

République Algérienne Démocratique et Populaire

UNIVERSITE EL –HADJ LAKHDER BATNA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

Mémoire

Présenté par :

BELHOUCAT SALIHA

Pour obtenir le diplôme de

MAGISTER EN CHIMIE

Option :

Chimie –physique

Titre :

**Etude théorique structurale des conformères du 3,3'-
dichloro-4,4'-diphenyle dihydrazone éthyle pyruvate**

Devant le jury composé de :

Pr. Dibi Ammar	Université de Batna	Président
Dr. Ferhati Azedine	Université de Batna	Rapporteur
Pr. Djebaili Abdelbaki	Université de Batna	Examineur
Pr. Zeghoughe Djidel	Université de Msila	Examineur
Dr. Haba Hamada	Université de Batna	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de chimie et chimie de l'environnement LCCE, sous la direction du docteur Ferhati Azedine, Maître de conférences à l'université de Batna.

Mes plus sincères remerciements vont à monsieur Ferhati Azedine, pour avoir accepté de diriger ce travail. Je le remercie vivement pour : le temps qu'il m'a consacré, ces conseils et sa patience.

Je remercie vivement Professeur Amar Dibi d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Mes vifs remerciements sont également adressés au professeur Djebaili Abdelbaki, de l'université de Batna, au professeur Zeghoughe Djidel, de l'université de Msila, et à monsieur Haba Hamada, Maître de conférences de l'université de Batna d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je tiens à remercier particulièrement ma famille et mes collègues pour leur encouragement et conseils.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : La Liaison Hydrogène	3
Introduction	3
I- Histoire de la liaison hydrogène	3
II- Définition de la liaison hydrogène	5
III- Les différents types de liaisons hydrogène	7
1- Liaisons hydrogène fortes	8
1-1-Liaisons hydrogène de type O-H...O	8
1-2- Liaisons hydrogène de type N-H...N	9
1-3-liaisons hydrogène des hétéroatomes	10
2- Liaisons hydrogène modérées	10
3- Liaisons hydrogène faibles	11
IV. Les Classes de liaison hydrogène	11
1. Liaison hydrogène intramoléculaire	12
1.1. Liaison H-intramoléculaire dans les phénols substitués en ortho	12
1.2. Liaison H-intramoléculaire dans les nitrophénols	13
1.3. Liaison H-intramoléculaire dans les acides hydroxybenzoïques	13
1.4. Liaison H-intramoléculaire dans 3-tert - butyle-2-hydroxy-5-methylacetophenone	14
2. Liaison Hydrogène Intermoléculaire	15
2.1. Liaison hydrogène dans l'eau	15
2.2. Liaison H-intermoléculaire dans les acides carboxyliques	16
2.3. Liaison d'hydrogène dans l'ADN	16
V-les différentes configurations de la liaison hydrogène	17
VI- Quelques propriétés de la liaison hydrogène	20
VII. Les méthodes utilisées dans l'étude des systèmes a liaisons hydrogène	20
1. Les méthodes Spectroscopique	21
2.Les méthodes théoriques	22
VIII. Quelques applications de la liaison hydrogène	23
CHAPITRE II: Etude Théorique de la Résonance Magnétique Nucléaire	25
1. Introduction	25
2. Principes théorique de la Résonance Magnétique Nucléaire	25
2.1. Interaction dipolaire	26
2.2. Le déplacement chimique	27
2.3. couplage indirect spin-spin ou couplage J	29
3. Les méthodes de calcul des paramètres RMN	29
3.1. Introduction	29
3.2. Méthodes	29
3.2.1. Principes généraux	30
3.2.2. Approximation de Hartree-Fock (HF)	30
3.2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	31
3.2.3.1. Fonctionnelles hybrides d'échange-corrélation	32
3.2.4. Quelques exemples de fonctions de base	33
3.2.4.1. Ajout de fonction de polarisation	33

3.3.4.2. Ajout de fonctions de diffusion	34
3.2.5. Calcul du tenseur d'écran - Méthode GIAO	34
3.3. Logiciels	35
3.3.1. Gaussian03	36
3.3.2. GaussView	37
CHAPITRE III: APPLICATIONS, RESULTATS ET DISCUSSIONS	39
Introduction	39
III-Résultats et discussions	39
III-1.calcul des géométries moléculaires	40
III.2.Les calculs vibrationnelle	47
III.3.Les calculs RMN	49
III.3.1.calcul des déplacements chimiques de ^{13}C et de ^1H	49
III.3.2.Calcul des constantes de couplage J	61
Conclusion	64
Références	65
CONCLUSION GENERALE	69

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La liaison hydrogène est une forte interaction à la base de structures d'un grand nombre de composés, essentiellement biologiques. Cette forte présence faite qu'elle soit intensivement étudiée, et ce, dans plusieurs domaines. De nombreux articles, revues, et livres sont apparus ces dernières années traitant la liaison hydrogène et ses propriétés physico-chimiques, ce qui a poussé les chercheurs à développer plusieurs approches mathématiques et physiques qui s'intéressent essentiellement à l'étude de la structure, de l'énergie, et des propriétés électroniques de la liaison hydrogène [1].

Ce type de liaison pouvant être intra ou intermoléculaire, explique en grande partie l'arrangement spatial des macromolécules mais aussi l'importance de l'effet structurant de l'eau. Sa force est de l'ordre de 12 à 30 kJ/mol, soit davantage que celle d'une interaction de van der Waals, et de l'ordre des énergies mises en jeu dans les fluctuations thermiques à la température physiologique. Elle est assez élevée pour avoir des conséquences importantes et assez faible pour être réversible.

Les liaisons hydrogène peuvent ainsi se rompre et se rétablir, conférant aux structures moléculaires à la fois stabilité et souplesse, ainsi que la possibilité d'un réarrangement spatial. D'autre part, elles sont directionnelles, ce qui permet de retrouver des motifs définis (complémentarité des bases dans les acides nucléiques...). Enfin, les ponts hydrogène peuvent opérer des transferts de protons H^+ entre les molécules qu'ils lient, phénomène à l'origine de la réactivité des milieux aqueux [2].

La liaison hydrogène joue un rôle important dans les propriétés physiques des composés organiques (points de fusion et d'ébullition, solubilités) mais également sur leur réactivité (acidité par exemple). Elle est à l'origine de la duplication de la molécule d'ADN, acide désoxyribonucléique qui reçoit le code génétique de toutes les espèces vivantes, animales et végétales. Les liaisons hydrogène sont aussi essentielles en biologie.

L'objectif principal de notre travail est de comprendre l'influence de la liaison hydrogène sur la structure de 3,3'-dichloro-4,4'-diphynyle dihydrazone éthyle pyruvate, cette dernière a trois conformères : Syn-Syn, Syn-Anti, et Anti-Anti, la présence de ces trois conformères résultant à l'apparition d'une liaison hydrogène intramoléculaire N-H...O.

Dans notre démarche, nous avons entrepris des calculs ab initio et DFT (Density Functional Theory) des déplacements chimiques et des constantes de couplage spin-spin de RMN.

Ce mémoire est constitué en plus d'une introduction générale, de trois chapitres. Le premier chapitre porte sur un bref rappel sur la liaison hydrogène, sa définition, ses différents types et ses classifications. Le deuxième chapitre, est consacré aux principes de la RMN, aux méthodes ab initio et la théorie de la fonctionnelle de densité DFT.

L'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de notre travail de recherche est présentés dans le troisième chapitre et en fin une conclusion générale.

Chapitre I

LA LIAISON HYDROGENE

Introduction

Un cas particulier de liaison non covalente, la liaison hydrogène, est d'une grande importance en chimie et biochimie. Elle est également responsable des propriétés remarquables de la glace et de l'eau (diminution du volume à la fusion, densité maximale à 3,984°C). Notons qu'elle influence également la dynamique des liquides par sa propre durée d'existence [3].

La liaison hydrogène joue un rôle central dans les processus biologiques au niveau moléculaire, ne serait-ce que par son implication dans les propriétés de l'eau qui est le solvant biologique universel. Elle détermine également la structure et les propriétés de beaucoup de molécules et macromolécules biologiques. En particulier, elle retient les différents segments d'une protéine, lui donnant ainsi sa forme et par la même ses fonctions, et stabilise l'ADN en reliant les deux brins. C'est d'ailleurs lorsque James D. Watson et Francis H. Crick [3] découvrirent que c'est la liaison hydrogène qui couple les bases (couples adénine-thymine et cytosine-guanine), qu'ils se mirent sur la piste de la configuration en double hélice de l'ADN.

Tout cela vaut quelquefois à la liaison hydrogène le nom de « liaison de la vie », tout comme l'eau est la « molécule de la vie ».

Ce chapitre retrace l'histoire de cette liaison en donnant la définition, les différentes catégories et les théories utilisées pour traiter cette liaison.

I. Histoire de la liaison hydrogène

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

La liaison hydrogène est omniprésente dans la chimie des gaz, des liquides et des semi-conducteurs et on a observé ses conséquences longtemps avant qu'elle ait été identifiée. Beaucoup de publications du 19ème au début du 20ème siècle tournent autour de la liaison hydrogène. Le terme « nebenvalenz

(proche valence) » et « innere komplexsalzbildung (intérieur complexe) » ont été employés par les chimistes allemands Werner, Hantzsch et Pfeiffer pour décrire les liaisons hydrogène [5-7].

Un article publié par Moor et Winmill sur les propriétés des amines en solution [8] et où le terme « Union faible » a été utilisé pour décrire les liaisons hydrogène a longtemps servi comme référence pour l'étude de ces liaisons.

Selon Linus Pauling, le concept de liaison hydrogène doit être attribué à M.L Huggins, W.M Latimer et à W.H Rodebush. Cependant, Huggins a réclamé qu'il était le premier à avoir attribué le terme de liaison hydrogène : « Le lien d'hydrogène a été proposé par moi en 1919 et peu de temps après par Latimer et Rodebush » [9].

Mais en réalité, sa première publication était en 1922 avec un article intitulé « les structures électroniques des atomes » où il déclare que : «un grain de charge positive ne contenant aucun électron dans sa coquille de valence réagissant avec un atome contenant une seule paire de valence peut former une liaison faible » alors que deux ans avant Latimer et Rodebush ont mentionné que : « *le noyau de l'atome d'hydrogène tenu par deux octets constitue un lien faible* » [10] et les deux papiers citent l'exemple de réaction donné par Moore et Winmill.

Quand les études structurales des cristaux commençaient à apparaître, les auteurs n'employaient pas le terme de liaison hydrogène dans leurs publications originales, mais ils suggéraient seulement que l'ion de l'hydrogène H^+ est un intermédiaire entre deux atomes d'oxygène. Les liaisons hydrogène intermoléculaires ont été généralement décrites comme « associations » et les liaisons intramoléculaires comme « chélations ».

Le terme « liaison hydrogène » est apparu après 1930, quand Pauling a fait une étude générale sur la nature de la liaison chimique [11] où il a remarqué que les liaisons hydrogène sont formées dans certaines mesures par l'oxygène ou par des atomes d'azote. Le terme de liaison hydrogène était utilisé par Huggins en 1931 dans son étude sur le rôle de l'hydrogène dans la conduction des ions H^+ et OH^- dans l'eau [12]. Enfin et définitivement, Quatre articles sur la liaison hydrogène ont été publiés entre 1935-1936 au Royaume-Uni et aux Etats-Unis : un par Pauling sur l'entropie et l'arrangement aromatique dans la glace et d'autres structures cristallines [13], un autre par Bernal et Megaw sur la liaison d'hydroxyle dans les hydroxydes métalliques et la fonction de l'hydrogène dans les liaisons intermoléculaire [14] et un an après, deux autres articles par Huggins, un était sur les ponts

d'hydrogène dans la glace et dans l'eau, l'autre était sur les ponts d'hydrogène dans les composés organiques [15-16] .

Parmi, l'ensemble des méthodes qui ont permis l'étude de la liaison hydrogène on cite ; les méthodes spectroscopiques, de diffraction, thermodynamiques et théoriques.

L'absorption Infra-rouge et la diffusion Raman sont incluses dans les méthodes spectroscopiques. Ces méthodes spectroscopiques sont privilégiées pour la localisation des liaisons hydrogène, caractérisées par des fréquences de vibration élevées dues à la légèreté de l'atome d'hydrogène, qui influencent celles des atomes proches de la liaison hydrogène [17].

La spectroscopie Ultra-violet détermine la variation de l'énergie libre G , au cours de l'établissement de la liaison hydrogène [18-19].

Les méthodes spectroscopiques incluent aussi la RMN de ^{13}C et de ^1H , qui mesure le degré auquel le nuage électronique autour du proton est polarisable par son environnement électronique, ces mesures sont connues pour résoudre les problèmes structuraux de cristaux de composés contenant des liaisons hydrogène [20] .

Les théoriciens font des optimisations de la géométrie des molécules en se basant sur des méthodes d'approximation empiriques, semi empiriques, ab-initio et déterminent les configurations associées à l'énergie minimale.

II. Définition de la liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction entre deux atomes électronégatifs appelés donneur ; D et accepteur ; A, elle est donc définie par ; la distance entre les deux atomes qui forment la liaison covalente D-H de type σ , la longueur de l'interaction H...A et l'angle D-H...A.

L'interaction entre le groupe D-H et l'atome A est de type électrostatique. Le nuage électronique de l'hydrogène est attiré par l'atome donneur qui est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène [21] créant ainsi une charge partielle positive sur l'hydrogène. Cette charge positive est attirée par la charge partielle négative portée par l'atome accepteur donnant ainsi naissance à une interaction désignée par pont hydrogène (Figure 1).

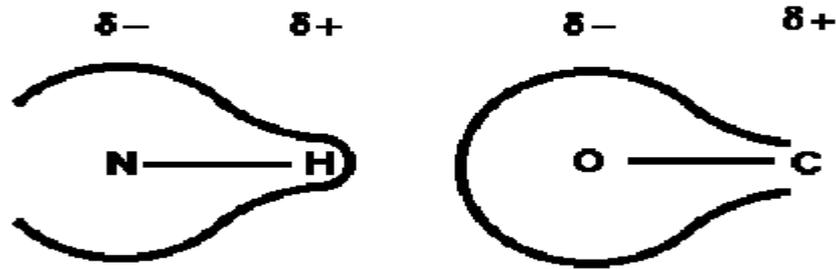
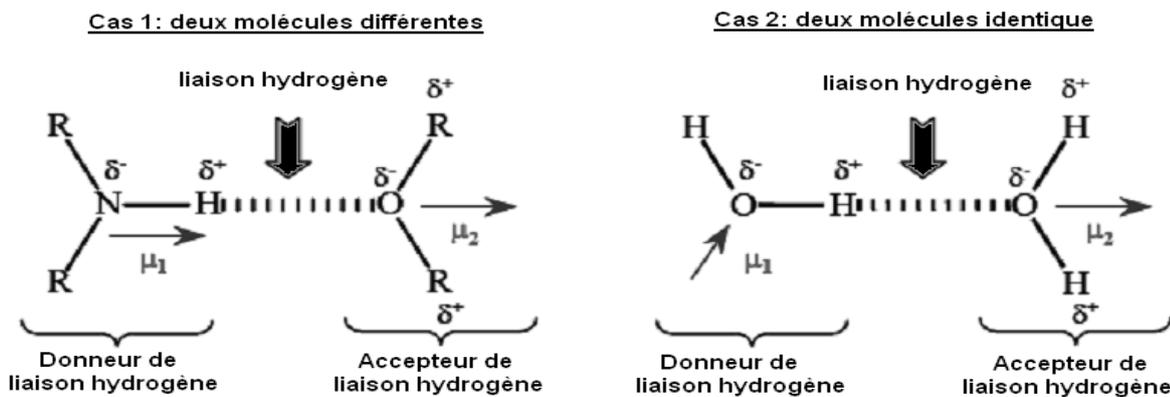


Figure1 : les charges partielles dans la liaison hydrogène

L'interaction est toutefois suffisante pour que la distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur soit inférieure à l'interaction de Van Der Waals.

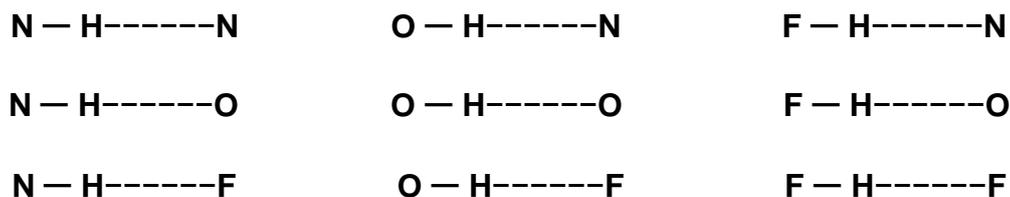
La plupart des molécules polaires, en particulier les molécules biologiques, peuvent donner des liaisons hydrogène et se lier entre elles ou avec d'autres molécules y compris les molécules d'eau ; qui est l'exemple idéal pour comprendre cette liaison.



Remarques :

- a) L'atome accepteur possède une paire d'électron libre ou des électrons δ polarisables qui contribuent à stabiliser la liaison hydrogène.
- b) l'énergie de la liaison hydrogène est maximale lorsque les trois atomes impliqués (D)-(H)...(A) sont colinéaires.

Les liaisons hydrogènes habituels sont :



Dans certains cas particuliers, le groupe C-H peut se comporter comme donneur de liaisons hydrogène. Cependant, les liaisons hydrogène impliquant ces atomes sont souvent très faibles [22].

III. Les différents types de liaisons hydrogène:

La distance entre les deux atomes électronégatifs est en rapport inverse avec le type de liaison, cette dernière est faible et tend vers l'interaction de Van Der Waals quand la distance est grande. La plus courte liaison hydrogène tend vers la liaison covalente.

Les liaisons hydrogène sont classées par Jeffrey dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faibles (tableau I) .

Tableau I Propriétés des liaisons hydrogène [23].

	Liaisons Fortes	Liaisons modérées	Liaisons Faibles
	Majoritairement Covalente H...A courte	Majoritairement électrostatique H...A moyenne	<i>Electrostatique</i> H...A longue
H...A (Å)	~1.2-1.5	~ 1.5-2.2	2.2-3.2
DHA (°)	175-180	130-180	90-15
Energie de la liaison (kcal. mol ⁻¹).	14-40	4-15	<4

1. Liaisons hydrogène fortes :

Les liaisons hydrogène fortes sont formées quand il y'a déficience en électrons au niveau du donneur ou excès d'électrons au niveau de l'accepteur. Une déficience d'électrons dans l'atome donneur, provoque une attirance de l'électron de l'atome d'hydrogène vers cet atome, augmentant ainsi la charge positive du proton, alors que l'excès d'électron dans le groupe accepteur augmente la charge négative le poussant à créer ainsi une interaction avec le proton. Cette façon de se lier, fait que la liaison hydrogène forte est parfois appelée liaison hydrogène ionique.

