

# CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

---

## 1. Introduction

Plus particulièrement, la modélisation à l'échelle atomique et moléculaire permet d'explorer la matière, sa réactivité, ses propriétés thermodynamiques, structurales et mécaniques. Elle vise la compréhension et la prédiction du comportement de la matière sous différentes conditions. Elle peut ainsi éviter de lourds travaux expérimentaux, apporter des éléments nouveaux de compréhension ou d'orientation de l'expérience.<sup>[1-3]</sup> Les calculs de la mécanique quantique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont capables de trouver très précisément des conformations moléculaires et alors calculer les fréquences et les intensités de tous les modes normaux de vibration.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude des spectres de vibrations des imines et leurs complexes et spécialement les dérivés aromatiques substitués.

Dans ce chapitre, nous proposons de déterminer la conformation la plus stable des imines complexées, il présente les résultats de calcul pour la détermination de la conformation moléculaire, les propriétés thermodynamiques, le calcul des fréquences et attribuer le mode de vibration correspond à chaque fréquence des trois complexes obtenus à partir du calcul théorique en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en s'aidant de la chaîne de programme Gaussian 09<sup>[4]</sup>.

Nous terminons ce travail par une étude comparative des modes internes obtenus à partir des résultats de calcul d'une molécule isolée avec les résultats spectroscopiques expérimentaux infrarouges (IR).

## 2. Conditions générales de calcul

### 2.1. Concept de calcul

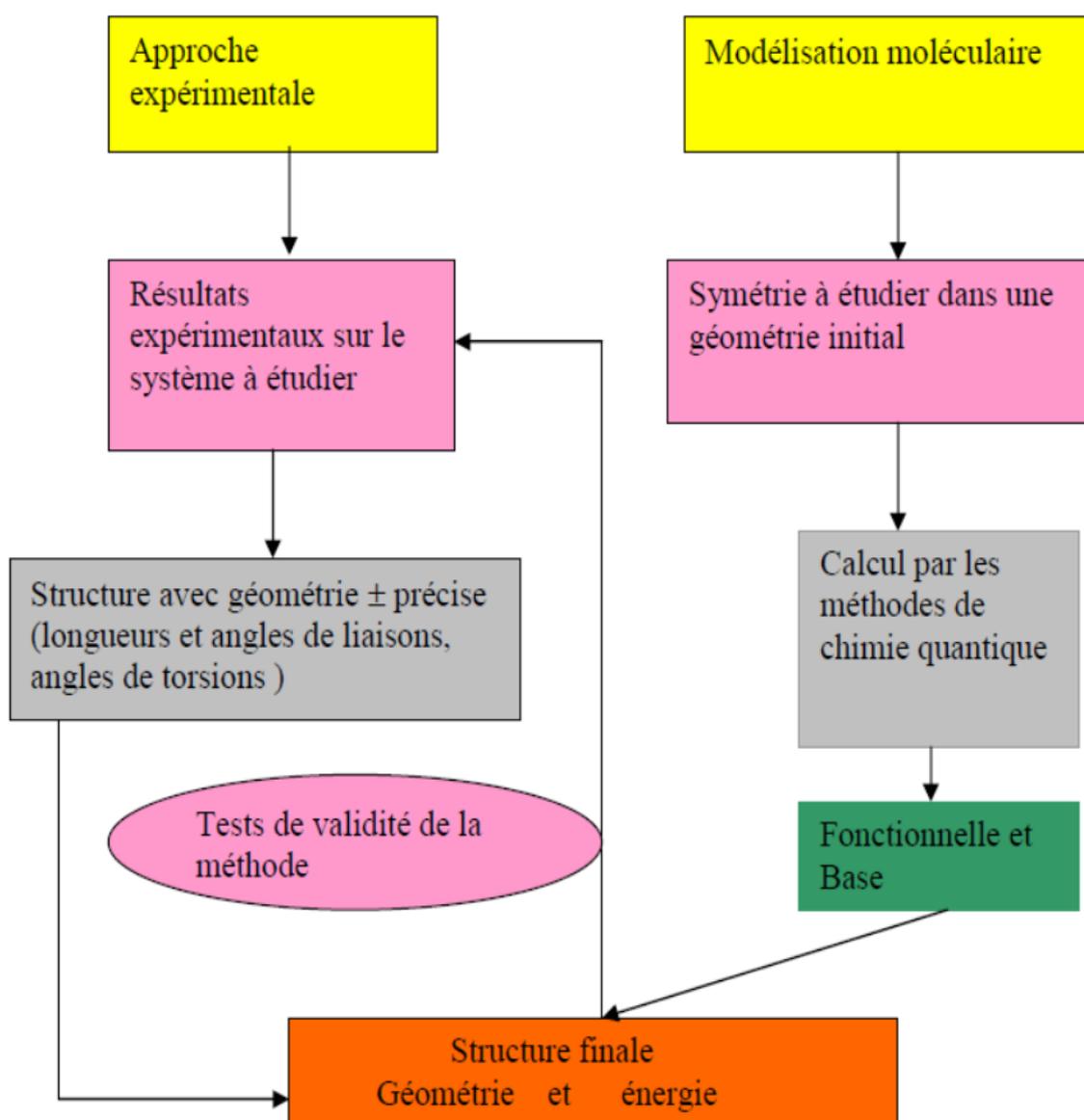
Avant de présenter les conditions générales de calcul, il est important de mentionner qu'en raison du volume de l'atome du cérium présent dans les systèmes étudiés dans ce chapitre, nous avons rencontré beaucoup de difficultés quant à la convergence des programmes. Par conséquent, la procédure de l'optimisation géométrique et le calcul des fréquences s'avère délicats et coûteux en temps et en moyens de calcul. Pour ce faire, les conditions décrites dans cette section sont suffisantes pour un bon compromis entre coût et résultats. Il faut mentionner que nous avons effectué nos calculs avec un micro-portable de 8 Go de RAM et de processeur Intel (R) Core(TM) i7-4510U

## CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

CPU @ 2.00GHz 2.00GHz et un micro-portable de 6 Go de RAM, Intel(R) Core (TM) i5-2450M CPU @ 2.50GHz 2.50GHz. Avec ces moyens, le temps nécessaire au calcul des propriétés vibrationnelles varie entre 6 heures et 150 heures.

