

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR جامعة سعيدة – د. مولاي الطاهر

Faculté des Sciences et Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département de Science de la matière

قسم علوم المادة

MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Intitulé :

**Etude théorique de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthyl-
phényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile**

Présenté par :

MOKHTARI Mohamed Amine

Soutenu le **18/06/2025**, devant le jury composé de :

Mr El Keurti Mohammed	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Président
M ^{me} Yahia Cherif Fatima	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Encadrante
M ^{me} Benhalima Nadia	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examinatrice

Année universitaire 2024/2025

REMERCIEMENT

Louange à Dieu, par Sa grâce les bonnes œuvres s'accomplissent. C'est avec Son aide et Son soutien que ce modeste travail a pu être réalisé.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma chère encadrante, **Madame Fatima Yahia Cherif**, pour ses efforts, ses conseils précieux et ses remarques constructives qui ont grandement contribué à l'élaboration de ce mémoire.

J'adresse également mes sincères remerciements à l'ensemble des enseignants du Département des Sciences de la Matière spécialité Physique des Matériaux à l'Université Docteur Moulay Tahar pour les connaissances qu'ils nous ont transmises tout au long de notre parcours universitaire.

Mes remerciements vont aussi à mes collègues et amis pour leur soutien, leur entraide et leur présence tout au long de cette aventure.

Je ne saurais oublier ma famille bien-aimée et en particulier mes chers parents pour leur appui moral, leur patience et leurs prières constantes qui ont été une source inestimable de motivation.

À tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin, je vous dis : Merci du fond du cœur.

Dédicace

Au nom de Dieu, le plus gracieux, le plus miséricordieux

﴿وَقُلْ اَعْمَلُوا فَسَيَرَى اللّٰهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ﴾

[— سورة التوبة : 105]

À ceux qui ont planté les graines de bonté dans mon âme et les ont arrosées d'un amour inestimable

À mes chers parents MOKHTARI BRAHIM ; FELLAH FATIMA, ma source de force et d'inspiration

Je vous présente humblement les fruits de mes efforts et de mes années de persévérance

Après Dieu, vous êtes la raison de cette réussite

À mes chers professeurs, phares de la connaissance et guides du chemin

J'exprime ma sincère gratitude pour toutes les connaissances et les conseils que vous nous avez fournis

À mes fidèles frères BARAA , sœurs DJIHAD ; ASSMA ; KHADIDJA ; KAOUTER ; HIBA ; et amis KHALIL ; OMAR ; ADEL ; ABDERRAHMEN qui étaient un soutien constant et une présence précieuse

J'éprouve une grande reconnaissance et une grande gratitude envers vous

TABLE DES MATIER :

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les chalcones	3
1.1 Introduction.....	3
1.2 Les méthodes de synthèses de chalcone.....	4
1.2.1 La condensation de Claisen - Schmidt.....	4
1.2.2 La réaction de Friedel et Crafts.....	4
1.2.3 Couplage de Suzuki.....	5
1.2.4 Synthèse de Sonogashira.....	5
1.2.5 Réaction de carbonylation de couplage de HECK	6
1.2.6 Réaction de Wittig-Horner.....,	6
1.3. Les activités biologiques de dérivés de la chalcone.....	6
1.3.1 Activité anticancéreuse.....,	6
1.3.2 Activité anti inflammatoire	7
1.3.3 Activité antioxydant.....	7
1.3.4 Activité antifongique	8
1.3.5 Activité antibactérienne.....,	8
1.3.6 Activité antipaludique.....,	9
1.3.7 Activité contre le virus de l'immunodéficience humaine HIV	9
1.4 Les chalcones intermédiaires.....	10
1.5 Conclusion.....,	11
chapitre 2 : méthodes de chimie quantique	15
2-1-introduction :.....	15
2-2-les méthodes de chimie quantique :.....	16
2-2-1-l'équation de schrödinger :.....	16
2-2-2-l'approximation de born-oppenheimer :.....	17
2-2-3-l'approximation orbitale :.....	19
2-2-4-la méthode de hartree-fock :.....	21
2-2-5-l'approximation lcao et les équations de hartree-fock-roothaan :.....	23
2-2-6-les fonctions de base :.....	27
2-3-théorie de la fonctionnelle de la densité.....	28
2-3-1-les équations de kohn-sha.....	30
2-3-1-1.L'approximation locale de la densité :.....	32
2-3-1-2.Approximation du gradient généralisé (gga)	32

2-3-2-fonctionnelles hybrides	33
Chapitre 3 :Résultats et discussion.....	36
3-1-introduction :.....	36
3-2-détail de calcul :.....	37
3-3-etude des paramètres géométriques.....	37
3-4-etude des propriétés électroniques.....	44
3-4-1- Analyse des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO :.....	44
3-4-2. Moment dipolaire.....	47
3-4-3. Potentiel électrostatique.....	48
conclusion générale.....	52

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau 3.1 : Energies de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile obtenues par les fonctionnelles B3LYP et BVP86 avec les bases 6-31G (d, p) et 6-31+G (d, p).....	36
Tableau 3.2 : Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec la base 6-31+G (d, p) et la base 6-31G (d, p) et expérimentales (DRX) de la molécule la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile	37
Tableau 3.3 : Angles de valences (°) calculés aux niveauxBPV86 et B3LYP avec la base (6-31G (d, p) ,6-31+G (d, p) et expérimentales (DRX) de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile.....	39
Tableau 3.4 : Angles de torsion (°) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec les bases(6-31G (d, p) ; 6-311+G (d, p) et expérimentales (DRX) de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile.....	41
Tableau 3.5 : Energies des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrileobtenues par les fonctionnelles B3LYP, BVP86, avec la base 6-31G(d, p).....	43
Tableau 3.6 : Moments dipolaires (Debye) obtenues par les fonctionnellesB3LYP et BVP86,avec les bases6-311+G (d, p) et 6-31G (d, p) de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile.....	45
Tableau 3.7 : Potentiel électrostatique de la molécule 4-[(E)-3-(4-Methylphenyl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]-benzonitrileobtenues par les fonctionnelles B3LYP, BVP86, avec la base 6-31G(d, p).....	48

LISTE DES FIGURES :

Figure 1.1: Représentations structurales et numériques de l'échafaudage au chalcone.....	2
Figure. 1.2: Structure des dérivés de chalcone.....	2
Figure 1.3 : Molécule à une activité anticancéreuse.....	6
Figure 1.4 : Molécule à une activité anti-inflammatoire.....	6
Figure 1.5 : Structure isoliquiritigénine à une activité antioxydant.....	7
Figure 1.6 : Structure isobavachalcone à une activité antifongique.....	7
Figure 1.7 : Structure bavachalcone à une activité antibactérienne.....	7
Figure 1.8 : Molécule à une activité antipaludique.....	8
Figure 1.9 : Structure xanthohumol à une activité anti-HIV.....	8
Figure 3.1 : Structure de la molécule 4-[(E)-3-(4-Méthylphényl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]-benzonitrile.....	34
Figure 3.2 : Structure optimisée de la molécule 4-[(E)-3-(4-Méthylphényl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]-benzonitrile.....	36
Figure 3.3 : Représentation des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile.....	44
Figure 3. 4 : Potentiel électrostatique moléculaire tridimensionnel (MESP) de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile obtenu avec le niveau BPV86/6-31G(d,p).....	47

LISTE DES SCHEMAS :

Schéma I.1 : La réaction globale de Claisen-Schmidt.....	3
Schéma I.2 : Synthèse de chalcones par la réaction de Friedel et Crafts.....	4
Schéma I.3 : Exemple de deux voies de synthèse des chalcones par le couplage de Suzuki...4	
Schéma I.4 : Synthèse de chalcone par le couplage de Sonogashira.....	4
Schéma I.5 : Synthèse de chalcone par le couplage de Heck.....	5
Schéma I.6 : Synthèse de chalcones par la réaction de Wittig.....	5
Schéma I.7 : Conversion de 2'-hydroxychalcone à différents flavonoïdes.....	9

Introduction Générale

Introduction générale :

Les composés de type **chalcone** sont des intermédiaires clés dans la synthèse de nombreuses molécules bioactives. Ils sont définis par la présence d'un pont éthylénique α,β -insaturé ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$) entre deux noyaux aromatiques, ce qui confère à ces molécules une conjugaison électronique étendue. Cette conjugaison joue un rôle crucial dans leurs propriétés physico-chimiques et leur réactivité. De nombreux dérivés de chalcones ont été étudiés pour leurs activités **pharmacologiques** variées : antioxydantes, anti-inflammatoires, antimicrobiennes, antivirales et antitumorales.

La molécule **4-[(E)-3-(4-Methylphenyl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]-benzonitrile** est un dérivé nitrilé de la chalcone, dans lequel un groupement **nitrile** ($-\text{CN}$) est substitué en position para d'un des noyaux aromatiques. Le groupement **méthyle** sur l'autre noyau influence la distribution électronique et l'effet stérique. La configuration (**E**) de la double liaison confère à la molécule une géométrie plus étendue, favorisant une conjugaison efficace sur l'ensemble du squelette moléculaire.

L'isomérie (**E**) de la double liaison dans la chaîne propène, ainsi que la délocalisation électronique induite par la conjugaison de ces groupes fonctionnels, jouent un rôle crucial dans les propriétés non linéaires de la molécule. En particulier, les propriétés d'optiques non linéaires (**ONL**), telles que la génération de seconde harmonique (SHG), l'absorption non linéaire et l'effet Kerr, en font un candidat prometteur pour des applications dans des dispositifs optiques avancés. Les propriétés **ONL** sont de plus en plus recherchées dans des technologies telles que les modulateurs optiques, les amplificateurs et les capteurs optiques, où des matériaux capables de répondre de manière non linéaire à des champs lumineux peuvent améliorer les performances des dispositifs.

L'introduction du groupe nitrile est particulièrement intéressante dans un contexte théorique, car il est à la fois **électronégatif** et **fortement polarisant**, affectant de manière significative les propriétés électroniques globales de la molécule, notamment l'énergie des **orbitales frontières** HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), la **réactivité chimique** et les **interactions intermoléculaires**. De plus, la présence de deux cycles aromatiques conjugués rend cette molécule apte à des interactions π - π , ce qui peut être pertinent pour des applications dans les matériaux organiques (optoélectronique, semi-conducteurs organiques).

Introduction générale :

L'étude théorique de cette molécule permet de mieux comprendre ses propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques, en utilisant des méthodes de la chimie quantique, telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

L'objectif de cette étude est donc d'analyser, à l'aide de calculs théoriques, la géométrie optimale de la molécule **4-[(E)-3-(4-Methylphenyl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]-benzonitrile**, sa distribution de charges, les orbitales frontières (HOMO-LUMO) afin de mieux cerner son comportement chimique et son potentiel dans des applications pharmaceutiques ou matériaux fonctionnels.

Pour donner plus de lisibilité et facilité la lecture de ce manuscrit nous avons choisi de répartir ce mémoire en trois chapitres.

Dans le premier chapitre nous présentons quelques définitions sur le **chalcone** et les activités biologiques de ces dérivés.

Nous présentons ensuite, dans le deuxième chapitre, les méthodes de calcul utilisées en donnant le principe et les appuis des méthodes Hartree-Fock et la DFT.

Les résultats obtenus par notre étude sont discutés dans le troisième chapitre.

Finalement, nous terminons ce mémoire par une conclusion dans laquelle nous soulignons les résultats les plus importants de la molécule étudiée et quelques perspectives.

Chapitre I :
Étude bibliographique

I-1- Introduction

Les chalcones sont des cétones α , β -insaturées (énone aromatique). Elles peuvent être obtenues soit par synthèse, soit par extraction à partir de plantes. Le terme « chalcone », issu du grec « chalcos » signifiant « bronze », a été introduit en 1921 par Kostanecki et Tambor en référence aux couleurs typiques de nombreuses chalcones naturelles.