Les liaisons hydrogène fortes sont aussi formées quand la conformation de la molécule est telle qu'elle force les groupes donneurs et les groupes accepteurs neutres à se lier par le biais d'un atome d'hydrogène. Elles sont connues dans ce cas sous le nom de liaisons hydrogène fortes forcées comme dans l'ammonium de carbonate d'hydrogène [24].

1.1. Liaisons hydrogène de type O-H...O :

Ce type de liaisons peut être divisé en deux groupes :

-Liaison O-H...O ioniques (O-H...O⁻ et O⁺-H...O).

-Liaison O-H...O neutre (O-H...O).

*Liaisons hydrogène de type O-H...O⁻

On retrouve la liaison hydrogène de type O-H...O⁻ comme interaction intramoléculaire dans les anions organiques, dans quelques acides carboxyliques, et dans des sels des anions hydroxydes. Les longueurs de liaisons H...O sont dans l'intervalle [1.2 Å, 1.6Å], avec allongement considérable de la longueur de la liaison covalente O-H [25].

* liaisons hydrogène de type O⁺-H...O

Les liaisons hydrogène fortes de type O⁺-H...O observées dans les acides forts hydratés sont associés avec le concept du proton hydraté, tel que 2-nitro-1,3 indandione dihydraté, l'acide fluorhydrique, nitrique, bromique, sulfurique monohydraté, etc...

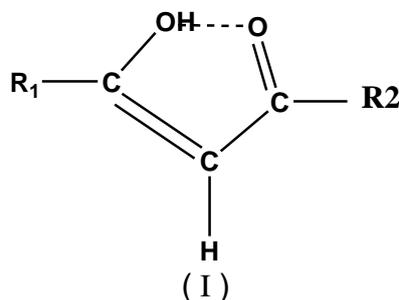
La distance O...O augmente avec la taille du complexe ou de cluster de 2.41 à 2.50

Å pour les acides mono hydratés, 2.42 à 2.52 Å pour les acides dihydratés et 2.44 à 2.89 Å pour les acides trihydratés.

Dans les acides mono ou dihydratés le cation oxonium forme des liaisons hydrogène avec l'anion.

*liaisons hydrogène de type O-H...O

La liaison hydrogène neutre O-H...O est observée dans les structures cristallines de la β diketo enols et dans quelques acides dibasiques. Le composé contenant le 3- keto 1-hydroxy, (I), a une configuration plane génère une liaison hydrogène intramoléculaire O-H...O forte [25].



1.2. Liaisons hydrogène de type N-H...N

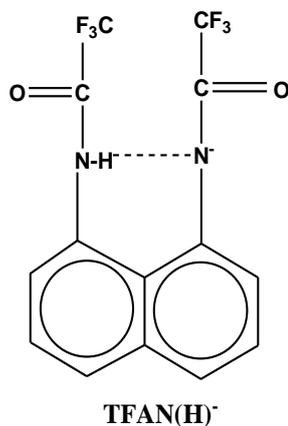
Ce type de liaisons est considéré comme liaisons ioniques.

*Liaisons hydrogène de type N⁺-H...N

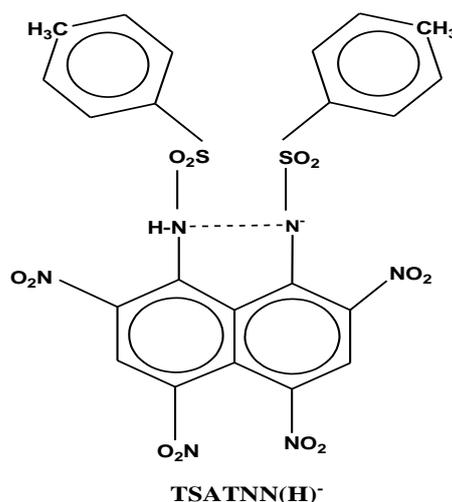
Les liaisons hydrogène fortes N⁺-H...N sont observées dans les structures cristallines des complexes binaires. Les molécules protonées dans une solution acide aqueuse deviennent des cations avec la formation de la liaison hydrogène N⁺-H...N, [25].

*Liaisons hydrogène de type N-H...N

La protonation de la 1, 8-bis (diméthyle amine) naphthalène (DMAN) pour former un cation a été aussi observée dans les composés ayant des groupements -N-H acide, pour former des anions à liaison intramoléculaire de type N-H...N-, exemple du 1,8- bis (trifluoro acetamido) naphthalène (TFAN)(II) et 1,8-bis(4-toluene sulphon amido)-2,4,5,7-tetranitro naphthalène (TSATNN)(III).



(II)



(III)

1.3. Liaisons hydrogène des hétéroatomes:

Les liaisons hydrogènes habituels observées pour ce type sont : O-H...F⁻, F-H...O⁻, O⁺-H...N, N⁺-H...O, N-H...O⁻ et N-H...F⁻.

Les calculs théoriques des géométries et des forces d'énergies de (H₂N-H...OH)⁻ et (H₂N-H...F)⁻ sont données par Del Bene [26], avec les distances des liaisons H...O et H...F⁻ : 1.72 Å et 1.60 Å respectivement et les forces d'énergies : 16 kcal. mol⁻¹[25].

2. Liaisons hydrogène modérées :

Les liaisons hydrogène modérées sont formées entre un donneur et un accepteur généralement neutres. L'atome donneur est relativement plus électro-négatif que l'atome d'hydrogène est l'atome accepteur possède un doublet libre d'électrons. Ce sont les liaisons les plus communes en chimie et dans la nature. On les considère comme des liaisons hydrogène normales par rapport aux deux autres catégories qui sont des exceptions minoritaires. Ce sont les composants les plus importants et les plus essentiels des molécules et des fonctions biologiques.

*Liaison hydrogène de type O-H...O

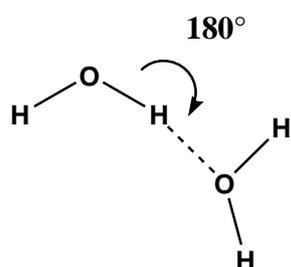
La liaison hydrogène moyenne la plus étudiée est de type O-H...O, pour laquelle des informations spectroscopiques et structurales sont disponibles. Dans les acides carboxyliques, acides aminés et leurs hydrates, les longueurs des liaisons hydrogène s'étendent sur une large échelle [1.403 Å - 2.008 Å], sous l'effet des différentes combinaisons des groupements donneurs et accepteurs de type O-H.

3. Liaisons hydrogène faibles :

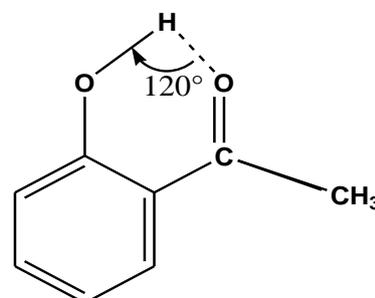
L'énergie des liaisons hydrogène faibles est comparable à celle de l'interaction Van Der Waals, on distingue cette liaison par l'électronégativité de l'atome donneur par rapport à celle de l'hydrogène engagé dans une liaison covalente avec lui comme dans C-H ou Si-H. Les meilleurs exemples pour ce type de liaisons sont observés dans les phases gazeuses comme dans les réactions d'addition de HF, HCl, HBr et HCN avec N₂, CO, OCS et CO₂ qui ont une énergie d'environ 3Kcal/Mole⁻¹ [27]. Dans certains cas l'atome accepteur participe avec des électrons π comme dans un cycle aromatique.

IV. Les Classes de liaison hydrogène

Bien que des liens d'hydrogène puissent être caractérisés en ce qui concerne l'atome de X et de Y, il est plus utile à classifiez-les comme les liens intramoléculaires ou intermoléculaires d'hydrogène. C'est dû à la différence dans les propriétés physiques et chimiques entre ces deux classes, voir la figure 2.



Liaison H intermoléculaire.



Liaison H intramoléculaire.

Figure2 : Représentation de deux types de liaisons hydrogène

1. Liaison hydrogène intramoléculaire

Les liaisons hydrogène sont intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule.

La liaison hydrogène intramoléculaire joue un rôle important en déterminant des diverses propriétés des molécules en solution. Les molécules avec des liaisons hydrogène intramoléculaires relativement faibles sont particulièrement intéressantes. Les groupes fonctionnels impliqués dans les liaisons d'hydrogène, tels que OH, NH et CO, présentent des interactions fortes dans le solvant.

La liaison Hydrogène intramoléculaire qui peut se produire si la géométrie moléculaire est favorable. La liaison Hydrogène se fait alors entre deux atomes appartenant à la même molécule. Cette liaison Hydrogène intramoléculaire modifie comme sa consœur intermoléculaire les propriétés physiques mais elle agit en sens inverse.

La liaison intramoléculaire d'hydrogène est partiellement responsable des structures secondaires tertiaires, et quaternaires des protéines et des acides nucléiques.

1.1. Liaison H-intramoléculaire dans les phénols substitués en ortho:

Quand les conditions stériques et géométriques le permettent, il y a formation d'une liaison H intramoléculaire, avec fermeture d'un cycle sans tension (de 5 ou 6 atomes) : un chélate qui constitue un système de ce genre, de phénols substitués en ortho, quelques exemples de ce genre sont dans la figure 3 :

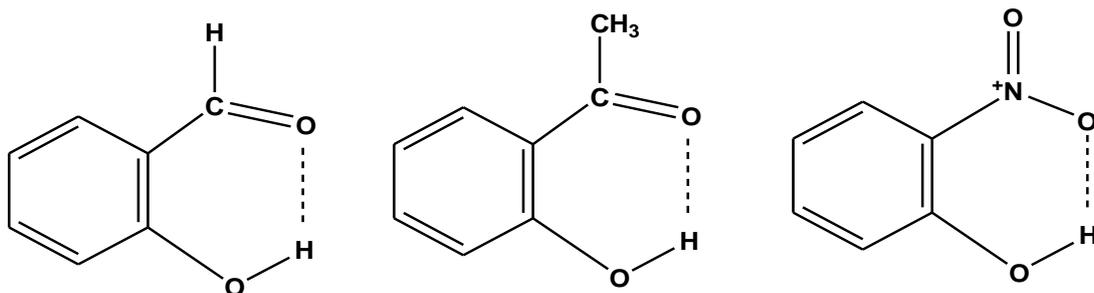


Figure 3 : Quelques exemples de ce genre, de phénols substitués en ortho.

1.2. Liaison H-intramoléculaire dans les nitrophénols

Une forte liaison hydrogène intramoléculaire entre le groupement hydroxyle OH et le groupement nitro NO₂ que met en évidence le travail publié sur les nitrophénols [28].

Une liaison hydrogène intramoléculaire est fonction des possibilités d'approche des deux groupements concernés c'est à dire qu'elle dépend des conditions géométriques imposées et de l'environnement électronique de la molécule.

Ces conditions sont justement favorables à la formation d'un pont hydrogène dans le cas du 2-nitrophénol parce que le groupement NO₂ peut se mettre approximativement dans le même plan que celui du noyau benzénique étendant ainsi la conjugaison existante au cycle ainsi formé et stabilisant la molécule (Figure 4) [29].

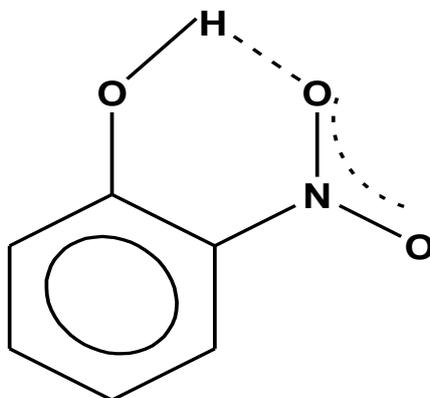


Figure 4: Molécule de l'ortho-nitrophénol avec liaison hydrogène intramoléculaire.

1.3. Liaison H-intramoléculaire dans les acides hydroxybenzoïques

Les nombreuses études cristallographiques et théoriques de la littérature [30] ont mis en évidence l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire dans l'acide 1,2 hydroxybenzoïque, impliquant l'hydrogène du groupe hydroxyle O-H et l'oxygène du groupe carbonyle C=O. En effet, en plus de la liaison hydrogène intermoléculaire, l'oxygène du groupement carbonyle C=O, disposant encore d'un

doublet libre, peut former une liaison hydrogène intramoléculaire avec l'hydrogène du groupement hydroxyle O-H au sein de dimère de la molécule (Figure 5).

Dans ce cas, la liaison hydrogène intramoléculaire participe à la formation d'un second cycle.

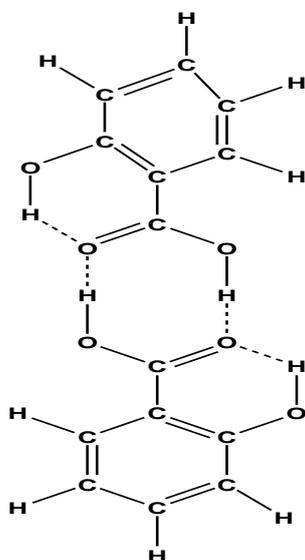


Figure 5: Molécules dimères dans l'acide 1,2-hydroxybenzoïque.

1.4. Liaison H-intramoléculaire dans 3-tert-butyle-2-hydroxy-5-méthylacetophénone

La structure 3-tert-butyle-2-hydroxy-5-méthylacetophénone montrant la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire. Des atomes d'hydrogène attachés au carbone sont omis pour la clarté (figure 6).

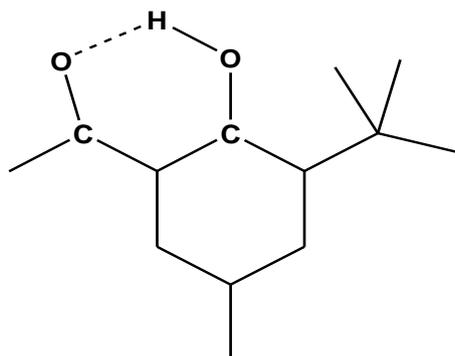


Figure 6: la structure de 3-tert-butyle-2-hydroxy-5-méthylacetophénone.

2. Liaison Hydrogène Intermoléculaire

Les liaisons hydrogène sont intermoléculaires quand ils font parties de deux molécules différentes. Pour les molécules n'ayant pas de possibilité de former des chélates, des ponts hydrogène peuvent se former entre les molécules, ce qui conduit à leur association, ayant pour conséquence la modification anormalement élevés, étant associés par liaisons hydrogène intermoléculaires. Les liaison intermoléculaires peuvent former les dimères (comme pour les acide carboxyliques) ou des chaîne moléculaires polymériques, qui existent dans des échantillons purs ou des solutions concentrées d'alcools monohydroxylés.

2.1. Liaison hydrogène dans l'eau

L'eau est le meilleur exemple d'un système impliquant des liaisons hydrogène (figure7). Dans l'eau, les 3 atomes O, H et O de la liaison O-H.....O sont alignés. Les liaisons H s'établissent, de sorte que l'état liquide de l'eau est l'état le plus compact, tandis que pour tout autre corps pur c'est l'état solide. Dans la glace, l'eau est en structure tétraédrique (structure rendue possible par ces liaisons), et la compression d'un bloc de glace conduit au retour à l'état liquide. C'est pourquoi la glace occupe plus de volume que l'eau, en quantités égales.

L'énergie d'une liaison hydrogène dans l'eau est relativement faible (25kJ/mol), mais suffisamment importante pour jouer un rôle fondamental en chimie et biologie.

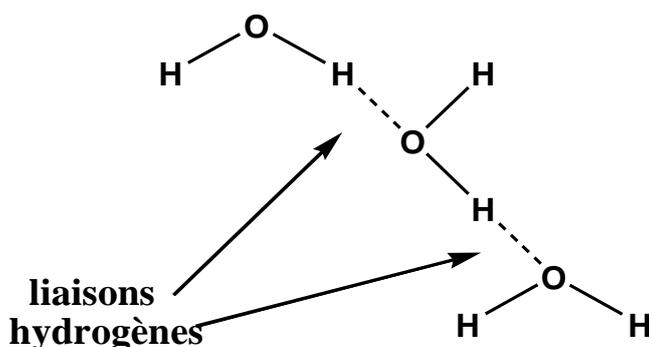


Figure 7 : Exemple de deux liaisons hydrogène entre des molécules d'eau.

2.2. Liaison H-intermoléculaire dans les acides carboxyliques

Dans le cas des acides, à cause de la structure du groupement carboxyle, les liaisons hydrogène conduisent souvent à la formation de dimères, associations favorisées par une symétrie plus élevée par exemple dimère dans les acides carboxyliques figure 8.

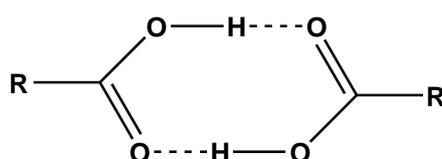


Figure 8 : Liaison H intermoléculaire dans le dimère dans les acides carboxyliques

2.3. Liaison d'hydrogène dans l'ADN

Les liaisons hydrogène présents dans les paires de base de l'ADN Guanine-Cytosine (G-C : la paire assurée par trois liaisons hydrogène) et Adénine-Thymine (A-T : la paire assurée par deux liaisons hydrogène) sont représentées dans la figure 9.

Le calcul *ab initio*, sur les paires G-C et A-T fournit des informations intéressantes sur la force de la liaison hydrogène dans ces systèmes. Les énergies fournies par ces deux paires de bases sont respectivement 20.0 et 17.0 Kcal / mol [31]. La liaison hydrogène est principalement responsable de la reconnaissance de phénomène de ligand d'ADN et les études sur les reconnaissances moléculaires aident à la conception de nouvelles molécules de drogue [32].

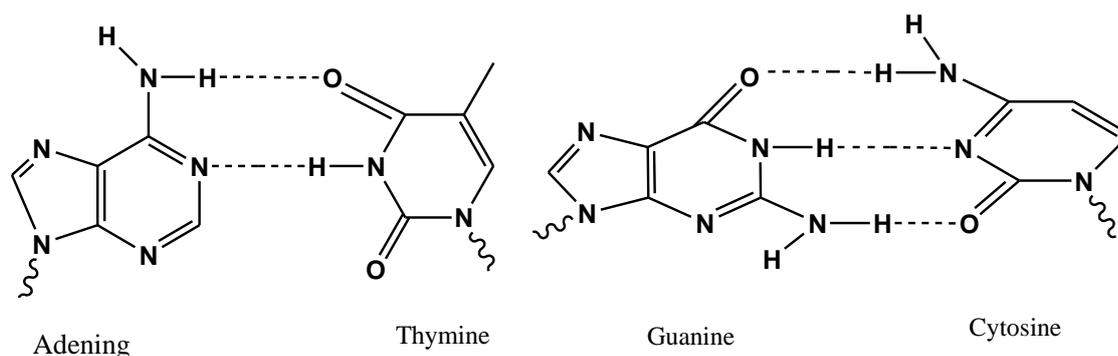


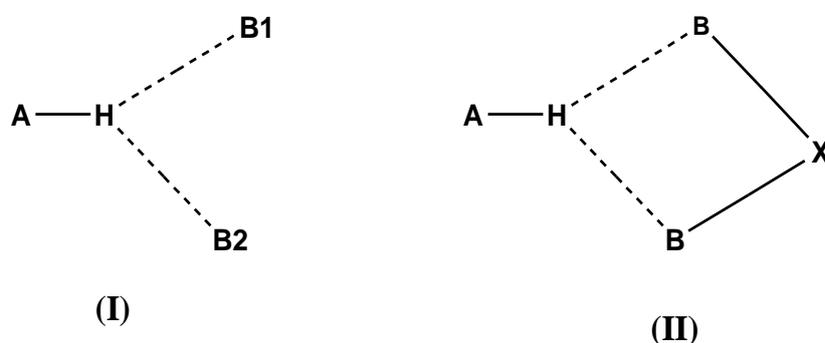
Figure 9 : Représentation de la liaison hydrogène dans la structure de l'ADN

V. Les différentes configurations de la liaison hydrogène

Dans les structures cristallines, l'empilement des molécules dépend de la forme et des différents types d'interactions présentes y compris les liaisons hydrogène.

