

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère d'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj



Faculté des sciences et des technologies

Domaine des sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Mémoire de master

Thème

**INITIATION À UNE ÉTUDE
THÉORIQUE PAR DRX ET DFT D'UNE
BASE DE SCHIFF DÉRIVÉ DE DHA.**

Présentées par :
M^{me} ZERAIBI Kahina
M^{lle} ADROUCHE Wafa

Encadrée par :
M^{me} TABTI Salima

Promotion : .../.../2020

Jury de soutenance :

Encadreur	: TABTI Salima	MCA	Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi BBA
Co-Encadreur	: RAHMOUNI Samra	MCB	Université Ferhat ABBAS Sétif
Examineur 1	: KHALLEDI Mohamed Reda	MCA	Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi BBA
Examineur 2	: BOUNAB Farida	MAA	Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi BBA

2019-2020

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu, le seul Miséricordieux, de nous avoir aider à surmonter toutes les difficultés lors de nos études, et qui nous a donné l'énergie et de la volonté et surtout le courage pour terminer ce modeste travail .

Nous tenons à adresser nos plus chaleureux remerciements à **M^{me} Tabti Salima** d'avoir accepté de diriger ce travail. Surtout pour sa patience et sa confiance , grâce a ses orientations , sa disponibilité à tout moment malgré le confinement et la distance . son soutien constant et ses conseils qu'elle nos prodiguée tout au long de ce travail. Nous sommes très reconnaissant envers elle pour son aide, aussi pour sa bonne humeur .

Sans oublier le Co-encadreur **M^{me} Rahmouni Samra** pour le soutien et la bonne direction.

Nos remerciements s'adressent également à **Mr. Khalladi** pour son aide précieuse, et son temps consacré à l'organisation et l'ajustement.

Nos vifs remerciements vont aux membres du jury et l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche, en acceptent d'examiner notre travail et de l'enrichit par leurs propositions.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire

On n'oublie pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Dédicace :

*Je dédie ce mémoire à :
Mes chers parents, que nulle dédicace ne
puisse exprimer mes sincères sentiments,
pour leur patience illimitée, leur
encouragement contenu, leur aide et pour le
soutien qu'ils ont offert tout long de mes
études.*

*Mes frères : Lotfi, Bachir et ma chère sœur
Mariam pour leur grand amour.*

Toute ma famille, et mes amis.

Mon binôme Kahina et toute sa famille.

*Tous ceux qui ont contribué de près ou de
loin pour que ce projet soit possible.*

Je vous dis merci !

Wafa.

Dédicace :

Ce dédicace à :

*Ma chère famille à ma mère et mon Père qui
me donnent la tendresse et la force.*

*Mes parents m'ont soutenus tout au long de
ce travail, que dieu vous offre la santé et Une
longue vie.*

Mes frères Oussama et Mohamed.

*Celui que j'aime beaucoup mon mari
Soufiane Belazzoug.*

Mes chères sœurs Amel Asma et Linda.

*Ma jolie puce la plus belle amie au monde
Wafa.*

*Et à la fin je remercie du fond du cœur toute
la famille Zeraibi, Allouche et Belazzoug et
sans oublier toutes les personnes qui m'ont
aidé pour faire ce travail.*

Kahina.

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction.....2

Chapitre I: Rappels bibliographiques

Introduction5

I- Généralité sur les bases de Schiff6

I.1- Définition des bases de Schiff6

I.2- Mécanisme réactionnel6

I.3- Classification des bases de Schiff7

I.4- Applications des bases de Schiff9

II- Recherche bibliographique sur les bases de Schiff dérivés de le DHA10

II.1- Aperçu général sur l'acide déhydroacétique10

II.2- Préparation de l'acide déhydroacétique10

II.3- Caractérisations physico-chimiques de la molécule de DHA11

II.4- Importances des bases de Schiff dérivés de le DHA13

Chapitre II : Méthodes des études théoriques

Introduction15

Partie I : Etude cristallographique

I.1- Généralité16

I.2- Diffraction des rayons X (DRX)17

I.3- Principes de la DRX17

I.4- Théorie de détermination de la structure par diffraction de rayon X18

Partie II : Aspect théorique et méthode de calcul

II.1- Choix de la méthode de calcul19

II.2- Interprétation comparative19

II.3- Les orbitales moléculaires Frontière (FMOs).....19

Sommaire

II.4- Concepts Chimiques et indices des réactivités dérivant de la DFT	21
Chapitre III : Résultats et discussions	
Introduction	23
Partie I : Méthodes expérimentales	
I.1- Synthèse et caractérisation.....	24
Partie II : Méthodes théoriques	
II.1) - Etude cristallographiques.....	25
II.1).1-Description de la structure de la molécule	25
II.1).2- Maille élémentaire et réseau cristallin.....	26
II.1).3 - Liaisons et angles.....	27
II.2) - Etude structurale par DFT.....	29
II.2).1- Distances et angles	29
II.2).2- Interprétation comparative	30
II.2).3- Spectre Infrarouge	31
II.2).4- Spectre électronique	33
II.2).5- Les orbitales moléculaires Frontière (FMOs).....	34
II.2).6- Les indices de Réactivité	35
II.2).7- Conclusion.....	36
Conclusion générale et perspectives	38
Références bibliographiques	
Résumé	

Liste des abreviations

Abréviation	Signification
ΔE	L'écart d'énergie
η	Dureté chimique (hardness)
ω	Indice d'électrophilicité globale
λ	Longueur d'onde
ν	la fréquence
Å°	Angström
A	Affinité électronique
B3LYP	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
C	Concentration Molaire
DHA	Acide Déhydroacétique
DFT	Density Functional Theory
DRX	Diffraction des rayons X
FT-IR	Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier
FMO	Frontier Moléculair Orbital
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
h	Constante de Planck
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IR	Infrarouge
I	Potentiel d'ionisation
IMS2	Marseille Institute of Molecular Science
LANL2DZ	Los Alamos National Laboratory 2-double-z
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OM	Orbital Moléculaire
Pc : μ	Potentiel chimique
UV-Vis	Spectrophotométrie d'absorption moléculaire domaine Ultra-Violet visible

Liste des tableaux

Chapitre I : Rappels bibliographiques.

Tableau I.1: Différents types de bases de Schiff	8
---	---

Chapitre III : Résultats et discussions.

Tableau III.1: Distances interatomiques et angles de liaisons.....	28
---	----

Tableau III.2 : Principales caractéristiques calculées pour la molécule.....	30
---	----

Tableau III.3: Erreur relative (Δ) en %.....	31
--	----

Tableau III.4: Principales bandes caractéristiques de l'IR attribuées à la molécule.....	33
---	----

Tableau III.5: Énergie des orbitales frontières (eV) de la molécule au niveau théorique (DFT/B3LYP/ LanL2DZ).....	35
--	----

Tableau III.6: l'énergie HOMO, l'énergie LUMO, le potentiel d'ionisation(I), l'affinité électronique (A), la dureté globale (η), le potentiel chimique (μ)et l'électrophilicité(ω) de la base de schiff dérivé DHA.....	36
--	----

Liste des figures

Chapitre I : Rappels bibliographiques.

Figure I.1 : Processus réactionnel d'obtention d'une base de Schiff.....	6
Figure I.2: Mécanisme réactionnel général de formation des imines.	7
Figure II.1 : Structure de DHA.....	10
Figure II.2 : Représentant les différentes voies de la synthèse de DHA.....	11
Figure II.3 : Les diverses formules de DHA	11
Figure II.4 : L'effet de température et concentration d'amine sur DHA.....	12
Figure II.5 : L'effet de température et concentration d'acide sur DHA.....	12
Figure II.6 : DHA comme antimicrobien.....	13
Figure II.7 : Pharmacophores potentiel obtenus à partir du DHA.....	13

Chapitre II : Méthodes des études théoriques.

Figure II.1 : Arrangement des atomes d'un cristal.....	16
Figure II.2 : Représentation schématique d'un réseau plan.....	17
Figure II.3 : Schéma orbitélaire simplifié d'une molécule stable.....	20

Chapitre III : Résultats et discussions.

Figure III.1: Représentation de la structure d'une base de schiff dérivé de DHA.....	24
Figure III.2: Représentation en perspective de la molécule avec numérotation des atomes...25	25
Figure III.3: Angle entre les deux plans (cycle de DHA et le phényl) de la molécule.....26	26
Figure III.4: Maille élémentaire de la molécule (Z=2).....	26
Figure III.5: Vue plans du réseau cristallin de la molécule.....	27
Figure III.6 : Géométrie optimisée de la molécule.....	29
Figure III.7 : Spectres infrarouge de la molécule (a) expérimentale, (b) théorique.....	32
Figure III.8: (a) principale orbitale de départ et d'arrivée de transition et (b) Spectre électronique d'absorption expérimentale de la molécule.....	34
Figure III.9: Représentation des Orbitales Moléculaires (OM) de la molécule.....	35

Introduction générale

Introduction générale :

Toute recherche théorique est sous-tendue par deux motivations : la compréhension et la prévision, c'est-à-dire ; la compréhension de ce qui a déjà été fait et la prévision de ce qui est éventuellement réalisable. [1]

Actuellement la chimie computationnelle couvre toutes les branches de la chimie. Son but est l'obtention, par calcul des résultats appropriés aux problèmes rencontrés en chimie tels : les propriétés thermodynamiques, l'étude des systèmes complexes, les grandeurs géométriques, les fréquences de vibrations, les chemins réactionnels et d'autres grandeurs qui ne sont pas accessibles par l'expérience comme exemple les propriétés de l'état de transition. [2]

La recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques et biochimiques sont aujourd'hui souvent associées à une étude par l'utilisation de méthodes théoriques telle que la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Cette dernière est une technique permettant, non seulement de représenter les propriétés et les réactions chimiques mais aussi de manipuler les modèles des structures en deux ou trois dimensions. Contrairement à ses débuts, la modélisation moléculaire est aujourd'hui mieux reconnue. D'ailleurs, en 1998, le prix Nobel de chimie a été décerné à John. A. Pople et Walter Kohn pour leurs travaux dans les domaines de la chimie informatique et de la modélisation moléculaire (chimie quantique). De même en 1992, Rudolph A. Marcus reçut le prix Nobel pour ses travaux théoriques sur le transfert des électrons, et en 1981, Kenichi Fukui, Roald Hoffmann reçurent le même prix pour leurs travaux théoriques sur les réactions chimiques. [1]

Les composés hétérocycliques oxygénés et azotés, forment aujourd'hui une classe de substances très importante. Des recherches ne cessent de montrer leurs applications intéressantes dans le domaine pharmacologique, biologique et industriel. [3] L'acide déhydroacétique est un composé monocyclique à six chaînons renfermant un atome d'oxygène [4], il peut être isolé à partir des sources naturelles et joue un rôle important dans la synthèse organique, et il est utilisé dans la préparation de nouveaux dérivés fonctionnels à large spectre d'application [5].

Ce mémoire est réparti, en deux parties :

- ❖ Une partie bibliographique :

- Dont on a donné au premier lieu des rappels sur les bases de Schiff et les dérivés de DHA.
- Ensuite on a donné un bref résumé sur la DRX et la théorie de la fonctionnelle de densité DFT.
- ❖ Une partie expérimentale dont on a eu la chance d'avoir des initiations sur l'utilisation des logiciels :
 - ✓ MERCURY 2.3 qui nous a aidé à avoir un peu de cristallographie de la molécule étudiée, telque la maille cristalline, les paramètres de maille.
 - ✓ GAUSSIAN : apprendre des initiations sur quelques principes de calculs théoriques et l'interprétation des résultats trouvés et la faire comparer avec ceux trouvés en expérimental.

Et enfin, on a clôturé ce modeste travail par une conclusion et quelques perspectives.

Chapitre I: Rappels bibliographiques

Introduction :

Les bases de Schiff portent réellement le nom de leur inventeur Hugo Schiff (1834-1915) qui fut le premier chimiste à synthétiser ce type de composés. ^[6] Ils sont des composés porteurs du groupe fonctionnel imine ($-C = N-$). Ce sont les produits de condensation d'amines primaires avec des composés carbonylés. ^{[7] [8]}

Les bases de Schiff sont très importantes dans leurs utilisations, quelque soit dans la chimie organique, analytique et industrielle, surtout ils jouent un rôle essentiel spécialement dans la médecine, comme des produits antibactériens et anti-tumoraux, ainsi que leurs capacités de capturer les ions métalliques, dans les systèmes biologiques et les industries. ^[6]

On est intéressé dans notre travail par l'étude théorique d'une molécule bases de Schiff dérivés de l'acide déhydroacétique DHA qui est un produit industriel disponible utilisé comme un fongicide, bactéricide et aussi comme matière première très importante dans la synthèse organique. ^[5]

Le premier chapitre sert à la description bibliographique des bases de schiff, leurs Classifications, préparation et bien sur leurs utilisations néfastes dans plusieurs domaines. Ensuite on va spécifier notre étude sur les bases de Schiff dérivés de la DHA dont on va donner une brève bibliographie sur cette molécule intéressante.

I- Généralité sur les bases de Schiff :

I.1- Définition des bases de Schiff : Les composés contenant un groupe $-C=N-$ sont connus comme imines ou azométhine aussi nommées « base de Schiff ». ^[9] Leurs préparations est faite par une simple réaction de condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde sur une amine primaire ^[10] comme le montre la figure suivant :

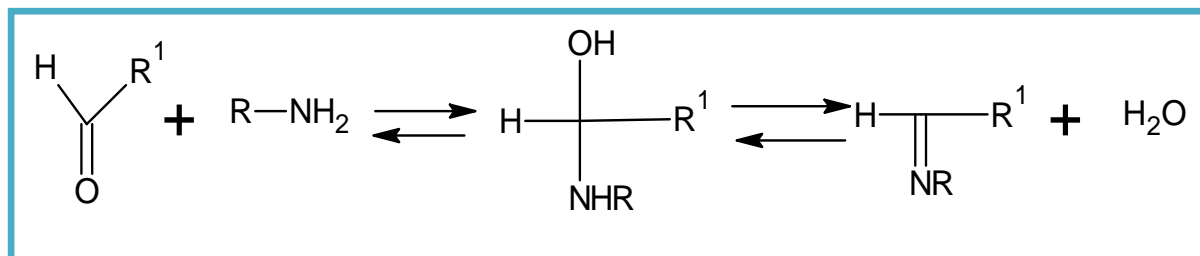


Figure I.1 : Processus réactionnel d'obtention d'une base de Schiff.