Les chalcones possèdent une structure chimique commune, celle d'un 1,3-diaryl-2-propène-1-one (figure I.1), également connue sous le nom chalconoïde. Cette molécule peut exister sous deux formes stéréoisomériques, Cis (Z) et Trans (E), selon l'orientation des substituants autour de la double liaison centrale. Parmi ces stéréoisomères, la forme Trans (E) est la plus stable thermodynamiquement. [1 - 5]

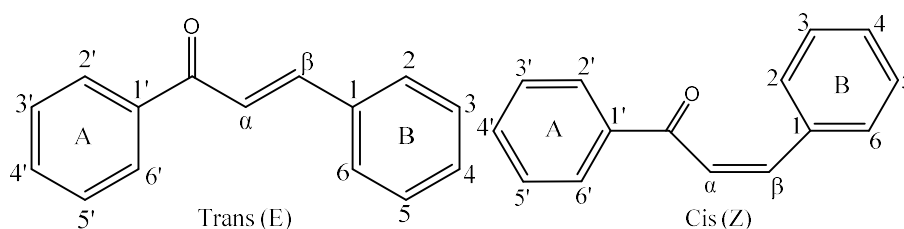


Figure I.1 : Structure chimique du 1,3-diaryl-2-propène-1-one (chalconoïde) avec ces deux formes Trans (E) et Cis (Z).

Les chalcones et leurs dérivés possèdent des propriétés biologiques significatives. Des études biologiques et pharmacologiques ont montré que le noyau (A), qui contient un groupe hydrophobe, et le cycle (B), qui porte des substituants capables de former des liaisons hydrogène, sont particulièrement efficaces pour l'activité antituberculeuse (figure. I.2). [6 - 8]

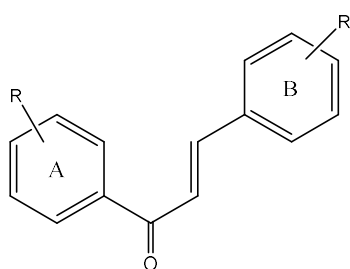


Figure. I.2 : Structure des dérivés de chalcone

I-2- Synthèses de chalcone

Les chalcones possèdent une structure chimique simple, ce qui facilite leur synthèse et permet une grande variété de substitutions. Actuellement, plusieurs méthodes sont disponibles pour préparer des dérivés de chalcones. Dans toutes ces approches, l'étape clé consiste en une condensation entre deux systèmes aromatiques, porteurs respectivement de groupes nucléophiles et électrophiles, afin de former le squelette de la chalcone.

I-2-1- La condensation de Claisen - Schmidt

La condensation de Claisen-Schmidt porte le nom des chercheurs pionniers R. L. Claisen et J. G. Schmidt. C'est la méthode la plus ancienne, la plus simple et la plus couramment utilisée pour la synthèse des chalcones (voir schéma 1.1).

Il s'agit d'une réaction d'aldolisation-Crotonisation, entre un dérivé acétophénone et un dérivé benzaldéhyde. Elle peut être catalysée par une base ou un acide, dans un milieu alcoolique (comme le méthanol ou l'éthanol), à température ambiante pendant 24 à 48 heures, ou à reflux pendant 1 à 2 heures. Les rendements de la réaction sont généralement satisfaisants et dépendent des réactifs, des catalyseurs et des conditions expérimentales utilisées. [9 - 13]

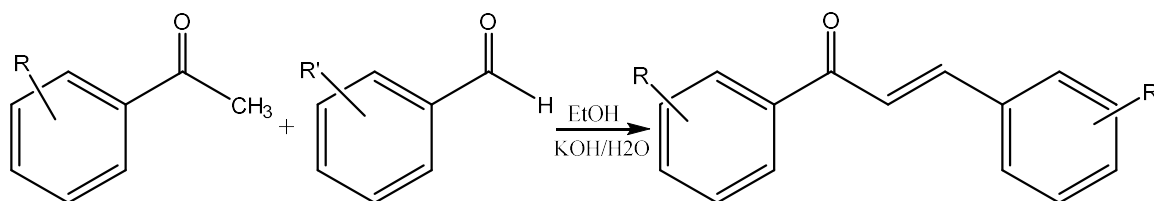


Schéma I.1 : La réaction globale de Claisen-Schmidt.

I-2-2- La réaction de Friedel et Crafts

La synthèse des chalcones peut également être réalisée par acylation d'un dérivé phénolique selon la réaction de Friedel et Crafts[14]. Dans cette réaction, le phénol réagit avec le chlorure de cinnamoyle. L'acylation se fait en position ortho ou para dans le cas d'une réaction sur le phénol, en raison de l'effet mésomère donneur du groupement hydroxyle, ce qui peut conduire à la formation de deux chalcones différentes (schéma I.2). Cependant, le site d'acylation peut être influencé par la présence éventuelle d'autres substituants sur le dérivé

phénolique. Cette méthode permet d'obtenir la chalcone avec un rendement d'environ 22%[15].

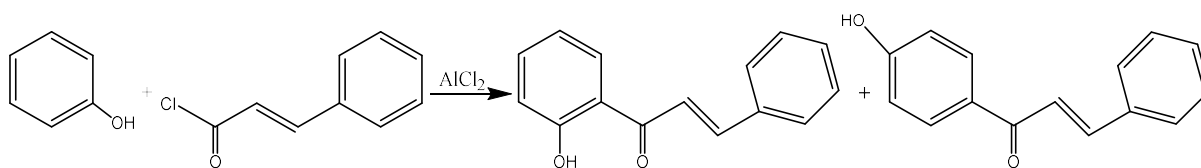


Schéma I.2 : Synthèse de chalcones par la réaction de Friedel et Crafts

I-2-3- Couplage de Suzuki

La synthèse des chalcones par le couplage Suzuki-Miyaura a notamment été rapportée par Selepe et al. [16]. Cette réaction, catalysée par le palladium, se déroule entre un dérivé d'acide boronique et un dérivé chloré, en présence d'une base dans du toluène anhydre. Elle peut impliquer soit un acide aryl-boronique et le chlorure de cinnamoyl, soit le chlorure de benzoyl et l'acide styryl-boronique (schéma I.3). La première méthode de synthèse donne des rendements variant de 41 à 51 %, selon les substituants présents sur les cycles aromatiques. En revanche..Cependant, la deuxième méthode permet d'obtenir des rendements nettement plus élevés, compris entre 68 et 93 % [17].

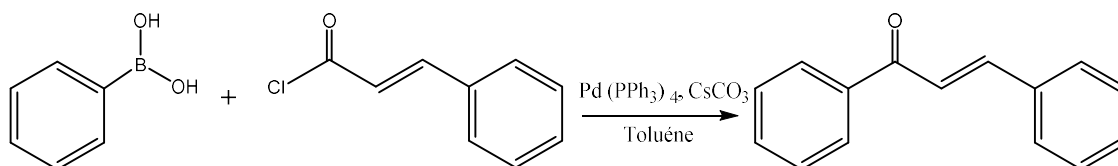


Schéma I.3 : Exemple sur la synthèse des chalcones par le couplage de Suzuki.

I-2-4- Synthèse de Sonogashira

Cette réaction a été publiée pour la première fois en 1975 par Kenkichi Sonogashira et Nobue Hagihara [18]. Elle met en jeu un halogénure d'aryle et un alcool propargylique (1-phénylprop-2-yn-1-ol). Cette réaction est catalysée par le palladium et activée par irradiation aux micro-ondes, elle se déroule en présence de triéthylamine et d'iodure de cuivre(I). Les rendements obtenus varient de 62 à 96 %, selon les conditions expérimentales[19].

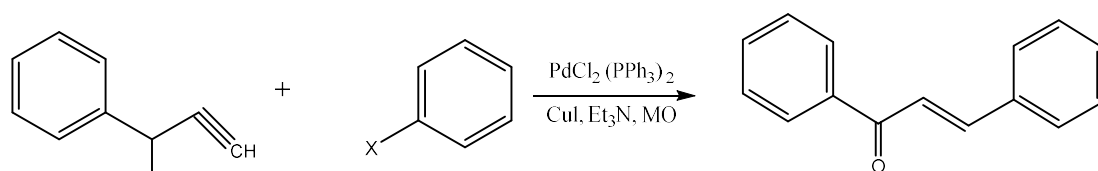


Schéma I.4 : Synthèse de chalcone par le couplage de Sonogashira

I-2-5- Réaction de carbonylation de couplage de HECK

Cette réaction a été introduite par le chimiste américain Richard Heck, lauréat du prix Nobel de chimie en 2010. Dans le cadre du couplage de Heck, la réaction catalysée par le palladium se produit entre un halogénure d'aryle et un styrène, en présence de monoxyde de carbone. Elle est notamment utilisée pour la synthèse d'environ une trentaine de chalcones[20].

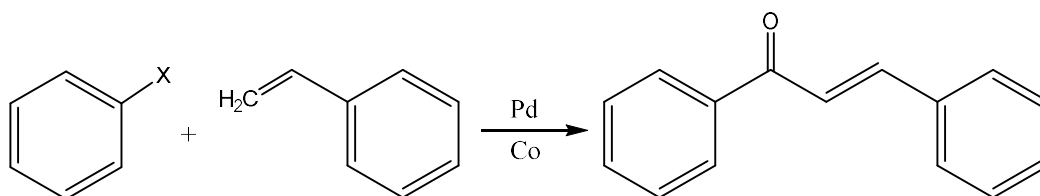


Schéma I.5 : Synthèse de chalcone par le couplage de Heck.

I-2-6- Réaction de Wittig-Horner

La réaction de Wittig, également appelée oléfination de Wittig, est une méthode simple permettant de former des composés alcéniques. La chalcone constitue un bon modèle d'alcène pour cette réaction. La première tentative a utilisé le triphényl(benzoylméthylène)phosphorane et le benzaldéhyde. Il a fallu près de trois jours de reflux dans du benzène, ou 30 heures dans le THF, pour obtenir un rendement de 70 %[21 - 22].

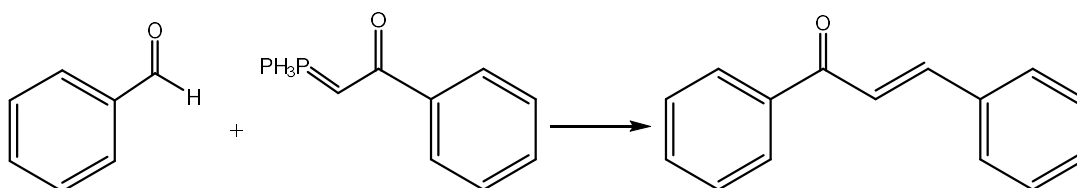


Schéma I.6 : Synthèse de chalcones par la réaction de Wittig.**I-3- Les activités biologiques de dérivés de la chalcone**

La conjugaison de la double liaison avec le groupe carbonyle dans la structure des chalcones leur confèrent une diverse activité biologique. Parmi ces activités on peut citer :

I-3-1- Activité anticancéreuse

Les dérivés de la chalcone sont largement étudiés pour leurs propriétés anticancéreuses et sont utilisés dans la lutte contre divers types de cancers. Ils agissent principalement en inhibant la prolifération des cellules tumorales, ce qui limite la croissance et la propagation des tumeurs. Ces composés se montrent particulièrement efficaces dans le traitement des cancers hormonodépendants tels que ceux des ovaires, de l'utérus et du sein. Un exemple représentatif de leur structure chimique est illustré dans la figure I.3 [23].

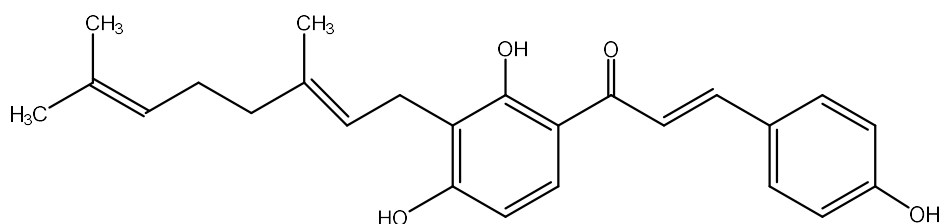


Figure I.3 : Molécule à une activité anticancéreuse.

I-3-2- Activité anti inflammatoire

Les chalcones ont été étudiées pour leurs propriétés anti-inflammatoires, notamment en raison de leur capacité à inhiber divers facteurs impliqués dans les mécanismes de l'inflammation. La sappanchalcone, en particulier, présente une activité anti-inflammatoire notable. Un exemple de sa structure est illustré dans la figure I.4 [24].

