

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 :

Analyse structurale et électronique de la molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide par la méthode DFT

Présenté par :

ARIBI Djelloul Abdelbasset

Soutenu le 17/06/2026 devant le jury composé de :

M ^{me} Hachemaoui Malika	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Présidente
M ^{me} Yahia Cherif Fatima	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Encadrante
M ^r Guendouzi Abdelkrim	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examinateur

Année universitaire 2025/2026

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

Louange à Allah, par la grâce duquel les bonnes œuvres s'accomplissent et les objectifs se réalisent. Que la paix et le salut soient sur notre Prophète Mohammed, le meilleur des hommes, ainsi que sur sa famille et ses compagnons.

Je dédie le fruit de ce travail à ceux qui sont, après Allah, la raison de mon existence, à ceux qui ont semé dans mon cœur l'amour du savoir et de l'effort : à mes chers parents, qu'Allah les protège et leur accorde une longue vie, en reconnaissance de leurs bienfaits, de leurs sacrifices et de leurs prières sincères qui m'ont accompagné à chaque étape de mon parcours.

À ma chère mère, source de tendresse et de force, qui a veillé, patienté et prié pour moi en silence comme en présence, et dont les invocations ont été une lumière sur le chemin du savoir et une motivation pour continuer malgré les difficultés.

À mon cher père, symbole de générosité et de patience, qui m'a appris le sens de la responsabilité et de la persévérance, et dont le soutien et les encouragements ont été une force précieuse tout au long de mon parcours universitaire. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde estime et de mon respect.

Je dédie également ce travail à ma chère enseignante, qui n'a ménagé aucun effort pour m'orienter et me conseiller avec bienveillance. Elle a été pour moi un exemple de savoir, de moralité et d'humilité. Qu'Allah la récompense généreusement et bénisse son savoir ainsi que ses efforts.

À toutes les personnes qui m'ont aidé et soutenu, de près ou de loin, par une parole encourageante, un conseil sincère ou un soutien moral, et qui ont contribué, d'une manière ou d'une autre, à l'aboutissement de ce mémoire, j'adresse cette dédicace en signe de gratitude et de reconnaissance.

À toutes ces personnes, je dédie le fruit de mes efforts, en priant Allah de rendre ce travail sincère et utile, et d'en faire le début d'un parcours scientifique et professionnel réussi.

Table de matière

REMERCIEMENT	
Dédicace	
LISTE DES TABLEAUX :	
LISTE DES FIGURES :	
Introduction Générale.....	1

Chapitre I : Étude bibliographique

1-1- Introduction	3
1-2- La pyridine.....	3
1-2-1- Historique.....	4
1-2-2- Synthèse de la pyridine :	4
1-2-2-1- Synthèse industrielle	4
1-2-2-1-1- Synthèse utilisant des aldéhydes ou des cétones avec l'ammoniac	4
1-2-2-1-2- Déalkylation des alkylpyridines.....	5
1-2-2-1-3- Synthèse utilisant des nitriles et l'acétylène.....	5
1-2-2-2- Synthèse de laboratoire.....	6
1-2-3- Propriétés physico-chimiques	6
1-2-4- Utilisation	7
1-3- Étude des dérivés du phtalimide.....	9
1-3-1- Propriétés physiques du phtalimide.....	9
1-3-2-Réactions du phtalimide.....	9
1-3-3- Production industrielle de phtalimide	10
1-3-3-1- Production de phtalimide à partir d'anhydride phtalique et d'ammoniac	10
1-3-3-2- Production de phtalimide à partir d'anhydride phtalique et d'urée.....	11
1-3-4- Utilisations du phtalimide	12
1-4- Composés hybrides : systèmes pyridine–phtalimide	12
1-4-1- Applications Potentielles	13
1-4-1-1- Chimie Médicinale (Pharmacophores).....	13
1-4-1-2- Chimie de Coordination et Matériaux	13
1-4-2- Synthèse	13
1-4-3- Avantages de l'association.....	14
Références :	15

Chapitre 2

Méthodes de chimie quantique

2-1- Introduction :	16
2-2- Les méthodes de chimie quantique :	17
2-2-1- L'équation de Schrödinger :	17
2-2-2- L'approximation de Born-Oppenheimer :	18
2-2-3- L'approximation orbitale :	20
2-2-4- La méthode de Hartree-Fock :	22
2-2-5- L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan :	24
2-2-6- Les fonctions de base :	27
2-3- Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :	29
2-3-1- Les équations de Kohn-Sham :	31
2-3-1-1- L'approximation locale de la densité	33
2-3-1-2- Approximation du gradient généralisé (GGA)	33
2-3-2- Fonctionnelles hybrides	33
Références	34

Chapitre 3

Résultats et discussion

3-1- Introduction	37
3-2- Détail de calcul	38
3-3- Etude des paramètres géométriques	38
3-4- Etude des propriétés électroniques	43
3-4-1- Analyse des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO	43
3-4-2- Moment dipolaire :	45
3-4-3- Potentiel électrostatique :	46
Références	49
Conclusion générale :	52

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau 3.1 : Energies de la molécule N-(2-pyridylmethyl)phthalimide obtenues par les fonctionnelles B3LYP et BVP86 avec les bases 6-31G (d, p) et 6-31+G (d, p)	38
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 N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide	40
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 N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide.	41
Tableau 3.4 : Angles de torsion (°) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec les bases 6-31G(d,p) ; 6-31+G(d, p) et expérimentales (DRX) de la molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide	42
Tableau 3.6 : Energies des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide obtenues par les fonctionnelles B3LYP, BVP86, avec la base 6-31G(d, p).....	44
Tableau 3.7 : Moments dipolaires (Debye) obtenues par les fonctionnelles B3LYP et BVP86 avec les bases 6-31G (d, p) et 6-31+G (d, p) de la molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide	46

LISTE DES FIGURES :

Figure 1-2 : Structure de la pyridine	3
Figure 1-2 : Structure de la phtalimide	9
Figure 3.1 : Structure de la molécule N-(2-pyridylmethyl)phtalimide	37
Figure 3.2 : Structure optimisée de la molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide	39
Figure 3.3 : Représentation des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide	45
Figure 3. 4 : Potentiel électrostatique moléculaire tridimensionnel (MESP) pour N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide	47

Introduction Générale

Introduction Générale

La molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide appartient à la famille des dérivés du phthalimide, une classe de composés organiques largement étudiée en chimie médicinale, en chimie supramoléculaire et en chimie théorique. Les dérivés du phthalimide occupent une place importante dans la recherche scientifique en raison de leurs propriétés structurales particulières, de leur stabilité chimique et de leurs nombreuses applications biologiques et pharmaceutiques. La présence simultanée d'un noyau aromatique imide et d'un cycle pyridinique confère à cette molécule des caractéristiques électroniques intéressantes susceptibles d'influencer sa réactivité chimique et son activité biologique.

Les composés contenant le groupement phthalimide sont connus pour leurs diverses propriétés pharmacologiques telles que les activités antimicrobiennes, antifongiques, anti-inflammatoires, antitumorales et anticonvulsivantes. De nombreux travaux ont montré que l'introduction d'hétéroatomes, notamment l'azote présent dans les noyaux pyridiniques, peut améliorer les propriétés biologiques et électroniques des molécules organiques. Le noyau pyridine est également considéré comme une unité structurale importante dans plusieurs molécules bioactives et matériaux fonctionnels. Ainsi, l'association du fragment pyridylméthyle avec le système phthalimide dans la molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide peut conduire à des propriétés physicochimiques et électroniques remarquables.

Du point de vue structural, cette molécule présente un système π -conjugué favorisant la délocalisation électronique entre les cycles aromatiques et les groupes fonctionnels. Cette délocalisation électronique joue un rôle essentiel dans la stabilité moléculaire, les interactions intermoléculaires ainsi que dans les propriétés optiques et spectroscopiques du composé. L'étude des paramètres géométriques tels que les longueurs de liaison, les angles de valence et la distribution électronique permet de mieux comprendre la relation entre la structure moléculaire et les propriétés chimiques du composé.

Par ailleurs, l'analyse théorique basée sur les méthodes de chimie quantique, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), constitue un outil puissant pour étudier les propriétés structurales et électroniques des molécules organiques. Ces méthodes permettent de prédire avec précision les paramètres géométriques, les orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO), la réactivité chimique, les charges atomiques ainsi que les spectres vibrationnels. L'étude des orbitales frontières HOMO et LUMO est particulièrement importante

Introduction générale :

car elle fournit des informations essentielles sur la stabilité chimique, le transfert de charge et la réactivité moléculaire.

Dans ce contexte, la molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide suscite un intérêt particulier en raison de sa structure hétérocyclique et de ses propriétés électroniques potentielles. L'objectif de cette étude est d'effectuer une investigation détaillée des propriétés structurales et électroniques de cette molécule à l'aide des méthodes théoriques appropriées. Les résultats obtenus permettront de mieux comprendre le comportement moléculaire du composé et d'évaluer ses éventuelles applications dans les domaines pharmaceutiques et matériaux moléculaires.

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 la pyridine, phthalimide, le système pyridine-phthalimide 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

1-1- Introduction

Les composés hétérocycliques occupent une place centrale dans la chimie organique moderne en raison de leur grande diversité structurale et de leurs propriétés physico-chimiques particulières. Parmi eux, les dérivés de la pyridine constituent une classe importante de composés caractérisés par la présence d'un atome d'azote intégré dans un cycle aromatique.

