sont des dérivés d'acide anthranilique possèdent également des propriétés antalgiques. On sait également que l'articaïne, analogue thiophénique d'acide anthranilique, possède des propriétés anesthésiques



L'acide Méfénamique et les méclofénamates²¹, les deux dérivés acides N-phenylanthranilique, ont été employés comme agents anti-inflammatoires dans la thérapie.

Un travail a été effectué sur la variation structurale de cette sous-classe des médicaments largement connus sous le nom de médicaments anti-inflammatoires Non-Steroidal (NSAID).

La littérature récente prouve que les substitutions à la position 2 de l'acide anthranilique (l'acide 2-aminobenzoïque) par différentes groupements modulent nettement l'activité anti-inflammatoire²²

Il est montré que :

- Les dérivés substitués de benzylidène modèrent le profil anti-inflammatoire.
- La cyclisation de ces dérivés substitués de benzylidène dans des dérivés de pyrazoline augmente la propriété d'inflammation.
- La présence de para-méthoxyphénylique ou le méta-méthoxypara-hydroxyphenyl comme substituant obtiennent une augmentation remarquable d'activité anti-inflammatoire.
- l'isomère para-méthoxy a montré une meilleure activité anti-inflammatoire que l'isomère méta-méthoxy.²³

²¹Goel, B., Ram, T., Tyagi, R., Bansal, E., Kumar, A., Mukherjee, D., Sinha, J.N., 1999 Eur. J. Med. Chem. 34(265–269)

²²Kumar, A., Jaju, B.P., Sinha, J.N., 1990. Ind. J. Pharm. Sci. 1 (257–260).

²³Sharma, S., et al , 2002. Eur. J. Med. Chem. 37,(689–697).

II.10.La liaison chimique :

En 1916, deux classes de liaisons chimiques ont été décrites : la liaison ionique par Walther Kossel (Allemagne) et la liaison covalente par G. N. Lewis (Université de Californie). Ils se sont basés sur l'idée qu'un noyau chargé positivement est entouré d'électrons ordonnés en couches ou niveaux d'énergie concentriques. Sur chaque couche, il y a un nombre maximum d'électrons, deux dans la première, 8 dans la deuxième, 18 dans la troisième ou 8 si c'est la dernière couche, et ainsi de suite. La stabilité maximale est obtenue quand la couche externe est remplie, comme dans les gaz rares ou nobles (8 électrons sur la dernière couche). Avec les liaisons ioniques comme avec les liaisons covalentes, les atomes ont tendance à acquérir une configuration électronique stable.

II.10.1.Type de liaisons:

II.10.1.1.liaison interatomiques ou intermoléculaires :

1-Liaison métallique:

S'établit entre atomes d'électronégativités faibles et possédantes peu d'électrons sur leur couche externe (1, 2 ou 3 électrons)

-mise en commun d'électrons non pas sur 2 atomes mais sur un nombre illimité d'atomes, phénomène de délocalisation des électrons dans tout l'échantillon non dirigée dans l'espace.²⁴

II.10.1.2.Liaisons fortes:

Dans l'organisme, les molécules intervenant dans les processus biologiques peuvent être définies comme des groupements d'atomes ayant une stabilité suffisante pour conserver leur identité lorsqu'elles sont en interaction avec l'environnement. Cette stabilité est assurée par les interactions intramoléculaires qui sont les liaisons chimiques : liaisons covalentes et liaisons ioniques.

II.10.1.3.Liaisons faibles:

Les liaisons physiques sont des interactions qui ont lieu pour des distances plus élevées que les liaisons chimiques. Pour la plupart d'entre elles, elles ont une intensité moindre que les liaisons chimiques, mais leur portée est bien plus grande. Cela permet aux molécules de réagir avec d'autres éléments éloignés du milieu. Ce sont ces interactions qui régissent l'évolution des biomolécules, et notamment les changements conformationnels. A l'intérieur

²⁴ Lagha .S .mémoire de master « étude de la structure électronique de quelque composé par la méthode Huckel et Huckel étendue».Khenchella .université de khenchella. 2014.P 745 , (12).

des cellules par exemple, le repliement des protéines est régi par ces interactions avec le milieu. Un certain nombre de liaisons physiques qui jouent un rôle important en biologie comme la liaison van der- waals et la liaison hydrogène.²⁵

II.10.2. Les Liaisons Hydrogène :

La liaison hydrogène, est une liaison dont peu de monde soupçonnait l'importance il y a quelques années encore. Pourtant, on pourrait la baptiser "la liaison de la vie", au même titre que l'on pourrait baptiser H₂O "la molécule de la vie" (Figure 4), vu le rôle primordial qu'elle joue dans les processus biologiques au niveau moléculaire.

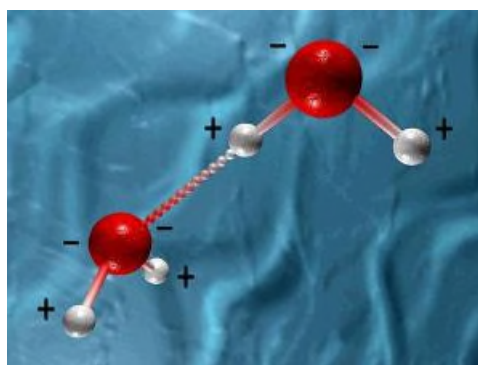


Figure II.14: Liaison hydrogène dans une molécule d'eau.

La liaison hydrogène est omniprésente dans la chimie des gaz, des liquides et des semi-conducteurs et on a observé ses conséquences longtemps avant qu'elle ait été identifiée. Beaucoup de publications du 19^{ème} au début du 20^{ème} siècle tournent autour de la liaison hydrogène. Le terme « nebenvalenz (proche valence) » et « innerekomplexsalzbildung (intérieur complexe) » ont été employés par les chimistes allemands Werner, Hantzsch et Pfeiffer pour décrire les liaisons hydrogène. Un article publié par Moor et winmill sur les propriétés des amines en solution et où le terme « Union faible » a été utilisé pour décrire les liaisons hydrogène a longtemps servi comme référence pour l'étude de ces liaisons.²⁶

II.10.2.1. Définition de La liaison d'hydrogène et ces trois types:

La liaison d'hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette liaison hydrogène est notée D-H...A où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur. Elle est formée quand l'électronégativité définie

²⁵Guillaume.R, thèse de doctorat « Application des modes statiques à l'étude de la flexibilité des protéines : vers un processus de docking ». France. Université de Toulouse. ,2010. P134, (17-19).

²⁶Bensegueni. M, mémoire de master « Etude structural par diffraction du RX et établissement des graphes du modèles des liaisons hydrogène de nouveaux composes hybrides».Constantine. Université Mentouri. 2007. P87 ,(10-11).

par Pauling, de (D) relativement à H dans la liaison covalente D-H est de telle sorte que l'électron de H est déplacé vers (D) de façon à ce que l'atome d'hydrogène soit partiellement chargé. Pour qu'un atome (A) soit accepteur il doit avoir un doublet libre ou des électrons p polarisables. La valeur de la liaison hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de Van Der Waals et les liaisons covalentes. Une forte liaison hydrogène ressemble à une liaison covalente et une liaison hydrogène faible ressemble à une interaction type Van Der Waals.

On définit la liaison hydrogène par trois variables :

- La distance donneur-hydrogène : D-H.
- L'interaction hydrogène-accepteur : H...A.
- L'angle donneur-hydrogène-accepteur : D-H...A.

Il existe une relation entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A, plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit. Suivant les valeurs de ces trois variables, on peut classer les liaisons hydrogène dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faibles (**Tableau II.4**)²⁷

Tableau II.4 : Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles.

	Très Forte	Forte	Faible
Énergie de liaison (-kcal/mol)	15-40	4-15	<4
Exemples	[F...H...F] [N...H...N] P-OH...O=P	O-H...O=C N-H...O=C OH...O-H	C-H...O ⁺ OH...p OsH...O
Vibration ν_s en IR	>25%	5-25%	<5%
Longueurs de liaison	H-A ~ D-H	H...A >D-H	H...A >>D-H
D-H (Å)	0.05-0.2	0.01-0.05	=0.01
D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.0-4.0
H...A (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.0-3.0
Liaisons inférieures à l'interaction de Van Der Waals	100%	~ 100%	30-80%
L'angle (D-H...A) (θ) (°)	175-180	130-180	90-150

²⁷Balabed.KH, mémoire de master « Etude Dynamique et quantique de la liaison hydrogène faible ».Oran. université d'Oran, 2012 .p81,(5).

En chimie supramoléculaire, la liaison hydrogène peut contrôler et diriger les formes et les structures parce qu'elle est suffisamment forte et suffisamment directionnelle.

Cette commande est fiable et reproductible, elle se situe dans une intermédiaire de gamme d'énergie entre les interactions de Van Der Waals et les liaisons covalentes. On utilise fréquemment l'expression "forces de Van Der Waals" pour indiquer des forces d'attraction intermoléculaires s'exerçant entre des molécules neutres (**Figure II.15**)²⁸

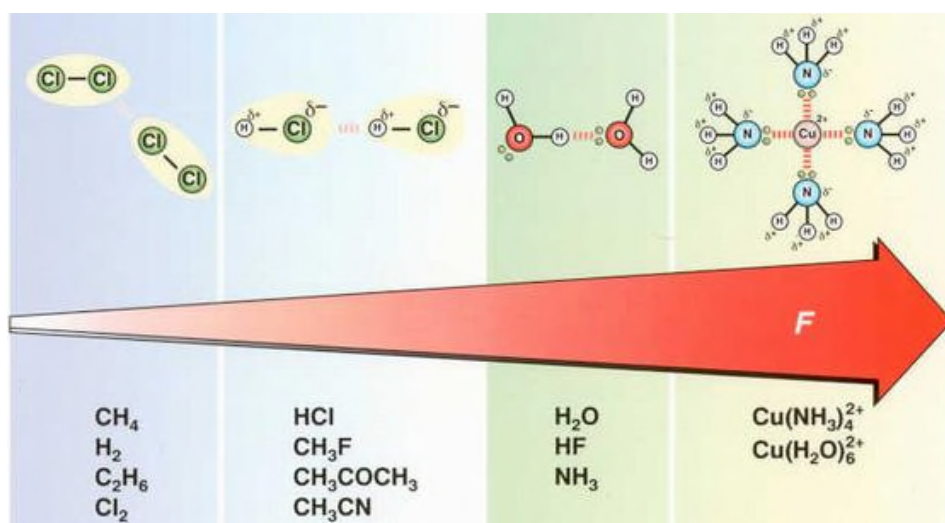


Figure II.15 : Forces d'attraction intermoléculaires.

II.11. Propriétés de la liaison hydrogène:

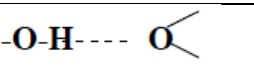
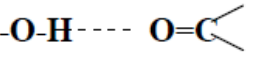
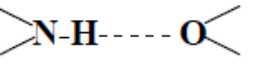

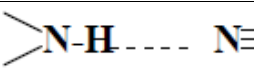
II.11.1. Contraction de la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur :

La distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur est bien plus petite que pour une liaison de Van Der Waals, les molécules se rapprochant beaucoup plus que ne le permet la somme des rayons de Van Der Waals. La distance entre l'atome donneur D et l'atome accepteur A, est alors approximativement égale à la somme des rayons de Van Der Waals des atomes D et A. La distance H-----O est par exemple d'environ 1,9 Å dans le complexe $\text{N-H} \cdots \text{O}=\text{C} \cdots$, alors que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'hydrogène et d'oxygène est de 2,6 Å. La liaison covalente H-O est par contre d'environ 1,0 Å. Dans les molécules biologiques les longueurs de liaisons hydrogène sont comprises entre 2,8 et 3,1 Å (**tableau II.5**)²⁹

²⁸ Kagan, C. R., Mitzi, D. B. & Dimitrakopoulos, C. D., 1999. Science, 286,(945-947).

²⁹ Balabed.KH, mémoire de master « Etude Dynamique et quantique de la liaison hydrogène faible ».Oran. Université d'Oran. 2012 .p81, (5).

Tableau II.5: Fréquentes longueurs de liaisons hydrogène dans les molécules biologiques.

	distance D ^{...A} (Å)	
	2,8 ± 0,1	Liaison H dans l'eau
	2,8 ± 0,1	Liaison H entre molécule et l'eau
	2,9 ± 0,1	Liaison H entre molécule et l'eau
	2,9 ± 0,1	Liaison H très importante dans la structure des molécules biologiques.
	3,1 ± 0,2	Liaison H très importante dans la structure des molécules biologiques.

II.12. Energie de la liaison :

L'énergie de liaison compte quatre contributions attractives et une contribution répulsive. La contribution attractive majoritaire (pour au moins 2/3 de l'énergie de liaison) est électrostatique et correspond à l'interaction coulombienne entraînant les dipôles de molécules voisines à s'aligner selon le principe d'énergie minimale. Les autres sont dues, à la polarisation d'une molécule sous l'influence du champ créé par sa voisine, au transfert de charge due à la délocalisation intermoléculaire des électrons, et à la corrélation de phase entre les déplacements instantanés des électrons qui stabilise la liaison. La contribution répulsive est une conséquence du principe d'exclusion.

L'énergie d'une liaison hydrogène est de quelques dizaines de kilo Joules par mole, alors qu'une liaison de Van der Waals a une énergie entre 1 et 4 kJ/mol, pour plusieurs centaines de kJ pour les liaisons covalentes. L'énergie de la liaison hydrogène est d'environ 22,5 kJ/mol pour un dimère d'eau.

Cette énergie de liaison hydrogène est de l'ordre de celles mises en jeu dans les fluctuations thermiques à la température ambiante (300 K), ce qui explique son rôle essentiel dans les processus biologiques dont la réactivité est souvent conditionnée par l'évolution dynamique du réseau de liaisons hydrogène.³⁰

³⁰Cavillon, F, thèse de doctorat « Caractérisation de la liaison hydrogène dans des systèmes moléculaires d'intérêt biologique par diffusion de neutrons ».France. Université de Lille. 2004. P 142 ,(16-17).

III.Introduction :

Les méthodes expérimentales scientifiques consistent à tester la validité d'une hypothèse, en reproduisant une expérience et en faisant varier un paramètre. Le paramètre que l'on fait varier est impliqué dans l'hypothèse. Le résultat de l'expérience valide ou non l'hypothèse. La démarche expérimentales est appliquée dans les recherches en biologie, physique, chimie, psychologie, ou encore l'archéologie.

Certains soutiennent que le savant **Ibn Al Haytham** a été l'un des premiers à faire la promotion des méthodes expérimentales. Dans ce chapitre on va parler de quelque méthode expérimentale comme les rayons X, l'infrarouge. Et aussi du logiciel utilisé pour nos calculs théoriques.