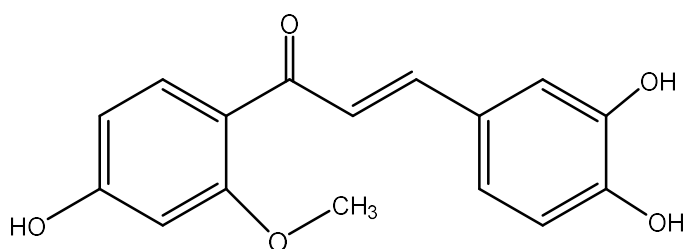


Figure I.4 : Molécule à une activité anti-inflammatoire.

I-3-3- Activité antioxydant

Les chalcones, reconnues pour leurs propriétés antioxydantes, comprennent des composés tels que l'isoliquiritigénine, qui est présentée dans la figure I.5. Cette molécule a été isolée à partir de la propolis népalaise, une substance résineuse produite par les abeilles à partir des végétaux locaux. L'isoliquiritigénine se distingue par sa capacité à neutraliser les radicaux libres et à protéger les cellules contre les dommages oxydatifs [25].

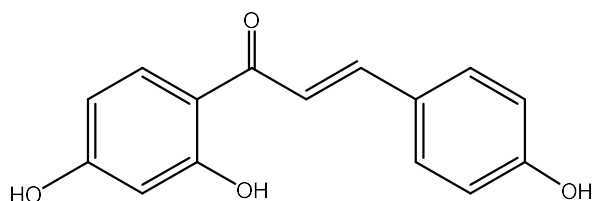


Figure I.5 : Structure isoliquiritigénine à une activité antioxydant.

I-3-4- Activité antifongique

La molécule d'isobavachalcone, représentée dans la figure I.6, présente une activité antifongique remarquable, démontrant une efficacité notable contre divers types de champignons pathogènes. Cette propriété en fait un composé d'intérêt pour le développement de traitements antifongiques potentiels, en particulier dans le cadre de maladies fongiques résistantes aux traitements conventionnels [26].

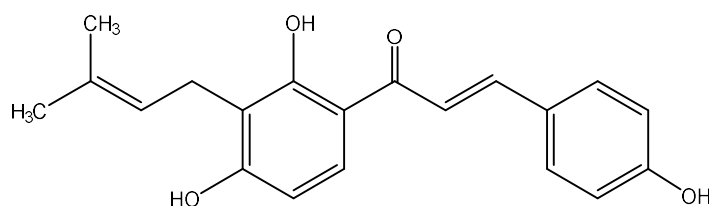


Figure I.6 : Structure isobavachalcone à une activité antifongique.

I-3-5- Activité antibactérienne

L'activité antibactérienne des chalcones est généralement attribuée à la présence conjointe de la **double liaison α,β -insaturée** et de la **fonction carbonyle**, éléments clés de leur structure chimique. Parmi elles, la **bavachalcone** (illustrée à la figure I.7) se distingue par une **activité anti-inflammatoire particulièrement marquée**, en plus de ses propriétés antimicrobiennes.[27].

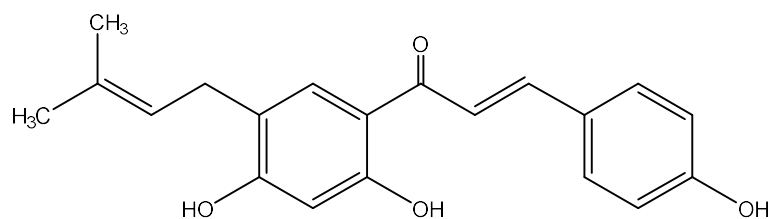


Figure I.7 : Structure bavachalcone à une activité antibactérienne.

I.3-6- Activité antipaludique

Une étude récente menée sur une série de **chalcones synthétiques incorporant un noyauquinoléinique** a mis en évidence une **activité antipaludique prometteuse**. À titre d'exemple, la structure présentée dans la figure I.8 illustre l'un des composés actifs identifiés [28].

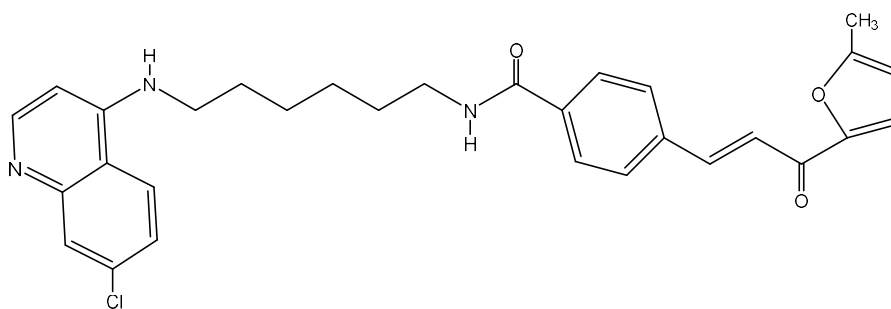


Figure I.8 : Molécule à une activité antipaludique.

I-3-7- Activité contre le virus de l'immunodéficience humaine HIV

Parmi les chalcones présentant une activité antivirale, le **xanthohumol** se distingue particulièrement par son **efficacité contre le virus de l'immunodéficience humaine (VIH)**. Ce composé naturel, isolé du houblon (*Humulus lupulus*), appartient à la famille des chalconesprenylées, connues pour leur large spectre d'activités biologiques. Des études in vitro ont montré que le xanthohumol est capable d'**inhiber la réplication du VIH**, notamment en perturbant certaines enzymes virales clés telles que la **protéase virale** ou la **transcriptase inverse**. Son activité antivirale, combinée à ses propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires, en fait une molécule prometteuse dans le cadre du développement de nouveaux agents thérapeutiques contre le VIH. La structure du xanthohumol est présentée dans la figure I.9 [29].

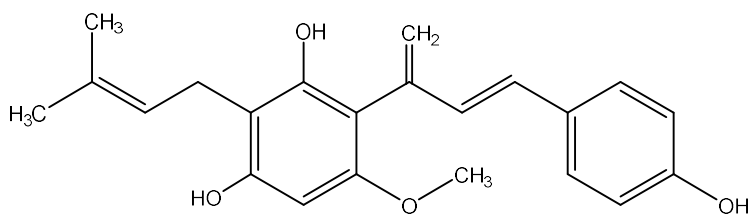


Figure I.9 : Structure xanthohumol à une activité anti-HIV.

I-4- Les chalcones intermédiaires

Les chalcones et leurs dérivés substitués constituent des intermédiaires clés dans la synthèse d'un large éventail de composés azotés, tels que les pyrazolines, isoxazoles et autres hétérocycles à activité pharmacologique. Leur structure chimique, caractérisée par un système α,β -insaturé conjugué à un groupement carbonyle, leur confère une grande réactivité, facilitant leur transformation en différentes structures bioactives. Par ailleurs, les chalcones jouent un rôle fondamental en tant que métabolites primaires dans la voie de biosynthèse des flavonoïdes, des composés naturels abondants dans les plantes. Ces flavonoïdes participent à diverses fonctions biologiques, telles que la défense contre les agents pathogènes, la régulation de la croissance, et la protection contre les rayons UV, ce qui souligne l'importance biologique des chalcones dans le métabolisme végétal.

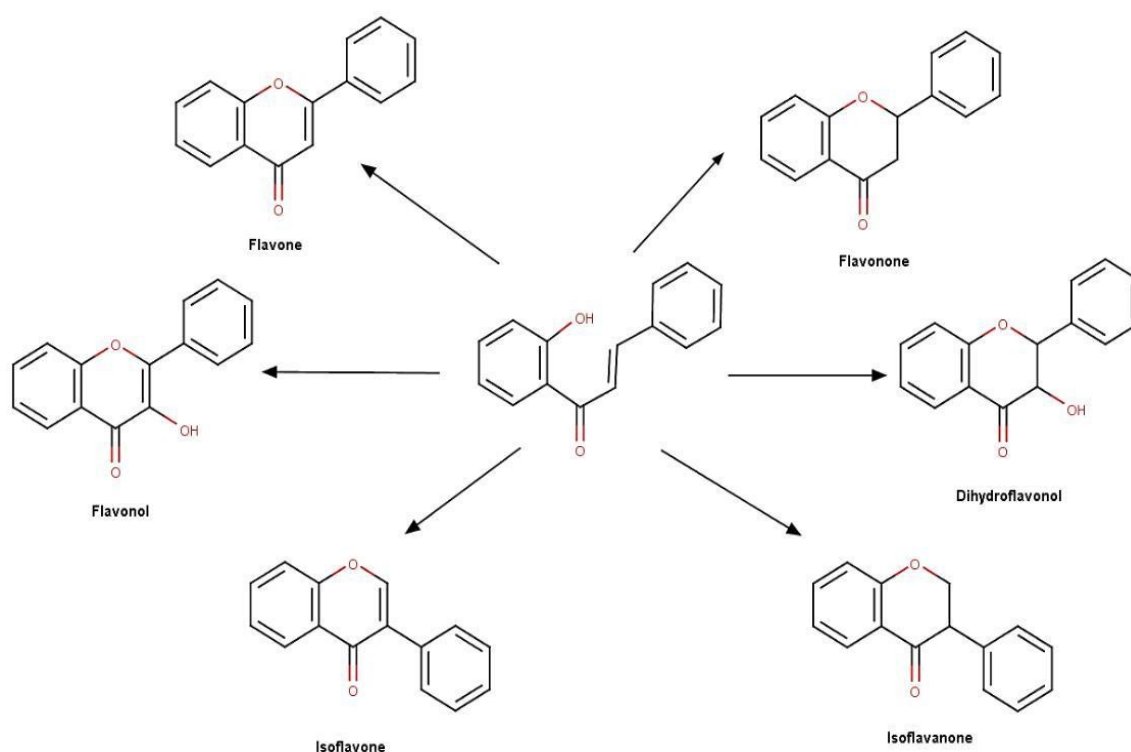


Schéma I.7 : Conversion de 2'-hydroxychalcone à différents flavonoïdes.

Les 2'-hydroxychalcones sont des précurseurs importants dans la formation d'autres types de flavonoïdes. En outre, la réactivité du groupement carbonyle α,β -insaturé présent dans leur structure permet d'utiliser les chalcones pour la synthèse de divers composés hétérocycliques [30, 31].

I-5- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes de synthèse des chalcones, en mettant en évidence la réaction de Claisen-Schmidt, reconnue pour sa simplicité et sa facilité de mise en œuvre. Cette réaction, réalisée en une seule étape, implique la condensation d'un aldéhyde et d'une cétone dotée d'un hydrogène actif (comme l'acétophénone) dans un milieu fortement basique. Nous avons également proposé un aperçu bibliographique soulignant l'intérêt biologique de certains dérivés des chalcones, largement utilisés dans divers domaines, notamment en médecine et en pharmacologie. Enfin, nous avons examiné le rôle des chalcones en tant qu'intermédiaires dans la synthèse de nombreuses substances azotées, ainsi que leur fonction de métabolites clés dans la biosynthèse des flavonoïdes.

Références:

1. K Sahu, N., et al. "Exploring pharmacological significance of chalcone scaffold: a review." *Current medicinal chemistry* 19.2 (2012): 209-225.
2. Zhuang, Chunlin, et al. "Chalcone: a privileged structure in medicinal chemistry." *Chemical reviews* 117.12 (2017): 7762-7810.
3. Ni, Liming, Charles Q. Meng, and James A. Sikorski. "Recent advances in therapeutic chalcones." *Expert Opinion on Therapeutic Patents* 14.12 (2004): 1669-1691.
4. Wong, Edmon. "The role of chalcones and flavanones in flavonoid biosynthesis." *Phytochemistry* 7.10 (1968): 1751-1758.
5. Aksöz, B. Evranos, and Rahmiye Ertan. "Chemical and structural properties of chalcones I." *FABAD J Pharm Sci* 36 (2011): 223-242.
6. Verma, Shipra, Alok Kumar Srivastava, and O. P. Pandey. "A review on chalcones synthesis and their biological activity." *PharmaTutor* 6.2 (2018): 22-39.
7. Mohammed, Jalal Hasan. "Biological Activities Importance of Chalcone Derivatives." *International Journal of Chemical and Biomolecular Science*, 1.3 (2015): 107-112.
8. Singh, Parvesh, Amit Anand, and Vipin Kumar. "Recent developments in biological activities of chalcones: a mini review." *European journal of medicinal chemistry* 85 (2014): 758-777.
9. Zhuang, Chunlin, et al. "Chalcone: a privileged structure in medicinal chemistry." *Chemical reviews* 117.12 (2017): 7762-7810.
10. Mohammed, Jalal Hasan. "Biological Activities Importance of Chalcone Derivatives." *International Journal of Chemical and Biomolecular Science*, 1 (3), (2015) 107 112.
11. Achanta, Geetha, et al. "A boronic-chalcone derivative exhibits potent anticancer activity through inhibition of the proteasome." *Molecular pharmacology* 70.1 (2006): 426-433.
12. Mokri, Redouane. Mécanismes radicalaires dans la dégradation de composés phénoliques en chimie sous rayonnement: radiolyse gamma des chalcones et de l'acide férulique en solutions alcooliques. Diss. Limoges, (2006).
13. Dhar, O. N., and Shobha Nandargi. "Hydrometeorological aspects of floods in India." *Natural Hazards* 28.1 (2003): 1-33.