Dans ce contexte, le groupe pyridylméthyl représente un motif structural d'intérêt majeur. Il est constitué d'un noyau pyridyle relié à une unité méthylène ($-\text{CH}_2-$), ce qui lui confère une flexibilité et une capacité de coordination particulièrement utiles en chimie de synthèse et en chimie de coordination.

Grâce à la présence de l'atome d'azote porteur d'un doublet libre, les dérivés pyridylméthyl peuvent agir comme ligands efficaces vis-à-vis de nombreux ions métalliques, favorisant ainsi la formation de complexes stables. Cette propriété explique leur large utilisation dans plusieurs domaines, notamment la catalyse, la chimie pharmaceutique et la conception de nouvelles architectures moléculaires.

1-2- La pyridine

La **pyridine** ou **azine**, de formule brute $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, est un composé hétérocyclique simple et fondamental qui se rapproche de la structure du benzène où un des groupes CH est remplacé par un atome d'azote. Elle existe sous la forme d'un liquide limpide, légèrement jaunâtre ayant une odeur désagréable et pénétrante (aigre, putride et évoquant le poisson). Elle est très utilisée en chimie de coordination comme ligand et en chimie organique comme réactif et solvant. Les dérivés de la pyridine sont très nombreux dans la pharmacie et dans l'agrochimie. La pyridine est utilisée comme précurseur dans la fabrication d'insecticides, d'herbicides, de médicaments, d'arômes alimentaires, de colorants, d'adhésifs, de peintures, d'explosifs et de désinfectants. Elle est un composé aromatique qui possède une réactivité différente du benzène.

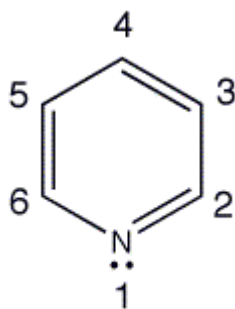


Figure 1-1 : Structure de la pyridine

1-2-1- Historique

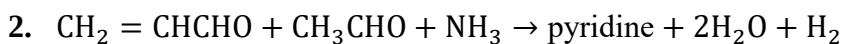
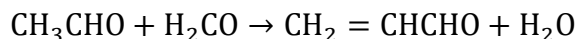
La pyridine a été découverte en 1851 par le chimiste Thomas Anderson grâce à des études sur la distillation de l'huile d'os et de matières animales. Le mot pyridine provient du grec « pyr » le feu et « idine » est le suffixe utilisé pour les bases aromatiques [1]. Un radical de la molécule est appelé pyridyle. La pyridine ainsi que plusieurs pyridines alkylées ont ainsi été obtenues au début par la pyrolyse des os grâce à une condensation entre l'ammoniac et les aldéhydes ou les cétones, produits par la décomposition du glycérol et des dérivés azotés contenus dans les ossements. La pyridine peut aussi être obtenue par distillation du charbon, du goudron de charbon d'os, le goudron de houille et le goudron à distillation lente, dans les huiles pyrogénées d'origines diverses, (les huiles des schistes bitumineux ainsi que l'huile de café contiennent de la pyridine). La pyridine est ensuite récupérée par lavage de goudron de houille au moyen d'acide sulfurique dilué, la séparation étant ensuite effectuée à l'aide d'alcalins [2]. La structure de la pyridine a été établie en 1869-1870 par Wilhelm Körner et James Dewar [3]. La découverte de la structure de la pyridine a permis le développement de plusieurs voies de synthèse [1] : en 1877, William Ramsay réalise la synthèse de la pyridine à partir d'acétylène et d'acide cyanhydrique. Puis en 1882, Arthur Hantzsch réalise lui aussi une synthèse de la pyridine. Cependant, la pyridine est restée très peu utilisée pendant des décennies et les petites quantités de pyridine utilisées étaient obtenues par distillation du charbon. La pyridine est devenue importante dans les années 1930 avec la découverte de la niacine (vitamine B3), qui prévient les démences. Depuis les années 1940, la 2-vinylpyridine est utilisée dans la synthèse de latex [1]. La demande en pyridine n'a cessé d'augmenter jusqu'à nos jours grâce à la découverte de nombreuses biomolécules pyrimidiques [1].

1-2-2- Synthèse de la pyridine :**1-2-2-1- Synthèse industrielle****1-2-2-1-1- Synthèse utilisant des aldéhydes ou des cétones avec l'ammoniac**

La synthèse à partir d'aldéhydes et/ou de cétones et d'ammoniac est le mode de production de la pyridine le plus courant. L'intérêt de ce type de réaction est l'accès à des réactifs bon marché. La réaction a lieu généralement en phase gazeuse à des températures comprises entre 350 °C et 550 °C en présence d'un catalyseur (composé de silice et d'alumine additionnée d'un métal) et avec un temps de passage dans le réacteur très court, de l'ordre de quelques secondes. Les rendements peuvent atteindre les 60-70 % [1].

La réaction la plus utilisée est la condensation entre l'acétaldéhyde et le formaldéhyde en présence d'ammoniac [4]. Cette réaction se déroule en deux étapes :

1. Formation de l'acroléine



Le mélange d'acétaldéhyde, de formaldéhyde et d'ammoniac est d'abord préchauffé puis passe dans un réacteur à lit fixe contenant le catalyseur à une température de 400 à 450 °C. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi afin de séparer les gaz (hydrogène et ammoniac principalement) des condensats. Une extraction liquide-liquide permet ensuite d'extraire la pyridine et ses dérivés avant qu'une série de colonnes de distillation sépare le solvant d'extraction, la pyridine puis les dérivés plus lourds. Le catalyseur est régulièrement régénéré par le passage d'un flux d'air [4].

Le rendement en pyridine est de l'ordre de 38-63 % en fonction du catalyseur utilisé. Le principal coproduit est la 3-méthylpyridine (rendement entre 9 et 29 %). Si on utilise directement de l'acroléine avec de l'ammoniac, on favorise la synthèse du 3-méthylpyridine avec un rendement de 15-49 %. Et si on utilise uniquement de l'acétaldéhyde avec de l'ammoniac, on produit préférentiellement 2-méthylpyridine et le 4-méthylpyridine avec un rendement de 35-45 % et de 9-44 % respectivement selon le catalyseur utilisé [4].

1-2-2-1-2- Déalkylation des alkylpyridines

Les dérivés de la pyridine étant des coproduits facilement vendables, une grande sélectivité n'est pas recherchée durant la synthèse. Toutefois il arrive qu'une part importante des dérivés ayant une valeur trop faible sur le marché soit produite. Dans ce cas, on convertit ces derniers en pyridine par déalkylation oxydative. Les coproduits mélangés avec de l'air ou de l'hydrogène en présence d'eau sont convertis en pyridine avec des rendements compris entre 50 et 93 % en fonction des dérivés et des catalyseurs [4].

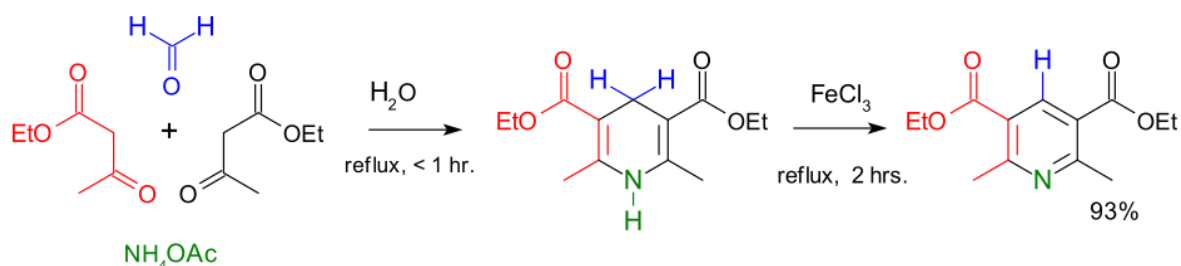
1-2-2-1-3- Synthèse utilisant des nitriles et l'acétylène

Une autre voie de synthèse est la réaction entre un nitrile et l'acétylène en phase liquide avec un catalyseur au cobalt et permet un rendement d'environ 50 % pour la pyridine [1]. La température de réaction se situe entre 120 °C et 180 °C à une pression comprise entre 0,8 et

2,5 MPa. Cette voie de synthèse est toutefois utilisée pour la production sélective de pyridines ortho-substituées. Ainsi l'acétonitrile et l'acétylène réagissent en présence de cobaltocène pour donner la 2-méthylpyridine avec un rendement de 76 % [4]. L'acrylonitrile réagit avec l'acétylène en présence de (cyclopentadiényl)cobalt-1,5-cyclooctadiène pour donner la 2-vinylpyridine avec un rendement de 93 % [5]

1-2-2-2- Synthèse de laboratoire

La synthèse de Hantzsch est une autre méthode classique pour obtenir des dérivés de la pyridine. On fait réagir deux équivalents d'un composé 1-3 dicarboxylé (ici l'acétoacétate d'éthyle) avec un équivalent d'ammoniac et un équivalent d'un aldéhyde comme le formaldéhyde pour former une dihydropyridine substituée (cycle ne comportant que deux doubles liaisons). L'action d'un oxydant doux sur cette dihydropyridine permet d'obtenir une pyridine substituée. La synthèse s'effectue à 25 °C et dure plusieurs jours. Les pyridines obtenues sont substituées de façon symétrique.