Les liaisons hydrogène fortes sont presque linéaires avec un seul accepteur, alors que les liaisons hydrogène modérées peuvent impliquer deux accepteurs comme dans (I) et (II).

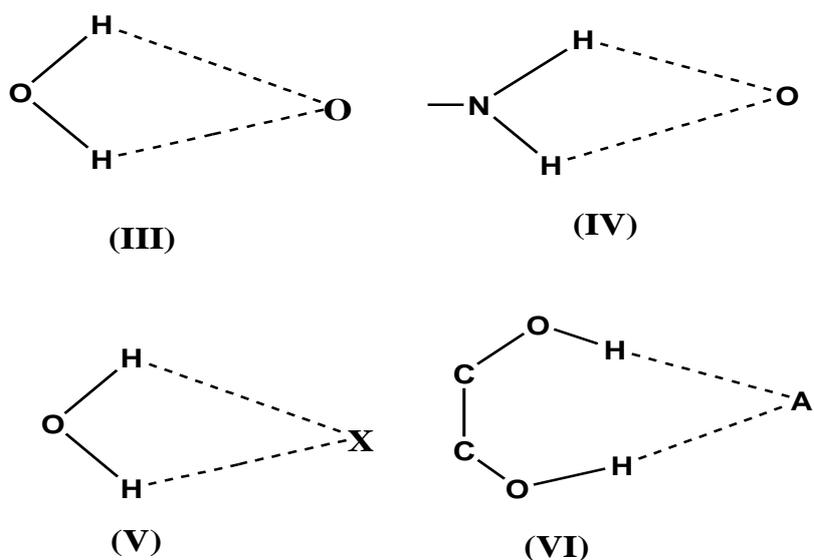
Ces liaisons sont dites **liaisons hydrogène à trois centres** (threecenter hydrogen bond) quand l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes : une covalente, et deux hydrogène. L'atome d'hydrogène étant soumis à des forces attractives, il se situe dans le plan A, B1, B2 avec $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 360^\circ$.



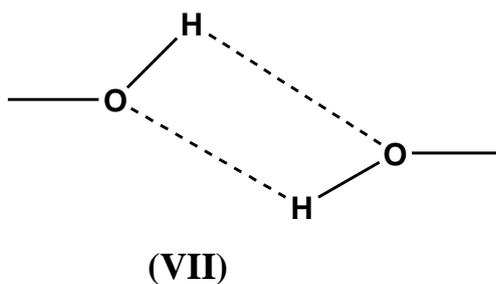
Les liaisons hydrogène à trois centres sont aussi dites « **bifurquées** » (bifurcated).

Cette description a été utilisée pour la première fois dans la structure de α -glycine par Albercht et Corey [33], et confirmée par Jönsson et Kvik [34] avec la diffraction des neutrons. Ce terme est utilisé par Pimental et McClellan [35] pour décrire la configuration (III) dans la structure de l'eau. Elle est aussi possible pour les groupements amines, (IV).

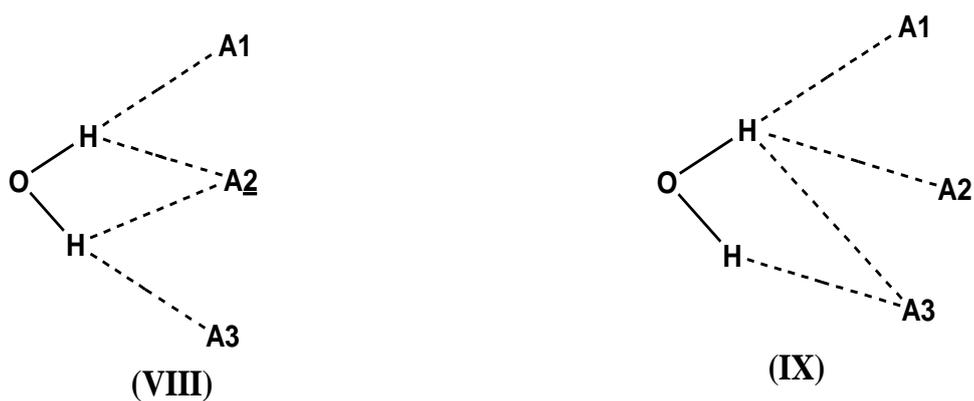
Le terme liaison hydrogène à trois centres est utilisé pour la configuration (I) et (II), et le mot **chélatée** est utilisé pour Les configurations (II), (III), (IV), (V) et (VI). Jamvüz et Dobrowolski ont utilisé le terme « **liaison hydrogène double** » pour la configuration (V) en étudiant les composés CH_2Cl_2 et CH_2Br_2 [36].



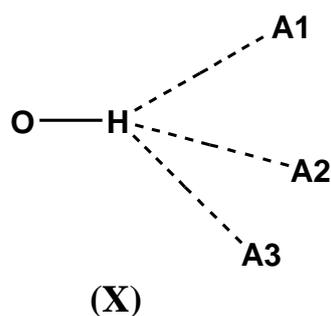
Quand l'atome d'hydrogène est désordonné, elle est dite liaison hydrogène **tandem**, (VII).



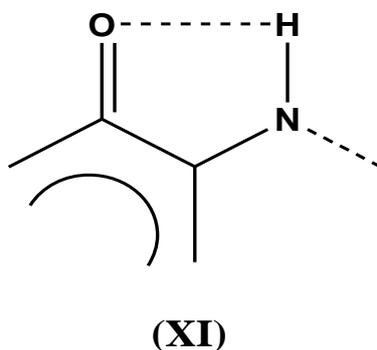
La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration **bifurquée**, où ces liaisons à trois centres ne sont pas coplanaires et font un angle de l'ordre de 50° (configurations VIII et IX). Cette configuration est observée dans certaines structures cristallines, mais elle est rare.



Les liaisons hydrogène à quatre centres (four-center hydrogen bonds), dans lesquelles il y'a présence de trois accepteurs, sont rarement observées dans les structures cristallines (1%). Elles sont présentes quand tous les angles D-H...A sont supérieurs à 90° et que l'interaction H...A est plus longue que celle observée dans les liaisons hydrogène à trois centres. Dans certains cas cette interaction n'est pas considérée comme une liaison hydrogène, (X).



Gaultier et Hauw en 1969 ont mis en évidence la présence d'une liaison hydrogène à trois centres inter-intramoléculaire ayant une configuration idem a celle représentée dans XI [34].



VI. Quelques propriétés de la liaison hydrogène :

- L'une des caractéristiques les plus importantes de la liaison hydrogène ressort de sa définition, ainsi, si la formation de la liaison D-H...A est accompagné d'un affaiblissement de la liaison covalente D-H avec diminution concomitante à sa fréquence de dilatation

[1, 38, 39,23], ceci est observé aux niveaux de la fréquence de dilatation qui se traduit par une considérable augmentation de la bande spectrale.

- Comme les liaisons covalentes, la liaison hydrogène est directionnelle : elle s'aligne dans l'axe de la liaison de valence qui lui est associée. Elle n'est pas une interaction électrostatique du type force de Van Der Waals, entre des dipôles. La liaison hydrogène est en effet beaucoup plus intense (l'énergie de liaison est environ 10 fois supérieure à celle de la force de Van Der Waals).

- L'énergie de formation de la liaison hydrogène est de l'ordre des énergies mises en jeu dans les fluctuations thermiques à la température ambiante (27°C).

Aussi, de telles liaisons peuvent se tordre, se rompre ou se restaurer à cette température.

- En outre, il existe une non négligeable densité électronique de transfert d'un accepteur de proton à un donneur [40].

- Enfin, la liaison hydrogène est capable de transférer des ions H^+ entre les molécules qu'elle lie.

VII. Les méthodes utilisées dans l'étude des systèmes à liaisons hydrogène

Les méthodes de la spectroscopie: La liaison hydrogène provoque une élongation de la liaison X-H, entraînant une diminution de quelques centaines de cm^{-1} le nombre d'onde de la vibration d'étirement, ainsi qu'une augmentation importante de l'intensité. Nous avons par exemple lors de la formation d'une liaison hydrogène avec le proton de la fonction alcool, affaiblissement de la liaison O-H et par conséquent une diminution du nombre d'onde en spectroscopie infrarouge, qui dans le cas d'une fonction alcool non associée par liaison H est de 3600 cm^{-1} , et qui en fonction du degré d'association, peut atteindre 3300 cm^{-1} . La liaison hydrogène influence également le spectre Raman par un glissement des fréquences de vibrations intramoléculaires et l'apparition de bandes

d'absorption correspondant aux vibrations intermoléculaires. En spectrométrie de résonance magnétique nucléaire, la formation de la liaison hydrogène réduit la densité électronique autour des protons, entraînant un déplacement du signal RMN vers les basses fréquences de quelque ppm [3].

Les méthodes théoriques: ils incluent à la méthode *ab initio*, la densité fonctionnelle, la semi-empirique.

1. Les méthodes spectroscopiques

La liaison hydrogène provoque une élongation de la liaison X-H due au transfert de charge, entraînant un affaiblissement et un déplacement vers les basses fréquences de la vibration. Nous allons présenter quelques résultats obtenus lors d'études de la liaison O-H...O, et dont les résultats sont qualitativement similaires à ceux d'un système X-H...Y [3].

La liaison hydrogène est caractérisée en diffusion Raman par un glissement des fréquences de vibrations intramoléculaires et l'apparition de bandes d'absorption correspondant aux vibrations intermoléculaires. L'intensité de ces dernières reflète le nombre des proches molécules voisines dont les oscillations de liaison se couplent et se mettent en phase. Dans l'exemple de l'eau liquide, les spectres de diffusion Raman font apparaître une bande d'absorption d'intensité croissante lorsque la température est abaissée, due au couplage et à la mise en phase des oscillateurs intermoléculaires constitués par les liaisons O-H...O.

L'intensité de la résonance ainsi produite est très sensible au nombre d'oscillateurs couplés, donc à l'ordonnement local qui reflète l'abondance et le regroupement des molécules. Les expériences de spectroscopie Raman permettent ainsi de suivre le renforcement de l'effet de résonance en fonction de l'abaissement de la température jusque dans le domaine de surfusion où le caractère collectif s'affirme de plus en plus [3].

En pratique, on observe que l'absorption d'un proton varie selon son environnement dans la molécule. Le champ magnétique extérieur est en effet modifié localement par un champ magnétique induit dû aux mouvements électroniques de l'atome et de ses voisins. La formation de la liaison hydrogène réduit ainsi le bouclier magnétique moyen du proton, entraînant un déplacement du champ faible de quelque ppm. De plus, on met en évidence un effet d'anisotropie (d'environ 20 ppm) au niveau du bouclier magnétique du proton [3].

3. Les méthodes théoriques

Méthodes de la mécanique quantique considère chaque système et sa géométrie individuellement, et calculer l'interaction via les forces fondamentales qui guident le mouvement des électrons. Les méthodes les plus approximatifs de mécanique quantique sont connus comme semi-empirique car elles simplifient les calculs en faisant usage d'un certain nombre de paramètres empiriques, telles que l'énergie d'ionisation d'un atome donné, parfois dérivés de l'expérience, mais aussi évalués, afin que les résultats définitifs imitent plus étroitement certaines quantités expérimentales. Alors que largement utilisée pour étudier les liaisons hydrogène dans les années 1960 et 1970 [41], les méthodes semi-empirique sont rarement appliquées de nos jours.

Les procédures Semi-empiriques ont remplacé ces méthodes *ab initio*, qui n'emploient pas de paramètres ajustables. Comme tels, ils sont beaucoup plus exigeants en termes de ressources informatiques, mais la modernisation de ce dernier a fait de telles approches plus accessible et même routine, au moins pour les systèmes de taille modérée. Le niveau de fiabilité de ces méthodes peut être systématiquement amélioré par étapes par l'élargissement de l'ensemble de base, couplé à l'application de traitements plus complets de la corrélation électronique. En effet, certains des calculs plus précis des systèmes de liaison d'hydrogène à ce jour ont été réalisés de cette manière [42].

Le plus récent ajout à cet arsenal de méthodes théoriques est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui est généralement beaucoup moins exigeants de calculs que *ab initio*, et peut donc être appliquée à des systèmes plus importants [43].

Ces méthodes sont similaires en certains points à des approches *ab initio*, avec la distinction majeure que DFT considère tous les orbitales moléculaires en une seule fois, Ces méthodes sont similaires à certains égards à des approches *ab initio*, avec la distinction majeure qui DFT considère tous les orbitales moléculaires en une seule fois, par la densité totale d'électrons, ce qui conduit à leur plus grande efficacité.

Ils ont été appliqués à des liaisons hydrogène à un rythme accéléré [44,45], au début des années 1990. Leurs principales lacunes se situent d'abord dans leur incapacité à comprendre les forces de

dispersion d'une manière systématique, il y a des efforts [46,47] en cours pour corriger ce problème, en particulier depuis la dispersion peut être l'un des contributeurs majeur à la liaison hydrogène. Aussi d'une certaine préoccupation c'est la multiplication des nombreuses variantes de DFT.

Des calculs quantiques permettent de déterminer la structure la plus stable d'un complexe donné, qui fournit des données structurales, mais aussi fournir une description plus complète de la surface d'énergie potentielle. Ils sont également capables de calculer des spectres de vibration, et de fournir des images claires des mouvements atomiques qui accompagnent chaque mode normal. Ces analyses sont généralement effectuées au niveau harmonique, qui peut être en contradiction avec les données expérimentales, en particulier pour les interactions faibles liaisons hydrogène qui contiennent typiquement d'importantes contributions anharmoniques. Les déplacements chimiques RMN sont également facilement calculés [48], de même que les constantes de couplage [49].

VIII. Quelques applications de liaison hydrogène

Les forces non covalentes jouent un rôle important dans les réactions chimiques, reconnaissance moléculaire, et dans de nombreux processus biochimiques et chimiques. Alors que des liaisons covalentes fortes lient les atomes entre eux dans une molécule, la non covalentes et faibles interactions déterminent la forme et la conformation de la molécule [50].

Par conséquent, la liaison hydrogène est très applicable pour la chimie supramoléculaire. Par exemple, le rôle de la liaison hydrogène en déterminant la conservation des motifs des molécules dans des cristaux nécessite la reconnaissance et la compréhension des systèmes coopératifs de la liaison hydrogène. Comme avec les molécules, toute description de la structure supramoléculaire nécessite la connaissance de la connectivité et la géométrie. Pour Jeffrey la connectivité est le motif de liaison hydrogène [51,52].

Les liaisons hydrogène intermoléculaires joue également un rôle important dans la façon dont les molécules s'assemblent en cristaux liquides [51]. Selon le nom, les cristaux liquides sont des assemblages supramoléculaires dans des dimensions un et deux qui constituent un état de la matière entre les cristaux et les liquides. Ils sont également connus comme les liquides ordinaire [51]. Ferroélectriques et d'autres cristaux liquides ont été réalisés grâce à la liaison hydrogène, et dans certains cristaux liquides la fonction de la liaison hydrogène est d'augmenter la longueur des tiges.

La liaison hydrogène d'hélice et les structures des protéines proposées par Pauling, Corey et Branson ; et la liaison hydrogène paires-bases dans la structure de l'ADN par Watson et Crick sont des preuves de l'importance de la liaison hydrogène dans la structure et la fonction biologiques des macromolécules [51]. Jeffrey explique que des liaisons hydrogène fortes sont rares dans les structures biologiques, car ils sont trop rigides et pas facile à casser.

La liaison hydrogène est le principal facteur dans la détermination de la structure des acides nucléiques. Dans les structures des protéines, les peptides NH et le groupe C = O forment des liaisons hydrogène intramoléculaire NH ... O = C qui déterminent la conformation de la chaîne peptidique principale, responsable de la formation des hélicoïdales ou des structures métalliques. La formation de ces liaisons hydrogène résultats à un caractère π supplémentaire de la liaison CN peptide ce qui conduit à une conformation plus plane rigide. Les groupes latéraux contenant des liaisons hydrogène donneurs et des groupes accepteurs qui forment la liaison hydrogène entre les chaînes polypeptidiques [51].

Chapitre II

***ETUDE TEORIQUE DE LA
RESONANCE MAGNETIQUE
NUCLEAIRE***

1. Introduction.

La résonance magnétique nucléaire est un outil très important en étudiant des phénomènes microscopiques dans la physique, la chimie, la science des matériaux, la biologie, et la médecine. La détermination des paramètres spectraux employant les méthodes de chimie de quantum aide dans l'attribution et l'interprétation des données expérimentales. Une information spectrale RMN significative est le déplacement chimique, utilisé pour des fonctions structurales

2. Principes théorique de la Résonance Magnétique Nucléaire.

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est très utile pour l'identification et l'analyse des composés organiques. Les principes théoriques de cette forme de spectroscopie sont tout à fait simples. Les noyaux de certains types d'atomes se comportent comme de petits aimants, et s'orientent lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. En spectroscopie de RMN, on mesure l'énergie nécessaire pour modifier l'alignement des noyaux magnétiques dans un champ magnétique intense entre les niveaux dits de Zeeman.

Mais ces niveaux peuvent être perturbés par :

- Des interactions entre moments dipolaires magnétiques et les champs locaux produits par les noyaux voisins : interaction dipolaire ou couplage spin-spin.
- Des modifications du champ appliqué à cause de la distribution des électrons autour des noyaux : interaction de déplacement chimique.
- Des interactions entre les moments quadripolaires nucléaires avec les gradients de champ électrique au site nucléaire : interaction quadripolaire.

L'hamiltonien RMN total est la somme de tous les hamiltoniens de ces interactions ajoutés à celui de l'interaction principale de Zeeman.

L'hamiltonien correspondant s'écrit

$$H_Z = -\gamma B_0 I_Z = \omega_0 I_Z = 2\pi\nu_0 I_z$$

où ν_0 correspond à la fréquence de Larmor (de l'ordre de la centaine de MHz), I est la composante du spin nucléaire \vec{I} suivant Oz et γ est le rapport gyromagnétique du noyau considéré.