14. Ha, S. T., and Y. W. Low. "Synthesis and phase transition behaviours of new chalcone derivatives." *Journal of Chemistry* 2013 (2013).
15. Ichino, Kazuhiko, et al. "Synthesis of helilandin B, pashanone, and their isomers," *Journal of natural products* 51.5 (1988): 906-914.
16. Selepe, Mamoalosi A., and Fanie R. Van Heerden. "Application of the Suzuki-Miyaura reaction in the synthesis of flavonoids." *Molecules* 18.4 (2013): 4739-4765.
17. Eddarir, Said, et al. "An efficient synthesis of chalcones based on the Suzuki reaction." *Tetrahedron letters* 44.28 (2003): 5359-5363.
18. K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, «A convenient synthesis of acetylenes : catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines», dans *Tetrahedron Letters*, vol. 16, n° 50, 1975, p. 4467–4470.
19. Schramm, Oana G. Multicomponent Heterocycle Syntheses Based upon Sonogashira Coupling-Isomerization. Diss. (2006).
20. Zhang, Shaoke, Helfried Neumann, and Matthias Beller. "Synthesis of α , β -unsaturated carbonyl compounds by carbonylation reactions." *Chemical Society Reviews* 49.10 (2020): 3187-3210.
21. Bestmann, Hans Jürgen, and Bragi Arnason. "Reaktionen mit Phosphin-alkylenen, II. C-Acylierung von Phosphin-alkylenen. Ein neuer Weg zur Synthese von Ketonen." *Chemische Berichte* 95.6 (1962): 1513-1527.
22. RAMIREZ, FAUSTO, and SAMUEL DERSHOWITZ. "Phosphinemethylenes. 1 II. Triphenylphosphineacylmethylenes." *The Journal of Organic Chemistry* 22.1 (1957): 41-45.
23. Tabata, Keiichi, et al. "Xanthoangelol, a major chalcone constituent of *Angelica keiskei*, induces apoptosis in neuroblastoma and leukemia cells." *Biological and Pharmaceutical Bulletin* 28.8 (2005): 1404-1407.
24. Washiyama, Makiko, et al. "Anti-inflammatory constituents of *Sappan Lignum*." *Biological and Pharmaceutical Bulletin* 32.5 (2009): 941-944.
25. Jung Sung Keun, et al. "Isoliquiritigenin induces apoptosis and inhibits xenograft tumor growth of human lung cancer cells by targeting both wild type and L858R/T790M mutant EGFR." *Journal of Biological Chemistry* 289.52 (2014): 35839-35848.
26. Oh, Kyeong Yeol, et al. "Glycosidase inhibitory phenolic compounds from the seed of *Psoralea corylifolia*." *Food chemistry* 121.4 (2010) : 940-945.

27. Qiu, R. L., et al. "Study on the chemical constituents of *Psoralea corylifolia*." *Zhong yao cai= Zhongyaocai= Journal of Chinese medicinal materials* 34.8 (2011): 1211-1213.
28. Smit, Frans J., and David D. N'Da. "Synthesis, in vitro antimalarial activity and cytotoxicity of novel 4-aminoquinoliny-1-yl-chalcone amides." *Bioorganic & medicinal chemistry* 22.3 (2014) : 1128-1138.
29. Wang, Qian, et al. "Xanthohumol, a novel anti-HIV-1 agent purified from *Hops Humulus lupulus*." *Antiviral research* 64.3 (2004): 189-194.
30. Larsen, Mogens, et al. "Conformationally restricted anti- plasmodialchalcones." *Bioorganic & medicinal chemistry letters* 15.21 (2005): 4858-4861.
31. Gueye, Rokhaya, et al. "Synthetic strategies to 2'-hydroxy-4'-methylsulfonylaceto phenone, a key compound for the preparation of flavonoid derivatives." *Comptes Rendus Chimie* 17.5 (2014): 443-449.

Chapitre 2 : Méthodes de chimie quantique

2.1 Introduction :

L'utilisation d'un modèle implique une représentation simplifiée d'un système ou d'un processus pour une meilleure compréhension. Les chimistes conçoivent, transforment et étudient des objets bien réels qu'ils ne voient pas. Ils doivent donc continuellement chercher à améliorer les représentations mentales qu'ils se font des atomes ou des molécules. Les modèles qui en découlent sont l'œuvre d'une patiente accumulation de faits expérimentaux et d'une rigoureuse confrontation de ces observations qui permettent de donner de la réalité invisible une image de plus en plus riche [1].

La chimie assistée par ordinateur (« Computational 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 [1]. L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale.

Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire.

Les méthodes de chimie quantique permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques et magnétiques, de même qu'elles conduisent à l'obtention d'indices de réactivité et d'autres caractéristiques encore. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

2.2 Les méthodes de chimie quantique :

La chimie quantique est la détermination des différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique. Les méthodes de chimie quantiques tiennent compte de la structure électronique des systèmes étudiés et reposent sur l'équation de Schrödinger qui est l'équation centrale dans la mécanique quantique.

2.2.1 L'équation de Schrödinger :

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde ψ du système. La fonction d'onde d'un système composé de N atomes et n électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante (1) :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

où E est l'énergie du système et H est l'opérateur correspondant (l'hamiltonien du système). ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale. Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées.

Pour un système traité comme étant composé de charges ponctuelles (n électrons et N noyaux), sans traitement relativiste, l'hamiltonien pour un système à couches fermées est donné par :

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

énergie cinétique des électrons	énergie potentielle des électrons dans le champ des	énergie de répulsion électrostatique entre les	énergie cinétique des	énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux
---------------------------------------	--	---	-----------------------------	---

noyaux

électrons

noyaux

$\hbar$ est la constante de Planck h divisée par 2π :

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

m_e est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron, M_A est la masse du noyau A, r_{kA} est la distance entre l'électron k et le noyau A, R_{AB} est la distance entre les noyaux de l'atome A et de l'atome B dont les charges nucléaires sont respectivement Z_A et Z_B . ∇_k^2 est le laplacien du $k^{\text{ième}}$ électron défini de la manière suivante :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (3)$$

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

Grâce à l'utilisation des unités atomiques, l'hamiltonien se simplifie sous la forme :

$$H = - \sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (4)$$

L'équation de Schrödinger, basée sur cet hamiltonien, est difficilement applicable à des molécules polyatomiques ; on doit donc introduire des approximations telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale pour la résoudre.

2-2-2- L'approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans 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 dû à 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].

En d'autres termes, pour une conformation R donnée des noyaux, seule la contribution électronique $\varepsilon(R)$ à l'énergie totale E est nécessaire pour connaître les propriétés du système. Cela revient donc à résoudre deux équations du type Schrödinger, l'une pour la partie nucléaire

et l'autre pour la partie électronique. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\psi(r,R)=\psi_R(r).\Phi(R)$$

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

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

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

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

$$H_e(r,R)=-\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{2n}\nabla_k^2+V(r,R)$$

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

$$H_e(r,R)\Psi_e(r,R)=\varepsilon(R)\Psi_e(r,R)$$

La fonction d'onde $\psi_e(r)$ est une fonction propre de l'opérateur électronique H_e avec la valeur propre $\varepsilon(R)$, pour des positions R des noyaux figées. En résolvant l'équation (8) pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de R :

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

qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions R des noyaux immobiles.

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

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

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

$$H_e = - \sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l=1}^{2n} \frac{1}{r_{kl}}$$

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

2-2-3- L'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'électrons ($2n$ est choisi ici par commodité), ψ est une fonction à $(2n) \times 3$ variables que l'on note communément $\psi(1, 2, \dots, 2n)$. L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [3], 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 :

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = \prod_{i=1}^{2n} \Phi_i(i) \quad (12)$$

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 est ϕ ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit :

$$\Phi(r,s) = \chi(r)\eta(s) \quad (13)$$

Où r et 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

$$\Psi = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \cdot \dots \cdot \Phi_{2n}(2n) \quad (14)$$

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 Pauli [4]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin $1/2$), une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\Psi(1,2,\dots,k,\dots,2n) = -\Psi(1,k,\dots,2,\dots,2n) \quad (15)$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or,

dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément la spin-orbitale i .

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

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{2n}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \dots & \Phi_{2n}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(x_{2n}) & \Phi_2(x_{2n}) & \dots & \Phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (16)$$

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

Il est clair que la forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales Φ_i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant (16) s'annule.

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

2-2-4- La méthode de Hartree-Fock :

A partir de l'Hamiltonien électronique, équation (11) et de la norme de la fonction d'onde équation (16), on peut trouver l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développés de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree-Fock. Si on se limite à des systèmes à couches fermées ("closed shells"), c'est à dire sans électrons célibataires, le système d'équations de Hartree-Fock va se simplifier sous la forme qui suit, qui ne prend en compte que les orbitales spatiales Φ . La seule fois où nous faisons référence au spin est

lorsdu remplissage des orbitales ou nous plaçons deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité "aufbau").

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i \Phi_i(1) \quad (17)$$

Ici ε_i est l'énergie de l'orbitale i et F_i est l'opérateur de Fock donné par :

$$F_i = h(1) + \sum_j [J_j(1) - K_j(1)] \quad (18)$$

Dans l'équation (18) le terme $h(1)$ est l'opérateur pour un électron

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (19)$$

Ce terme prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions électron- noyaux. Le terme J_j est l'opérateur Coulombien auquel correspond l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1) \Phi_j(2) d\tau_{12} \quad (20)$$

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

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(2) \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (21)$$

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

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (22) \quad I_j = \int \Phi_j(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \Phi_j(1) d\tau_{12}$$

Les équations de Hartree-Fock sont donc un jeu d'équations intégral-différentielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que

les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitales Φ_i et Φ_j . Ce qui veut dire que pour déterminer $F_i(1)$ dans l'équation (18) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales Φ_j . Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock et l'équation (17) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ auto cohérent (**SCF = Self Consistent Field**) car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. Ces équations peuvent s'interpréter comme étant des équations de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, et dont les valeurs propres sont les énergies mono électroniques E_i associées aux fonctions propres, les spin-orbitales.

L'équation (17) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques des atomes en utilisant la symétrie sphérique

2-2-5- L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan :

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

L'approximation **LCAO** proposée par Mulliken en 1941 [6] consiste à construire un jeu limité d'orbitales (**OA**) χ_μ qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires φ_i (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [7]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les équations de Hartree-Fock-Roothaan.

Si l'on considère un ensemble de m orbitales atomiques ($\chi_\lambda, \chi_\mu, \chi_\nu, \chi_\rho$) servant de base au développement des m orbitales moléculaires $\varphi_i(\mathbf{r})$ d'un système à couches fermées comportant

$2n$ électrons, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{u=1}^m C_{ui} \chi_u$$

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

$$N_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_{u=1}^m \sum_{v=1}^m C_{ui} C_{vj} S_{uv} = \delta_{ij} \quad (25)$$

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

$$S_{uv} = \int \chi_u(\mathbf{r}) \cdot \chi_v(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \quad (26)$$

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

$$\sum_v [F_{uv} - \varepsilon_i \cdot S_{uv}] \cdot C_{vi} = 0 \quad (27)$$

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

$$F_{uv} = H_{uv} + G_{uv} \quad (28)$$

$$H = \int \chi_u(1) \cdot H(1) \cdot \chi_v(1) \cdot dv_1 \quad (29)$$

$$G_{uv} = \sum_{\lambda p} P_{\lambda p} \cdot \left[\iint \chi_u(1) \chi_v(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(2) \chi_p(2) \cdot dv_1 dv_2 - \frac{1}{2} \cdot \iint \chi_u(1) \chi_\lambda(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_v(2) \chi_p(2) \cdot dv_1 dv_2 \right] \quad (30)$$

$$\text{Et } P_{\lambda p} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{occ} C_{\lambda i} \cdot C_{pi} \quad (31)$$

est la matrice de population pour ce système à couches fermées.