III.1.Diffraction du rayon x :

III.1.1. Introduction :

Les rayons X ont été découverts en 1895 par W. Röntgen à Würzburg en Allemagne. Il baptise les rayons qu'il a découverts "Rayons X" avec le "X" comme l'inconnue en mathématiques. Le pouvoir des rayons X, qui a semblé merveilleux, de traverser des parois opaques et de révéler l'intérieur du corps humain a immédiatement donné un grand retentissement populaire à cette découverte scientifique. Les premières applications (tableau I.1) ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro.

Tableau III.1 : Méthodes d'analyse utilisant un rayonnement incident électromagnétique.

Rayonnement incident			
Effet	Infrarouge	Lumière, UV	Rayons X
Absorption	FTIR	Spectrométrie d'absorption	Radiographie
Fluorescence			Spectrométrie de fluorescence X
Diffraction			Diffraction X
Effet photoélectrique			XPS, ESCA

En 1912 le physicien Laue détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances

entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés¹.

III.1.2. Définition :

Les Rayon X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde d'Angstrone produits par bombardement d'électrons sur une cible (généralement métallique).

Les Rayon X représentent le rayonnement le plus énergétique que puisse émettre un atome.²

III.1.3.Principe :

Les rayons -X sont des radiations électromagnétiques de courte longueur d'onde (0.01 et 5 nm environ).A cause de leurs propriétés, les rayons-X sont utilisés dans divers domaines. Ils sont plus particulièrement dans le domaine de la détermination des structures cristallines. Le principe des rayons-X consiste en une interaction de ces derniers avec la matière à analyser.

L'énergie de ce rayonnement est généralement exprimée en eV, la valeur de cette énergie est donnée par la relation suivante :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

h: la constante de Planck,

c:la vitesse de la lumière.

λ: la longueur d'onde des rayons-X.³

III.1.4. Radiocristallographie :

La radiocristallographie est l'étude des cristaux à l'aide des rayons X.

Lorsque le rayonnement X rencontre un cristal.il subit .en particulier. Le phénomène de diffraction qui permet de déduire deux types d'information :

- la nature du corps étude.
- sa structure.

¹**Djouama. M.** mémoire de master « Etude des diagrammes de diffraction des rayons x des composés ioniques de type NaCl ».Biskra. Université de Med khider.**2013**.P80 (4)

²**HENECHÉ.CH.** Mémoire de Master,« Synthèse et caractérisation par diffraction des Rayons X d'un composé hybride ».Khenchela .université Abbas laghour;**2013**,p67 (27).

³**FOUDIA.M.**,Thèse de Doctorat« Contribution à l'étude du rôle de l'eau de structure dans le mécanisme de formation de α -PbO₂ ».Sétif. université Ferhat abbas.**2011**.P 103(42).

La radiocristallographie permet donc d'allier l'analyse qualitative et l'analyse structurale. La résolution de problème cristallographique passe par de la notion de diffractions rayons X et des neutrons.

La mesure des intensités diffractées est indispensable. Dans de très nombreuses applications de la radiocristallographie. À la description de la structure des matériaux (identification et dosage des phases. Description de la texture cristallographique.etc...)⁴

III.1.5.Nature des RX :

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique, au même titre que la lumière visible, l'ultra-violet, l'infrarouge, les micro-ondes, les ondes radio ou les rayons gamma. Les ondes électromagnétiques sont classées et nommées en fonction de leur domaine de fréquence (**figure III.1**). Bien que de même nature, les ondes d'un domaine de fréquence à l'autre correspondent à des mécanismes d'émission différents et exigent des techniques différentes de détection.

On appelle rayons X les ondes électromagnétiques dont les fréquences sont comprises entre 10^{16} Hz et 10^{20} Hz. Les longueurs d'ondes sont de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-12} m et les énergies des photons X sont comprises entre 40 et 4×10^5 eV(*). Ces énergies sont de l'ordre de grandeur des énergies de liaison des électrons des couches internes des atomes (de l'ordre du KeV). Le domaine des rayons X se situe entre l'ultra-violet et les rayons gamma.⁵

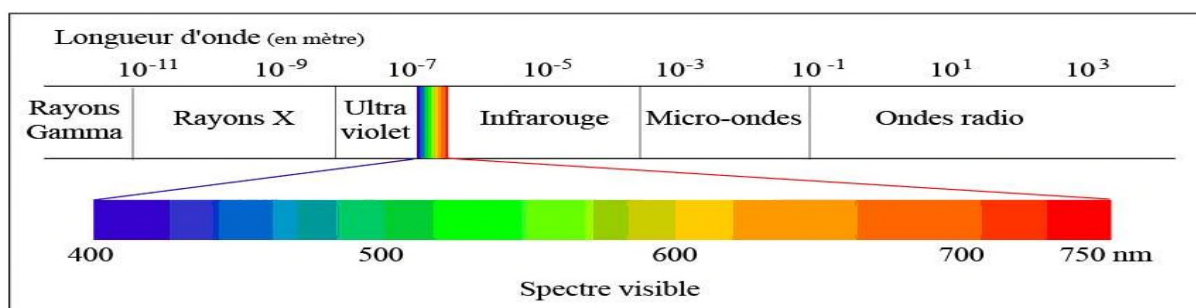


Figure III.1. Spectre électromagnétique des longueurs d'ondes

(*) 1 eV correspond à $1,6 \times 10^{-19}$ J, c'est l'énergie d'un photon dans l'infrarouge

⁴Naa .L, mémoire de magister « redetermination structurale de $AL_29(WO_4)_3$, synthèse et caractérisation par diffraction X de compose de système A-P-W-O (A=cd, Y,La). »,Annaba, université Badji Mokhtar,2007,P57(4).

⁵BOUDRAA.I, mémoire de magister « Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux valences II, III et V » Constantine, université Montouri.2010,p89 (18-20)

III.1.6. Propriétés des rayons X :

Les principales caractéristiques des rayons X sont les suivantes :

- ils pénètrent facilement la "matière molle" (matière solide peu dense et constituée d'éléments légers comme le carbone, l'oxygène et l'azote) ; ils sont facilement absorbés par la "matière dure" (matière solide dense constituée d'éléments lourds). C'est ce qui permet l'imagerie médicale (radiographie, scanné) : ils traversent la chair et sont arrêtés par les os.
- ils sont facilement absorbés par l'air, par l'atmosphère; de fait, les télescopes à rayons X (qui détectent les rayons X émis par les étoiles) doivent être placés dans des satellites, et les radiographies médicales, la source de rayons X doit être proche du patient.
- l'ordre de grandeur de leur longueur d'onde étant celui des distances interatomiques dans les cristaux (métaux, roches...), ils peuvent diffracter sur ces cristaux; ceci permet de faire de l'analyse chimique, et plus précisément de l'analyse de phase par diffraction de rayons X (ou radiocristallographie).
- du fait de l'énergie importante des photons, ils provoquent des ionisations des atomes, ce sont des rayonnements dits « ionisants » ; ceci donne naissance au phénomène de fluorescence X, qui permet une analyse chimique, mais cela modifie aussi les cellules vivantes, une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer des brûlures mais aussi des cancers ; les personnels travaillant avec des rayons X doivent suivre une formation spécifique, être protégés et suivis médicalement (Ces mesures peuvent être contraignantes si l'appareil est bien "étanche" aux rayons X).⁶

III.1.7. Production des RX :

Les rayons X sont produits dans des tubes à rayons X également appelés tubes de Coolidge ou tubes à cathode chaude (**figure 2**). Le principe est le suivant : des électrons émis par une cathode (un filament, le plus souvent en tungstène, chauffé par le passage d'un courant électrique) sont accélérés par une différence de potentiel élevée (de 10 à 150kV) en direction d'une cible constituée d'une anode en métal (en tungstène également). Les rayons X sont émis par la cible selon deux mécanismes :

⁶BOUHALI .A. thèse de magister « Synthèse Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX des Oxalates mixtes à base de Plomb ,de Lanthane et de Strontium ».Constantine. université de Mountori.2005.P99(6-7).

1-le freinage des électrons par les atomes de la cible crée un rayonnement continu (rayonnement de freinage ou Brèmes strahlung) dont une partie dans le domaine des rayons X.

2- les électrons accélérés ont une énergie suffisante pour exciter certains des atomes de la cible, en perturbant leurs couches électroniques internes. Ces atomes excités émettent des rayons X en retournant à leur état fondamental. (**Figure III.3**).

Une faible portion, 1% environ de l'énergie cinétique perdue par les électrons est rayonnée sous forme de rayons X, les 99 % restants sont convertis en énergie thermique.⁷

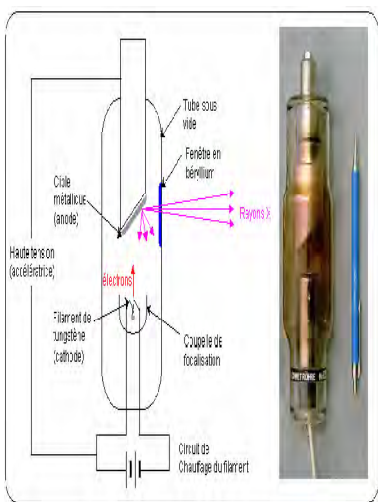


Figure III. 2. Tube de Coolidge

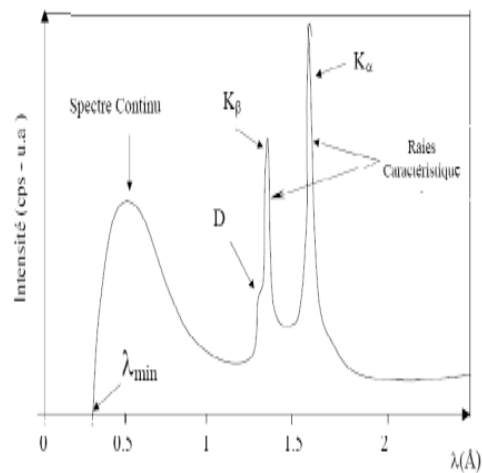


Figure III.3: Distribution spectrale d'une émission X.(D : discontinuité due à l'auto absorption de la cible).

III.1.8.La Loi de Bragg :

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ (comprise entre 0,1 Å (rayons X durs) et 50 Å (rayons X mous)) ne sera réfléchi par une famille de plans d'indice de Miller (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle appelé angle de Bragg.(**figure III.4**) illustre le principe de la Loi de Bragg.

⁷: **BOUDRAA.I** ; thèse de magister « Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V », Constantine, université Montouri ;2010,p89 (18-20).

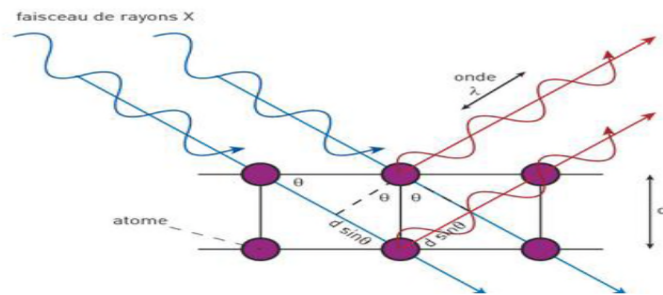


Figure III.4: Principe de la loi de Bragg

Les angles de Bragg sont définis par l'équation (*) qui les lie à la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances inter réticulaires de la famille de plans {h,k,l} qui diffractent ces rayons.⁸

$$2d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda (*)$$

Avec :

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X

d : la distance inter-réticulaire

θ : l'angle d'incidence des rayons X

n : l'ordre de diffraction.

III.1.9. Diffraction des rayons X sur monocristal :

L'analyse et l'enregistrement des cristaux ont été effectués sur le diffractomètre KAPPA CCD (NONIUS). C'est un appareil utilisé pour la détermination précise des paramètres de maille et l'analyse des composés monocristallins, il est constitué d'un goniomètre KAPPA, d'une source classique de rayons X (anode au molybdène) et d'un détecteur CCD bidimensionnel. (Figure III.5)

⁸VERSTRAETE.J.THÈSE de doctorat « Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes : application à un granulat siliceux naturel » France. l'Université de Mulhouse ;p230 (57-58).



Figure III.5 : Diffractomètre à rayons X de géométrie Kappa CCD

Cet appareil est équipé d'un système à basse température le : CRYO STREAM COOLER OXFORD 600 (100 à 373°K) et d'un système haute température GAS BLOWER GSB 1300 permettant de travailler à des températures allant jusqu'à 1200°K⁹.

Cet appareil de géométrie Kappa est caractérisé par les quatre éléments suivants :

- 1- Une source de rayons X
- 2- Un monochromateur à lame de graphite
- 3- Un goniomètre permettant la rotation du cristal autour des trois axes et le positionnement des plans réticulaires en position de diffraction dans le plan horizontal (plan du détecteur).
- 4- Un détecteur bidimensionnel de type CCD, dont la grande sensibilité permet de mesurer la diffraction de cristaux de petite dimension ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$) ou possédant un faible pouvoir diffractant.¹⁰

III.1.10. Le Goniomètre :

Le cristal se trouve au centre optique de trois axes de rotation, φ , ω et κ . Ainsi, il est possible de lui donner n'importe quelle orientation, grâce à la combinaison des rotations autour de ces axes. Nous pouvons aussi faire intervenir le paramètre de translation D_x du détecteur et ce ,pour améliorer la résolution structurale. La (Figure III.6) suivante illustre les positions respectives de ces derniers :

⁹Zerguini.A, thèse de magister «Synthèse et étude structurale par diffraction des rayon x de nouveaux complexes et polymères de coordination », Constantine, université de Montouri.2011,P109(8-51)

¹⁰.BOUACID.S. « synthèse, caractérisation structurale, stabilité thermique et propriétés physiques des composés hybrides à base d'étain et d'amines ».Constantine. Université de montouri.2008.P 155(4)

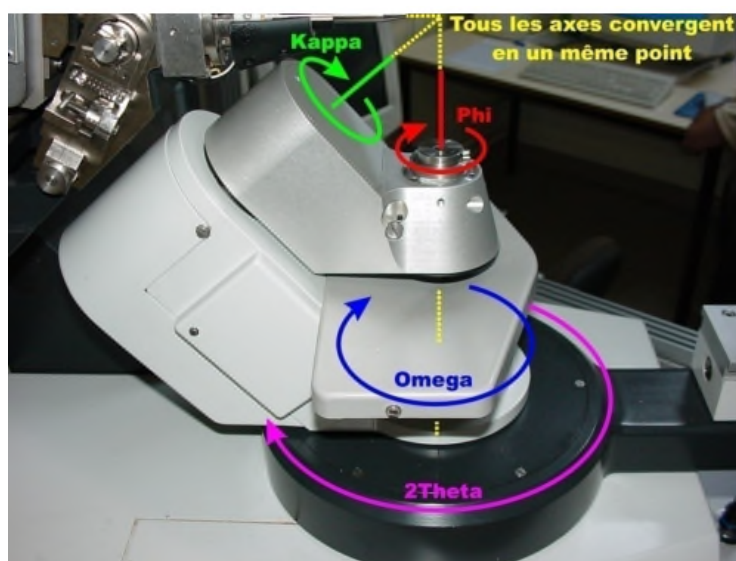


Figure III.6 : Le Goniomètre

Les principales caractéristiques du goniomètre sont reportées dans le **Tableau III.2** suivant :

Tableau III.2 : Les caractéristiques du goniomètre.