Le mécanisme de formation d'une base de Schiff est réalisé par l'addition d'un nucléophile (amine) sur le au groupe carbonyle. L'amine réagit avec l'aldéhyde ou la cétone pour donner un composé de condensation intermédiaire instable appelé amino alcool. Qu'ils se déshydratent en milieu acide pour donner des imines.

Les bases de Schiff sont des molécules qui portent au minimum un hétéroatome talques N, O, S,... sur cela elles portent aussi le nom ligands vu leurs capacités à ce se coordonner avec les métaux, donc elles peuvent être classifiées comme des ligands monodentate, bidentate et polydentate ^[11] ; des ligands qui jouent un rôle important dans la chimie de coordination car ils forment facilement des complexes métalliques stables avec la plupart des ions métalliques par des liaisons de coordination.

Les bases de Schiff contenant des substituants aromatiques sont généralement plus stables que ceux ne contenant que des substituants aliphatiques (alkyles ou cycloalkyles) et cela pour des raisons de la délocalisation du système π . Cependant la basicité des bases de Schiff aliphatiques est largement supérieure à celle des bases de Schiff aromatiques. ^[9]

I.2- Mécanisme réactionnel : La synthèse des bases de schiff est réalisée généralement dans un milieu alcoolique souvent reflux. La réaction se produit en milieu acide comme catalyseur, la figure I.2: illustre le mécanisme réactionnel général de formation des imines.

La première étape consiste à activer le caractère électrophile du dérivé carbonyle par protonation de l'atome d'oxygène. Ensuite l'addition de l'amine primaire sur l'électrophile,

permet une attaque nucléophile de l'atome d'azote sur le carbone carbonyle, ayant pour résultat un intermédiaire normalement instable qui devient après une simple déprotonation stable. Puis l'atome d'oxygène capte le proton cédé par l'azote, cette protonation de cette dernière transforme l'hydrolyse (-OH) en un bon groupement partant (-OH₂) qui peut être éliminé par le basculement du doublet électronique libre de l'azote. L'ion iminium ainsi formé conduit à la formation du produit final s'appelle l'imine par simple déprotonation.

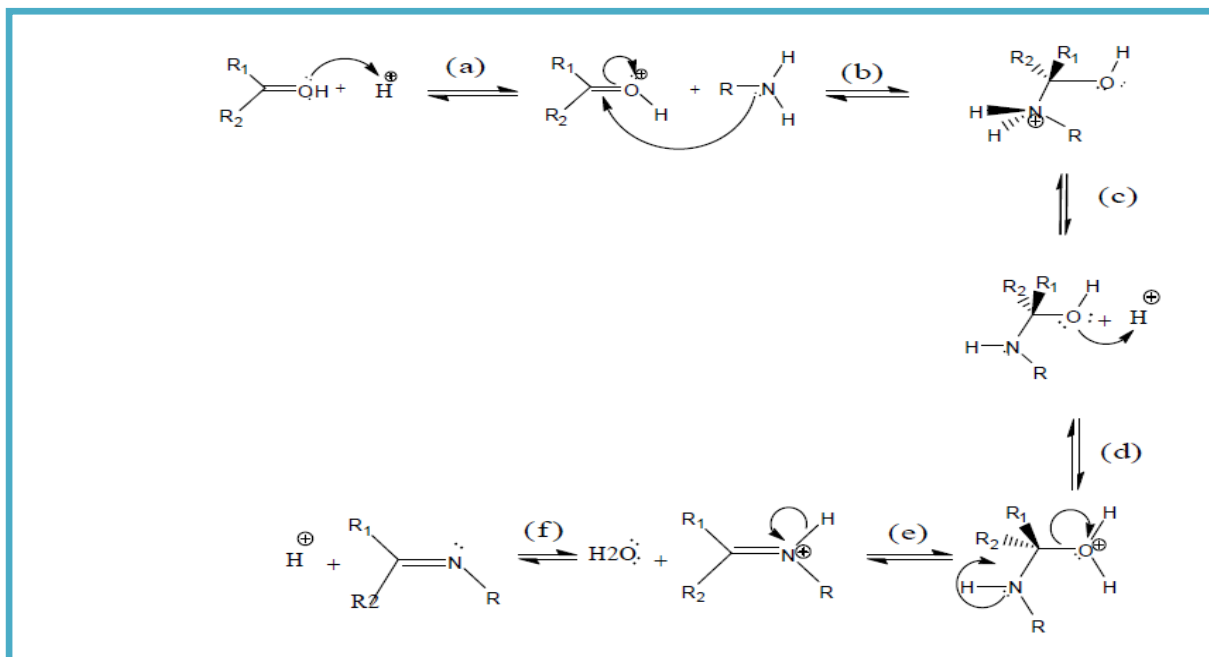
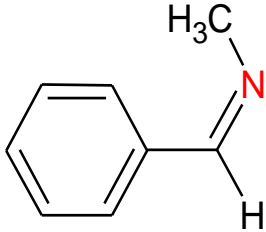
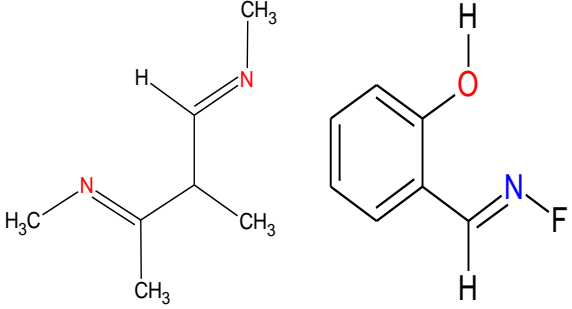
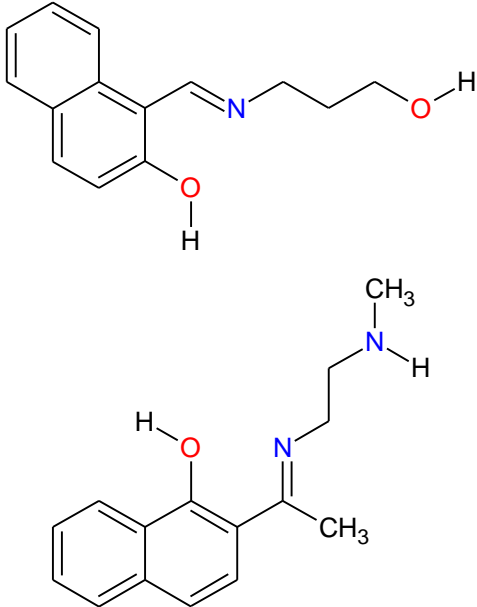
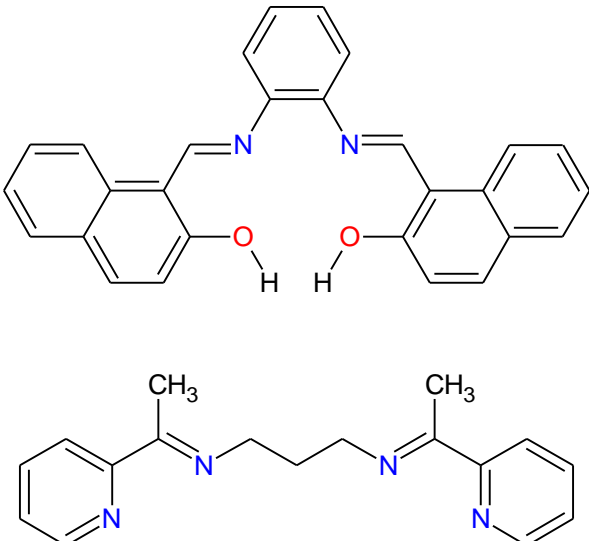
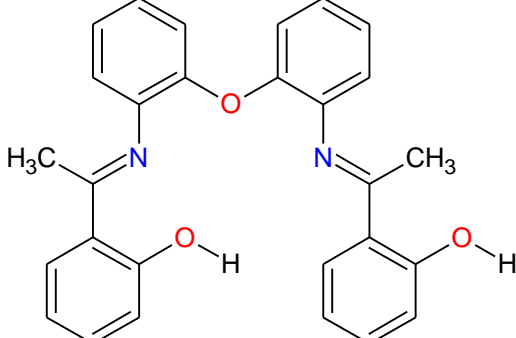


Figure I.2: Mécanisme réactionnel général de formation des imines. [12]

I.3- Classification des bases de Schiff : Les bases de Schiff sont classées suivant leurs sites de coordination [13] selon plusieurs structures : mono, bi, tri, tétra, penta, hexa...et polydentate [14] Les exemples dans le tableau I.1 donnés ci-après montrent les différents types de structures de ces bases de Schiff :

Tableau I.1 : Différents types de bases de Schiff.

Bases de Schiff monodentates :	Bases de Schiff bidentates :
 <p>Chemical structure of a monodentate Schiff base: benzaldehyde imine with a methyl group on the nitrogen atom.</p>	 <p>Chemical structures of two bidentate Schiff bases: a bis-imine with two methyl groups on the nitrogens, and a Schiff base with a hydroxyl group and a fluorine atom on the nitrogen.</p>
Bases de Schiff tridentates :	Bases de Schiff tétradentates :
 <p>Chemical structures of two tridentate Schiff bases: a Schiff base with a hydroxyl group and a long chain ending in a secondary amine, and a Schiff base with a hydroxyl group and a methyl group on the nitrogen.</p>	 <p>Chemical structures of two tetradentate Schiff bases: a bis-imine with two hydroxyl groups, and a bis-imine with two methyl groups and two pyridine rings.</p>
Bases de Schiff pentadentates :	
 <p>Chemical structure of a pentadentate Schiff base: a bis-imine with two methyl groups, two hydroxyl groups, and a biphenyl bridge.</p>	

I.4- Applications des bases de Schiff : Grâce à leurs importances dans la vie humaines, les bases de schiff et leurs complexes sont exploités dans divers domaines, parmi les quels on cite : ^[15]

- ❖ Des études récentes ont montré que les complexes bases de schiff de métaux de transitions ont été utilisés comme catalyseurs efficaces dans les différents champs de synthèses. ^[15]
- ❖ De puis quelques années, on assiste à travers la littérature scientifique à un intérêt concernant les bases de schiff qui présentent des activités biologiques spécifiques, en général reliées à la présence de ce groupement fonctionnel. ^[11]
- ❖ des nombreuses études récemment réalisées sur les bases de schiff ont mis en exergue pour ces systèmes d'excellentes propriétés inhibitrices de corrosion, vis-à-vis de matériaux divers tels : l'acier, le cuivre, l'aluminium et le zinc. ^[16]
- ❖ Ainsi leur utilisation dans le domaine de la chimie analytique (titrage, précipitation et séparation des métaux dans les mélanges). ^[15]

II- Recherche bibliographique sur les bases de Schiff dérivés de le DHA :

II.1- Aperçu général sur l'acide déhydroacétique : L'acide déhydroacétique (DHA) (Figure II.1) est un hétérocycle monooxygéné de formule brute $C_8H_8O_4$. Il est connu depuis longtemps et sa structure a été définitivement établie en 1892 par F-Feist. [3] son nom selon l'IUPAC est le 3-acetyl-4-hydroxy-6-méthyl-pyran-2-one. Il est issu des sources naturelles et il a été obtenu pour la première fois par chauffage de l'acétoacétate d'éthyle.

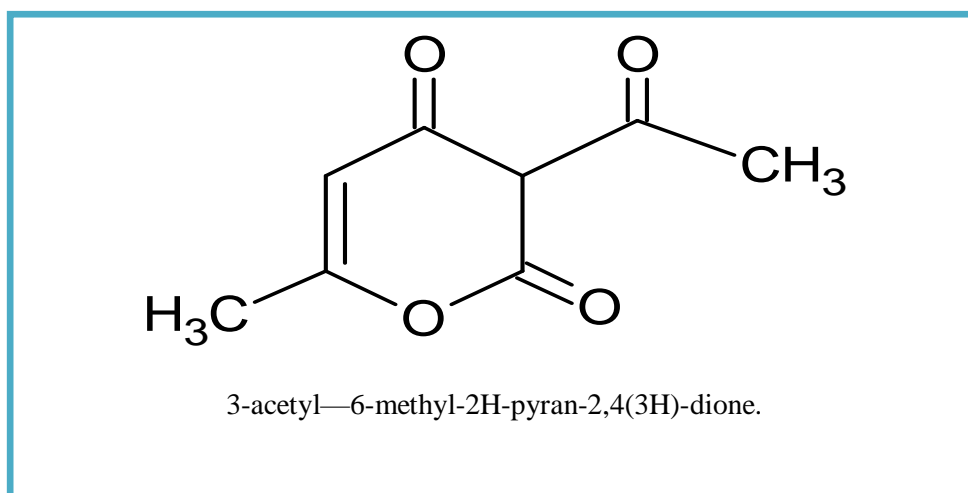


Figure II.1 : Structure de DHA. [17]

II.2- Préparation de l'acide déhydroacétique: L'acide DHA peut être préparé selon différentes voies de synthèse [18] (figure II.2):

- ❖ La polymérisation de quatre molécules de cétènes.
- ❖ Une déshydratation de l'acide acetyl-acétique-2,4-diacétyl.
- ❖ La condensation de deux molécules de l'acétoacétate d'éthyle (en utilisant un catalyseur basique), et c'est la voie la plus utilisée, mais en utilisant un catalyseur acide l'auto condensation donne le: 4,6-diméthyle-2H-pyran-2-one-5-acide carboxylique (iso acide déhydroacétique).