Le choix de la base constituée par les orbitales atomiques χ_μ est fondamental, car il joue un rôle important, tant sur la précision des résultats, que sur les temps de calculs nécessaires pour les obtenir, comme il sera vu plus loin dans ce chapitre.

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

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

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

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12} & \cdots & F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m} \\ F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22} & \cdots & F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2} & \cdots & F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (33)$$

Le système n'est linéaire qu'en apparence car les éléments de matrice $F_{\mu\nu}$ sont quadratiques dans les $C_{\mu i}$. Toutefois, pour pouvoir le résoudre on suppose qu'il est linéaire et on travaille de façon auto-cohérente. On remarque aussi que contrairement aux équations intégrales de Hartree-Fock, le système d'équations (27) est un système d'équations algébriques. Elles peuvent donc se ramener à l'équation séculaire, écrite dans sa forme générale déterminantale :

$$[F_{uv} - \varepsilon_i \cdot S_{uv}] = 0 \quad (34)$$

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

$$FC = SCE \quad (35)$$

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

$$F^t C^t = C^t E^t \quad (36)$$

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

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mm} \end{bmatrix} \quad (37)$$

- Les lignes représentent les coefficients des orbitales atomiques.
- Les colonnes représentent les coefficients de l'orbitale moléculaires.

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

- Soit en calculant rigoureusement l'ensemble $\mathbf{H}_{\mu\nu}$, $\mathbf{S}_{\mu\nu}$ et $\mathbf{G}_{\mu\nu}$ par des méthodes numériques appropriées on a dans ce cas une méthode dite *ab initio*.
- Soit en négligeant un certain nombre d'intégrales, et en paramétrant les intégrales restantes en faisant appel à des données expérimentales. De telles méthodes sont dites *semi-empiriques*.

2-2-6- Les fonctions de base :

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs. Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant. Le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater qui sont des puissances de x, y, z multiplié par $\exp(-\zeta r)$ où ζ est une constante déterminant la taille de l'orbitale.

Le second type de bases est formé de gaussiennes. Ces fonctions sont des puissances de x, y, z multiplié 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.

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 bon nombre de différentes bases de gaussienne possibles pour effectuer un calcul SCF. Les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et al. La plus simple est la base **STO-3G** encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

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 valences sont représentées par deux fonctions qui sont composées des nombres de gaussiennes donnée 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 des fonctions représentant l'orbitale **2s** et **1** 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 fonctions **d** a été ajouté à tous les atomes (**sauf H**) dans la molécule, alors que **6-31G**** ou **6-31G(d,p)** signifie qu'un jeu de fonctions **p** a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions **d** ont été ajoutés aux autres atomes. Les orbitales diffuses + et ++ sont d'autres orbitales d'extension des bases, ces orbitales sont caractérisées par des faibles exposants permettant une bonne délocalisation des électrons, on les utilise surtout pour réduire les répulsions électroniques dans les anions.

Contrairement à ces bases, les bases de corrélation de Dunning **cc-pVDZ**, **cc-pVTZ**, **cc-pVQZ** et **cc-pV5Z** (double, triple, quadruple, et quintuple-zeta respectivement) incluent des orbitales de polarisation par définition. On peut donc ajouter tant d'orbitales au même atome, par exemple les bases **cc-pVDZ** et **cc-pVTZ** ajoutent à l'hydrogène les orbitales **2s, 1p** et **3s, 2p, 1d** respectivement. Les bases de Dunning permettent aussi d'employer des orbitales diffuses par l'ajout du préfixe **AUG-** à la base utilisée.

2-3- Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer.

Ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou **DFT** de l'anglais Density Functional Theory a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post **HF**.

Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.

- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post **HF**, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.
- L'aspect mono déterminantal permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme

❖ **Théorèmes de Hohenberg et Kohn :**

Le formalisme de base de la **DFT** est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964)[8]. Cette méthode est applicable à tout système avec des particules en interaction qui interagissent dans un potentiel électrique externe. Il est basé sur deux théorèmes :

Théorème 1 :

Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques de tout système. En d'autres termes, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ et donc entre $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_{fond} .

$$E = E[\rho_{\text{fond}}] = F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}] + \int V_{\text{e-n}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (38)$$

Avec :

$$F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (39)$$

Où $F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}]$: La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn ; $T[\rho]$: L'énergie cinétique et $V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les caractéristiques de l'état, mais comment connaître la densité électronique de l'état fondamental ? C'est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Cohen.

Théorème 2 : Ce théorème montre que lorsqu'une densité électronique quelconque $\rho[\mathbf{r}]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$ donc la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum :

$$E(\rho_{\text{fond}}) = \text{Min}E(\rho) \quad (40)$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai Ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{\text{test}} | H | \Psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E_{\text{fond}} = \langle \Psi_{\text{fond}} | H | \Psi_{\text{fond}} \rangle$$

En résumé : toutes les propriétés du système définies par le potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées par la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\mathbf{r})$ atteint le minimum si et seulement si la densité électronique est l'énergie de l'état fondamental. Cependant, il reste un problème de taille à résoudre. Pour un système à N électrons en interaction, comment réécrire la formule analytique précise de la fonction $E_{\text{H,K}}[\rho]$?

2-3- Les équations de Kohn-Sham :

En 1965 Walter Kahn et Lu Sham [9] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham $(\mathbf{K.S}) V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})]$:

$$V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})] = V_{\text{e-n}}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] \quad (42)$$

Avec $V_{\text{Hartree}}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree qui définit par :

$$V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (43)$$

Et $V_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation

$$V_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (44)$$

Dans cette expression E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{xc}[\rho] = E_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - T_{\text{fond}}[\rho] \quad (45)$$

$T_0[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$E \begin{cases} H\Psi_j = E_j\Psi_j \\ \rho_{\text{fond}}(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots d^3r_n |\Psi_{\text{fond}}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 \end{cases} \quad (46)$$

Par un problème plus simple :

$$E' \begin{cases} H_{KS}\varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{eff}}\right)\varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \\ \rho_{\text{fond}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (47)$$

Le problème E' est plus simple que le problème E car :

- La résoudre de l'équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) se fait en utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à N_e états φ_j .
- L'expression de la densité électronique est donnée en fonction des N_e fonctions d'onde φ_j . C'est la troisième équation de Schrödinger.
- **Fonctionnelle d'échange et corrélation:**

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées.

2-3-1-1. L'approximation locale de la densité :

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est la Local Density Approximation, ou **LDA**. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80[10]. La **LDA** est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [11,12]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 %), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont en jeu.

La plus grande source d'erreur **LDA** provient de l'énergie d'échange. Bien que calculée en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus importante, mais l'énergie d'échange est souvent sous-estimée et l'énergie associée est souvent surestimée et faible

2-3-1- Approximation du gradient généralisé (GGA) :

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

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla \rho) d\vec{r} \quad (48)$$

Il existe plusieurs type de fonctionnelles non locales : la fonctionnelle proposée par Becke en 1988 (B88) [13], la fonctionnelle d'échange- corrélation de Perdew et Wang [14] et la fonctionnelle de corrélation **LYP** [15] de Lee, Yang et Parr.

2-3-2- Fonctionnelles hybrides :

Il existe une troisième génération de fonctionnelles qui expriment l'énergie d'échange comme une fraction de l'énergie d'échange exacte (qui peut être obtenue par la méthode Hartree-Fock à condition de remplacer les spin-orbitales HF par les spinorbitales Kohn-Sham), et une fraction d'énergie d'échange DFT, d'où le nom qui leur a été donné de fonctionnelles hybrides. La plus utilisée actuellement est incontestablement la fonctionnelle **B3LYP** [16], employée dans nos calculs, et définie de la façon suivante :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{exact} + b\Delta E_X^{B88} + E_C^{LSDA} + cE_C^{GGA} \quad (49)$$

Le **3** se rapportent aux trois paramètres empiriques **a**, **b** et **c** et qui sont à ajuster par rapport à des données expérimentales.

Références :

- [1] De Vito, D. A., Weber, J., Porchet, S., & Renken, A. (1997). Theoretical study of the adsorption of methanol on a (110) surface of gamma-alumina. *Chimia*, 51(ARTICLE), 559..
- [2] Born, M., & Heisenberg, W. (1985). Zurquantentheorie der molekeln. *Original Scientific Papers WissenschaftlicheOriginalarbeiten*, 216-246.
- [3] Hartree, D. R. (1928, July). The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 3, pp. 426-437). Cambridge University Press.
- [4] Pauli, W. (1940). The connection between spin and statistics. *Physical Review*, 58(8), 716.
- [5] Slater, J. C. (1930). Atomic shielding constants. *Physical Review*, 36(1), 57.
- Slater, J. C. (1972). Statistical exchange-correlation in the self-consistent field. In *Advances in quantum chemistry* (Vol. 6, pp. 1-92). Academic Press.
- [6] Mulliken, R. S. (1932). Electronic structures of polyatomic molecules and valence. II. General considerations. *Physical Review*, 41(1), 49.
- [7] Roothaan, C. C. J. (1951). New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics*, 23(2), 69.
- [8] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [9] Baerends, E. J. (2001). Perspective on “Self-consistent equations including exchange and correlation effects” Kohn W, Sham LJ (1965) Phys Rev A 140: 133–1138. *Theoretical Chemistry Accounts: New Century Issue*, 265-269.
- [10] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7), 566.
- [11] Jones, R. O., & Gunnarsson, O. (1989). The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61(3), 689.
- [12] Matar, S. F., Riecken, J. F., Chevalier, B., Pöttgen, R., Al Alam, A. F., & Eyert, V. (2007). Electronic and magnetic properties and chemical bonding of Ce M Sn (M= Rh, Ru) from first principles. *Physical Review B*, 76(17), 174434.
- [13] Saitta, A. M., Soper, P. D., Wasserman, E., & Klein, M. L. (1999). Influence of a knot on the strength of a polymer strand. *Nature*, 399(6731), 46-48.
- [14] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.

[15] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.

[16] Raghavachari, K. (2000). Perspective on “Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange” Becke AD (1993) J Chem Phys 98: 5648–52. *Theoretical Chemistry Accounts*, 103, 361-363.

Chapitre 3 :

Résultats et

discussion

3-1- Introduction

Les chalcones sont des composés faciles à synthétiser, et leurs analogues peuvent également être isolés à partir de produits naturels (Dhar, 1981). Outre leurs applications biologiques, certaines chalcones, dotées de substituants appropriés, sont également considérées comme de bons matériaux NLO (Shettigar et al., 2006).

Parmi les dérivés du chalcones on peut citer la molécule 4-[(E)-3-(4-Methylphenyl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]-benzonitrile de formule brute $C_{17}H_{13}NO$ (**Figure 3.1**). C'est un composé organique aromatique appartenant à la famille des **chalcones substituées**, caractérisées par la présence d'un motif **α,β -insaturé cétone** (groupe cétone conjugué à une double liaison) reliant deux cycles aromatiques. Il présente également un **groupe nitrile (-CN)** en position para sur l'un des noyaux phényles, ce qui influence ses propriétés électroniques et réactives. Les groupements 4-cyanophényle et 4-méthylbenzoyl sont disposés en position trans autour de la double liaison $C_{13}-C_{15}$.

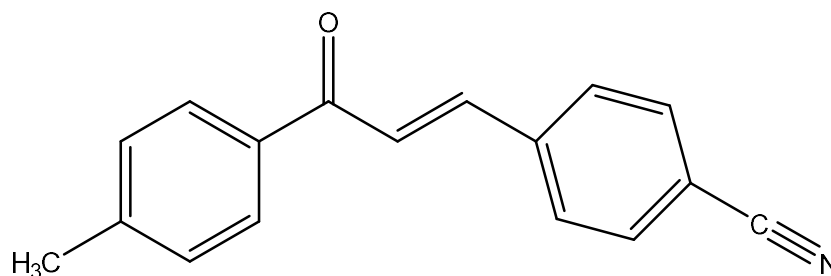


Figure 3.1 : Structure de la molécule 4-[(E)-3-(4-Methylphenyl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]-benzonitrile

Ce type de composé est souvent étudié pour ses **propriétés biologiques potentielles**, telles que l'activité antioxydante, anti-inflammatoire ou anticancéreuse, en plus d'être utilisé comme **intermédiaire en synthèse organique** ou dans la conception de **matériaux fonctionnels**.