Synthèse de Hantzsch

Un moyen d'obtenir une pyridine dissymétrique est de faire réagir une 3-aminoénone avec un composé 1,3-dicarbonylé. La 3-aminoénone attaque une des fonctions carbonyle du composé 1,3-dicarbonylé pour ensuite donner une imine qui cyclise la molécule en réagissant avec l'autre carbonyle. Au cours de la réaction, deux molécules d'eau sont éliminées [1]. Une pyridine peut être aussi synthétisée à partir d'un composé 1,5-dicarbonylé avec de l'ammoniac pour former une dihydropyridine facilement oxydable en pyridine [1].

1-2-3- Propriétés physico-chimiques

La pyridine est un liquide dans les conditions normales de pression et de température. La pyridine est miscible avec l'eau et avec la plupart des solvants organiques habituels. La pyridine est une molécule de polarité moyenne, moins polaire que l'eau et les alcools mais plus polaire que l'acétate d'éthyle, le dichlorométhane, l'éther de pétrole et les alcanes. En RMN du proton,

la pyridine se présente sous trois pics [6] : 8,5 ppm pour les hydrogènes en α de l'azote, 7,6 ppm pour les hydrogènes en γ et 7,2 ppm en β . En RMN du carbone, la pyridine est encore sous trois pics : à 150 ppm pour les carbones 1 et 5, 139 ppm pour le carbone 3 et 123 ppm pour les carbones 2 et 4 [6]. En spectroscopie infrarouge, la pyridine présente une bande d'absorption autour de $3\,000\text{ cm}^{-1}$ pour les C-H des carbones sp^2 [7]. Le seuil de détection olfactif est de 0,02 ppm (dans l'air) [8]. L'indice de réfraction est de 1,510 [9]. La constante diélectrique à 25 °C est de 12,4 [10]

1-2-4- Utilisation

La pyridine est souvent utilisée comme réactif ou bien comme catalyseur en synthèse organique dans des réactions de condensation, déshalogénéation, halogénéation ou d'acylation [12] et aussi comme un précurseur pour la synthèse de produits intermédiaires utilisés dans la fabrication d'insecticides, d'herbicides, de médicaments, d'arômes alimentaires, de colorants, d'adhésifs, de peintures, d'explosifs et de désinfectants. La pyridine est alors utilisée comme précurseur à des réactions de substitution nucléophile et plus rarement des substitutions électrophiles ou bien des réactions d'alkylation sur l'azote. La pyridine est aussi utilisée pour dénaturer l'alcool, les antigels et les fongicides, et aussi comme adjuvant pour les teintures textiles.

La pyridine est couramment utilisée comme solvant basique polaire et permet de neutraliser la formation d'acide lors de certaines réactions. La pyridine est souvent utilisée comme solvant polaire aprotique basique ou simplement ajoutée au milieu réactionnel pour neutraliser les acides qui résultent de ces réactions. Cependant la haute température d'ébullition rend parfois la pyridine difficile à éliminer et d'autres solvants organiques avec une faible température d'ébullition sont utilisés.

La pyridine d_5 deutérée où les hydrogènes de la pyridine ont été remplacés par des atomes de deutérium peut être utilisée comme solvant en spectroscopie RMN.

La pyridine et ses dérivés peuvent être utilisés pour activer certaines réactions d'acylation ou d'estérification.

- La 4-diméthylaminopyridine (DMAP) est utilisé pour activer les anhydrides lors de réactions d'acylation. L'intermédiaire est un sel 1-acylpyridium qui réagit avec une amine primaire ou secondaire pour former une amide [11].

- La 4-(1-pyrrolidiny)-pyridine (PPY) permet d'activer une réaction d'estérification entre un acide carboxylique et certains alcools en présence de DCC (dicyclohexylcarbodiimide). Le PPY réagit avec l'intermédiaire formé par la réaction entre l'acide et le DCC, qui se comporte de la même manière qu'un anhydride d'acide [11].

La pyridine est très utilisée comme ligand en chimie de coordination (dans ce cadre, elle est abrégée « py ») car elle a une grande habileté à former des complexes avec de nombreux cations de métaux de transition. La pyridine est un ligand plutôt mou dans la théorie HSAB. Dans les complexes, une liaison azote-métal est formée. Ces complexes peuvent être utilisés pour des analyses sélectives.

Certains des complexes de la pyridine sont utilisés pour oxyder les alcools primaires ou secondaires.

- Le réactif de Collins ou de Sarret sont constitués par un équivalent d'acide chromique et deux équivalents de pyridine. Ils sont préparés par chauffage et diffèrent entre eux par leur forme cristalline.
- Le réactif de Conforth est constitué d'un équivalent de trioxyde de chrome et de deux équivalents de pyridine mélangée avec de l'eau
- Le dichromate de pyridinium PDC est constitué d'un équivalent de dichromate de deux équivalents de pyridine et d'acide chlorhydrique
- Le chlorochromate de pyridinium PCC est constitué d'un équivalent de trioxyde de chrome, d'un équivalent d'acide chlorhydrique et de pyridine.

La pyridine, avec de l'acide barbiturique est couramment utilisée pour la détection colorimétrique des cyanures en solution aqueuse. Elle réagit avec le chlorure de cyanure (formé par la réaction entre l'ion cyanure et la chloramine-T) pour former une espèce conjuguée avec deux molécules d'acide barbiturique, ensemble qui possède une teinte rouge. L'intensité de la coloration est directement proportionnelle à la concentration en cyanure.

1-3- Étude des dérivés du phtalimide

Le phtalimide, également connu sous le nom de 1,3-dioxoisindoline, est un composé organique dont la formule chimique est $C_8H_5O_2N$. Il s'agit d'un solide blanc légèrement soluble dans l'eau et soluble dans les solutions basiques.

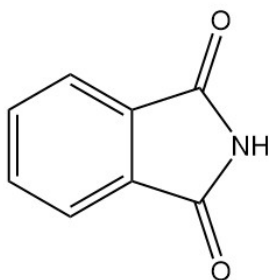


Figure 1-2 : Structure de la phtalimide

1-3-1- Propriétés physiques du phtalimide

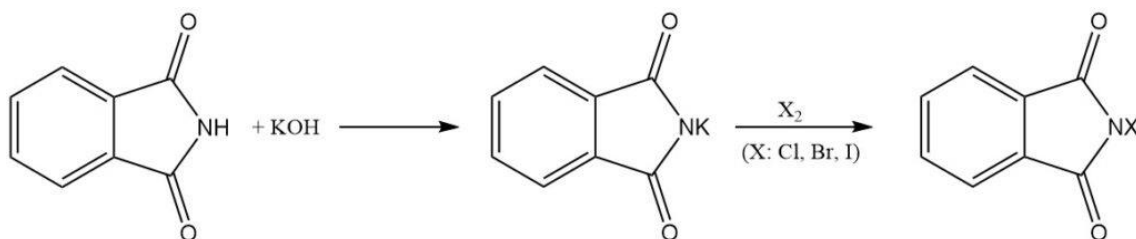
Le phtalimide est un composé hétérocyclique qui forme des aiguilles ou des prismes blancs lorsqu'il est cristallisé en solution et des plaquettes par sublimation.

Sa solubilité dans l'eau est limitée (0,3 g à 20 °C, 0,9 g à 50 °C et 2,2 g à 100 °C pour 100 g d'eau). Cependant, il se dissout facilement dans l'acide acétique, la solution d'hydroxyde de sodium et la solution d'hydroxyde de potassium.

Le phtalimide se sublime lorsqu'il est chauffé au-dessus de son point de fusion. Cette propriété facilite sa purification.

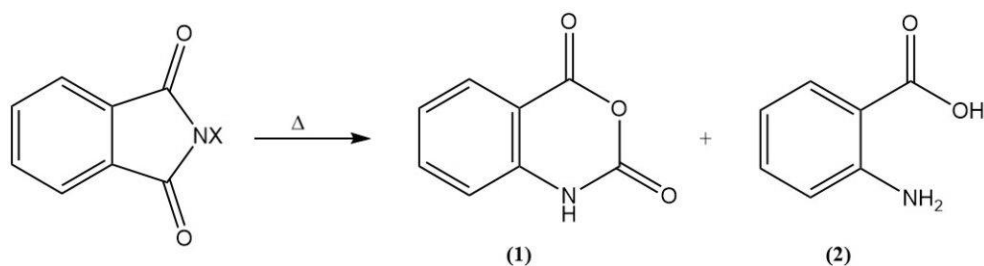
1-3-2-Réactions du phtalimide

Le phtalimide réagit avec les bases pour former des sels hydrosolubles. Ces sels peuvent ensuite subir d'autres réactions avec des halogènes (Cl_2 , Br_2 et I_2) pour donner les dérivés N-chloro, N-bromo ou N-iodo correspondants du phtalimide.

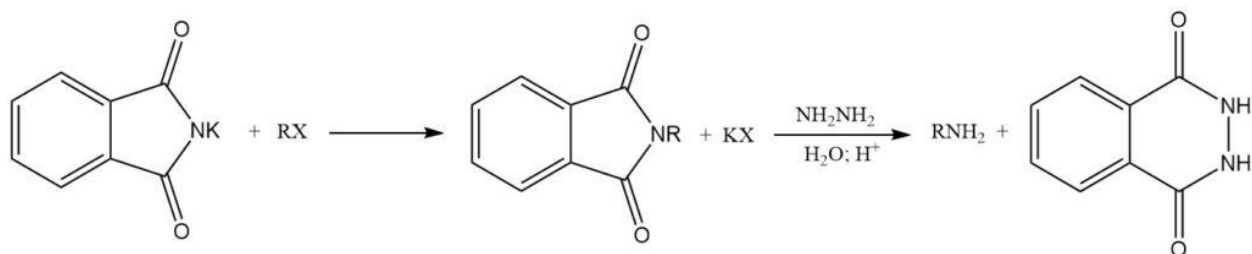


Les dérivés N-halogénés peuvent également être obtenus en traitant des phtalimides de métaux alcalins (par exemple, le phtalimide de potassium) avec de l'acide hypochloreux (HOCl) ou hypobromeux (HOBr).

