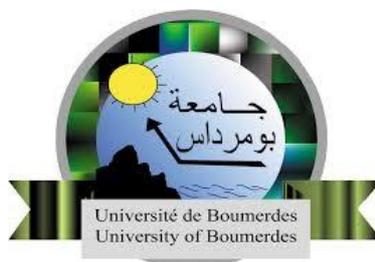


**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche scientifique**

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES**



**Faculté des Sciences - Département de Chimie**

*Domaine : Science de la Matière*

*Filière : Chimie*

*Spécialité : Chimie Organique*

*Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de*

**MASTER**

*Sous la direction de M<sup>r</sup> BELMECHERI Mohamed Réda*

**THEME :**

**Interaction intermoléculaire entre (Imidazole-CO<sub>2</sub>) et (Imidazole-CO) - Simulation de réaction de Diels-Alder**

**Réalisé par :**

**M<sup>r</sup> Bettahar Billel**

**M<sup>elle</sup> Toumi Naoual**

Soutenu publiquement le 28/07/2019 devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> OUAAD Kamel	Maitre de conférences B	FS-UMBB	Président
M <sup>r</sup> BELMECHERI Mohamed Réda	Maitre de conférences B	FS-UMBB	Promoteur
M <sup>r</sup> LEKBIR Choukri	Maitre de conférences A	FS-UMBB	Examineur
M <sup>r</sup> KHEFFACHE Djaffar	Maitre de conférences A	FS-UMBB	Examineur



# Remerciements

Ce mémoire de master est le résultat d'un travail de recherche de plusieurs mois, a été réalisé à l'université M'hamed Bougara de Boumerdès, Faculté des Sciences au département de Chimie.

Nous tenons à remercions Dieu tout puissant qui nous a donnés le courage, la force et la volonté afin de réaliser ce travail.

La première personne que nous tenons à remercions est notre encadreur **M<sup>r</sup> Mohamed Réda Belmecheri** professeur de la faculté des sciences de l'UMBB pour son engagement, son aide, son orientation, sa patience, ses précieux conseils et son soutien constant. Nous ont été précieux durant toute la période du travail. Nous tenons à lui adresser notre profonde reconnaissance pour son suivi fidèlement, trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.

Mes vifs remerciement vont également aux membres de jury **M<sup>r</sup> Ouaad Kamel** de nous avoir fait l'honneur de consacrer son précieux temps pour présider le jury et nos examinateurs **M<sup>r</sup> Lekbir Choukri** et **M<sup>r</sup> Kheffache Djaffer** pour l'honneur qu'ils ont fait en acceptant en particulier d'évaluer et examiner notre manuscrit. Qu'ils trouvent ici notre profond respect.

Mes vifs remerciement vont également aussi aux membres de jury à **M<sup>r</sup> Ouaad Kamel** de nous avoir fait l'honneur de consacrer son précieux temps pour présider le jury, à nos examinateurs **M<sup>r</sup> Choukri Lekbir** et **M<sup>r</sup> Kheffache Djaffer** pour l'honneur qu'ils nos faite en acceptant de particulier d'évaluer et examiner notre travail. Qu'ils trouvent ici notre profond respect. Nous adressons aussi nos sincères remerciements et reconnaissances à **M<sup>r</sup> Hammadi Mohamed**, professeur de la faculté des sciences d'UMBB, **M<sup>me</sup> Halouane Dalila** secrétariat de département de chimie.

Nous remercions aussi tous les membres de notre famille, qui nous ont toujours apporté leur soutien et leur appui afin d'arriver au terme de ce travail.

Enfin, nous adressons nos remerciements, à tous les enseignants de département de chimie en particulièrement chimie organique, qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu et encouragé dans la poursuite de nos études.



# *Dédicaces*

Je dédie ce mémoire à:

La mémoire de mon père qui aurait été si fier de moi et pour son amour et son dévouement.

Ma chère mère pour son soutien et son amour et sa tendresse qui m'a toujours soutenu avec ses encouragements et qui m'a donné la force pour continuer.

A ma chère grande mère Djidasse que dieu lui préserve santé et longue vie.

A mes chers frères Kamel, Mohamed, Djamel et ma sœur Fahima que j'aime tant.

Mes adorables neveux et nièces Fatima, Mohamed, Ali et Zineb.

Je le dédie aussi à toute ma famille mes cousins et cousines

Je ne saurais terminer sans mentionner mes amis et tous ceux qui me sont chers, surtout mon binôme Bettahar et mon amie Amina.

A toutes les personnes que j'aime et qui m'aiment

*Naoual*

# *Dédicaces*

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Je le dédie aussi à tous mes oncles, tantes cousins et cousines.

Toutes mes amies qui ont étudiées avec moi

Mes professeurs de l'UMBB qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.

A toutes les personnes que j'aime et qui m'aiment.

*BILLEL*

## **Résumé :**

Ce travail est composé de quatre parties, une introduction générale sur la molécule d'imidazole, découverte, élaboration, propriétés chimiques et physiques, réactivités et existence dans la nature et dans l'industrie. La deuxième partie aborde les méthodes de calculs théoriques de la chimie quantique, Dans ce travail la méthode choisie est la DFT avec la fonctionnelle B3LYP étant la méthode la plus utilisée, la base la plus utilisée dans la littérature étant la 6-311++G\*\* nous avons opté pour la 6-31+G\* et 6-31++G\*\* afin de comparer nos résultats. La troisième partie a traité l'interaction intermoléculaire Imidazole-CO<sub>2</sub> et Imidazole CO. Cette étude a eu comme objectif la compréhension, l'explication et le contrôle des phénomènes qui régissent l'interaction gaz-Imidazole (CO<sub>2</sub>-Imidazole) et (CO-Imidazole). Aux moyen de DFT/B3LYP avec les bases 6-31+G\* et 6-31++G\*\* on a décrit et calculer l'énergie d'interaction entre les molécules puis dans la dernier partie du mémoire une simulation de la réaction de Diels-Alder. Nous terminons par une conclusion.

## **Mots Clés :**

Interaction, DFT, B3LYP, 6-31+G\*, Bases, Imidazole-CO<sub>2</sub>, Imidazole CO, Diels-Alder.

## **Abstract:**

This work is composed of four parts, a general introduction to the imidazole molecule, discovery, elaboration, chemical and physical properties, reactivity and existence in nature and in industry. The second part deals with theoretical calculations methods of quantum chemistry. In this work the chosen method is the DFT with the functional B3LYP being the most used method, the most used base in the literature being the 6-311++G\*\* we opted for 6-31+G\* and 6-31++G\*\* to compare our results. The third part dealt with the intermolecular interaction Imidazole-CO<sub>2</sub> and Imidazole CO. This study aimed at understanding, explaining and controlling the phenomena that govern the gas-Imidazole (CO<sub>2</sub>-Imidazole) and (CO-Imidazole) interaction. Using DFT / B3LYP with the bases 6-31+G\* and 6-31++G\*\* the interaction energy between the molecules was described and calculated, then in the last part of the memory a simulation of the reaction from Diels-Alder. We conclude with a conclusion.

## **Keywords :**

Interaction, DFT, B3LYP, 6-31+G\*, Bases, Imidazole-CO<sub>2</sub>, Imidazole-CO, Diels-Alder.

# Sommaire

Résumé	
Abstract	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des courbes	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Références bibliographiques	7

## Chapitre I: Méthodes de calcul théorique

I-Introduction	9
II-Equation de Schrödinger électronique	9
II -1-Hamiltonien d'un système moléculaire	9
II -2-Approximation de Born-Oppenheimer	11
II -2-1-Méthode SCF	11
- Approximation Orbitélaire	11
- Approximation CLOA	14
- Méthode Hartree Fock Roothaan	14
II-2-2-Méthode SCF basées sur la densité électronique $\rho(r)$	15
- Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	15
- Théorèmes de Hohenberg et Kohn	16
- Fonctionnelles utilisées en DFT	16
- Fonctionnelles d'échange et corrélation	16
- Approximation LDA	17
- Approximation du gradient généralisé (GGA)	17
- Fonctionnelles «hybrides »	17
II-2-3-Bases d'orbitales atomiques	18
- Bases minimales	18
- Fonctions de polarisation	18
- Bases diffuses	18
III-Erreur de superposition de bases (BSSE)	18
IV-Les programmes de calcul quantique	19
- Références bibliographiques	22

## Chapitre II : Résultats et discussions

I-Méthode de travail	24
II-Optimisation géométrique	24
II-1-Molécule CO <sub>2</sub>	24
II-2-Molécule CO	25
II-3-Molécule Imidazole	25
II-4-Complexe IM-CO <sub>2</sub>	26
- Approche 1	26
- Approche 2	28
- Approche 3	30
- Approche 4	33
- Approche 5	36

II-5-Complexe IM-CO	39
- Approche 1	39
- Approche 2	41
- Approche 3	44
- Approche 4	47
- Approche 5	50
III-Classement des différentes approches	53
IV- Erreur de superposition de bases du complexe (IM-CO <sub>2</sub> )	54
V- Différentes approche du CO autour de l'imidazole	54
- Références Bibliographique	57

### **Chapitre III : Simulation de la réaction de Diels-Alder**

I-Introduction	58
II-Approximation des orbitales frontières	58
III-Optimisation géométrique des monomères et l'état de transition	59
III-1- Butadiène	59
III-2- Ethylène	59
III-3-Etat de transition	59
IV-Chemin réactionnel	60
Références bibliographique	63
Conclusion générale	64
Annexe A	65
Annexe B	65
Annexe C	66
Annexe D	68

## Liste des figures :

<b>figure 1:</b> Caractère amphotère de l'imidazole	1
<b>figure 2:</b> Forme limites de l'imidazole	2
<b>figure 3:</b> La tautomérie annulaire	2
<b>figure 4:</b> Liaisons intermoléculaires « pont » par hydrogène	3
<b>figure 5:</b> Densité électronique	4
<b>figure 6:</b> Structure du motif benzimidazole	5
<b>figure 7:</b> Acide 1H-imidazole-4,5-dicarboxylique (Un précurseur de substances bioactifs)	5
<b>figure 8:</b> Un aperçu de la plateforme graphique du logiciel Gaussian	20
Organigramme des méthodes utilisées en chimie quantique	21
<b>figure 9:</b> géométrie du butadiène	59
<b>figure 10:</b> géométrie de l'éthylène	59
<b>figure 11 :</b> géométrie de l'état de transition	59
<b>figure 12:</b> Diagramme d'interactions des orbitales moléculaires frontières dans la réaction de fermeture du cycle	62

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1 :</b> Paramètres de la structure de CO <sub>2</sub> : r <sub>(C-O)</sub> en Å et l'énergie en ua	24
<b>Tableau 2 :</b> Paramètres de la structure de CO : r <sub>(C-O)</sub> en Å et l'énergie en ua	25
<b>Tableau 3 :</b> Paramètres géométriques de l'imidazole: les distances en Å, les angles en degré et l'énergie (en ua)	25
<b>Tableau 4 :</b> paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO <sub>2</sub> ) de l'approche 1 calculés au moyen des deux bases	26
<b>Tableau 5 :</b> évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du carbone 5 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G* de l'approche 1	27
<b>Tableau 6 :</b> évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du carbone 5 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G** de l'approche 1	27
<b>Tableau 7 :</b> paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO <sub>2</sub> ) de l'approche 2 calculés au moyen des deux bases	28
<b>Tableau 8 :</b> évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du carbone 5 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G** de l'approche 2	29
<b>Tableau 9:</b> évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du carbone 5 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G** de l'approche 2	29
<b>Tableau 10 :</b> paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO <sub>2</sub> ) de l'approche 3 calculés au moyen des deux bases	30
<b>Tableau 11 :</b> évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G** de l'approche 3	31
<b>Tableau 12 :</b> évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G** de l'approche 3	32

<b>Tableau 13</b> : paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO <sub>2</sub> ) de l'approche 4 calculés au moyen des deux bases	33
<b>Tableau 14</b> : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène de l'azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G* de l'approche 4	34
<b>Tableau 15</b> : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène de l'azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G** de l'approche 4	35
<b>Tableau 16</b> : paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO <sub>2</sub> ) de l'approche 5 calculés au moyen des deux bases	36
<b>Tableau 17</b> : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène de l'azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G de l'approche 5	37
<b>Tableau 18</b> : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène de l'azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G** de l'approche 5	38
<b>Tableau 19</b> : paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO) de l'approche 1 calculés au moyen des deux bases	39
<b>Tableau 20</b> : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du carbone 5 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G* de l'approche 1	40
<b>Tableau 21</b> : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du carbone 5 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G** de l'approche 1	40
<b>Tableau 22</b> : paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO) de l'approche 2 calculés au moyen des deux bases	41
<b>Tableau 23</b> : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du carbone 5 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G* de l'approche 2	42
<b>Tableau 24</b> : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du carbone 5 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G** de l'approche 2	43
<b>Tableau 25</b> : paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO) de l'approche 3 calculés au moyen des deux bases	44
<b>Tableau 26</b> : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G* de l'approche 3	45
<b>Tableau 27</b> : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G** de l'approche 3	46
<b>Tableau 28</b> : paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO) de l'approche 4 calculés au moyen des deux bases	47
<b>Tableau 29</b> : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène de l'azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G* de l'approche 4	48
<b>Tableau 30</b> : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène de l'azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G** de l'approche 4	49
<b>Tableau 31</b> : paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO) de l'approche 5 calculés au moyen des deux bases	50
<b>Tableau 32</b> : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène de l'azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G* de l'approche 5	51
<b>Tableau 33</b> : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène de l'azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G** de l'approche 5	52

<b>Tableau 34</b> : Valeurs de l'énergie et distances les plus courtes calculées en 6-31++G** du complexe IM-CO <sub>2</sub>	53
<b>Tableau 35</b> : résultats des énergies et distances pour les approches avec CO <sub>2</sub>	54
<b>Tableau 36</b> : résultats des énergies et distances pour les approches avec CO	54
<b>Tableau 37</b> : l'énergie en ua en fonction de la position du CO autour de l'Imidazole	54
<b>Tableau 38</b> : distances interatomique en Å la molécule étant plane avec des angles de valences de 120° du butadiène	59
<b>Tableau 39</b> : distances interatomique en Å la molécule étant plane avec des angles de valences de 120° de l'éthylène	59
<b>Tableau 40</b> : distances interatomique en Å de l'état de transition de la réaction	59
<b>Tableau 41</b> : Fréquences de vibration en cm <sup>-1</sup> de l'état de transition	60
<b>Tableau 42</b> : Energie du complexe en fonction de la distance intermoléculaire en DFT/B3LYP base 6-31+G*	60
<b>Tableau 43</b> : énergies d'activation et de réaction	61
<b>Tableau 44</b> : différences d'énergies en ua et en kcal/mol ou $\Delta E_1$ E(HO) Ethylène et (BV) Butadiène ; $\Delta E_2$ E(HO) Butadiène et (BV) Ethylène	62

### Liste des courbes

<b>Courbe 1</b> : courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31+G* du complexe (IM-CO <sub>2</sub> ) de l'approche 1	27
<b>Courbe 2</b> : courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31++G** du complexe (IM-CO <sub>2</sub> ) de l'approche 1	27
<b>Courbe 3</b> : courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31+G* du complexe (IM-CO <sub>2</sub> ) de l'approche 2	29
<b>Courbe 4</b> : courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31++G** du complexe (IM-CO <sub>2</sub> ) de l'approche 2	29
<b>Courbe 5</b> : courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31+G* du complexe (IM-CO <sub>2</sub> ) de l'approche 3	31
<b>Courbe 6</b> : courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31++G** du complexe (IM-CO <sub>2</sub> ) de l'approche 3	32
<b>Courbe 7</b> : courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31+G* du complexe (IM-CO <sub>2</sub> ) de l'approche 4	34
<b>Courbe 8</b> : courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31++G** du complexe (IM-CO <sub>2</sub> ) de l'approche 4	35
<b>Courbe 9</b> : courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31+G* du complexe (IM-CO <sub>2</sub> ) de l'approche 5	37
<b>Courbe 10</b> : courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31++G** du complexe (IM-CO <sub>2</sub> ) de l'approche 5	38
<b>Courbe 11</b> : courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31+G* du complexe (IM-CO) de l'approche 1	40

<b>Courbe 12:</b> courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31++G** du complexe (IM-CO) de l'approche 1	40
<b>Courbe 13:</b> courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31+G* du complexe (IM-CO) de l'approche 2	42
<b>Courbe 14:</b> courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31++G** du complexe (IM-CO) de l'approche 2	43
<b>Courbe 15:</b> courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31+G* du complexe (IM-CO) de l'approche 3	45
<b>Courbe 16:</b> courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31++G** du complexe (IM-CO) de l'approche 3	46
<b>Courbe 17:</b> courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31+G* du complexe (IM-CO) de l'approche 4	48
<b>Courbe 18:</b> courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31++G** du complexe (IM-CO) de l'approche 4	49
<b>Courbe 19:</b> courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31+G* du complexe (IM-CO) de l'approche 5	51
<b>Courbe 20:</b> courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31++G** du complexe (IM-CO) de l'approche 5	52
<b>Courbe 21:</b> Le classement des géométries d'équilibres du complexe Imidazole-CO <sub>2</sub>	53
<b>Courbe 22:</b> Variation de l'énergie d'interaction avec l'angle d'orientation du CO autour de l'Imidazole. (A) : le CO est placé de manière à favoriser la formation de liaison par l'atome O; (B) : le CO est placé de manière à favoriser la formation de liaison à par l'atome de carbone ; (C) : la liaison C-O est placée perpendiculairement à la liaison NH de l'imidazole.	55
<b>Courbe 23:</b> énergie en fonction de l'angle d'approche des différentes orientations de la thèse de doctorat Mme Delbouha	56
<b>Courbe 24:</b> chemin réactionnel de formation du cyclohexène	61

## Liste des abréviations :

**AM1** : Austin Model 1  
**aug-CC-PVTZ** : Augmented Correlation-Consistent, Polarized Valence, Triple- Zeta basis.  
**B3LYP** :Becke ,3-parameter, Lee-Yang-Parr.  
**BV** : Basse Vacante.  
**BSSE** : Basis Set Superposition Error.  
**CP** : Counterpoise Correction.  
**CC-pVTZ** : Correlation-Consistent, Polarized Valence, Triple-Zeta Basis.  
**DFT** : Density Functional Theory.  
**EHT** : Extended Hückel Theory  
**GGA** : Generalized Gradient Approximation.  
**GTO** : Gaussian Type Orbital.  
**HF** : Hartree-Fock.  
**HIV** : Human Immunodeficiency Viruse.  
**HO** : Haute Occupée.  
**HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbital.  
**IM** : Imidazole.  
**IR** : Infrarouge.  
**IC** : interaction de configuration  
**LUMO** : Lowest Unoccupied Molecular Orbital.  
**CLOA** : Combinaison Linéaire d'Orbitale Atomique  
**LDA** : Local Density theory.  
**LSDA** : Local Spin Density Approximation.  
**MCSCF** : Multi-Configurational Self Consistent Field  
**MRCI** : Internally Contracted Multi-reference  
**MP2** : Møller–Plesset second order perturbation.  
**MNDO** : Modified Neglect of Diatomic Overlap  
**OA** : Atomic Orbital.  
**OM** : Molecular orbital.  
**RMN** : Résonance magnétique nucléaire.  
**SCF** : Self-Consistent Field.  
**STO** : Slater-type orbital.  
**TD-DFT** : Time-dependent density functional theory.