Dans la suite, nous décrivons brièvement ces perturbations en précisant la forme de l'interaction correspondante.

2.1. Interaction dipolaire

Dans les solides contenant plusieurs noyaux magnétiques, on doit considérer non seulement la façon dont les moments magnétiques interagissent avec le champ magnétique appliqué mais également la façon dont chaque moment interagit avec les moments voisins. Tous les noyaux possédant des moments magnétiques agissent comme de petits aimants et peuvent influencer les environnements magnétiques des noyaux voisins. Le champ magnétique local sur le noyau, dû aux noyaux voisins, produit une interaction dipôle-dipôle, qui pour un type de noyau donné, peut varier de site en site.

Cette interaction dipôle-dipôle est faible comparée à l'énergie Zeeman (<50 kHz) et elle est proportionnelle à r^{-3} (r étant la distance dipôle-dipôle).

L'énergie dipolaire entre 2 moments (1 et 2) séparés par une distance r est donnée par:

$$E_d = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} - \frac{3(\mu_1 \cdot \mathbf{r})(\mu_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5}$$

où \mathbf{r} est le vecteur entre les spins en interaction. En considérant toutes les paires dipôle-dipôle d'un système macroscopique contenant plusieurs noyaux magnétiques, on obtient l'hamiltonien dipolaire total H_d en faisant la somme sur toutes les paires :

$$H_d = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\mu_i \cdot \mu_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mu_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mu_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5}$$

Cette relation peut être simplifiée en considérant une approximation pour des spins homonucléaires et on obtient :

$$H_d = \frac{1}{4} \gamma^2 \hbar^2 \sum_i \sum_j (1 - 3\cos^2\theta_{ij})(3 I_{zi} I_{zj} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) / r_{ij}^3$$

θ_{ij} est l'angle entre le champ externe \mathbf{B}_0 et le vecteur \mathbf{r}_{ij} et I_z est la composante suivant z du vecteur spin.

Cette expression conduit à un spectre de perturbation des niveaux Zeeman et donne naissance à une distribution symétrique autour de la fréquence de résonance ν_0 et ainsi une largeur de raie apparaît. L'étalement des fréquences de résonance autour de ν_0 est souvent représenté par des fonctions de distribution Gaussiennes.

2.2. Le déplacement chimique.

Dans la matière condensée, le champ magnétique vu par le noyau est perturbé par son environnement électronique. Une contribution diamagnétique σ_d (positive) est générée par la précession de Larmor des électrons périphériques dans le champ \vec{B}_0 qui tend à écranter le champ magnétique vu par le noyau. Une contribution paramagnétique σ_p (négative) provient de la déformation des couches électroniques sous l'effet du champ \vec{B}_0 et amplifie le champ magnétique au niveau du noyau. Ces deux contributions sont proportionnelles au champ \vec{B}_0 et le champ magnétique vu par le noyau peut donc s'écrire sous la forme :

$$\vec{B} = \vec{B}_0(1 - \sigma)$$

avec σ le coefficient d'écran tel que $\sigma = \sigma_d + \sigma_p$ (tenseur de rang 2, de trace non nulle).

Ce coefficient d'écran σ dépend donc de la distribution des électrons autour du noyau, et prend des valeurs différentes suivant les composés chimiques étudiés. Par conséquent, la fréquence de résonance d'un noyau donné est différente de la fréquence de Larmor, et est fonction de l'environnement électronique. Cette perturbation fait varier la fréquence de résonance de l'ordre de quelques Hertz à quelques kiloHertz. Le Hamiltonien d'écrantage électronique prend la forme :

$$H_\sigma = \vec{\gamma} \cdot \sigma \cdot \vec{B}_0$$

Dans le repère de ses axes propres, le tenseur d'écran s'écrit :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & & \\ & \sigma_{yy} & \\ & & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

avec $|\sigma_{zz} - \bar{\sigma}| > |\sigma_{yy} - \bar{\sigma}| > |\sigma_{xx} - \bar{\sigma}|$ et $\bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$

En général, c'est l'échelle de déplacement chimique, δ , qui est utilisée. La relation entre σ et δ est la suivante :

$$\delta \text{ (ppm)} = \left(\frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \right) \cdot 10^6 \quad (\sigma_{ref} - \sigma) \cdot 10^6$$

où $\delta_{xx} = \frac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{xx}) \cdot 10^6$, $\delta_{yy} = \frac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{yy}) \cdot 10^6$ et $\delta_{zz} = \frac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{zz}) \cdot 10^6$ sont les composantes du tenseur de déplacement chimique dans ses axes propres.

Trois paramètres décrivant le tenseur de déplacement chimique δ peuvent être définis :

- le déplacement chimique isotrope :

$$\delta_{iso} \text{ (ppm)} = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} 10^6 = \frac{1}{3}(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})$$

- l'anisotropie de déplacement chimique :

$$\delta_{aniso} \text{ (ppm)} = \delta_{zz} - \delta_{iso}$$

- le paramètre d'asymétrie :

$$\eta = \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\delta_{aniso}}$$

L'effet de la partie anisotrope dépend de l'orientation du tenseur par rapport au champ externe \vec{B}_0 . Dans le cas d'un spectre de poudre, on observe la superposition des contributions liées à chaque orientation, ce qui se traduit par un élargissement des raies de chaque noyau.

2.3. Couplage indirect spin-spin ou couplage J.

Les moments magnétiques de deux noyaux sont couplés à travers les électrons de leur liaison. Cette interaction spin-spin indirecte est appelée couplage J ou couplage scalaire. Le couplage scalaire J est une interaction anisotrope, qui, contrairement à l'interaction dipolaire, contient une partie scalaire. En général, la composante anisotrope, très faible, est négligée et seule la composante isotrope est prise en considération. Ainsi, la partie séculaire du Hamiltonien de couplage J entre deux spins nucléaires I_1 et I_2 s'écrit:

$$H_J = 2\pi \vec{I}_1 \cdot J_{12} \cdot \vec{I}_2$$

où J_{IS} est la partie isotrope de l'interaction J (en Hertz) entre les noyaux I et S.

En RMN du solide, l'interaction scalaire a été très longtemps négligée car elle met en jeu des énergies généralement beaucoup plus faibles que les autres interactions. De l'ordre du Hz (liaison C-N) à la centaine de Hz (liaison C-H), les effets du couplage J , le plus souvent masqués par la largeur de raie, sont rarement observés directement sur le spectre RMN.

Cependant, comme en RMN du liquide, les couplages J dans les composés solides peuvent être sources d'informations sur les connectivités à travers les liaisons et font actuellement l'objet de développements importants en RMN du solide.

3. Les méthodes de calcul des paramètres RMN.

3.1. Introduction.

Dans cette partie sont présentées les différentes méthodes utilisées afin de procéder aux calculs des paramètres RMN à partir des données structurales.

Les méthodes de calcul ab initio utilisées : une méthode de Hartree-Fock (HF) et la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée: la méthode de fonctionnelle hybride B3LYP.

3.2. Méthodes

Il existe deux grandes familles de méthodes de calculs :

-Les méthodes dites ab-initio, basées sur la recherche de la fonction d'onde.

-Les méthodes DFT (Density functional theory), basées sur la détermination de la densité électronique du système.

3.2.1. Principes généraux.

D'après la mécanique quantique, l'énergie et de nombreuses propriétés d'un état stable d'un système atomique peuvent être obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger : $H\psi = E\psi$. H est le Hamiltonien, opérateur différentiel qui représente l'énergie totale du système et E est la valeur numérique (valeur propre) de l'énergie du système dans l'état considéré. Ψ est la fonction d'onde.

Pour un système comportant N électrons, le Hamiltonien peut se mettre sous la forme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla^2 \vec{R}_{\alpha}}{M_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha,i} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}$$

La masse du noyau situé en R_{α} est M_{α} , les électrons ont une masse m_e et sont situés en r_i . Les opérateurs sont associés, dans l'ordre, à l'énergie cinétique des noyaux, à celle des électrons, à l'énergie d'interaction de Coulomb entre noyaux et électrons, entre électrons, et entre noyaux.

Pour l'étude des systèmes contenant un grand nombre N d'électrons, deux types de résolution de l'équation de Schrödinger sont principalement utilisés : les méthodes Hartree-Fock (HF) et les méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

3.2.2. Approximation de Hartree-Fock (HF)

Dans la méthode de Hartree-Fock, la fonction d'onde est approximée par le produit antisymétrique des N fonctions d'onde monoélectroniques (spin-orbitales) $\chi_j(\vec{X}_j) = \phi(\vec{r}_j)\sigma(s)$ appelé déterminant de Slater Φ_{SD} .

L'énergie de Hartree-fock est alors donnée par l'expression :

où les différents termes représentent la contribution de l'énergie cinétique électronique et de l'attraction électrons-noyaux, les intégrales de coulomb J et les intégrales d'échange K qui correspondent à des interactions biélectroniques. Ve mesure l'énergie totale de répulsion électrons - électrons.

3.2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le principe de la DFT est de remplacer la détermination de la fonction d'onde à N électron par celle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Hohenberg et kohn [53] ont démontré que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ de l'état fondamental d'un système détermine de manière unique le potentiel externe $V^{ext}(\vec{r})$.

La mise en équation repose sur le Théorème de Kohn-Sham[54]. La densité électronique exacte de l'état fondamental d'un système à N électron est:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r}),$$

où les fonctions d'onde $\phi_i(\vec{r})$ sont les N solutions de plus basse énergie des équation de Kohn-Sham :

$$H_{KS} \phi = E_i \phi_i ,$$

Avec $H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC} + V_{ext}$, où V_{XC} est le potentiel d'échange-

correlation qui n'existe pas dans l'approximation de Hartree-Fock. Il n'est pas connu formellement, sauf dans le cas du gaz d'électrons libres.

Des approximations sont donc utilisées. La plus courante est celle de la densité locale LDA. L'énergie d'échange-corrélation dans un volume élémentaire entourant le point \vec{r} est obtenue en

supposant qu'elle est identifiable localement à celle obtenue pour le gaz d'électrons libres avec la densité constante $\rho(\vec{r})$:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}$$

Dans cette approximation, le spin des électrons n'est pas pris en compte. Il est introduit dans les calculs par l'approximation LSDA (S pour spin), en utilisant deux densités, l'une pour les spins α , l'autre pour les spins β :

$$E_{XC}^{LSDA} = \int (\rho_{\alpha}(\vec{r}) + \rho_{\beta}(\vec{r})) \epsilon_{XC}(\rho_{\alpha}(\vec{r}), \rho_{\beta}(\vec{r})) d\vec{r}.$$

Une forme plus élaborée est celle de l'approximation des gradients généralisés GGA [55]. L'énergie d'échange-corrélation est pondérée par la valeur que prend la densité dans les volumes élémentaires voisins :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) f_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla(\rho(\vec{r}))) d\vec{r}.$$

Il existe plusieurs modèles de GGA, qui se différencient par la fonction f_{XC} . L'un des plus utilisés est le GGA PBE [56], proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996. Un autre GGA, fréquemment utilisé en chimie, est celui proposé par Lee, Yang et Parr en 1988, noté LYP [57].

3.2.3.1. Fonctionnelles hybrides d'échange-corrélation.

Dans la méthode HF, le potentiel d'échange est exact et les termes de corrélation sont ignorés. Dans la méthode DFT, la fonctionnelle d'échange-corrélation constitue une approximation des termes d'échanges et de corrélation. Pour améliorer encore la description des systèmes, des fonctionnelles hybrides ont été créées dans lesquelles les termes d'échanges se rapprochent de ceux utilisés dans la méthode HF.

Elles peuvent être une juxtaposition des deux méthodes correspond à l'utilisation simultanée de la fonctionnelle d'échange-corrélation LYP [57] de type GGA avec la fonctionnelle d'échange B de type HF proposée par Becke en 1988 (telle que $E_{XC} = c_{HF} E_X^{HF} + c_{DFT} E_{XC}^{DFT}$) [58].

La fonctionnelle hybride B3LYP [59] est une combinaison linéaire de plusieurs fonctionnelles, dont les plus importantes sont la fonctionnelle de corrélation LYP [57] et la fonctionnelle déterminée par Becke en 1988 [58], combinaison linéaire déterminée à l'aide de trois paramètres $A = 0,80$, $B = 0,72$ et $C = 0,81$ [59,60]:

$$E_{XC} = AE_X^{Slater} + (1-A)E_X^{HF} + B\Delta E_X^{B88} + CE_C^{LYP} + (1-C)\Delta E_C^{VWN}$$

avec E_X^{Slater} l'énergie d'échange exacte et ΔE_C^{VWN} la corrélation du gradient proposée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 pour la corrélation [61].

3.2.4. Quelques exemples de fonctions de base [60].

Les premiers jeux de fonctions de base comportaient autant de fonctions de base que d'orbitales atomiques. Puis, pour apporter plus de flexibilité, des représentations élargies ont été introduites, en doublant le nombre de fonctions de base utilisées pour décrire chaque OA (Double Zeta), ou en ne doublant que le nombre de fonctions de base pour décrire les OA de valence (DZV). Ainsi, une fonction de base Simple Zeta qui s'écrivait : $\phi_{nl} = \sum c_i e^{-\alpha_i r^2}$ devient en Double Zeta :

$$\phi_{nl} = \sum c_i' e^{-\alpha_i' r^2} + \sum c_i'' e^{-\alpha_i'' r^2}$$

avec les termes α' et α'' choisis tels que $\alpha' < \alpha < \alpha''$, pour ajouter à la flexibilité de l'orbitale atomique ainsi décrite.

Pour le jeu de fonctions de base note 6-31G chaque orbitale atomique de coeur est représentée par une fonction de base unique, composée de six primitives gaussiennes. Chacune des orbitales atomiques de valence est représentée par trois fonctions de base, constituées respectivement trois et une primitives gaussiennes.

3.2.4.1. Ajout de fonction de polarisation.

Pour les molécules fortement polarisées, il est nécessaire de délocaliser les charges par rapport au noyau. L'ajout de la lettre P indique qu'une ou plusieurs fonctions de polarisation ont été ajoutées au jeu de fonctions de base initial.

De petits déplacements du centre de gravité des charges électroniques sont obtenus en ajoutant des fonctions de base de type *d* pour les atomes lourds, ou de type *p* pour les atomes légers [62,63].

La notation 6-31G(d) indique ainsi que le jeu de fonctions de base 6-31G est utilisé, augmenté de deux fonctions de polarisation de type *d*. Par exemple, dans la base 6-31G** des fonctions polarisées sont ajoutées sur les atomes lourds (première étoile) et sur les hydrogènes (deuxième étoile). La base 6-31G** peut être notée également 6-31G(d,p).

3.3.4.2. Ajout de fonctions de diffusion.

Les fonctions de diffusion sont des gaussiennes avec de faibles valeurs de l'exposant α . Elles décroissent donc lentement avec la distance au noyau. Elles sont particulièrement utiles pour la description des anions et des liaisons faibles [62,63].

Ces bases sont désignées par un signe + (atomes lourds) ou ++ si la molécule possède des atomes d'hydrogène. Par exemple, la notation 6-311+G indique ainsi que le jeu de fonctions de base 6-311 est utilisé, augmenté de deux fonctions de diffusion, de type s et p.

3.2.5. Calcul du tenseur d'écran - Méthode GIAO.

Le tenseur d'écran traduit la réponse des électrons qui entourent le noyau observé plongé dans un champ magnétique externe \vec{B}_0 . Par rapport aux calculs présentés précédemment, il faut prendre en

compte le champ magnétique et le potentiel vecteur qui lui est associé $\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2\mu_0} \vec{B}_0 \wedge \vec{r}$ (dans la

jauge de Coulomb) [64,65]. Le Hamiltonien du système doit faire intervenir explicitement les moments magnétiques nucléaires $\vec{\mu}_\alpha$ puisque le tenseur d'écran est calculé à leur niveau :

$$H = -\frac{1}{2m_e} \sum_i \left[-i\hbar \nabla_{\vec{r}_i} - \frac{e}{c} \vec{A}'(\vec{r}_i) \right]^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha,i} \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|},$$

où $\vec{A}'(\vec{r}_i) + \sum_\alpha (\vec{\mu}_\alpha \wedge \vec{r}_{i\alpha}) / r_{i\alpha}^3$ est le potentiel vecteur à la position de l'électron i , somme du potentiel vecteur dû au champ extérieur et de celui dû aux moments magnétiques nucléaires, avec $\vec{r}_{i\alpha} = \vec{r}_i - \vec{R}_\alpha$.

Les fonctions de base doivent être adaptées pour que la solution finale ne dépende pas du choix de jauge (les résultats des calculs doivent être invariants par une translation ou par un changement d'origine de la jauge) [66]. Cette condition est satisfaite en utilisant la méthode GIAO [64] dans laquelle les fonctions de base monoélectroniques deviennent dépendantes explicitement du champ \vec{B}_0 en subissant la transformation $\varphi_\nu = e^{i\vec{A}_\nu \cdot \vec{r} / c} \phi_\nu$, avec $\vec{A}_\nu = \frac{1}{2\mu_0} \vec{B}_0 \wedge \vec{R}_\nu$ où \vec{R}_ν repère la position du noyau ν et ϕ_ν est une fonction monoélectronique de base centrée sur ce noyau et indépendante de \vec{B}_0 .

Après avoir obtenu une solution auto-cohérente, la fonction d'onde Ψ obtenue pour chaque niveau d'énergie ϵ dépendra explicitement de \vec{B}_0 et de $\vec{\mu}_\alpha$. Pour les faibles valeurs de ces deux paramètres, un développement en perturbation montre que le tenseur d'écran s'obtient finalement par la relation [67]: $\sigma_{ig}^\nu = \frac{\partial^2 \langle \epsilon \rangle}{\partial \vec{B}_0 \partial \vec{\mu}_{\nu j}}$. Ainsi, toutes les composantes de ce tenseur peuvent être déterminées.

3.3. Logiciels.

Il existe plusieurs logiciels de calculs dans le domaine de la chimie quantique.

Pour le travail présenté dans ce manuscrit, nous avons essentiellement utilisé le programme gaussian03 et son interface graphique GaussView.

3.3.1. Gaussian03.

La série de programmes gaussian a été créée au début des années 70 par John Pople et ses collègues à l'université de Carnegie Mellon. La compagnie Gaussian, Inc. a été installée dans les années 80 pour distribuer le programme. Avant dernière version, car il y a (G09), Gaussian03 (G03), qui reflète des contributions de plus de 60 scientifiques, est un outil extrêmement puissant se composant plus de 10^6 , lignes de code de Fortran. Actuellement c'est le programme la plus grande diffusion disponibles pour des calculs de la structure électroniques. [68]

Gaussian est un logiciel utilisé par des chimistes, des ingénieurs chimistes, des biochimistes, des physiciens et des autres, permettant de faire des calculs de modélisation moléculaire basés sur les principes de la chimie quantique.