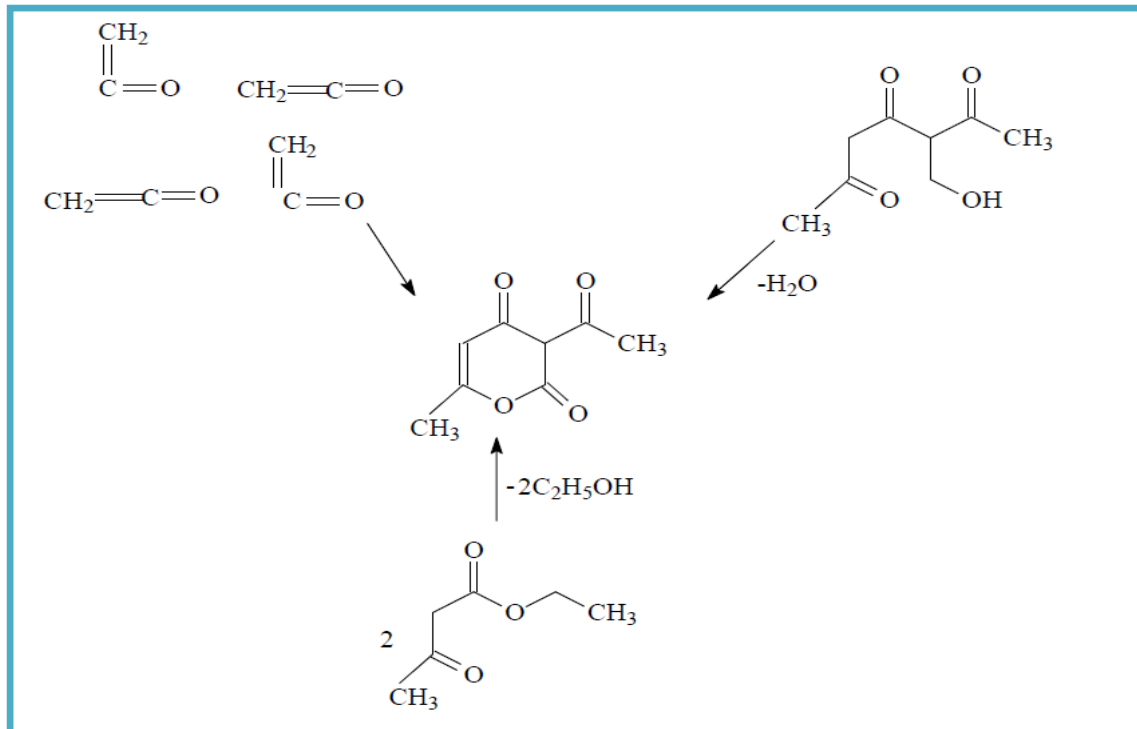


Figure II.2: Représentant les différentes voies de la synthèse de DHA. [17]

II.3- Caractérisations physico-chimiques de la molécule de DHA :

Les chimistes adoptent pour le DHA divers formules. Ces dernières se convertissent l'une dans l'autre et qui ne diffère que par la position d'un hydrogène, comme les montre la figure II.3 : [3]

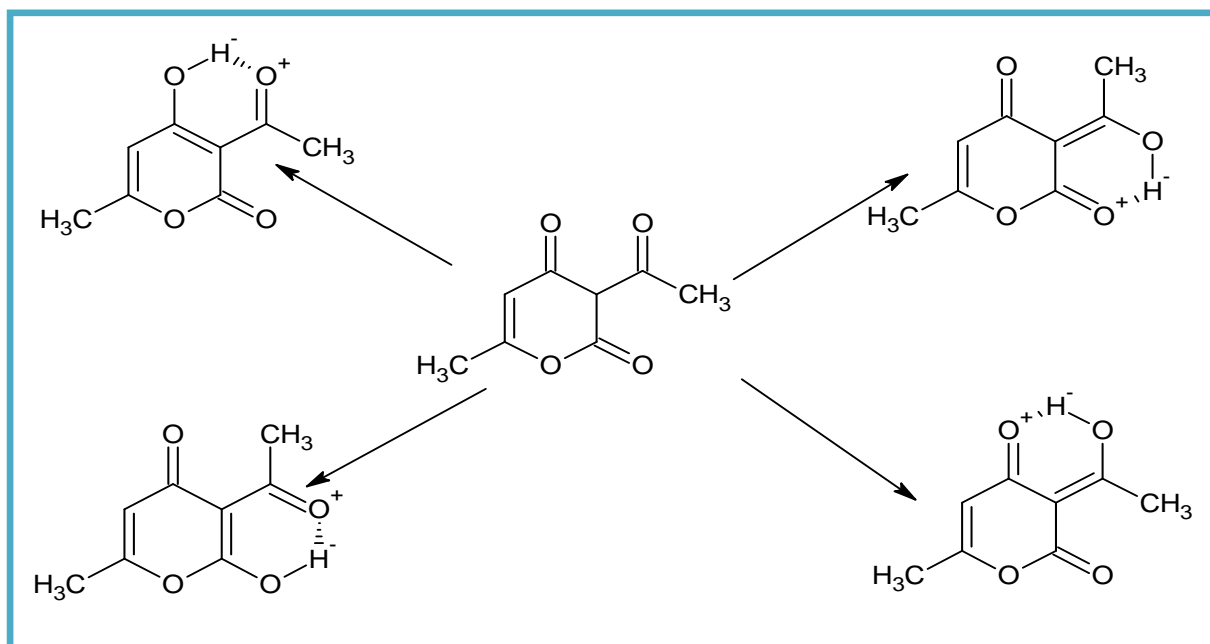


Figure II.3 : Les diverses formules de DHA.

Les hydrogènes des hydroxyles peuvent alors s'ioniser pour donner au DHA un caractère acide, d'où son nom acide déhydroacétique.

En effet, dans des conditions énergiques (température et concentration d'amine), le DHA conduit directement aux 4-pyridones, mais à froid il permet d'isoler certains dérivés avec conservation du cycle pyronique, pour donner un dialkylaminoheptadiène en présence d'un excès d'amine. (figure II.4) :^[3]

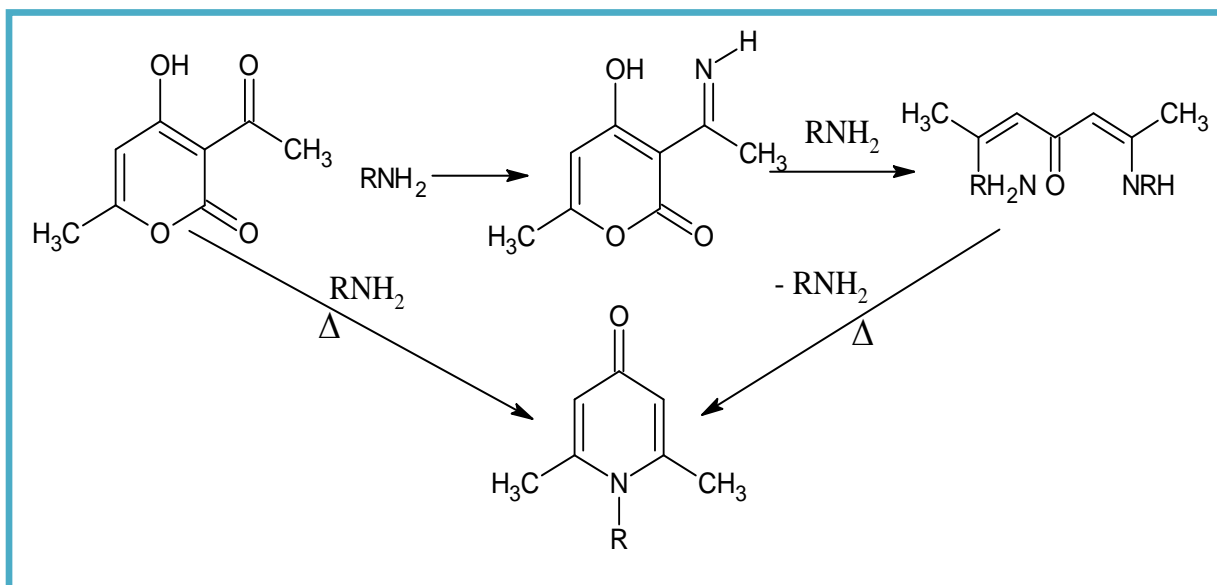


Figure II.4 : L'effet de température et concentration d'amine sur DHA.

En milieu acide, le DHA conduit à d'autres produits suivant la nature de l'acide, sa concentration et la température de la réaction (figure II.5) :^[3]

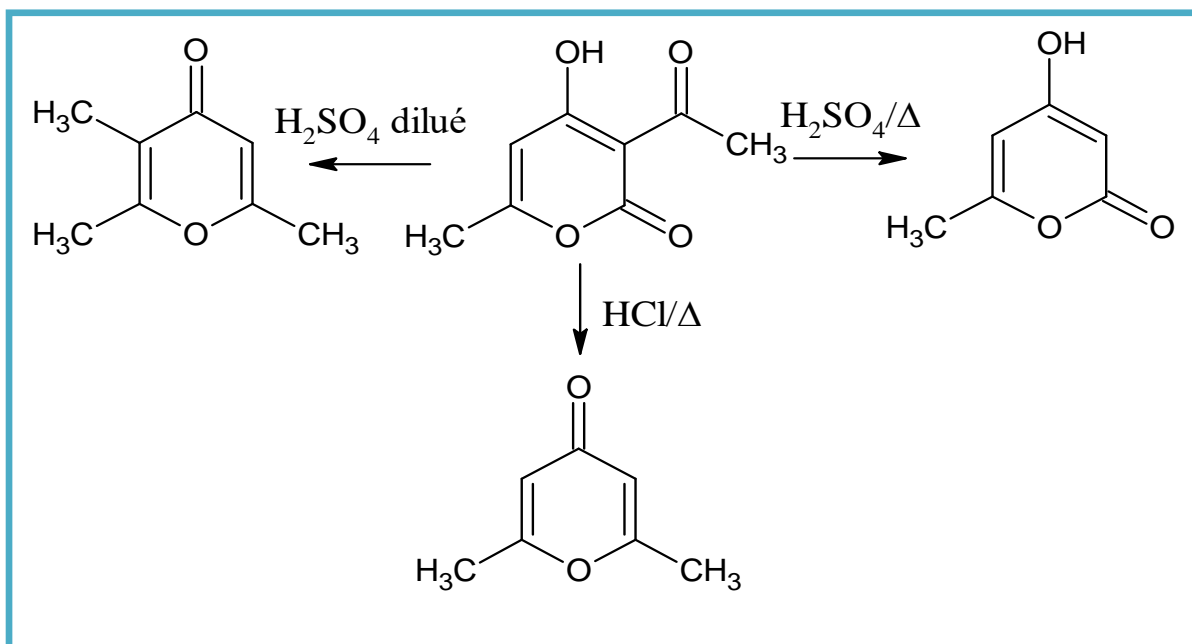
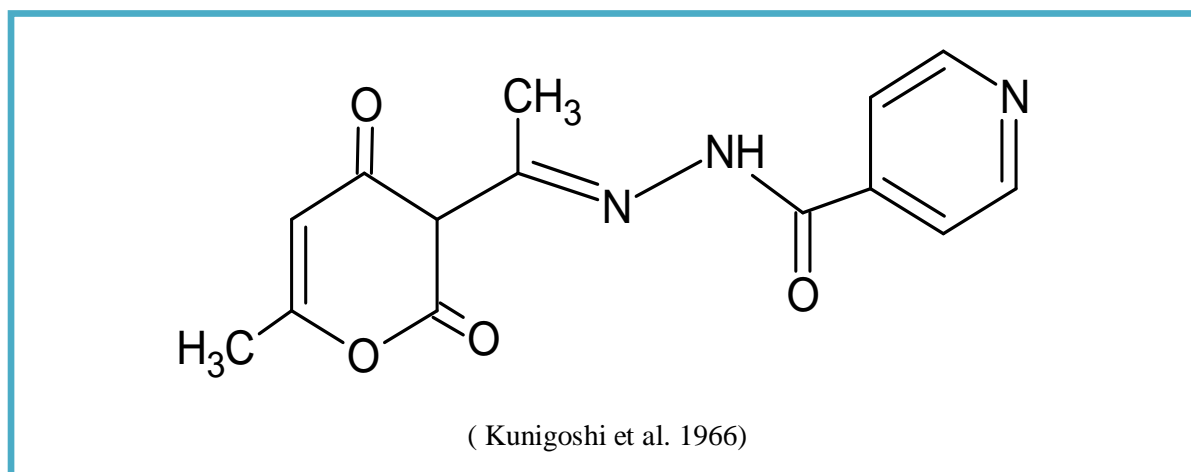
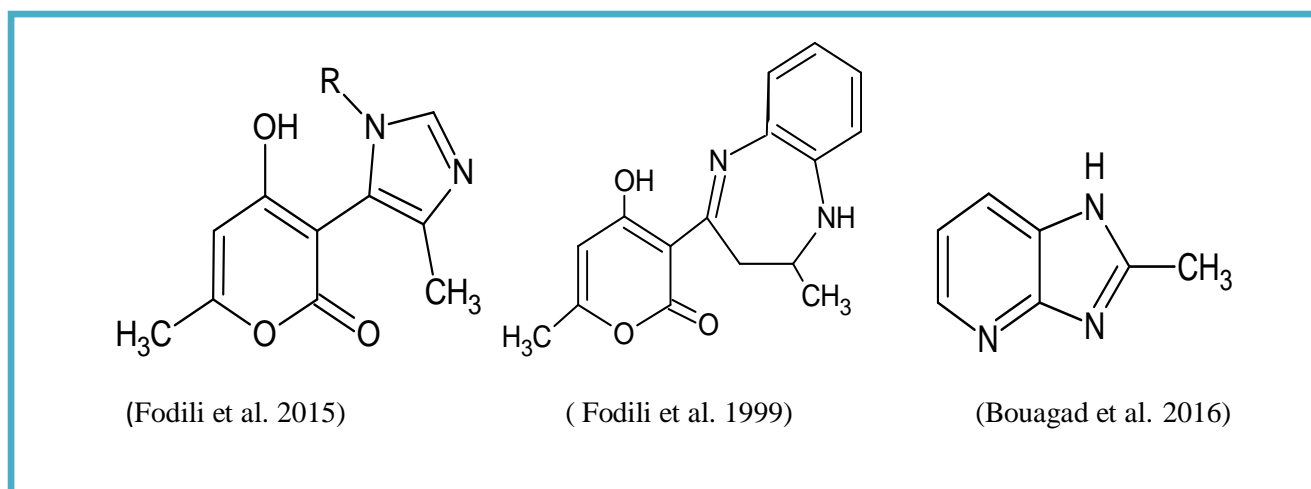


Figure II.5 : L'effet de température et concentration d'acide sur DHA.