# Introduction Générale

Dans le domaine de la chimie organique synthétique, La chimie hétérocyclique avec l'hétéroatome d'azote est en train d'émerger l'un des sujets les plus en vogue en raison de sa large présence dans divers composés naturels bioactifs, produits de synthèse et produits pharmaceutiques [1], et jouent également un rôle important dans les processus biochimiques [2,3]. L'imidazole est classé comme diazole ayant les atomes d'azote non adjacents.

En 1840 l'imidazole a été découvert et élaboré par Debus et al en 1858 à partir de dicétone un aldéhyde et de l'ammoniac. Notre composé a été tout d'abord nommé gluoxaline, la première synthèse faite avec glyoxal et du formaldéhyde dans l'ammoniac [4].

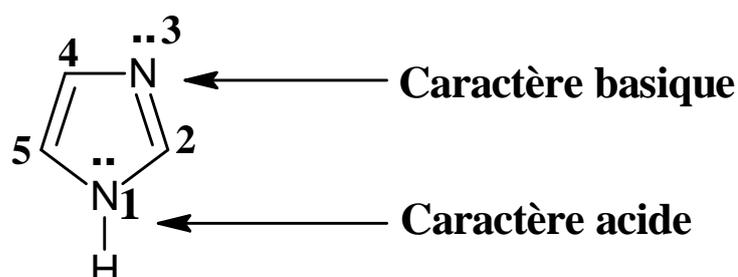
En 1887 le nom «imidazole» a été proposé par le chimiste allemand Arthur Rudolf Hantzsch [5].

Les imidazoles et ses dérivés font actuellement l'objet d'une discussion intensive en raison de leur large éventail d'applications. sont de nature extrêmement commune et forment le cœur de nombreuses biomolécules, font partie de la molécule de la théophylline, trouvée dans les feuilles de thé et de café en grains, qui stimule le système nerveux central [6], et on les retrouve fréquemment dans la structure principale de certains composants des organismes humains, bien connus comme l'acide aminé tel que la purines, vitamine B12, l'histamine, biotine [7-8] et l'histidine, guanosine, adénine, et autres protéines et hormones associées qui sont un composant structural de l'ADN et aussi une base de Lewis et les imidazoles entrent dans la structure de nombreux principes actifs pharmaceutiques [9].

L'imidazole est une molécule hétéro-aromatique plane, composée de cinq chaînons avec trois atomes de carbone et deux atomes d'azote dans les positions 1 et 3. C'est un composé organique avec une formule moléculaire brute  $C_3H_4N_2$ , son nom systématique est « 1,3-diazole-2,4 cyclopentadiène », et communément appelé alcaloïde à base azoté aromatique [10], classé comme aromatique en raison de la présence de six électrons  $\pi$ .

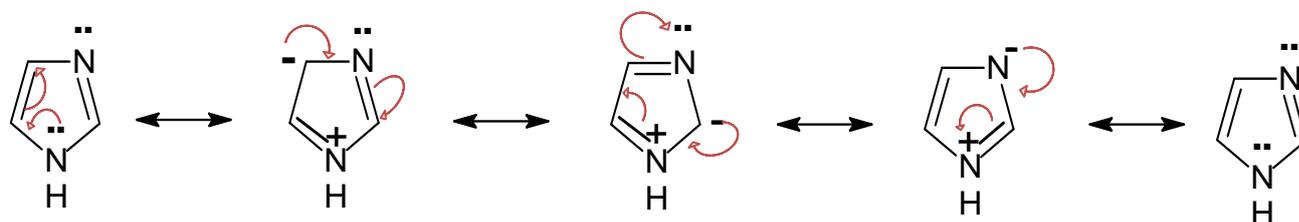
Imidazole est un composé amphotère (**figure 1**). Il peut se comporter comme un acide ou comme une base. La nature amphotère rend le composé vulnérable à une attaque électrophile ou nucléophile. Thermiquement très stable, acide, base, oxydant et réducteur.

Avec un pKa égale à 7 il est donc moins acide que les acides carboxyliques, mais légèrement plus acides que les alcools.



**figure 1** : caractère amphotère de l'imidazole.

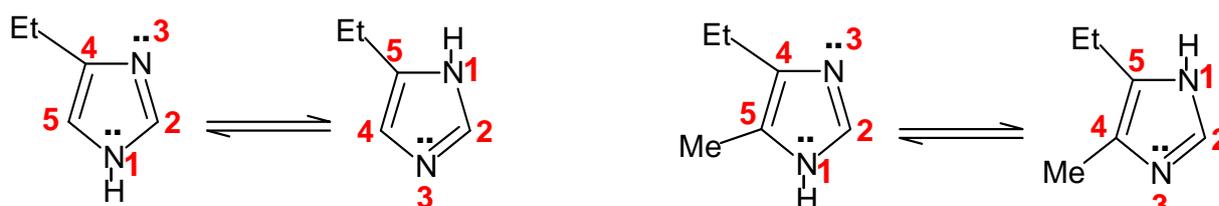
Parmi les 6 électrons  $\pi$  délocalisés (**figure 2**), une paire d'électrons est fournie par l'atome d'azote portant l'hydrogène et les 4 électrons  $\pi$  des autres atomes du cycle, comme dans le pyrrole. Les 6 électrons sont répartis sur 5 atomes, l'hétérocycle est dit «  $\pi$ -excédentaire ».



**figure2** : formes limites de l'imidazole.

Il existe deux formes tautomères équivalentes pour l'imidazole, chacune avec l'atome d'hydrogène sur un des deux atomes d'azote.

Ce caractère amphotère est spécifique à l'imidazole non substitué en position 1, il a pour conséquence un transfert très rapide d'un proton de la position 1 à la position 3 et inversement, ce qui entraîne le réarrangement des imidazoles substitués en position 4 en imidazoles substitués en position 5 et inversement (tautomérie annulaire). Si le groupe substituant est un groupe alkyle comme l'éthyle, le composé sera dénommé 4(5)-éthylimidazole en raison de l'équilibre rapidement établi entre les deux formes tautomères en solution (**figure3**). La prédominance d'un tautomère est parfois observée, c'est le cas du 4-nitroimidazole et du 5-méthoxyimidazole. Cette tautomérie se retrouve aussi dans les imidazoles mono ou di-substitués en position 4 et/ou 5 et non substitués en position 1. Si la position 1 est substituée quel que soit la substitution des positions 4 et 5 la molécule ne présente pas de tautomérie (**Annexe A**)



**figure3** : La tautomérie annulaire.

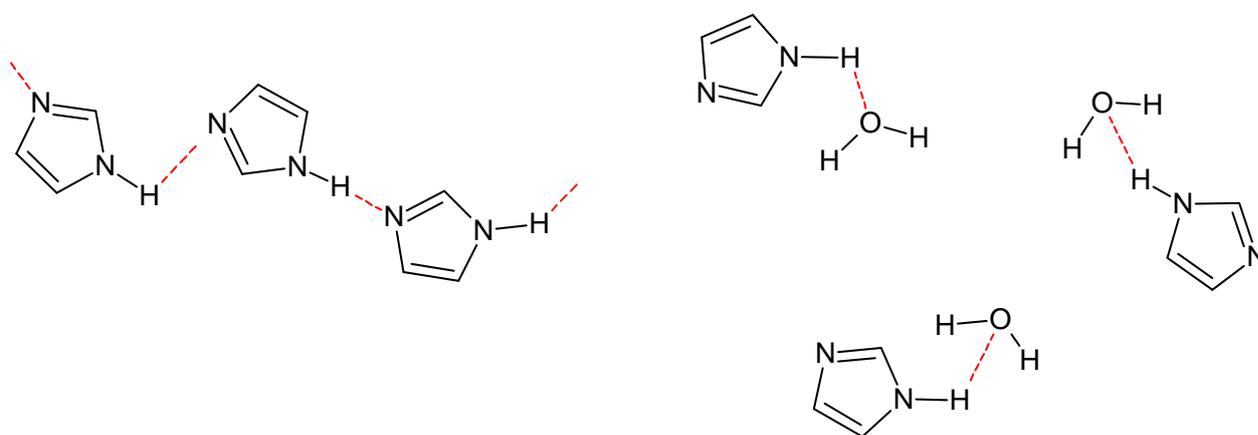
La numérotation dépend de la position de l'hydrogène du groupement imine. Lorsqu'il y a substitution en position 1, l'imidazole perd son caractère de tautomérie et la nomenclature du composé est alors simplifiée.

D'un point de vue biologique, il s'agit d'un pharmacophore dont la reconnaissance biologique est aisée et la toxicité est plutôt faible (**Annexe B**) sa dose létale ( $DL_{50}$ ) est égale à 960 mg/kg de masse corporelle, chez les rats [11], qu'est un indicateur quantitatif de la toxicité d'une substance.

Imidazoles possédant une valeur de résonance de 14,2 K.cal/mol, qui est près de la moitié de la valeur pour pyrazole. La substitution d'électrophile se produit fréquemment en imidazole et la substitution nucléophile arrive en présence du groupe dans son noyau électroattracteur [12].

La solubilité de l'imidazole est élevée en milieu polaire et basse en milieu non-polaire. À température ambiante, ce composé est très soluble dans l'eau ( $\approx 750$  g/L) [13], sa température d'ébullition est très élevée (256 °C) en raison de sa forte propension à faire des ponts hydrogène pour former une association linéaire des molécules (**figure 4**), liés au caractère amphotère (ou donneur-accepteur) de cet hétérocycle. La grande hydro-solubilité de ce composé est le résultat de la formation des liaisons N-H---OH<sub>2</sub> [14]. Le point de fusion de l'Imidazole est à 90°C. Présente une très grande stabilité thermique, il ne se décompose qu'à partir de 500°C [14].

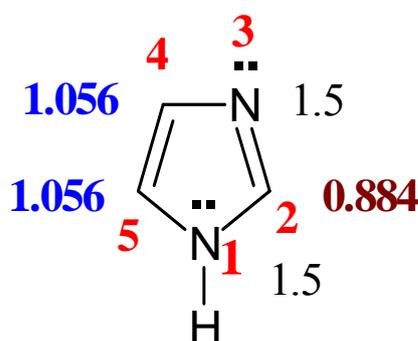
- En phase solide, ces composés sont associés sous forme de chaînes très structurées qui composent le système « fibreux » dans les cristaux [15].
- En biologie, au pH physiologique, l'imidazole fonctionne à la fois comme accepteur et donneur de proton au site actif de toute une variété d'enzymes [16].



**figure 4** : Liaisons intermoléculaires « pont » par hydrogène.

L'énergie d'ionisation de l'imidazole est de 8,78 eV. Le moment dipolaire de l'imidazole en phase gazeuse est de 3,70 D, ce qui suppose une forte polarisation du cycle. En raison des liaisons « hydrogène » intermoléculaires qui sont créées en solution, la valeur du moment dipolaire est, dans ce cas, fonction de la concentration.

Le calcul des densités électroniques montre que les atomes d'azotes ont la plus forte densité électronique parmi les cinq atomes du cycle. Les carbones en positions 4 et 5 ont la même densité électronique, laquelle est plus élevée que celle du carbone 2. Cela suppose théoriquement que les attaques des réactifs électrophiles seront orientées vers les atomes de carbone en position 4 et/ou 5, et celles des réactifs nucléophiles en position 2 [17] (**figure 5**).



**figure5:** Densité électronique

Les dérivés de l'imidazole ont intense intérêt synthétique en raison de leurs activités biologiques importantes, et bon nombre de ces composés sont des candidats pour le développement de médicaments et ont donc attiré l'attention des divers groupes de recherche.

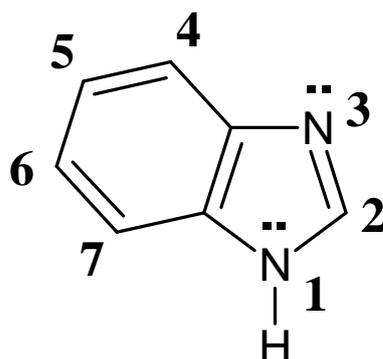
La forme partiellement réduite de l'imidazole est l'imidazoline possédant une seule double liaison, la forme complètement réduite est l'imidazolidine, qui est sans double liaison et sa forme oxydée est imidazolone.

Les études ont démontré que les composés de type imidazol-2-ylidènes peuvent se coordonner à une panoplie d'éléments incluant des métaux alcalins, métaux de transition, éléments des blocs s et p, actinides et lanthanides [18-19].

Cycle imidazole est un constituant de plusieurs produits naturels importants. Il est incorporé dans nombreuses molécules biologiques importantes y compris Histidine qui possède une chaîne latérale d'imidazole présent dans nombreuses protéines et enzymes jouent un rôle essentiel dans les fonctions de structure et de la liaison de l'hémoglobine. Histidine peut être décarboxylé en histamine, qui est également un composé biologique commun. C'est un composant de la toxine qui provoque de l'urticaire, c.-à-d. allergique [6].

L'imidazole lors de la fusion avec du benzène forme le benzimidazole est une classe de composé aromatique hétérocyclique. Le motif benzimidazole (**figure 6**) est une extension de l'imidazole. Bien que de nature semblable, celui-ci n'est pas préparé à partir de l'imidazole, mais plutôt par condensation d'acide formique avec l'ortho-phénylènediamine [20].

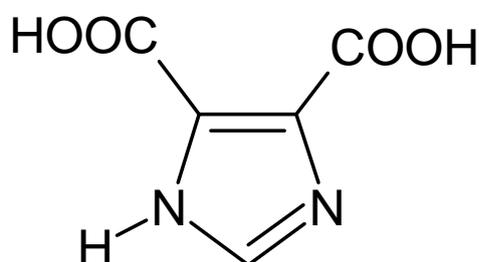
Le composé résultant possède des propriétés semblables à celles de l'imidazole, mais sa délocalisation est plus étendue, impliquant une conjugaison entre plus d'atomes. Cette délocalisation accrue acidifie légèrement le proton en position 1, son pKa passant à 12.8 [21].



**figure6** : Structure du motif benzimidazole.

Par ailleurs, la propension du motif imidazole à prendre part à des attaques sur les composés électrophiles rend très simple l'alkylation des amines (N-alkylation) en utilisant des halogénures d'alkyle. Ces réactions consistent en des substitutions nucléophiles aliphatiques de l'halogène du second réactif.

L'acide 1H-imidazole-4,5-dicarboxylique (**figure 7**) est un intermédiaire très efficace dans la synthèse de molécules bioactives. Les amides dérivés de cet acide par exemple, ont des effets stimulants sur le système nerveux central, et sont aussi utilisées en thérapeutique comme sédatifs (calmants). L'acide 4-amino-1H-imidazole-5-carboxylique est un intermédiaire-clé dans la synthèse de dérivés de la purine, et constitue également un bloc de construction pour la synthèse de pénicillines et autres céphalosporine semi-synthétiques [22].



**figure7**: Acide 1H-imidazole-4,5-dicarboxylique  
(Un précurseur de substances bioactives)

Les imidazoles et leurs dérivés jouent un rôle important dans plupart des domaines comme les produits naturels, la pharmacie, la chimie médicinale, la science et dans le domaine industriel, etc...

Il est largement utilisé en chimie organométallique, en tant que précurseur de différents ligands. Catalyse asymétrique et aussi dans les complexes de coordination est utilisé comme carbènes N-hétérocycliques (NHCs) pour la catalyse organométallique [23].

Il est aussi largement utilisé dans l'industrie comme inhibiteurs de corrosion pour le fer en milieu acide, sur certains métaux de transition, tels que le cuivre. De nombreux composés d'importance industrielle et technologique contiennent des dérivés de l'imidazole. L'imidazole de **PolyBenzImidazole** (PBI) est un polymère thermostable fusionné à un noyau benzénique qui agit

comme un produit ignifuge (un retardateur de flamme) [24-25]. Imidazole est retrouvé également dans divers composés qui sont utilisés pour la photographie et de l'électronique [26]. Aussi ils ont été utilisés comme catalyseur pour usages industriels [4].