Lorsqu'ils sont chauffés, les dérivés N-halogénés subissent une dégradation d'Hofmann, ce qui entraîne la formation d'anhydride isatoïque **(1)** ou d'acide anthranilique (acide o-aminobenzoïque) **(2)**.



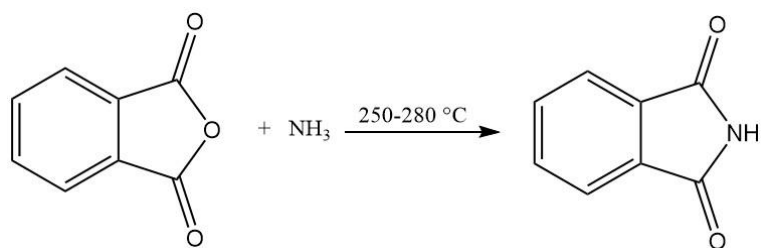
La réaction des phtalimides de métaux alcalins avec des halogénures d'alkyle (RX) produit des N-alkylphtalimides. L'hydrolyse ou le traitement ultérieur à l'hydrazine (hydrazinolyse) de ces N-alkylphtalimides forme des amines primaires. Cette séquence de réaction est connue sous le nom de synthèse de Gabriel.



1-3-3- Production industrielle de phtalimide

Le phtalimide est principalement synthétisé à partir d'anhydride phtalique et d'ammoniac, bien qu'il existe des méthodes alternatives utilisant l'urée ou l'ammoxydation de l'o-xylène.

1-3-3-1- Production de phtalimide à partir d'anhydride phtalique et d'ammoniac



Les procédés continus sont utilisés dans la production industrielle de phtalimide.

Le procédé à tube de réaction vertical utilise un tube de réaction vertical chauffé de l'extérieur rempli de matériau de remplissage. L'anhydride phtalique fondu et l'excès d'ammoniac sont introduits en continu dans la partie supérieure du tube et réagissent à 250–280 °C.

Les gaz de réaction sont ensuite refroidis dans une chambre de sublimation, où le phtalimide solide se dépose et est évacué. L'excès d'ammoniac et d'eau est éliminé par un tuyau d'échappement. Ce procédé permet d'obtenir du phtalimide d'une pureté de 99 % et un rendement élevé de 98 %.

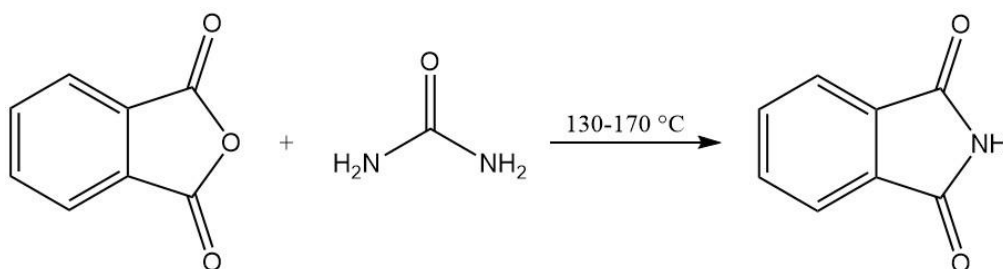
Dans le procédé à contre-courant, l'anhydride phtalique fondu est introduit en continu dans la partie supérieure d'un réacteur, tandis que l'ammoniac est introduit en continu dans la partie inférieure. La température augmente progressivement d'environ 150 °C en haut jusqu'à un maximum de 270 °C en bas.

Le phtalimide fondu d'une pureté de 99 % sort du réacteur et est refroidi et floconné. Il peut être dissous dans une solution alcaline aqueuse pour une utilisation ultérieure.

Les gaz d'échappement de la tête du réacteur, contenant de la vapeur d'eau, du phtalimide sublimé et des composants n'ayant pas réagi, sont épurés avec du phtalimide fondu provenant du fond du réacteur à contre-courant. Ce processus d'épuration purifie les gaz d'échappement et permet la récupération des matières de départ n'ayant pas réagi.

1-3-3-2- Production de phtalimide à partir d'anhydride phtalique et d'urée

Le phtalimide peut être produit à partir d'anhydride phtalique et d'urée dans un procédé sans solvant ou dans un solvant.



Dans le procédé sans solvant, un mélange d'anhydride phtalique et d'urée est chauffé dans un récipient hermétique. La réaction se déroule à 130–140 °C, avec du dioxyde de carbone et de

la vapeur d'eau comme gaz sous-produits. La température monte à environ 160 °C en raison de la réaction exothermique.

La réaction est terminée lorsque le dégagement gazeux cesse. Le mélange réactionnel solidifié est ensuite refroidi, broyé et utilisé directement sans purification supplémentaire. Cette méthode offre des rendements élevés, supérieurs à 90 %.

Bien que moins courant que les méthodes utilisant l'anhydride phtalique, le phtalimide peut également être produit à partir d'o-xylène. Ce procédé consiste à faire réagir l'o-xylène en phase gazeuse avec de l'ammoniac en présence d'un catalyseur à base d'oxyde métallique. Ce catalyseur agit également comme donneur d'oxygène.

1-3-4- Utilisations du phtalimide

Le phtalimide est utilisé comme matière première dans plusieurs industries. C'est un précurseur pour la production d'acide anthranilique par dégradation d'Hofmann et est utilisé dans la synthèse de Gabriel pour produire une large gamme d'amines primaires.

Le phtalimide est utilisé comme groupe protecteur en chimie organique, notamment dans la synthèse des peptides. En réagissant avec le groupe amino, il empêche les réactions indésirables tandis que le reste de la molécule peut être transformé. Il peut être éliminé sélectivement pour donner l'amine libre.

Il est également utilisé comme intermédiaire dans la production de pesticides agricoles, de produits de préservation du bois, de certains pigments et de produits pharmaceutiques tels que la thalidomide, l'amphotolide, le taltrimide, le talmétoprime et l'aprémilast.

1-4- Composés hybrides : systèmes pyridine–phtalimide

Les composés hybrides associant des motifs **pyridine** et **phtalimide** constituent une classe intéressante de molécules hétérocycliques, explorée notamment en chimie médicinale et en science des matériaux. Ces structures combinent souvent la réactivité et la bioactivité de l'azote pyridinique avec la rigidité et la fonctionnalité de l'imide phtalique.

1-4-1- Applications Potentielles

1-4-1-1- Chimie Médicinale (Pharmacophores)

Les dérivés phtalimidiques sont connus pour leurs propriétés biologiques, et l'introduction de la pyridine peut moduler leur pharmacocinétique :

- **Activités anti-inflammatoires et analgésiques** : Les structures hybrides phtalimide-pyridine sont étudiées pour leurs effets sur le système nerveux central et la réduction de l'inflammation.
- **Agents antimicrobiens** : Certains dérivés sont testés comme inhibiteurs de la synthèse des tARN, agissant comme des antibactériens.
- **Inhibiteurs enzymatiques** : Ces composés peuvent cibler des enzymes, par exemple, la phtalimide fonctionnalisée est étudiée dans l'inhibition d'enzymes liées au diabète (type α -glucosidase).

1-4-1-2- Chimie de Coordination et Matériaux

Le motif pyridine est un ligand classique. Associé au phtalimide, il peut générer de nouveaux matériaux :

- **Complexes métalliques** : Ces hybrides peuvent chélater des métaux de transition (comme l'or) pour former des composés avec des propriétés vibrationnelles ou électroniques spécifiques.
- **Dépollution** : Des matériaux hybrides sont développés pour la rétention de cations métalliques dans les effluents industriels.

1-4-2- Synthèse

La synthèse de ces composés repose généralement sur :

- **Substitution Nucléophile (type Gabriel)** : Le phtalimide (ou sel de phtalimide) réagit avec une pyridine halogénée (ex : pyridine substituée par un groupement méthylène halogéné).
- **Couplage** : Des méthodes de couplage sont employées pour lier les deux motifs. [1]

1-4-3- Avantages de l'association

La combinaison de ces deux entités permet de :

- **Optimiser la solubilité** par la présence de l'azote pyridinique.
- **Augmenter l'affinité de liaison** avec des cibles biologiques (récepteur, enzyme) grâce à la complémentarité des liaisons hydrogène de la pyridine et du phthalimide.