A partir de la base des lois de la mécanique quantique, Gaussian prédit les énergies, les structures moléculaires, les fréquences vibration, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires provenant de ces types de base de calcul. Il peut être utilisé pour l'étude des molécules et des réactions dans le cadre d'un large éventail de conditions, y compris les espèces et les composés stables qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement comme la courte durée de vie des structures intermédiaires et de transition.

Les fonctionnalités de Gaussian03 permettent l'évaluation des points suivants:

- examen de la réactivité et des spectres de grosses molécules (plus particulièrement avec la méthode ONIOM).
- détermination des conformations via constantes de couplage spin-spin.
- étude de systèmes périodiques (méthodes PCB).
- prédiction de spectres.
- modélisation des effets de solvant sur les réactions et les propriétés moléculaires (PCM).

Gaussian 03 peut être utilisé pour modéliser un grand nombre de propriétés:

- Energies en utilisant un grand nombre de méthodes, incluant Hartree-Fock, Théorie Fonctionnelle de la Densité.
- Géométries d'équilibres ou d'états de transition (optimisée en coordonnées internes redondantes pour la vitesse).

- Spectres de vibration, incluant IR, intensités Raman non résonnantes et pré résonance, couplage de vibration-rotation.
- Propriétés magnétiques, incluant déplacements chimiques et constantes de couplage RMN.
- Spectres de molécules chirales : rotations optiques, VCD et ROA.
- Tenseurs G et autres contributions aux spectres hyper-fins.

Gaussian 03 peut étudier composés et réactions dans une grande gamme de conditions:

- En phase gazeuse et en solution.
- A l'état solide, en utilisant la fonction de Conditions Limités Périodiques (PCB).
- Les états excités peuvent être étudiés avec plusieurs méthodes : CASSCF et RASSCF, DFT dépendante du temps (TDDFT) et SAC-CI.
- La méthode Atom Centered Density Matrix Propagation (ADMP) peut être utilisée pour réaliser des simulations de dynamique moléculaire, dans le but d'étudier les chemins réactionnels et les distributions des états des produits.

3.3.2. GaussView.

GaussView est une interface graphique complète pour rendre l'utilisation de Gaussian plus intuitive et visualiser les résultats. [69]

Avec GaussView on peut construire les systèmes moléculaires qui nous concernent rapidement et efficacement, en utilisant la fonction de construction des molécules. On peut également l'utiliser pour mettre en place et lancer vos calculs Gaussian, et pour visualiser vos divers résultats.

GaussView comprend un excellent constructeur de molécules, permettant une construction rapide, même pour de grosses molécules :

- Construction de molécules par atomes, cycle, groupe et acide aminé.
- Importation de molécules d'autres sources, en les ouvrant tout simplement.
- Vous pouvez également ajouter automatiquement des hydrogènes aux structures provenant de fichiers PDB, avec une excellente fiabilité.
- Rotation en 3 dimensions même pour de très grosses molécules.

GaussView peut visualiser un large panneau de résultats de Gaussian, y compris:

- Structures optimisées.
 - Orbitales moléculaires, avec la possibilité de les manipuler.
 - Densités électroniques, potentiels électrostatiques et autres surfaces.
 - Spectres IR et Raman, avec des modes normaux associés.
 - Optimisation de géométrie animée, IRC (Coordonnées de Réaction Intrinsèques) et résultats de trajectoire.

Chapitre III

***APPLICATIONS, RESULTATS
ET DISCUSSIONS***

Introduction :

L'abondance des groupements accepteur dans les dérivés aromatiques d'hydrazone conduit à augmenter l'énergie de l'état de transition des isomères et donc la stabilité des isomères, en conséquence la possibilité de les séparer les uns des autres [70].

A partir de ce point on a séparé les isomères d'hydrazone préparés [71] au trois conformères, **Syn-Syn**, **Syn-Anti**, et **Anti-Anti**. Comme il est connu que la différence dans les propriétés physiques des deux conformères d'hydrazone **Syn** et **Anti** causé par la présence de liaison hydrogène, et qui conduise à modifier les propriétés physiques telles que : le degré d'ébullition et de fusion, et aussi dans le spectre de la spectroscopie infrarouge et ultraviolet et la résonance magnétique nucléaire. Ces trois conformères sont séparé sur un colon de chromatographie le premier conformère est Syn-Syn avec $T_f = 211^\circ\text{C}$, le deuxième c'est le conformère Syn-Anti avec $T_f = 149^\circ\text{C}$, et le troisième c'est le conformère Anti-Anti avec $T_f = 235^\circ\text{C}$ [72-75].

Dans ce travail nous avons réalisées des études théorique de la spectroscopie RMN des trois conformères de 3,3'-dichloro-4,4'-diphynyle dihydrazone éthyle pyruvate.

1. Résultats et discussions

1.1 Calcul des géométries moléculaires.

Les optimisations des géométries ont été effectuées avec le programme GAUSSIAN G03 [68], et visualisées à l'aide du programme GaussView03 [69].

Les paramètres d'optimisation de la géométrie moléculaire (liaisons, angles) au niveau de HF/3-21G(d,p), et 6-31G(d,p) et au niveau B3LYP 6-31G(d,p), des trois conformères Syn-Syn, Syn-Anti et Anti-Anti du 3,3'-dichloro-4,4'-diphynyle dihydrazone éthyle pyruvate sont tabulés dans les tableaux 1, 2,3 et 4. Les structures optimisées avec l'arrangement de numérotation sont montrées sur les figures 2, 3,4.

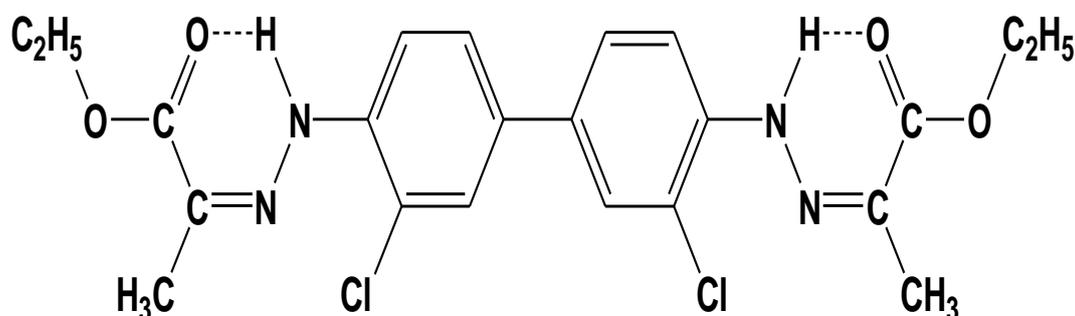


Figure 1 : La structure du 3,3'-dichloro-4,4'-diphynyle dihydrazone éthyle pyruvate

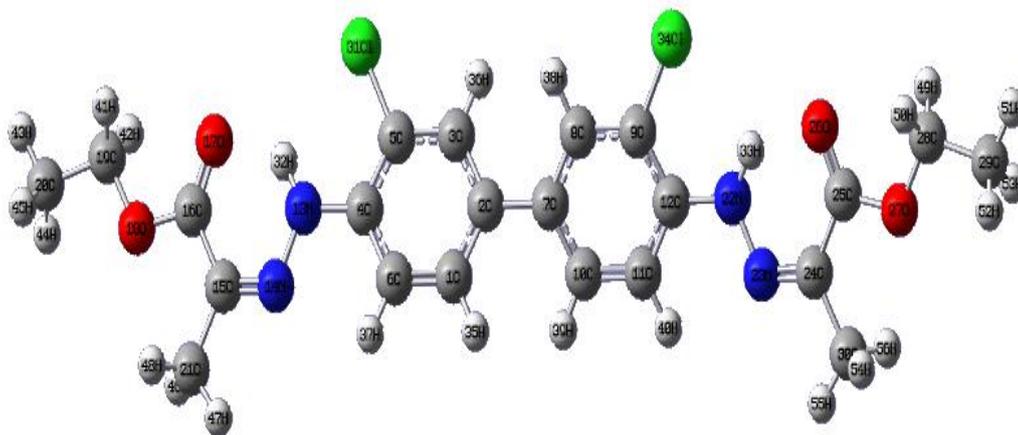


Figure 2 : La structure optimisée de Syn-Syn.

Tableau1. Les paramètres de la géométrie calculés (liaisons, angles) pour le conformère Syn-Syn.

<i>Le conformère</i>	<i>Syn-Syn</i>		
	<i>Les bases</i>	<i>3-21G(d,p)</i>	<i>6-31G(d,p)</i>
<u><i>Liaisons (Å)</i></u>			
C ₄ -N ₁₃	1.386	1.385	1.391
N ₁₃ -H ₃₂	0.993	0.996	1.022
N ₁₃ -N ₁₄	1.357	1.322	1.330
N ₁₄ -C ₁₅	1.272	1.267	1.304
C ₁₅ -C ₂₁	1.508	1.507	1.505
C ₁₅ -C ₁₆	1.477	1.495	1.479
C ₁₆ -O ₁₇	1.216	1.197	1.229
C ₁₆ -O ₁₈	1.337	1.316	1.347
O ₁₈ -C ₁₉	1.467	1.429	1.448
C ₁₂ -N ₂₂	1.386	1.385	1.391
N ₂₂ -H ₃₃	0.993	0.996	1.022
N ₂₂ -N ₂₃	1.357	1.322	1.330
N ₂₃ -C ₂₄	1.272	1.267	1.304
C ₂₄ -C ₃₀	1.508	1.507	1.505
C ₂₄ -C ₂₅	1.477	1.495	1.479
C ₂₅ -O ₂₆	1.216	1.197	1.229
C ₂₅ -O ₂₇	1.337	1.316	1.347
O ₂₇ -C ₂₈	1.467	1.429	1.448
N-H...O	1.926	1.964	1.873
<u><i>Angles (°)</i></u>			
C ₄ -N ₁₃ -H ₃₂	122.772	120.853	121.139
C ₄ -N ₁₃ -N ₁₄	118.227	119.362	119.941
H ₃₂ -N ₁₃ -N ₁₄	119.001	119.786	118.920
N ₁₃ -N ₁₄ -C ₁₅	122.868	124.025	121.724
N ₁₄ -C ₁₅ -C ₂₁	119.532	118.016	117.358
N ₁₄ -C ₁₅ -C ₁₆	122.943	123.064	122.810
C ₂₁ -C ₁₅ -C ₁₆	117.525	118.920	119.831
C ₁₅ -C ₁₆ -O ₁₇	125.310	124.651	124.935
C ₁₅ -C ₁₆ -O ₁₈	112.540	112.161	112.358
O ₁₇ -C ₁₆ -O ₁₈	122.150	123.187	122.707
C ₁₆ -O ₁₈ -C ₁₉	119.019	117.656	116.065
C ₁₂ -N ₂₂ -H ₃₃	122.772	120.853	121.139
C ₁₂ -N ₂₂ -N ₂₃	118.227	119.362	119.941
H ₃₃ -N ₂₂ -N ₂₃	119.001	119.786	118.920
N ₂₂ -N ₂₃ -C ₂₄	122.868	124.025	121.724
N ₂₃ -C ₂₄ -C ₃₀	119.532	118.016	117.358
N ₂₃ -C ₂₄ -C ₂₅	122.943	123.064	122.810
C ₃₀ -C ₂₄ -C ₂₅	117.525	118.920	119.831
C ₂₄ -C ₂₅ -O ₂₆	125.310	124.651	124.935
C ₂₄ -C ₂₅ -O ₂₇	112.540	112.161	112.358
O ₂₆ -C ₂₅ -O ₂₇	122.150	123.187	122.707
C ₂₅ -O ₂₇ -C ₂₈	119.019	117.656	116.065
N-H...O	136.378	136.378	136.378

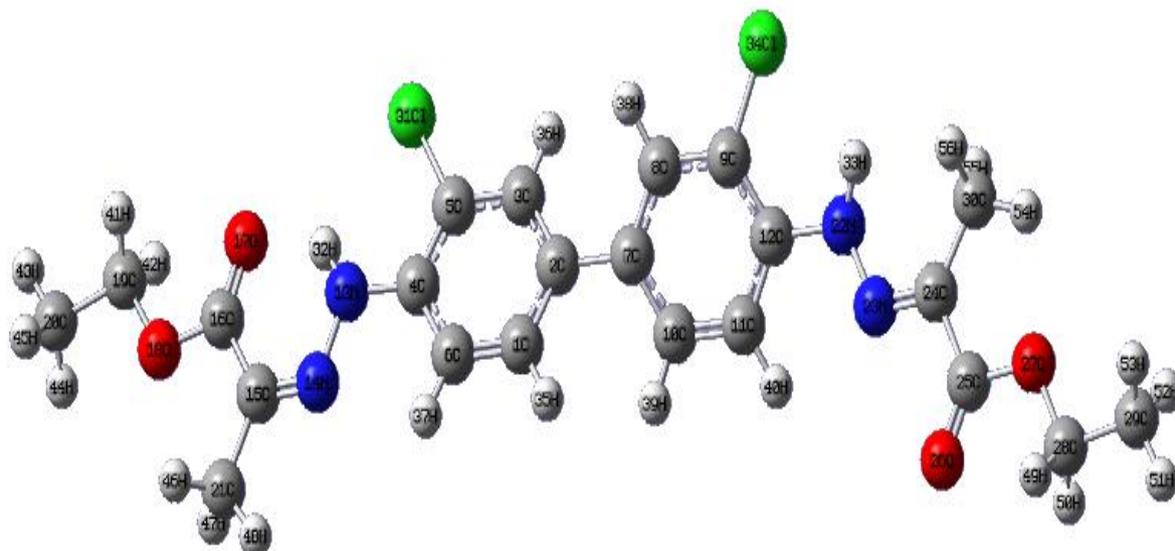


Figure3 : La structure optimisée de Syn-Anti.

Tableau 2. Les paramètres de la géométrie (liaisons, angles) pour le conformère Syn-Anti calculés.

<i>Le conformère</i>	<i>Syn-Anti</i>		
	<i>3-21G(d,p)</i>	<i>6-31G(d,p)</i>	<i>B3lyp 6-31G(d,p)</i>
<i>Les bases</i>			
<i>Liaisons (Å)</i>			
C ₄ -N ₁₃	1.385	1.385	1.391
N ₁₃ -H ₃₂	0.993	0.996	1.022
N ₁₃ -N ₁₄	1.358	1.323	1.330
N ₁₄ -C ₁₅	1.272	1.267	1.303
C ₁₅ -C ₂₁	1.508	1.507	1.505
C ₁₅ -C ₁₆	1.477	1.495	1.480
C ₁₆ -O ₁₇	1.216	1.197	1.229
C ₁₆ -O ₁₈	1.337	1.316	1.347
O ₁₈ -C ₁₉	1.467	1.429	1.449
C ₁₂ -N ₂₂	1.388	1.387	1.393
N ₂₂ -H ₃₃	0.988	0.993	1.015
N ₂₂ -N ₂₃	1.360	1.326	1.333
N ₂₃ -C ₂₄	1.267	1.263	1.296
C ₂₄ -C ₃₀	1.509	1.508	1.507
C ₂₄ -C ₂₅	1.486	1.502	1.494
C ₂₅ -O ₂₆	1.203	1.187	1.213
C ₂₅ -O ₂₇	1.351	1.325	1.359
O ₂₇ -C ₂₈	1.462	1.425	1.444
N-H...O	1.925	1.964	1.873
<i>Angles (°)</i>			
C ₄ -N ₁₃ -H ₃₂	122.794	120.869	121.152
C ₄ -N ₁₃ -N ₁₄	118.213	119.348	119.923
H ₃₂ -N ₁₃ -N ₁₄	118.993	119.783	118.924
N ₁₃ -N ₁₄ -C ₁₅	122.849	124.009	121.710
N ₁₄ -C ₁₅ -C ₂₁	119.534	118.020	117.366
N ₁₄ -C ₁₅ -C ₁₆	122.944	123.065	122.819
C ₂₁ -C ₁₅ -C ₁₆	117.522	118.915	119.815
C ₁₅ -C ₁₆ -O ₁₇	125.297	124.642	124.935
C ₁₅ -C ₁₆ -O ₁₈	112.540	112.157	112.344
O ₁₇ -C ₁₆ -O ₁₈	122.164	123.200	122.721
C ₁₆ -O ₁₈ -C ₁₉	119.031	117.665	116.085
C ₁₂ -N ₂₂ -H ₃₃	120.410	118.973	117.868
C ₁₂ -N ₂₂ -N ₂₃	118.545	119.943	120.493
H ₃₃ -N ₂₂ -N ₂₃	121.045	121.083	121.639
N ₂₂ -N ₂₃ -C ₂₄	120.329	120.273	118.885
N ₂₃ -C ₂₄ -C ₃₀	125.554	124.592	124.207
N ₂₃ -C ₂₄ -C ₂₅	114.343	113.587	113.729
C ₃₀ -C ₂₄ -C ₂₅	120.103	121.821	122.064
C ₂₄ -C ₂₅ -O ₂₆	126.291	124.849	125.686
C ₂₄ -C ₂₅ -O ₂₇	111.470	111.793	111.097
O ₂₆ -C ₂₅ -O ₂₇	122.239	123.357	123.217
C ₂₅ -O ₂₇ -C ₂₈	118.379	117.143	115.395
N-H...O	136.448	136.448	136.448

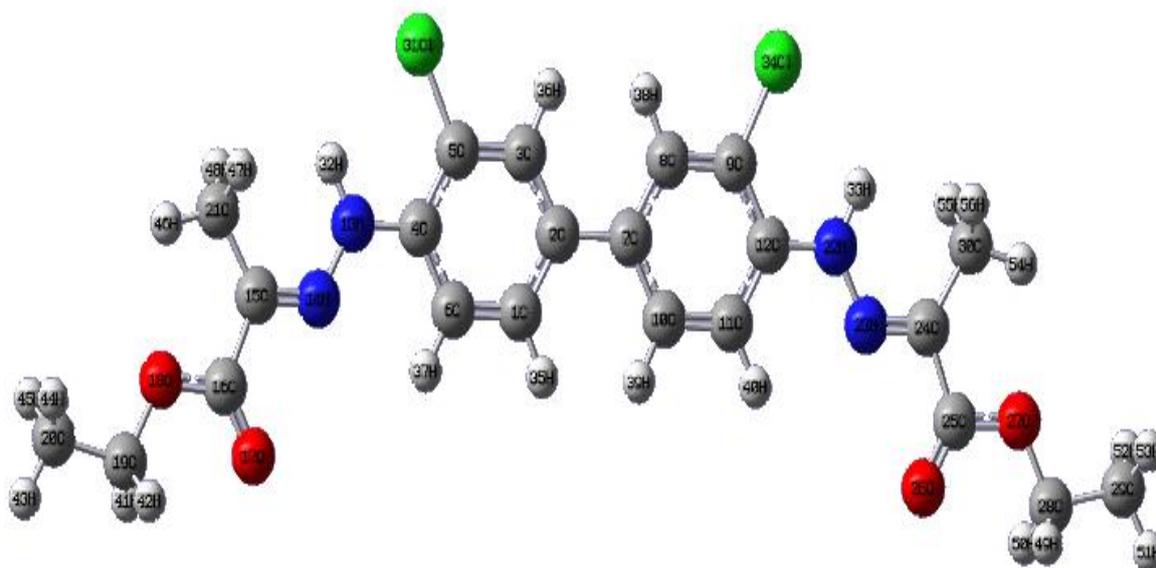


Figure 4 : La structure optimisée d'Anti-Anti.