Angles	Balayage	Vitesse	Résolution
Phi	$\pm 180^\circ$	0.0012-3000°/min	$\pm 0.0015^\circ$
Kappa	$\pm 175^\circ$	0.009-2000°/min	$\pm 0.0010^\circ$
Oméga	$\pm 210^\circ$	0.009-2000°/min	$\pm 0.0010^\circ$
Thêta	-10° à $+66^\circ$	0.009-2000°/min	$\pm 0.0010^\circ$
DX	25 - 170 mm	2000 mm/min	$\pm 0.5\text{mm}$

III.1.11.La source des rayons X :

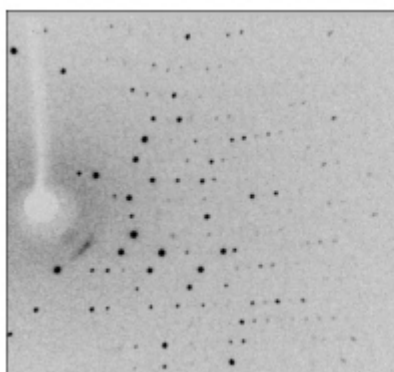
Un tube de rayons X équipé d'une anticathode d'argent, de molybdène ou de cuivre ;

Génère un faisceau de rayons X qui est monochromaté au moyen d'une lame de graphite puis collimaté. Le faisceau a une section de l'ordre du mm^2 , qui est un facteur limitant de la taille des échantillons étudiés, car le cristal doit être intégralement insolé par les rayons X.

III.1.12. Le détecteur CCD bidimensionnel :

Les détecteurs ponctuels ont peu à peu laissé la place aux détecteurs bidimensionnels (CCD) qui permettent d'enregistrer des portions entières de l'espace réciproque, de visualiser les images de diffraction et donc de juger de la qualité du cristal. La (**Figure III.7**) suivante représente les clichés de diffraction de deux cristaux :

Cristal de bonne qualité



Cristal de qualité douteuse

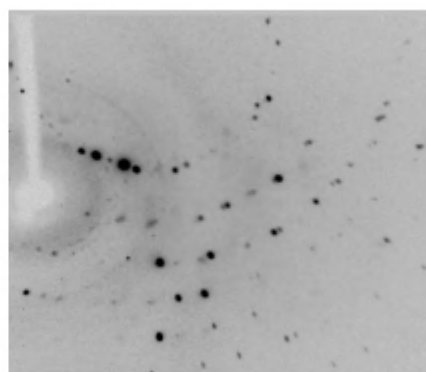


Figure III.7: Cliché de diffraction d'un diffractomètre KAPPA CCD

Cette nouvelle génération de détecteurs dont fait partie le compteur CCD (abréviation de charges coupled device ou encore dispositif à charges couplées), relèguent les instruments à chambre photographique (précession et weissenberg), jusqu'alors indispensables à la compréhension de réseaux de diffraction complexes; au rang de pièces de musées. Notons que sur le diffractomètre, le détecteur CCD est motorisé, ainsi ; il est possible de le rapprocher ou de l'éloigner du cristal en fonction notamment de la résolution souhaitée ($25\text{mm} < D_x < 165\text{mm}$). La (**Figure III.8**) représente la coupe d'une caméra à capteur CCD.

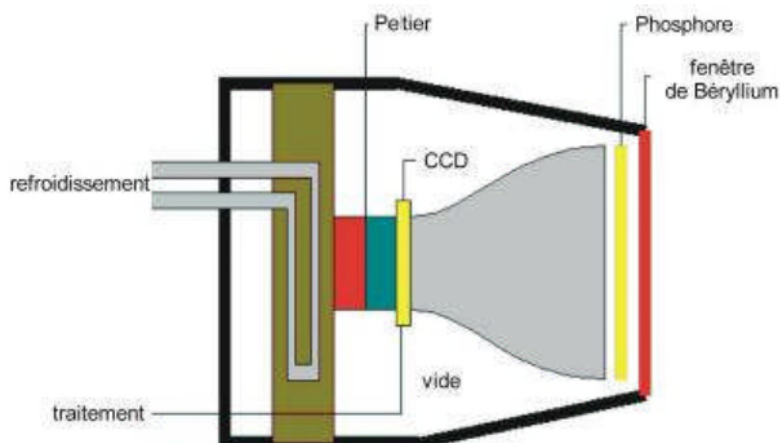


Figure III.8 : Coupe schématique d'une caméra à capteur CCD

III.1.13. Les avantages du détecteur CCD sont:

- ▶ L'enregistrement simultané de plusieurs réflexions.
- ▶ La rapidité de l'enregistrement.
- ▶ Le temps de mesure est indépendant de la taille de la structure (polymère).
- ▶ L'examen des échantillons est rapide.
- ▶ La possibilité d'enregistrer sans études préliminaires.
- ▶ L'enregistrement complet des figures de diffraction (et pas seulement les réflexions de Bragg).
- ▶ La réduction des possibilités d'erreurs dans la recherche de maille.
- ▶ La tolérance vis-à-vis des cristaux de mauvaise qualité.
- ▶ La visualisation du réseau réciproque d'où la possibilité de détection des défauts cristallins (Macles, cristaux multiples)¹¹

¹¹Zerguini.A, thèse de magister « Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X de nouveaux complexes et polymères de coordination », Constantine, université de Montour. 2011, P109(8-51)

III.1.14. Stockage des résultats de la collection de données :

La démarche suivie lors de l'étude d'un monocristal avec le diffractomètre automatique à quatre cercles comporte les étapes suivantes .L'ordinateur muni d'un ensemble de programme (Software Enarf-Nonius) CAD 4-express qui gouvernent toute les actions du diffractomètre. Le logiciel permet entre.

- Pilotage du goniomètre automatiquement.
- Contrôler la bonne marche de l'appareil.
- Montage de l'échantillon sur la tête goniométrique du diffractomètre et centrage optique dans le faisceau.
- Contrôle des intensités et du profil des raies; plus les intensités sont fortes et le profil est étroit plus la qualité du cristal est meilleure.
- Recherche automatique de la maille et détermination de la matrice d'orientation à partir des 25 réflexions de base.

-Affinement des paramètres de la maille.

-Mesure automatique des intensités diffractées par un monocristal dont les caractéristiques sont connues.

- Après la détermination d'une maille acceptable l'utilisateur du CAD4

- Le transfert des données collectées vers un fichier CAD4.DAT29 .Ce fichier est créé pour ranger une liste spécifique des réflexions d'être mesurées successivement. Il contient deux lignes d'information pour chaque réflexion.

Dans ce fichier aussi sont stockés l'ensemble des renseignements cristallographiques de base: les dimensions de la maille cristalline et les écarts types associés, la matrice d'orientation et la longueur d'onde utilisée¹².

III.1.15. Analyse structurale sur monocristal :

III.1.15.1. Choix du monocristal :

Après avoir obtenu des cristaux, la difficulté pour effectuer la collecte des intensités consiste à sélectionner au microscope sous lumière polarisée un échantillon dépourvu de macles, ayant une forme géométrique régulière avec des contours nets et une coloration uniforme. L'épaisseur du cristal est aussi un paramètre important. En effet, un cristal irradié

¹² DADIA, mémoire de master « ETUDE STRUCTURALE DE L'ANILINE », Saida. Université Dr Moulay Tahar, 2014, P91(36).

par un faisceau de rayons X d'intensité I_0 absorbe une partie du rayonnement et réfléchit l'autre partie d'intensité I_r . Théoriquement I_r est relié à I_0 par la relation suivante :

$$I_r = K I_0 e^{\mu e}$$

- e : épaisseur du cristal
- μ : coefficient d'absorption linéaire

La valeur optimale de « e » est $e_{op} = 2/\mu$ (valeur de e pour laquelle $dI_r/de = 0$).

Les monocristaux étudiés lors du présent travail ont des épaisseurs de quelque dixième de millimètres, pour diminuer ce phénomène d'absorption.

III.1.15.2. Collecte de l'intensité :

Pour la collecte des intensités, le cristal est collé sur une tige de verre à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles de type Nonius Kappa CCD utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

III.1.15.3. Résolution et affinement de la structure :

La résolution de la structure consiste à déterminer les positions exactes des atomes. Une hypothèse de la structure est obtenue soit par les méthodes directes (SIR-2004), soit par la méthode de Patterson qui permet la localisation des atomes lourds. L'affinement est effectué par le programme SHELXL97 qui est basé sur la méthode des moindres carrés.

La carte de densité électronique définie comme la transformée de Fourier de $|F_{hkl}|^2$ est calculée à partir des résultats expérimentaux. Les positions des atomes les plus légers sont repérés par des synthèses de Fourier différences successives. Au cours de l'affinement, la progression des résultats est contrôlée par deux facteurs de confiance, R et R_w , définis respectivement par :

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{hkl}|_{obs} - |F_{hkl}|_{cal} \right|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}|_{obs}}, \quad R_w = \left[\frac{\sum_{hkl} w_{hkl} \left((F_{hkl}^2)_{obs} - (F_{hkl}^2)_{cal} \right)^2}{\sum_{hkl} w_{hkl} (F_{hkl}^2)_{obs}} \right]^{1/2}$$

$(F_{hkl})_{obs}$ et $(F_{hkl})_{cal}$ désignent les facteurs de structure observés et calculés, le facteur de pondération w_{hkl} étant défini par :

$$w_{hkl} = \sigma^2 (F_{hkl}^2)_{obs} + (aP_{hkl})^2 + bP_{hkl}$$

Où σ est l'écart type et $P_{hkl} = \frac{1}{3} [Max ((F_{hkl}^2)_{obs}, 0) + 2(F_{hkl}^2)_{cal}]$, a et b étant des

paramètres ajustables. Mais il ne faut pas nécessairement focaliser sur la valeur la plus faible qui peut être "artificielle". Une structure correctement affinée se traduit par :

- une certaine homogénéité des paramètres de déplacements thermiques.
- l'absence de message du type "non-positive définit" lors de l'affinement des paramètres de déplacements thermiques anisotropes.
- l'absence de résidus de densité électronique significatifs dans la synthèse de Fourier-différence finale.
- l'absence de réflexions de forte intensité dans la liste des intensités les plus mal calculées.
- un facteur S (good Ness of fit) voisin de l'unité, lié à un choix correct du schéma de pondération¹³

III.2.Spectroscopie infrarouge :

III.2.1.Introduction :

Comme toute méthode spectroscopique la spectroscopie infrarouge met en jeu des échanges d'énergie entre une molécule et un rayonnement électromagnétique. La spectroscopie infrarouge est la plus simple technique utilisée par les chimistes organiciens. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étale de 4000 – 400 cm⁻¹. La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels, ces radiations IR provoquant la vibration des atomes ou des groupes d'atomes formant les composés organiques.

Deux types fondamentalement différents de spectromètres IR sont encore utilisés:

- * les appareils classiques et les spectroscopies à transformée de Fourier (IRTF).
- *Le spectrophotomètre IR émet un faisceau de radiations IR qui traverse l'échantillon. Par la suite l'appareil compare le faisceau transmis (qui sort de l'échantillon) à un faisceau de

¹³Allouche.F, thèse de magister« Composés hybrides : les liaisons d'hydrogènes dans les dérivés de l'acideanthranilique » ;Khenchella. université de Abbas laghrour.2008,P

référence. Le spectrophotomètre IR trace alors un graphique de l'absorbance en fonction de la fréquence ou de la longueur d'onde couramment appelé spectre IR.¹⁴

III.2.2. Définition :

La spectroscopie infrarouge (IR) permet d'identifier la présence de groupements chimiques spécifiques. Les liaisons entre atomes vibrent selon une fréquence spécifique qui dépend de la masse des atomes engagés et de la rigidité relative de la liaison. Ces liaisons absorbent des ondes infrarouges d'énergie spécifique selon la fréquence de leur vibration. L'analyse par spectroscopie infrarouge permet d'identifier les plages de fréquence d'absorption des infrarouges d'un échantillon et de déterminer par la suite les groupements fonctionnels¹⁵

Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend:

- du type d'atomes de la liaison
- du type de la liaison.

Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

-proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5 mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm⁻¹).

-moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm⁻¹).

-lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm⁻¹).¹⁶

¹⁴:**Salhi.H.**Zagait.Z.mémoire master « Synthèse et caractérisation des ligands base de Schiff présence 1.10 Diminodiane »,Ouargla,université de ouargla.**2016**.P33,(6)

¹⁵:**Berrim.H.**et Ben Amar. Mémoire master« RMISE EN VALEUR DES HUILES DE SOJA. »,Ouargla,université de ouargla.**2013**.P40,(28)

¹⁶:**Bouacherine.S.** mémoire de magister« Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée »Souk-ahras,université de Souk-ahras.**2012**,P96,(57).

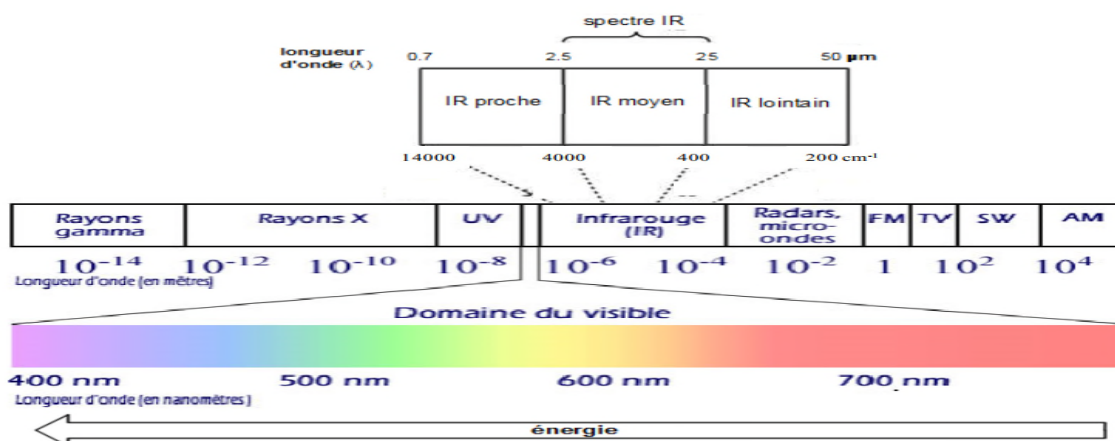


Figure III.9 : Le spectre électromagnétique

III.2.3. Analyses par spectroscopie Infrarouge:¹⁷



Figure III.10 : Spectrophotomètre IR

III.2.4. Principe :

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une

¹⁷.Berrim.H,etBen Amar.R.mémoire de master «Rmise en valeur des huiles de soja.», Ouargla, université de Ouargla.2013.P 40(29).

substance quelle que soit sa nature physique. Comme c'est souvent le cas, l'échelle de la transmittance, en ordonnée, est linéaire.