La procédure générale pour une étude structurale d'une molécule s'appuie sur la détermination de la structure moléculaire par des méthodes expérimentales et les méthodes de chimie quantiques, ensuite l'exploitation de fonctionnelles et jeu de bases différentes, pour calculer les paramètres recherchés. Les étapes de cette procédure sont présentées dans le tableau III.1.

**Tableau III. 1:** Organigramme de l'étude d'une structure moléculaire.



## CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

---

### 2.2. Choix et présentation des méthodes de calcul

Pour n'importe quelle application donnée, chaque méthode pose des avantages et des inconvénients. Le choix de la méthode dépend d'un certain nombre de facteurs, incluant :

- La nature et la taille de la molécule.
- Le type d'information cherchée.
- La disponibilité des paramètres expérimentalement déterminés applicables (selon les exigences de quelques méthodes).
- Ressources d'informatique.

En général, les méthodes mécaniques moléculaires exigent moins de ressources d'informatique que des méthodes mécaniques de quantum.

Cette partie du travail préliminaire consiste à faire un calcul théorique basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT pour déterminer les conformations moléculaires de nos complexes. Les calculs sont faits en utilisant quatre fonctionnelles B3LYP, B3PW91, MPW1PW91 et PBEPBE, la SDD comme base suffisamment étendue pouvant conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs des liaisons <sup>[5, 6, 7]</sup>. Nous effectuons nos calculs au moyen du code Gaussien 09. Ensuite nous exploitons par l'utilisation de fonctionnelles différentes avec la même base de calculs des modes vibrationnels obtenus pour les trois imines complexées.

Nous allons présenter tout d'abord les détails et les résultats du calcul des propriétés structurales et vibrationnelles infrarouge. Pour chaque composé, nous présentons et nous analysons les structures optimisées, ainsi que les modes de vibrations obtenus dans divers régions des spectres infrarouges, tous les résultats issus des simulations sont présentés en détails par la suite. Nous avons réalisé la manipulation et la visualisation des structures avec le logiciel GausView5 <sup>[8]</sup>.

## CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

---

### 2.3. Optimisation de la géométrie

Avant de calculer numériquement les paramètres structuraux et les modes de vibration de nos systèmes moléculaires, il faut être sûr que leurs géométries correspondent à un minimum d'énergie potentielle. Ceci implique que la géométrie du chaque système soit optimisée avec la technique de calcul choisie, et peut donc être légèrement différente de la géométrie mesurée. Malheureusement, la structure cristallographique de nos composés n'étaient pas faite à cause de leurs natures (car nos produits sont sous forme de poudres, aucune information utile sur la conformation ou les distances inter et intramoléculaires sera disponible par la diffraction des rayons X sur des poudres), et c'est pour cette raison que la structure de départ pour l'optimisation de la géométrie a été construite théoriquement grâce au programme GaussView <sup>[7]</sup>.

Pour chaque complexe, les coordonnées des atomes dans de la géométrie de la molécule sont introduites dans le fichier de données (input-file). Avant de procéder aux calculs des propriétés vibrationnelles, selon les approximations quantiques choisies, une optimisation de la géométrie s'avère fondamentale.

Notre étude théorique est faite avec les fonctionnelles B3LYP, B3PW91, MPW1PW91 et PBEPBE, en utilisant dans les quatre cas la même base suffisamment étendue SDD qui peut conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs de liaisons. Les structures optimisées sont calculées sans aucune contrainte.

Lors du processus d'optimisation géométrique (la condition d'énergie minimale globale), les coordonnées internes sont optimisées avec une procédure itérative basée sur les gradients de l'énergie totale évalués analytiquement <sup>[9,10]</sup>, en utilisant la méthode de calcul la mécanique moléculaire, champ de force MM+ à l'aide de l'algorithme Polak-Ribière a pour critère une racine du carré moyen du gradient égale à 0,001 kcal. mol<sup>-1</sup> <sup>[11]</sup>. Les structures obtenues ont été ré-optimisées en utilisant la méthode PM3 <sup>[12]</sup>, ces calculs ont été effectués en utilisant le logiciel HYPERCHEM.

Un autre processus d'optimisation a été fait en utilisant le logiciel Gaussien 09 <sup>[4]</sup>, nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie de nos complexes. Nous nous sommes basés sur la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais : DFT pour Density Functional Theory) avec les fonctionnelle B3LYP, B3PW91, MPW1PW91 et

## CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

---

PBEPBE<sup>[13-14,6]</sup> en utilisant la base : SDD. Cette investigation conduira à définir la meilleure méthode ainsi que la base nécessaire pour ces systèmes. Nous avons effectué avec la même série des calculs de fréquences Infra Rouge afin de les comparer avec les résultats expérimentaux en vue de valider nos résultats de calcul et de déterminer les meilleures méthodes à adopter pour la suite de ce travail.

### 2.4. Préviation des spectres

En plus de la création des molécules, des couleurs des composés, il y a la préviation des spectres (UV, RMN et IR/Raman), ce qui nous intéresse dans cette étude et la préviation des spectres infrarouge.

Pour calculer un spectre, aller à l'interface de Calculations >> GAMESS Interface et choisir le spectre qu'on veut. Pour analyser les spectres prévus, aller à la visionneuse de : View>>Spectrum. Pour chaque préviation d'un composé donné, une nouvelle étiquette s'ouvrira dans la visionneuse de spectre.

### 2.5. Programmes utilises lors de nos calculs

Pour les calculs des énergies minimales ou d'optimisation moléculaire, et les calculs des paramètres structuraux, électroniques et des fréquences avec la visualisation des modes de vibration interne. On utilise les logiciels suivants:

#### 2.5.1. Gaussian 09

Dans la série Gaussian, des programmes de structures électroniques, nous allons utilises la version 2009. Se basant sur les lois basiques de la mécanique quantique, **Gaussian** prédit de nombreuses propriétés d'atomes, et de molécules et aussi des réactions chimiques. (Ces propriétés sont principalement: les énergies, la structure, les fréquences, les symétries des vibrations des systèmes moléculaires, en même temps que de nombreuses propriétés moléculaires. elle est utilisée pour étudier des molécules et des réactions dans une large gamme de conditions. Incluant ainsi, à la fois les espèces stables et les composés difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, (intermédiaires à courte durée de vie ou des états de transition.