Références :

- [1] Gavin D. Henry, « De novo synthesis of substituted pyridines », *Tetrahedron*, vol. 60 : 6043–6061, n° 29, 12 juillet 2004 (ISSN 0040-4020, DOI 10.1016/j.tet.2004.04.043)
- [2] Ministère fédéral allemand de la Coopération économique et du Développement (BMZ), « Plomb et ses composés organiques [archive] », Volume III : Catalogue des normes antipollution, sur gtz.de, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Brunswick, 1995 (consulté le 14 juillet 2008).
- [3] Alan J. Rocke, « Koerner, Dewar, and the Structure of Pyridine », *B. Hist. Chem.*, n° 2, 1988, p. 4-6 (ISSN 1053-4385, lire en ligne [archive])
- [4] S. Shimizu, N. Watanabe *et al.*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 30, New York, Wiley-VCH, 2000 (DOI 10.1002/14356007.a22_399, lire en ligne [archive]), « Pyridine and Pyridine Derivatives », p. 557-589
- [5] Brevet DE 2840460 [archive] H. Bönnemann et M. Samson, π -indenyl-(cycloocta-1,5-diene) cobalt, π -trimethylsilylcyclopentadienyl-(cycloocta-1,5-diene) cobalt, π -cyclopentadienyl- α,α' -bipyridyl cobalt and process for their preparation, and their use, 1980
- [6] Agency of Industrial Science and Technology, « Research Information Database RIO-DB Home Page [archive] », sur riodb01.ibase.aist.go.jp, Tsukuba Advanced Computing Center (consulté le 14 juillet 2008).
- [7] Le spectre est visible sur la page [1] [archive]
- [8] Institut national de recherche et de sécurité, « Pyridine [archive] », Fiche toxicologique de l'INRS, sur inrs.fr, INRS, 2001 (consulté le 14 juillet 2008), p. 1-6.
- [9] Scientific research 2003/2004, Fluka
- [10] P. Vogel (préf. J.-M. Lehn), *Chimie organique : Méthodes et modèles*, De Boeck Université, 1998, 1456 p. (ISBN 978-2-8041-2620-9, présentation en ligne [archive])
- [11] R. Milcent et F. Chau, *Chimie organique hétérocyclique : Structures fondamentales, chimie et biochimie des principaux composés naturels*, EDP Sciences, 2003, 846 p. (ISBN 978-2-86883-583-3, présentation en ligne [archive])
- [12] A. R. Sherman, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, 2001 (ISBN 978-0-470-84289-8, DOI 10.1002/047084289X.rp280, lire en ligne [archive]), « Pyridine »

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 noyaux	énergie de répulsion électrostatique entre les électrons	énergie cinétique des noyaux	énergie de répulsion électrostatique entre les 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 :

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

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 :

$$H_e = -\sum_k^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_k^{2n} \sum_l^{2n} \frac{1}{r_{kl}}$$

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 :

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

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 $\mathbf{r}$ et $\mathbf{s}$ sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement.

Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde poly-électronique Ψ la plus simple s'écrit donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées

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

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 ("closedshells"), 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 lors du remplissage des orbitales où 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 :

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

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.

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

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 conduite 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 :

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

Les $C_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base. En toute rigueur le développement devrait être infini. Dans la pratique, il est clairement impossible de construire une base infinie d'orbitales. 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 :

$$S_{uv} = \int \chi_u(1) \cdot \chi_v(1) \cdot dv_1 \quad (26)$$

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 :

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

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

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

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 :

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

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 $C_{\mu i}$:

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

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 intégral-différentielles 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 même degré (où n est le nombre de fonctions de base) ; ces équations, après transformation orthogonale, deviennent alors :

$$F' C' = C' E' \quad (36)$$

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 $H_{\mu\nu}$, $S_{\mu\nu}$ et $G_{\mu\nu}$ 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 $\mathbf{r}$). 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** ou 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 composés 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 permettent 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) inclues 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 Functionnal 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 :

$$\langle \Psi_{\text{test}} | H | \Psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E_{\text{fond}} = \langle \Psi_{\text{fond}} | H | \Psi_{\text{fond}} \rangle \quad (41)$$

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 $F_{\text{HK}}[\rho]$?

2-3-1- 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 définit par :

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

$T_0[\rho]$ 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 :

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

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]. Le **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

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

Elles introduisent dans leur expression le gradient de la densité permettant 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 spin orbitales Kohn-Sham), et une fraction d'énergie d'échange DFT, d'où le nom qui leur a été donné de fonctionnelles hybrides. La plus utilisée actuellement est incontestablement la fonctionnelle **B3LYP** [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). Zurquanten theorie der molekeln. *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Original arbeiten*, 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 :

Le **N-(2-pyridylmethyl)phtalimide** de formule brute $C_{14}H_{10}N_2O_2$ (Figure 3.1) est un dérivé hétérocyclique de synthèse qui se présente généralement sous la forme d'un solide. Sa structure hybride associe deux motifs aromatiques aux propriétés complémentaires : un **noyau phtalimide**, connu pour son caractère électrophile et sa stabilité, et un **noyau pyridine**, hétérocycle basique présentant un atome d'azote capable de coordination métallique ou d'interactions par liaison hydrogène. Ces deux systèmes sont connectés par un groupe **méthylène (-CH₂-)** qui assure une flexibilité conformationnelle modérée, permettant à la molécule d'adopter des géométries adaptées à la reconnaissance moléculaire. En recherche médicale, la combinaison du noyau phtalimide (souvent associé à des activités cytotoxiques ou anti-inflammatoires) avec le fragment pyridylméthyle (présent dans certains inhibiteurs enzymatiques ou chélateurs de métaux) en fait un **intermédiaire stratégique** pour l'accès à des dérivés bioactifs potentiels, tels que des inhibiteurs de kinases, des agents anticancéreux ou des chélateurs thérapeutiques.

Dans le composé **N-(2-pyridylmethyl)phtalimide**, les groupements phtalimide et 2-pyridylméthyle sont presque perpendiculaires, avec un angle interplanaire de $85,74^\circ$. Dans le cristal, les molécules sont liées par de faibles interactions C—H....O. L'empilement est en outre stabilisé par des interactions décalées entre les cycles pyridine adjacents, avec une distance centre-centre de $3,855 \text{ \AA}$.

La molécule a été synthétisée et le système cristallin ainsi que les paramètres de réseau ont été identifiés par analyse XRD monocristalline [1]. Les données révèlent que le cristal synthétisé appartient au système cristallin Monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$. Les paramètres de mailles obtenus sont $a = 11.7734 \text{ \AA}$, $b = 14.239 \text{ \AA}$, $c = 7.0698 \text{ \AA}$ et $\beta = 106.373^\circ$ [1]. Le volume cellulaire est de $V = 1137.1 \text{ \AA}^3$ et la multiplicité est $Z=4$.

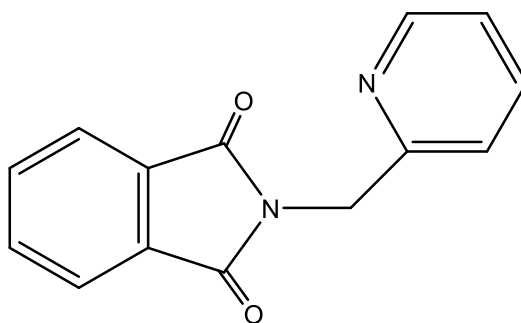


Figure 3.1 : Structure de la molécule N-(2-pyridylmethyl)phtalimide

Dans cette étude, une analyse théorique détaillée de cette molécule a été réalisée afin d'explorer ses propriétés structurales, électroniques et de faire une étude comparative par rapport à celles de l'expérimentale.

3-2- Détail de calcul :

Pour réaliser notre étude, nous avons effectué dans un premier temps des calculs d'optimisations de géométrie de la molécule **N-(2-pyridylmethyl)phtalimide** 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 réside dans le fait qu'ils prennent en compte la corrélation électronique. Une comparaison entre les paramètres géométriques de la structure optimisée de la molécule **N-(2-pyridylmethyl)phtalimide** déterminée théoriquement et ceux obtenus par diffraction des rayons X a été également effectué. 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 :

Les énergies des conformations les plus stables, obtenues par des optimisations libres de géométrie à différents niveaux de calcul de la molécule **N-(2-pyridylmethyl)phtalimide** sont illustrés Dans le **Tableau 3.1**.

Tableau 3.1 : Energies de la molécule **N-(2-pyridylmethyl)phtalimide** obtenues par les fonctionnelles B3LYP et BVP86 avec les bases 6-31G (d, p) et 6-31+G (d, p) :

Méthode		Energie (u.a)
B3LYP	6-31G (d, p)	-799.512072
	6-31+G (d, p)	-799.542514
BPV86	6-31G (d, p)	-799.560749
	6-31+G (d, p)	-799.588543

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 remarque également que l'ajout des orbitales de diffuse aux différentes fonctionnelles abaisse l'énergie de la molécule.

Les tableaux 3.2, 3.3 et 3.4 regroupent les paramètres géométriques de la structure optimisée (Figure 3.2) de la molécule **N-(2-pyridylmethyl)phthalimide** déterminées théoriquement à l'aide des fonctionnelles BPV86 et B3LYP avec les bases 6-31G (d, p) et 6-31+G(d,p) ainsi que ceux obtenus par diffraction des rayons X (RX) [1].

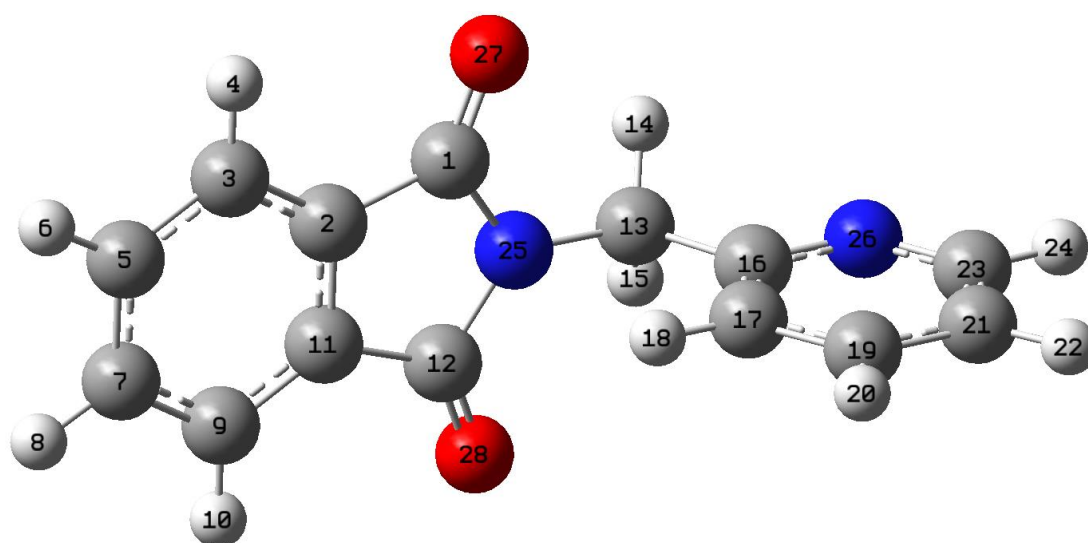


Figure 3.2 : Structure optimisée de la molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide

Par ailleurs une comparaison 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 réalisée.