Le nombre d'onde exprimé en cm^{-1} est porté en abscisse selon une échelle, elle aussi, linéaire. La plupart des appareils modernes sont contrôlés par un ordinateur dont le logiciel polyvalent permet une représentation variée des résultats telle que, par exemple, la transmittance en fonction de la longueur d'onde ou encore l'absorbance en fonction du nombre d'onde. L'apparition de spectromètre à transformée de Fourier relativement peu coûteux au cours de la dernière décennie a étendu le champ d'application de l'infrarouge moyen. Ce développement accru est la conséquence logique de l'amélioration du rapport signal/bruit et des limites de détections qui sont l'apanage des appareils interférométriques. Avant l'apparition de ce type d'appareil, le domaine de l'infrarouge moyen était réservé à l'analyse qualitative organique et à la détermination de structure, toutes deux basées sur les spectres d'absorption. Actuellement, l'infrarouge moyen commence à être exploité dans l'analyse quantitative d'échantillons complexes, à la fois par spectrométrie d'absorption et d'émission.

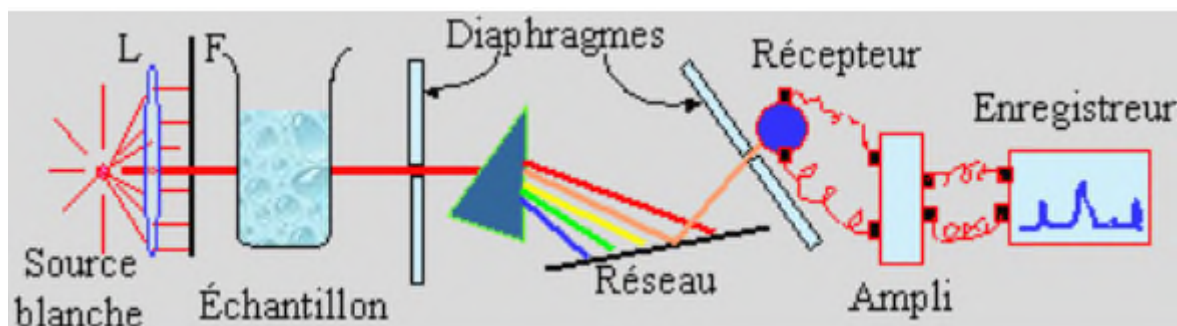


Figure III.11: Principe de la spectrophotométrie infrarouge

III.2.4.1. Préparation de l'échantillon :

Il est possible de faire des spectres de solides, de liquides ou de gaz. Suivant l'état de l'échantillon, on utilise soit des pastilles à base de KBr, soit des cuves, soit on dépose une goutte de liquide entre deux lames de KBr.

a)- Cas des solides :

Pour les solides cristallisés, si on ne les dissout pas, on peut les mettre en suspension dans un liquide visqueux, dont les bandes sont aussi peu gênantes que possible, comme l'huile de vaseline. Un autre moyen d'étude, consiste à évaporer une goutte de solution concentrée sur une lame d'halogénure optiquement plane. Mais le plus habituellement, on utilise la technique

de pastillage. Une petite quantité de substance est triturée avec du bromure de potassium (ou chlorure alcalin) pur et sec. Le mélange homogène est ensuite comprimé sous une forte pression et sous vide, pour former une lame) face parallèles. Cette lame ou pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux.

b)- Cas des liquides :

Soit le liquide peu visqueux et volatil est introduit dans une cuve fermée d'épaisseur déterminée, soit le liquide visqueux et peu volatil est déposé entre deux lames de KBr.

c)- Cas des gaz :

Les gaz sont introduits dans une cuve de plus grand volume que celle utilisée pour les liquides .¹⁸

III.2.5. Modes vibrationnels :

L'absorption de la radiation infrarouge par la molécule met en jeu deux catégories principales de modes de vibration les modes d'élongation ou étirement et les modes de déformations dans et hors du plan¹⁹.

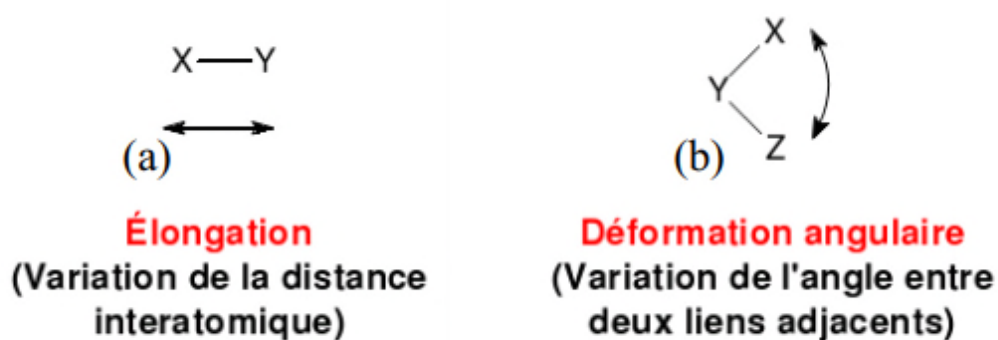


Figure III.12 : mode de vibration

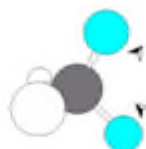
Les groupes d'atomes ou au moins de deux atomes qui sont identiques ont deux modes d'élongation et deux modes de déformation angulaire: symétrique et asymétrique. De plus, les déformations angulaires peuvent être dans le plan ou hors du plan.

¹⁸:Bouacherine.S, mémoire de magister« Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée »,Souk-ahras,université de souk-ahras .2012.P96(57-58-59).

¹⁹: Bouanaka.F.mémoire de magister « Spectroscopie d'émission optique(SEO) par analyseur optique multicanaux d'un plasma bassepression »Constantine,université de Montouri.2008,P81(15-16)

Dans le cas du groupement méthylène (CH_2), par exemple, ces différents modes vibrationnels sont illustrés par les configurations atomiques suivantes:

a)-les élongations :



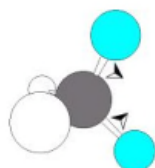
Elongation symétrique à 2853cm^{-1}



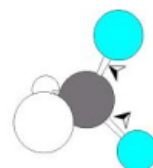
Elongation asymétrique à 2926cm^{-1}

Les élongations requièrent généralement des énergies plus hautes (fréquences plus hautes) que les déformations angulaires.

b)-Les déformations angulaires dans le plan :

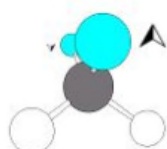


Cisaillement (symétrique) à 1465 cm^{-1}

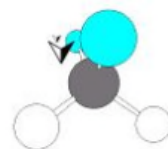


balancement (asymétrique) à 720 cm^{-1}

c)-Les déformations angulaires hors du plan :



Torsion (symétrique) à $1150\text{-}1350\text{cm}^{-1}$



hochement (asymétrique) à $1150\text{-}1350\text{cm}^{-1}$

III.2.6. Etude par spectroscopie infrarouge des produits obtenus :

III.2.6.1. Intérêt de l'étude spectrale :

En principe l'étude par spectroscopie infrarouge devrait viser l'identification du produit obtenu; si c'est un réactif de départ, on ne fait pas d'étude par diffraction des rayons X. L'objectif de notre étude spectrale est contraire ; car il vise l'identification et la vérification de la présence du notre acide qui est un produit de départ car ayant subi des conditions de températures ambiante.

III.2.6.2. Interprétation des spectres IR :

Il est impératif de savoir sur quoi se concentrer lorsqu'on doit faire l'analyse d'un spectre IR.

En règle générale, on divise le spectre en deux sections :

► La section de droite ($< 1500\text{cm}^{-1}$) appelée « **empreinte digitale** » parce qu'elle comprend un très grand nombre de bandes aux formes variées.

Si toutes les bandes de cette région se retrouvent dans deux spectres infrarouges, aux mêmes positions et intensités relatives, nous pouvons conclure avec confiance qu'il s'agit de spectres du même composé.

► La section de gauche ($> 1500\text{cm}^{-1}$) comporte la plupart des bandes qui sont caractéristiques de **groupes fonctionnels**²⁰

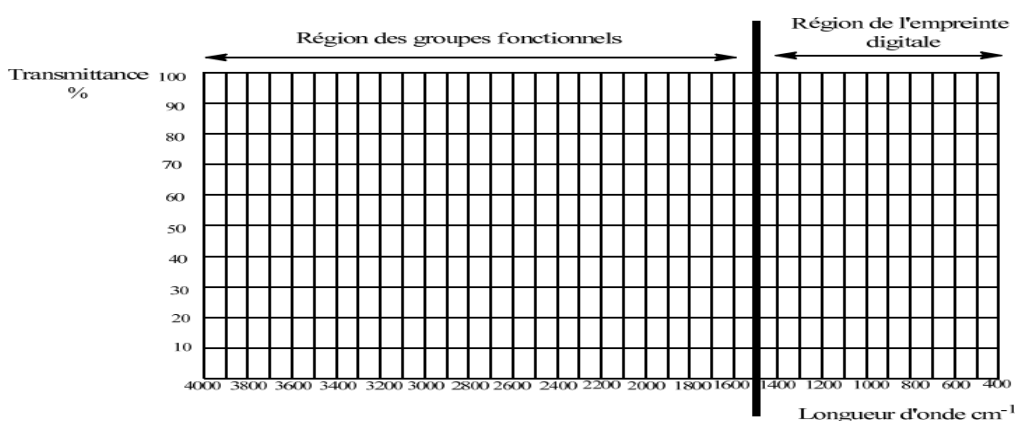


Figure III.13 : Les Régions dans un spectre IR

²⁰: ZERGUINI .A. mémoire de magister« Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X de nouveaux complexes et polymères de coordination ».constantine.université de Montouri.2011.P107 (40)

*Les bandes d'absorption caractéristiques sont données sur le **Tableau III.3**

Tableau III.3 : Principales bandes d'absorption IR²¹

Fonction	Bande d'absorption (cm-1)	Intensité
ν_{NH_2}	3406, 3200	Moyenne
ν_{CH} (aliphatique)	2930, 2956	Faible
$\nu_{\text{C=O}}$ (carbonyl de lactone)	1723	Moyenne
$\nu_{\text{C=N}}$	1641	Moyenne
$\nu_{\text{C=C}}$	1559	Forte
ν_{CH} (aliphatique)	1475, 1427	Moyenne
($\nu_{\text{C-N}}$, $\nu_{\text{C-O}}$)	1393, 1343	Faible
ν_{ClO_4}	1050, 997	Faible
($\nu_{\text{N-Cu}}$, $\nu_{\text{O-Cu}}$)	783, 667, 535	Faible

III.2.7. Logiciel utilisé :

III.2.7.1. Gaussian :

GASSIAN est un logiciel de chimie quantique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70). Il a été depuis plusieurs fois mis à jour. Le nom provient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie quantique.

Gaussian 09 est la dernière version de la série. Il fournit des capacités de pointe pour la modélisation de structure électronique.

Ce programme peut effectuer des calculs selon plusieurs méthodes, comme Hartree-Fock, les méthodes post-Hartree-Fock (Moller-Plessiet, Coupled-Clusters...), ou les fonctionnelles de la DFT (les fonctionnelles d'échange comme PBE, celle de corrélation comme LYP ou les fonctionnelle hybride comme B3LYP).

²¹ :Derafa.W, mémoire de magister« synthèse de nouveaux complexes de bases de schiff de métaux de transition non symétriques(manganèse ou fer) contenant un résidu moléculaire électropolymérisable », Sétif, université de Ferhat Abbas.P112 (41).

Gaussian est devenu rapidement un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé.²²

III.2.7.2. Méthodes de calculs accessibles sur Gaussian09 :²³

Molécules et réactions sont étudiées dans une gamme étendue de conditions, non seulement pour des espèces stables, ou des composés complexes mais également pour des composés Impossible à observer expérimentalement, comme des états de transition. Par ailleurs Gaussian09 permet de calculer :

- Les propriétés magnétiques
- Des rotations optiques de la molécule chirale
- Les énergies-Les spectres de vibrations.

Il permet également d'étudier des composants et des réactions en phase gazeuse, en solution et en phase solide. Egalement, on peut réaliser des simulations de dynamique moléculaire afin d'explorer les hypothèses de chemins réactionnels et de distributions d'états.

III.2.7.3.L'utilisation du logiciel :

En utilisant l'interface graphique **Gaussview05**, le logiciel **Gaussian09** est plus simple à manipuler, pour commencer un calcul, il faut d'abord créer un fichier « in-put» ce fichier représente la structure spatiale de la molécule à étudier

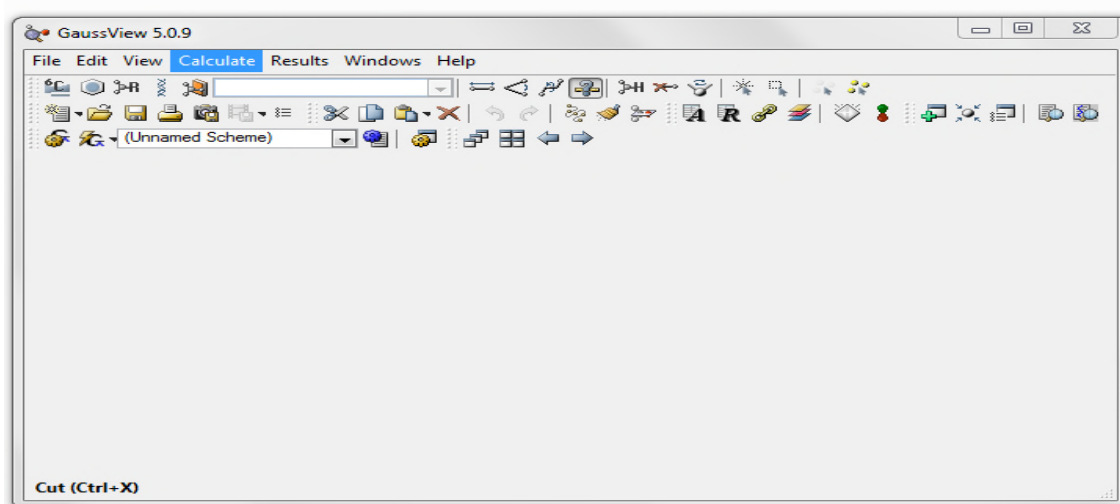


Figure III.14: Menu graphique des outils disponibles avec le logiciel Gaussian09

²² **Mathivon.K.** thèse de doctorat « Étude théorique de l'interaction Molécule –Substrat », Paris-Est, université de Paris-Est. 2013, P145, (12-13)

²³ : **Kaltoum .Kh.** et **Lachi.Kh.** mémoire de Master « Etude théorique de la structure électronique d'un composé organique », Khenchella , université de Khenchella. 2017. P37, (9-14).