**Gaussian 09**<sup>[4]</sup> peut être utilisé pour modéliser un grand nombre de propriétés tels que:

## CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

---

- Les énergies de formation en utilisant un grand nombre de méthodes de calculs, incluant ceux de la mécanique moléculaire (AMBER, Dreiding, UFF). Et les méthodes semi-empirique (AM1, PM3,...), et *ab initio* (Hartree-Fock, PM2, PM4, ...). La théorie de la fonctionnelle de la densité (B3LYP, MPWPW91, B3PW91 ...), la méthode de Coupled Cluster, et des méthodes de haute précision comme G2, G3, CBS-QB3 et W1U.
- Les géométries d'équilibres ou d'états de transition (optimisée en coordonnées internes) la recherche de structure moléculaire ou cristalline.
- Les spectres de vibration, incluant IR, intensités Raman.
- Les propriétés magnétiques, incluant déplacements chimiques et constants de couplage RMN.
- Les spectres de molécules chirales : rotations optiques, VCD et ROA
- Les tenseurs G et autres contributions aux spectres hyperfins.

Avec le Gaussian 09, nous pouvons entreprendre l'étude des composés et réactions dans une grande gamme de conditions. En phase gazeuse et en solution à l'état solide, en utilisant la fonction de Condition Limités Périodiques (PCB), et aussi les états excités peuvent être étudiés avec plusieurs méthodes : DFT, TDDFT.

### 2.5.2. Gauss View 05

GaussView 05<sup>[8]</sup> est une interface graphique abordable et complète pour Gaussian 09. Avec GaussView nous pouvant construire les systèmes moléculaires qui nous concernent rapidement et efficacement, en utilisant la fonction de construction des molécules. Nous pouvant également l'utilisez pour mettre en place et lancer nos calculs **Gaussian 09**, et pour visualiser nos divers résultats.

GaussView 05 comprend un excellent constructeur de molécules, permettant une construction rapide, même pour des grosses molécules

- Construction de molécules par atomes, cycle, groupe et acide aminé.
- Importation de molécules d'autres sources, en les ouvrants 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 des très grosses molécules.

## CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

---

Gauss View 05 comporte des interfaces graphiques faciles d'utilisation, même pour les types d'input Gaussian les plus compliqués. Ainsi, ces jobs peuvent être lancés directement, et les résultats des calculs peuvent être examinés dans tous les cas que soit :

- Structures et symétries 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 et type de symétrie.
- Optimisation de géométrie animée, IRC (Coordonnées de Réaction Intrinsèques) et résultats de trajectoire.

### 2.5.3. Veda

Le programme Veda <sup>[15, 16, 17]</sup> est un programme d'analyse de potentiel de distribution d'énergie (PED) des modes de vibrations théoriques. L'analyse PED est un outil indispensable dans l'analyse des spectres théoriques. Pour effectuer cette analyse, il faut définir les (3N-6) modes vibrationnels linéairement indépendants, déjà pour une molécule de 20 atomes, ce n'est pas évident.

Le programme VEDA lit le fichier « output-file » du Gaussian tant que « input-file », puis il propose automatiquement un ensemble d'introduction de coordonnées en mode local, les coordonnées les plus adéquates proposées par le programme et optimisées pour obtenir des éléments maximaux de chaque coordonnées internes. La possibilité pour une optimisation automatique de contribution PED est un caractère unique du programme VEDA.

L'évaluation des contributions fractionnaires des différentes coordonnées de symétrie à potentielle de chaque mode de vibration, est déduite à partir des valeurs raffinées des constantes de forces et des fréquences.

$$(PED)_{ij} = 100 \frac{(I_{ij})^2 (F^{Scal})_{ij}}{\lambda_i} \quad (ij=1,2,\dots,3N-6)$$

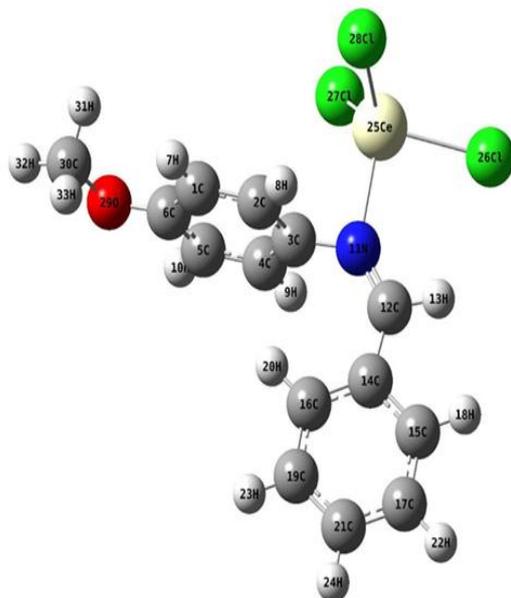
$F^{Scal}$  : La matrice des constantes de forces raffinées en coordonnées internes.

$I$  : La matrice des vecteurs propres en coordonnées internes.

# CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

## 3. Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT

### 3.1. Conformation moléculaire du complexe P2



**Figure III. 1:** Numérotation des atomes de la molécule P2 (GaussView 05)

La géométrie la plus stable pour la molécule P2 correspond aux énergies minimales de formation : -2526,91, -2526,55, -2525,45 et -2526,79 u.a obtenues à partir des calculs de la DFT avec les fonctionnelles B3LYP, B3PW91, PBEPBE et MPW1PW91, respectivement. Les paramètres géométriques trouvés par nos analyses des résultats de calcul sont donnés dans les tableaux (III-2) et (III-3), dans lesquelles nous avons représenté les longueurs et les angles de liaison obtenus à partir des quatre fonctionnelles et la base SDD. (Pour la numérotation des atomes, voir la figure III.1).