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 N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide :

Liaison	Rx	B3LYP		BPV86	
		6-31G(d.P)	6-31+G(d.P)	6-31G(d.P)	6-31+G(d.P)
C1—O27	1.210	1.21369	1.21595	1.22498	1.22722
C1—N25	1.395	1.40736	1.40692	1.41686	1.41633
C1—C2	1.477	1.49392	1.49361	1.49715	1.49673
C2—C3	1.374	1.38705	1.38839	1.39446	1.39554
C2—C11	1.386	1.39648	1.39742	1.40544	1.40631
C3—C5	1.383	1.40099	1.40256	1.40804	1.40943
C3—H4	0.9300	1.08505	1.08522	1.09318	1.09339
C5—C7	1.385	1.40058	1.40206	1.40775	1.40891
C5—H6	0.9300	1.08576	1.08584	1.09384	1.09398
C7—C9	1.382	1.40099	1.40256	1.40799	1.40943
C7—H8	0.9300	1.08575	1.08584	1.09382	1.09398
C9—C11	1.373	1.38705	1.38839	1.39449	1.39555
C9—H10	0.9300	1.08506	1.08522	1.09319	1.09339
C11—C12	1.483	1.49386	1.49361	1.49666	1.49670
C12—O28	1.210	1.21373	1.21595	1.22532	1.22723
C12—N25	1.389	1.483	1.40690	1.41692	1.41634
C13—N25	1.453	1.45147	1.45380	1.45356	1.45557
C13—C16	1.506	1.52137	1.52122	1.52550	1.52525
C13—H14	0.9700	1.09332	1.09352	1.10186	1.10239
C13—H15	0.9700	1.09339	1.09352	1.10250	1.10242
C16—N26	1.336	1.34124	1.34158	1.35041	1.35054
C16—C17	1.366	1.39645	1.39768	1.40382	1.40473
C17—C19	1.391	1.39442	1.39562	1.40139	1.40244
C17—H18	0.9300	1.08389	1.08416	1.09260	1.09288
C19—C21	1.365	1.39265	1.39421	1.40020	1.40146
C19—H20	0.9300	1.08618	1.08621	1.09420	1.09430
C21—C23	1.356	1.39579	1.39711	1.40297	1.40415
C21—H22	0.9300	1.08506	1.08526	1.09329	1.09352
C23—N26	1.329	1.33613	1.33752	1.34541	1.34638
C23—H24	0.9300	1.08868	1.08803	1.09715	1.09659

Les résultats du **Tableau 3.2**, montrent que les valeurs des longueurs de liaisons obtenues par 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 N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide.

Angle de valence	Rx	B3LYP		BPV86	
		6-31G(d,P)	6-31+G(d,P)	6-31G(d,P)	6-31+G(d,P)
O27—C1—N25	124.4	125.31984	125.19774	125.20334	125.08652
O27—C1—C2	129.5	129.13397	129.01564	129.41115	129.26732
N25—C1—C2	106.10	105.54408	105.78551	105.38237	105.64399
C3—C2—C11	121.4	121.53050	121.55520	121.46511	121.50146
C3—C2—C1	130.5	130.13218	130.21396	130.07563	130.15552
C11—C2—C1	108.13	108.33620	108.22980	108.45742	108.34141
C2—C3—C5	117.2	117.38250	117.35575	117.43559	117.40288
C2—C3—H4	121.4	120.87254	120.97621	120.79543	120.89636
C5—C3—H4	121.4	121.74494	121.66797	121.76894	121.70067
C3—C5—C7	121.5	121.08618	121.08905	121.09373	121.09529
C3—C5—H6	119.3	119.57965	119.55932	119.57152	119.54489
C7—C5—H6	119.3	119.33413	119.35159	119.33470	119.35975
C9—C7—C5	121.1	121.08466	121.08926	121.08318	121.09486
C9—C7—H8	119.4	119.57991	119.55911	119.57333	119.54492
C5—C7—H8	119.4	119.33539	119.35158	119.34343	119.36015
C11—C9—C7	117.3	117.38148	117.35591	117.42660	117.40246
C11—C9—H10	121.3	120.87223	120.97645	120.79357	120.89617
C7—C9—H10	121.3	121.74626	121.66756	121.77979	121.70128
C9—C11—C2	121.5	121.53443	121.55469	121.49539	121.50277
C9—C11—C12	130.5	130.12712	130.21472	130.05669	130.15446
C2—C11—C12	107.97	108.33731	108.22956	108.44590	108.34116
O28—C12—N25	124.4	125.32402	125.19817	125.21165	125.08582
O28—C12—C11	129.5	129.12825	129.01496	129.37434	129.26701
N25—C12—C11	106.11	105.54571	105.78576	105.41078	105.64502
N25—C13—C16	114.79	115.35285	115.35468	115.26863	115.24496
N25—C13—H14	108.6	107.85869	107.79134	108.23779	107.77301
C16—C13—H14	108.6	108.68346	108.68710	108.58755	108.74044
N25—C13—H15	108.6	107.75466	107.79356	107.26398	107.73195
C16—C13—H15	108.6	108.72446	108.68714	108.92801	108.75307
H14—C13—H15	107.5	108.26763	108.33363	108.36637	108.33363
N26—C16—C17	123.1	122.82106	122.65071	123.11776	122.65071
N26—C16—C13	113.95	113.61420	113.69005	113.50425	113.69005
C17—C16—C13	122.9	123.56470	123.65924	123.37664	123.65924
C16—C17—C19	118.1	118.60049	118.66944	118.55514	118.66944

C16—C17—H18	120.9	120.57418	120.61351	120.48358	120.61351
C19—C17—H18	120.9	120.82533	120.71705	120.96127	120.71705
C21—C19—C17	118.9	118.99010	118.99486	118.95422	118.99486
C21—C19—H20	120.5	120.72481	120.73136	120.74163	120.73136
C17—C19—H20	120.5	120.28509	120.27379	120.30414	120.27379
C23—C21—C19	118.8	118.00867	118.01729	118.03924	118.01729
C23—C21—H22	120.6	120.48692	120.45666	120.50835	120.45666
C19—C21—H22	120.6	121.50441	121.52605	121.45241	121.52605
N26—C23—C21	123.8	123.65058	123.50079	123.85950	123.50079
N26—C23—H24	118.1	115.99104	115.95449	115.76833	115.95449
C21—C23—H24	118.1	120.35838	120.54472	120.37210	120.54472
C12—N25—C1	111.69	112.21372	111.93717	112.26668	111.93717
C12—N25—C13	124.25	123.83061	123.91188	123.72450	123.91188
C1—N25—C13	124.06	123.82510	123.91197	123.85997	123.91197
C23—N26—C16	117.2	117.92910	118.16691	117.47403	118.16691

D'après les résultats des angles de valence présentés dans le **Tableau 3.3**, on remarque également qu'il y'a un bon accord entre les résultats obtenus théoriquement avec les fonctionnelles (BPV86 et B3LYP) et les données expérimentales (RX), puisque les valeurs des longueurs de liaisons sont très proches.

Tableau 3.4 : Angles de torsion (°) calculés aux niveaux BPV86 et B3LYP avec les bases 6-31G(d,p) ; 6-31+G(d, p) et expérimentales (DRX) de la molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide

Angle de torsion	Rx	B3LYP		BPV86	
		6-31G(d.P)	6-31+G(d.P)	6-31G(d.P)	6-31+G(d.P)
O27—C1—C2—C3	0.9	-1.02076	-1.06348	-1.25970	-1.06348
N25—C1—C2—C3	-178.73	179.49301	179.31042	179.36866	179.31042
O27—C1—C2—C11	179.4	178.59033	178.56347	178.24196	178.56347
N25—C1—C2—C11	-0.2	-0.89591	-1.06264	-1.12968	-1.06264
C11—C2—C3—C5	-0.5	0.12735	0.09517	0.14947	0.09517
C1—C2—C3—C5	177.91	179.69423	179.67935	179.59528	179.67935
C2—C3—C5—C7	0.5	-0.12873	-0.09454	-0.15711	-0.09454
C3—C5—C7—C9	-0.3	0.00124	0.00000	0.00115	0.00000
C5—C7—C9—C11	0.0	0.12827	0.09455	0.16286	0.09455
C7—C9—C11—C2	0.1	-0.13087	-0.09486	-0.17184	-0.09486
C7—C9—C11—C12	-178.8	-179.69424	-179.67905	-179.59155	-179.67905
C3—C2—C11—C9	0.2	0.00284	0.00000	0.01583	0.00000