Imidazole et ses dérivés ont une activité anti fongique, anti-VIH, antimicrobien, anticonvulsivant, antioxydant, anti-allergie [27-28], antiprotozoaires, [29], antihypertensive [30], anticancéreux [31], analgésique et anti-inflammatoire, activité cardiovasculaire, activité antinéoplasique, activité d'inhibition enzymatique, activité antianthelminthic, agent anti-filarienne, Activité d'antituberculeux, anti- l'activité virale et l'activité anti-ulcère. Autre que leur action pharmacologique, ils fonctionnent aussi comme catalyseurs de colorants et d'agents de polymérisation. D'autres dérivés de l'imidazole sont efficaces en tant qu'agents antibactériens. Ils sont également utiles dans le traitement des infections causées par des protozoaires, comme *Trichomonas*. Imidazole a bénéficié de plusieurs patients par le biais de diverses formes de traitement dans le diagnostic de leurs maladies [32].

Des calculs de chimie quantique ont été effectués pour la corrélation des propriétés électroniques, les fréquences de vibration et l'analyse de la réactivité chimique de l'imidazole.

L'optimisation de la structure moléculaire de l'imidazole, dans la littérature [33], a été effectuée avec la fonctionnelle DFT, hybride, B3LYP en base 6-31G (d, p) ainsi que les déplacements chimiques de RMN en méthode de l'orbitale atomique à jauge induite (GIAO) et les transitions électroniques en DFT dépendante du temps (TD-DFT).

D'autres calculs théorique [34] tels que la structure cristalline de la molécule d'imidazole dans la phase gaz et la phase solvant en DFT / B3LYP-D3 fonctionnelle hybride corrigée D3 de Grimme corrigée et aussi calcul des spectres IR, RMN et diverses autres molécules au niveau B3LYP-D3 / 6-311++G (d, p) de la théorie.

Dans notre travail, réalisé à l'aide du logiciel Gaussian09, nous avons dans premier temps, estimer l'interaction entre l'imidazole et le monoxyde de carbone et la comparer avec l'interaction imidazole dioxyde de carbone puis tracer la courbe de la réaction diène-dièneophile de Diels-Alder.

Nous avons présenté ce travail en trois chapitres, dans le 1<sup>er</sup> chapitre nous résumons les méthodes et bases de calculs théoriques utilisées suivi du 2<sup>ème</sup> chapitre dans lequel nous présentons nos résultats et les discussions des interactions intermoléculaire. Dans le 3<sup>ème</sup> chapitre nous présentons la simulation de la réaction de Diels-Alder, nous terminons par une conclusion.

**Références bibliographiques :**

- [1]- M. Parveen, F. Ahmad, A.M. Malla, S. Azaz, et al SiO<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> promoted solvent-free, green and sustainable synthesis of bioactive 1-substituted-1H tetrazole analogues, *New J. Chem.* 2015, vol.39, No.3, p.2028-2041.
- [2]- J.G. Lombardino, E.H. Wiseman, Preparation and antiinflammatory activity of some nonacidic trisubstitutedimidazoles, *J. Med. Chem.* 1974, vol.17, No.11, p.1182-1188.
- [3]- A. Puratchikody, M. Doble, Antinociceptive and antiinflammatory activities and QSAR studies on 2-substituted-4,5-diphenyl-1H-imidazoles, *Bioorg. Med.Chem. Lett.* 2007, vol.15, no.2, p.1083-1090
- [4]-PurnimaManocha, Dr. SR Wakode, AvneetKaur, KeshavAnand, Hitesh Kumar, A review:Imidazole synthesis and its biological activities, *International Journal of Pharmaceutical Science and Research*, November 2016, Vol. 1, No 7, p. 12-16
- [5]-Delia Hernández Romero, Víctor E. Torres Heredia, Oscar García-Barradas, Ma. Elizabeth Márquez López & Esmeralda Sánchez Pavón, Synthesis of Imidazole Derivatives and Their Biological Activities, *Journal of Chemistry and Biochemistry* December 2014, Vol. 2, No. 2, p.45-83
- [6]-SHALINI, Kumari, SHARMA, PramodKumar, et KUMAR, Nitin. Imidazole and its biological activities: A review. *Der Chemica Sinica*, 2010, vol. 1, No 3, p. 36-47.
- [7]- K. Shalini, P.K. Sharma, N. Kumar, Imidazole and its biological activities: a review, *Der Chem. Sin.* 2010, vol.1, p.36-47
- [8]- K. Yagi, C.F. Soong, M. Irie, Synthesis of fluorescent diarylethenes having a 2, 4,5-triphenylimidazole chromophore, *J. Org. Chem.* 2001, vol.66, p.5419-5423.
- [9]-(a) Brown, E. G. “*Ring Nitrogen and Key Biomolecules*”; Ed. Kluwer Academic Press, 1998;(b) Grimmett, M. R.; Katritsky, A. R. “*Comprehensive Heterocyclic Chemistry*”; Ed. Pergamon Press, Oxford, 1996, Vol.3.
- [10]-Renjith Thomas , MossarafHossain , Y. Sheena Mary, K.S. Resmi, Stevan Armakovi\_c , Sanja J. Armakovi\_c , Ashis Kumar Nanda , Vivek Kumar Ranjan, G. Vijayakumar, C. Van Alsenoy. Spectroscopic analysis and molecular docking of imidazole derivatives and investigation of its reactive properties by DFT and molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Structure* 2018, vol. 1158, p. 156-175.
- [11]-OECD, Screening Information Dataset Imidazole, CAS N°: 288-32-4: UNEP Publications, 2003.
- [12]- George B., Synthesis of 4,5-Substituted Imidazoles by a Fast Condensation of 1,2-Diketones Urotropine Heterogeneous Medium, *ChemInform*, 2009, Vol. 40, No. 50, p.2319-2320
- [13]-Domańska, U., Kozłowska, M. K., *J. Chem. Eng. Data* 2002, 47, 456-466
- [14]- Zama Sana. Les dérivés poly-hétérocycliques : les halogénoimidazoles et benzimidazole-hétérocycles : synthèse, réactivité et evaluation biologique. Thèse de doctorat, 2015. Université des Freres Mentouri Constantine
- [15]- Bladh, K. W.; Bideaux, R. A.; Anthony-Morton, E.; Nichols, B. G. “*The Handbook of Mineralogy: Mineralogical Society of America*”; Ed. Cambridge University Press, 2000, Vol. 4.
- [16]- (a) Sato, Y.; Onozaki, Y.; Sugimoto, T.; Kurihara, H.; Kamijo, K.; Kadowaki, C.; Tsujino, T.; Watanabe, A.; Otsuki, S.; Mitsuya, M.; Iida, M.; Haze, K.; Machida, T.; Nakatsuru, Y.; Komatani, H.; Kotani, H. Iwasawa, Y. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2009, 19, 4673-4678; (b) Lin, W.; Long, L.; Yuan, L.; Cao, Z.; Chen, B.; Tan, W. *Org. Lett.* 2008, 10, 5577-5588; (c) Tong, Y. P.; Zheng, S. L.; Chen, X. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 44, 3734-3741.
- [17]-Newcome, G. R.; Paudler, W.W. “*Contemporary Heterocyclic Chemistry*”; Ed. John Wiley & Sons, New York, 1982.

- [18]-Alder, R. W., Blake, M. E., Bortolotti, C., Buffali, S., Butts, C. P., Lineham, E., Oliva, J. M., Orpen, A.G., Quayle, M. J., *Chem. Commun.* 1999, 3, 241.
- [19]-Boche, G., Hilf, C., Harms, K., Marsch, M., Lohrenz, J. C. W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 487-489.
- [20]-Wagner, E. E., Millett, W. H., *Org. Synth.; Coll.* 1939, 19, 12.
- [21]-Walba, H., Isensee, R. W., *J. Org. Chem.* 1961, 26, 2789-2791.
- [22]-Dockner, T.; Kempe, U.; Frank, A. *US Patent*, 29 Oct. 1985, 4, 550,176.
- [23]- Y. Kuang, X. Sun, H. Chen, P. Liu, R. Jiang, A novel planar chiral N-heterocyclic carbeneoxazoline ligand for the asymmetric hydrosilylation of ketones, *Cat.Comm.* 2009, Vol. 10, p. 1493-1496
- [24]-Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Griffin, S. T.; Hartman, D. H.; Rogers, R. D. *Sep. Sci. Technol.* 2001, 39, 4596-4603.
- [25]- Lee, S. H.; Dang, D. T.; Ha, S. H.; Chang, W. J.; Koo, Y. M. *Biotechnol. Bioeng.* 2007, 99, 1.
- [26]-Pelagia Research Library *Der ChemicaSinica*, 2010, 1 (3): 36-47
- [27]- H.T. Gomez, E.H. Nunez, I.L. Rivera, J.G. Alvarez, R.C. Rivera, R.M. Puc, R.A. Ramos, Design, synthesis and in vitro antiprotozoal activity of benzimidazole-pentamidine hybrids, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2008, vol.18, p.3147-3151
- [28]- J.C. Lee, J.T. Laydon, P.C. McDonnell, T.F. Gallagher, S. Kumar, D. Green, D. McNulty, M.J. Blumenthal, J.R. Keys, S.W.L. Vatter, J.E. Strickler, M.M. McLaughlin, I.R. Siemens, S.M. Fisher, G.P. Livi, J.R. White, J.L. Adams, P.R. Young, A protein kinase involved in the regulation of inflammatory cytokine biosynthesis, *Nature.* 1994, vol.372, p.739-746
- [29]- P.V. Frank, K.S. Girish, B. Kalluraya, Solvent free microwave assisted synthesis of oxadiazoles containing imidazole moiety, *J. Chem. Sci.* 2007, Vol. 119, No.1, p. 41-46
- [30]- H. Yanagisawa, Y. Amemiya, T. Kanazaki, Y. Shimoji, K. Fujimoto, Y. Kitahara, T. Sada, M. Mizuno, M. Ikeda, S. Miyamoto, Y. Furukawa, H. Koike, Nonpeptide angiotensin II receptor antagonists: synthesis, biological activities, and structure activity relationships of imidazole-5-carboxylic acids bearing alkyl, alkenyl and hydroxyalkyl substituents at the 4-position and their related compounds, *J. Med. Chem.* 1996, Vol. 39, p. 323-338
- [31]- Y. Ozkay, I. Iskar, Z. Incesu, A. Ge, Synthesis of 2-substituted-N-[4-(1-methyl-4,5-diphenyl-1H-imidazole-2-yl)phenyl]acetamide derivatives and evaluation of their anticancer activity, *Eur. J. Med. Chem.* 2010, Vol. 45, No.8, p. 3320-3328.
- [32]-Arunkumar S Suvarna, Imidazole and its derivatives and Importance in the Synthesis of Pharmaceuticals, *Journal of Chemical Sciences*, October (2015)7, Vol. 5(10), 67-72.
- [33]-R.N. Singh, Poonam Rawat, Vikas Baboo, Facile synthesis, structural elucidation and spectral analysis of pyrrole 4-imidazole derivatives, *Journal of Molecular Structure*, (2015), 1102, 331-339
- [34]-Faheem Ahmad, Mohammad Jane Alam c, Mahboob Alam, Shaista Azaz, Mehtab Parveen, Soonheum Park, Shabbir Ahmad, Synthesis, spectroscopic, computational (DFT/B3LYP), AChE inhibition and antioxidant studies of imidazole derivative, *Journal of Molecular Structure*, (2018), 1151, 327-342

# Chapitre I

## Méthodes de calcul

## I-Introduction :

Dans ce deuxième chapitre, Après la présentation des approximations employées pour la résolution de l'équation de Schrödinger, sont décrites les méthodes théoriques de la chimie quantique, Plusieurs méthodes ont été élaborées afin de résoudre l'équation de Schrödinger, et plus particulièrement les méthodes DFT utilisées au cours de notre travail. L'ensemble des bases d'orbitales atomiques utilisées pour le développement des fonctions d'onde est ensuite détaillé.

Le code Gaussian [1] a été développé par l'équipe de John Pople qui a remplacé les orbitales de Slater par des orbitales gaussiennes afin d'accélérer le calcul. Ce logiciel de chimie quantique est plus adapté à cette étude, la version utilisée est le Gaussian09 [2], il nous a permis d'étudier les grosses molécules.

## II-Equation de Schrödinger électronique :

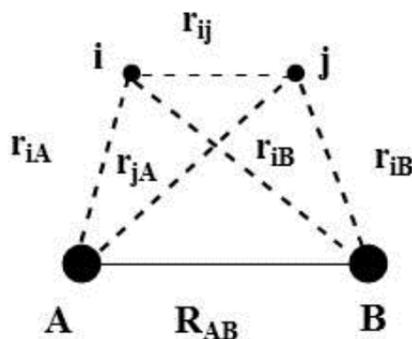
En 1926, Le physicien autrichien Erwin Schrödinger proposa dans le cadre de la théorie quantique une équation différentielle connue aujourd'hui sous le nom d'équation de Schrödinger et dont la résolution permet en principe de décrire le mouvement des électrons et des noyaux à l'échelle atomique. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système atomique ou moléculaire est contenue dans la fonction d'onde totale indépendante du temps  $\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r})$ , solution de l'équation de Schrödinger[3]. Cette équation est écrite comme suit :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})=E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

Où  $\mathbf{R}$  et  $\mathbf{r}$  sont des variables représentant respectivement les coordonnées des noyaux et des électrons.  $\Psi$  est la fonction d'onde, en général, fonction des coordonnées de spin de l'électron et de ses coordonnées spatiales ainsi que des positions des noyaux.  $E$  est l'énergie du système considéré associée à l'état du système  $\Psi$ .  $\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien du système indépendant du temps.

### II-1-Hamiltonien d'un système moléculaire :

$\hat{H}$  représente l'opérateur hamiltonien du système considéré. Il contient des termes relatifs à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux atomiques, ainsi que des termes qui décrivent les interactions coulombiennes électron-noyau, électron-électron, et noyau-noyau où les distances qui séparent les différentes particules (électrons et noyaux) sont schématisées sur la page suivante:



L'hamiltonien, pour un système de  $N$  noyaux et  $n_e$  électrons, par exemple pour un agrégat isolé, s'écrit :

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M_a} \sum_{a=1}^{N_a} \nabla_a^2}_{1} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2}_{2} + \underbrace{\sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{b>a}^{N_a} \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}}}_{3} - \underbrace{\sum_{a=1}^{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}}}_{4} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{5}$$

Une molécule est un système mécanique en mouvement où les différentes particules sont soumises à des interactions de type élastique. Chaque mouvement est décrit par un terme cinétique  $T_e$  et chaque interaction par un terme potentiel  $V$ . Dans ces conditions, l'Hamiltonien de ce système est la somme des cinq termes énergétiques suivants:

$$H_{TOT} = H = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}$$

Où  $\nabla_i^2$  est le Laplacien de l' $i^{\text{ème}}$  électron:

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

Le premier et le deuxième terme représentent respectivement les opérateurs associés à l'énergie cinétique des noyaux et des électrons ( $T_n$ : est l'opérateur énergie cinétique des noyaux,  $T_e$ : énergie cinétique des électrons). Le troisième terme  $V_{nn}$  est le potentiel coulombien de répulsion entre noyau-noyau. Le quatrième terme  $V_{ne}$ : décrit l'interaction entre noyaux et électrons (le potentiel d'attraction électron-noyaux). Le cinquième terme  $V_{ee}$  est le potentiel coulombien de répulsion entre électron-électron.

$Z_a$  et  $Z_b$  sont respectivement les charges des noyaux  $a$  et  $b$ .

$R_{ab}$  est la distance entre noyau  $a$  et noyau  $b$ .

$r_{ai}$  est la distance entre noyau  $a$  et l'électron  $i$ .

$r_{ij}$  est la distance entre l'électron  $i$  et l'électron  $j$ .

$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \times 10^{-34}$  j.s où  $h$  est la constante de Planck

$\epsilon_0$  est la constante de permittivité du vide;  $4\pi\epsilon_0 = 1.11265 \times 10^{-10}$  j<sup>-1</sup>C<sup>2</sup> m<sup>-1</sup>

$m$  est la masse de l'électron

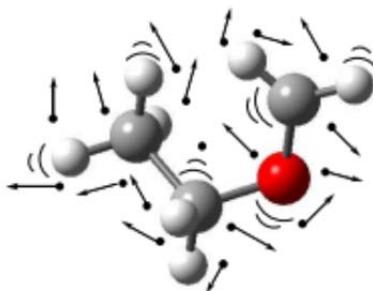
$e$  est la charge de l'électron

$M_a$  est la masse du noyau  $a$

Il n'est pas possible de résoudre exactement l'équation de Schrödinger à cause non seulement de l'inséparabilité des variables inter-électroniques ( $r_{ij}$ ) ou inter-nucléaires ( $R_{ab}$ ) mais également entre les deux types de variables, donc cette complexité nécessite l'introduction d'approximations dans la théorie quantique proposée dès les années 1920, afin de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger de façon approchée.

## II-2-Approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born-Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger[4]. Pour permettre à l'équation de Schrödinger d'être intégrable, ont recouru à une approximation, utilisée à découpler le mouvement des noyaux et celui des électrons dans la fonction d'onde  $\Psi$ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse des électrons beaucoup plus faible que celle des noyaux ( $m_p = 1836 \times m_e$  pour le plus léger des noyaux, l'hydrogène). Ceci est connu sous le terme d'approximation de Born-Oppenheimer[5]. Elle est l'approximation de base pour toute étude des systèmes moléculaires.



Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux. En d'autres termes, pour une conformation  $\mathcal{R}$  donnée des noyaux, les propriétés électroniques du système sont obtenues à partir de la partie électronique de la fonction d'onde. Cela revient à résoudre deux équations de Schrödinger, l'une pour la partie électronique, en considérant les noyaux fixes, et l'autre pour la partie nucléaire, avec un potentiel électronique dépendant de  $\mathcal{R}$ . La fonction d'onde approchée du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut alors s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions. Ainsi, l'idée essentielle de l'approximation de Born-Oppenheimer revient à considérer comme fixes les noyaux pour l'étude des mouvements des électrons, c'est-à-dire que  $T_N$  est négligeable devant  $T_e$ .

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire quand la fonction d'onde ne subit pas de variations brusques lorsque les positions des noyaux varient.

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer simplifie la résolution de l'équation de Schrödinger, cette dernière reste insoluble analytiquement pour les systèmes à plus d'un seul électron, d'où deux grandes familles de méthodes de résolution approchées utilisant la puissance de calcul croissante des ordinateurs depuis les années 1950 ont été développées en chimie quantique : les méthodes basées sur des approximations directes sur la fonction d'onde [6], telles les méthodes *ab initio* et les méthodes contournant le calcul direct de la fonction d'onde à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT[7].

### II-2-1-Méthode SCF:

#### -Approximation Orbitélaire:

La fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre  $\Psi$ ) est une fonction décrivant tous les électrons du système.

L'approximation orbitélaire, introduite par Hartree en 1928 [8], et qui est utilisée dans toutes les méthodes, consiste à écrire la fonction multiélectronique  $\Psi(1,2,\dots,n_e)$  en un produit de  $n_e$  spin-orbitales mono-électroniques supposées normalisées. Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes. La forme la plus simple est:

$$\Psi = \varphi_1(\mathbf{1}) \times \varphi_1(\mathbf{1}) \times \varphi_1(\mathbf{1}) \times \dots \times \varphi_{n_e}(\mathbf{n}_e)$$

Où chaque spin-orbitale  $\varphi_i$ , est le produit d'une fonction d'espace  $\varphi_i$ , et d'une fonction de spin

$$\varphi_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{s}_i) = \varphi_i(\mathbf{r}_i) \cdot \eta(\mathbf{s}_i)$$

La fonction de spin n'admet que 2 formes notées  $\alpha$  pour  $m_{s_i} = 1/2$  et  $\beta$  pour  $m_{s_i} = -1/2$ . On adopte souvent la notion suivante pour une spin-orbitale :

$$\varphi_i \alpha = \varphi_i \text{ et } \varphi_i \beta = \overline{\varphi_i}$$

Hartree et Fock ont généralisé le concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli (qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale) est respecté si on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de  $n_e$  spin-orbitales [9]. On obtient alors ce qui est connu sous le nom de «déterminant de Slater» :

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{n}_e) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{1}) & \varphi_2(\mathbf{1}) & \dots & \varphi_{n_e}(\mathbf{1}) \\ \varphi_1(\mathbf{2}) & \varphi_2(\mathbf{2}) & \dots & \varphi_{n_e}(\mathbf{2}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(\mathbf{n}_e) & \varphi_2(\mathbf{n}_e) & \dots & \varphi_{n_e}(\mathbf{n}_e) \end{vmatrix}$$

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

Les spins-orbitales sont déterminées en résolvant l'équation de Schrödinger sur la base des fonctions en utilisant le principe variationnel. Le problème consiste dès lors à rechercher les spin-orbitales qui conduisent à l'énergie la plus basse possible pour le système, ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.

La méthode de Hartree-Fock [10–11] part d'une fonction d'onde  $\Psi_e$ , construite sur toutes les spin-orbitales  $\varphi_i$  du système, sous forme d'un déterminant de Slater exprimée dans la base des spin-orbitales  $\varphi_i$ , qui permet de considérer les électrons à la fois comme des particules indiscernables. L'approximation de Hartree-Fock [12–13], considère que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les noyaux et l'ensemble  $(N_e-1)$  des autres électrons.

Cette nouvelle forme de la fonction d'onde  $\Psi$  permet de contourner le problème de séparation de variable, cependant elle présente un défaut puisqu'elle ignore un concept fondamental de la mécanique quantique, qui est l'indiscernabilité des électrons, ainsi que le principe d'antisymétrie de Pauli qui impose que la fonction d'onde multi-électronique change de signe lorsqu'on échange les coordonnées de deux électrons. Hartree et Fock [14-15], ont généralisé ce concept en montrant que le principe

d'exclusion de Pauli (qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale) est respecté si l'on exprime la fonction d'onde comme un produit de  $N_e$  de fonctions monoélectroniques ou spin-orbitales, antisymétrisée sous la forme d'un déterminant de Slater, construit sur tous les spins orbitaux (à partir de  $n_e$  spin-orbitales)[16-17] :

L'inversion de deux particules est équivalente à la permutation de deux colonnes ou de deux lignes, ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. On notera que si les deux lignes sont égales, le déterminant s'annule.

La recherche des meilleures spin-orbitales  $\phi_i(i)$  conférant l'énergie la plus basse possible au système, est atteinte en résolvant l'équation de Hartee-Fock: Cette différentiation conduit au système d'équations monoélectroniques, suivant :

$$\left[ \mathbf{h}^c + \sum_j^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \Leftrightarrow \hat{F} \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

Où  $\epsilon_i$  est l'énergie de l'orbitale  $\phi_i$  correspondante et  $\hat{F}$  étant l'opérateur monoélectronique appelé opérateur de Fock qui contient un terme d'attraction coulombienne entre l'électron et les noyaux, et un terme de répulsion coulombienne moyenne entre l'électron considéré et les autres électrons.

$$\hat{F}(\mathbf{1}) = \hat{h}^c(\mathbf{1}) + \mathbf{v}^{\text{eff}}$$

L'opérateur de Fock peut être considéré comme l'Hamiltonien effectif décrivant le mouvement d'un électron dans le champ des noyaux (terme  $h^c$ ) et dans le champ électrostatique moyen des autres électrons (terme suivant).

$$\mathbf{v}^{\text{eff}} = \sum_j^n \hat{J}_j(\mathbf{1}) - \hat{K}_j(\mathbf{1})$$

L'hamitonien de cœur relatif à un électron.

$$\hat{h}^c(\mathbf{1}) = \hat{T}_e(\mathbf{1}) + \hat{V}_{N_e}(\mathbf{1})$$

L'opérateur coulombien et représente le potentiel moyen créé par les autre électrons.

$$\hat{J}_1(\mathbf{i}) = \int \phi_j^*(\mathbf{2}) \left| \frac{1}{\vec{r}_2 - \vec{r}_1} \right| \phi_j(\mathbf{2}) d\vec{\tau}_2$$

L'opérateur d'échange défini par son action sur une spin-orbitale  $\phi_j$ .

$$\hat{K}_1(\mathbf{i})\phi_i(\mathbf{1}) = \phi_j(\mathbf{1}) \int \phi_i^*(\mathbf{2}) \left| \frac{1}{\vec{r}_2 - \vec{r}_1} \right| \phi_j(\mathbf{2}) d\vec{\tau}_2$$

Donc pour obtenir l'énergie Hartree-Fock, il faut minimiser l'énergie calculée sous contrainte d'ortho-normalisation des spin-orbitales :On voit que l'énergie est une fonctionnelle du jeu des spin-

orbitales  $\phi_i$ . Sa minimisation par rapport aux spin-orbitales, peut s'effectuer par la méthode des variations :

Dans la méthode Hartree-Fock, nous résolvons l'équation électronique de Schrödinger en minimisant l'énergie évaluée sur la base d'un déterminant de Slater.

$$\frac{\delta E_e}{\delta \phi_i} = 0 \leftrightarrow \delta E_e = 0$$

Via les termes  $\hat{J}_j$  et  $\hat{K}_j$ , l'opérateur de Fock, dont on cherche les fonctions propres  $\phi_i$ , est défini à partir des fonctions  $\phi_i$  elles-mêmes. On utilise donc un algorithme itératif connue sous le nom de méthode du champ auto-cohérent (SCF : Self Consistent Field), dans lequel l'opérateur de Fock est calculé à chaque itération en fonction des spin-orbitales calculées à l'itération précédente jusqu'à la convergence. La méthode Hartree-Fock ne donnera jamais le résultat exact pour les systèmes à plusieurs électrons. Son plus grand défaut est qu'il repose sur l'approximation du champ moyen, une partie de la corrélation électronique est donc négligée.

#### -Approximation CLOA:

Pour les cas moléculaires on résout de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. C'est l'approximation LCAO (Linear Combinations of Atomic Orbitals) qui consiste à choisir un jeu limité d'orbitales atomiques (OA) qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires  $\phi_i$ . Pour résoudre les équations de Hartree-Fock des molécules. Dans l'approximation LCAO, Roothaan[18] a démontré que, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et peuvent ainsi être résolues en utilisant la méthode matricielle habituelle de résolution des problèmes aux valeurs propres. Il s'agit des équations de Hartree-Fock-Roothaan.

#### -Méthode Hartree-Fock-Roothaan

La méthode de Roothaan[19] consiste à exprimer les orbitales moléculaires OM  $\phi_i$  par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques  $\chi_i$  (technique OM-CLOA) :

$$\phi_i = \sum_i^n C_{iq} \chi_i$$

En substituant l'expression des orbitales moléculaires dans les équations de Hartree-Fock on obtient :

$$(\hat{F} - \epsilon_i) \sum_q^m C_{iq} \chi_i = 0 \leftrightarrow \sum_q^m C_{iq} (\hat{F} - \epsilon_i) \chi_i = 0$$

Après certaines manipulations algébriques, on aboutit aux équations de Roothaan définies par le système séculaire suivant dont les inconnues sont les coefficients  $C_{iq}$ [19] :

$$\sum_q^m C_{iq} (\hat{F}_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) = 0, p = 1, 2, \dots, m$$

$F_{pq}$  est l'élément de la matrice associé à l'opérateur de Fock et élément de la matrice

$S_{pq}$  est le recouvrement des orbitales atomiques (OA).

$m$  : est la base d'OA (nombre d'orbitales atomiques).

Sous forme matricielle cette équation devient :

$$\mathbf{F}(\mathbf{C}) = \mathbf{E}(\mathbf{S})(\mathbf{C})$$

Par ailleurs cette équation ne peut se résoudre approximativement que d'une manière itérative par le processus SCF (Self Consistent Field).

Le choix de la base  $m$  (groupe de fonction analytique), permettant de décrire le mieux possible les OM, a une forte influence sur la qualité des résultats. Si cette base est complète, alors les OM sont décrites exactement. Dans la pratique, il est absolument nécessaire d'utiliser des bases finies.

$$m \mapsto \infty \leftrightarrow E_{HF} \mapsto E_{exact}$$

## II-2-2-Méthode SCF basées sur la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ :

### -Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi en 1920[20] est une méthode de chimie quantique alternative à la méthode Hartree-Fock et actuellement la plus utilisée pour calculer la structure électronique de la matière, permet d'étudier les systèmes chimiques ayant quelques atomes à plusieurs centaines d'atomes, de prédire une grande variété de propriétés moléculaires: structures géométriques, fréquences vibrationnelles, énergies d'ionisation, propriétés magnétiques, chemins réactionnels,...etc.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé à l'origine par Thomas [21] et Fermi [22] selon lequel les propriétés électroniques d'un système peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [23]. Elle consiste à utiliser la densité électronique en tant que grandeur de base pour les calculs de l'énergie plutôt que la fonction d'onde. Cette grandeur est plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes quantiques. L'idée fondamentale de la DFT est de chercher à formuler l'énergie d'un système moléculaire comme une fonctionnelle de la densité  $\rho$ . La densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  est la distribution moyenne dans l'espace d'un électron dans le champ des autres électrons.

La densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. Finalement, on peut remarquer que  $\rho(\mathbf{r})$  semble contenir assez d'informations pour décrire les systèmes tandis que

$\Psi$  dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

Pierre Hohenberg et Walter Kohn, en 1964 [23], ont développé cette théorie en introduisant le principe variationnel  $E[\rho(r)]$ , ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [24] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

### **Théorèmes de Hohenberg et Kohn :**

#### ➤ **Premier théorème H-K [25] :**

Si la densité électronique d'un système dans un potentiel externe  $V_{ext}$  est connue, alors nous pouvons déterminer l'Hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$ , et est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité  $\rho_0(r)$  de la particule dans son état fondamental.

#### ➤ **Deuxième théorème H-K (principe variationnel) :**

Ce théorème montre que l'énergie se met sous forme de fonctionnelle et que la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental. Les deux théorèmes exposés par Hohenberg-Kohn permettent de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multi-électronique.

### **Fonctionnelles utilisées en DFT :**

#### **Fonctionnelles d'échange et corrélation :**

Dans la DFT, la seule inconnue est le potentiel d'échange corrélation  $V_{xc}[\rho]$ . Pour trouver l'expression de ce dernier, un certain nombre d'approximations sont envisagées (Meta-fonctionnelles du Minnesota, Fonctionnelle hybride calibrée, Approximation LSDA (Local Spin Density Approximation), Fonctionnelles méta-GGA, Fonctionnelles hybrides globales H-GGA) : et nous ne présentons que ceux qui ont été largement utilisés actuellement et sont choisis parmi trois types : LDA, GGA, hybride.

#### **-Approximation LDA**

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est la *Local Density Approximation* (LDA). Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Ceci permet d'en donner une expression exacte, ce qui a

été fait au début des années 80 [26]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [27,28].

### **-Approximation du gradient généralisé (GGA)**

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA (generalized gradient approximation) [29] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur-corrige parfois la LDA [30,31].

Il existe de nombreux types de fonctionnelles semi locales GGA. La plus ordinaire est la fonctionnelle d'échange de Becke (*BouB88*) [32] qui se base sur une analyse dimensionnelle de la densité d'échange. On peut citer la fonctionnelle de corrélation PW86 [33] qui se base sur une expansion du gradient du trou d'échange corrélation dans sa forme LSDA. Une modification de cette fonctionnelle, pour augmenter la précision des résultats, a été faite en 1991 par Perdew et Wang [34], elle a pour acronyme PW91. D'autres fonctionnelles peuvent aussi être citées : la fonctionnelle de Lee, Yang et Parr LYP [35], la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof PBE [36] adaptées à différents problèmes. Cette dernière, à la différence des autres fonctionnelles mentionnées, ne contient pas de paramètres ajustables et est donc considérée très satisfaisante du point de vue théorique, elles contiennent à la fois les termes d'échange et de corrélation dans leur implémentation c'est le cas aussi de Perdew et Wang PW91 ou (BLYP) [37, 38].

### **-Fonctionnelles hybrides :**

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides, basées sur le formalisme de la connexion adiabatique [39]. Il s'agit d'utiliser tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50% d'échange HF; c'est la fonctionnelles «half and half» [40]. La fonctionnelle hybride actuellement la plus utilisée est celle sous l'acronyme B3LYP [41]. Pour la partie échange, elle contient les fonctionnelles d'échange locale, d'échange de Becke et d'échange HF. L'énergie d'échange calculée par cette méthode est composée de 80% de DFT et de 20% HF. Pour la partie corrélation elle utilise les fonctionnelles de corrélation locale et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr.

### **Remarque**

Il est fort intéressant de noter que n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une méthode peut être combinée avec n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une autre méthode. Par exemple, la notation BLYP/6-31G\* indique qu'il s'agit d'un calcul DFT avec la

fonctionnelle d'échange de Becke 1988 et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr, avec les orbitales de Kohn et Sham (KS) développées sur base gaussienne de type 6-31G\*\*.

### II-2-3-Bases d'orbitales atomiques :

Une base d'orbitales atomiques est un ensemble de fonctions utilisées pour développer, en une combinaison linéaire, les orbitales moléculaires.

#### - Bases minimales :

Il y a quatre types de fonctions de base (également nommées orbitales atomiques) communément utilisées pour le calcul de structure électronique :

- Les orbitales de type Slater ou STO, Slater Type Orbitales [42]
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO, Gaussien Type Orbitales [43]
- Les fonctions de base numérique(CLOA), de polarisations et diffuses.
- Les ondes planes.

#### -Fonctions de polarisation

Les fonctions de polarisation sont des fonctions ayant un nombre quantique orbitale  $l+1$  plus élevé que l'orbitale de valence la plus externe. L'ajout de telles fonctions dans la base d'orbitales atomiques permet d'améliorer la description des excitations inter-atomiques. Dans la classe des bases splittées de valence, ces fonctions de polarisation sont indiquées par un astérisque \* ou bien d.

La base 6-31G\* ou 6-31G(d) [44] signifie ainsi qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G\*\* ou 6-31G (p,d) [45] signifie qu'un jeu de fonctions P à été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutées aux autres atomes.)

#### - Bases diffuses :

Pour décrire les systèmes pour lesquels des électrons sont peu liés, dans les anions par exemple, les molécules avec des paires libres, les états fortement excités et à faible potentiel d'ionisation, pour décrire les interactions à longue portée, le recours aux bases diffuses devient une nécessité. Les fonctions diffuses sont indiquées par l'ajout du signe '+', un seul pour les orbitales p et deux pour les orbitales p et s comme dans 6-31+G\* ou 6-31++G\*\*.