**Tableau III. 2:** Longueurs de liaison exprimées en (Å°).

Longueur des liaisons (Å°)	B3LYP	B3PW91	PBEPBE	MPW1PW91
<b>C30-H32</b>	1,0896	1,0887	1,09844	1,08691
<b>C30-H31</b>	1,09656	1,09586	1,10551	1,09418
<b>C30-H33</b>	1,09666	1,09592	1,10555	1,09424
<b>C30-O29</b>	1,47133	1,46394	1,48127	1,45961
<b>O29-C6</b>	1,3657	1,36053	1,37366	1,35758
<b>C6-C1</b>	1,41866	1,41533	1,42486	1,41266
<b>C6-C5</b>	1,4232	1,41916	1,43089	1,41634

## CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

<b>C1-H7</b>	1,08421	1,08413	1,09338	1,08237
<b>C5-H10</b>	1,08495	1,08455	1,09408	1,08278
<b>C5-C4</b>	1,39152	1,38903	1,39604	1,38786
<b>C4-H9</b>	1,0868	1,08647	1,09538	1,08486
<b>C1-C2</b>	1,40206	1,39869	1,40894	1,39598
<b>C2-H8</b>	1,08711	1,08692	1,0976	1,08524
<b>C4-C3</b>	1,42596	1,4232	1,43385	1,4207
<b>C2-C3</b>	1,41951	1,41706	1,42843	1,41431
<b>C3-N11</b>	1,44141	1,43558	1,43646	1,43481
<b>N11-Ce25</b>	2,3453	2,32939	2,3791	2,3159
<b>Ce25-Cl27</b>	2,51279	2,49415	2,51989	2,4851
<b>Ce25-Cl28</b>	2,51398	2,49659	2,52308	2,48999
<b>Ce25-Cl26</b>	2,5088	2,48972	2,51628	2,48212
<b>N11-C12</b>	1,31862	1,31477	1,3275	1,31188
<b>C12-H13</b>	1,09155	1,09136	1,10078	1,08967
<b>C12-C14</b>	1,44955	1,44596	1,45359	1,44386
<b>C14-C15</b>	1,42689	1,42287	1,43389	1,42
<b>C14-C16</b>	1,42664	1,42245	1,43303	1,41993
<b>C15-H18</b>	1,0881	1,08779	1,09731	1,08602
<b>C16-H20</b>	1,08304	1,08342	1,09358	1,08178
<b>C16-C19</b>	1,39846	1,39536	1,4046	1,39314
<b>C15-C17</b>	1,3997	1,39659	1,40584	1,39447
<b>C17-H22</b>	1,08545	1,08494	1,09494	1,08308
<b>C19-H23</b>	1,08582	1,08533	1,09532	1,08347
<b>C19-C21</b>	1,41401	1,4104	1,42067	1,40807
<b>C17-C21</b>	1,41021	1,40671	1,41689	1,40431
<b>C21-H24</b>	1,08661	1,08605	1,09609	1,08421

**Tableau III. 3:** Les angles de valences exprimées en ( $A^\circ$ ).

Angles de valences	B3LYP	B3PW91	PBEPBE	MPW1PW91
<b>H31-C30-H33</b>	110,78648	110,77713	110,8201	110,72894
<b>H32-C30-H33</b>	110,04528	109,93335	110,10183	109,89038
<b>H31-C30-H32</b>	34,86276	109,89515	110,0796	109,86046
<b>H33-C30-O29</b>	110,56695	110,63456	110,54325	110,66617

## CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

---

<b>H32-C30-O29</b>	104,72369	104,80848	104,62242	104,88703
<b>H31-C30-O29</b>	110,53905	110,63323	110,50747	110,65438
<b>C30-O29-C6</b>	120,70646	120,62681	119,59625	120,57187
<b>O29-C6-C1</b>	124,81656	124,79784	125,07405	124,68192
<b>O29-C6-C5</b>	115,15562	115,16341	114,85106	115,247
<b>C6-C1-H7</b>	121,11615	121,13103	121,28791	121,11387
<b>C6-C5-H10</b>	118,33952	118,38003	118,23857	118,37959
<b>C6-C5-C4</b>	120,29224	120,31297	120,42609	120,30179
<b>C6-C1-C2</b>	119,65487	119,68821	119,46311	119,68331
<b>H10-C5-C4</b>	121,36649	121,30564	121,32956	121,31841
<b>H7-C1-C2</b>	119,22827	119,18022	119,24348	119,20274
<b>C1-C2-H8</b>	119,69317	119,7684	119,514	119,79717
<b>C1-C2-C3</b>	120,34938	120,32451	120,556	120,32813
<b>C5-C4-H9</b>	120,12305	120,15109	120,24505	120,17127
<b>C5-C4-C3</b>	119,94444	119,91564	119,92161	119,85328
<b>H8-C2-C3</b>	119,93215	119,88232	119,82244	119,85542
<b>H9-C4-C3</b>	119,92663	119,92459	119,83331	119,96503
<b>C2-C3-N11</b>	119,85396	119,83516	118,54314	119,82299
<b>C4-C3-N11</b>	120,20196	120,16386	121,20016	120,12207
<b>C3-N11-Ce25</b>	93,80107	91,46831	92,83146	90,76267
<b>C3-N11-C12</b>	129,58412	129,92999	130,3785	129,84793
<b>C12-N11-Ce25</b>	136,57452	138,55571	135,75557	139,3649
<b>N11-Ce25-Cl26</b>	91,02863	89,93048	89,66628	89,02487
<b>N11-Ce25-Cl27</b>	114,67037	114,84791	110,63423	111,36632
<b>N11-Ce25-Cl28</b>	108,17319	110,33119	110,57715	113,95411
<b>Cl26-Ce25-Cl27</b>	109,09481	107,6657	109,20258	108,51571
<b>Cl26-Ce25-Cl28</b>	109,87632	109,13395	109,97122	107,79778
<b>Cl28-Ce25-Cl27</b>	120,12195	120,42658	122,02238	121,13267
<b>N11-C12-H13</b>	113,64217	113,6598	113,52767	113,68112
<b>N11-C12-C14</b>	131,23784	130,9967	130,75291	130,85292
<b>H13-C12-C14</b>	115,11849	115,34288	115,70937	115,46584
<b>C12-C14-C16</b>	125,17923	125,08275	125,06877	125,02625
<b>C12-C14-C15</b>	115,77898	115,81163	115,96267	115,81535
<b>C14-C16-H20</b>	120,83385	120,85246	120,67835	120,88892
<b>C14-C15-H18</b>	119,60636	119,65242	119,443	119,65292

## CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

---

<b>C14-C15-C17</b>	120,69633	120,65137	120,70046	120,63515
<b>C14-C16-C19</b>	119,91431	119,90264	120,04688	119,86964
<b>H20-C16-C19</b>	119,25153	119,24473	119,27018	119,24143
<b>H18-C15-C17</b>	119,69731	119,6962	119,85606	119,71192
<b>H23-C19-C16</b>	119,91702	119,91613	119,96136	119,92168
<b>H22-C17-C15</b>	120,19053	120,18115	120,17367	120,19447
<b>H22-C17-C21</b>	120,20731	120,21451	120,19483	120,22097
<b>H23-C19-C21</b>	119,72052	119,74673	119,75984	119,74895
<b>C19-C21-C17</b>	120,38648	120,4001	120,38815	120,4229
<b>C16-C19-C21</b>	120,36246	120,33713	120,27877	120,32935
<b>C15-C17-C21</b>	119,60207	119,6043	119,63086	119,58456
<b>C19-C21-H24</b>	119,76451	119,76258	119,76583	119,74972
<b>C17-C21-H24</b>	119,84897	119,83729	119,84516	119,82738

---

Les longueurs des liaisons correspondant à la conformation moléculaire du P2 calculées à partir de la base SDD sont similaires, légèrement plus courtes par rapport à celles trouvées par la fonctionnelle PBEPBE. Cette différence dans les longueurs de liaison est de 0.86%. Les plus courtes longueurs de liaison C-C des cycles aromatiques sont adjacentes à la liaison (C=N) et correspondent aux C5-C4 et C15-C17. Aussi les résultats de calcul obtenus trouvent que les plus longues longueurs de liaison C-C, aromatique sont situées du même côté de la liaison C=N : C3-C4, C3-C2, C14-C16 et C14-C16, tandis que la plus longue liaison C-C dans la molécule est C12-C14 avec une longueur moyenne de 1.45 Å liée à la liaison C11-N12 avec une longueur moyenne de 1.32 Å. Les longueurs des liaisons C-H sont presque identiques.

L'exploitation des résultats obtenus par le calcul théorique à partir de la base SDD confirme la planéité de la molécule. Le plus grand angle exocyclique est C12-C14-C16=125°. Aucune différence significative n'est observée entre les angles adjacents à la liaison C-N. Les plus grands angles exocycliques C-C-H : C14-C16-H20=121° et H8-C2-C3=120° sont situés des deux côtés de la liaison C=N, cette différence pour les angles exocycliques est due à une interaction d'origine beaucoup plus stérique qu'électronique.

Les paramètres thermodynamiques sont représentés dans le tableau suivant :

## CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

**Tableau III. 4:** Les paramètres thermodynamiques

Paramètres thermodynamiques	B3LYP	B3PW91	PBEPBE	MPW1PW91
Energie totale (thermal) $E_{\text{total}}$ (kcal/mol)	165,231	166,001	161,658	167,057
$C_v$ (cal/mol.K)	74,507	74,253	76,233	73,769
Entropie, $S$ (cal/mol.K)	169,201	169,677	170,727	167,159
Energie vibrationnelle, $E_{\text{vib}}$ (kcal/mol)	163,453	164,223	159,881	165,28
Energie au point zéro, $ZPE$ (kcal/mol)	151,57885	152,39319	147,72441	153,56278
Les constantes Rotationnelles (GHz)				
X	0,20233	0,20685	0,20395	0,20867
Y	0,1598	0,16106	0,15923	0,16221
Z	0,10552	0,10717	0,10556	0,10818
Moment dipolaire (Debye)				
$\mu_x$	-8,7912	-8,6382	-7,1017	8,5772
$\mu_y$	3,6801	4,2952	5,809	4,1951
$\mu_z$	1,4217	1,4468	1,5532	-1,3979
$\mu_{\text{total}}$	9,6359	9,755	9,3055	9,65
<b>Energie totale (u.a)</b>	<b>-2526,910</b>	<b>-2526,5461</b>	<b>-2525,447</b>	<b>-2526,792</b>

Les charges atomiques obtenues par la méthode de Mulliken du complexe P2 sont données dans le tableau (III.5).

**Tableau III. 5:** Les charges atomiques du complexe P2 en unité atomique en  $|e|$ .

Atomes	B3LYP	B3PW91	PBEPBE	mPW1PW91
<b>H31</b>	0,227	0,237	0,244	0,239
<b>H32</b>	0,265	0,271	0,279	0,275
<b>H33</b>	0,224	0,234	0,242	0,235
<b>C30</b>	-0,47	-0,497	-0,529	-0,504
<b>O29</b>	-0,275	-0,29	-0,225	-0,303
<b>C1</b>	-0,339	-0,356	-0,348	-0,36
<b>C2</b>	-0,291	-0,281	-0,314	-0,275
<b>C3</b>	0,223	0,193	0,207	0,181
<b>C4</b>	-0,258	-0,249	-0,255	-0,257
<b>C5</b>	-0,311	-0,329	-0,324	-0,343
<b>C6</b>	0,36	0,395	0,334	0,407

## CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

---

<b>H7</b>	0,269	0,273	0,281	0,278
<b>H8</b>	0,275	0,279	0,292	0,282
<b>H9</b>	0,269	0,274	0,285	0,286
<b>H10</b>	0,283	0,284	0,291	0,292
<b>N11</b>	-0,341	-0,371	-0,288	-0,387
<b>Ce25</b>	0,562	0,576	0,495	0,571
<b>Cl26</b>	-0,056	-0,052	-0,049	-0,048
<b>Cl27</b>	-0,043	-0,04	-0,037	-0,035
<b>Cl28</b>	-0,054	-0,051	-0,044	-0,045
<b>C12</b>	-0,251	-0,213	-0,277	-0,202
<b>H13</b>	0,267	0,265	0,273	0,27
<b>C14</b>	0,4	0,399	0,414	0,394
<b>C15</b>	-0,296	-0,286	-0,311	-0,289
<b>C16</b>	-0,28	-0,275	-0,298	-0,275
<b>C17</b>	-0,221	-0,234	-0,23	-0,242
<b>C19</b>	-0,233	-0,246	-0,24	-0,256
<b>C21</b>	-0,177	-0,185	-0,196	-0,191
<b>H18</b>	0,244	0,243	0,255	0,248
<b>H20</b>	0,26	0,262	0,271	0,266
<b>H22</b>	0,259	0,26	0,269	0,266
<b>H23</b>	0,252	0,251	0,262	0,257
<b>H24</b>	0,259	0,26	0,269	0,266