À la fin, on crée un fichier « in-puf » qu'on peut sauvegarder en format gifet avec l'interface graphique on peut le visualiser en (3D)

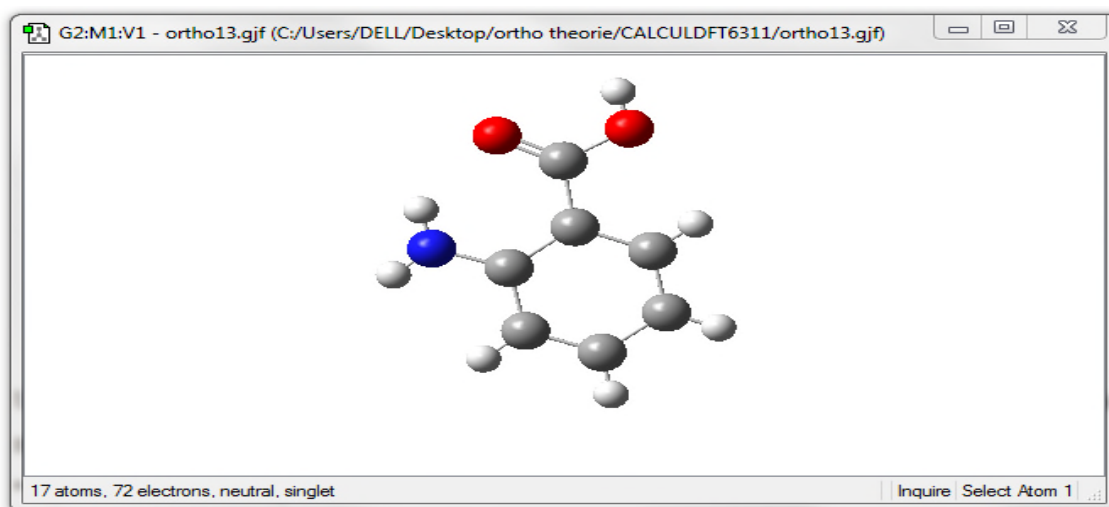


Figure I.15 : Représentation de la molécule d'acide Anthranilique en trois dimensions.

Une fois la molécule est modélisée, on lance le calcul tout en choisissant la base et la méthode qu'on veut effectuer

- optimisation de la géométrie
- fréquence IR

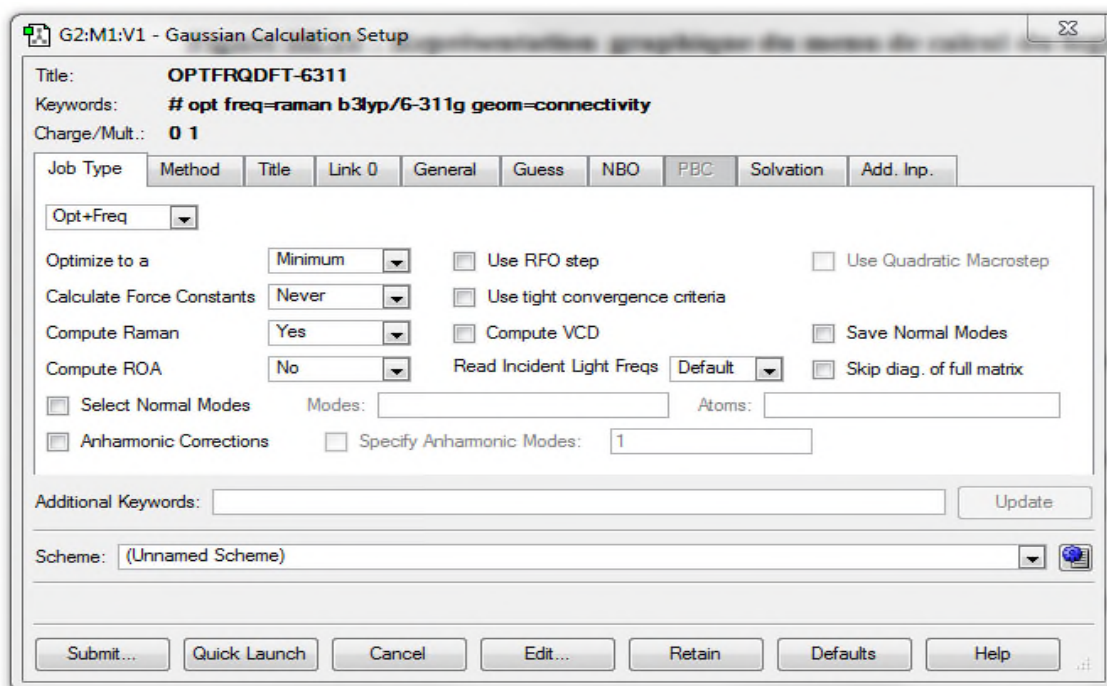


Figure III.16 : Représentation graphique du menu de calcul du logiciel Gaussian09.

À la fin du calcul un fichier « out-put » qui contient les informations du calcul est obtenu. Ces Informations sont directement accessibles à la lecture et peuvent être recueillies en format texte.

III.2.7.4.les programmes distingués par Gaussian 09 :

- **Gaussian 09** produit des modèles précis, fiables et complètes sans couper les coins.
- Une grande variété de méthodes de Gauss fait 09 applicable à l'ensemble des Conditions chimiques et tailles du problème et sur l'ensemble du tableau périodique.
- **Gaussian 09** offre des performances en seul processeur, multiprocesseur /multicoeur et les environnements cluster / réseau informatique.
- Mise en place des calculs est simple et directe, et même des techniques complexes Sont entièrement automatisés. Les flexibles, des options faciles à utiliser vous donnent un contrôle total sur les détails du calcul en cas de besoin.
- Les résultats de tous les types de calcul sont présentés sous forme graphique naturelle et intuitive par **Gaussview 05**

Synthèse, étude Structurale du composé

« Acide Anthranilique ».

I.1. Introduction:

Les méthodes de synthèse jouent un rôle prépondérant dans le cadre de l'élaboration de nouveaux matériaux. Nous commençons notre travail par l'étude structurale de la molécule ortho -aminobenzoïque; qui est un acide aminé constitué d'un noyau benzénique substitué par une fonction carboxylique et une fonction amine. On le considère parfois comme la « vitamine L ». C'est l'isomère de l'acide aminobenzoïque pour lequel les groupes carboxyle et amine sont en positions 1,2 (ou *ortho*).

I.2.Partie expérimentale :

Le composé acide anthranilique est obtenu par une recristallisation de la poudre de l'acide (commerciallement obtenu). Par une évaporation lente d'une solution aqueuse d'acide anthranilique (2-aminobenzoïque), préparée en faisant dissoudre l'acide anthranilique dans l'eau distillée à une température de 25 °C, l'ensemble du mélange est maintenu en agitation pendant 20 minutes, après quelque semaine, des cristaux sous formes de plaque sont formés.

I.3.Etude cristallographique :

I.3.1.Enregistrement des intensités :

La collection des données d'un monocristal de dimensions 0.02 X 0.04 X 0.03 mm a été réalisée sur un diffractomètre à géométrie kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation $K\alpha$ de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le (tableau I.1).

I.3.2.Résolution et affinement de la structure :

La résolution de la structure a été effectuée en utilisant l'ensemble des programmes disponibles dans le logiciel WinGX¹. Le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide du programme Sir92² et SHELXL97³. Le programme SIR92, permet la résolution de la structure par les méthodes directes, il

propose une interprétation du motif en affectant les atomes aux pics et permet de récupérer les résultats au format SHELX (.ins). La structure définitive est alors obtenue après l'affinement des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotrope

¹L. J. Farrugia. J. Appl. Cryst. (1999). 32, 837-838.

²Altomare. A, Cascarano. G, Giacovazzo. C, Guagliardi. A. J. Appl. Cryst. (1993). 26, 343-350.

³Sheldrick G. M. University of Gottingen,Germany. (1997). SHELXL97 and SHELXS97.

des atomes non hydrogènes menant à la valeur finale $R1 = 0.1579$. Une synthèse de Fourier différence finale de l'affinement ne montre pas de pics résiduels significatifs. Les facteurs de diffusion introduits dans le programme sont ceux donnés dans les Tables internationales de cristallographie. Tous les données cristallographiques et conditions d'enregistrement sont mentionné dans le tableau suivant.

Tableau I.1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

<p>Données cristallographiques $C_7H_7NO_2$ $M_r = 137.14$ Orthorhombique P_{bca} $a = 16.04(2) \text{ \AA}$ $b = 11.63(15) \text{ \AA}$ $c = 7.17(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 90$ $V = 1338.371$ $Z = 8$</p>	<p>Radiation $K\alpha$ du Mo La maille à partir de 36461 réflexions $\theta = 3.078 - 32.305^\circ$ $h = -14 \ 17$ $k = -10 \ 5$ $l = -20 \ 23$</p>
<p>Condition d'enregistrement Diffractomètre Enraf-Nonius Kappa CCD $T = 293(2) \text{ K}$ 5510 réflexions mesurées. 2150 réflexions indépendantes. 1262 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$</p>	
<p>Affinement : $R = 0.1579$ $R_w = 0.5028$ $S = 1.807$ 2150 réflexions 91 paramètres</p>	<p>$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.144$ $\Delta\rho_{\max} = 1.377 \text{ e \AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\min} = -0.823 \text{ e \AA}^{-3}$</p>

I.4.Description de la structure :

La détermination structurale du 2-aminobenzoïque (2-AB) a permis d'établir le modèle structural, dont l'unité asymétrique est constituée d'une seule entité de l'acide 2-aminobenzoïque.

La cohésion de la structure est assurée par une liaison hydrogène moyenne qui relie notre acide de type O-H...O. Le réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène assure la cohésion de la structure.(Figure I.1).

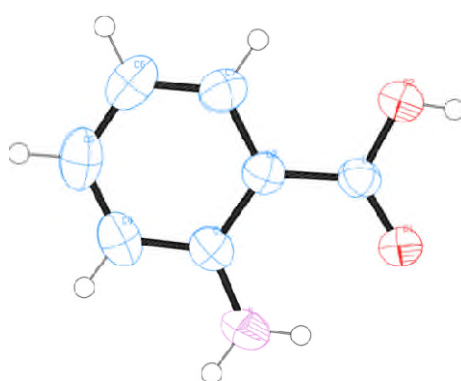


Figure I.1 : ORTEP-3 (*Farrugia 1997*). L'unité asymétrique du 2-aminobenzoïque.

L'empilement cristallin de la molécule est constitué par une succession de couches sous forme de zig zag suivant l'axe *a* et se déploient le long de l'axe *c* (Figure I.2).

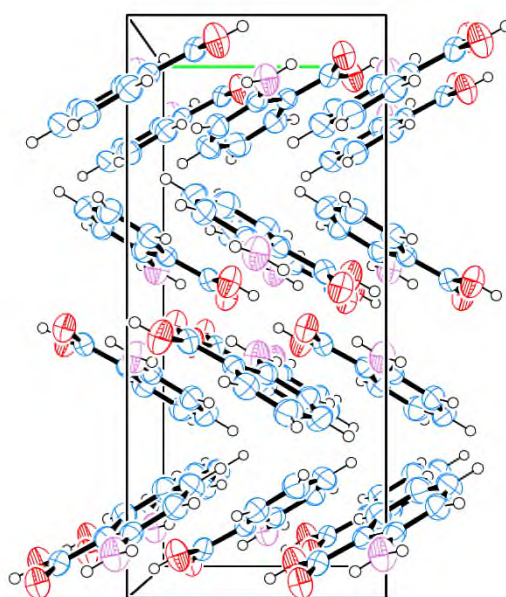


Figure I.2 : L'empilement cristallin de couche suivant l'axe *a*.

la projection de la structure suivant l'axe b et c est montrée dans (les Figures I.3 et I.4).

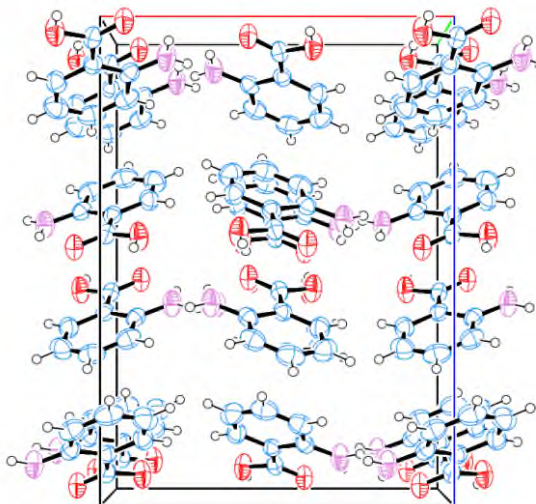


Figure I.3 : L'empilement cristallin de couche suivant l'axe b.

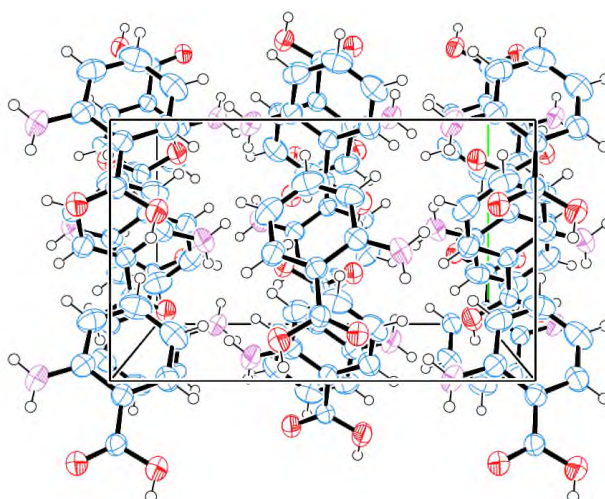


Figure I.4 : L'empilement cristallin de couche suivant l'axe c.

I.5.1. Description de l'unité asymétrique:

Le cycle benzénique de l'acide 2-aminobenzoïque (o-AB) possède une bonne planéité (Figure 5), les liaisons C-C sont comprises entre 1,361(3) Å et 1,413(3) Å avec une valeur moyenne $\langle C-C \rangle$ de 1,3868(3) Å et la moyenne des angles du cycle est de 120(2)°. Ces valeurs sont en bon accord avec celles admises pour un cycle benzénique. Les liaisons C-OH et C=O ont pour longueurs respectives 1,317(2) et 1,229(2) Å.