C1—C2—C11—C9	-178.53	-179.64831	-179.66593	-179.53711	-179.66593
C3—C2—C11—C12	179.31	179.65113	179.66545	179.54761	179.66545
C1—C2—C11—C12	0.6	0.00000	0.00000	-0.00533	0.00000
C9—C11—C12—O28	-2.5	1.00626	1.06383	1.25393	1.06383
C2—C11—C12—O28	178.4	-178.60168	-178.56312	-178.22447	-178.56312
C9—C11—C12—N25	178.2	-179.49612	-179.31002	-179.38320	-179.31002
C2—C11—C12—N25	-0.8	0.89595	1.06303	1.13840	1.06303
N25—C13—C16—N26	-176.06	-179.39764	179.99224	-175.81072	179.99224
N25—C13—C16—C17	3.7	0.66658	-0.00882	4.59930	-0.00882
N26—C16—C17—C19	0.3	0.00894	0.00000	0.08815	0.00000
C13—C16—C17—C19	-179.42	179.93892	-179.99872	179.63923	-179.99872
C16—C17—C19—C21	0.5	-0.00572	-0.00040	-0.06992	-0.00040
C17—C19—C21—C23	-0.9	-0.00309	0.00034	-0.01778	0.00034
C19—C21—C23—N26	0.5	0.01000	0.00000	0.10091	0.00000
O28—C12—N25—C1	-178.6	177.99717	177.84047	177.46469	177.84047
C11—C12—N25—C1	0.7	-1.52518	-1.80406	-1.93251	-1.80406
O28—C12—N25—C13	2.3	2.01683	3.27220	1.75357	3.27220
C11—C12—N25—C13	-178.38	-177.50552	-176.37233	-177.64363	-176.37233
O27—C1—N25—C12	-180.0	-177.98644	-177.84057	-177.47709	-177.84057
C2—C1—N25—C12	-0.3	1.52514	1.80392	1.92878	1.80392
O27—C1—N25—C13	-0.9	-2.00585	-3.27231	-1.77277	-3.27231
C2—C1—N25—C13	178.74	177.50574	176.37219	177.63309	176.37219
C16—C13—N25—C12	-87.1	-92.76682	-93.02248	-96.78603	-93.02248
C16—C13—N25—C1	93.9	91.71359	93.05097	87.99474	93.05097
C21—C23—N26—C16	0.3	-0.00716	-0.00026	-0.08617	-0.00026
C17—C16—N26—C23	-0.7	-0.00257	0.00000	-0.01096	0.00000
C13—C16—N26—C23	179.06	-179.93889	179.99915	-179.60216	179.99915

Concernant les angles de valence, on remarque également que les résultats présentés dans le **Tableau 3.3** montrent qu'il y'a un bon accord entre les résultats obtenus théoriquement avec les fonctionnelles (BPV86 et B3LYP) et les données expérimentales (RX), puisque les valeurs des longueurs de liaisons sont très proches.

3-4- Etude des propriétés électroniques :

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

Les Orbitales moléculaires frontières les plus significatives sont les orbitales les plus hautes occupées (HOMO) et les plus basses orbitales non occupées (LUMO). Les deux orbitales jouent un rôle clé dans le processus de détermination de la réactivité chimique, de la stabilité de la molécule, du spectre UV-visible, de la réaction chimique et aussi des propriétés électriques et

optiques [3]. Généralement, l'orbitale moléculaire la plus haute occupée est connue sous le nom d'HOMO qui représente la capacité de donner un électron tandis que la LUMO représente la capacité d'accepter un électron. Le gap énergétique est un terme utilisé pour la différence entre les deux orbitales. Une molécule ayant un gap énergétique inférieur entre ses orbitales frontières est plus susceptible d'être polarisable et possède généralement une réactivité chimique élevée, une stabilité cinétique faible et est connue sous le nom de molécule molle [4].

Nous souhaitons obtenir par la voie théorique les valeurs énergétiques des orbitales frontières (HOMO et LUMO) et le gap $\Delta E = |E_{LUMO} - E_{HOMO}|$ de la molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide de la géométrie optimisée à l'aide des 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 énergies des orbitales frontières HOMO et la LUMO ainsi que le gap énergétique obtenu sont illustrées dans le tableau ci-après (**tableau 3.6**) et la **figure 3.4** illustre ces orbitales.

Tableau 3.6 : Energies des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide 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)	-0.2544	-0.0834	4.65
	6-31+G (d, p)	-0.2667	-0.0981	4.59
BPV86	6-31G (d, p)	-0.2140	-0.1143	2.71
	6-31+G (d, p)	-0.2204	-0.1363	2.29

D'après les résultats présentés dans le Tableau 3.6, on remarque que les plus basses énergies de l'orbitale HOMO sont obtenues par la fonctionnelle B3LYP. Cependant les plus basses énergies des orbitales LUMO sont obtenues par la fonctionnelle BPV86. La plus grande valeur du gap énergétique de l'ordre de 4.65 eV est obtenue par le niveau de calcul B3LYP/6-31G (d, p). On remarque également que les énergies de l'orbital HOMO sont négatives, ce qui indique que le composé étudié est stable. Contrairement que les plus faibles valeurs du gap énergétique sont obtenues par la fonctionnelle BPV86.

La faible valeur du gap énergétique obtenue permettra un écoulement facile des électrons. Par conséquent, ce gap facilite ainsi le transfert de charge intramoléculaire qui se produit dans la molécule à travers le trajet π -conjugué. Cette absorption électronique correspond à la transition de l'état fondamental au premier état excité et c'est une excitation électronique

de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée vers l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée

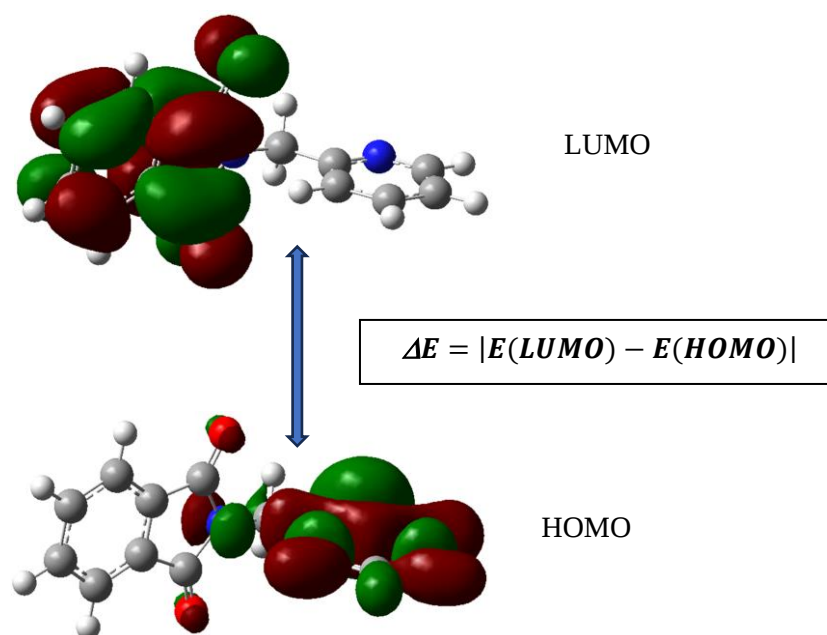


Figure 3.3 : Représentation des orbitales HOMO, LUMO et le gap énergétique de la molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide

D'après la **Figure 3.3** on peut voir que l'orbitale HOMO est principalement localisée sur le système π conjugué du groupement Pyridylmethyl avec une contribution notable de l'azote. Cette localisation indique que ces régions sont riches en densité électronique et constituent des sites donneurs d'électrons, favorisant ainsi les interactions avec des espèces électrophiles. En revanche, l'orbitale LUMO est fortement délocalisée sur l'ensemble du système conjugué du groupement **phthalimide**. Cette distribution met en évidence des zones déficientes en électrons, ce qui confère à ces régions un caractère électrophile, favorisant les attaques nucléophiles. La phase positive est représentée en rouge tandis que la phase négative est représentée en verte.

3.4.2 Moment dipolaire :

La notion de moment dipolaire en physique et en chimie repose sur les dipôles électrostatiques : des configurations variées de charges électriques où les centres de gravité des charges positives ne coïncident pas avec celles des charges négatives. Le dipôle le plus simple est en effet un ensemble de deux charges de signes opposés mises à distance positive l'une de l'autre. Un

moment dipolaire est un vecteur désigné classiquement par P ou D, utilisé pour expliquer la source de rayonnement émis par ces systèmes ainsi que les interactions de Van der Waals [5]. Après optimisation de la molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide nous avons calculé le moment dipolaire de cette molécule dans la phase gazeuse. Le Tableau 3.7 regroupe les différents résultats obtenus en utilisant les fonctionnelles B3LYP et BVP86 avec les deux base 6-31G (d, p) et 6-31+G (d, p).

Tableau 3.7 : Moments dipolaires (Debye) obtenues par les fonctionnelles B3LYP et BVP86 avec les bases 6-31G (d, p) et 6-31+G (d, p) de la molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide :

Méthode		Moment dipolaire
B3LYP	6-31G (d, p)	3.7935
	6-31+G (d, p)	4.0608
BPV86	6-31G (d, p)	3.6667
	6-31+G (d, p)	3.9492

D'après des résultats présentés dans le **Tableau 3.7** on remarque que la molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide possède un faible moment dipolaire. 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 4.0608 Debye a été obtenue par la méthode B3LYP/6-31+G (d, p). On constate également que l'ajout des orbitale de diffuse augmente la valeur du moment dipolaire.