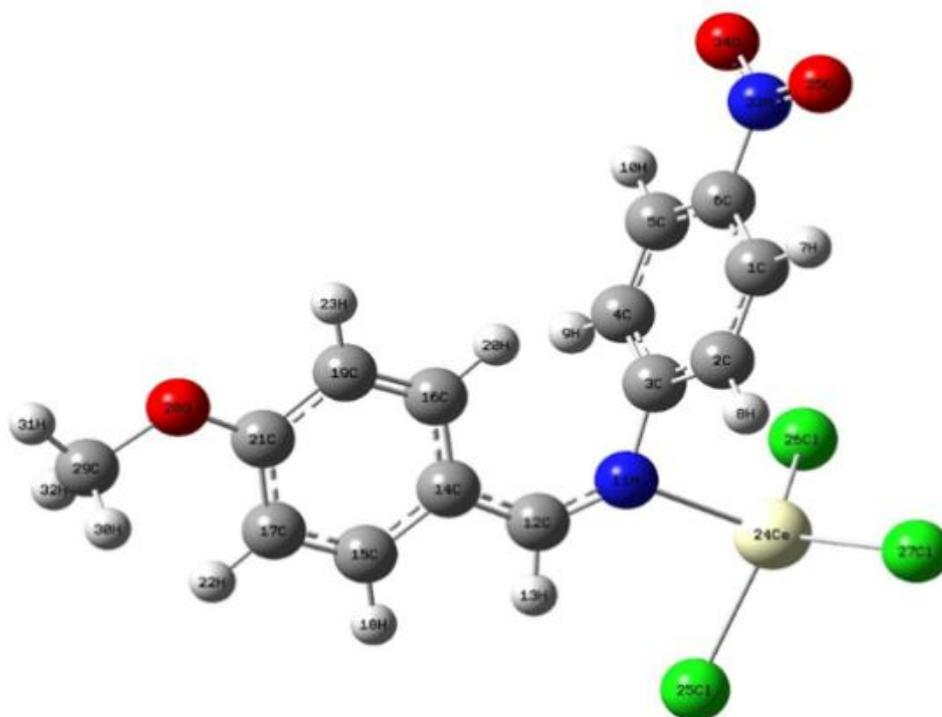
---

L'évolution des charges atomiques nettes, obtenues par une analyse des charges de Mulliken dans ce complexe, montre que les plus grandes charges positives (0.4) et (0.5) se trouvent sur les C14 et Ce, ainsi qu'une plus forte charge négative (-0.5) sur l'atome d'oxygène C30. L'analyse de ces résultats montre l'existence d'une liaison ionique entre l'atome de l'azote de (-0.35) et le cérium (+0.55).

On a fait de même pour les autres molécules choisies pour cette étude : les représentations des molécules ainsi que les valeurs des distances intermoléculaires, des angles de valences, les paramètres thermodynamiques et des charges atomiques.

# CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

## 3.2. Conformation moléculaire du complexe P6



**Figure III. 2:** Numérotation des atomes de la molécule P6 (GaussView 05)

La géométrie la plus stable pour la molécule P6 correspond aux énergies minimales de formation : -2731,37, -2730,92, -2729,74 et -2731,19 u.a obtenues à partir des calculs de la DFT avec les fonctionnelles B3LYP, B3PW91, PBEPBE et MPW1PW91, respectivement. Les paramètres géométriques trouvés par nos analyses des résultats de calcul sont donnés dans les tableaux (III-6) et (III-7), dans lesquelles nous avons représenté les longueurs et les angles de liaison obtenus à partir des quatre fonctionnelles et la base SDD. (Pour la numérotation des atomes, voir la figure III.2).

**Tableau III. 6:** Les distances intra molécules exprimées en ( $\text{Å}^0$ ).

Longueur des liaisons ( $\text{Å}^\circ$ )	B3LYP	B3PW91	PBEPBE	mPW1PW91
<b>N33-O34</b>	1,27473	1,26825	1,28654	1,26385
<b>N33-O35</b>	1,27467	1,26824	1,28621	1,26385
<b>C6-N33</b>	1,48865	1,48385	1,49674	1,47964
<b>C6-C1</b>	1,40354	1,39978	1,4088	1,40014
<b>C6-C5</b>	1,40631	1,40257	1,41466	1,39714
<b>C1-H7</b>	1,0844	1,08447	1,09379	1,0828

## CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

---

<b>C5-H10</b>	1,08445	1,08448	1,09387	1,0828
<b>C5-C4</b>	1,4013	1,39807	1,40501	1,3996
<b>C4-H9</b>	1,0863	1,08598	1,0951	1,08468
<b>C1-C2</b>	1,40472	1,40156	1,41189	1,39585
<b>C2-H8</b>	1,08646	1,08632	1,0967	1,08427
<b>C4-C3</b>	1,4177	1,41523	1,42713	1,41207
<b>C2-C3</b>	1,4171	1,41476	1,42687	1,41259
<b>C3-N11</b>	1,44564	1,43863	1,44078	1,43698
<b>N11-Ce24</b>	2,33075	2,31442	2,36359	2,30352
<b>Ce24-C125</b>	2,50371	2,485	2,51219	2,477
<b>Ce24-C126</b>	2,50414	2,48688	2,51428	2,47897
<b>Ce24-C127</b>	2,50423	2,48728	2,51562	2,4787
<b>N11-C12</b>	1,3352	1,33102	1,34018	1,32836
<b>C12-H13</b>	1,09103	1,09092	1,10031	1,08924
<b>C12-C14</b>	1,43103	1,42752	1,43894	1,42508
<b>C14-C15</b>	1,43314	1,42888	1,43908	1,426
<b>C14-C16</b>	1,43712	1,43258	1,4418	1,43021
<b>C15-H18</b>	1,08815	1,08788	1,09717	1,08611
<b>C16-H20</b>	1,0824	1,08278	1,0929	1,08118
<b>C16-C19</b>	1,38374	1,38073	1,39071	1,3785
<b>C15-C17</b>	1,39045	1,38749	1,39666	1,38547
<b>C17-H22</b>	1,08408	1,41891	1,09344	1,08222
<b>C19-H23</b>	1,08487	1,08449	1,09403	1,08269
<b>C19-C21</b>	1,42768	1,42394	1,43416	1,42135
<b>C17-C21</b>	1,42271	1,41891	1,42964	1,41621
<b>C21-O28</b>	1,35643	1,35202	1,36631	1,34892
<b>C29-O28</b>	1,47534	1,46742	1,48481	1,46289
<b>C29-H30</b>	1,09583	1,09515	1,1048	1,09353
<b>C29-H31</b>	1,08933	1,08845	1,0983	1,08667
<b>C29-H32</b>	1,09589	1,09521	1,10487	1,09348