II.4- Importances des bases de schiff dérivés de DHA :

L'acide déhydroacétique, l'un des lactanes, qui est très répandue dans les produits naturels et présente des activités biologiques divers. DHA est couramment utilisé comme agent de conservation, antimicrobien ou encore antifongique. Il est également utilisé comme une molécule de départ polyvalente pour la synthèse de nombreux pharmacophores avec variété d'activités. [19]

**Figure II.6:** DHA comme antimicrobien.**Figure II.7 :** Pharmacophores potentiel obtenus à partir du DHA.

Chapitre II :

Méthodes des études théoriques

Introduction :

La simulation numérique est un outil informatique à très haute efficacité. Son utilisation est devenue de plus en plus courante, voire nécessaire dans divers domaines de la science. En chimie, le développement des programmes informatiques a permis de mettre au point des techniques de calcul de plus en plus poussées permettant de rendre possible une étude rigoureuse de systèmes très complexes.

Parmi toutes les méthodes spectroscopiques d'identification moléculaire, la DRX demeure la première source d'informations sur la structure des molécules à trois dimensions. Cette méthode est un outil très performant et universel de déterminer les propriétés physico-chimiques d'un cristal, qu'ils sont étroitement liées à l'arrangement spécial des atomes dans la matière. Les conditions expérimentales n'étant pas toujours exploitables, alors des méthodes prévisionnelles de conformation se sont développées. Les plus connues sont celles qui s'appuient sur des méthodes de calculs tels que la DFT. ^[1]

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) propose quant à elle une approche totalement différente du traitement de la corrélation électronique. Les méthodes de DFT (**Density Functional Theory**) ont acquis une popularité grandissante dans les dernières années, et elles constituent une alternative de choix (coût faible de temps de calculs, résultats précis), aux méthodes ab-initio.

Dans ce chapitre nous présenterons brefs rappels des différents outils théoriques que nous avons utilisés.

Partie I : Etude cristallographique :

I.1- Généralité : La cristallographie est la science des cristaux, elle étudie la forme extérieure, la structure interne, la croissance et les propriétés physiques des cristaux. A l'origine, la cristallographie, était descriptive et constituait une branche de la minéralogie. [20]

Le cristal est un solide, constitué d'un assemblage périodique des particules (figure III.1). Il peut être décrit par translation suivant les trois directions de référence d'une entité de base qu'on appelle la maille. [21]

La maille élémentaire est le plus petit volume cristallin construit sur trois translations les plus courtes indépendantes du cristal. Elle est définie par trois vecteurs qui génèrent ainsi six paramètres de maille : les trois longueurs des vecteurs a , b , c et les trois angles entre ces vecteurs α , β , γ . [22]

Le réseau cristallin est décrit par une entité mathématique de base appelée **réseau**. C'est un ensemble de points qui n'a aucune matérialité. L'ensemble des points M forme les **nœuds** du réseau, occupés ou non par des particules (figure III.2). [23]

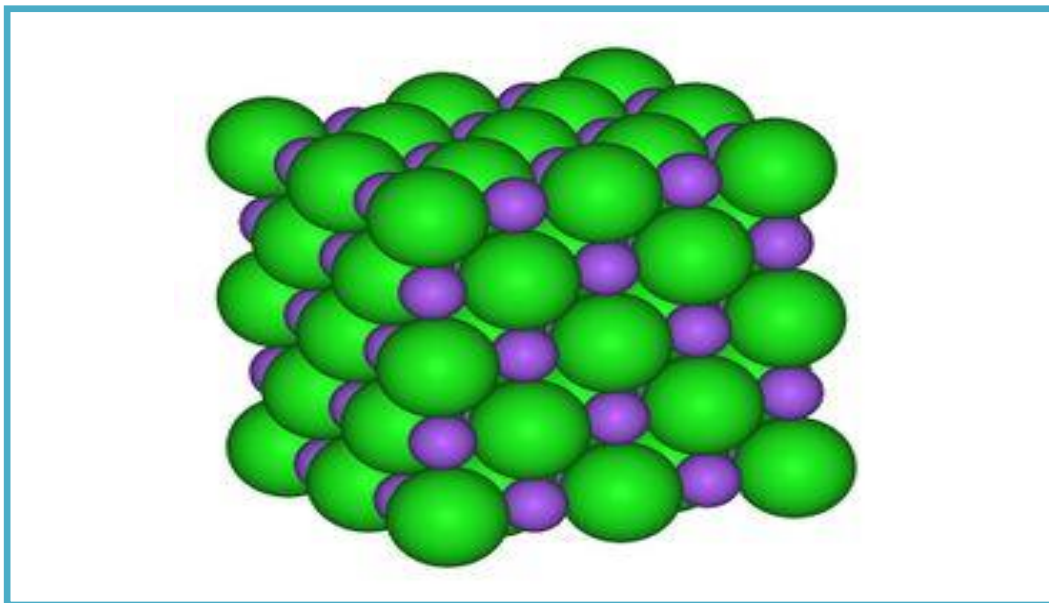


Figure II.1 : Arrangement des atomes d'un cristal.

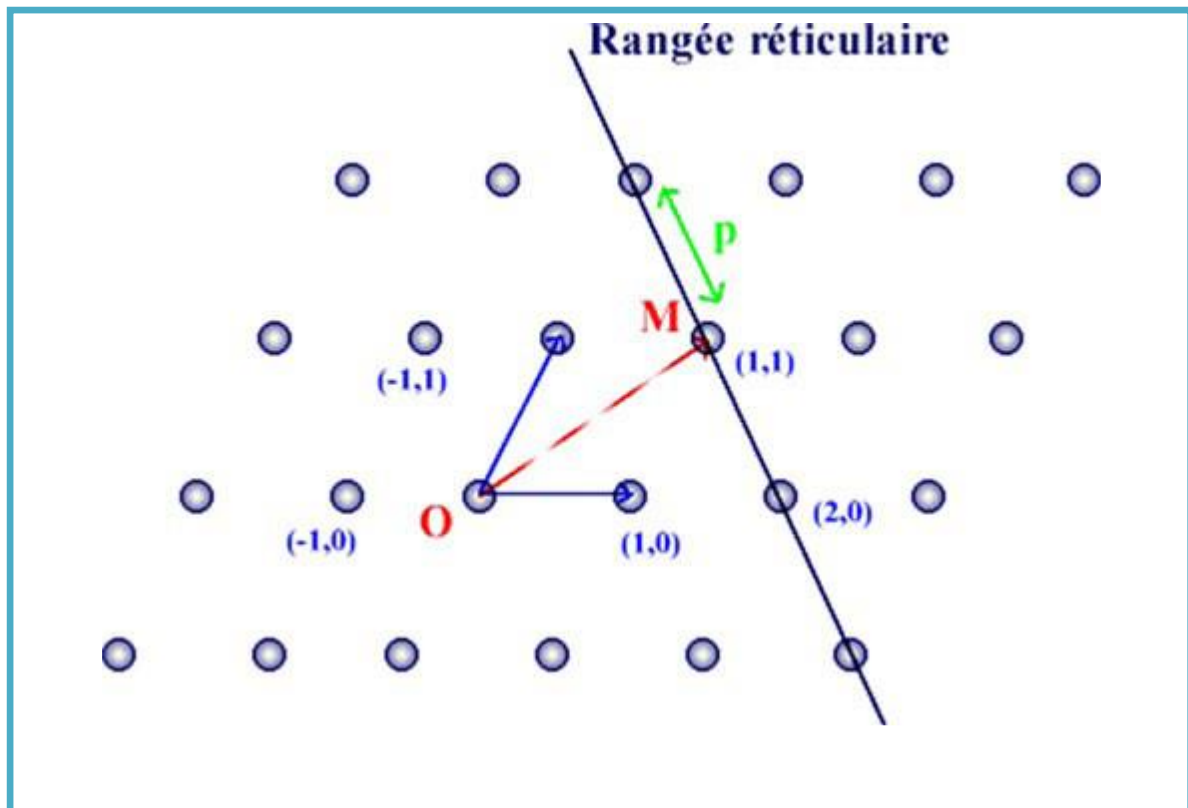


Figure II.2 : Représentation schématique d'un réseau plan.

I.2- Diffraction des rayons X (DRX) : La diffraction est une technique dont l'utilisation va de la simple identification des cristaux jusqu'à la détermination de leur structure atomique. Elle permet non seulement d'accéder à des paramètres structuraux (arrangement des atomes, paramètres de maille...) mais fournit également des informations sur la microstructure de l'échantillon (taille et forme des domaines cohérents). Pour étudier des systèmes cristallisés, les rayons X sont les plus employés car leur longueur d'onde est proche de 1 Å, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans la matière condensée. [24]

I.3- Principes de la DRX : La DRX est principalement utilisée pour l'identification de phases. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. Lorsque les rayons X entrent en contact avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire :

- L'absorption,
- La transmission,
- La fluorescence,
- La diffusion. [25]

I.4- Théorie de détermination de la structure par diffraction de rayon X : La DRX est une technique expérimentale de choix pour caractériser la structure tridimensionnelle d'un composé à l'état cristallin. La diffraction des rayons X sur l'échantillon monocristallin reste la technique la plus efficace lorsque la détermination de sa structure cristallographique. Il faut tout de même noter qu'il n'est pas toujours facile d'obtenir le monocristal désiré pour une étude fondamentale. ^[17]

Partie II : Aspect théorique et méthode de calcul :**II-1- Choix de la méthode de calcul :**

En 1927, Thomas et Fermi sont proposés l'idée d'utiliser la densité comme variable en lieu et place de la fonction d'onde. [26] Les méthodes DFT [27] sont actuellement le meilleur choix pour les calculs de la structure électronique des composés. Ces méthodes ont montré leur efficacité pour le calcul des molécules de taille importante, comportant quelques centaines d'atomes. Ces méthodes donnent avec le temps des calculs relativement raisonnables et des résultats satisfaisants. Il existe plusieurs logiciels de calculs dans la chimie quantique. Pour notre travail nous avons essentiellement utilisé le programme Gaussian09 [28] et son interface graphique GaussView. Gaussian est un logiciel utilisé par les chimistes, les ingénieurs chimistes, les biochimistes, les physiciens et d'autres chercheurs, 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 de vibration, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires provenant de ces types de base de calcul. Dans ce chapitre tous les calculs ont été réalisés à l'aide du programme Gaussian09D (D: version développer en 2014 à l'université de Lyon-1 par le groupe de H. Chermette), en utilisant la théorie fonctionnelle de la Densité (DFT) et la base gaussienne LANL2DZ. La fonctionnelle adoptée dans ce travail est la fonctionnelle hybride GD-B3lyp [29]. Les optimisations de géométrie sont réalisées en phase gazeuse.

II-2- Interprétation comparative :

Le calcul d'erreur dû à l'écart entre la valeur théorique et celle expérimentale permettra de déterminer le meilleur base de calcul en comparant nos résultats avec l'expérience. Ce calcul d'erreur se fait en utilisant la formule ci-dessous:

$$\Delta = \frac{|Val\ exp - Val\ theo|}{Val\ exp}$$

II-3- Les orbitales moléculaires Frontière (FMOs) :

Les orbitales frontières jouent un rôle très important pour la détermination de la façon de formation de l'état de transition entre les molécules. Ainsi pour indiquer la réactivité chimique et la stabilité d'une molécule. Thermodynamiquement une molécule est dite stable, si l'écart énergétique significatif sépare les orbitales moléculaires (OM) occupées, qui sont généralement liantes et /ou non liantes, des OM vacantes qui sont généralement anti-liantes. [30] Cette situation générale est schématisée sur la figure (II.3).

En 1952, K. Fukui a montré l'existence d'une corrélation entre la densité électronique des orbitales moléculaires frontières et la réactivité chimique des hydrocarbures aromatiques. D'après lui, lorsqu'on étudie une réaction chimique à contrôle frontalier, seules deux orbitales moléculaires présentent un réel intérêt : la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO). Les orbitales frontières sont désignées :

- ✓ HOMO : **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital.
- ✓ LUMO : **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital. ^[31]

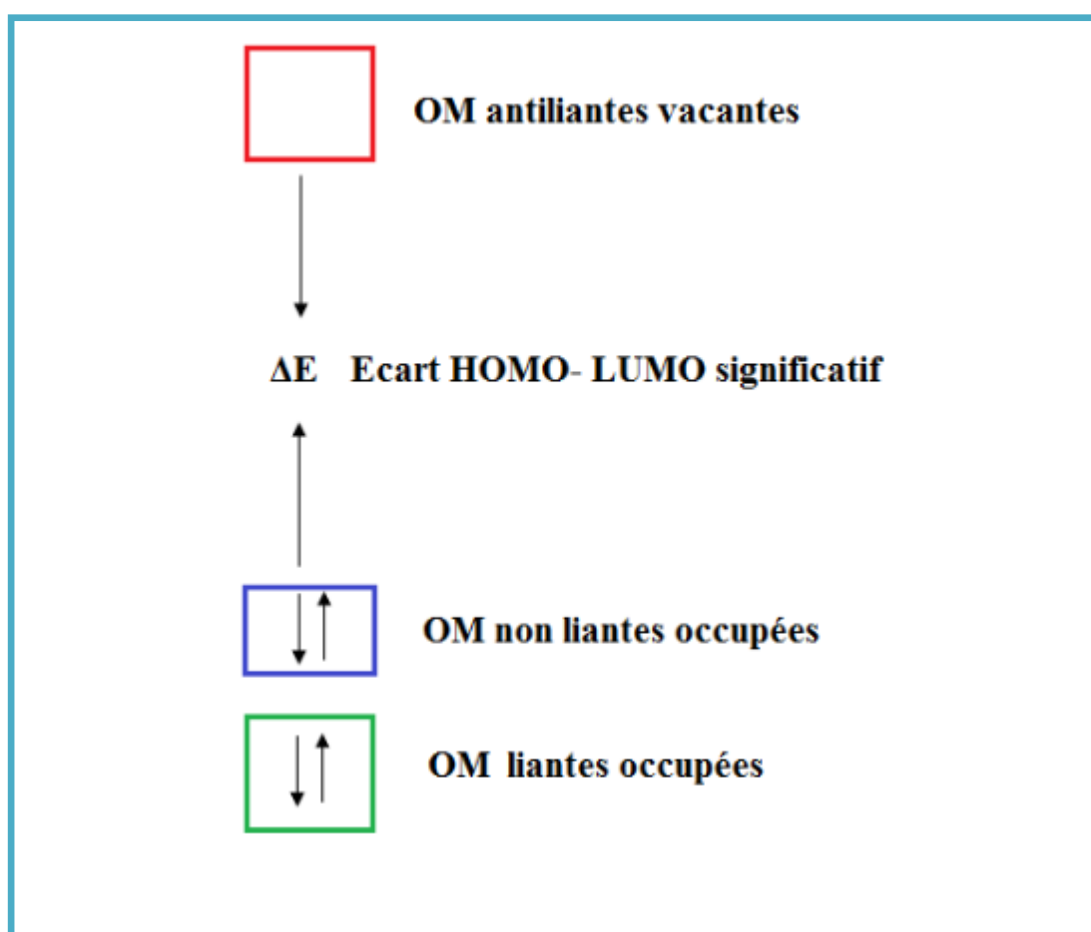


Figure II.3:Schéma orbitalaire simplifié d'une molécule stable.