Tableau 3. Les paramètres de la géométrie (liaisons, angles) pour le conformère Anti-Anti calculés.

<i>Le conformère</i>	<i>Anti-Anti</i>		
	<i>3-21G(d,p)</i>	<i>6-31G(d,p)</i>	<i>B3lyp 6-31G(d,p)</i>
<i>Les bases</i>			
<i>Liaisons (Å)</i>			
C ₄ -N ₁₃	1.386	1.385	1.391
N ₁₃ -H ₃₂	0.988	0.993	1.015
N ₁₃ -N ₁₄	1.361	1.326	1.334
N ₁₄ -C ₁₅	1.267	1.262	1.295
C ₁₅ -C ₂₁	1.509	1.508	1.507
C ₁₅ -C ₁₆	1.486	1.502	1.495
C ₁₆ -O ₁₇	1.203	1.187	1.213
C ₁₆ -O ₁₈	1.351	1.325	1.358
O ₁₈ -C ₁₉	1.462	1.425	1.445
C ₁₂ -N ₂₂	1.386	1.385	1.391
N ₂₂ -H ₃₃	0.988	0.993	1.015
N ₂₂ -N ₂₃	1.361	1.326	1.334
N ₂₃ -C ₂₄	1.267	1.262	1.295
C ₂₄ -C ₃₀	1.509	1.508	1.507
C ₂₄ -C ₂₅	1.486	1.502	1.495
C ₂₅ -O ₂₆	1.203	1.187	1.213
C ₂₅ -O ₂₇	1.351	1.325	1.358
O ₂₇ -C ₂₈	1.462	1.425	1.445
N-H...O	/	/	/
<i>Angles (°)</i>			
C ₄ -N ₁₃ -H ₃₂	120.451	118.998	117.890
C ₄ -N ₁₃ -N ₁₄	118.470	119.881	120.448
H ₃₂ -N ₁₃ -N ₁₄	121.078	121.121	121.662
N ₁₃ -N ₁₄ -C ₁₅	120.322	120.259	118.864
N ₁₄ -C ₁₅ -C ₂₁	125.571	124.604	124.229
N ₁₄ -C ₁₅ -C ₁₆	114.329	113.583	113.718
C ₂₁ -C ₁₅ -C ₁₆	120.099	121.812	122.053
C ₁₅ -C ₁₆ -O ₁₇	126.263	124.822	125.654
C ₁₅ -C ₁₆ -O ₁₈	111.465	111.787	111.092
O ₁₇ -C ₁₆ -O ₁₈	122.272	123.391	123.254
C ₁₆ -O ₁₈ -C ₁₉	118.383	117.148	115.401
C ₁₂ -N ₂₂ -H ₃₃	120.451	118.998	117.890
C ₁₂ -N ₂₂ -N ₂₃	118.470	119.881	120.448
H ₃₃ -N ₂₂ -N ₂₃	121.078	121.121	121.662
N ₂₂ -N ₂₃ -C ₂₄	120.322	120.259	118.864
N ₂₃ -C ₂₄ -C ₃₀	125.571	124.604	124.229
N ₂₃ -C ₂₄ -C ₂₅	114.329	113.583	113.718
C ₃₀ -C ₂₄ -C ₂₅	120.099	121.812	122.053
C ₂₄ -C ₂₅ -O ₂₆	126.263	124.822	125.654
C ₂₄ -C ₂₅ -O ₂₇	111.465	111.787	111.092
O ₂₆ -C ₂₅ -O ₂₇	122.272	123.391	123.254
C ₂₅ -O ₂₇ -C ₂₈	118.383	117.148	115.401
N-H...O	/	/	/

D'après les résultats des tableaux 1, 2, On observe que les valeurs de liaison hydrogène intramoléculaire **N-H...O** dans les deux conformères Syn-Syn et Syn-Anti sont presque équivalentes, la longueur de cette liaison **N-H...O** est dans la gamme 1.5-2.2 Å donc c'est une **liaison hydrogène moyenne**.

Les résultats de l'énergie optimisé E_{tot} et l'énergie relative ΔE en HF et en B3LYP avec la base 6-31G(d,p) sont présentés dans le tableau4. Les valeurs de ΔE données dans le tableau correspondent à la différence d'énergie entre l'énergie de chacune des deux conformères Syn-Anti, Anti-Anti et l'énergie de Syn-Syn, valeur de référence à 0. Comme il est connu, le conformère le plus stable possède l'énergie la plus basse. Les calculs montrent que la structure la plus stable est Syn-Syn.

Tableau4. Les énergies totales E_{tot} (en kJ.mol^{-1}) et les énergies relatives ΔE (en kJ.mol^{-1}) de chaque conformère optimisées au niveau HF et B3LYP.

Les conformères	symétrie	$E_{tot} (\text{kJ.mol}^{-1})$		$\Delta E (\text{kJ.mol}^{-1})$	
		6-31G(d,p)	B3LYP6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	B3LYP6-31G(d,p)
<u>Syn-Syn</u>	C2	-5989174.717	-6014940.252	00,00	00,00
<u>Syn-Anti</u>	C1	-5989161.340	-6014918.480	13,377	21,772
<u>Anti-Anti</u>	C2v	-5989135.372	-6014889.627	39,345	50,625

On observe que la différence d'énergie entre le conformère Syn-Syn (le plus stable) et deux autres conformères Syn-Anti, et Anti-Anti est relativement faible car elle ne dépasse pas 40 kJ.mol^{-1} . De plus, la différence d'énergie entre le conformère Syn-Syn et Syn-Anti est de $13.377 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

Le conformère Syn-Anti est donc légèrement moins stable que Syn-Syn, lorsque les énergies sont calculées avec la méthode HF/6-31G(d,p).

La différence de stabilité entre deux conformères dépend principalement à la présence de liaison hydrogène intramoléculaire.

1.2. Les calculs vibrationnelle.

Nous avons calculé les fréquences vibrationnelle théoriques des conformères Syn-Syn, Syn-Anti, et Anti-Anti en utilise la méthode HF en base 6-31G. Nous avons comparé les valeurs de fréquences de vibration IR calculé des liaisons N - H et de groupement carbonyle C=O avec les résultats expérimentaux qui sont présenté dans le tableau 5 ci-dessous.

Les fréquences de vibration IR ont été visualisées a l'aide de programme moléculaire de visualisation Gauss-View .les figures 5, 6 et 7 présentes des spectres de vibration IR calculé au niveau de HF/6-31G (d,p) de chaque conformère syn-syn, syn-anti, et anti-anti.

Tableau 5. Comparaison des fréquences de vibration IR (cm^{-1}) des liaisons N-H et C=O calculé en HF/6-31G avec les résultats expérimentales.

<i>Les conformères</i>	IR (cm^{-1})			
	<i>Liaison N-H</i>		<i>liaison C=O</i>	
	<i>Exp.</i>	<i>HF/6-31G</i>	<i>Exp.</i>	<i>HF/6-31G</i>
<u><i>Syn-Syn</i></u>	3358	3333.05	1725	1787.58
<u><i>Syn-Anti</i></u>	3358	3331.99	1708	1787.62
	3456	3756	1723	1756.05
<u><i>Anti-Anti</i></u>	3456	3534.84	1723	1735.54

D'après les résultats du tableau 5, on observe qu'on a une seule valeur de fréquence correspondant au groupement N-H et au groupement carbonyle C=O dans les deux conformères Syn-Syn et Anti-Anti et deux valeur de fréquences pour chaque bonde N-H et C=O dans le conformère Syn-Anti , ceux-ci montrent que cet dernière est unsymétrique.

Les résultats obtenus avec la méthode HF/6-31G sont en accord avec les données expérimentales,

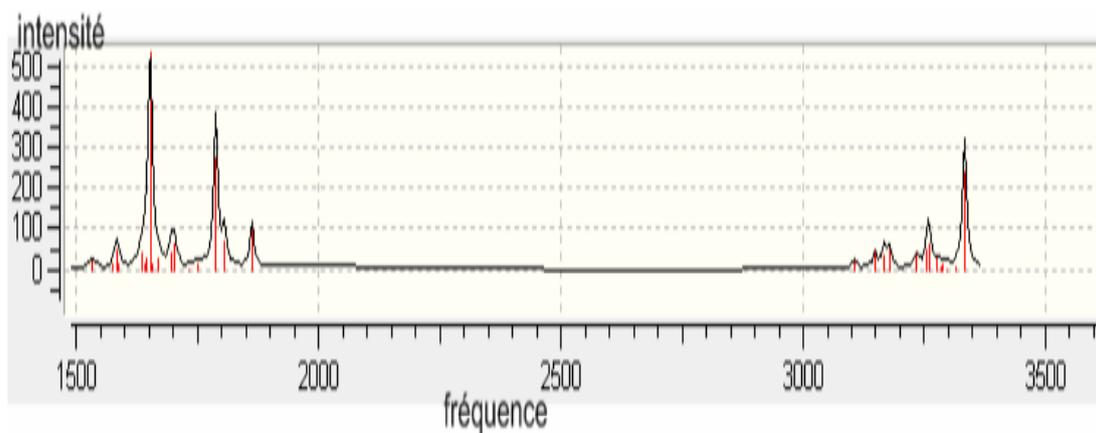


Figure 5 : Les spectres IR de Syn-Syn calculé en HF/6-31G(d.p)

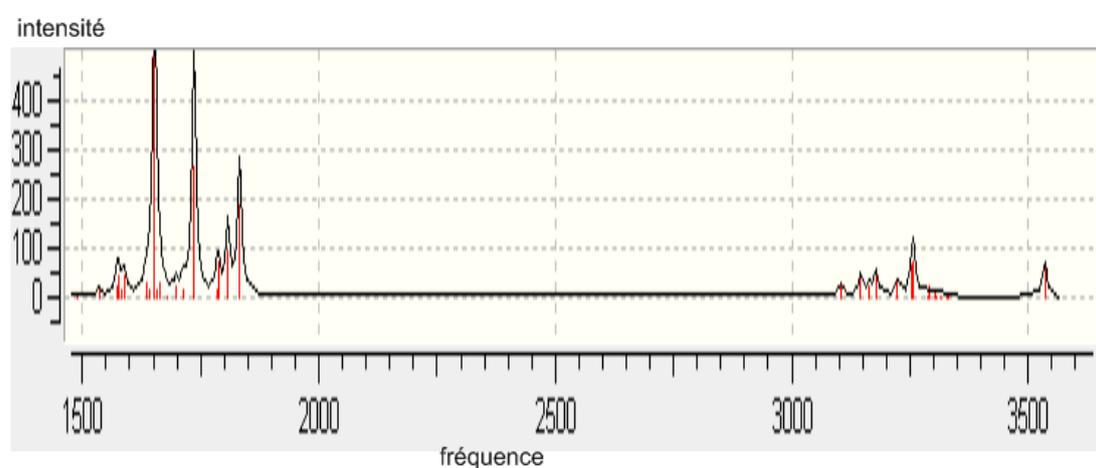


Figure 6 : Les spectres IR d'Anti-Anti calculé en HF/6-31G(d.p)

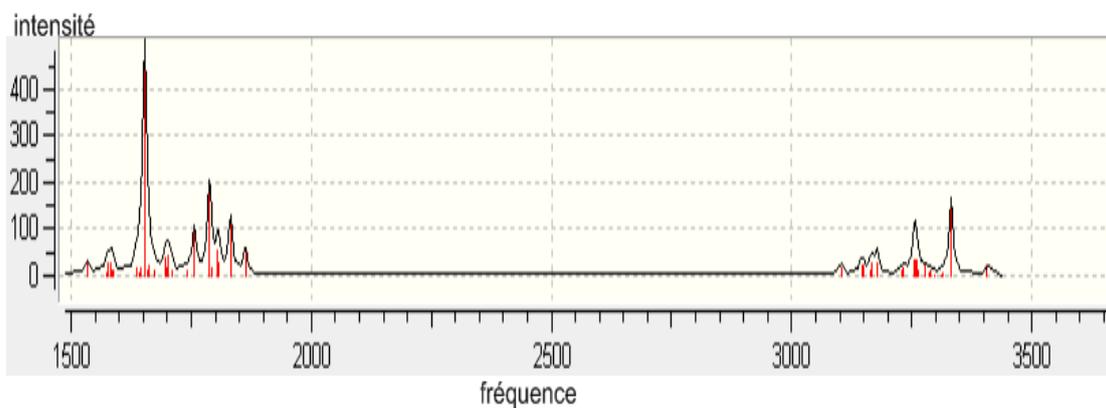


Figure 7 : Les spectres IR de Syn-Anti calculé en HF/6-31G(d.p)

2. Les calculs RMN.

Le calcul des paramètres (RMN) de résonance magnétique nucléaire est un aspect important de la chimie théorique.

Le calcul théorique des déplacements chimiques de RMN est des constant indirectes de couplage spin-spin, sont d'une grande importance.

Les déplacements chimiques ont été calculés en utilisant la méthode GIAO (gauge independent atomic orbitals) [76-79].

2.1. Calcul des déplacements chimiques de ^{13}C et de ^1H .

Après l'optimisation, nous avons calculer les déplacements chimiques de proton ^1H et de carbone ^{13}C des trois conformères au niveaux HF/6-31G (d,p) et au B3lyp/6-31G(d,p) sous le mot-clé NMR = spinspacein.

Les calculs des déplacements chimiques de ^{13}C (ppm) sont présentés dans les tableaux 6, 7, et 8.

Tableau6. Les déplacements chimiques calculés $\delta^{13}\text{C}$ (ppm) de Syn-Syn .

Les atomes de C	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	
	HF/6-31G(d,p)	B3lyp/6-31G(d,p)
C ₁₆	169.55	170.14
C ₂₅	169.55	170.14
C ₄	142.78	145.32
C ₁₂	142.78	145.32
C ₁₅	137.57	140.86
C ₂₄	137.57	140.86
C ₂	129.86	138.57
C ₇	129.86	138.57
C ₃	127.35	129.35
C ₈	127.35	129.35
C ₁	126.31	127.68
C ₁₀	126.31	127.68
C ₉	122.02	133.81
C ₅	122.02	133.81
C ₁₁	112.54	118.87
C ₆	112.54	118.87
C ₁₉	55.87	70.24
C ₂₈	55.87	70.24
C ₂₁	18.74	29.27
C ₃₀	18.74	29.27
C ₂₀	13.31	22.25
C ₂₉	13.31	22.25

Tableau7 .Les déplacement chimique calculés $\delta^{13}\text{C}$ (ppm) de Anti-Anti .

Les atomes de C	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	
	<i>HF/6-31G(d,p)</i>	<i>B3lyp/6-31G(d,p)</i>
C ₁₆	169.55	163.07
C ₂₅	169.55	163.07
C ₄	136.76	140.91
C ₁₂	136.76	140.91
C ₁₅	125.84	136.49
C ₂₄	125.84	136.49
C ₂	123.73	133.99
C ₇	123.73	133.99
C ₃	122.98	127.48
C ₈	122.98	127.48
C ₁	123.28	127.16
C ₁₀	123.28	127.16
C ₉	115.57	131.71
C ₅	115.57	131.71
C ₁₁	110.71	119.95
C ₆	110.71	119.95
C ₁₉	51.40	68.96
C ₂₈	51.40	68.96
C ₂₁	7.56	18.29
C ₃₀	7.56	18.29
C ₂₀	12.11	22.92
C ₂₉	12.11	22.92

Tableau8. Les déplacements chimiques calculés $\delta^{13}\text{C}$ (ppm) de Syn-Anti .

Les atomes de C	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	
	<i>HF/6-31G(d,p)</i>	<i>B3lyp/6-31G(d,p)</i>
C ₁₆	169.65	170.29
C ₂₅	165.70	167.68
C ₄	143.26	145.60
C ₁₂	142.98	146.42
C ₁₅	137.83	141.10
C ₂₄	150.07	151.12
C ₂	129.22	138.16
C ₇	132.30	141.18
C ₃	127.52	126.45
C ₈	125.91	128.48
C ₁	126.69	127.96
C ₁₀	126.60	128.36
C ₉	123.54	134.46
C ₅	121.88	133.75
C ₁₁	117.09	122.30
C ₆	112.60	119.04
C ₁₉	55.91	70.23
C ₂₈	55.61	70.16
C ₂₁	18.74	29.07
C ₃₀	11.32	20.99
C ₂₀	13.30	22.32
C ₂₉	13.44	22.42

La comparaison entre les résultats expérimentales et calculés aux niveaux HF/6-31G(d,p) et B3lyp/6-31G(d,p), de déplacement chimique de ^1H avec l'erreur pour chaque conformère, sont présentés dans les tableaux 9, 10, 11.

Tableau 9. Comparaison entre les déplacements chimiques de ^1H (δ/ppm) expérimentales et calculées.

<i>Syn-Syn</i>					
<i>Les protons</i>	<i>HF/6-31G(d,p)</i>	<i>Diff</i>	<i>B3lyp/6-31G(d,p)</i>	<i>Diff</i>	<i>Exp. [60]</i>
H ₃₂ , H ₃₃	13.88 s	1.57	14.52 s	2.21	12.31 s (N-H)
H ₃₅ , H ₃₉	8.15 dd	0.74	7.98 dd	0.57	7.41 dd (H ₆)
H ₃₆ , H ₃₈	8.22 d	0.64	8.06 d	0.48	7.58 d (H ₂)
H ₃₇ , H ₄₀	8.48 d	1.12	8.59 d	1.23	7.36 d (H ₅)
H ₄₁ , H ₄₉	4.67 Q	0.41	5.11 Q	0.85	4.26 Q (CH ₂ -Et)
H ₄₂ , H ₅₀	4.63 Q	0.37	5.07 Q	0.81	4.26 Q (CH ₂ -Et)
H ₄₃ , H ₅₁	1.56 t	0.26	1.72 t	0.42	1.30 t (CH ₃ -Et)
H ₄₄ , H ₅₂	1.86 t	0.56	2.04 t	0.74	1.30 t (CH ₃ -Et)
H ₄₅ , H ₅₃	1.87 t	0.57	2.06 t	0.76	1.30 t (CH ₃ -Et)
H ₄₆ , H ₅₄	2.60 s	0.47	2.86 s	0.73	2.13 s (CH ₃)
H ₄₇ , H ₅₅	2.55 s	0.42	2.53 s	0.40	2.13 s (CH ₃)
H ₄₈ , H ₅₆	2.71 s	0.58	2.94 s	0.81	2.13 s (CH ₃)

Tableau 10. Comparaison entre les déplacements chimiques de ^1H (δ/ppm) expérimentaux et calculés.