---

## CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

**Tableau III. 7:** Les angles de valences exprimées en (A°).

Angles de valences (A°)	B3LYP	B3PW91	PBEPBE	mPW1PW91
<b>O34-N33-O35</b>	125,1273	125,2646	125,5086	125,28434
<b>O34-N33-C6</b>	117,421	117,3531	117,1981	117,37244
<b>O35-N33-C6</b>	117,4515	117,3822	117,2931	117,34302
<b>C5-C6-N33</b>	118,6902	118,6724	118,7018	118,66358
<b>C1-C6-N33</b>	118,7112	118,6938	118,8237	118,63556
<b>C1-C6-C5</b>	122,5986	122,6338	122,4738	122,70086
<b>C6-C5-H10</b>	119,7636	119,7553	119,3793	119,86834
<b>C6-C1-H7</b>	119,8648	119,8583	119,7206	119,75643
<b>C6-C1-C2</b>	118,6172	118,633	118,6496	118,65163
<b>C6-C5-C4</b>	118,6505	118,6851	118,9174	118,59326
<b>H7-C1-C2</b>	121,5179	121,5084	121,6267	121,59106
<b>H10-C5-C4</b>	121,5851	121,5588	121,7009	121,53802
<b>C5-C4-C3</b>	119,8259	119,7713	119,7436	119,7053
<b>C5-C4-H9</b>	120,2217	120,3025	120,4255	120,15793
<b>C1-C2-C3</b>	119,7766	119,7356	119,8319	119,741
<b>C1-C2-H8</b>	120,0844	120,1404	120,0056	120,33668
<b>H8-C2-C3</b>	120,1168	120,096	120,0647	119,91917
<b>H9-C4-C3</b>	119,9501	119,9229	119,8307	120,10847
<b>C2-C3-C4</b>	120,5165	120,526	120,3611	120,59239
<b>C4-C3-N11</b>	119,8383	119,8716	120,6471	119,1737
<b>C2-C3-N11</b>	119,3225	119,2124	118,2851	119,8353
<b>C3-N11-Ce24</b>	100,5583	98,35556	97,68264	97,90897
<b>C3-N11-C12</b>	127,3903	127,9128	128,7177	127,82205
<b>C12-N11-Ce24</b>	132,0064	133,6802	133,1109	134,22284
<b>N11-Ce24-Cl25</b>	94,5803	93,41117	91,44557	92,78758
<b>N11-Ce24-Cl26</b>	110,4959	111,2317	107,693	109,0501
<b>N11-Ce24-Cl27</b>	108,3017	109,0593	109,9391	111,09886
<b>Cl25-Ce24-Cl26</b>	110,9542	110,1469	111,7352	110,6527
<b>Cl25-Ce24-Cl27</b>	110,9626	110,442	110,0576	110,54643
<b>Cl26-Ce25-Cl27</b>	118,8293	119,4686	121,7175	119,47822

## CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

---

<b>N11-C12-H13</b>	113,1818	113,1598	113,2313	113,19633
<b>N11-C12-C14</b>	131,7697	131,4715	131,0327	131,34552
<b>H13-C12-C14</b>	115,0482	115,3684	115,7262	115,45776
<b>C12-C14-C16</b>	126,0238	125,8784	125,6819	125,83667
<b>C12-C14-C15</b>	116,0622	116,1268	116,1708	116,12296
<b>C15-C14-C16</b>	117,9128	117,9936	118,1347	118,03892
<b>C14-C15-H18</b>	119,1656	119,2269	119,1042	119,2392
<b>C14-C16-H20</b>	120,8038	120,8055	120,7178	120,82701
<b>C14-C15-C17</b>	121,8854	121,8343	121,7343	121,81454
<b>C14-C16-C19</b>	120,6506	120,6318	120,5674	120,59642
<b>H20-C16-C19</b>	118,5448	118,5616	118,7089	118,57534
<b>H18-C15-C17</b>	118,9488	118,9385	119,1602	118,946
<b>C16-C19-C21</b>	120,3734	120,3443	120,3317	120,33824
<b>H23-C19-C16</b>	121,7131	121,7135	121,7023	121,74569
<b>H22-C17-C15</b>	119,9643	119,9237	119,8592	119,95291
<b>H22-C17-C21</b>	120,9926	121,0381	121,0777	121,02563
<b>H23-C19-C21</b>	117,9135	117,9422	117,9657	117,91605
<b>C19-C21-C17</b>	120,1319	120,1546	120,1549	120,18747
<b>C15-C17-C21</b>	119,043	119,0382	119,0626	119,02138
<b>C19-C21-O28</b>	115,1423	115,1351	114,8535	115,18928
<b>C17-C21-O28</b>	124,7257	124,7101	124,9907	124,62307
<b>C21-O28-C29</b>	121,3422	121,2087	120,1985	121,17969
<b>H30-C29-O28</b>	110,311	110,4034	110,3073	110,43626
<b>H31-C29-O28</b>	104,5877	104,7018	104,497	104,78298
<b>H32-C29-O28</b>	110,3161	110,4118	110,3234	110,4313
<b>H30-C29-H31</b>	110,2092	110,0863	110,2423	110,05261
<b>H30-C29-H32</b>	111,0244	110,9736	111,0244	110,92397
<b>H31-C29-H32</b>	110,2116	110,091	110,2616	110,04727

---

Les longueurs des liaisons correspondant à la conformation moléculaire du P6 calculées à partir de la base SDD sont similaires, légèrement plus courtes par rapport à celles trouvées par la fonctionnelle PBEPBE. Cette différence dans les longueurs de liaison est de 0.67%. Les plus courtes longueurs de liaison C-C des cycles aromatiques sont adjacentes à la

## CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

liaison (C=N) et correspondent aux C5-C4 et C16-C19. Aussi les résultats de calcul obtenus trouvent que les plus longues longueurs de liaison C-C, aromatique sont situées du groupement méthoxy OCH<sub>3</sub> (C21-C19, C21-C17) et du côté groupement nitro NO<sub>2</sub> (C1-C6 et C5-C6), dû à une interaction stérique, tandis que la plus longue liaison C-C dans la molécule est C12-C14 avec une longueur moyenne de 1.43Å liée la liaison C3-N11 avec une longueur moyenne de 1.33Å. Les longueurs des liaisons C-H sont presque identiques.