L'écart d'énergie (HOMO-LUMO) est un indice de stabilité important pouvant caractériser la réactivité chimique et la stabilité cinétique de la molécule :

- Quand l'écart énergétique HOMO-LUMO est élevé, l'écoulement des électrons à l'état d'énergie plus élevée est difficile (stable), ce qui rend la molécule dure et moins réactif.
- D'autre part, un gap énergétique HOMO-LUMO plus faible, a pour conséquence un écoulement facile des électrons, ce qui rend la molécule molle. ^[32]

II-4- Concepts Chimiques et indices des réactivités dérivant de la DFT :**A. Potentiel d'ionisation I**

C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un système. C'est-à-dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre (N électrons) au cation (N-1 électrons).

$$I = -E_{HOMO}. \quad (1)$$

B. Affinité électronique A

C'est l'énergie gagnée par système lorsqu'il capte un électron. C'est-à-dire le gain d'énergie qui accompagne le passage d'un système neutre à un anion.

$$A = -E_{LUMO}. \quad (2)$$

C. Dureté globale η

La dureté (hardness) absolue exprime la résistance d'un système au changement de son nombre d'électrons.

$$\eta = -E_{HOMO} + E_{LUMO} / 2. \quad (3)$$

D. Potentiel chimique μ

Le Potentiel chimique électronique μ peut être calculés à partir des énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO.

$$\mu = E_{HOMO} + E_{LUMO} / 2. \quad (4)$$

E. Indice d'électrophilicité globale ω

L'indice d'électrophilicité globale ω est lié au potentiel chimique μ par la relation suivante:

$$\omega = \mu^2 / \eta^2 \quad (5)$$

Cet indice exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire. On note que cet indice d'électrophilicité a été utilisé pour classer une série de réactifs intervenant dans les réactions de substitution électrophilique. [17]

Chapitre III :

Résultats et discussions

Introduction :

Cette modeste étude présente les résultats trouvés par les méthodes théoriques utilisées, de la molécule étudiée qui a été déjà synthétisée et caractérisée par nos collaborateurs

Ce chapitre est réparti en deux parties :

- La première partie consiste à un rappel de la synthèse et la caractérisation par des méthodes spectroscopiques (IR, UV-Vis...), de la molécule étudiée.
- La seconde contient l'étude théorique ; cristallographique par DRX et structurale par calcul en utilisant la méthode DFT. Dans cette partie nous avons effectué des interprétations des résultats DRX et aussi nous avons basé à dresser une comparaison entre les résultats théoriques obtenus avec la fonctionnelle de calcul B3LYP et DRX avec ceux expérimentaux pour prédire d'autres propriétés.

Partie I : Méthodes expérimentales

I.1- Synthèse et caractérisation : La synthèse de la molécule étudiée nommée ; 3-[(1*E*)-*N*-(2, 6-diisopropylphenyl) ethanimidoyl]-4-hydroxy-6-méthyl-2*H*-pyran-2-one, a été faite dans un laboratoire de chimie organique à Marseille-France (ISM2) en 2014 :

Ils ont fait réagir à reflux et sous agitation stable un mélange équimolaire d'un acide déhydroacétique et une amine primaire dans un volume de 20ml de l'éthanol chaude, ils ont arrivé à la molécule ci-après ($R_f = 80\%$, $pf = 157^\circ\text{C}$) le solide trouvée était de couleur blanche stable à l'air.

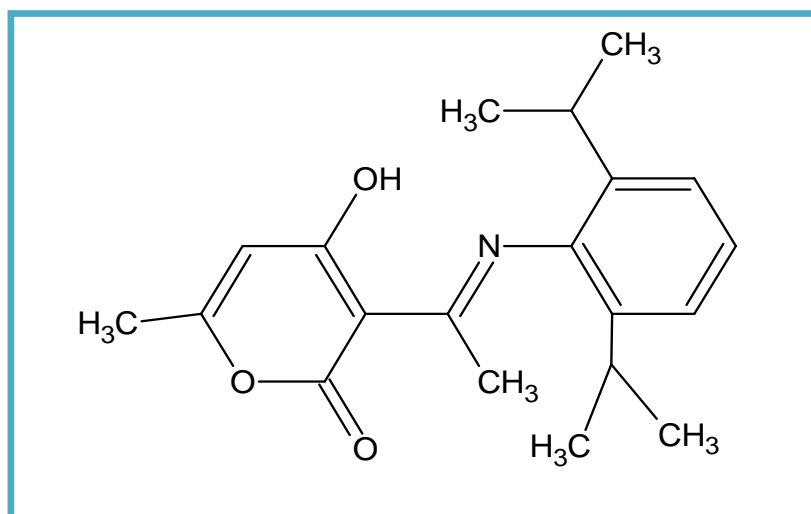


Figure III.1: Représentation de la structure d'une base de schiff dérivé de DHA.

L'étude est faite par : la spectroscopie IR en utilisant un spectrophotomètre FTIR-4000 SHIMADZU, dans le domaine ($4000-400\text{ cm}^{-1}$). Et spectroscopie UV-Vis à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1700 SHIMDZU, relié à un microordinateur équipé d'un logiciel UV Probe. Les spectres obtenus sont représentés dans la deuxième partie ci-dessous.

Le spectre IR (figure III.7/a) représente des différentes bandes d'élongation ou déformation : une bande à 3393 cm^{-1} correspond à la présence de la fonction OH dans la structure de molécule, une bande à 1717 cm^{-1} caractérise la fonction C=O [33-34], une autre bande située à 1557 cm^{-1} attribuée à la fonction C=N ce qui confirme la formation de base de Schiff. Une bande observée à 1460 cm^{-1} indique la présence de la liaison C=C aromatique, aussi une à 1021 cm^{-1} qui est assignée la C-O-C du cycle pyranique.

Le spectre UV-Vis (figure III.8/b) montre une raie principale dont la longueur d'onde est vers 315 nm , correspond à la transition ($\pi-\pi^*$).

Partie II : Méthodes théoriques

II.1) - Etude cristallographiques : En outre l'identification de la structure étudiée par les méthodes d'analyse classiques déjà évoquées, ils ont procédé à l'élucidation de la structure par diffraction des rayons X.

II.1).1-Description de la structure de la molécule : La molécule se cristallise dans un système cristallin triclinique avec 2 motifs par maille. Les paramètres de maille sont les suivantes :

$a = 8.3778(6) \text{ \AA}$, $b = 9.9508(6) \text{ \AA}$, $c = 11.4532(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 79.028(3)$ $\beta = 86.677(3)$ $\gamma = 77.351(3)$, de volume $V = 914.47 \text{ \AA}^3$.

La vue en perspective de la molécule avec numérotation des atomes est donnée dans la figure III.2 suivante :

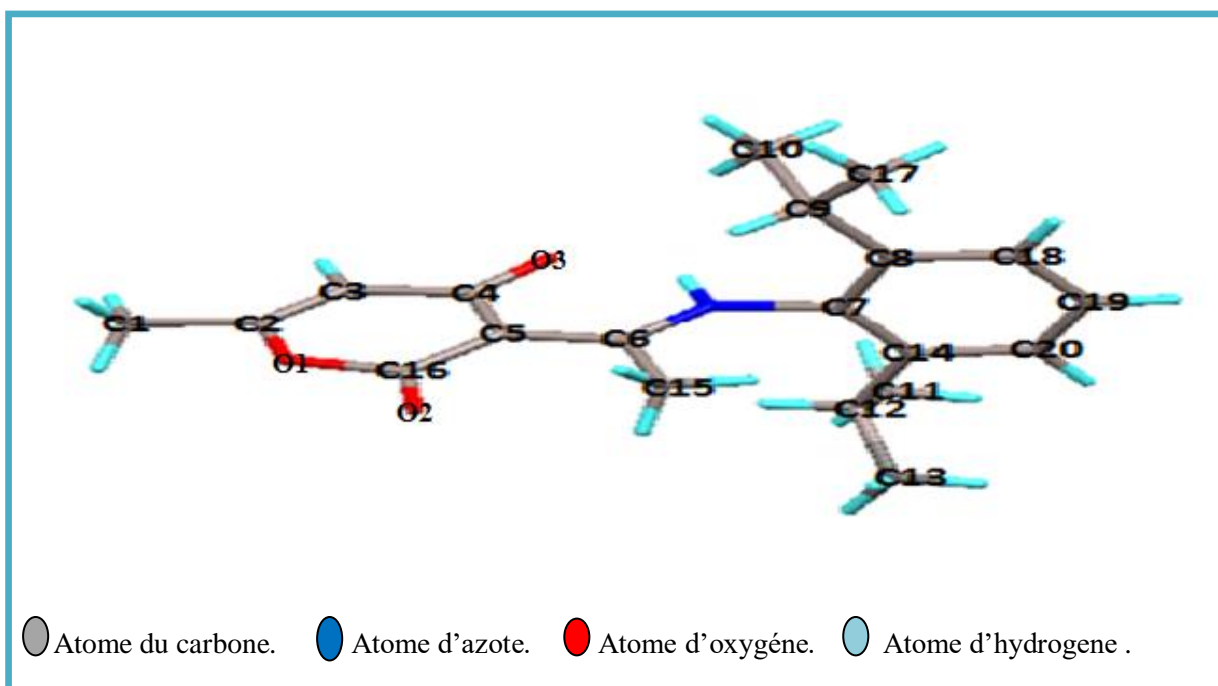


Figure III.2: Représentation en perspective de la molécule avec numérotation des atomes.

La molécule adopte la configuration **E** (trans) par rapport à la double liaison C=N. Dans l'ensemble, la molécule n'est pas plane, l'angle entre les deux plans, cycle de DHA et le phényl est de 89.37° comme le montre la figure III.3.

Le caractère de la double liaison de la liaison (C=N) entre C6 et N1 est déduit par la courte distance 1.310.

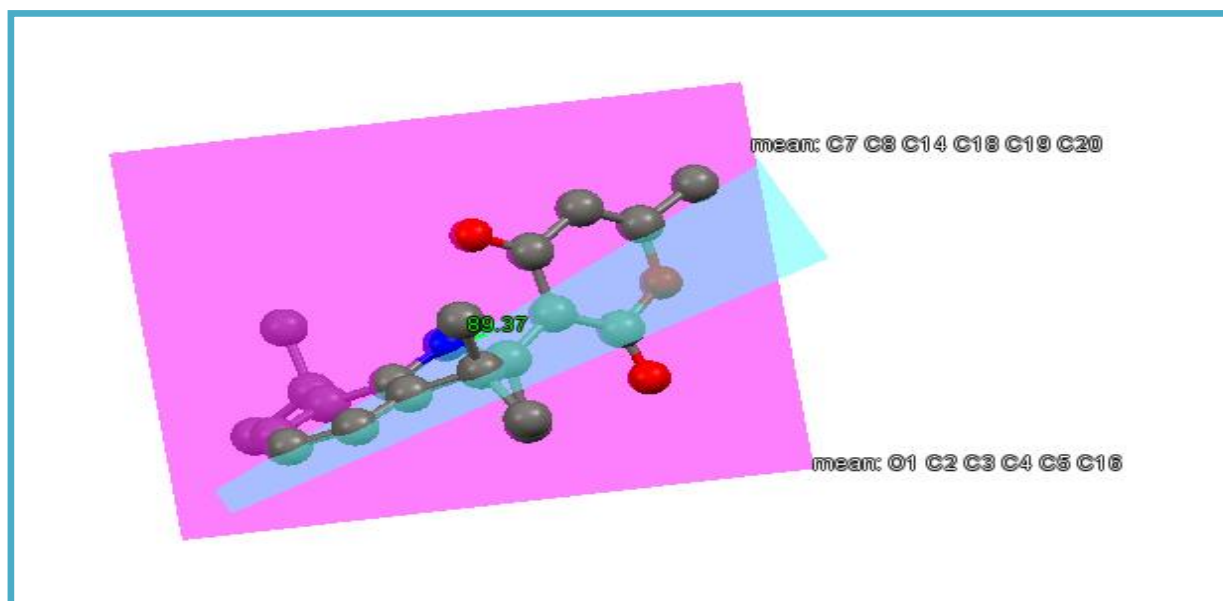


Figure III.3: Angle entre les deux plans (cycle de DHA et le phényl) de la molécule.

II.1).2- Maille élémentaire et réseau cristallin

II.1).2.1- La Maille: La maille et les éléments de symétrie sont représentés dans la figure III.4 ci-après. Les paramètres de la maille sont donnés ci-dessus.