<i>Anti-Anti</i>					
<i>Les protons</i>	<i>HF/6-31G(d,p)</i>	<i>Diff</i>	<i>B3lyp/6-31G(d,p)</i>	<i>Diff</i>	<i>Exp.[60]</i>
H ₃₂ , H ₃₃	7.39 s	-0.67	8.69 s	0.63	8.06 s (N-H)
H ₃₅ , H ₃₉	8.47 dd	1.07	8.61 dd	1.21	7.40 dd (H₆)
H ₃₆ , H ₃₈	8.33 d	0.76	8.44 d	0.87	7.57 d (H₂)
H ₃₇ , H ₄₀	8.55 d	1.20	8.56 d	1.21	7.35 d (H₅)
H ₄₁ , H ₄₂	4.21 Q	-0.03	5.07 Q	0.83	4.24 Q (CH₂-Et)
H ₄₉ , H ₅₀	4.21 Q	-0.03	5.07 Q	0.83	4.24 Q (CH₂-Et)
H ₄₃ , H ₅₁	1.35 t	0.05	1.94 t	0.64	1.30 t (CH₃-Et)
H ₄₄ , H ₄₅	1.47 t	0.17	2.25 t	0.95	1.30 t (CH₃-Et)
H ₅₂ , H ₅₃	1.47 t	0.17	2.25 t	0.95	1.30 t (CH₃-Et)
H ₄₆ , H ₅₄	3.00 s	0.88	3.76 s	1.64	2.12 s (CH₃)
H ₄₇ , H ₄₈	1.82 s	-0.30	2.33 s	0.21	2.12 s (CH₃)
H ₅₅ , H ₅₆ ,	1.82 s	-0.30	2.33 s	0.21	2.12 s (CH₃)

Tableau 11. Comparaison entre les déplacements chimiques de ^1H (δ/ppm) expérimentaux et calculés.

<i>Syn-Anti</i>					
<i>Les protons</i>	<i>HF/6-31G(d,p)</i>	<i>Diff</i>	<i>B3lyp/6-31G(d,p)</i>	<i>Diff</i>	<i>Exp.[60]</i>
<i>Syn</i>					
H ₃₂	13.92 s	1.61	14.59 s	2.28	12.31 s (N-H)
H ₃₅	8.19 dd	0.79	8.04 dd	0.64	7.40 dd (H ₂)
H ₃₆	8.24 d	0.66	8.07 d	0.49	7.58 d (H ₂)
H ₃₇	8.52 d	1.16	8.61 d	1.25	7.36 d (H ₅)
H ₄₁	4.67 Q	0.43	5.11 Q	0.87	4.24 Q (CH ₂ -Et)
H ₄₂	4.64 Q	0.40	5.08 Q	0.84	4.24 Q (CH ₂ -Et)
H ₄₃	1.46 t	0.15	1.73 t	0.42	1.31 t (CH ₃ -Et)
H ₄₄	1.86 t	0.55	2.06 t	0.75	1.31 t (CH ₃ -Et)
H ₄₅	1.88 t	0.57	2.06 t	0.75	1.31 t (CH ₃ -Et)
H ₄₆	2.72 s	0.61	2.84 s	0.73	2.11 s (CH ₃)
H ₄₇	2.61 s	0.50	2.86 s	0.75	2.11 s (CH ₃)
H ₄₈	2.57 s	0.46	2.55 s	0.44	2.11 s (CH ₃)
<i>Anti</i>					
H ₃₃	7.71 s	-0.37	8.33 s	0.25	8.08 s (N-H)
H ₃₈	8.21 d	0.65	8.07 d	0.51	7.56 d (H ₂)
H ₃₉	8.23 dd	0.84	8.10 dd	0.71	7.39 dd (H ₅)
H ₄₀	8.72 d	1.40	8.74 d	1.42	7.32 d (H ₆)
H ₄₉	4.60 Q	0.38	5.03 Q	0.81	4.22 Q (CH ₂ -Et)
H ₅₀	4.61 Q	0.39	5.03 Q	0.81	4.22 Q (CH ₂ -Et)
H ₅₁	1.40 t	0.11	1.68 t	0.39	1.29 t (CH ₃ -Et)
H ₅₂	1.81 t	0.52	2.01 t	0.72	1.29 t (CH ₃ -Et)
H ₅₃	1.81 t	0.52	2.01 t	0.72	1.29 t (CH ₃ -Et)
H ₅₄	3.41 s	1.33	3.74 s	1.66	2.08 s (CH ₃)
H ₅₅	2.32 s	0.24	2.36 s	0.28	2.08 s (CH ₃)
H ₅₆	2.01 s	-0.07	2.22 s	0.14	2.08 s (CH ₃)

$$Diff = \delta_{cal} - \delta_{exp}$$

s : singulet , d : doublet , dd : doublet de doublet , t : triplet , Q : quadruplet

Les résultats des tableaux 9-11, montrent qu'il y'a une seule valeur de déplacement chimique de proton $\delta^1\text{H}$ de N-H dans les deux conformères Syn-Syn et Anti-Anti. On observe pour le conformère Syn-Syn que les déplacements chimiques de proton de N-H calculés en HF/6-31G(d,p) et en B3LYP/6-31G(d,p) sont: 13.88 et 14.52 ppm respectivement , et la valeur expérimentale est 12.31 ppm.

Pour le conformère Anti-Anti les valeurs calculées des déplacements chimiques de ^1H de N-H dans les deux niveaux HF/6-31G (d, p) et en B3LYP/6-31G (d, p) sont: 7.39 et 8.69 ppm respectivement, et la valeur expérimentale est 8.06 ppm.

Dans le conformère Syn-Anti on observe deux valeur de déplacement chimique de proton de N-H: les valeurs calculés en HF/6-31G (d, p) sont 13.92 et 7.71 ppm et en B3LYP/6-31G (d, p) on a 14.59 et 8.33 ppm , et les valeurs expérimentales sont 12.31 et 8.08 ppm.

La raison des différences dans les déplacements chimiques RMN de ^1H est due à la présence de la liaison hydrogène dans le conformère Syn.

Une corrélation linéaire entre les calculs théoriques et les données expérimentales des déplacements chimiques de proton ^1H est clairement évidente dans les figures 8-10

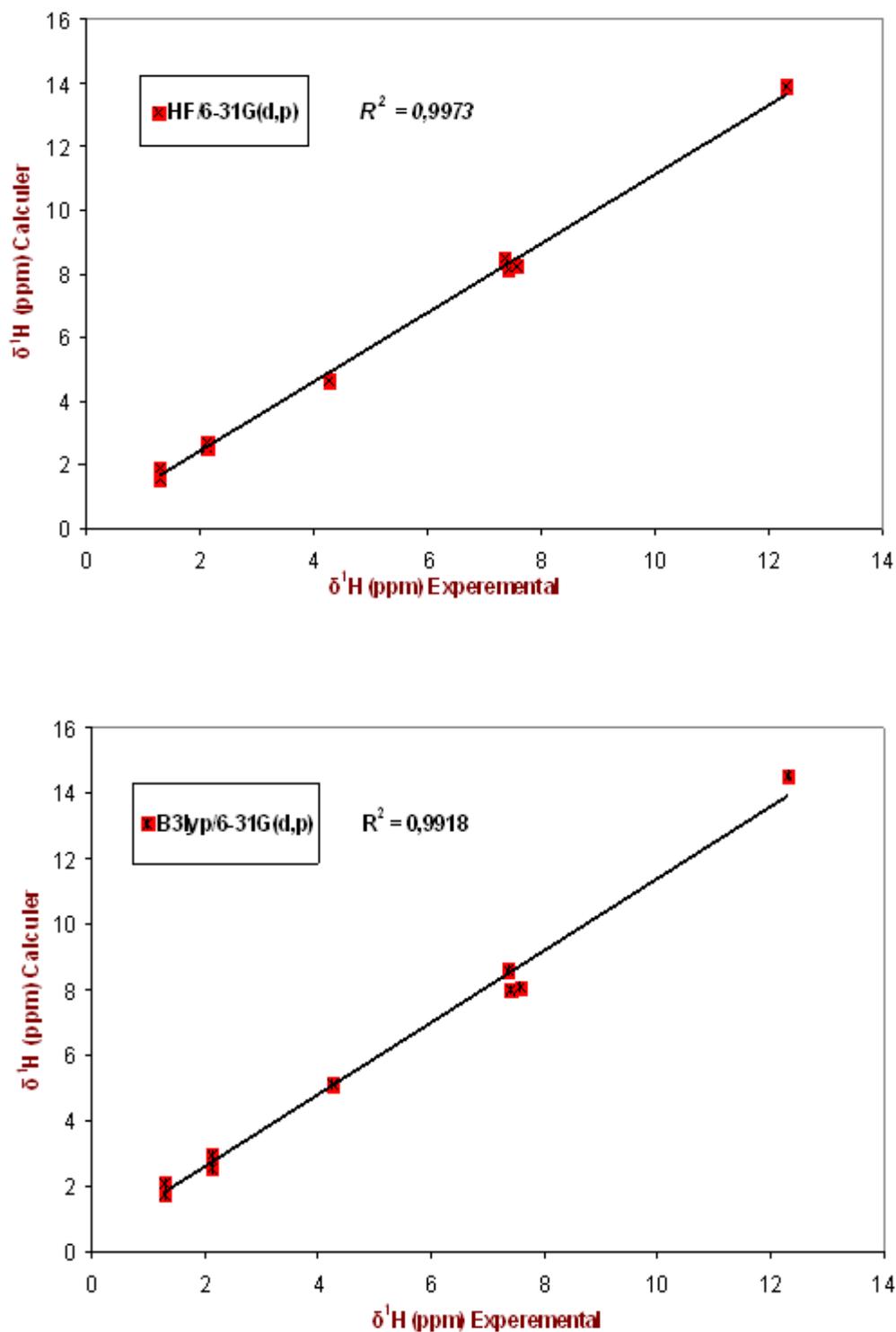


Figure 8 : La corrélation expérience-calcul du déplacement chimique de proton $\delta^1\text{H}$ (ppm) de Syn-Syn par les deux méthodes de calcul HF/DFT.

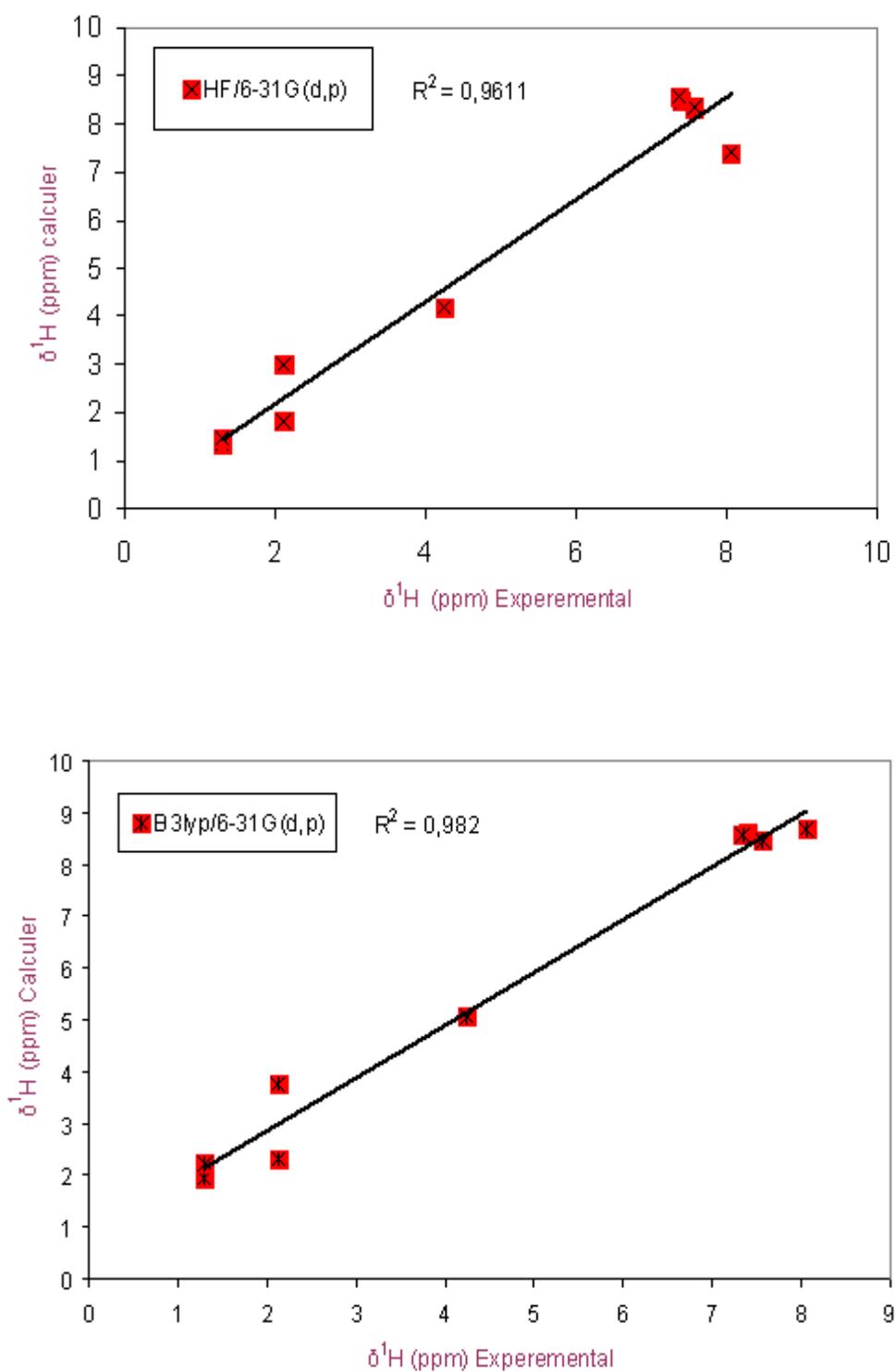


Figure 9 : La corrélation expérience-calcul du déplacement chimique de proton $\delta^1\text{H}$ (ppm) d'Anti-Anti par les deux méthodes de calcul HF/DFT.

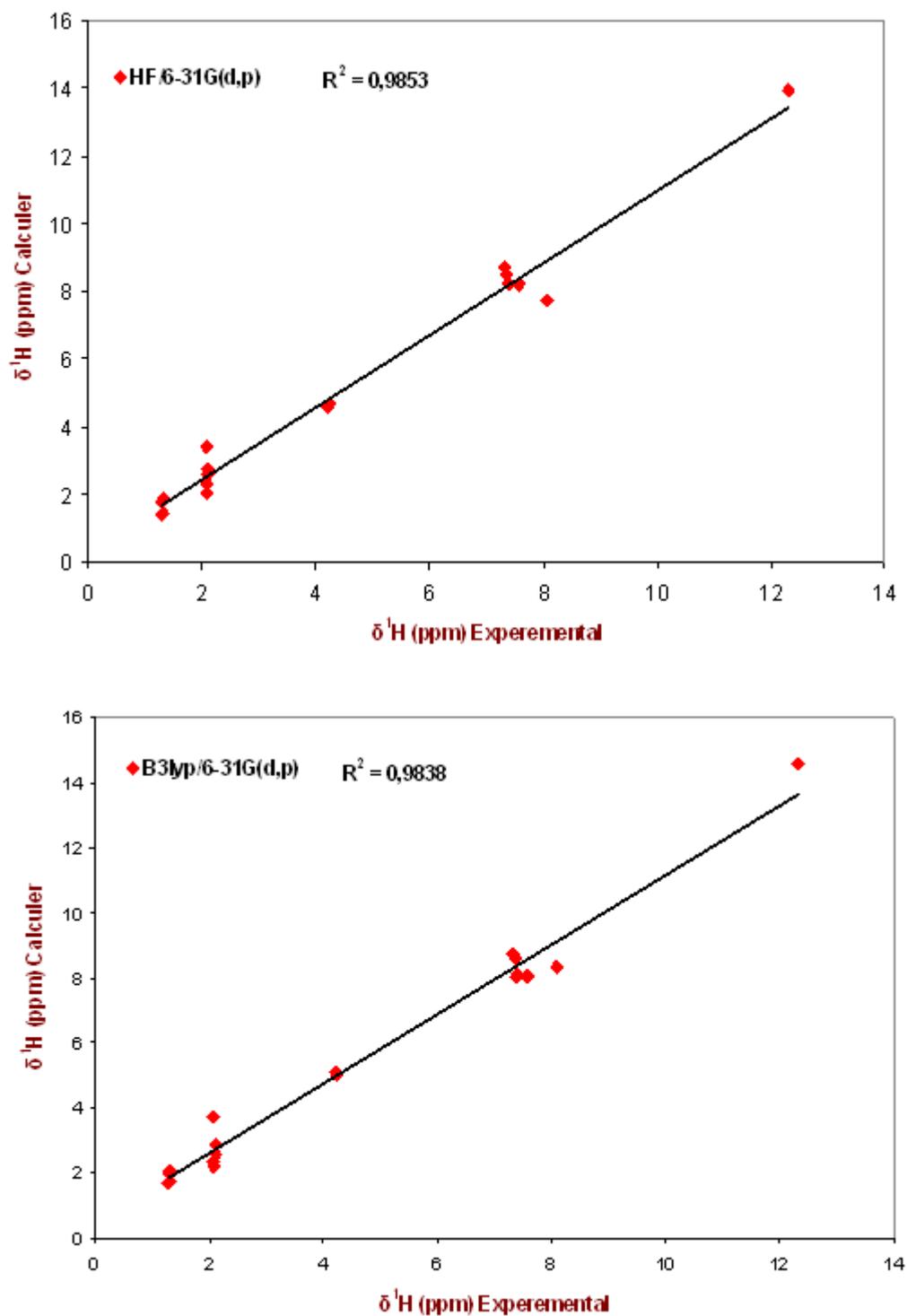


Figure 10 : La corrélation expérience-calcul du déplacement chimique de proton $\delta^1\text{H}$ (ppm) de Syn-Anti par les deux méthodes de calcul HF/DFT.