La molécule a été synthétisée et son système cristallin ainsi que ses paramètres de maille ont été déterminés à l'aide d'une analyse par diffraction des rayons X (XRD) monocristal [1]. Les données révèlent que le cristal synthétisé appartient au système cristallin Triclinique avec le groupe d'espace $P\bar{1}$. Les paramètres de mailles obtenus sont $a = 5.8686 \text{ \AA}$, $b = 7.4955 \text{ \AA}$, $c = 15.2792 \text{ \AA}$ et $\beta = 90.649^\circ$ [1]. Le volume cellulaire est de $V = 656.86 \text{ \AA}^3$ et la multiplicité est $Z=2$.

Afin d'étudier théoriquement la structure et les interactions intramoléculaires, ainsi que de réaliser une comparaison avec les données expérimentales, une étude structurale et électronique a été menée sur la molécule 4-[(E)-3-(4-Méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]benzonitrile.

3-2- Détail de calcul

Dans un premier temps nous avons effectué des calculs d'optimisations de géométrie de la molécule 4-[(E)-3-(4-Méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]benzonitrile en phase gazeuse. Des calculs de fréquences ont été également effectués pour s'assurer que les structures optimales obtenues sont des minimums globaux. Ces calculs d'optimisations ont été effectués en utilisant les fonctionnelles B3LYP et BPV86 avec les bases 6-31G (d, p) et 6-31+G (d, p). Le choix de ces méthodes repose sur leur capacité à prendre en compte la corrélation électronique. Une comparaison entre les paramètres géométriques de la structure optimisée théoriquement de la molécule 4-[(E)-3-(4-Méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]benzonitrile et ceux obtenus par diffraction des rayons X a été également réalisée.

Le calcul du moment dipolaire, les énergies des orbitales frontières HOMO, LUMO et le gap énergétique ainsi que le potentiel électrostatique des géométries optimisées ont été également effectué.

Tous les calculs quantiques ont été effectués à l'aide du programme Gaussian09 [2]. Les modèles moléculaires ont été construits et visualisés en utilisant l'interface graphique Gaussview 5.0.

3.3 Etude des paramètres géométriques :

La structure optimale de la molécule 4-[(E)-3-(4-Méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]benzonitrile est présentée dans la **Figure 3.2**.

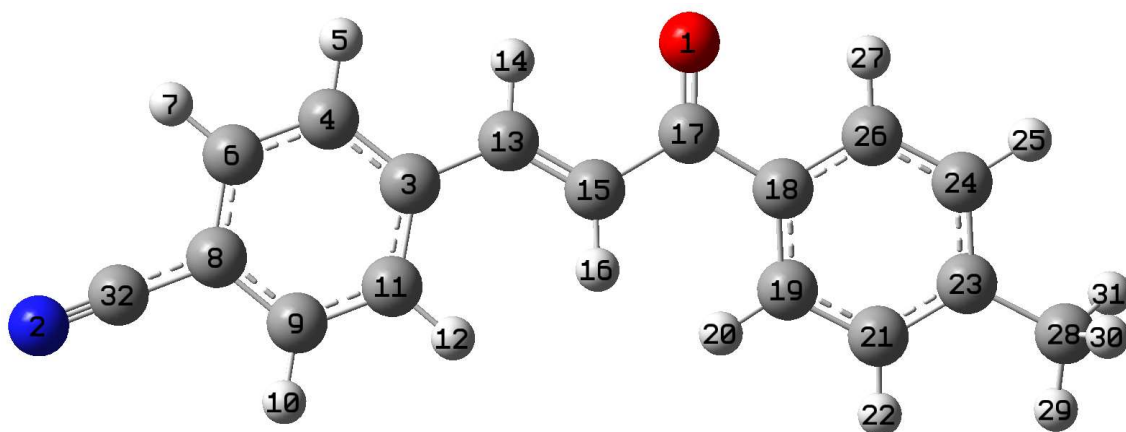


Figure 3.2 : Structure optimisée de la molécule 4-[(E)-3-(4-Méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]benzonitrile

Les résultats des énergies des conformations les plus stables, obtenues par des optimisations de géométrie libres en utilisant différents niveaux de calcul de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile sont illustrés dans le **Tableau 3.1**.

Tableau 3.1 : Energies de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile obtenues par les fonctionnelles B3LYP et BPV86 avec les bases 6-31G (d, p) et 6-31+G (d, p) :

Méthode		Energie (u.a)
B3LYP	6-31G (d, p)	-785.619077
	6-31+G (d, p)	-785.646810
BPV86	6-31G (d, p)	-785.648971
	6-31+G (d, p)	-785.673557

D'après les résultats présentés dans ce tableau on constate que l'énergie la plus basse et donc la géométrie la plus stable est obtenu par la fonctionnelle BPV86 avec la base 6-31+G (d, p). La fonctionnelle B3LYP nous a donné des énergies proches par rapport à celles obtenues par

la fonctionnelle BPV86. On note également que l'ajout des orbitales de diffuse aux différentes fonctionnelles abaisse l'énergie de la molécule.

Une étude comparative entre les différents paramètres géométriques (longueurs de liaisons, les angles de valence et les angles dièdre) obtenus théoriquement et ceux obtenus par RX a été également réalisée.

Les paramètres géométriques des structures optimisées de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile obtenues théoriquement en utilisant les fonctionnelles BPV86 et B3LYP avec les bases 6-31G (d, p) et 6-31+G(d,p) ainsi que ceux déterminées par diffraction des rayons X (RX) [1] sont regroupés dans les tableaux ci-dessous.

Tableau 3.2 : Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec la base 6-31+G (d, p) et la base 6-31G (d, p) et expérimentales (DRX) de la molécule la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile :

Liaison	Rx	B3LYP		BPV86	
		6-31G(d,P)	6-31+G(d,P)	6-31G(d,P)	6-31+G(d,P)
O1—C17	1.220	1.22951	1.23146	1.24236	1.24428
N2—C32	1.136	1.16358	1.16416	1.17699	1.17736
C3—C4	1.394	1.40788	1.40892	1.41690	1.41781
C3—C11	1.398	1.40964	1.41068	1.41817	1.41904
C3—C13	1.464	1.46231	1.46404	1.46089	1.46256
C4—C6	1.373	1.38893	1.39091	1.39477	1.39639
C4—H5	0.9300	1.08594	1.08611	1.09424	1.09445
C6—C8	1.389	1.40399	1.40477	1.41338	1.41400
C6—H7	0.9300	1.08454	1.08477	1.09254	1.09280
C8—C9	1.396	1.40753	1.40864	1.41674	1.41763
C8—C32	1.439	1.43285	1.43394	1.43257	1.43344
C9—C11	1.373	1.38614	1.38781	1.39222	1.39361
C9—H10	0.9300	1.08463	1.08486	1.09265	1.09291
C11—H12	0.9300	1.08474	1.08480	1.09323	1.09333
C13—C15	1.323	1.34661	1.34841	1.35787	1.35938
C13—H14	0.9300	1.08870	1.08881	1.09814	1.09820
C15—C17	1.489	1.48950	1.48980	1.49107	1.49106
C15—H16	0.9300	1.08394	1.08385	1.09326	1.09304
C17—C18	1.481	1.49655	1.49722	1.49990	1.50079
C18—C26	1.392	1.40574	1.40742	1.41323	1.41492
C18—C19	1.399	1.40238	1.40394	1.41061	1.41208
C19—C21	1.381	1.39400	1.39620	1.40038	1.40226

C19—H20	0.9300	1.08458	1.08445	1.09316	1.09293
C21—C23	1.382	1.39962	1.40068	1.40783	1.40852
C21—H22	0.9300	1.08673	1.08684	1.09506	1.09522
C23—C24	1.399	1.40498	1.40670	1.41281	1.41435
C23—C28	1.503	1.50868	1.50940	1.51066	1.51116
C24—C26	1.373	1.38749	1.38922	1.39405	1.39540
C24—H25	0.9300	1.08718	1.08737	1.09543	1.09569
C26—H27	0.9300	1.08454	1.08480	1.09325	1.09351
C28—H29	0.9600	1.09316	1.09343	1.10086	1.10106
C28—H30	0.9600	1.09678	1.09674	1.10466	1.10453
C28—H31	0.9600	1.09493	1.09566	1.10256	1.10349

D'après les résultats présentés dans le **Tableau 3.2**, on observe que les valeurs des longueurs de liaisons obtenues à différents niveaux de calcul sont très proches. Il y a une bonne concordance entre les résultats théoriques obtenus avec les fonctionnelles BPV86 et B3LYP et les données expérimentales (RX), car les longueurs de liaisons sont très proches.

Tableau 3.3 : Angles de valences (°) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec la base (6-31G (d, p), 6-31+G (d, p) et expérimentales (DRX) de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile.

Angle de valence	Rx	B3LYP		BPV86	
		6-31G(d,P)	6-31+G(d,P)	6-31G(d,P)	6-31+G(d,P)
C4—C3—C11	118.38	118.09358	118.08439	117.99255	117.97423
C4—C3—C13	118.95	118.50949	118.46652	118.54805	118.49028
C11—C3—C13	122.64	123.39682	123.44889	123.45930	123.53546
C6—C4—C3	121.61	121.40520	121.40907	121.48672	121.50009
C6—C4—H5	119.2	119.51228	119.43390	119.56943	119.48472
C18—C17—C15	118.29	119.28014	119.25731	119.24307	119.31854
C26—C18—C19	118.40	118.32507	118.23511	118.30025	118.15872
C26—C18—C17	119.20	117.63593	117.87432	117.44017	117.64517
C19—C18—C17	122.39	124.03074	123.88326	124.25308	124.19532
C21—C19—C18	119.91	120.60029	120.67197	120.58759	120.69069
C3—C4—H5	119.2	119.08252	119.15703	118.94385	119.01519
C4—C6—C8	119.20	119.73580	119.72564	119.73564	119.72024
C4—C6—H7	120.4	120.56225	120.50364	120.66151	120.61164
C8—C6—H7	120.4	119.70194	119.77071	119.60284	119.66812
C6—C8—C9	120.28	119.62161	119.63607	119.55509	119.57215
C6—C8—C32	120.01	120.28596	120.27434	120.32975	120.32081
C9—C8—C32	119.69	120.09243	120.08955	120.11515	120.10705
C11—C9—C8	119.81	120.06794	120.05846	120.07611	120.06553
C11—C9—H10	120.1	120.44150	120.38943	120.53256	120.48218
C8—C9—H10	120.1	119.49053	119.55204	119.39130	119.45228

C9—C11—C3	120.71	121.07580	121.08615	121.15382	121.16775
C9—C11—H12	119.6	118.94031	118.83393	118.99986	118.87979
C3—C11—H12	119.6	119.98375	120.07940	119.84617	119.95242
C15—C13—C3	127.33	127.79622	127.64566	127.94715	127.77924
C15—C13—H14	116.3	115.98371	116.29206	115.50567	115.86477
C3—C13—H14	116.3	116.22007	116.06228	116.54717	116.35598
C13—C15—C17	121.20	119.83039	120.20549	119.66004	120.06481
C13—C15—H16	119.4	121.22707	121.06573	121.14067	120.88725
C17—C15—H16	119.4	118.93223	118.72302	119.19094	119.04735
O1—C17—C18	120.84	120.25570	120.23142	120.26734	120.21305
O1—C17—C15	120.86	120.46015	120.50781	120.48655	120.46814
C21—C19—H20	120.0	118.52505	118.36873	118.56707	118.31694
C18—C19—H20	120.0	120.86029	120.94806	120.83350	120.99102
C19—C21—C23	122.10	121.15241	121.16465	121.18818	121.20606
C19—C21—H22	119.0	119.43720	119.34676	119.51151	119.40961
C23—C21—H22	119.0	119.41026	119.48851	119.30020	119.38431
C21—C23—C24	117.43	118.06839	117.98876	118.03019	117.93425
C21—C23—C28	121.89	121.24267	121.35585	121.21826	121.37002
C24—C23—C28	120.68	120.68639	120.65428	120.74819	120.69458
C26—C24—C23	121.31	121.03373	121.11271	121.03195	121.12059
C26—C24—H25	119.3	119.59369	119.48431	119.65624	119.54362
C23—C24—H25	119.3	119.37235	119.40281	119.31157	119.33573
C24—C26—C18	120.83	120.81551	120.82329	120.85808	120.88925
C24—C26—H27	119.6	121.16562	120.93249	121.47688	121.20532
C18—C26—H27	119.6	118.01872	118.24419	117.66475	117.90538
C23—C28—H29	109.5	111.58784	111.55027	111.67166	111.65800
C23—C28—H30	109.5	110.99460	110.95960	110.99361	111.00198
C23—C28—H31	109.5	111.30908	111.19205	111.38644	111.23265
N2—C32—C8	178.8	179.89856	179.90014	179.88898	179.88890

En ce qui concerne les angles de valence, les résultats présentés dans le **Tableau 3.3** révèlent une excellente concordance entre les données théoriques, obtenues à l'aide des fonctionnelles BPV86 et B3LYP, et les valeurs expérimentales issues de la diffraction des rayons X (RX). Cette cohérence est notamment reflétée par la grande proximité des longueurs de liaison observées.