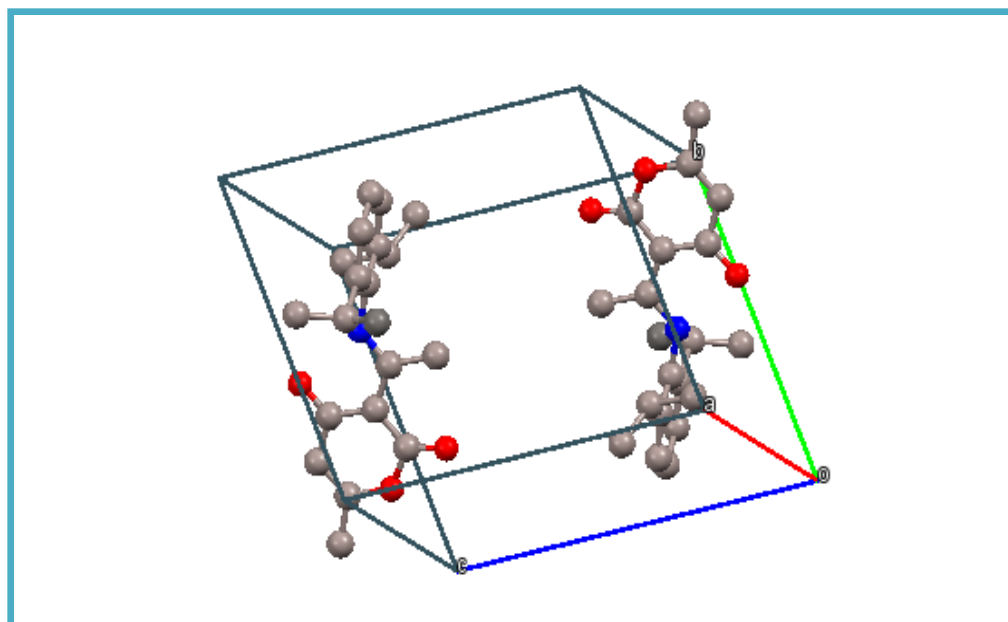


Figure III.4: Maille élémentaire de la molécule (Z=2).

II.1).2.2 - Le réseau cristallin: La figure III.5 suivante représente une projection en perspective du réseau de la molécule base de Schiff, il apparait clairement que notre molécule n'est pas plane et les atomes sont ordonnés de manière à former des lignes parallèles pour chaque groupe d'atomes identiques. Le réseau cristallin de la molécule nous montre que le système cristallin est formé d'empilement de lignes parallèles.

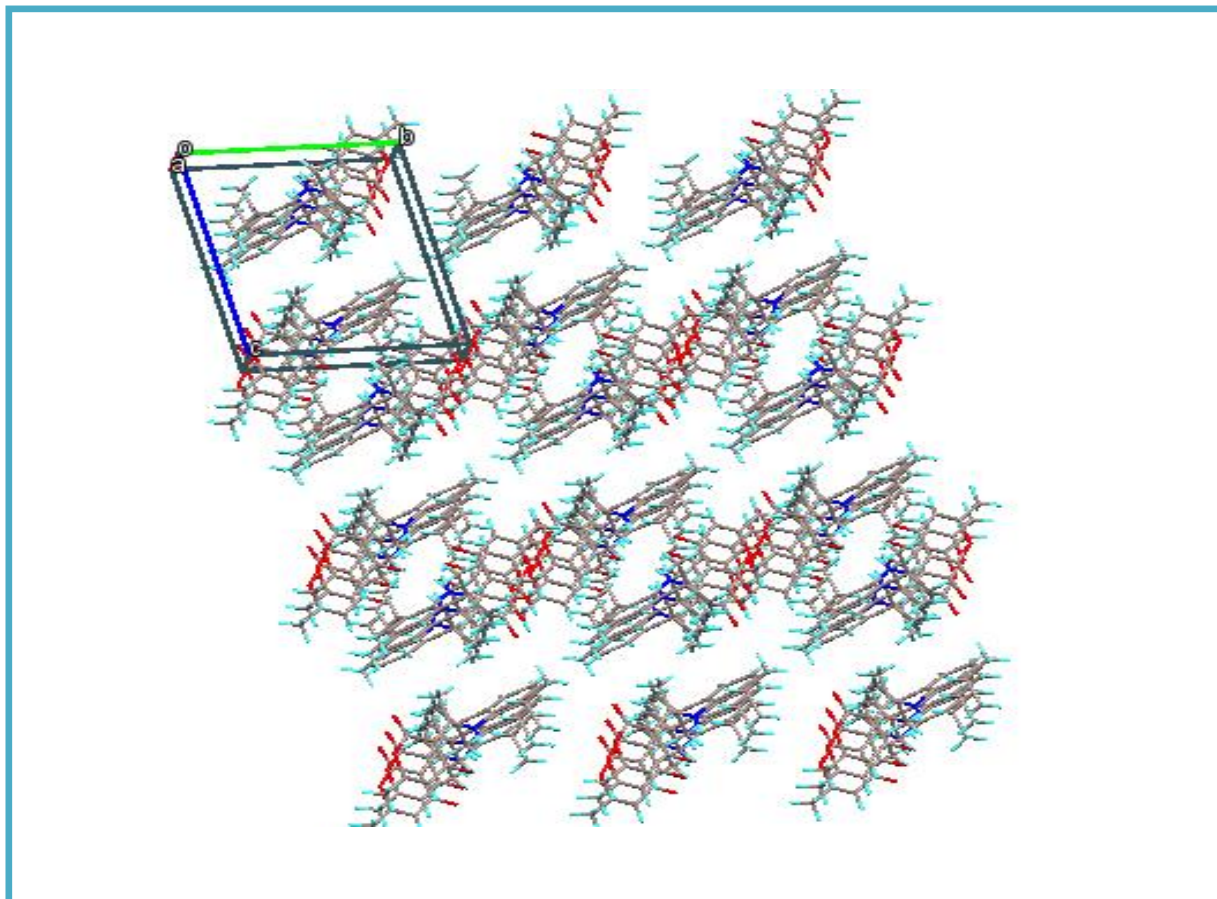


Figure III.5: Vue du réseau cristallin de la molécule.

II.1).3 - Liaisons et angles : Les liaisons et les angles entre les atomes de la molécule sont regroupés dans le tableau III.1 ci-après.

Tableau III.1: Distances interatomiques et angles de liaisons.

Dérivé DHA			
La distance (Å°)			
O1-C2	1.360	C3-C4	1.441
O1-C16	1.395	C7-C14	1.387
O2-C16	1.204	C5-C6	1.423
O3-C4	1.247	C6—C16	1.435
N1-C6	1.310	C6-C15	1.489
C1-C7	7.915	C19-C20	1.369
C1-C2	1.490	C11-C12	1.532
C2-C3	1.315	C12-C13	1.506
C4-C5	1.435	C18-C19	1.371
Angle(°)			
C2-O1-C16	122.6	N1-C7-C14	117.95
C6-N1-C7	128.00	N1-C6-C5	118.97
O1-C2-C1	111.43	O1-C16-O2	113.44
O1-C2-C3	121.54	N1-C6-C15	117.68
C1-C2-C3	127.02	N1-C7-C8	118.43
C2-C3-C4	121.64	O2-C16-C5	128.92
O3-C4-C3	120.03	C5-C6-C15	123.35
O3-C4-C5	122.77	O1-C16-C5	117.32
C3-C4-C5	117.20	C4-C5-C16	117.20
C4-C5-C6	120.52	C6-C5-C16	19.97

II.2) – Étude structurale par DFT: Afin d'étudier la molécule théoriquement, nous sommes basés aussi sur la méthode DFT, en utilisant la base suivante: LANL2DZ.

II.2).1- Distances et angles :

La structure optimisée est présentée dans la figure (III.6), et les distances de liaison et les angles sont groupés dans le tableau (III.2).

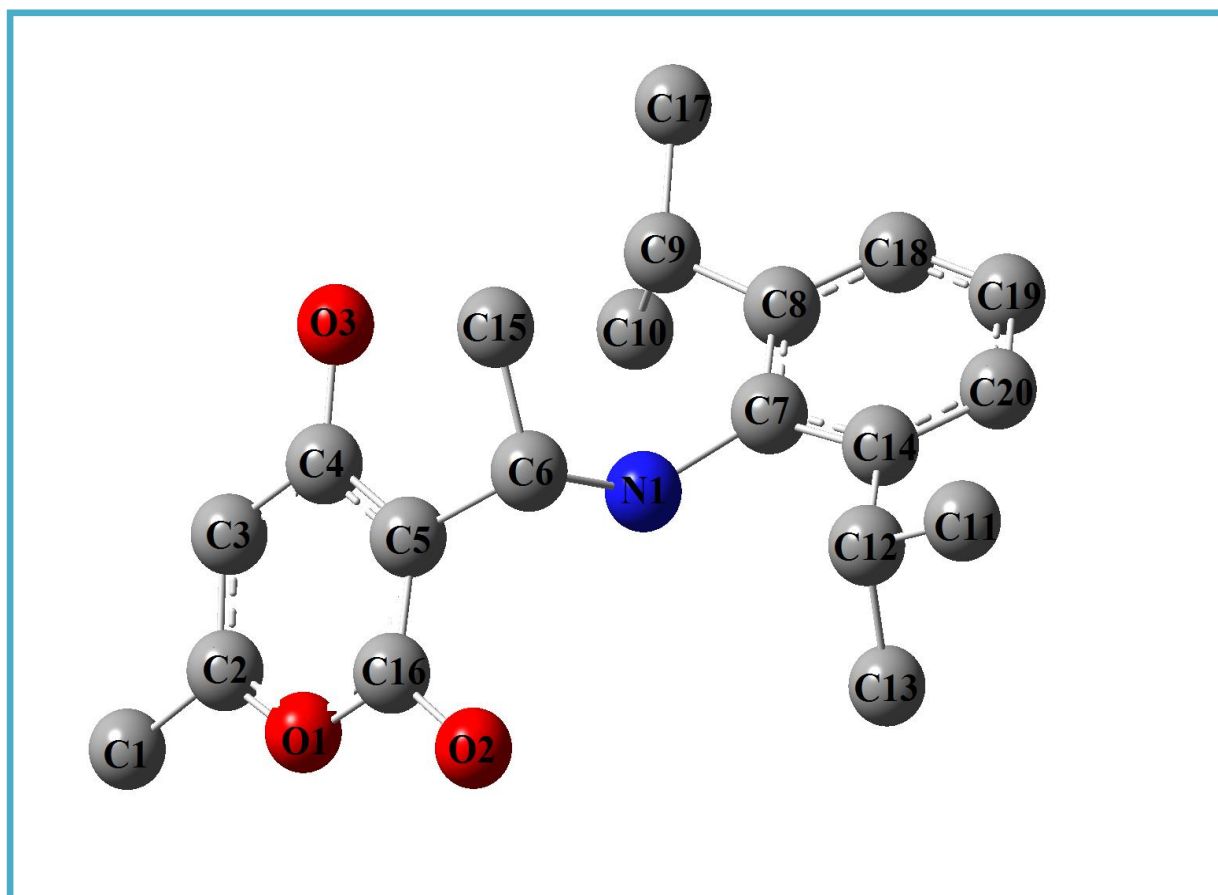


Figure III.6 : Géométrie optimisée de la molécule.

Les distances calculées avec la base LANL2DZ pour la moléculaire optimisée sont en bon accord avec les distances expérimentales, les distances théorique des liaisons trouvés pour les atomes O₂-C₁₆, O₃-C₄, N₁-C₇ et N₁-C₁₈ sont 1.247, 1.278, 1.475 et 4.163Å respectivement, ces valeurs sont comparable avec les valeurs obtenus expérimentalement 1.204, 1.247, 1.447 et 4.173Å respectivement pour les même liaisons.

Les angles théoriques pour la molécule sont semblables avec les angles obtenus par DRX.

Tableau III.2 : Principales caractéristiques calculées pour la molécule.

Dérivé DHA		
La distance (Å)		
	GD-B3Lyp/ LANL2DZ	Expérimental
O2-C16	1.24732	1.204
O3-C4	1.27895	1.247
C8-C9	1.54807	1.523
C9-C10	1.53957	1.520
C11-C12	1.54740	1.532
C12-C13	1.53234	1.506
C12-C14	1.52784	1.515
N1-C7	1.47528	1.447
N1-C19	4.16320	4.173
O2-C19	7.88116	7.782
Angle(°)		
N1-C6-C5	118.23154	118.97
O1-C16-C5	117.00375	117.32
C4-O1-C5	31.69696	31.03
O3-N1-C20	137.28338	135.67
O1-C5-C8	162.02420	161.54
C4-C5-C2	88.81137	89.52

II.2).2- Interprétation comparative :

Nous représentons dans le Tableau (III.3) les valeurs du calcul des erreurs relatives produites par l'utilisation de la base LANL2DZ.

Tableau III.3: Erreur relative (Δ) en %.

Dérivé DHA	
La distance (Å°)	l'erreur (Δ)%
O2-C16	0.035
O3-C4	0.025
C8-C9	0.016
C9-C10	0.012
C11-C12	0.010
C12-C13	0.017
C12-C14	0.008
N1-C7	0.019
N1-C19	0.002
O2-C19	0.012
Angle(°)	
N1-C6-C5	0.006
O1-C16-C5	0.002
C4-O1-C5	0.021
O3-N1-C20	0.011
O1-C5-C8	0.002
C4-C5-C2	0.007

Les résultats du tableau (III.3) conduisent aux déductions suivantes : L'intervalle d'erreur relative ne dépasse pas 0.35 % dans le cas de la base LANL2DZ. On peut facilement conclure qu'il n'y a pas de différence notable. Ceci nous conduit à poursuivre le reste du travail en utilisant cette base.