### III-Erreur de superposition de bases (BSSE) :

Lors du calcul de l'énergie d'interaction d'un complexe AB avec des bases finies, nous nous confrontons à une erreur liée à la BSSE qui résulte du fait que le complexe AB est décrit par une base formée par la superposition des bases des deux molécules A et B (bAB), ce qui conduit donc à une base plus complète et plus grande pour décrire le complexe que pour les fragments séparés, décrits par leurs bases propres bA et bB. L'énergie d'interaction calculée est entachée d'une erreur. Pour diminuer l'erreur liée à la superposition de base, Boys et Bernadi [46,47,48] ont développé une méthode, appelée méthode du contreponds (CP), qui consiste à utiliser la même base bAB pour décrire le complexe et les fragments.

$$E_{CP} = E_{AB}^{bAB} - E_A^{bAB} - E_B^{bAB}$$

Où la quantité signifie que l'énergie  $E_{AB}$  de la molécule A est calculée avec une base bAB.  $E_A$  et  $E_B$  représentent respectivement les énergies de chacun des fragments séparés et  $E_{AB}$  l'énergie du

complexe. La correction de la BSSE est la différence entre l'énergie d'interaction non corrigée et l'énergie corrigée :

$$\Delta E_{CP} = E - E_{CP} = E_{AB}^{bAB} + E_B^{bAB} - E_A^{bA} - E_B^{bB}$$

Il est à noter que la BSSE est moins importante lorsque les molécules sont éloignées les unes des autres et elle devient nulle dans la limite des bases infinies.

Face à cette diversité des méthodes et des bases, le chimiste théoricien doit choisir avec méfiance la méthode et la base avec lesquelles il va procéder pour faire ces calculs.

#### IV-Les programmes de calcul quantique :

Les codes disponibles pour des calculs sont sur les logiciels Gaussian, Molpro et EneDim. Nous avons utilisé le programme de calcul quantique GAUSSIAN 09 [2] (**figure 8**) est un programme polyvalent de chimie quantique, rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé par les chimistes, biochimistes, physiciens et autres pour la recherche dans des domaines établis et émergents d'intérêt chimique, basé sur l'utilisation des fonctions de bases gaussiennes. Toutes les méthodes ab-initio, telles que Hartree-Fock et Post-Hartree-Fock (Møller-Plesset, Coupled-Clusters...), la DFT (avec différentes fonctionnelles d'échange et de corrélation PBE, LYP ou B3LYP) y sont implémentées ainsi que de nombreuses méthodes semi-empiriques. Gaussian09 calcule les énergies, les structures moléculaires, les fréquences de vibration des systèmes moléculaires, les spectres infrarouges, Raman, les paramètres thermodynamiques, les constantes de blindage RMN, les surfaces d'énergie potentielle et les propriétés moléculaires et réactionnelles de systèmes dans une grande variété d'environnements chimiques (les orbitales moléculaires, moment dipolaire, charges atomiques, affinités électroniques, potentiels d'ionisation), ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires et électroniques issus des types de calcul de base. Il peut être utilisé pour étudier les molécules et les réactions en vertu d'un large éventail de conditions, y compris des espèces stables et des composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, comme de courte durée et des structures intermédiaires et de transition.

Ce logiciel existe en différentes versions. La première série de programmes Gaussian (Gaussian 70) a été créée au début des années 70 par John Pople (Lauréat du prix Nobel de chimie en 1998) et ses collègues à l'université de Carnegie Mellon. Cette série a été mise gratuitement à la disposition des utilisateurs par l'intermédiaire du Programme d'échange chimie quantique (QCPE). Les versions ultérieures (Gaussian 76, Gaussian 80), ont été distribuées de la même manière mais après 1980, l'Université Carnegie Mellon a commercialisé ce code devenu très populaire (Gauss 88, Gauss 90, Gauss 92, Gauss 92/, Gauss 94 and Gauss09 etc..). En 2003 plus de 60 scientifiques contribuaient au développement de Gaussian.

La dernière version utilisée actuellement par les laboratoires et les centres de recherche est celle de l'année 2016. C'est un outil extrêmement puissant (qui contient environ 500.000 ou plus de lignes de Fortran et de code C++) compatibles avec une grande variété de systèmes d'exploitation (Unix, Windows, MacOSX).

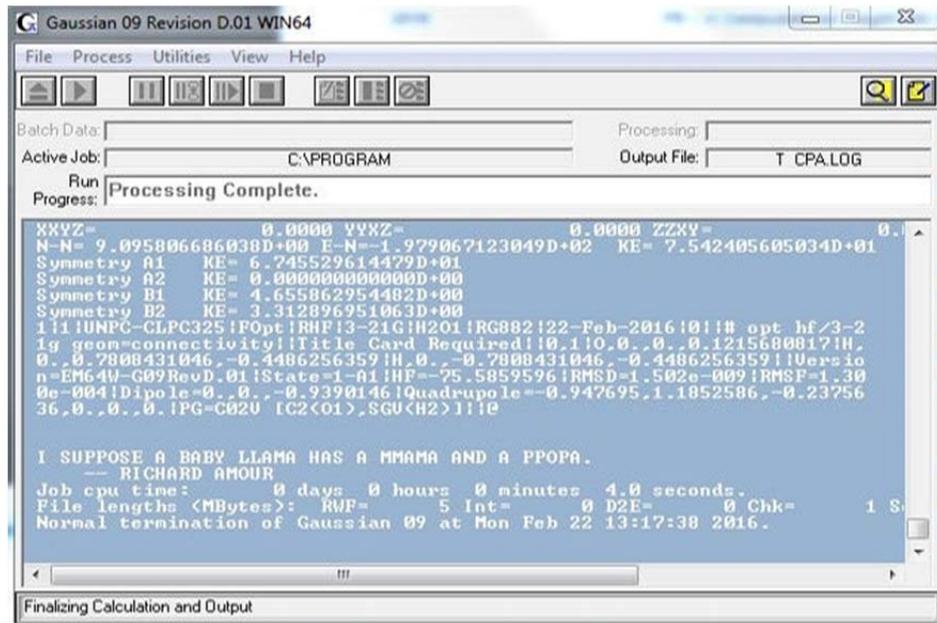
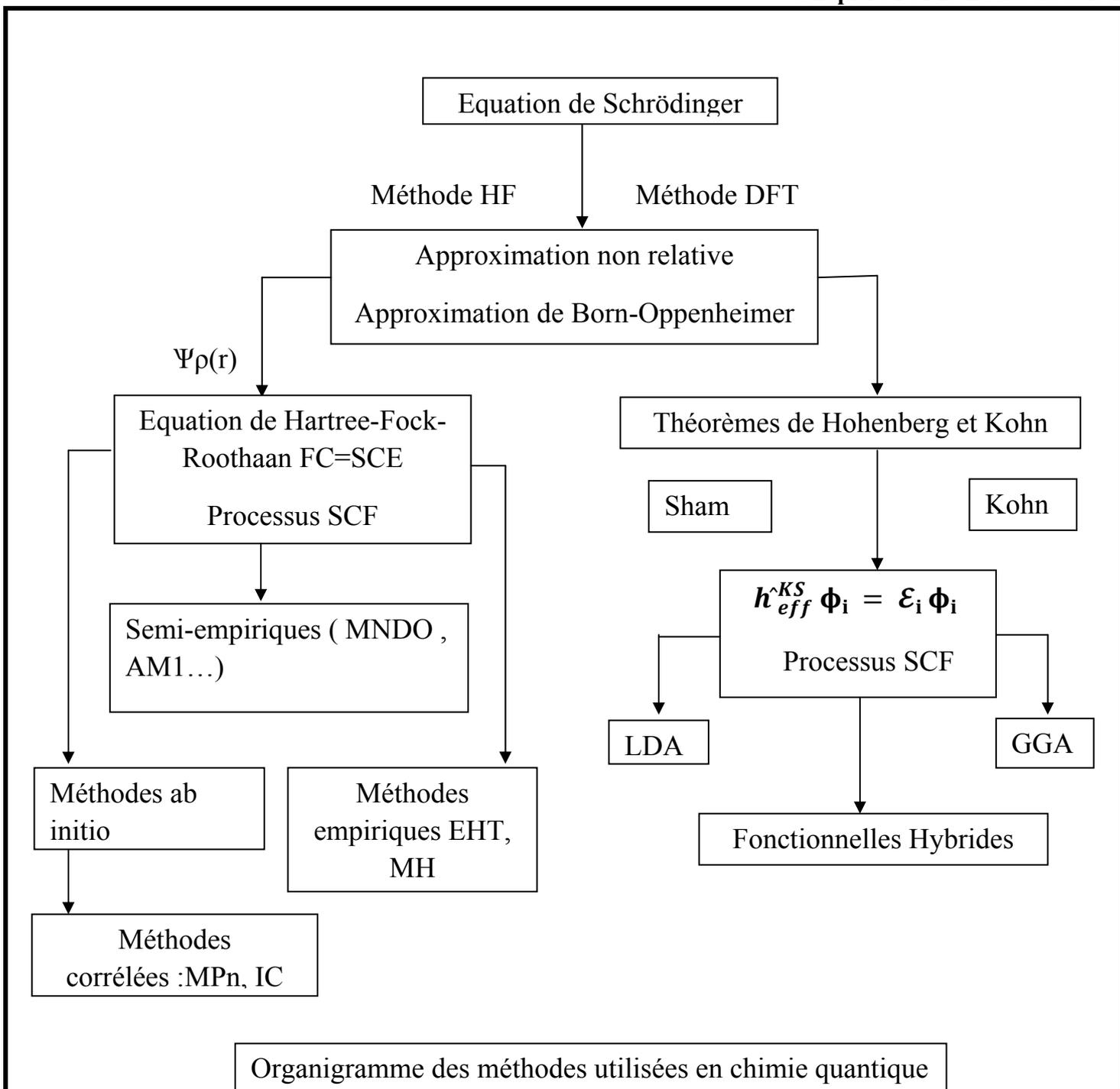


Figure 8 : Un aperçu de la plateforme graphique du logiciel Gaussian



**Références bibliographiques :**

- [1]-Gaussian 09 Citation | Gaussian.com [Internet]. [Cité 24 avr 2017]. Disponible sur: <http://gaussian.com/g09citation>.
- [2]- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. Gaussian 09, revision A. 2. 2009 [cité 19 juill 2017].
- [3]- E. Schrödinger, Ann. Phys. 1926, 79, 361
- [4]- Born, M.; Oppenheimer, R.; Ann. Physik.;1927; 84; 457
- [5]- Born M., Oppenheimer R., Zur Quantentheorie der Molekeln, Annalen der Physik, 1927, 389, p. 457.
- [6]- Pople J.A., Nobel Lecture: Quantum chemical models, Review of Modern Physics, 1999, 71, p. 1267.
- [7]- Kohn W., Nobel Lecture: Electronic structure of matter – Wave functions and density functionals, Review of Modern Physics, 1999, 71, p. 1253.
- [8]- Hartree, D. R.; Proc. Cambridge Philos.; 1928 ; 24 ; 89 ; Hartree, D. R.; Proc. Cambridge Philos.; 1928 ; 24; 426.
- [9]- Slater, J. C.; Phys. Rev.; 1930; 48; 35; Slater, J. C.; Adv. Quantum Chem.; 1972; 6; 1.
- [10]-Thouless DJ. Stability conditions and nuclear rotations in the Hartree-Fock theory.Nucl. Phys. 1960;21:225-232.
- [11]-Harris RA. Oscillator Strengths and Rotational Strengths in Hartree-Fock Theory. J. Chem. Phys. 1969;50:3947-3951.
- [12]- C.J.Cramer, "Essentials of Computational Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- [13]- HartreeD.R.Proc.CambridgePhil.Soc., 1928, 24,89. Fock, V.Z.Physik , 1930,61, 126.
- [14]- V. A. Fock ; Z. Phys. 1930, 1, 126.
- [15]- V. A. Fock ; Z. Phys. 1930, 62,795.
- [16]- J.C. Slater ; Phys. Rev. 1930, 48, 35.
- [17]- J.C. Slater ; Adv. Quantum Chem. 1972, 6, 1
- [18]- Roothaan, C. C. J.; Rev. Mod. Phys.; 1951; 23; 69.
- [19]- C. C. Roothaan ; Rev. Mod. Phys.1972; 23; 69.
- [20]- Lieb EH. Thomas-fermi and related theories of atoms and molecules. Rev. Mod. Phys. 1981;53:603-641.
- [21]- Thomas, L. H.; Proc. Cambridge Phil. Soc.; 1927; 23;713.
- [22]- Fermi, E. ; AttidellaAccademiaNazionale dei Lincei, Classe di ScienzeFisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti; 1927; 6; 602.
- [23]- Hohenberg, P.; Kohn, W.; Phys. Rev.; 1964; 136; 864.

- [24]- Kohn, W.; Sham, L. J.; Phys. Rev.; 1965; 140; 1133.
- [25]- P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev., 136: B864, 1964
- [26]- D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [27]- R. O. Jones and O. Gunnarsson, Reviews of Modern Physics 61, 689 (1989).
- [28]- J. Kübler and V. Eyert, Electronic structure calculations dans : Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics (K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim, 1992).
- [29]-J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [30]- G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B 46, 9829 (1992).
- [31]- A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B 58, 11266 (1998).
- [32]- A. D. Becke ; Phys. Rev. A 38, 3098 (1988)
- [33]- J. P. Perdew and Y. Wang ; Phys. Rev. B 33, 8800 (1986)
- [34]- J. P. Perdew and Y. Wang ; Phys. Rev. B45. 244 (1992)
- [35]- C. Lee ; W. Yang and R. G. Parr ; Phys. Rev. B 37,785 (1988)
- [36]- J. P. Perdew ; M. Ernzerhof and K. Burke ; J. Chem. Phys. 105, 9982 (1996)
- [37]- A. D .Becke ; Phys. Rev. A. 38, 3098 (1988)
- [38]- A. D .Becke ; J. Chem. Phys. 98, 1372 (1993)
- [39]-Harris, J.; Jones, R. O.; Phys. F : Met. Phys.; 1974; 4; 1170.
- [40]-Becke, A. D.; J. Chem. Phys.; 1993; 98; 1372.
- [41]-Becke, A. D.; J. Chem. Phys.; 1993; 98; 5648.
- [42]-J. C. Slater, Phys. Rev. 57, 57 (1930)
- [43]- S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London) A200, 542 (1950)
- [44]- R. Krishnan ; J. S. Binkley ; R. Seeger ; J. A. Pople ; J. Chem. Phys. 72, 650. (1980)
- [45]- S. Huzinaga ; J. Chem. Phys. 42, 1293 (1965)
- [46]- Boys SF, Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. Mol. Phys. 1970;19:553-566.
- [47]- Collins JR, Gallup GA. Reply to “does the boys and bernardi function counterpoise method actually overcorrect the basis set superposition error?” Chem. Phys. Lett. 1986;129:329-330.
- [48]- Accuracy of the Boys and Bernardi function counterpoise method. J. Chem. Phys. 1993;98:4728-4737.

# Chapitre II :

## Résultats et discussion

## I- Méthode de travail :

L'objectif de notre travail consiste à rechercher l'énergie minimale en fonction de la distance d'approche pour chacun des complexes IM-CO<sub>2</sub> et IM-CO

Les calculs sont établis au moyen de la fonctionnelle hybride du B3LYP [1] qui est largement utilisé pour les composés organiques car elle offre un faible coût de temps de calcul que les méthodes Post Hartree-Fock et donne généralement des résultats comparables. Nos calculs sont réalisés en moyen de deux bases la 6-31+G\* et 6-31++G\*\*, que nous pensons assez larges pour décrire nos systèmes moléculaires composés des atomes de carbone, d'hydrogène, des hétéroatomes azote et oxygène, afin de comparer nos résultats avec la littérature. Tous les calculs ont été effectués avec le programme de calcul quantique : Gaussian 09 [2]

Nous avons commencé par optimiser les molécules isolés, CO, CO<sub>2</sub> et IM dans un premier temps puis traiter différentes approches des gaz (CO et CO<sub>2</sub>) de l'IM et cela avec les deux bases cités au-dessus.

## II- Optimisation géométrique :

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant:

			
Carbone	Azote	Oxygène	Hydrogène

### II-1-Molécule CO<sub>2</sub>:

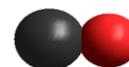


	Dist : $r_{(C-O)}$	Angle : $a(\hat{O}CO)$	Energie
B3LYP/6-31+G*	1.169374	180	-188.590392
B3LYP/6-31++G**	1.169374	180	-188.590392
MP2/AVTZ <sup>(a)</sup>	1.170200	180	-188.321641

**Tableau 1 :** Paramètres de la structure de CO<sub>2</sub>:  $r_{(C-O)}$  en Å, angles en degré et l'énergie en ua.

Nos valeurs des distances sont légèrement sous-estimées par rapport aux résultats calculés au niveau MP2/AVTZ contrairement aux angles de valence qui sont surestimé.

## II-2-Molécule CO:

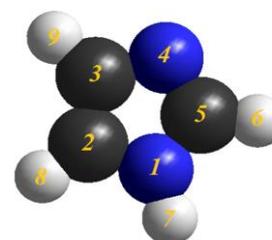


	Dist : $r_{(C-O)}$	Energie
B3LYP/6-31+G*	1.137179	-113.317323
B3LYP/6-31++G**	1.137179	-113.317323
MP2/AVTZ <sup>(a)</sup>	1.139000	-113.142411

**Tableau 2** : Paramètres de la structure de CO :  $r_{(C-O)}$  en Å et l'énergie en ua.

Nos valeurs des distances sont légèrement sous-estimées par rapport aux résultats calculés au niveau MP2/AVT.