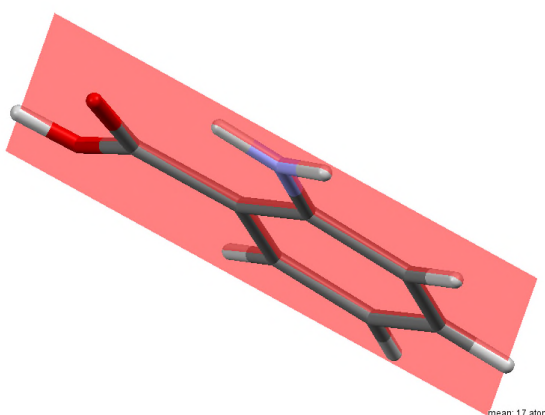


Figure I. 5 : La planéité de l'acide anthranilique.

Les angles autour de C1 montrent une hybridation sp^2 . Les distances et les angles de liaison de l'acide sont comparables à leurs homologues cités dans la littérature⁴. L'atome d'azote N et dans le même plan que le cycle aromatique. Nous remarquons que les deux groupements exo cycliques sont situés dans le même plan que le cycle benzénique. Dans les **Tableaux I.2, I.3 et I.4**, on trouve les principales distances interatomiques et les angles des liaisons de l'acide anthranilique ainsi les distances de torsions.

Tableau I. 2 : Longueurs des liaisons (Å) de l'acide 2-AB.

Atome 1	Atome 2	Distances (Å)
O1	H1	0.820(2)
O1	C1	1.317(2)
O2	C1	1.229(2)
C1	C2	1.456(3)
C3	C2	1.413(3)
C3	N	1.360(2)
C3	C4	1.400(3)
C2	C7	1.398(3)
C5	H5	0.930(3)
C5	C4	1.361(3)
C5	C6	1.383(3)
N	HOA	0.860(2)
N	HOB	0.860(2)
C4	H4	0.930(2)
C7	H7	0.930(2)
C7	C6	1.366(4)
C6	H6	0.930(2)

⁴ C.J.Brown, Proc.R.Soc.London,Ser.A (1968), 302, 185.

Tableau I.3 : Longueurs des angles (°) de l'acide 2-AB.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angles (°)
H1	O1	C1	109.4(1)
O1	C1	O2	121.3(1)
O1	C1	C2	114.5(1)
O2	C1	C2	124.2(1)
C2	C3	N	123.0(2)
C2	C3	C4	117.7(2)
N	C3	C4	119.4(2)
C1	C2	C3	121.1(1)
C1	C2	C7	119.5(2)
C3	C2	C7	119.3(2)
H5	C5	C4	119.5(2)
H5	C5	C6	119.5(2)
C4	C5	C6	121.0(2)
C3	N	HOA	120.0(2)
C3	N	HOB	120.0(2)
HOA	N	HOB	120.0(2)
C3	C4	C5	121.5(2)
C3	C4	H4	119.2(2)
C5	C7	H4	119.3(2)
C2	C7	H7	121.4(2)
C2	C7	C6	121.4(2)
H7	C7	C6	119.3(2)
C5	C6	C7	119.1(2)
C3	N	HOB	120.0(2)
HOA	N	HOB	120.0(2)
C3	C4	C5	109.4(1)
C3	C4	H4	121.3(1)
C5	C4	H4	114.5(1)
C2	C7	H7	124.2(1)
C2	C7	C6	123.0(2)
H7	C7	C6	117.7(2)
C5	C6	C7	119.4(2)
C5	C6	H6	121.1(1)
C7	C6	H6	119.5(2)

Tableau I.4 : Longueurs de la torsion de l'acide 2-AB.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome4	torsion
H1	O1	C1	O2	-2.2(2)
H1	O1	C1	C2	177.7(1)
O1	C1	C2	C3	179.6(2)
O1	C1	C2	C7	-2.4(2)
O2	C1	C2	C3	-0.5(3)
O2	C1	C2	C7	177.5(2)
N	C3	C2	C1	-1.1(3)
N	C3	C2	C7	-179.1(2)
C4	C3	C2	C1	177.7(2)
C4	C3	C2	C7	-0.3(3)
C2	C3	N	HOA	178.8(2)
C2	C3	N	HOB	-1.3(3)
C4	C3	N	HOA	0.1(3)
C4	C3	N	HOB	180.0(2)
C2	C3	C4	C5	-0.1(3)
C2	C3	C4	H4	179.8(2)
N	C3	C4	C5	178.7(2)
N	C3	C4	H4	-1.3(3)
C1	C2	C7	H7	2.8(3)
C1	C2	C7	C6	-177.2(2)
C3	C2	C7	H7	-179.2(2)
C3	C2	C7	C6	0.9(3)
H5	C5	C4	C3	-179.9(2)
H5	C5	C4	H4	0.2(4)
C6	C5	C4	C3	0.1(3)
C6	C5	C4	H4	-179.9(2)
H5	C5	C6	C7	-179.6(2)
H5	C5	C6	H6	0.3(4)
C4	C5	C6	C7	0.5(3)
C4	C5	C6	H6	-179.6(2)

C2	C7	C6	C5	-0.9(3)
C2	C7	C6	H6	179.1(2)
H7	C7	C6	C5	179.1(2)
H5	C5	C4	H4	0.2(4)
C6	C5	C4	C3	0.1(3)
C6	C5	C4	H4	-179.9(2)
H5	C5	C6	C7	-179.6(2)
H5	C5	C6	H6	0.3(4)
C4	C5	C6	C7	0.5(3)
C4	C5	C6	H6	-179.6(2)
C2	C7	C6	C5	-0.9(3)
C2	C7	C6	H6	179.1(2)
H7	C7	C6	C5	179.1(2)
H7	C7	C6	H6	-0.8(4)

I.6. Les liaisons hydrogène dans le composé 2-AB :

L'édifice cristallin du composé étudié est assuré par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène moyennes de type O-H...O entre deux acide 2-aminobenzoïque (**Figure I.5**). Les entités 2-aminobenzoïque sont des donneurs via le groupement C=O de la fonction carboxylique.

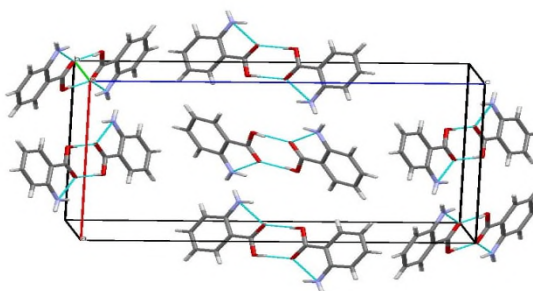


Figure I.6 : L'empilement cristallin via les liaisons hydrogènes.

Les molécules sont liées les uns aux autres par des interactions via des ponts hydrogène de type O-H...O donnant naissance à un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. La force de la liaison hydrogène peut être interprétée selon des critères de la distance O...O et aussi selon les angles O-H...O.

De fortes interactions par pont hydrogène ($O1...O2=2,584(10) \text{ \AA}$) sont observées entre les groupements C=O de la fonction carboxylique et forment ainsi des dimères cycliques (Figure 47); qui forment des graphes $R_2^2(8)$ à l'intérieur de ces dimères la distance O-O n'est que de $3,887(7) \text{ \AA}$; les dimères sont positionnées sur les arrêtes et dans les sites

$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ de la maille. Un seul type d'interactions est observés dans cet arrangement moléculaire (tableau 5).

Tableau I. 5: Liaisons hydrogène dans le 2-AB.

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i> (°)
O1-H1...O2	0.820(2)	1.835(3)	2.650(4)	172.5(1)

I.7.Conclusion :

La structure du 2-aminobenzoïque acide est formée d'une entité organique, les distances inter atomique et les angles de liaisons du cycle benzénique sont quasi réguliers. La fonction carboxyle se trouve dans le plan du cycle benzénique.

Les interactions principalement de type O-H...O, donnent naissance à des dimères s'enchaînant sur les arrêtes et le centre de la maille et ils assurent la jonction tridimensionnelle des différentes couches.

Etude Théorique et vibrationnelle d'acide Anthranilique

II.1.Introduction:

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

Lorsque l'étude structurale de la structure est complète, Il nous a paru intéressant de pouvoir apporter dans ce chapitre des indications sur l'arrangement géométrique, fréquence « infrarouge » de notre composé par des calculs théorique.

II.2.Discussion des résultats:

II.2.1.Géométrie optimises :

La présente partie de l'analyse inclut en termes de géométrie moléculaire et disposition des atomes les uns par rapport aux autres. Ces paramètres sont obtenus par diffraction des rayons X. Seulement afin de parfaire cette résolution, nous nous sommes intéressés à l'étude de la structure par calcul théorique DFT; il a été initié pour la base 6-311G(d,p). Les valeurs des longueurs de liaison, angles de valence, et les angles de torsion elles sont regroupées dans les tableaux (II.1, II.2 et II.3)

1- Les distances interatomiques sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : longueurs de liaison en (Å)

Longueur des liaison	Méthodes	
	DFT- B3LYP- 6-311G	DRX
O1-H1	0.9451	0.820(2)
O1-C1	1.3291	1.317(2)
O2-C1	1.1933	1.229(2)
C1-C2	1.474	1.456(3)
C3-C2	1.4078	1.413(3)
C3-N	1.363	1.360(2)
C3-C4	1.4064	1.400(3)
C2-C7	1.4011	1.398(3)
C5-H5	1.0762	0.930(3)
C5-C4	1.3698	1.361(3)
C5-C6	1.395	1.383(3)
N-HOA	0.9919	0.860(2)
N-HOB	0.9927	0.860(2)
C4-H4	1.0758	0.930(2)
C7-H7	1.0725	0.930(2)
C7-C6	1.3705	1.366(4)
C6-H6	1.0738	0.930(2)

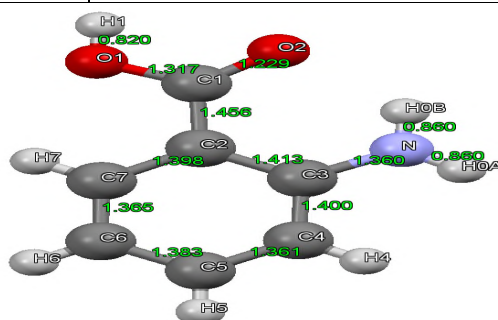


Figure. II.1: Attributions et illustration des distances atomique d'acide Anthranilique (à partir de DRX).

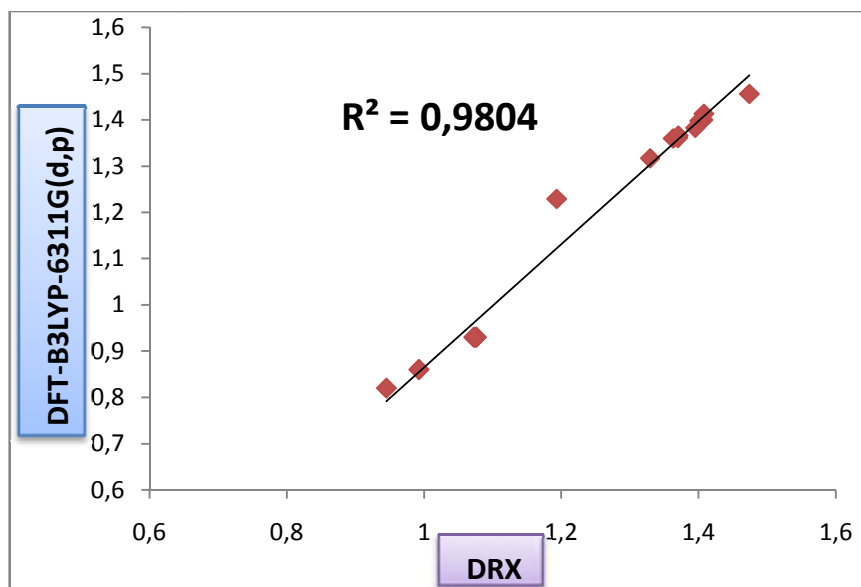


Figure II.2 : Graphe de corrélation entre les valeurs de DRX et théorie des distances atomique.

A fin de comparer les valeurs des distance expérimentale et théorique, il a étai préférable de dessiner un graphe (**Figure II.2**) et calculer le coefficient de corrélation. On a remarqué que sa valeurs montre un bon accord entre les deux distances de liaisons avec une valeur de $R^2 = 9804$.

2- Les valeurs des angles de valence sont présentées dans (**le Tableau II.2**) :

Tableau II.2 : Angles de valence en (°).

Longueur des angles	Méthodes	
	DFT-B3LYP 6-311G	DRX
H1-O1-C1	107.5327	109.4(1)
O1-C1-O2	120.3678	121.3(1)
O1-C1-C2	113.7808	114.5(1)
O2-C1-C2	125.85	124.2(1)
C2-C3-N	123.2904	123.0(2)
C2-C3-C4	117.8411	117.7(2)
N-C3-C4	118.8364	119.4(2)
C1-C2-C3	120.732	121.1(1)
C1-C2-C7	119.7306	119.5(2)

C3-C2-C7	119.5306	119.3(2)
H5-C5-C4	119.0432	119.5(2)
H5-C5-C6	119.8007	119.5(2)
C4-C5-C6	121.1559	121.0(2)
C3-N-HOA	117.214	120.0(2)
C3-N-HOB	118.131	120.0(2)
HOA-N-HOB	117.2612	120.0(2)
C3-C4-C5	121.1889	121.5(2)
C3-C4-H4	118.6753	119.2(2)
C5-C4-H4	120.1335	119.3(2)
C2-C7-H7	118.2402	121.4(2)
C2-C7-C6	121.9009	121.4(2)
H7-C7-C6	119.8583	119.3(2)
C5-C6-C7	118.3799	119.1(2)
C5-C6-H6	120.8371	120.0(2)
C7-C6-H6	120.7829	120.0(2)

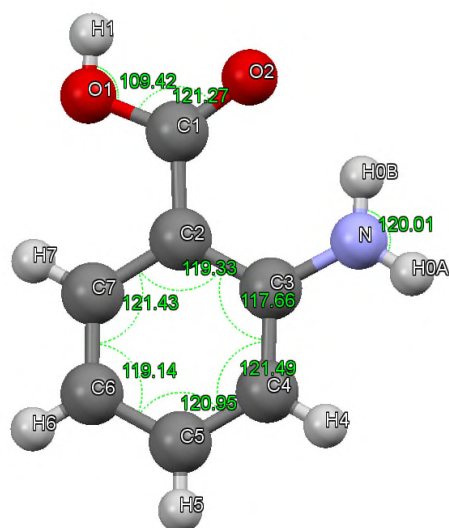


Figure II.3: Attributions et illustration des angles de valence d'acide Anthranilique (à partir de DRX).