II.2).3 - Spectre Infrarouge :

D'après le calcul des fréquences calculées au moyen de la méthode DFT pour la molécule optimisées par le couple fonctionnelle/base: GD-B3Lyp/ LanL2DZ, le spectre de vibration est tracé dans le domaine 500 -4000 cm^{-1} figures (III.7). Les principales bandes de vibration sont présentées dans le tableau (III.4) ci-après. Les vibrations choisies dans ce tableau sont les plus importantes, ce sont les vibrations d'élongation des groupements fonctionnels présents au sein de la structure. Les fréquences théoriques sont calculées pour une seule molécule en phase gazeuse. La vibration du groupement hydroxyle (**OH**) apparaisse à 3200 cm^{-1} liée à la présence de la fonction OH dans la structure de molécule, la bande caractéristique à 1700 cm^{-1} est attribué au vibration du **C=O** (carbonyle d'acétyle) ^[33-34], la vibration **C-O** (phénolique) apparaisse à 1050 cm^{-1} ^[35-36]. La bande forte observé à 1600 cm^{-1}

indiqué la fonction imine $C=N$. Il existe des bandes à l'intervalle $(1400 - 1590 \text{ cm}^{-1})$ assigné à la liaison $C=C$ du cycle aromatique.

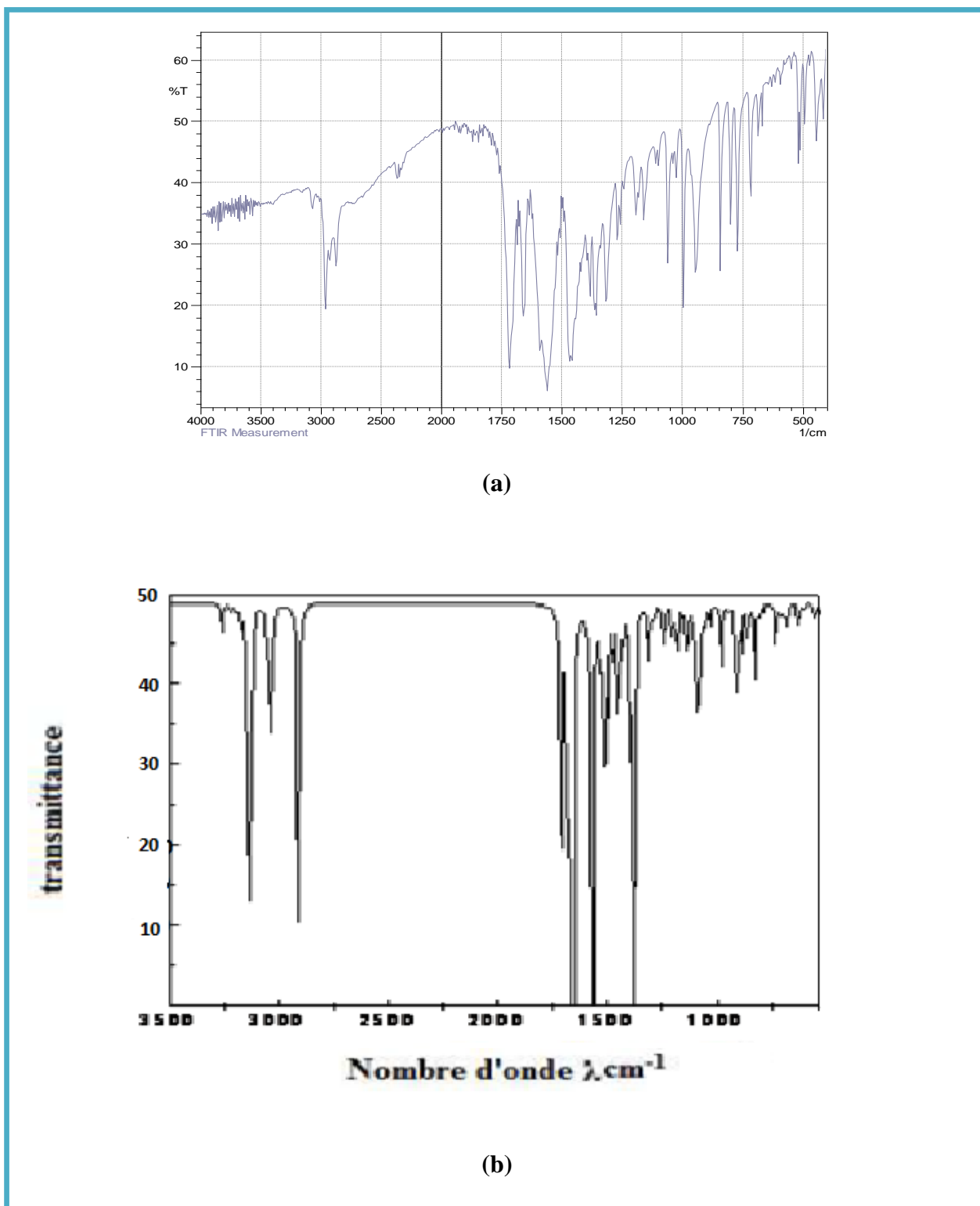


Figure III.7 : Spectres infrarouge de la molécule (a) expérimentale, (b) théorique.

Tableau III.4: Principales bandes caractéristiques de l'IR attribuées à la molécule.

Fonction	Nombre d'onde en cm^{-1}	
	Théorique	Expérimental
O-H alcool lié	3200	3393(OH de l'eau) Il y a un petit pic vers 3150 pour OH (phénolique)
C-H aromatique	3100	3080
C-H	2900	2900
C=O	1700	1717
C=N	1600	1557
C=C aromatique	1450	1460
C-O-C	1050	1020

Les valeurs obtenues expérimentalement sont comparables avec ceux calculées, la petite différence est due aux interactions entre les molécules.

II.2).4- Spectre électronique :

Les transitions électroniques résultant de l'absorption de la lumière visible ou UV sont dites Verticales car la molécule n'a pas le temps de changer de géométrie entre l'état fondamental (relaxé) et l'état électronique excité (non relaxé). L'énergie des quanta ($\Delta E = h\nu = hc/\lambda$) dépend de la nature des molécules (fonctions, type de liaisons, type d'atomes, des substituant).

Les spectres simulés UV-visible de la molécule, ont été calculé comme le montre la figure (III.8). La molécule se caractérise par la présence d'une seule bande d'absorption qui présente un bon accord avec les résultats expérimentaux, dont la longueur d'onde trouvé vers 315 nm correspond à la transition de l'orbitale π vers l'orbitale π^* , c'est une transition électronique HOMO→LUMO.

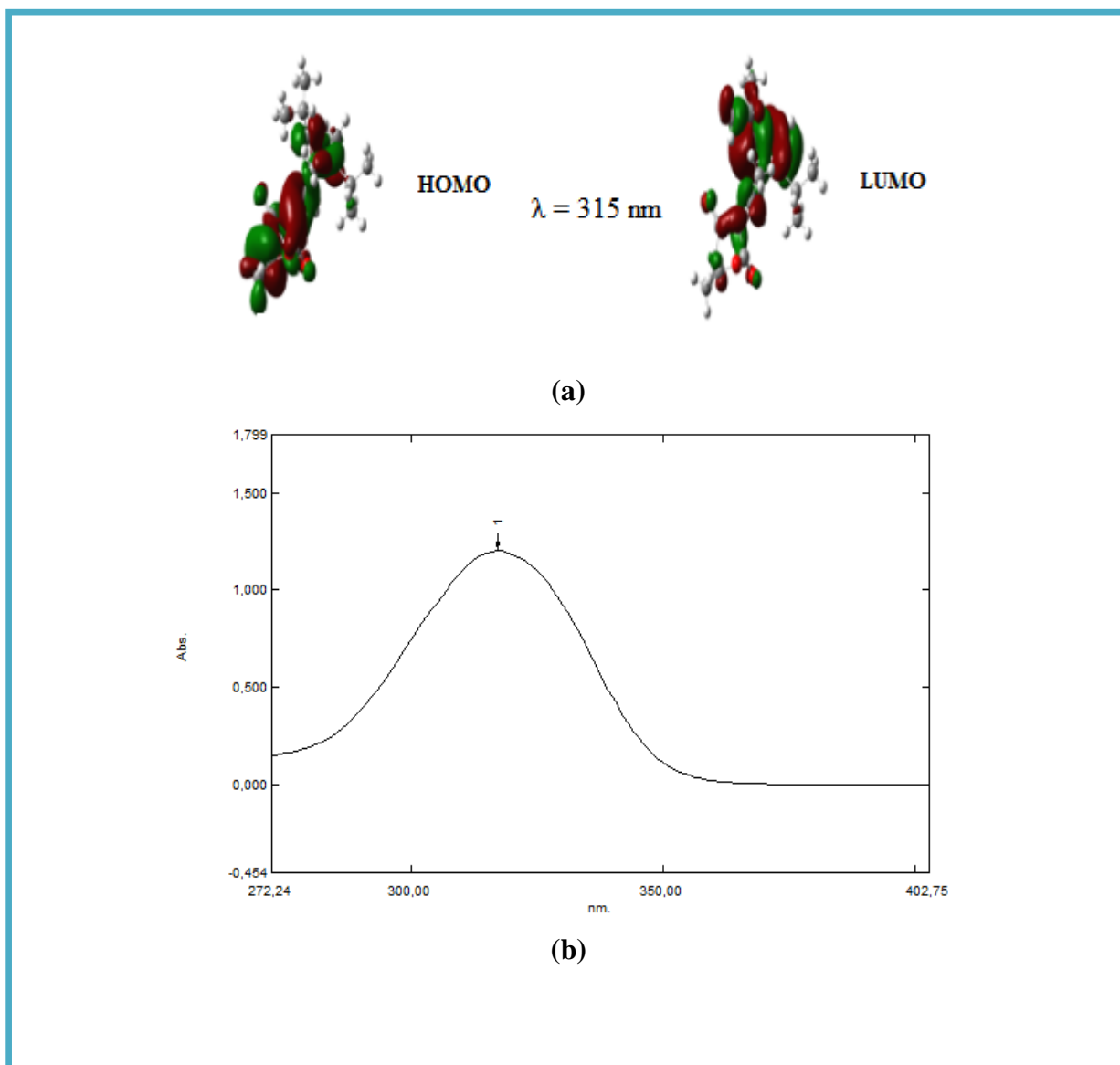


Figure III.8: (a) principale orbitale de départ et d'arrivée de transition et (b) Spectre électronique d'absorption expérimentale de la molécule.

II.2).5- Les orbitales moléculaires Frontière (FMOs):

La représentation de la carte d'isodensité de l'orbitale moléculaire HOMO et LUMO figure (III.9) d'où les charges positives et négatives sont représentées en verre et rouge respectivement.

L'orbitale moléculaire haute occupée HOMO est condensée sur les atomes N1, O2, O1, O4. La LUMO, orbitale vacante est centré sur les atomes de molécule. Le grand écart énergétique HOMO-LUMO ($\Delta E = 1.082 \text{ eV}$) tableau (III.5) montre une bonne stabilité de ce composé.

Tableau III.5: Énergie des orbitales frontières (eV) de la molécule au niveau théorique (DFT/B3LYP/ LanL2DZ).

Grandeur	Valeurs (ev)
E (HOMO)	-4.630
E (LUMO)	-3.548
ΔE (E gap)	1.082

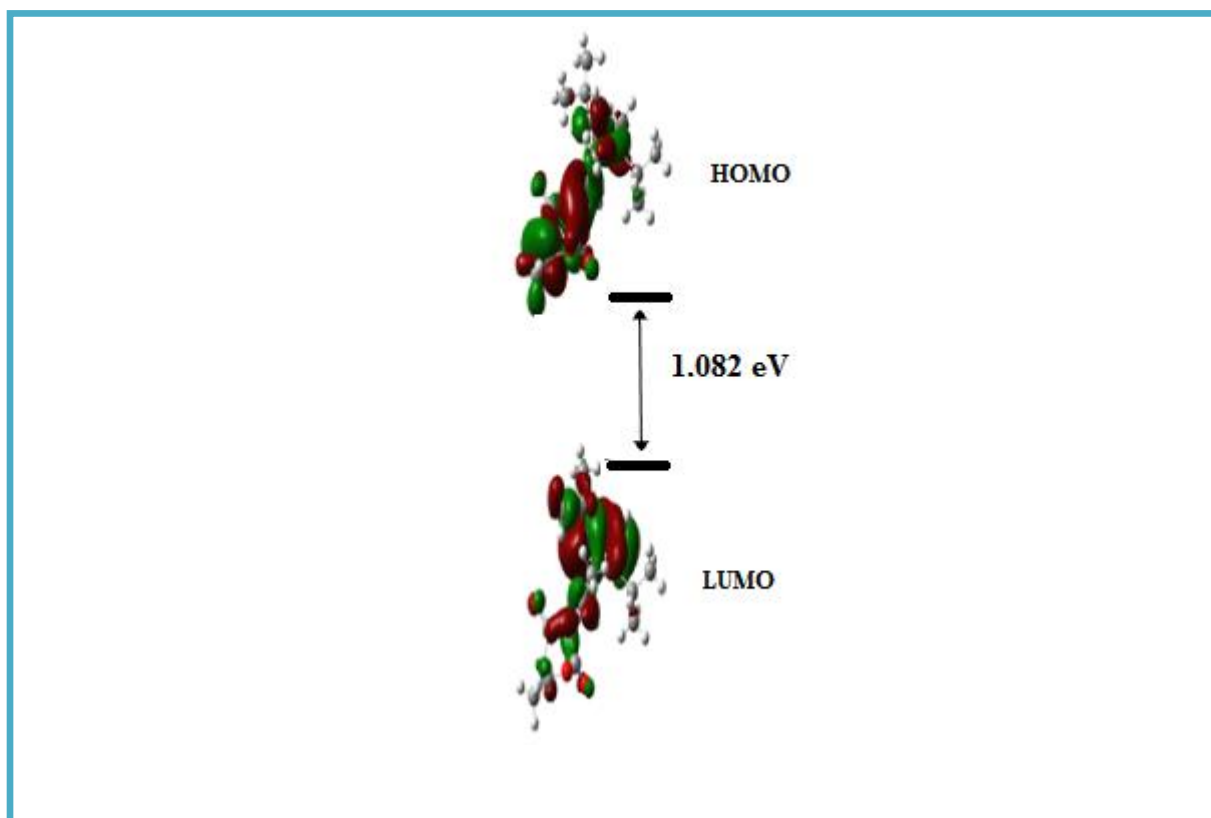


Figure III.9: Représentation des Orbitales Moléculaires (OM) de la molécule.