## II-3-Molécule Imidazole:



	Base 6-31+G*	Base 6-31++G**	MP2/ AVTZ <sup>(a)</sup>
<b>r1</b> ( N <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )	1.381480	1.381198	--
<b>r2</b> ( C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	1.374624	1.374563	1.3769
<b>r3</b> ( C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	1.378866	1.378847	1.3731
<b>r4</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>5</sub> )	1.316478	1.316533	1.3230
<b>r5</b> ( C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )	1.081771	1.080949	1.0767
<b>r6</b> ( N <sub>1</sub> H <sub>7</sub> )	1.010447	1.008909	1.0061
<b>r7</b> ( C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> )	1.079963	1.079001	1.0752
<b>r8</b> ( C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> )	1.081422	1.080564	1.0763
<b>a1</b> ( C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	105.052343	105.075561	--
<b>a2</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	110.672518	110.656242	110.7000
<b>a3</b> ( C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )	105.416774	105.424006	105.2000
<b>a4</b> ( H <sub>6</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )	125.920806	125.940317	126.1000
<b>a5</b> ( H <sub>7</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	126.436180	126.424509	--
<b>a6</b> ( H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	122.230534	122.319056	122.3000
<b>a7</b> ( H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	128.086528	127.978828	--
<b>d1</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	-0.002283	-0.001431	--
<b>d2</b> ( C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	0.005531	0.004290	--
<b>d3</b> ( H <sub>6</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )	179.998293	179.998694	--
<b>d4</b> ( H <sub>7</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )	-179.996369	-179.996942	--
<b>d5</b> ( H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	179.998021	179.998190	--
<b>d6</b> ( H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	-179.999751	-179.999587	--
<b>Energies</b>	-226.226928	-226.235510	-225.793915

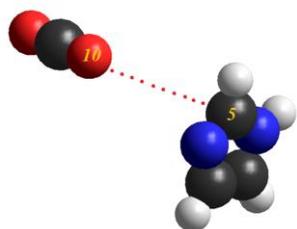
**Tableau 3** : paramètres géométriques de l'imidazole : les distances en Å, les angles en degré et l'énergie en ua

Nous remarquons que les paramètres distances et angles sont légèrement sur estimés par aux calculs Post Hartree Fock.

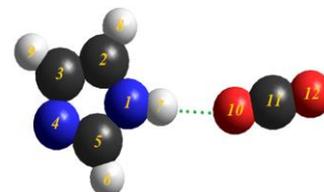
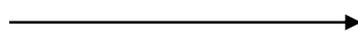
(a): Thèse de doctorat Samira Dalbouha [3]

### II-4 Complexe IM-CO<sub>2</sub> :

- **Approche 1** : le CO<sub>2</sub> est perpendiculaire au plan de la moléculaire de l'imidazole avec l'oxygène qui pointe vers le carbone numéro 5, comme géométrie prise de départ.



complexe au départ



complexe à l'équilibre

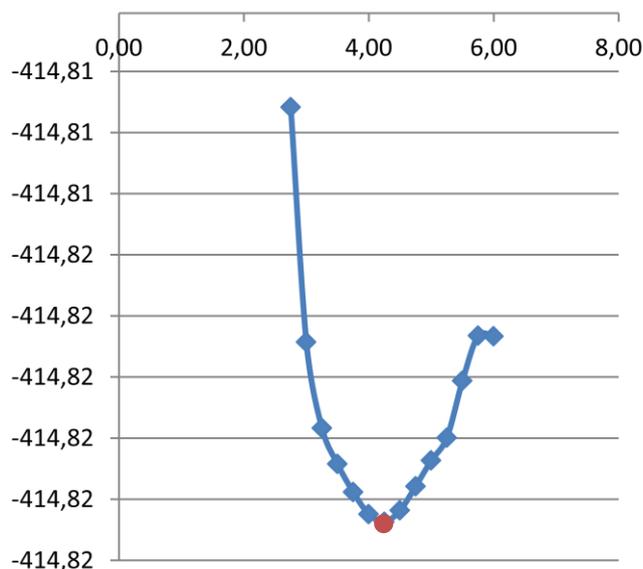
		Base 6-31+G*	Base 6-31++G**
<b>Imidazole + CO<sub>2</sub></b>	<b>r1</b> ( N <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )	1.380658	1.380395
	<b>r2</b> ( C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	1.375161	1.375098
	<b>r3</b> ( C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	1.378630	1.378594
	<b>r4</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>5</sub> )	1.317505	1.317553
	<b>r5</b> ( C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )	1.081854	1.081013
	<b>r6</b> ( N <sub>1</sub> H <sub>7</sub> )	1.011494	1.010045
	<b>r7</b> ( C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> )	1.080095	1.079113
	<b>r8</b> ( C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> )	1.081539	1.080675
	<b>r9</b> ( C <sub>5</sub> O <sub>10</sub> )	4.250000	4.250000
	<b>r10</b> ( O <sub>10</sub> C <sub>11</sub> )	1.171459	1.171432
	<b>r11</b> ( C <sub>11</sub> O <sub>12</sub> )	1.166125	1.166170
	<b>a1</b> ( C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	105.169652	105.198092
	<b>a2</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	110.633325	110.611875
	<b>a3</b> ( C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )	105.294176	105.307316
	<b>a4</b> ( H <sub>6</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )	125.763197	125.776952
	<b>a5</b> ( H <sub>7</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	126.542526	126.515548
	<b>a6</b> ( H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	122.195742	122.292540
	<b>a7</b> ( H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	128.107661	128.002078
	<b>d1</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	0.038333	-0.031060
	<b>d2</b> ( C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	-0.014865	0.026070
	<b>d3</b> ( H <sub>6</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )	-179.946854	180.047290
<b>d4</b> ( H <sub>7</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )	179.870071	-179.645981	
<b>d5</b> ( H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	-179.904221	179.991635	
<b>d6</b> ( H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	-179.997709	-180.048761	
<b>r<sub>min</sub></b> ( O <sub>10</sub> H <sub>7</sub> )	<b>2.242620</b>	<b>2.253990</b>	

**Tableau 4** : paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO<sub>2</sub>) de l'approche 1 calculés au moyen des deux bases.

On remarque une légère relaxation des deux molécules à leurs approches

Dist	Energie (ua)
6.00	-414.817231
5.75	-414.817223
5.50	-414.817961
5.25	-414.818890
5.00	-414.819263
4.75	-414.819685
4.50	-414.820080
4.25	-414.820265
4.00	-414.820139
3.75	-414.819781
3.50	-414.819322
3.25	-414.818734
3.00	-414.817328
2.75	-414.813482

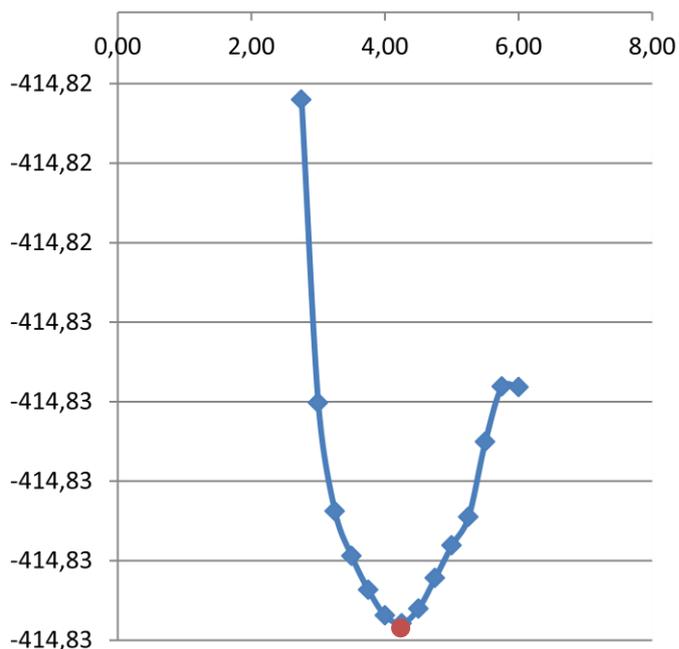
**Tableau 5 :** évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du carbone 5 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G\* de l'approche 1



**Courbe 1:** courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31+G\* du complexe IM·CO<sub>2</sub> de l'approche 1

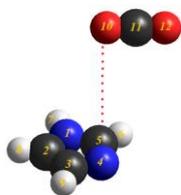
Dist	Energie (ua)
6.00	-414.825818
5.75	-414.825810
5.50	-414.826507
5.25	-414.827451
5.00	-414.827809
4.75	-414.828219
4.50	-414.828604
4.25	-414.828788
4.00	-414.828688
3.75	-414.828368
3.50	-414.827941
3.25	-414.827377
3.00	-414.826014
2.75	-414.822201

**Tableau 6 :** évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du carbone 5 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G\*\* de l'approche 1

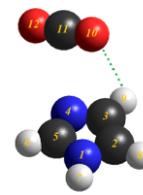


**Courbe 2:** courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31++G\*\* du complexe IM·CO<sub>2</sub> de l'approche 1

- **Approche 2** : le CO<sub>2</sub> est parallèle et au-dessus du plan de la molécule de l'imidazole avec l'oxygène qui pointe vers le carbone numéro 5, comme géométrie prise de départ.



complexe au départ



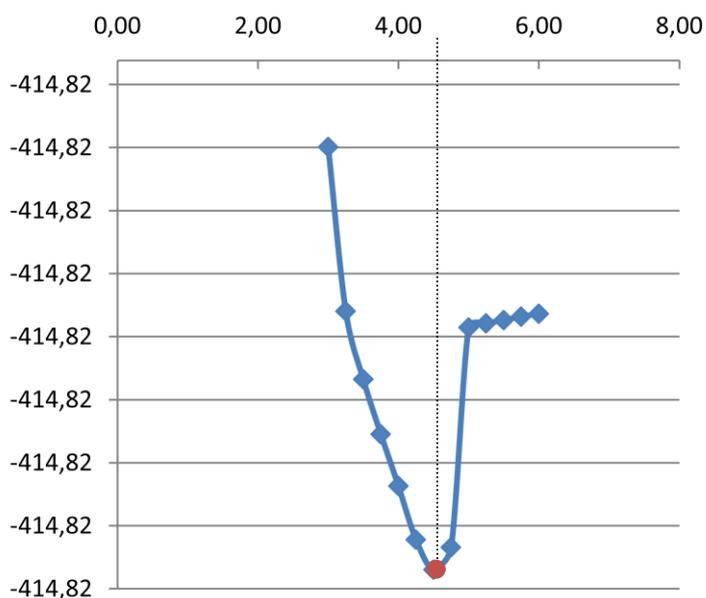
complexe à l'équilibre

		Base 6-31+G*	Base 6-31++G**
<b>Imidazole + CO<sub>2</sub></b>	<b>r1 ( N<sub>1</sub> C<sub>2</sub>)</b>	1.381745	1.381453
	<b>r2 ( C<sub>2</sub> C<sub>3</sub>)</b>	1.373955	1.373855
	<b>r3 ( C<sub>3</sub> N<sub>4</sub>)</b>	1.379859	1.379766
	<b>r4 ( N<sub>4</sub> C<sub>5</sub>)</b>	1.317214	1.317244
	<b>r5 ( C<sub>5</sub> H<sub>6</sub>)</b>	1.081819	1.080984
	<b>r6 ( N<sub>1</sub> H<sub>7</sub>)</b>	1.010468	1.008921
	<b>r7 ( C<sub>2</sub> H<sub>8</sub>)</b>	1.079928	1.078975
	<b>r8 ( C<sub>3</sub> H<sub>9</sub>)</b>	1.080885	1.080011
	<b>r9 ( C<sub>5</sub> O<sub>10</sub>)</b>	4.500000	4.500000
	<b>r10 ( O<sub>10</sub>C<sub>11</sub>)</b>	1.168744	1.168763
	<b>r11 (C<sub>11</sub> O<sub>12</sub>)</b>	1.169466	1.169443
	<b>a1 ( C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub>)</b>	105.111220	105.133104
	<b>a2 ( N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub>)</b>	110.606438	110.588774
	<b>a3 ( C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> C<sub>3</sub>)</b>	105.418613	105.438874
	<b>a4 ( H<sub>6</sub> C<sub>5</sub> N<sub>4</sub>)</b>	125.887558	125.929854
	<b>a5 ( H<sub>7</sub> N<sub>1</sub> C<sub>5</sub>)</b>	126.389959	126.372407
	<b>a6 ( H<sub>8</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub>)</b>	122.230206	122.314738
	<b>a7 ( H<sub>9</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub>)</b>	128.193358	128.114000
	<b>d1 ( N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub>)</b>	-0.084974	-0.05835
	<b>d2 ( C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub>)</b>	0.136300	0.129077
	<b>d3 ( H<sub>6</sub> C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> C<sub>3</sub>)</b>	-179.926882	180.084456
	<b>d4 ( H<sub>7</sub> N<sub>1</sub> C<sub>5</sub> N<sub>4</sub>)</b>	179.950281	-180.235225
<b>d5 ( H<sub>8</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub> C<sub>5</sub>)</b>	-180.143793	179.824457	
<b>d6 ( H<sub>9</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub>)</b>	-180.714225	-180.707807	
<b>r<sub>min</sub> ( O<sub>10</sub> H<sub>9</sub>)</b>	<b>2.844320</b>	<b>2.830540</b>	

**Tableau 7** : paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO<sub>2</sub>) de l'approche 2 calculés au moyen des deux bases

Dist	Energie (ua)
6.00	-414.817517
5.75	-414.817541
5.50	-414.817568
5.25	-414.817595
5.00	-414.817627
4.75	-414.819372
4.50	-414.819548
4.25	-414.819310
4.00	-414.818885
3.75	-414.818473
3.50	-414.818038
3.25	-414.817496
3.00	-414.816196

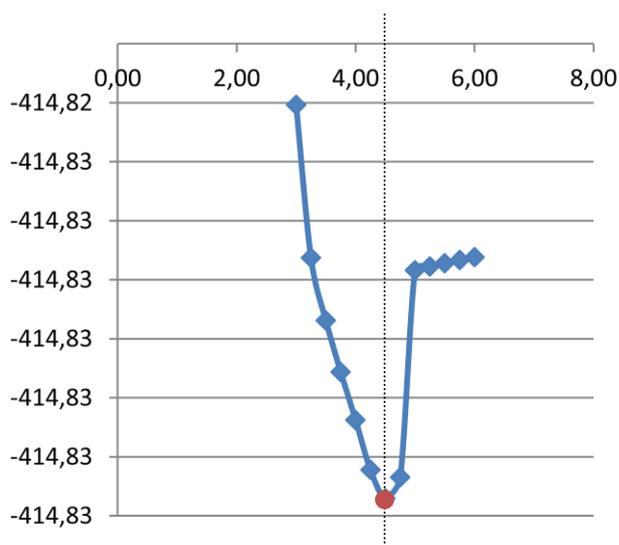
**Tableau 8 :** évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du carbone 5 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G\* de l'approche 2



**Courbe 3:** courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31+G\* du complexe IM-CO<sub>2</sub> de l'approche 2

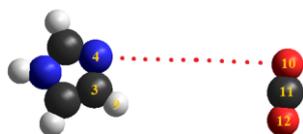
Dist	Energie (ua)
6.00	-414.826097
5.75	-414.826121
5.50	-414.826149
5.25	-414.826177
5.00	-414.826209
4.75	-414.827961
4.50	-414.828141
4.25	-414.827900
4.00	-414.827478
3.75	-414.827072
3.50	-414.826635
3.25	-414.826104
3.00	-414.824807

**Tableau 9 :** évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du carbone 5 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G\*\* de l'approche 2

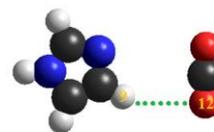


**Courbe 4:** courbe de l'énergie en fonction de la distance en base 6-31++G\*\* du complexe IM-CO<sub>2</sub> de l'approche 2

➤ **Approche 3** : le CO<sub>2</sub> approche l'imidazole dans le même plan et parallèle à la liaison 4 – 3 avec l'oxygène qui pointe vers l'azote numéro 4, comme géométrie prise de départ.