L'exploitation des résultats obtenus par le calcul théorique à partir de la base SDD confirme la planéité de la molécule. Le plus grand angle exo cyclique est C12-C14-C16=126°. Aucune différence significative n'est observée entre les angles adjacents à la liaison C-N. Les plus grands angles exocycliques C-C-H : C16-C19-H23=121.7° et H10-C5-C4=121.6° sont situés des deux côtés de la liaison C=N, cette différence pour les angles exo cycliques est due à une interaction d'origine beaucoup plus stérique qu'électronique.

Les paramètres thermodynamiques représentés dans le tableau suivant :

**Tableau III. 8:** Les paramètres thermodynamiques.

Paramètres thermodynamiques	B3LYP	B3PW91	PBEPBE	mPW1PW91
Energie totale (thermal)E <sub>total</sub> (kcal/mol)	167,768	168,559	163,808	169,67
,Cv (cal/mol K)	83,282	82,994	85,484	82,463
Entropie, S (cal/mol K)	183,557	183,565	188,086	182,988
Energie vibrationnelle ,Evib(kcal/mol)	165,991	166,782	162,03	167,892
Zero-point vibrational energy,ZPE (kcal/mol)	152,477	153,300	148,097	154,502
Les constants Rotationnel (GHz)				
X	0,160	0,164	0,164	0,166
Y	0,103	0,104	0,102	0,104
Z	0,071	0,072	0,071	0,072
Moment dipolaire (Debye)				
μ <sub>x</sub>	9,779	-11,486	-12,565	11,247
μ <sub>y</sub>	-3,780	-5,352	-4,476	-5,418
μ <sub>z</sub>	0,104	-0,032	-0,042	-0,051
μ <sub>total</sub>	10,485	12,672	13,338	12,484
<b>Energie totale (u.a)</b>	<b>-2731,369</b>	<b>-2730,923</b>	<b>-2729,739</b>	<b>-2731,195</b>

## CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

Les charges atomiques obtenues par la méthode de Mulliken du complexe P6 sont données dans le tableau (III.9).

**Tableau III. 9:** Les charges atomiques du complexe P6 en unité atomique.

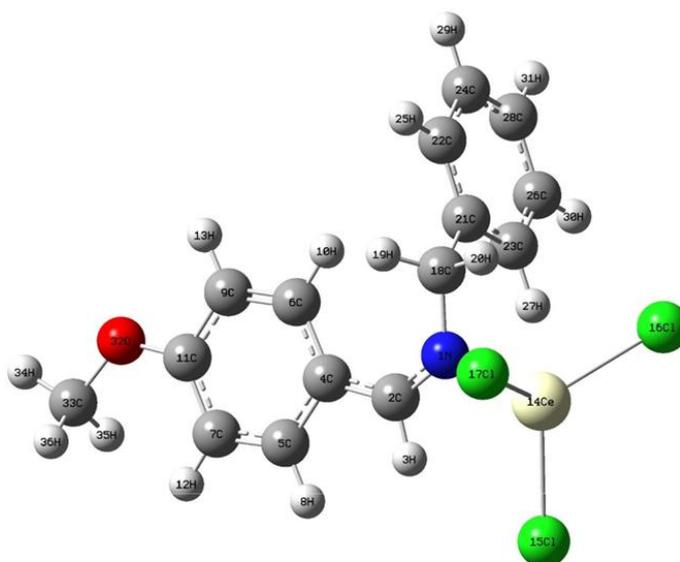
Atomes	B3LYP	B3PW91	PBEPBE	mPW1PW91
O34	-0,193	-0,198	-0,167	-0,204
O35	-0,192	-0,198	-0,166	-0,204
N33	0,071	0,07	0,032	0,077
C1	-0,337	-0,349	-0,361	-0,35
C2	-0,284	-0,284	-0,305	-0,261
C3	0,26	0,238	0,232	0,235
C4	-0,266	-0,258	-0,263	-0,288
C5	-0,333	-0,344	-0,355	-0,355
C6	0,384	0,417	0,405	0,419
H7	0,312	0,313	0,319	0,318
H8	0,28	0,285	0,296	0,284
H9	0,274	0,276	0,288	0,292
H10	0,310	0,312	0,316	0,319
N11	-0,401	-0,436	-0,339	-0,457
Ce24	0,565	0,581	0,51	0,574
Cl25	-0,035	-0,033	-0,034	-0,027
Cl26	-0,016	-0,015	-0,014	-0,013
Cl27	-0,021	-0,019	-0,018	-0,009
C12	-0,236	-0,196	-0,272	-0,183
H13	0,263	0,261	0,271	0,266
C14	0,427	0,42	0,44	0,414
C15	-0,298	-0,293	-0,313	-0,296
C16	-0,243	-0,247	-0,269	-0,247
C17	0,357	-0,375	-0,356	-0,385
C19	-0,353	-0,37	-0,355	-0,38
C21	0,259	0,403	0,342	0,414
H18	0,243	0,242	0,255	0,247

## CHAPITRE III. CONFORMATION MOLÉCULAIRE CALCULÉE PAR LA DFT

<b>H20</b>	0,259	0,26	0,272	0,263
<b>H22</b>	0,268	0,273	0,279	0,279
<b>H23</b>	0,281	0,281	0,29	0,287
<b>O28</b>	-0,263	-0,277	-0,213	-0,289
<b>C29</b>	-0,466	-0,494	-0,526	-0,501
<b>H30</b>	0,232	0,241	0,249	0,242
<b>H31</b>	0,267	0,272	0,28	0,276
<b>H32</b>	0,231	0,24	0,248	0,243

L'évolution des charges atomiques nettes, obtenues par une analyse des charges de Mulliken dans ce complexe, montre que les plus grandes charges positives (0.43) et (0.56) se trouvent sur les C14 et Ce, ainsi qu'une plus forte charge négative (-0.5) sur l'atome de carbone C29 due à une interaction stérique au niveau du complexe .L'analyse de ces résultats montre l'existence d'une liaison ionique entre l'atome de l'azote de (-0.41) et le cérium (+0.56).

### 3.3. Conformation moléculaire du complexe P8



**Figure III. 3:** Numérotation des atomes de la molécule P8 (GaussView 05).

La géométrie la plus stable pour la molécule P8 correspond aux énergies minimales de formation : -2566,21, -2565,85, -2564,69 et -2566,08 u.a obtenues à partir des calculs de la