3-4-3- Potentiel électrostatique :

Le potentiel électrostatique constitue une grandeur intrinsèque associée à chaque point de l'espace moléculaire ; il résulte du champ créé par les noyaux atomiques et la répartition de l'électronique de la molécule, et il est défini comme étant l'énergie potentielle d'une charge positive placée en ce point du champ électrique. Ce qui en fait une propriété physique essentielle, expérimentalement accessible par des techniques de diffraction et théoriquement par le biais de plusieurs méthodes de calcul numérique) [6].

Par ailleurs, l'analyse du potentiel électrostatique des molécules s'avère être un excellent moyen pour déterminer les sites réactifs les plus propices aux attaques électrophiles et nucléophiles et pour avoir des indications sur la nature et l'intensité des interactions non covalentes, notamment les liaisons hydrogène [7].

Pour visualiser la distribution de charge dans une molécule on cartographie le potentiel électrostatique sous la forme d'un tracé de contour à deux dimensions ou de la distribution du potentiel électrostatique de surface (ESP) ou du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) à trois dimensions.

Le MEP est très essentiel et plus utilisés, son importance consiste dans le fait qu'il présente simultanément la taille moléculaire, la forme et aussi les régions de potentiel électrostatique positif, négatif et neutre en termes de graduation de couleurs.

Généralement, les différentes valeurs du potentiel électrostatique sont représentées par des couleurs différentes dans un intervalle donné. Le rouge représente les régions les plus négatives correspond à une attraction du proton par la densité des électrons dans la molécule, le vert et le jaune représentent les régions les moins électrostatiques (les régions neutres) et le bleu indique les régions les plus positives (potentiel électrostatique positif correspond à la répulsion du proton par les noyaux atomiques dans les régions du potentiel zéro).

Le graphique (3D) du contour MEP de la molécule N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide optimisée obtenus au niveau de calcul B3LYP/6-311+G (d, p) sont illustrés dans la Figure 3.4.

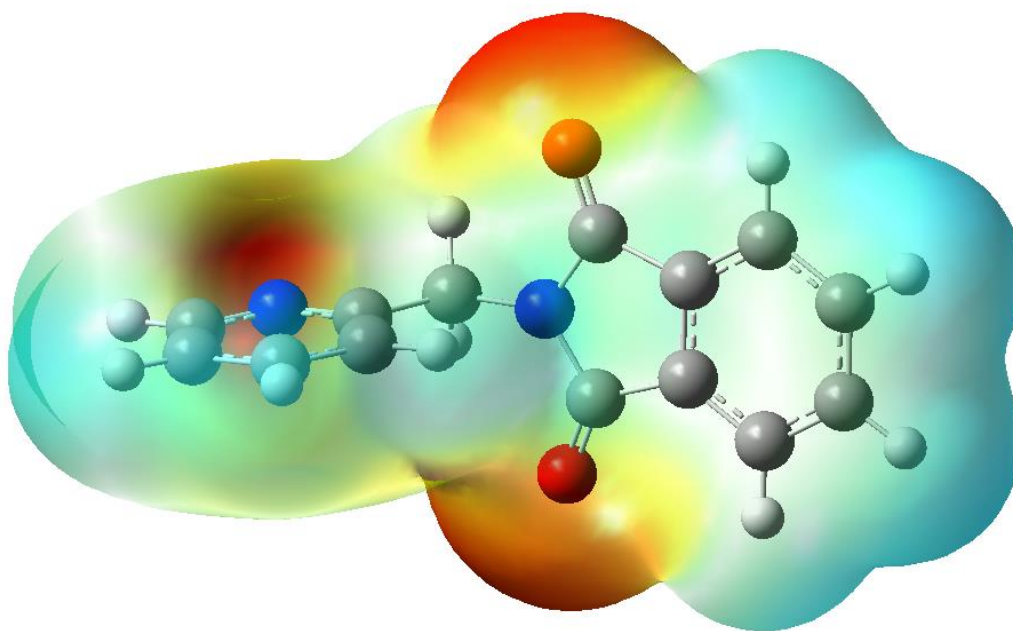


Figure 3. 4 : Potentiel électrostatique moléculaire tridimensionnel (MESP) pour N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide

D'après la **Figures 3.4** on conclue que la molécule étudiée possède trois sites d'interaction. Le premier site représenté en rouge est apparu dans les régions les plus électronégatives (maxima de densité électronique). Ces régions sont donc des sites électrophiles correspond aux

atomes d'oxygène du groupement carbonyle (C=O) et éventuellement de certains **atomes d'azote**.

Le bleu représente les régions moléculaires polarisées positivement. Ces régions sont localisées sur **les atomes d'hydrogène** ou des carbones liés à des groupes attracteurs. Elles sont caractérisées par les valeurs les plus élevées de potentiel électrostatique ou la densité électronique est minoritaire, elles sont donc des sites nucléophiles. La région neutre schématisées en vert, correspondent aux parties moins polarisées, souvent les cycles aromatiques.

Références :

- [1] Garduno-Beltrán, O., Román-Bravo, P., Medrano, F., & Tlahuext, H. (2009). N-(2-Pyridylmethyl) phthalimide. *Structure Reports*, 65(10), o2581-o2581.
- [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'objectif du travail présenté dans ce mémoire est l'étude théorique de la molécule **N-(2-pyridylmethyl)phthalimide** et la détermination des paramètres structurales, des propriétés électroniques ainsi que l'analyse du potentiel électrostatique.

Nous avons effectué dans un premier temps des optimisations de géométries ainsi que des calculs de fréquences avec différents niveaux de calcul. Il s'agit des fonctionnelles B3LYP et BVP86 avec des bases 6-31G(d,p) et 6-31+G(d,p). Les calculs effectués ont 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 structural de la géométrie optimale des molécules étudiées obtenus théoriquement par les fonctionnelle BPV86 et B3LYP et les bases 6-31G (d,p) 6-31+G (d,p) sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement.

En outre nous avons effectué des calculs des énergies des orbitales frontières (HOMO et LUMO), le gap énergétique et le moment dipolaire. Nous avons trouvé que la molécule étudiée présente des petites valeurs du gap énergétique. L'orbitale HOMO est principalement localisé sur le système π conjugué du groupement Pyridylmethyl, tandis que la LUMO est délocalisée sur l'ensemble du système conjugué du groupement **phthalimide**. Nous avons trouvé également que la molécule étudiée présente des grandes valeurs du moment dipolaire qui montrent que la molécule possède une polarité non négligeable

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 de la molécule étudié montrent que les atomes d'oxygènes du groupement carbonyle présentent les régions les plus électronégatives avec les plus petites valeurs du potentiel électrostatique.

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

Résumé :

Résumé :

Résumé :

L'étude théorique de la molécule N-(2-Pyridylméthyl)phthalimide nous a permis de déterminer sa structure optimisée ainsi que ses principales propriétés structurales et électroniques. Les calculs ont été effectués à l'aide des méthodes de chimie quantique, il s'agit 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). Les résultats de l'optimisation géométrique ont confirmé la stabilité de la molécule et la mise en évidence l'existence d'un système π conjugué favorisant la délocalisation électronique. L'analyse des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) a montré une faible valeur du gap énergétique indiquant une bonne réactivité. Par ailleurs, l'étude du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) ainsi que le moment dipolaire ont permis d'identifier les sites les plus favorables aux attaques électrophiles et nucléophiles. Dans l'ensemble, ces résultats soulignent le potentiel de cette molécule pour diverses applications en chimie organique et en chimie médicinale.

Mot clés : DFT, Pyridine, phthalimide, N-(2-Pyridylméthyl)phthalimide, HOMO, LUMO.

Abstract :

The theoretical study of the N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide molecule allowed us to determine its optimized structure as well as its main structural and electronic properties. The calculations were performed using quantum chemistry methods, specifically density functional theory (DFT) methods, employing the B3LYP and BPV86 functionals with the 31G(d,p) and 6-31+G(d,p) bases. The results of the geometric optimization confirmed the stability of the molecule and highlighted the existence of a conjugated π system that promotes electron delocalization. Analysis of the frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) showed a small energy gap, indicating good reactivity. Furthermore, the study of the molecular electrostatic potential (MEP) and the dipole moment allowed us to identify the sites most favorable to electrophilic and nucleophilic attacks. Overall, these results highlight the potential of this molecule for various applications in organic and medicinal chemistry.

Keywords: DFT, Pyridine, phthalimide, N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide, HOMO, LUMO.

ملخص:

لقد أتاحت لنا الدراسة النظرية لجزيء N-(2-Pyridylmethyl)phthalimide تحديد بنيته المُحسَّنة، بالإضافة إلى خصائصه البنيوية والإلكترونية الرئيسية. أُجريت الحسابات باستخدام أساليب الكيمياء الكمومية، وتحديدًا أساليب نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، باستخدام دالتي B3LYP و BPV86 مع قاعدتي 31G(d,p) و 6-31+G(d,p). أكدت نتائج التحسين الهندسي استقرار الجزيء، وأبرزت وجود نظام π مترافق يُعزز عدم تمركز الإلكترونات. أظهر تحليل المدارات الجزيئية الحدية (HOMO و LUMO) فجوة طاقة صغيرة، مما يدل على تفاعلية جيدة. علاوة على ذلك، سمحت لنا دراسة الجهد الكهروستاتيكي الجزيئي (MEP) وعزم ثنائي القطب بتحديد المواقع الأكثر ملاءمة للهجمات الإلكتروفيلية والنيوكليوفيلية. إجمالاً، تُبرز هذه النتائج إمكانيات هذا الجزيء لتطبيقات متنوعة في الكيمياء العضوية والطبية.