Tableau 3.4 : Angles de torsion (°) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec les bases (6-31G (d, p); 6-311+G (d, p) et expérimentales (DRX) de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile

Angle de torsion	Rx	B3LYP		BPV86	
		6-31G(d.P)	6-31+G(d.P)	6-31G(d.P)	6-31+G(d.P)
C11—C3—C4—C6	0.0	-0.10770	-0.17102	-0.09651	-0.03343
C13—C3—C4—C6	-178.17	-179.99401	179.98355	-179.98205	-179.98189
C3—C4—C6—C8	-0.1	0.06319	0.09071	0.06506	0.02040
C4—C6—C8—C9	0.4	0.01063	0.03447	0.00150	0.00442
C4—C6—C8—C32	-177.81	179.97907	179.96238	179.96614	179.99018
C6—C8—C9—C11	-0.6	-0.03707	-0.07492	-0.03394	-0.01531
C32—C8—C9—C11	177.68	179.99442	179.99704	-179.99865	179.99890
C8—C9—C11—C3	0.4	-0.00962	-0.00885	0.00064	0.00164
C4—C3—C11—C9	-0.1	0.08049	0.12944	0.06317	0.02225
C13—C3—C11—C9	177.96	179.96083	179.96659	179.94266	179.96790
C4—C3—C13—C15	-167.96	-178.58304	-177.77973	-178.76147	-179.60359
C11—C3—C13—C15	14.0	1.53709	2.38370	1.35967	0.45102
C3—C13—C15—C17	-176.11	-179.22276	-179.15952	-179.26895	-179.73857
C13—C15—C17—O1	13.5	4.01984	4.15907	2.73849	0.91439
C13—C15—C17—C18	-167.68	-176.70694	-176.51590	-177.89397	-179.27422
O1—C17—C18—C26	22.7	8.98392	9.09905	6.79969	2.22689
C15—C17—C18—C26	-156.09	-170.29081	-170.22789	-172.56927	-177.58499
O1—C17—C18—C19	-156.2	-169.95093	-169.89810	-172.25462	-177.44494
C15—C17—C18—C19	25.0	10.77434	10.77496	8.37642	2.74318
C26—C18—C19—C21	-0.4	0.23439	0.06590	0.19862	0.03533
C17—C18—C19—C21	178.50	179.16241	179.05968	179.24540	179.70560
C18—C19—C21—C23	1.0	0.39834	179.05968	0.37510	0.15385
C19—C21—C23—C24	-0.2	-0.62904	-0.51312	-0.59604	-0.20842
C19—C21—C23—C28	179.91	178.79421	179.10737	178.74157	179.40439
C21—C23—C24—C26	-1.2	0.23408	0.06709	0.25074	0.07756
C28—C23—C24—C26	178.69	-179.19251	-179.55618	-179.09013	-179.53798
C23—C24—C26—C18	1.8	0.39616	0.44739	0.31925	0.10969
C19—C18—C26—C24	-1.0	-0.62718	-0.50921	-0.54201	-0.16541
C17—C18—C26—C24	-179.91	-179.62439	-179.56424	-179.65424	-179.85753

D'après les résultats présentés dans le **Tableau 3.4**, la majorité des valeurs des angles de torsion obtenus par les fonctionnelles B3LYP et BPV86 sont très proches par rapport à celles des rayons X ce qui confirme qu'il y'a un bon accord entre les résultats théorique et l'expérimentale.

3-4- Etude des propriétés électroniques :

3-4-1- Analyse des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO :

Les orbitales moléculaires frontières les plus importantes sont l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et l'orbitale moléculaire vacante la plus basse (LUMO). Ces deux orbitales jouent un rôle essentiel dans la compréhension de la réactivité chimique et de la stabilité des molécules. De plus, elles interviennent de manière déterminante dans les propriétés spectroscopiques, en particulier le spectre UV-Visible, ainsi que dans les caractéristiques électroniques, optiques et les mécanismes réactionnels[3].

Dans la description conventionnelle, l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) représente la capacité d'une molécule à donner un électron, tandis que l'orbitale vacante la plus basse (LUMO) reflète sa capacité à en accepter un. L'écart énergétique entre ces deux niveaux, appelé le **gap HOMO–LUMO**, constitue un paramètre clé pour évaluer la réactivité électronique d'une molécule. Un faible gap indique une molécule plus facilement polarisable, généralement plus réactive sur le plan chimique, mais aussi moins stable cinétiquement. Une telle molécule est dite *molle* selon la théorie du concept de dureté/mollesse en chimie[4].

Dans cette étude, nous avons déterminé théoriquement les énergies des orbitales frontières (HOMO et LUMO), ainsi que le gap énergétique $\Delta E = |E_{LUMO} - E_{HOMO}|$ de la géométrie optimisée de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile à l'aide de différents niveaux de calculs, il s'agit des fonctionnelles B3LYP et BPV86 avec les bases 6-31G (d, p) et 6-31+G(d, p). Les valeurs des orbitales HOMO, LUMO et du gap énergétique obtenu sont présentées dans le tableau 3.5, tandis que la Figure 3.3 en illustre la représentation visuelle de ces orbitales.

Tableau 3.5 : Energies des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile obtenues par les fonctionnelles B3LYP, BVP86, avec la base 6-31G(d, p)

Méthode de calcul		E (HOMO)u. a	E (LUMO)u. a	$\Delta E(\text{ev})$
B3LYP	6-31G (d, p)	-0.24739	-0.09639	4,11
	6-31+G (d, p)	-0.25763	-0.10939	4,03
BPV86	6-31G (d, p)	-0.20877	-0.12493	2,28
	6-31+G (d, p)	-0.22044	-0.13625	3,49

Les résultats présentés dans le tableau 3.5 montrent que les énergies les plus faibles de l'orbitale HOMO sont obtenues avec la fonctionnelle B3LYP. Cependant les plus faibles énergies de l'orbitale LUMO sont fournies par la fonctionnelle BPV86. Le plus grand gap énergétique, estimé à 4,11 eV, est obtenu avec le niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p). On observe également que les énergies HOMO sont toutes négatives, ce qui traduit une certaine stabilité du composé étudié. Contrairement à la méthode BPV86 qui donne les plus faibles valeurs du gap énergétique.

La faible valeur du gap énergétique obtenue favorise un transfert aisé des électrons, facilitant ainsi le processus de transfert de charge intramoléculaire au sein de la molécule à travers le trajet π -conjugué. Cette transition électronique correspond au passage de l'état fondamental vers le premier état excité, soit une excitation de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) vers l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO).

Comme illustré dans la **Figure 3.3**, les deux orbitales sont considérablement dispersées sur le plan de conjugaison. Il est également observable que l'orbitale HOMO est fortement positionnée sur le groupement 3-oxoprop-1-èn-1-yl. Tandis que l'orbitale LUMO est essentiellement délocalisée sur le groupement 3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile.

La phase positive est représentée en rouge tandis que la phase négative est représentée en verte.

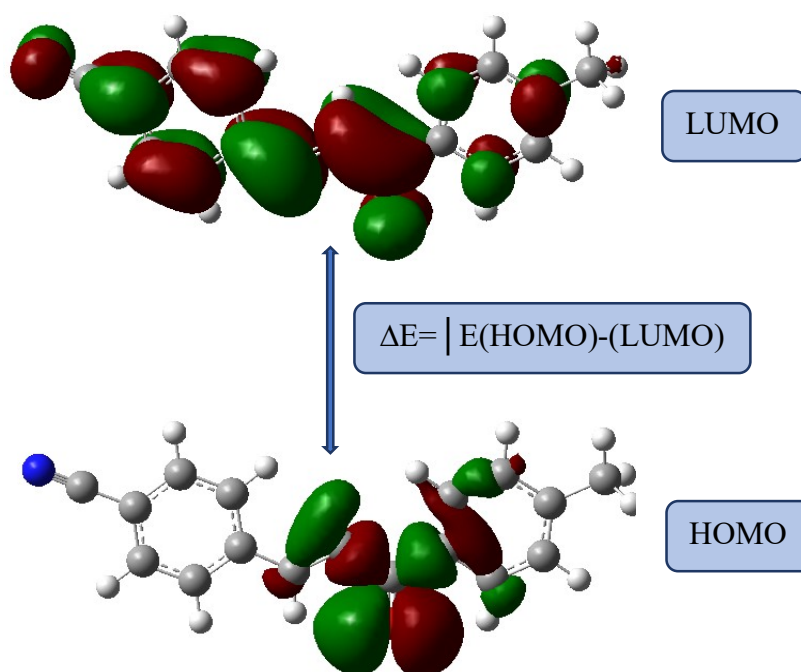


Figure 3.3 : Représentation des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile

3-4-2- Moment dipolaire :

En physique et en chimie, la notion de moment dipolaire repose sur l'existence de dipôles électrostatiques, résultant d'une distribution asymétrique des charges électriques au sein d'un système. Un dipôle se forme lorsque le centre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Le cas le plus simple correspond à deux charges opposées séparées par une distance non nulle. Le moment dipolaire, généralement noté **P** ou **D**, est un vecteur qui caractérise cette séparation de charges. Il joue un rôle fondamental dans la description de l'origine du rayonnement électromagnétique de ces systèmes ainsi que dans l'interprétation des interactions intermoléculaires, notamment les forces de Van der Waals [5].

Après optimisation de la géométrie de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile, des calculs du moment dipolaire ont été réalisés en phase gazeuse. Le **Tableau 3.6** présente les différentes valeurs obtenues à l'aide des fonctionnelles B3LYP et BPV86, combinées aux bases 6-31G(d,p) et 6-31+G(d,p).

Tableau 3.6 : Moments dipolaires (Debye) obtenues par les fonctionnelles B3LYP et BVP86, avec les bases 6-31+G (d, p) et 6-31G (d, p) de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile

Méthode		Moment dipolaire
B3LYP	6-31G (d, p)	5.0500
	6-31+G (d, p)	5.3256
BPV86	6-31G (d, p)	5.1149
	6-31+G (d, p)	5.3989

Les résultats regroupés dans le Tableau 3.6, montrent que la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile possède un grand moment dipolaire. Cela signifie qu'elle a une forte dissymétrie électronique et des groupes polaires bien orientés.

Un moment dipolaire de valeur de 5 Debye pour la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile reflète une molécule avec des groupes polaires puissants (nitrile, cétone) bien alignés dans une structure conjuguée et rigide, générant une **polarité globale importante**.

La molécule est **fortement polaire**, ce qui implique :

- Bonne **solubilité dans les solvants polaires** (acétone, éthanol, DMSO).
- Potentiel d'**interactions dipôle-dipôle** importantes.
- Réactivité favorisée dans des contextes **électrophiles/nucléophiles**.

Les valeurs du moment dipolaire obtenu par les différents niveaux de calculs sont très proches.

On remarque également que la valeur maximale du moment dipolaire qui est de l'ordre de 5.3989 Debye a été obtenue par la méthode B3LYP/6-31+G (d, p). On constate également que l'ajout des orbitales de diffuse augmente la valeur du moment dipolaire.