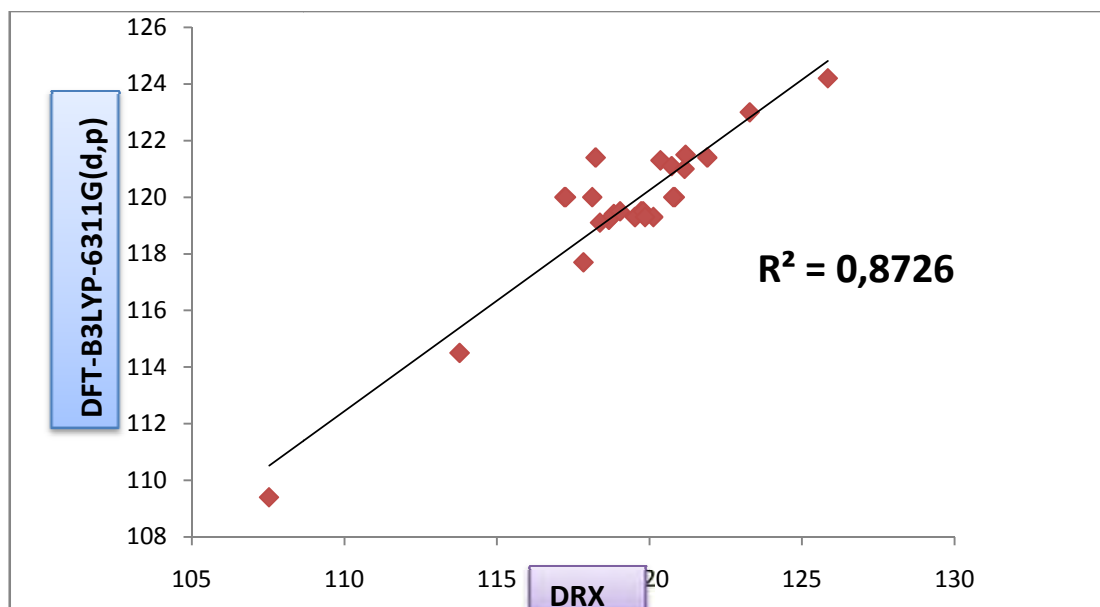


Figure II.4 : Graphe de corrélation entre les valeurs de DRX et théorie des angles de valence.

La comparaison des valeurs expérimentaux des angles de valence (**Figure II.4**) avec les valeurs calculer théoriquement nous a permit de calculer le coefficient de corrélation avec une valeur de $R^2 = 8726$ qui montre un bon accord entre les deux valeurs des angles de valence.

3- Pour une séquence de quatre atomes l'angle de torsion défini comme l'angle de rotation avec lequel un groupement moléculaire tourne autour d'une liaison chimique BC, (**Figure. II.5**).

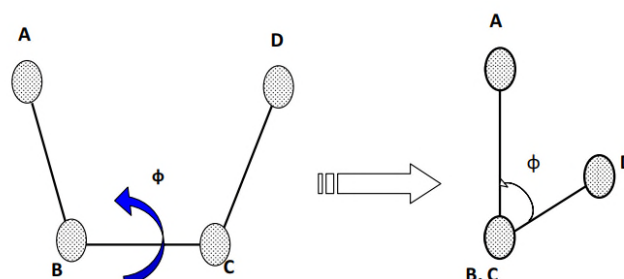


Figure II.5: Schéma descriptif d'un angle de torsion

Les valeurs des angles dièdres sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.3 : Les angles de torsions

Angle de torsion	Méthodes	
	DFT-B3LYP- 6-311G	DRX
H1-O1-C1-O2	-0.0607	-2.2(2)
H1-O1-C1-C2	179.5314	177.7(1)
O1-C1-C2-C3	177.7905	179.6(2)
O1-C1-C2-C7	-3.1622	-2.4(2)
O2-C1-C2-C3	-2.6437	-0.5(3)
O2-C1-C2-C7	176.4036	177.5(2)
N-C3-C2-C1	-3.6233	-1.1(3)
N-C3-C2-C7	177.3275	-179.1(2)
C4-C3-C2-C1	178.4638	177.7(2)
C4-C3-C2-C7	-0.5854	-0.3(3)
C2-C3-N-HOA	163.3383	178.8(2)
C2-C3-N-HOB	14.1346	-1.3(3)
C4-C3-N-HOA	-18.7685	0.1(3)
C4-C3-N-HOB	-167.9722	180.0(2)
C2-C3-C4-C5	0.3132	-0.1(3)
C2-C3-C4-H4	179.7668	179.8(2)
N-C3-C4-C5	-177.6953	178.7(2)
N-C3-C4-H4	1.7583	-1.3(3)
C1-C2-C7-H7	1.1264	2.8(3)
C1-C2-C7-C6	-178.5945	-177.2(2)
C3-C2-C7-H7	-179.8147	-179.2(2)
C3-C2-C7-C6	0.4644	0.9(3)
H5-C5-C4-C3	179.9606	-179.9(2)
H5-C5-C4-H4	0.5149	0.2(4)
C6-C5-C4-C3	0.104	0.1(3)
C6-C5-C4-H4	-179.3417	-179.9(2)
H5-C5-C6-C7	179.9018	-179.6(2)
H5-C5-C6-H6	-0.0202	0.3(4)
C4-C5-C6-C7	-0.2427	0.5(3)
C4-C5-C6-H6	179.8354	-179.6(2)

C2-C7-C6-C5	-0.0442	-0.9(3)
C2-C7-C6-H6	179.8778	179.1(2)
H7-C7-C6-C5	-179.7606	179.1(2)
H7-C7-C6-H6	0.1613	0.2(4)

A partir des résultats de l'analyse structurale, on remarque qu'ils sont comparables à ceux donnés dans la littérature tableau (**Tableau II.4**) à savoir :

- La valeur moyenne des liaisons aromatiques est de 1.391 Å. Nous rappelons que la longueur de la liaison carbone hydrogène a été fixé à la valeur théorique 1.07 Å, et pour le groupement amine 0.99 Å.
- La valeur de la liaison carbone azote est de 1.363 Å.
- La valeur moyenne des angles aromatiques est de $119.999^\circ \approx 120^\circ$.

Tableau II.4: Les distances interatomiques théoriques

Type de liaison		Longueur(A ⁰)
C-C	Sp ³ -Sp ³	1.53
	Sp ³ -Sp ²	1.50
	Sp ³ -Sp ¹	1.46
	Sp ² -Sp ²	1.45
	Aromatique	1.39
	C _{ar} -Sp ²	1.47
C=C	C _{ar} -H _{étérocycle}	1.49
	□ C=C	1.33
	□ C=C=C	1.31
	□ C=C=C=C □	1.28
C-N	Sp ³ -Sp ³	1.47
	Sp ² -Sp ²	1.36

II.3.Spectroscopie infrarouge:

L'objectif de la spectroscopie IR est de mettre en évidence et séparer les divers types de vibration de la molécule. A chacun des mouvements de la molécule correspond une fréquence de vibration. Les calculs théoriques de ces modes normaux de vibration ont été faits après optimisation de la molécule à partir de la chimie quantique en s'aidant de la DFT. Nous avons utilisé la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311G (d,p) pour déterminer les 45 modes normaux de l'acide 2-amino-benzoïque. Chaque type de vibration est en effet caractérisé par une fréquence propre et des propriétés de symétrie.

C'est donc dans le but de collecter les fréquences relatives aux vibrations moléculaires et d'attribuer les symétries correspondantes aux différents modes normaux de la molécule que nous avons réalisé des mesures d'absorption IR sur notre composé 2-AB.

A partir du spectre théorique nous avons retrouvé de manière générale les fréquences calculées en utilisant la fonctionnelle B3LYP (6-311G (d, p)).

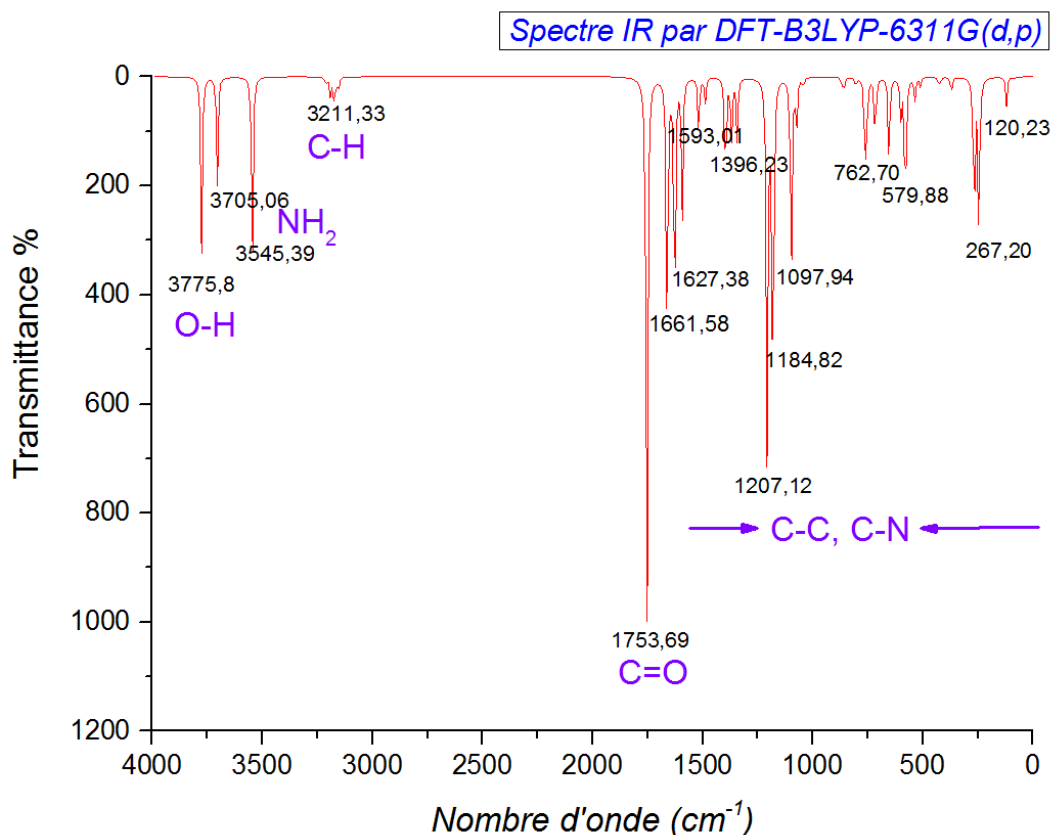
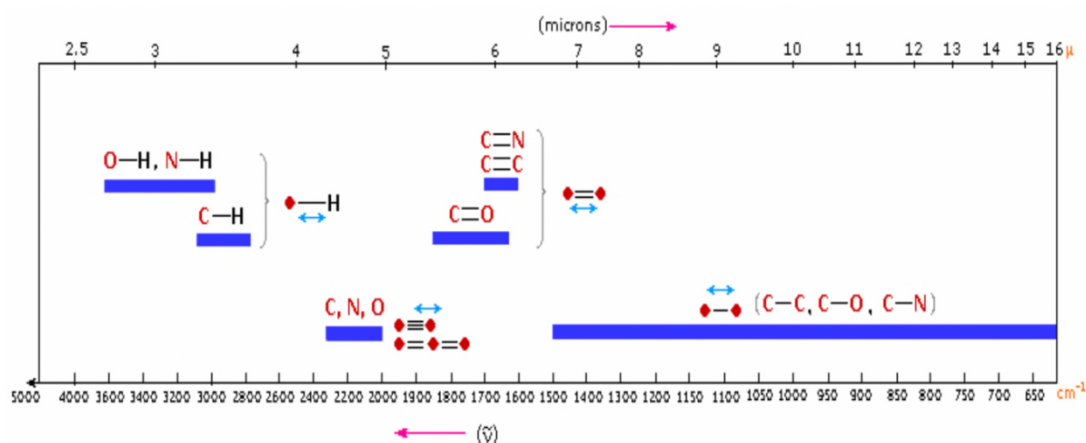


Figure II.6: Spectre I.R. théorique d'acide 2-aminobenzoïque ν (400-4000) cm^{-1} obtenue par DFT- B3LYP/6-311G(d,p)



Chaque pic d'absorption IR est donc caractéristique d'un certain type de liaison et on distingue par exemple:

- Les vibrations de stretching, généralement intenses de $4000-2000\text{cm}^{-1}$.
- Les vibrations de bending de $2000-1500\text{ cm}^{-1}$
- La région de $1500-600\text{ cm}^{-1}$ étant en général qualifiée d'empreinte digitale.

Notre composé présente en infrarouge des bandes principales caractéristiques à 3705, 3211, 1753, 1661, 1207 et 579 cm^{-1} .

- ✓ Le spectre IR nous confirme la présence d'un groupement $-\text{COOH}$ grâce au pic majeur à $\lambda = 1753.96\text{ cm}^{-1}$, cette bande assez intenses est due à l'élongation du groupement carbonyle ($\text{C}=\text{O}$).
- ✓ Nous observons quatre bandes faible aux longueurs d'ondes $\lambda = (3155.11, 3172.91, 3190.49, 3211.33)\text{ cm}^{-1}$ qui sont caractéristiques de l'élongation ($\text{C}-\text{H}$).
- ✓ Aux longueurs d'ondes $\lambda = (3545.39, 3705.06)\text{ cm}^{-1}$ le groupement NH_2 apparait avec une élongation symétrique et asymétrique.
- ✓ A $\lambda = 3775.80.6\text{ cm}^{-1}$, correspond vraisemblablement à la vibration d'élongation de fonction $-\text{OH}$ du groupement carboxylique.