II.2).6- Les indices de réactivité :

La dureté chimique(η) est associée à la stabilité et la réactivité d'un système chimique. Sur la base des orbitales moléculaires frontières, la dureté chimique correspond à l'écart entre la plus haute orbitale moléculaire occupée et la plus basse inoccupée. Chimiquement, la dureté a été donnée par l'équation (3), plus l'écart énergétique HOMO-LUMO est grand, plus la molécule est stable ou moins réactive ^[37-38]. La valeur de la dureté chimique calculée pour notre molécule Tableau (III.6) indique que la molécule est un peu dure. L'indice d'électrophilicité (ω) est donné par l'équation (5), il s'agit d'une mesure de la stabilisation de l'énergie après qu'un système accepte une charge électronique supplémentaire d'une autre

espèce [39-40], la valeur d'électrophilicité pour la molécule est plus grande est qualifie ce système comme un acide de Lewis fort.

Tableau III.6: l'énergie HOMO, l'énergie LUMO, le potentiel d'ionisation(I), l'affinité électronique (A), la dureté globale (η), le potentiel chimique (μ) et l'électrophilicité(ω) de la base de schiff dérivé DHA.

Potentiel d'ionisation $I=-E_{\text{HOMO}}$	4.630 ev
Affinité électronique $A=-E_{\text{LUMO}}$	3.548 ev
Dureté globale η	0.541 ev
Potentiel chimique μ	-4.089 ev
Indice d'électrophilicité globale ω	57.061
La Game énergétique	1.082 ev

II.2).7- Conclusion :

Dans cette partie, nous avons présenté des études théoriques sur une molécule base de Schiff dérivé de DHA. Nous retrouvons que la comparaison entre les différents paramètres géométriques notamment les distances et les angles, nous permettons de conclure que les résultats de l'étude théorique sont en bon accord avec l'expérience. A partir des spectres IR, on peut dire que les valeurs obtenues expérimentalement sont comparables avec les valeurs calculées, et que la petite différence c'est que les fréquences théoriques sont calculées pour une seule molécule en phase gazeuse. Ainsi que les transitions électroniques principales pour le spectre électronique théoriques présentent un bon accord avec les résultats expérimentaux.

D'après le calcul des indices de réactivité on conclut que notre molécule est stable et que ce dernier qualifie comme un acide de Lewis fort.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives :

Dans ce travail nous avons effectué une étude théorique sur une base de schiff dérivé de DHA. Les calculs théoriques réalisés dans ce mémoire, nous ont permis d'avoir des reconnaissances sur l'utilisation des logiciels : Gaussview5.0, Mercury2.3. Et le calcul par la base de méthode DFT ; la géométrie optimisée de la structure et les propriétés structurales et spectrales. Les résultats sont discutés et comparés avec ceux obtenus expérimentalement, la comparaison nous a permis de souligner une bonne concordance entre eux.

Comme perspective à ce travail, nous proposons :

- ✓ L'étude des propriétés magnétiques de la molécule étudié.
- ✓ Utilisation d'autres méthodes d'analyse : tel que RMN (H^1 , C^{13}), spectre de masse...
- ✓ Faire une investigation sur l'activité biologique et l'activité catalytique de la molécule que nous avons étudiée.
- ✓ Utilisation de la méthode DFT pour effectuer des études incluant d'autres propriétés pour d'autres composés de ce type.

Références Bibliographiques

[1] **BENHAMED Karima**, Contribution à l'étude structurale par diffraction des RX et par modalisation moléculaire du complexe de Ni (II) dérivé de cinnamaldéhyde thiosemicarbazone, mémoire magister en chimie physique, université Abou-Bekr Belkaid –Tlemcen ,2010, p 24 ,25 .

[2] **HADDADI Zehira** , Réaction d'hétérocyclisation à partir d'une pyrone et des diamine aliphatique : Etude théorique de leurs structures et leurs réactivité chimique , mémoire magister en chimie , université USTHB , 2011 , p 2 .

[3] **HIKEM-OUKACHA Djamil**, Contribution de l'étude de quelques dérivés de l'acide déhydroacétique , de la triacétique lactane et de la 4-hydroxycoumarine synthèse et étude structurale , mémoire magister en chimie organique appliquée , université USTHB , 2002 , p1.3.4.5

[4] **DERAFA WASSILA**, Synthèse de nouveaux complexes de bases de schiff de métaux de transition non symétrique (manganèse ou fer) contenant un résidu moléculaire électropolymérisable , mémoire magister en chimie appliquée , université de Ferhat Abbas – sétif , p29 .

[5] **DJEDOUANI AMEL**, Synthèse, caractérisation structurale et analytique de complexes métalliques et ligands dérivés de l'acide déhydroacétique , THÈSE doctorat en Génie électrochimie , université de Ferhat Abbas – sétif .

[6] **LAKEHAL, Mlle Imane**, *Synthèse et étude théorique d'imines et de diamides*, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA : s.n., 2016, p. 2.27.

[7] **Z. Cimerman, S. Miljanić, and N. Galić**, Schiff bases derived from aminopyridines as spectrofluorimetric analytical reagents, *Croatica Chemica Acta*,. (2000).

[8] **D. N. Dhar and C. L. Taploo**, "Schiff bases and their applications," *Journal of Scientific and Industrial Research*, (1982).

[9] **YAZID, B. M.** , etude du comportement des ortho hydroxy base de schiff en phase liquide liquide. biskra : s.n., 2017,p : 4.5.6.

[10] **Ahmed, S.** , etude de la condensation du composé 2.4dinitrophénylhydrazine avec la benzophénone,avec formation du complexe et détermination de l'effet bactériologie. oran : s.n., 2009.2010, p. 2.

[11] **IMANE, R.** , Synthèse et l'étude des propriétés bactériologique d'une série des bases de Schiff fluorées et pénicilliniques, université Kasdi Merbah –Ouargla , 2017, pages 3.12.

[12] **BENMILOUD, A.**, synthèse et séparation «TLC Chiral» des dérivés –hesperidine. *mémoire magister* , oran, université Es-Senia : s.n., 2012,p 11.

- [13] **Firouz, C.** , Synthèse et caractérisation des ligands bases de Schiff et leurs application biologiques. UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA : s.n., 2016/2017, p 2.
- [14] **MAIZA, S. M.** , Conception de nouveaux matériaux d'électrodes à base de motifs électropolymérisables - Application de ces électrodes modifiées en électrocatalyse. UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 : s.n., 2015, p 10.28.
- [15] **BOUCHRIT Lamia** ,Effet anticorrosif d'une diamine aromatique et de sa base de schiff sur l'acier X52 en milieu HCl 1M , mémoire magister génie électrochimique , université Ferhat Abbas , 2012 , p5.
- [16] **Hadj Youcef H.** , Synthèse de base de schiff polydentées , étude de leurs propriétés complexantes et extractantes en présence de tensioactif , vis -à-vis du nickel (II), cuivre (II) et fer (III) , thèse doctorat en chimie , université Mohamed Boudiaf -Oran , 2015 , p14
- [17] **RAHMOUNI, Samra** ,*SYNTHESE, CARACTERISATION STRUCTURALE DE COMPLEXES ET LIGANDS DERIVES DE DHA:ETUDE ELECTROCHIMIQUE, THEORIQUE ET CATHECOLASE ACTIVITE.*. UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF : s.n., 2018, p. 4.35.36.38.
- [18] **CHAKIB, Imane** *Nouveaux systèmes hétérocycliques issus de l'acide déhydroacétique : synthèse et propriétés physicochimiques et biologique.* Faculté des Sciences, 4 Avenue Ibn Battouta B.P. 1014 RP, Rabat – Maroc : s.n., 2016, p. 9.
- [19] **Rebat Moulkhere Bachar** , Synthèse et caractérisation de structures hétérocycliques obtenues à partir de l'ABL et de DHA et évaluation de leur activité anti-tuberculeuse , Thèse de doctorat , Université de Mohamed Khider -Biskra , 2019.
- [20] **KADRI Aicha**, Synthèse et caractérisation de composés appartenant aux systèmes TI-P-O,V-P-O et etude de matériaux de type SM2BANI0.8CU0.2O5, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2007-2008, page 4.
- [21] **Abbas Belfar**,Cours et exercices de cristallographie, Université de Mohamed Bodiaf-Oran ,2014/2015,page 7.
- [22] **Souad DEKAR**, Synthèse chimique et propriétés spectroscopiques de complexes de métaux de transition symétriques et asymétriques. Réactivité électrochimique en milieu organique en présence du dioxygène : Approche biomimétique.Université Farhet Abbas-Sétif,2018-2019, page 64.
- [23] **A.Kaskin**,Rappels atomistiques, structure des métaux des alliages et céramiques, Université Médicale Virtuelle Francophone, 2009-2010, page 14.
- [24] **Amélie Juhin** , Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique, **UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE,2008,page 52.**
- [25] <http://chimienouvelle.be/CN116web/CN166%20serna.pdf>. [En ligne].

- [26] **NETO, Romain PAULINO.** *Développement et application de méthodes corrélées pour la description de systèmes moléculaires.* Université Pierre et Marie Curie Paris : s.n., 2014, p. 17.18.
- [27] **W. Kohn, L.J. Sham,** Phys. Rev. 140 (1965) A1133-A1138.
- [28] **M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A.n Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian Inc, Wallingford, CT, (2009).**
- [29] **S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg;** J. Chem. Phys, (2010).
- [30] **Y. Jean, F. Volatron,** Les Orbitales Moléculaires en Chimie; McGraw-Hill: Paris
ETUDE THEORIQUE DES COMPLEXES CHAPITRE IV 90 (1991).
- [31] **Chemouri Hafida** , Etude théorique des réactions Diels-Alder régiosélectivité, stéréosélectivité, effet de solvant et catalyseur, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2011, page 41.
- [32] **MOHAMDI Messaouda** , *Synthèse et étude physicochimique des complexes des quinones et de la β -cyclodextrine avec les sulfamoyl d'oxazolidinones et d'aminoesters par spectrophotométrie « Etude théorique et expérimentale »*, Université 8 Mai 1945 – Guelma, 2017 , page 123.
- [33] **N. Batra, J. Devi,** J. Chem. Pharm. Res, 2 (2015) 183-189.
- [34] **O. Carugo, C.B. Castellani, M. Rizzi,** Polyhedron, 9 (1990) 2061-2069.
- [35] **A. Djedouani, A. Bendaâs, S. Bouacida, A. Beghidja, T. Douadi,** Acta Cryst. E 62 (2006) m133-m135.
- [36] **R.G. Pearson, P. A. Stroudsberg,** Dowden, Hutchinson Aand Ross, (1973).

[37]P.Geerlings, F. De Proft, W.Langrnaeker; Chem. Rev,103(2003)1793-1874.

[38] **P. K. Chattaraj, B. Maiti; J.Am**, Chem. Soc, 125 (2003)2705-2710.

[39]**R. G. Parr, L. Szentpaly, S. Liu**; Am. Chem. Soc, 121 (1999)1922-1924.

[40]**T. Koopmans**, Physica, 1 (1933)104-113

Résumé :

Dans ce travail nous sommes intéressées à l'étude théorique d'une molécule base de Schiff dérivé de DHA : 3-[(1E)-N-(2,6-diisopropylphenyl)-éthanimidoyl]-4-hydroxy-6methyl-2H-pyran-2-one. Nous avons effectué dans un premier temps l'étude cristallographique dont nous avons déterminé la structure moléculaire du mono cristal obtenu par ailleurs par une des méthodes spectroscopiques (DRX) en utilisant logiciel MERCURY2.3. Par la suite une étude théorique à l'aide de la méthode de DFT/B3LYP. Les calculs ont été effectués avec le programme Gaussian03, nous a permis d'étudier en détail les propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques. Les valeurs calculées et les résultats obtenus de la molécule étudiée sont comparés avec les données expérimentales. Dans cette étude nous avons pu conclure que les calculs théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles.

Mots clés : DHA, DRX, DFT/B3LYP.

Abstract :

In this work we are interested in the theoretical study of a Schiff base molecule derived from DHA: 3 - [(1E) -N- (2,6-diisopropylphenyl) -ethanimidoyl] -4-hydroxy-6methyl-2H- pyran-2-one. We first carried out the crystallographic study of which we determined the molecular structure of the single crystal obtained by one of the spectroscopy methods (XRD) using MERCURY2.3 software. Subsequently a theoretical study using the DFT / B3LYP method. The calculations were carried out with the Gaussian03 program, allowed us to study in detail the structural, electronic and spectroscopic properties. The calculated values and the results obtained for the studied molecule are compared with the experimental data. In this study we were able to conclude that the theoretical calculations are in good agreement with the available experimental results.

Keywords : DHA, DRX, DFT/B3LYP.

ملخص :

في هذا العمل ، نحن مهتمون بالدراسة النظرية لجزيء قاعدة شيف المشتق من DHA : 3-[(1E)-N-(2,6-diisopropylphenyl)-éthanimidoyl]-4-hydroxy-6methyl-2H-pyran-2-one. أجرينا أولاً الدراسة البلورية التي حددنا من خلالها التركيب الجزيئي للبلورة المفردة التي تم الحصول عليها بإحدى طرق التحليل الطيفي DRX باستخدام برامج MERCURY2.3 . وبالاعتماد على طريقة DFT/B3LYP أجريت الحسابات النظرية باستخدام برنامج Gaussian03. مما سمح لنا بدراسة الخصائص الهيكلية والالكترونية والطيفية بالتفصيل. تمت مقارنة القيم المحسوبة والنتائج المتحصل عليها للجزيء المدروس مع البيانات التجريبية . استطعنا من خلال هذه الدراسة أن نستنتج أن الحسابات النظرية متوافقة جيداً مع النتائج التجريبية المتاحة.

الكلمات المفتاحية : DHA, DRX, DFT/B3LYP.