complexe au départ



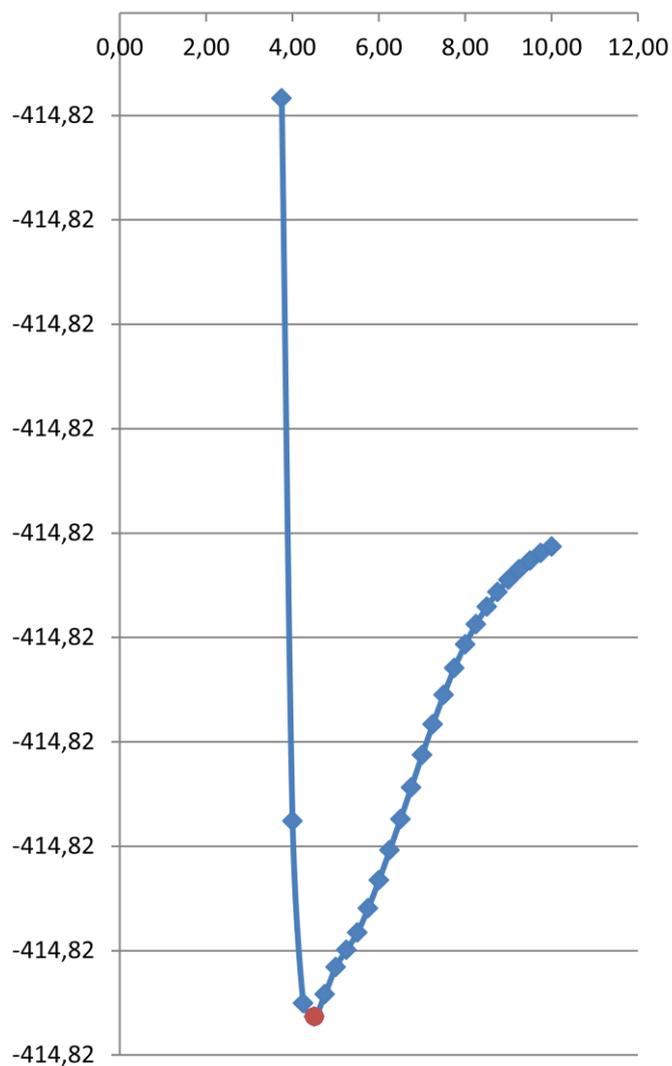
complexe à l'équilibre

		Base 6-31+G*	Base 6-31++G**
<b>Imidazole + CO<sub>2</sub></b>	<b>r1 ( N<sub>1</sub> C<sub>2</sub> )</b>	1.381366	1.381107
	<b>r2 ( C<sub>2</sub> C<sub>3</sub> )</b>	1.374629	1.374574
	<b>r3 ( C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> )</b>	1.379199	1.379099
	<b>r4 ( N<sub>4</sub> C<sub>5</sub> )</b>	1.316326	1.316410
	<b>r5 ( C<sub>5</sub> H<sub>6</sub> )</b>	1.081788	1.080954
	<b>r6 ( N<sub>1</sub> H<sub>7</sub> )</b>	1.010501	1.008962
	<b>r7 ( C<sub>2</sub> H<sub>8</sub> )</b>	1.079977	1.079025
	<b>r8 ( C<sub>3</sub> H<sub>9</sub> )</b>	1.081542	1.080625
	<b>r9 ( N<sub>4</sub> O<sub>10</sub> )</b>	4.500000	4.500000
	<b>r10 ( O<sub>10</sub> C<sub>11</sub> )</b>	1.168006	1.168188
	<b>r11 ( C<sub>11</sub> O<sub>12</sub> )</b>	1.170522	1.170381
	<b>a1 ( C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub> )</b>	105.057734	105.082293
	<b>a2 ( N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> )</b>	110.634210	110.623911
	<b>a3 ( C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> )</b>	105.458209	105.457194
	<b>a4 ( H<sub>6</sub> C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> )</b>	125.913899	125.928307
	<b>a5 ( H<sub>7</sub> N<sub>1</sub> C<sub>5</sub> )</b>	126.425707	126.418754
	<b>a6 ( H<sub>8</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub> )</b>	122.241371	122.323579
	<b>a7 ( H<sub>9</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> )</b>	127.896175	127.827419
	<b>d1 ( N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub> )</b>	-0.000990	0.000553
	<b>d2 ( C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> )</b>	-0.002337	-0.005350
<b>d3 ( H<sub>6</sub> C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> )</b>	-179.998001	180.007764	
<b>d4 ( H<sub>7</sub> N<sub>1</sub> C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> )</b>	179.999429	-180.009454	
<b>d5 ( H<sub>8</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub> C<sub>5</sub> )</b>	-179.998463	180.006006	
<b>d6 ( H<sub>9</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub> )</b>	-180.000453	-180.002884	
<b>r<sub>min</sub> ( O<sub>12</sub> H<sub>9</sub> )</b>	<b>3.457680</b>	<b>3.459160</b>	

Tableau 10 : paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO<sub>2</sub>) de l'approche 3 calculés au moyen des deux bases

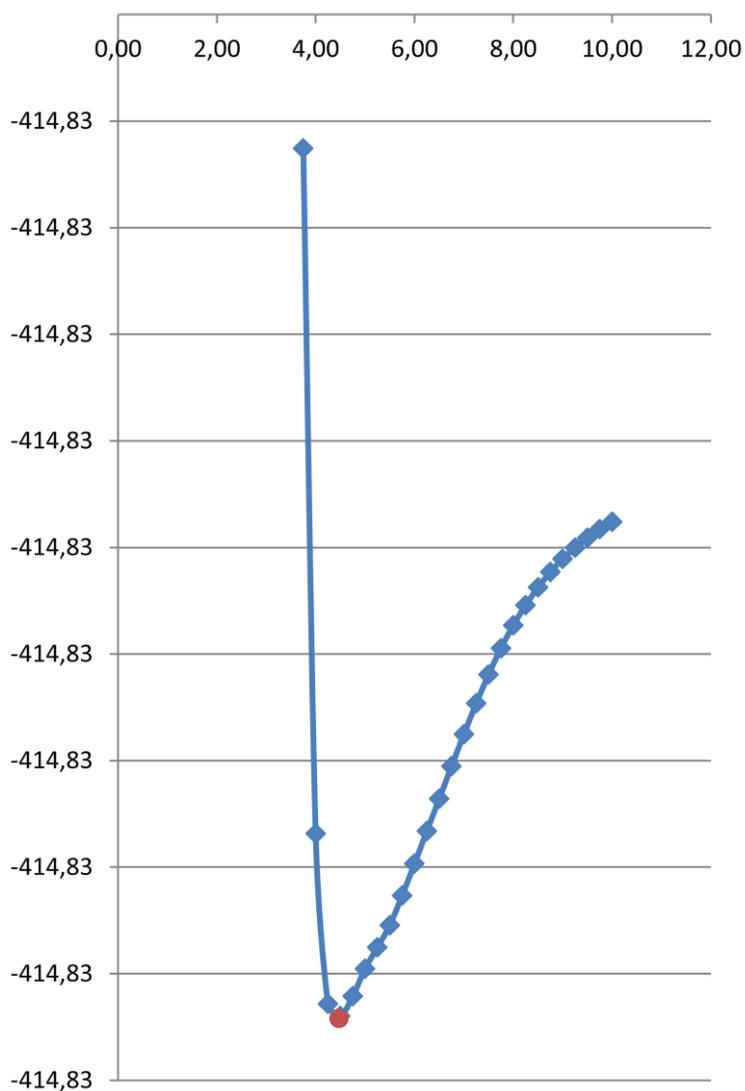
Dist	Energie (ua)
10.00	-414.817355
9.75	-414.817358
9.50	-414.817362
9.25	-414.817366
9.00	-414.817371
8.75	-414.817377
8.50	-414.817384
8.25	-414.817392
8.00	-414.817402
7.75	-414.817413
7.50	-414.817426
7.25	-414.817440
7.00	-414.817455
6.75	-414.817470
6.50	-414.817486
6.25	-414.817501
6.00	-414.817515
5.75	-414.817528
5.50	-414.817540
5.25	-414.817548
5.00	-414.817557
4.75	-414.81757
4.50	-414.817580
4.25	-414.817574
4.00	-414.817487
3.75	-414.817140

**Tableau 11** : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G\* de l'approche 3



**Courbe 5**: courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31+G\* du complexe IM-CO<sub>2</sub> de l'approche 3

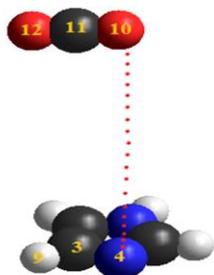
Dist	Energie (ua)
10.00	-414.825938
9.75	-414.825941
9.50	-414.825945
9.25	-414.825950
9.00	-414.825955
8.75	-414.825961
8.50	-414.825968
8.25	-414.825977
8.00	-414.825986
7.75	-414.825997
7.50	-414.826009
7.25	-414.826023
7.00	-414.826037
6.75	-414.826052
6.50	-414.826068
6.25	-414.8260831
6.00	-414.8260984
5.75	-414.8261133
5.50	-414.8261272
5.25	-414.8261376
5.00	-414.8261476
4.75	-414.8261606
4.50	-414.8261698
4.25	-414.8261641
4.00	-414.8260842
3.75	-414.8257628



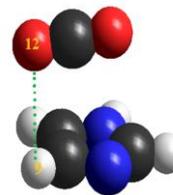
**Tableau 12 :** évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène de l'azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G\*\* de l'approche 3

**Courbe 6:** courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31++G\*\* du complexe IM-CO<sub>2</sub> de l'approche 3

- **Approche 4** : le CO<sub>2</sub> est au-dessus du plan de l'imidazole et parallèle à la liaison 4 – 3 avec l'oxygène qui pointe vers l'azote numéro 4, comme géométrie prise de départ.



Complexe au départ

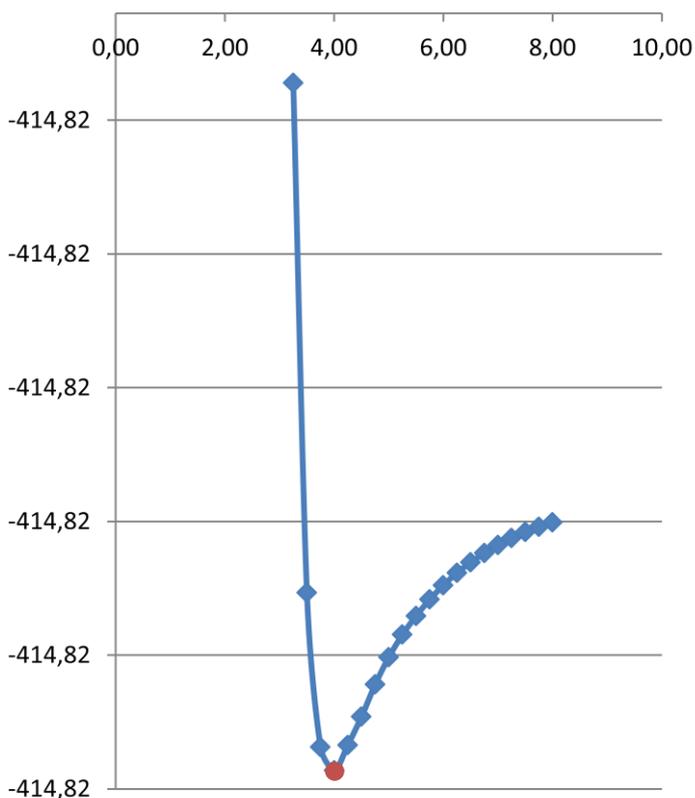


complexe à l'équilibre

	Base 6-31+G*	Base 6-31++G**
<b>r1</b> ( N <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )	1.381245	1.381008
<b>r2</b> ( C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	1.374684	1.374614
<b>r3</b> ( C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	1.379743	1.379571
<b>r4</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>5</sub> )	1.316631	1.316654
<b>r5</b> ( C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )	1.081761	1.080954
<b>r6</b> ( N <sub>1</sub> H <sub>7</sub> )	1.010575	1.009020
<b>r7</b> ( C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> )	1.079985	1.079020
<b>r8</b> ( C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> )	1.081415	1.080600
<b>r9</b> ( N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )	4.000000	4.000000
<b>r10</b> ( O <sub>10</sub> C <sub>11</sub> )	1.168748	1.168819
<b>r11</b> ( C <sub>11</sub> O <sub>12</sub> )	1.169848	1.169821
<b>a1</b> ( C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	105.043113	105.070755
<b>a2</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	110.664962	110.646075
<b>a3</b> ( C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )	105.408090	105.423210
<b>a4</b> ( H <sub>6</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )	126.191917	126.139839
<b>a5</b> ( H <sub>7</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	126.391968	126.391547
<b>a6</b> ( H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	122.294686	122.371308
<b>a7</b> ( H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	127.999357	127.907412
<b>d1</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	-0.039103	0.007572
<b>d2</b> ( C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	0.051270	0.004901
<b>d3</b> ( H <sub>6</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )	-180.536901	179.546563
<b>d4</b> ( H <sub>7</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )	180.076721	-179.954628
<b>d5</b> ( H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	-179.975336	180.068875
<b>d6</b> ( H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	-179.819828	-179.877757
<b>r<sub>min</sub></b> ( O <sub>12</sub> H <sub>9</sub> )	<b>3.491890</b>	<b>3.465220</b>

Tableau 13 : paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO<sub>2</sub>) de l'approche 4 calculés au moyen des deux bases

Dist	Energie (ua)
8.00	-414.817403
7.75	-414.817420
7.50	-414.817439
7.25	-414.817462
7.00	-414.817488
6.75	-414.817518
6.50	-414.817552
6.25	-414.817592
6.00	-414.817638
5.75	-414.817691
5.50	-414.817753
5.25	-414.817823
5.00	-414.817907
4.75	-414.818009
4.50	-414.818129
4.25	-414.818235
4.00	-414.818330
3.75	-414.818243
3.50	-414.817665
3.25	-414.815759

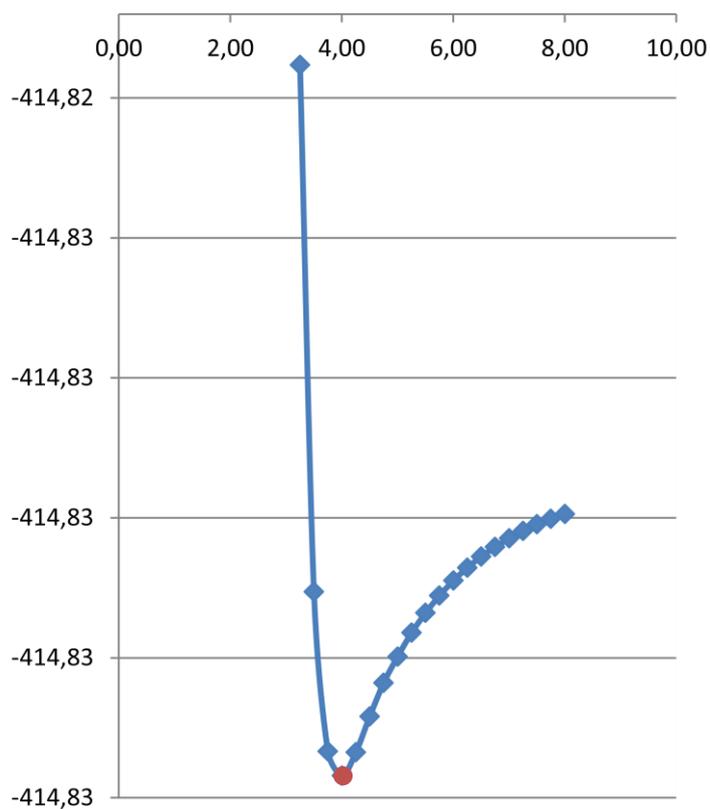


**Tableau 14 :** évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène de l'azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G\* de l'approche 4

**Courbe 7 :** courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31+G\* du complexe IM-CO<sub>2</sub> de l'approche 4

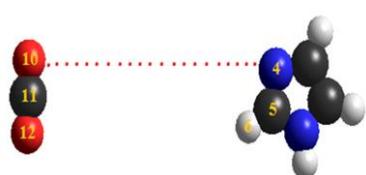
Dist	Energie (ua)
8.00	-414.825986
7.75	-414.826003
7.50	-414.826023
7.25	-414.826047
7.00	-414.826073
6.75	-414.826104
6.50	-414.826138
6.25	-414.826178
6.00	-414.826224
5.75	-414.826278
5.50	-414.826340
5.25	-414.826410
5.00	-414.826496
4.75	-414.826589
4.50	-414.826709
4.25	-414.826838
4.00	-414.826921
3.75	-414.826834
3.50	-414.826264
3.25	-414.824382

**Tableau 15** : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène de l'azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G\*\* de l'approche 4

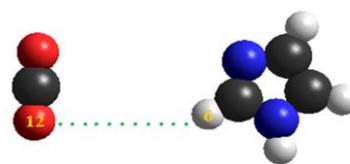


**Courbe 8**: courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31++G\*\* du complexe IM-CO<sub>2</sub> de l'approche 4

- **Approche 5:** le CO<sub>2</sub> et l'imidazole sont dans le même plan et parallèle à la liaison 4 – 5 avec l'oxygène qui pointe vers l'azote numéro 4, comme géométrie prise de départ.



complexe au départ



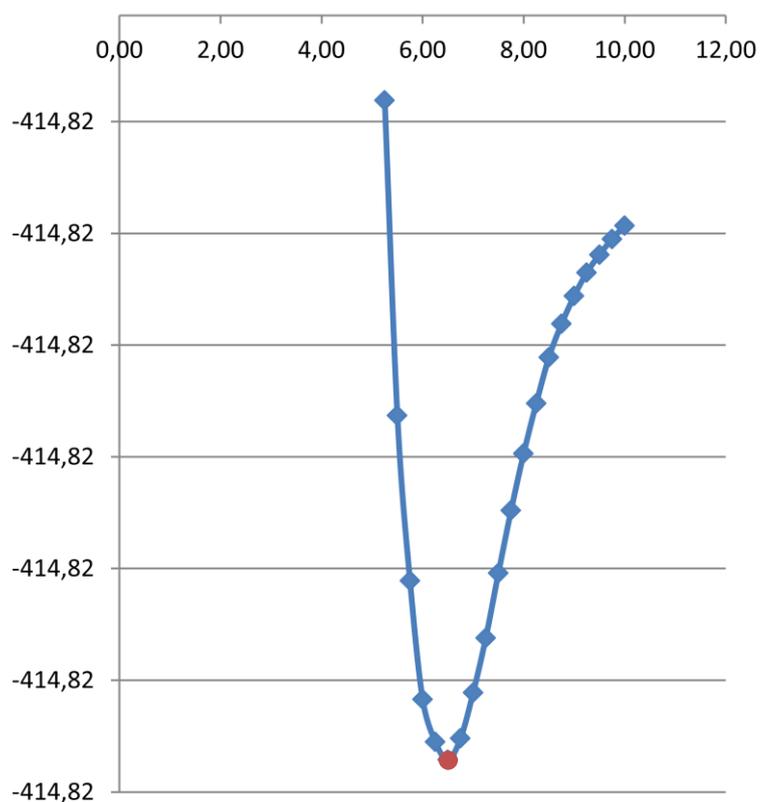
complexe à l'équilibre

		Base 6-31+G*	Base 6-31++G**
<b>Imidazole + CO<sub>2</sub></b>	<b>r1 ( N<sub>1</sub> C<sub>2</sub> )</b>	1.381466	1.381179
	<b>r2 ( C<sub>2</sub> C<sub>3</sub> )</b>	1.374545	1.374489
	<b>r3 ( C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> )</b>	1.378949	1.378930
	<b>r4 ( N<sub>4</sub> C<sub>5</sub> )</b>	1.316532	1.316595
	<b>r5 ( C<sub>5</sub> H<sub>6</sub> )</b>	1.081793	1.080969
	<b>r6 ( N<sub>1</sub> H<sub>7</sub> )</b>	1.010471	1.008941
	<b>r7 ( C<sub>2</sub> H<sub>8</sub> )</b>	1.079991	1.079029
	<b>r8 ( C<sub>3</sub> H<sub>9</sub> )</b>	1.081443	1.080578
	<b>r9 ( O<sub>10</sub> N<sub>4</sub> )</b>	6.500000	6.500000
	<b>r10 ( O<sub>10</sub> C<sub>11</sub> )</b>	1.168938	1.168940
	<b>r11 ( C<sub>11</sub> O<sub>12</sub> )</b>	1.169787	1.169787
	<b>a1 ( C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub> )</b>	105.061086	105.083886
	<b>a2 ( N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> )</b>	110.676186	110.660317
	<b>a3 ( C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> )</b>	105.400221	105.407016
	<b>a4 ( H<sub>6</sub> C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> )</b>	125.925741	125.944082
	<b>a5 ( H<sub>7</sub> N<sub>1</sub> C<sub>5</sub> )</b>	126.441021	126.429940
	<b>a6 ( H<sub>8</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub> )</b>	122.226035	122.314031
	<b>a7 ( H<sub>9</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> )</b>	128.078857	127.970644
	<b>d1 ( N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub> )</b>	-0.001179	-0.000512
	<b>d2 ( C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> )</b>	0.001862	0.001213
	<b>d3 ( H<sub>6</sub> C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> )</b>	179.999555	179.999721
	<b>d4 ( H<sub>7</sub> N<sub>1</sub> C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> )</b>	-179.999798	-179.999776
	<b>d5 ( H<sub>8</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub> C<sub>5</sub> )</b>	179.999496	179.999426
	<b>d6 ( H<sub>9</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub> )</b>	-180.000547	-180.000131
	<b>r<sub>min</sub> ( O<sub>12</sub> H<sub>6</sub> )</b>	<b>5.465230</b>	<b>5.465900</b>

**Tableau 16 :** paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO<sub>2</sub>) de l'approche 5 calculés au moyen des deux bases.