Les valeurs expérimentales et calculées pour le conformère *Syn-Syn* sont comparées figure 7. Une régression linéaire donne les résultats suivants :

en HF/6-31G(d,p) on a $\delta_{exp}=1.087\delta_{calc}+0.252$ avec un coefficient de corrélation

$r= 0,999$, et en B3LYP/6-31G (d, p) on a $\delta_{exp}=1.098\delta_{calc}+0.397$ avec un coefficient de corrélation $r= 0,996$

Les valeurs calculées et expérimentales pour le conformère *Anti-Anti* sont comparées figure 8. Une régression linéaire est effectuée et donne :

en HF/6-31G(d,p) on a $\delta_{exp}=1.058\delta_{calc}+0.082$ avec un coefficient de corrélation

$r = 0,980$, et en B3LYP/6-31G (d, p) on a $\delta_{exp}=1.018\delta_{calc}+0.836$ avec un coefficient de corrélation $r = 0,991$

Les valeurs calculées et expérimentales pour le conformère *Syn-Anti* sont comparées figure 8. Une régression linéaire est effectuée et donne :

en HF/6-31G(d,p) on a $\delta_{exp}=1.068\delta_{calc}+0.287$ avec un coefficient de corrélation

$r= 0,993$ et en B3LYP/6-31G (d, p) on a $\delta_{exp}=1.069\delta_{calc}+0.984$ avec un coefficient de corrélation $r= 0,992$

Les paramètres d'équation de régression pour la corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées des déplacements chimiques de proton pour les trois conformères *Syn-Syn*, *Syn-Anti*, et *Anti-Anti* est énumérés dans le tableau 15.

Tableau 15. Régression linéaire entre les déplacements chimiques calculés aux niveaux HF/6-31G (d, p) et B3lyp/6-31G (d, p) et expérimentales $\delta_{Exp} = a\delta_{cal} + b$, (r: coefficient de corrélation) de chaque conformères.

paramètres	<i>Syn-Syn</i>		<i>Syn-Anti</i>		<i>Anti-Anti</i>	
	HF/6-31G(d,p)	B3lyp-6-31G(d,p)	HF/6-31G(d,p)	B3lyp-6-31G(d,p)	HF/6-31G(d,p)	B3lyp-6-31G(d,p)
a	1.088	1.098	1.068	1.069	1.058	1.018
b	0.251	0.397	0.287	0.483	0.082	0.836
r	0.999	0.996	0.980	0.991	0.993	0.992

D'après les résultats de tableau 15 on observe que les deux méthodes HF et B3LYP sont en bon accord avec les données expérimentales

2.2. Calcul des constantes de couplage spin-spin J

La comparaison entre les constantes de couplage spin-spin des trois conformères calculés au niveau HF/6-31G (d,p) et B3LYP/6-31G (d,p) et expérimentaux sont présentés dans les tableaux 12, 13 et 14.

Tableau 12. Comparaison entre les constantes de couplage J (Hz) expérimentaux et calculées de Syn-Syn.

${}^n J_{H_x-H_y}$	Les constantes J (Hz)	Syn-Syn		
		Exp.[60]	HF/6-31G(d,p)	B3lyp/6-31G(d,p)
${}^3 J_{H35-H37}, {}^3 J_{H39-H40}$	$J_{56} = 8.75$		-3.97	8.7
${}^4 J_{H38-H39}, {}^4 J_{H36-H35}$	$J_{26} = 1.85$		15.98	1.6
${}^3 J_{H50-H51}, {}^3 J_{H41-H43}$	$J_{Et} = 7.12$		2.93	1.76
${}^3 J_{H49-H51}, {}^3 J_{H42-H43}$	$J_{Et} = 7.12$		2.93	1.77
${}^3 J_{H49-H53}, {}^3 J_{H42-H44}$	$J_{Et} = 7.12$		5.9	4.11
${}^3 J_{H50-H52}, {}^3 J_{H41-H45}$	$J_{Et} = 7.12$		5.9	4.1
${}^3 J_{H50-H53}, {}^3 J_{H41-H44}$	$J_{Et} = 7.12$		15.75	12.45
${}^3 J_{H49-H52}, {}^3 J_{H42-H45}$	$J_{Et} = 7.12$		15.98	12.43

Tableau 13. Comparaison entre les constants de couplage J (Hz) expérimentaux et calculées d'Anti-Anti.

Les constantes J (Hz)		<i>Anti-Anti</i>		
${}^n J_{H_x-H_y}$	<i>Exp.[60]</i>	<i>HF/6-31G(d,p)</i>	<i>B3lyp/6-31G(d,p)</i>	
${}^3 J_{H35-H37}, {}^3 J_{H39-H40}$	$J_{56} = 8.75$	-27.66	8.77	
${}^4 J_{H38-H39}, {}^4 J_{H36-H35}$	$J_{26} = 1.85$	40.95	1.87	
${}^3 J_{H50-H51}, {}^3 J_{H41-H43}$	$J_{Et} = 7.12$	3.08	1.93	
${}^3 J_{H49-H51}, {}^3 J_{H42-H43}$	$J_{Et} = 7.12$	3.08	1.93	
${}^3 J_{H49-H53}, {}^3 J_{H42-H44}$	$J_{Et} = 7.12$	6.11	4.39	
${}^3 J_{H50-H52}, {}^3 J_{H41-H45}$	$J_{Et} = 7.12$	6.11	4.39	
${}^3 J_{H50-H53}, {}^3 J_{H41-H44}$	$J_{Et} = 7.12$	16.83	13.95	
${}^3 J_{H42-H45}, {}^3 J_{H49-H52},$	$J_{Et} = 7.12$	16.83	13.95	

Tableau 14. Comparaison entre les constantes de couplage J (Hz) expérimentaux et calculées de Syn-Anti.

Les constantes J (Hz)		<i>Syn-Anti</i>		
${}^n J_{H_x-H_y}$	<i>Exp.[60]</i>	<i>HF/6-31G(d,p)</i>	<i>B3lyp/6-31Gd,p</i>	
<i>Syn</i>				
${}^3 J_{H35-H37}$	$J_{56} = 8,5$	-2.96	8.70	
${}^4 J_{H36-H35}$	$J_{26} = 1,9$	16.85	1.68	
${}^3 J_{H41-H43}$	$J_{Et} = 7.12$	2.93	1.76	
${}^3 J_{H42-H43}$	$J_{Et} = 7.12$	2.93	1.76	
${}^3 J_{H42-H44}$	$J_{Et} = 7.12$	5.9	4.1	
${}^3 J_{H41-H45}$	$J_{Et} = 7.12$	5.9	4.11	
${}^3 J_{H41-H44}$	$J_{Et} = 7.12$	15.75	12.42	
${}^3 J_{H42-H45}$	$J_{Et} = 7.12$	15.74	12.43	
<i>Anti</i>				
${}^3 J_{H39-H40}$	$J_{5'6'} = 8,5$	-3.91	8.72	
${}^4 J_{H38-H39}$	$J_{2'6'} = 1,9$	15.42	1.46	
${}^3 J_{H50-H51}$	$J_{Et} = 7.12$	2.94	1.77	
${}^3 J_{H49-H51}$	$J_{Et} = 7.12$	2.94	1.77	
${}^3 J_{H49-H53}$	$J_{Et} = 7.12$	5.88	4.1	
${}^3 J_{H50-H52}$	$J_{Et} = 7.12$	5.88	4.1	
${}^3 J_{H50-H53}$	$J_{Et} = 7.12$	15.76	12.44	
${}^3 J_{H49-H52}$	$J_{Et} = 7.12$	15.75	12.43	

Les constantes de couplages calculées avec la fonctionnelle B3LYP pour les trois conformères sont la plus proches aux valeurs expérimentales.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons calculés les déplacements chimiques de proton ^1H et de carbon ^{13}C et les constants de couplage spin-spin J de résonance magnétiques nucléaires (RMN) des trois conformères du 3,3'-dichloro-4,4'-diphynyle dihydrazone éthyle pyruvate.

Nous avons mise en ouvre pour cela des calculs aux niveaux des deux méthodes HF/6-31G (d, p) et B3LYP/6-31G (d, p).

Nous avons constaté que la méthode HF/6-31G (d, p) est très adaptée au calcul de la détermination des déplacements chimiques de proton ^1H pour les deux conformères Syn-Syn, et Anti-Anti, et pour le conformère Syn-Anti c'est la méthode B3LYP/6-31G (d,p) la plus adaptée .

Concernant les calculs des constantes de couplage J , nous avons remarqué que l'utilisation de la méthode B3LYP/6-31G (d, p) peut donner des valeurs très proches aux valeurs expérimentales. Un très bonne accord entre les valeurs des déplacements chimiques de proton ^1H calculées et les données expérimentales avec des coefficients de corrélation 0.999, 0.991, 0.993 pour Syn-Syn, Syn-Anti, et Anti-Anti respectivement est observé.

Références

Références :

- [1] S. Scheiner. *Oxford University Press, Oxford. 1997.*
- [2] M. Brut, thèse d'état. Université Toulouse III-Paul Sabatier.2009.
- [3] F. Cavillon, Thèse d'état. Université des sciences et technologies de Lille. 2007.
- [4] J. D. Watson, F. H. Crick. *Nature (London) 171: 737-38, 1953.*
- [5] Werner,A.Uher, *Ann. Chem. 332 : 261-97.1902.*
- [6] Hantzsch,A.,. *Berichte 43:3049-76. 1910.*
- [7] Pfeiffer,P..*Berichte 47: 1580-95. 1914.*
- [8] Moore,T.S. and T.F.Winmill, , *chem. Soc. 101: 1635-76. 1912.*
- [9] Huggins,M.L., , *Angew.Chem.Int. 10: 147-52. 1971.*
- [10] Latimer, W.M. and W.H. Rodebush.,. *J.Am.Chem.Soc.42: 1419-33.1920.*
- [11] Pauling,L., *J Am Chem Soc 53: 1367-1400. 1931.*
- [12] Huggins,M.L.,. *J.Am. Chem. Soc.53: 3190-91.1931.*
- [13] Pauling, L.,. *J. Am. Chem. Soc. 57: 2680-84. 1935.*
- [14] Bernal,J.D. and H.D.Megaw. *Proc. Roy. Soc.(London) 151A: 384-410.1935.*
- [15] Huggins,M.L.,. *J. phys. Chem. 40: 723-31. 1936.*
- [16] Huggins,M.L.,. *J. Org. Chem. 1: 405 56. 1936.*
- [17] Pauling,L., *J. Am. Chem. Soc.94: 58. 1936.*
- [18] Nagakura,S. and M. Gouterman. *J.Phys.Chem. 26: 881. 1957.*
- [19] Bonnet.M. and A.Julg. *J.Phys.Chem. 59: 723. 1962.*
- [20] Etter, M.C. *Accts. Chem. Res. 23: 120-126. 1990.*
- [21] Pauling,L., , NY : *Cornell University Press. 1939.*
- [22] <http://chimge.Unil.ch/en/inter/11120.htm>
- [23] T. Steiner, , *Angew. Chem. Int. Ed. 41 : 48–76.2002.*
- [24] H. Kupperts, and S. M. Jessen.. *Zeit fur Krist 203 :167-82. 1993.*
- [25] A. George, Jeffrey. *An introduction to hydrogen bond. Oxford University Press, Inc.1997.*
- [26] J.E.Del Bene, Shavitt.. *Int J contum Chem 23: 445-52. 1989.*
- [27] Legon,A.C. and D.J.Millen.*Chem. Rev. 86: 635-57. 1993.*
- [28] R. Sabbah et M. Gouali, *Aus. J. Chem., 47,1994.*
- [29] A. Julg, *Chimie Théorique, Dunod, Paris,1964.*
- [30] E.A. Heath, P Singh and Y. Ebisuzaki, *Acta Cryst., C48(1992).1960.*

Références

- [31] A. L. Lehninger, D. L. Nelson, and M. M. Cox, Worth Publishers, New York, 2000.
- [32] Saenger, *Annu. Rev. Biophys. Chem.* 16: 93-114. 1987.
- [33] M.H. Jamvüz and Jan CZ. Doborwolski. *J Molec Struct* 293: 143- 46. 1993.
- [34] J.Gaultier and C. Hauw. *Acta Cryst B*25: 546-48. 1969.
- [35] A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold, , *Chem. Rev.* 88: 899–926. 1988.
- [36] W. Saenger,. Springer-Verlag, New York. 1984.
- [37] G. E. Schulz and R. H. Schirmer,. Springer-Verlag, New York. 1979.
- [38] L. Pauling, the Nature of the chemical Bond Cornell University Press, Ithaca, New York. 1960.
- [39] G. R. Desiraju and T. Steiner. Oxford University Press, Oxford. 1999.
- [40] L. Pauling, R. B. Corey, and H. R. Branson, , *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 37: 205–211 .1951.
- [41] S. Scheiner, *Theor. Chim. Acta*, 57, 71. 1980.
- [42] T. P. Tauer, M. E. Derrick, and C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A*, 109, 191. 2005.
- [43] Y. Zhao, and D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.*, 41, 157 .2008.
- [44] Y. Zhao, O. Tishchenko, and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B*, 109, 19046. 2005.
- [45] L. Rao, H. Ke, G. Fu, X. Xu, and Y. Yan, *J. Chem. Theory Comput.*, 5, 86 .2009.
- [46] J. Antony, and S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 5287. 2006.
- [47] P. Jurecka, J. Cerny, P. Hobze, and D. R. Salahub, *J. Comput. Chem.*, 28, 555. 2007.
- [48] K. Wolinski, J. F. Hilton, and P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 8251 .1990.
- [49] J. E. D. Bene, S. A. Perera, R. J. Bartlett, M. Yañez, O. Mó, J. Elguero, J. and I. Alkorta, *J. Phys. Chem. A*, 107, 107.2003.
- [50] M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *CH/p Interaction: Evidence, Nature, and Consequences*, 1998.
- [51] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, New York, 1997.
- [52] T. W. Panunto, Z. Urbanczyk-Lipkowska, R. Johnson, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 7786.1987.
- [53] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 864-871. 1964.
- [54] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 1133-1139. 1965.
- [55] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33 8800-8802. 1986.
- [56] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 3865-3868. 1996.
- [57] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 785-789. 1988.
- [58] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 3098-3100. 1988.

Références

- [59] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 5648-5652. 1993.
- [60] A. Frisch, M. Frisch, *Gaussian, Inc.* 1999.
- [61] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian J. Phys.* 58 1200-1211. 1980.
- [62] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, Wiley Intersciences Publication. 1986.
- [63] M. Frisch, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 80 3265-3269. 1984.
- [64] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* 27 789-807. 1974.
- [65] K. Wolinski, J. F Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* 112 8251-8260. 1990
- [66] F. London, *J. Phys. Radium* 8 397-409. 1937.
- [67] J. R. Cheeseman, G. Gary, W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* 104 5497-5509. 1996.
- [68] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, 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, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Cliford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.04*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [69] GaussView, Gaussian, Inc. (Carnegie Office Park-Building 6 Pittsburgh PA 151064 USA), Copyright © 2000-2003 Semichem. Inc
- [70] I. P. Kitaw, Oskikh. Khim. 1970.
- [71] D. Zeghough, L. Nouari, S. Hocine. *Heterocycles*, Vol. 65, No. 7, 2005.
- [72] Nakanici. K
- [73] M. V. Trapaidzs, these Kand. Candidate. Khima Nayouk.
- [74] A. F. Griaznov, these Kand, Kinia.

Références

[75] Dj.Zeghough, thèse Ph.D.

[76]. F. London, I. Phys. Radium 8, 397 .1937.

[77]. (a) H.F. Hamerka, Mol. Phys. 1, 203 .1958.(b) H.F. Hamerka, Mol. Phys. 2, 64 .1959.

[78]. R. Ditchfield, Mol. Phys. 27, 789 .1974..

[79]. K. Wolinsky, J.F. Hinton, P. Pulay, J. Am. Chem. Soc. 112, 8251 .1990.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Nous avons présenté dans le cadre de ce mémoire des calculs théorique sur les conformères de 3,3'-dichloro-4,4'-diphynyle dihydrazone éthyle pyruvate, mettant en évidence la présence de liaison hydrogène intramoléculaire de type N-H...O.

Tous les calculs ont été effectués sur la plateforme Romeo II de l'université de Reims-France avec le code Gaussian03. Nous avons choisis les méthodes ab initio, et la théorie de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory) comme niveau appréciable vu la taille des molécules.

L'optimisation de la géométrie des différentes conformères Syn-Syn, Syn-Anti, et Anti-Anti de la structure étudié avec les méthodes HF/6-31G (d, p), et B3LYP/6-31G (d, p), est un préalable aux calculs des déplacements chimique de proton ^1H , de carbone ^{13}C et des constantes de couplage spin-spin de RMN. Les calculs effectués montrent que la conformation la plus stable de l'hydrazone est le conformère Syn-Syn. Les valeurs de déplacements chimiques de proton $\delta \text{ } ^1\text{H}$ (ppm) et les constantes de couplages calculées sont comparées avec les résultats expérimentaux. Nous avons remarqué que les constantes de couplage calculées avec la méthode B3LYP/6-31G(d,p) pour les trois conformères est la plus proche aux valeurs expérimentales. Le niveau HF/6-31G(d,p) peut être considéré comme une méthode acceptable pour obtenir des déplacements chimiques de proton ^1H comparable aux valeurs expérimentales.

Toute fois les résultats obtenus ne peuvent être pris pour valeurs de références. Ici dans ce mémoire l'objectif était de confirmer la facilité de séparer les trois conformères observée expérimentalement. Nous avons dans ce travail mis en évidence l'apport des calculs pour valider certaines observations expérimentales.

Résumé

Ce travail concerne les calculs théorique des déplacements chimique et des constantes de couplage RMN des conformères de 3,3'-dichloro-4,4'-diphynyle dihydrazone éthyle pyruvate, mittent en évidence la présence de liaison hydrogène intramoléculaire type N - H...O.

Les calculs ont été effectués avec le programme Gaussian03 en utilisant les méthodes ab initio/HF/6-31G (d, p) et DFT/B3LYP/6-31G (d, p). Les valeurs calculées des déplacements chimique et des constantes de couplage RMN des conformères étudiées sont comparées avec les données expérimentales. Dans cette étude nous avons pu obtenir une bonne corrélation entre les calculs théoriques et les données expérimentales des déplacements chimiques de proton.

Abstract

This work concerns a theoretical calculation of NMR chemical shifts and coupling constants for the conformers of 3,3'-dichloro-4,4'-diphynyle dihydrazone éthyle pyruvate, showing evidence of intramolecular hydrogen bond N-H ...O.

The calculation were done with the Gaussian03 version using the ab initio/HF/6-31G(d,p) and DFT/B3LYP/6-31G (d,p) theoretical level. The calculated values of NMR chemical shifts and coupling constants are compared with experimental data available. In this study excellent correlation were obtained between theoretical calculation and experimental data of the proton chemical shifts.

ملخص

هذا العمل يخص الحسابات النظرية للإزاحات الكيميائية و ثوابت البط RMN لمتماكبات المركب 3,3'-ثنائي كلور -4,4'-ثنائي فينيل ثنائي هيدرازون اثيل بيروفات, مع وجود الرابطة الهيدروجينية داخل الجزيئية N-H...O. أجريت الحسابات مع برنامج Gaussian03 باستخدام الطرق (DFT/B3LYP/6-31G (d, p) و ab initio/HF/6-31G (d, p). تم مقارنة الحسابات النظرية للإزاحات الكيميائية و ثوابت الربط RMN مع المعطيات التجريبية. في هذه الدراسة حصلنا على وجود علاقة جيدة بين الحسابات النظرية و المعطيات التجريبية للإزاحات الكيميائية للبروتون.