3-4-3- Potentiel électrostatique:

Le potentiel électrostatique est une caractéristique propre à chaque point au sein du volume d'une molécule. Il résulte du champ électrique généré par les noyaux et les électrons. Il est défini comme le produit entre une charge positive (correspondant à l'énergie d'un proton) et le champ électrique. Cette grandeur physique peut être mesurée par des techniques de diffraction ou estimée à l'aide de méthodes de calcul numériques [6].

De plus, le potentiel électrostatique constitue un outil précieux pour identifier les régions propices aux attaques électrophiles et nucléophiles, ainsi que pour analyser les interactions de type liaison hydrogène [7].

La répartition des charges dans une molécule peut être visualisée en représentant le potentiel électrostatique sous forme de cartes de contours en deux dimensions, ou à travers des représentations tridimensionnelles telles que le potentiel électrostatique de surface (ESP) ou le potentiel électrostatique moléculaire (MEP).

Le MEP (potentiel électrostatique moléculaire) est largement utilisé en raison de son importance. Il permet de visualiser simultanément la taille et la forme de la molécule, ainsi que les zones de potentiel électrostatique positif, négatif ou neutre, généralement représentées par un dégradé de couleurs.

Les différentes valeurs du potentiel électrostatique sont généralement représentées par des couleurs différentes dans un intervalle donné. Les zones en **rouge** indiquent les régions les plus **négatives**, où une forte densité électronique attire le proton. Les couleurs **vertes à jaunes** correspondent à des régions **quasi neutres**, présentant une faible activité électrostatique. Enfin, les zones en **bleu** signalent les régions les plus **positives**, où le potentiel électrostatique reflète une **répulsion du proton** par les noyaux atomiques dans les régions du potentiel zéro.

Le graphique (3D) du contour MEP de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile Optimisée obtenus au niveau de calcul B3LYP/6-31+G (d, p) sont illustrés dans la **Figure 3.4**.

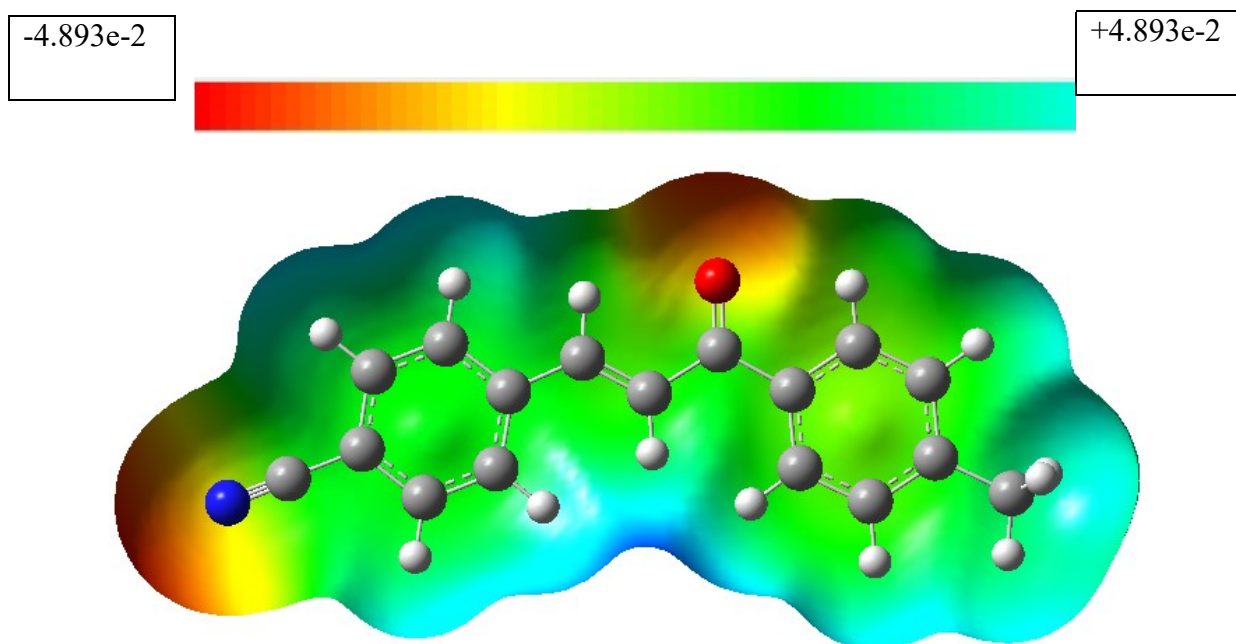


Figure 3. 4 :Potentiel électrostatique moléculaire tridimensionnel (MESP) de la molécule 4-[(E)-3-(4-méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile obtenu avec le niveau BPV86/6-31G(d,p)

D'après la **Figure 3.4** on remarque que la molécule étudiée possède trois sites d'interaction, le rouge est apparu dans les régions les plus électronégatives (maxima de densité électronique), ces régions sont donc des sites électrophiles correspondent aux atomes d'oxygènes de la **cétone** (C=O).

La zone bleu représente les régions moléculaires polarisées positivement sont localisées sur l'atome **d'azote** du **groupement nitrile** ($\text{--C}\equiv\text{N}$). Elles sont caractérisées par les valeurs les plus élevées de potentiel électrostatique ou la densité électronique est minoritaire, elles sont donc des sites nucléophiles.

Cependant le cycle aromatiques et les atomes de la chaîne centrale indiquent la région neutre (Potentiel **faible**) est schématisées en vert et jaune.

Le tableau suivant regroupe les valeurs du potentiel électrostatique de la molécule 4-[(E)-3-(4-Méthylphényl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrile obtenues par les fonctionnelles B3LYP, BVP86, avec la base 6-31G(d, p)

Tableau 3.7 : Potentiel électrostatique de la molécule 4-[(E)-3-(4-Methylphenyl)-3-oxoprop-1-èn-1-yl]-benzonitrileobtenues par les fonctionnelles B3LYP, BVP86, avec la base 6-31G(d, p)

Méthode de calcul		PE-	PE+
B3LYP	6-31G (d, p)	$-5.291.10^{-2}$	$+ 5.291.10^{-2}$
	6-31+G (d, p)	$-5.033.10^{-2}$	$+ 5.033.10^{-2}$
BPV86	6-31G (d, p)	$-5.115.10^{-2}$	$+ 5.115.10^{-2}$
	6-31+G (d, p)	$-4.893.10^{-2}$	$+ 4.893.10^{-2}$

Références

- [1] Arunkumar, D., Samshuddin, S., Ansar, M., Mague, J. T., & Ramli, Y. (2020). 4-[(E)-3-(4-Methylphenyl)-3-oxoprop-1-en-1-yl] benzonitrile. *IUCrData*, 5(6), x200800.
- [2] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010. Gaussian 09, Revision B.01.
- [3] Fleming, I. (1977). *Frontier orbitals and organic chemical reactions*. Wiley.
- [4] Pearson, R. G. (2005). Chemical hardness and density functional theory. *Journal of Chemical Sciences*, 117(5), 369-377.
- [5] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-moment-dipolaire-9262/>
- [6] <https://core.ac.uk/download/pdf/20638311.pdf>
- [7] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'étude théorique de la molécule **4-[(E)-3-(4-Méthylphényl)-3-oxoprop-1-én-1-yl]benzonitrile** a permis de mieux comprendre ses propriétés structurales et électroniques. L'optimisation géométrique effectuée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), notamment avec les fonctionnelles B3LYP /ou BVP86 en combinaison avec des bases 6-31G(d,p) ou 6-31+G(d,p), a conduit à une conformation stable sans fréquence imaginaire, confirmant que la géométrie obtenue correspond bien à un minimum d'énergie sur la surface de potentiel.

Nous avons trouvé que les paramètres structuraux de la géométrie optimale de la molécule étudiée obtenus théoriquement par les fonctionnelles BPV86 et B3LYP et les bases 6-31G (d,p) 6-31+G (d,p) sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement. Ces résultats soulignent la planéité partielle de la molécule, favorisant la délocalisation électronique.

L'analyse des orbitales frontières (HOMO-LUMO) a révélé un écart énergétique modéré à faible, indiquant que la molécule présente une réactivité chimique notable. L'orbitale HOMO est principalement localisée sur le système aromatique porteur du groupement méthyle, tandis que la LUMO est concentrée sur la chaîne conjuguée incluant le groupement nitrile. Nous avons trouvé que la molécule étudiée présente des grandes valeurs du moment dipolaire qui montrent que la molécule possède une polarité non négligeable, ce qui pourrait influencer ses interactions dans des environnements polaires ou biologiques.

La carte du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) a mis en évidence les régions susceptibles d'être électrophiles ou nucléophiles, renforçant les conclusions tirées de l'analyse du moment dipolaire. Les résultats de l'analyse du potentiel électrostatique montrent des zones électrophiles (en bleu) autour du groupement nitrile et des zones nucléophiles (en rouge) autour de l'oxygène carbonyle.

En perspective, il est envisageable de faire une analyse des orbitales naturelles de liaison (NBO) afin d'étudier les interactions intra-moléculaires. Nous pensons également d'étudier les propriétés d'optique non linéaire (ONL). Il est envisageable également de déterminer le spectre infrarouge (IR) théorique et les différentes assignations des fréquences de vibrations des molécules étudiés.

Résumé :

Résumé :

Résumé :

L'étude théorique de la molécule **4-[(E)-3-(4-Méthylphényl)-3-oxoprop-1-én-1-yl]benzonitrile** a permis de déterminer sa structure optimisée et ses propriétés structurales et électroniques. Cette étude a été réalisée à l'aide des méthodes de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les fonctionnelles B3LYP et BPV86 avec les bases 31G (d, p) et 6-31+G (d, p). L'analyse géométrique a confirmé la stabilité de la molécule et la présence d'un système conjugué. L'étude des orbitales frontières (HOMO-LUMO) a révélé un faible gap énergétique, indiquant une bonne réactivité. L'analyse du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et le moment dipolaire ont mis en évidence des régions propices aux interactions électrophiles et nucléophiles. Ces résultats suggèrent que cette molécule peut présenter un intérêt en chimie organique ou médicinale.

Mot clés : DFT, Chalcone, **4-[(E)-3-(4-Méthylphényl)-3-oxoprop-1-én-1-yl]benzonitrile**, HOMO, LUMO.

Abstract:

The theoretical study of the molecule **4-[(E)-3-(4-methylphenyl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]benzonitrile** allowed for the determination of its optimized structure as well as its structural and electronic properties. This study was carried out using **density functional theory (DFT)** methods with the **B3LYP and BPV86 functionals**, combined with the **6-31G(d,p)** and **6-31+G(d,p)** basis sets. Geometric analysis confirmed the stability of the molecule and the presence of a conjugated system. The study of the frontier molecular orbitals (HOMO-LUMO) revealed a small energy gap, indicating good chemical reactivity. The molecular electrostatic potential (MEP) analysis and the dipole moment highlighted regions favorable to electrophilic and nucleophilic interactions. These results suggest that this molecule may have potential interest in organic or medicinal chemistry.

Keywords: DFT, Chalcone, **4-[(E)-3-(4-Methylphenyl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]benzonitrile**, HOMO, LUMO.

ملخص:

لقد سمحت الدراسة النظرية لجزيئة **4-[(E)-3-(4-ميثيلفينيل)-3-أوكسبروب-1-إن-1-يل]بنزونيتريل** بتحديد بنيتها المثلى وخصائصها البنيوية والإلكترونية. وقد أجريت هذه الدراسة باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) بالاعتماد على الدالتين B3LYP و BPV86، مع قواعد الأساس **6-31G(d,p)** و **6-31+G(d,p)**. أكد التحليل البنيوي استقرار الجزيئة ووجود نظام مترافق (مزدوج الروابط). كما أظهرت دراسة الأوربيتالات الجزيئية الحدودية (HOMO-LUMO) وجود فجوة طاقة صغيرة، مما يدل على تفاعلية كيميائية جيدة. كذلك، أظهر تحليل إمكانات الجهد الكهروستاتيكي الجزيئي (MEP) وقيمة العزم ثنائي القطب وجود مناطق نشطة للتفاعلات النوكلوفيلية والإلكتروفيلية. تشير هذه النتائج إلى أن هذه الجزيئة قد تكون ذات أهمية في مجال الكيمياء العضوية أو الكيمياء الطبية.