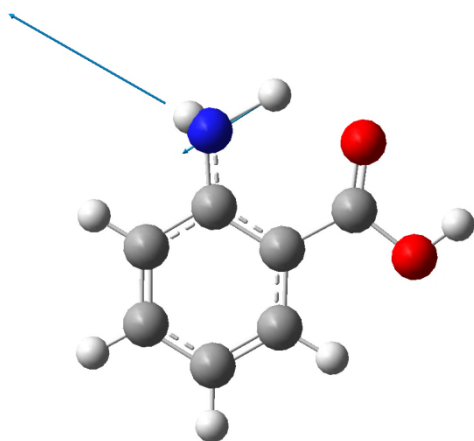
Tableau II.5 : Fréquences de vibrations obtenues par DFT

Mode de vibration	Fréquence cm-1
1	83.46
2	120.23
3	237.27
4	246.67
5	267.20
6	370.93
7	419.31
8	427.86
9	511.92
10	536.59
11	571.16
12	579.88
13	600.94
14	653.87
15	716.74
16	751.12
17	762.70
18	804.66
19	857.36
20	867.23
21	968.38
22	986.35
23	1043.74
24	1074.36
25	1097.94
26	1176.58
27	1184.82
28	1207.12
29	1309.34
30	1343.11
31	1369.79
32	1396.23
33	1488.87
34	1518.09
35	1593.01
36	1627.38
37	1661.58
38	1753.69
39	3155.11
40	3172.91
41	3190.49
42	3211.33
43	3545.39
44	3705.06
45	3775.80

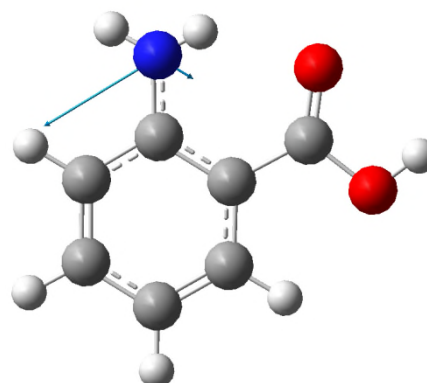
L'attribution des différents modes des vibrations moléculaires est faite en s'aidant des résultats obtenus à partir de **Gauss View 5.0**.

Dans la gamme de fréquences (400 cm^{-1} , 4000 cm^{-1}) expérimentales obtenues à partir des spectres infrarouge, nous avons séparé les modes de vibrations de la molécule dans le cristal selon leurs types de mouvement :

- $3705,06, 3545,39\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation de liaison NH_2 (stretching) :

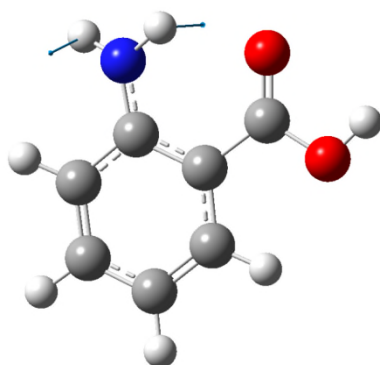


Mode 44 : $3705,06\text{ cm}^{-1}$
Antisymétrique

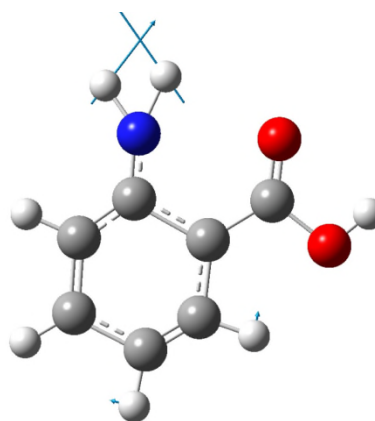


Mode 43 : $3545,39\text{ cm}^{-1}$
symétrique

- $600.94\text{cm}^{-1}, 1627.38\text{ cm}^{-1}$: Vibration de déformation de liaison NH_2

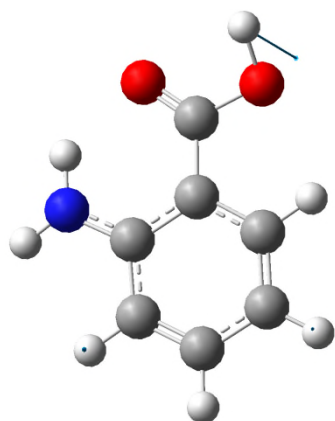


Mode 13 : 600.94 cm^{-1}
Torsion

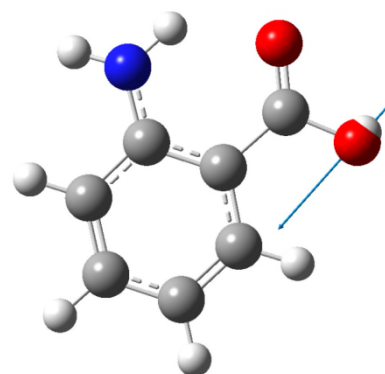


Mode 36 : 1627.38 cm^{-1}
Cisaillement

- $579.88\text{ cm}^{-1}, 3169.31\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation de liaison OH :

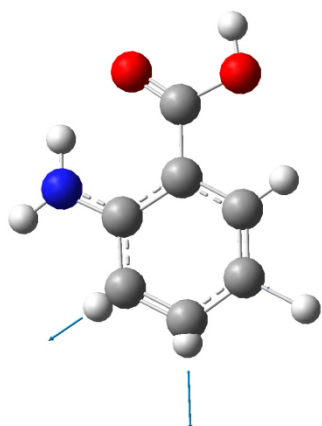


Mode 12 : 579.88 cm⁻¹
Balancement

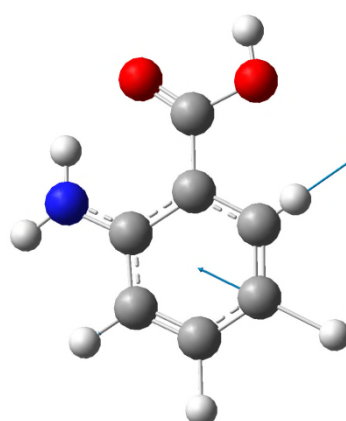


Mode 45 : 3775.80 cm⁻¹
Étirement

- 3155.11 cm⁻¹, 3172.91 cm⁻¹, 3190.49 cm⁻¹, 3211.33 cm⁻¹: vibration d'élongation de liaison CH :

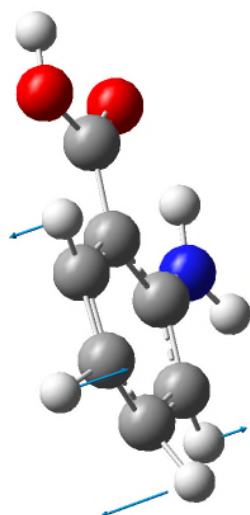
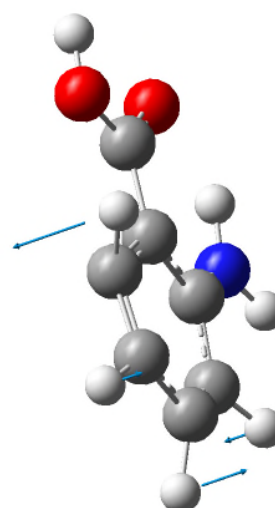


Mode 41 : 3190.49 cm⁻¹
Étirement Symétrique

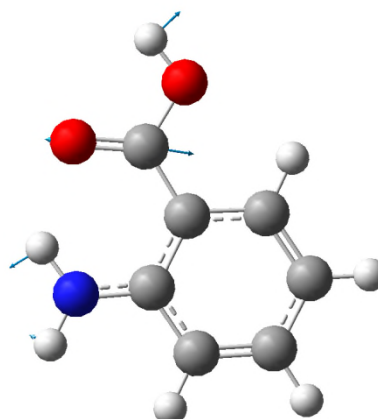


Mode 40 : 3172.91 cm⁻¹
Étirement Antisymétrique

- 986.35 cm⁻¹, 968.38cm⁻¹ : vibration de déformation de liaison CH :

Mode 22 : 986.35 cm⁻¹Mode 21 : 968.38cm⁻¹**Balancement**

➤ 1753.69 cm⁻¹ : vibration d'élongation de liaison C=O :

Mode 38 : 1753.69 cm⁻¹**Cisaillement et étirement****II.4.Analyse des paramètres électroniques et énergétiques :**

L'optimisation géométrique à l'aide de DFT et avec la base B3LYP -6311G (d ,p) Présente les paramètres énergétiques des molécules tels que la HOMO (orbitale moléculaire plus haut occupée), LUMO (orbitale moléculaire plus bas vacante) et la différence ΔE (le gap énergétique) entre les énergies des orbitales HOMO et LUMO.

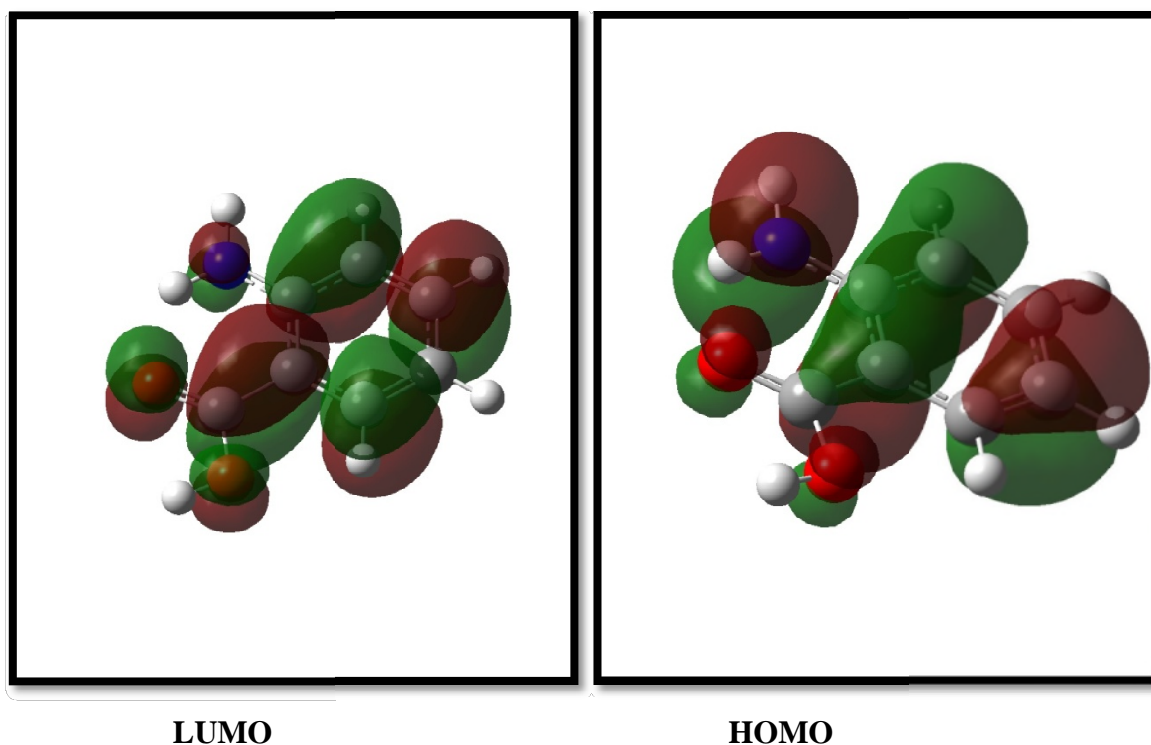


Figure II.7: Représentation des orbitales frontières HOMO et LUMO DE L'acide aminé 2- aminobenzoïque.

Les valeurs des énergies sont représenté dans (Tableau II.6) suivant :

Tableau II.6 : Résultats de calcul des paramètres énergétiques.

Composé	HOMO (a.u)	LUMO (a.u)	ΔE (a.u)	E (eV)
2-aminobenzoïque« acide anthranilique »	-0.21228	-0.04797	-0.16431	- 4.4528eV

$$\Delta E : \text{gap énergétique } E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

HOMO : orbitale moléculaire plus haut occupé.

LUMO : orbitale moléculaire plus bas vacant.

E : L'énergie d'optimisation.

Quand l'écart énergétique LUMO-HOMO est élevé, l'écoulement des électrons à l'état d'énergie plus élevée est difficile (stable), ce qui rend la molécule dure et moins réactif. D'autre part, le gap énergétique LUMO-HOMO plus faible, a pour conséquence un

écoulement facile des électrons, ce qui rend la molécule molle, ceci gouverné par le principe de HSAB (Hard Soft Acide and Bas)¹. Le gap énergétique dans notre cas montre un moyenne écart énergétique sépare les orbitales occupées des orbitales vacantes respectivement (4.4528eV) qui montre une stabilité du composé.

¹ G.L. Missler, D.A. Tar inorganic Chemistry, 2 nd edition ,Prentice –Hallupper Saddle River,NJ,USA,1999.

Conclusion générale

Ces calculs sont élaborés avec des programmes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec de fonctionnelles de corrélation et d'échange, B3LYP avec des jeux de base 6-311G (d, p). L'agrément avec les résultats de la diffraction est remarquable.

La résolution DRX de notre structure montre un monomère de formule $C_7H_7NO_2$ qui cristallise dans le groupe d'espace P_{bca} du système Orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 16.04(2) \text{ \AA}, b = 11.63(15) \text{ \AA}, c = 7.17(5) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 90^\circ ; Z = 8.$$

Les valeurs des angles de liaison obtenues par la méthode **DFT** avec la base 6-311G (d, p). Sont en bon accord avec celles de l'expérience. Pour les longueurs de liaison on a trouvé un léger écart (de 1% à 5%) entre les résultats théoriques et expérimentaux, les valeurs des angles et longueurs de liaisons obtenues montrent un bon accord avec l'expérience avec un léger écart.

En parallèle à ce travail d'optimisation géométrique (théorique) et cristallographique (expérimental) d'acide anthranilique, nous avons mené aussi une étude spectroscopique IR. Les calculs de spectroscopie **IR** ont permis l'identification des différents modes de vibration des différents mouvements de la molécule isolée. Le calcul du gap énergétique a montré que notre molécule est assez stable.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une technique bien adaptée pour le calcul des modes de vibration et donne des résultats très proches de l'expérience.

Résumé :

Dans ce travail nous avons entrepris d'étudier la structure cristalline d'acide anthranilique expérimentale à partir de la diffraction des rayons X et sa conformation moléculaire en s'aidant à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Ce travail fait partie d'une étude systématique portant sur des produits organiques aromatiques.

La structure cristalline d'acide anthranilique ($C_7H_7NO_2$), est Orthorhombique P_{bca} asymétrique est constituée d'une molécule, l'empilement moléculaire se fait suivant le plus courts axe cristallographique.

Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par (DFT) avec la Fonction B3LYP et les bases 6-311G** conduit à des résultats similaires dans les angles et longueurs de liaison par rapport à l'expérience.

Les calculs théoriques de spectroscopie ont permis l'identification des différents modes de vibration de la molécule.

Mots clés : diffraction des rayons X, mécanique quantique, DFT, acide anthranilique, spectroscopie IR

Abstract:

This work is a part of study of the crystal structure and experimental (X-rays diffraction method) and calculated molecular conformation (DFT density functional theory) of an organic and aromatic material.

The choice of anthranilique acid mainly dictated by the possible application of the obtained results in medical and pharmacologic domain, add to that..

The crystalline structure of anthranilique acid which is Orthorhombique P_{bca}

The conformation of the anthranilique molecule ($C_7H_7NO_2$), was calculated by DFT method with the functional B3LYP, using the base 6-311G**.

Calculation of IR spectroscopy held in quantum Chemistry allowed the attribution of frequencies to the different vibration modes of the molecule.

Key Word: X RAY diffraction, Quantum Chemistry, DFT, Anthranilique acid, IR spectroscopy.