Dist	Energie (ua)
10.00	-414.8173343
9.75	-414.8173355
9.50	-414.8173369
9.25	-414.8173385
9.00	-414.8173406
8.75	-414.8173431
8.50	-414.8173461
8.25	-414.8173502
8.00	-414.8173547
7.75	-414.8173598
7.50	-414.8173654
7.25	-414.8173712
7.00	-414.8173761
6.75	-414.8173802
6.50	-414.8173821
6.25	-414.8173805
6.00	-414.8173767
5.75	-414.8173661
5.50	-414.8173513
5.25	-414.8173231

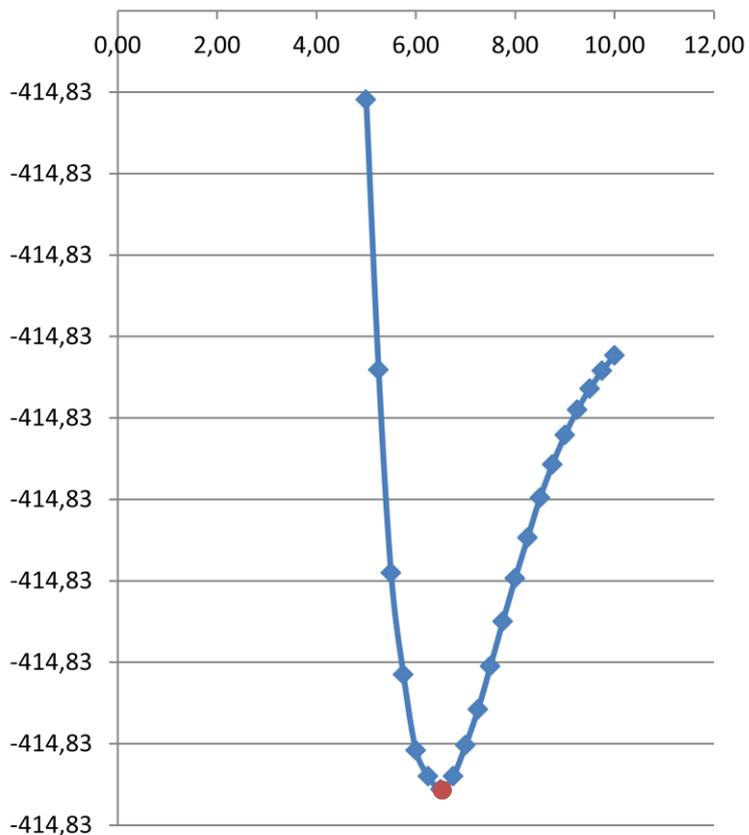
**Tableau 17** : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène de l'azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G\* de l'approche 5



**Courbe 9**: courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31+G\* du complexe IM-CO<sub>2</sub> de l'approche 5

Dist	Energie (ua)
10.00	-414.825917
9.75	-414.825919
9.50	-414.825921
9.25	-414.825924
9.00	-414.825927
8.75	-414.825930
8.50	-414.825934
8.25	-414.825939
8.00	-414.825944
7.75	-414.825950
7.50	-414.825955
7.25	-414.825960
7.00	-414.825965
6.75	-414.825969
6.50	-414.825970
6.25	-414.825969
6.00	-414.825965
5.75	-414.825956
5.50	-414.82594
5.25	-414.825919
5.00	-414.825885

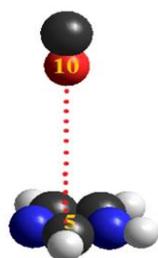
**Tableau 18 :** évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène de l'azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G\*\* de l'approche 5



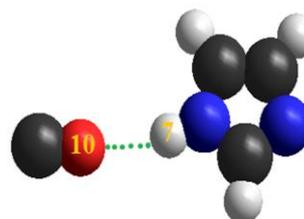
**Courbe 10:** courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31++G\*\* du complexe IM-CO<sub>2</sub> de l'approche 5

## II-5-Complexe IM-CO:

- **Approche 1:** le CO est perpendiculaire au plan de la molécule de l'imidazole avec l'oxygène qui pointe vers carbone numéro 5, comme géométrie prise de départ.



complexe au départ



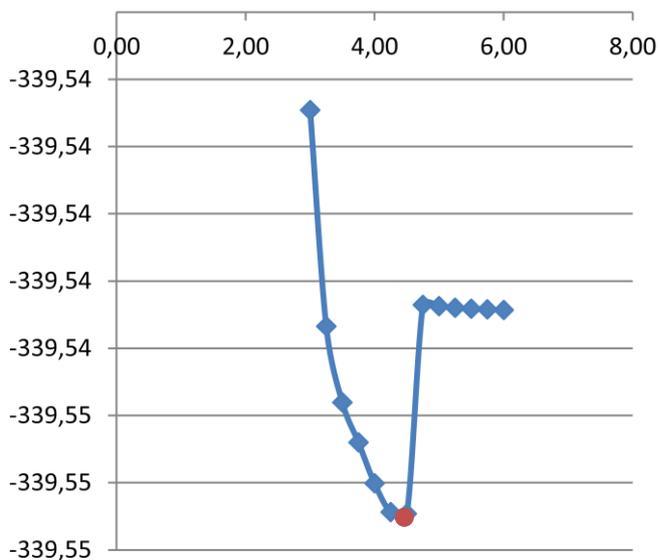
complexe à l'équilibre

	Base 6-31+G*	Base 6-31++G**
<b>r1</b> ( N <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )	1.381203	1.380765
<b>r2</b> ( C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	1.374819	1.374886
<b>r3</b> ( C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	1.378793	1.378758
<b>r4</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>5</sub> )	1.316970	1.317145
<b>r5</b> ( C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )	1.081854	1.081010
<b>r6</b> ( N <sub>1</sub> H <sub>7</sub> )	1.011094	1.009346
<b>r7</b> ( C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> )	1.080019	1.079088
<b>r8</b> ( C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> )	1.081520	1.080646
<b>r9</b> ( O <sub>10</sub> C <sub>5</sub> )	4.500000	4.250000
<b>r10</b> ( O <sub>10</sub> C <sub>11</sub> )	1.138648	1.138748
<b>a1</b> ( C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	105.134420	105.143863
<b>a2</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	110.640295	110.632375
<b>a3</b> ( C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )	105.364860	105.346578
<b>a4</b> ( H <sub>6</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )	125.848457	125.873077
<b>a5</b> ( H <sub>7</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	126.597130	126.265396
<b>a6</b> ( H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	122.204158	122.323178
<b>a7</b> ( H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	128.090961	127.976796
<b>d1</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	0.046083	-0.037348
<b>d2</b> ( C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	-0.037554	0.031771
<b>d3</b> ( H <sub>6</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )	-179.854655	-179.887366
<b>d4</b> ( H <sub>7</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )	179.929419	180.436341
<b>d5</b> ( H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	-179.984428	-180.015462
<b>d6</b> ( H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	-180.008224	179.919142
<b>r<sub>min</sub></b> ( O <sub>10</sub> H <sub>7</sub> )	<b>2.440240</b>	<b>2.354250</b>

**Tableau 19 :** paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO) de l'approche 1 calculés au moyen des deux bases

Dist	Energie (ua)
6.00	-339.544215
5.75	-339.544211
5.50	-339.544206
5.25	-339.544200
5.00	-339.544188
4.75	-339.544178
4.50	-339.545730
4.25	-339.545720
4.00	-339.545506
3.75	-339.545201
3.50	-339.544903
3.25	-339.544337
3.00	-339.542729

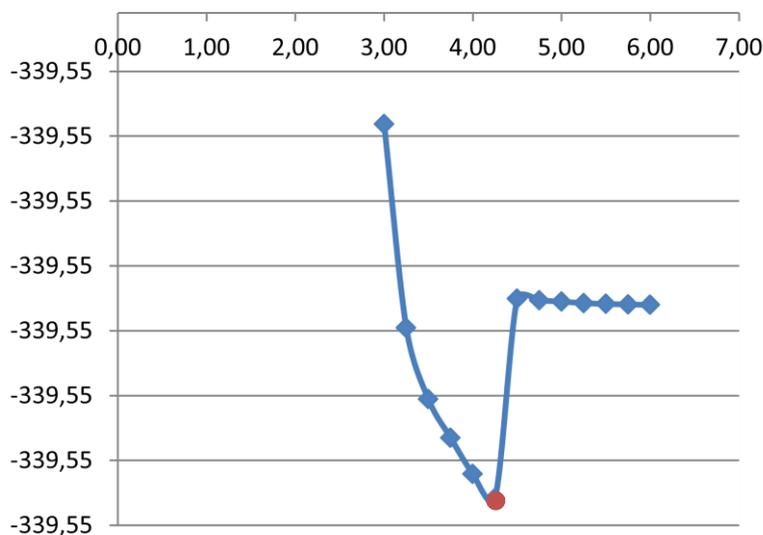
**Tableau 20 :** évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du carbone 5 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G\* de l'approche 1



**Courbe 11:** courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31+G\* du complexe IM-CO de l'approche 1

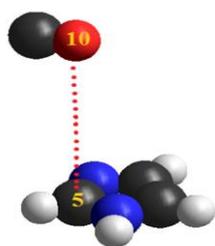
Dist	Energie (ua)
6.00	-339.552800
5.75	-339.552797
5.50	-339.552793
5.25	-339.552787
5.00	-339.552775
4.75	-339.552766
4.50	-339.552752
4.25	-339.554291
4.00	-339.554104
3.75	-339.553825
3.50	-339.55352
3.25	-339.552977
3.00	-339.551406

**Tableau 21 :** évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du carbone 5 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G\*\* de l'approche 1

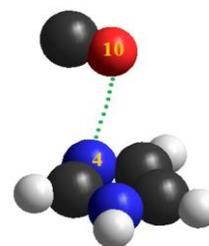


**Courbe 12:** courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31++G\*\* du complexe IM-CO de l'approche 1

- **Approche 2:** le CO est au-dessus du plan de l'imidazole parallèle à la liaison carbone numéro 5 et son hydrogène avec l'oxygène qui pointe vers le carbone numéro 5, comme géométrie prise de départ.



Complexe au départ



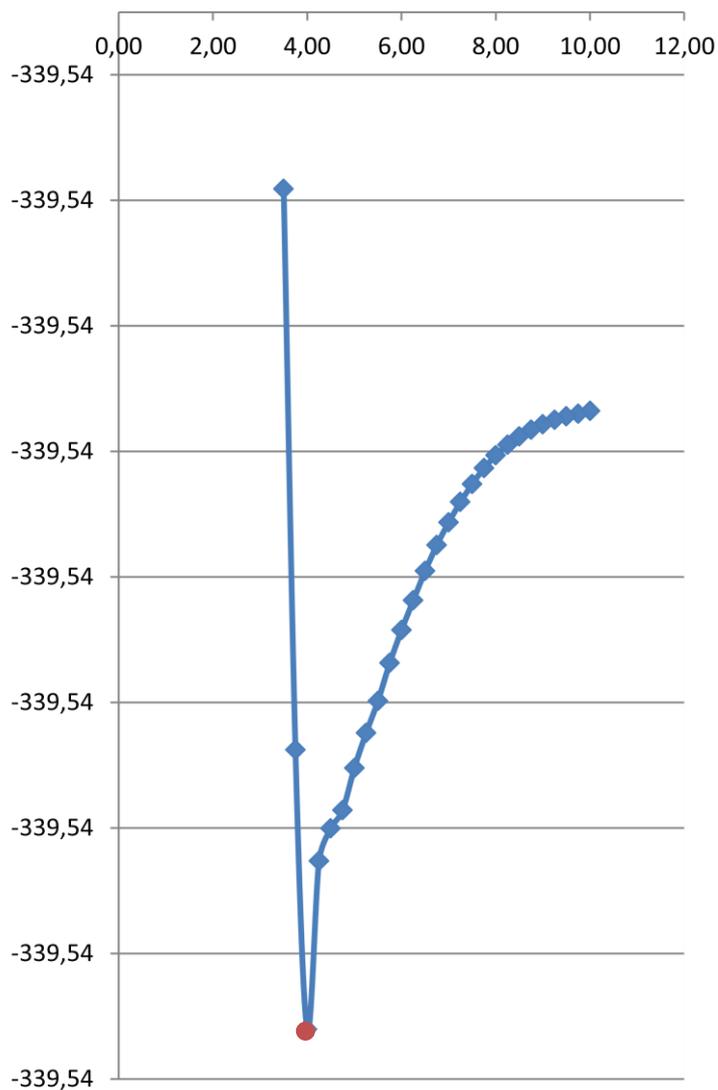
complexe à l'équilibre

		Base 6-31+G*	Base 6-31++G**
<b>Imidazole + CO</b>	<b>r1</b> ( N <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )	1.381264	1.381148
	<b>r2</b> ( C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	1.374460	1.374331
	<b>r3</b> ( C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	1.378875	1.378913
	<b>r4</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>5</sub> )	1.316720	1.316795
	<b>r5</b> ( C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )	1.081863	1.081014
	<b>r6</b> ( N <sub>1</sub> H <sub>7</sub> )	1.010501	1.008909
	<b>r7</b> ( C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> )	1.079973	1.078948
	<b>r8</b> ( C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> )	1.081419	1.080519
	<b>r9</b> ( O <sub>10</sub> C <sub>5</sub> )	4.000000	4.000000
	<b>r10</b> ( O <sub>10</sub> C <sub>11</sub> )	1.137244	1.137247
	<b>a1</b> ( C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	105.071922	105.092867
	<b>a2</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	110.657308	110.634842
	<b>a3</b> ( C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )	105.423104	105.441372
	<b>a4</b> ( H <sub>6</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )	125.913195	125.934118
	<b>a5</b> ( H <sub>7</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	126.447137	126.438867
	<b>a6</b> ( H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	122.225989	122.276353
	<b>a7</b> ( H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	128.074045	128.003437
	<b>d1</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	0.002026	-0.007890
	<b>d2</b> ( C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	-0.006848	0.000024
	<b>d3</b> ( H <sub>6</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )	-179.789383	-179.805834
<b>d4</b> ( H <sub>7</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )	180.050372	180.035403	
<b>d5</b> ( H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	-180.124848	-180.119441	
<b>d6</b> ( H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	-180.071464	-180.062168	
<b>r<sub>min</sub></b> ( O <sub>10</sub> N <sub>4</sub> )	<b>3.866470</b>	<b>3.866290</b>	

**Tableau 22 :** paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO) de l'approche 2 calculés au moyen des deux bases

Dist	Energie (ua)
10.00	-339.544258
9.75	-339.544260
9.50	-339.544261
9.25	-339.544262
9.00	-339.544264
8.75	-339.544266
8.50	-339.544269
8.25	-339.544272
8.00	-339.544276
7.75	-339.544281
7.50	-339.544280
7.25	-339.544295
7.00	-339.544303
6.75	-339.544312
6.50	-339.544322
6.25	-339.544334
6.00	-339.544346
5.75	-339.544359
5.50	-339.544374
5.25	-339.544387
5.00	-339.544401
4.75	-339.544417
4.50	-339.544425
4.25	-339.544438
4.00	-339.544505
3.75	-339.544393
3.50	-339.544170

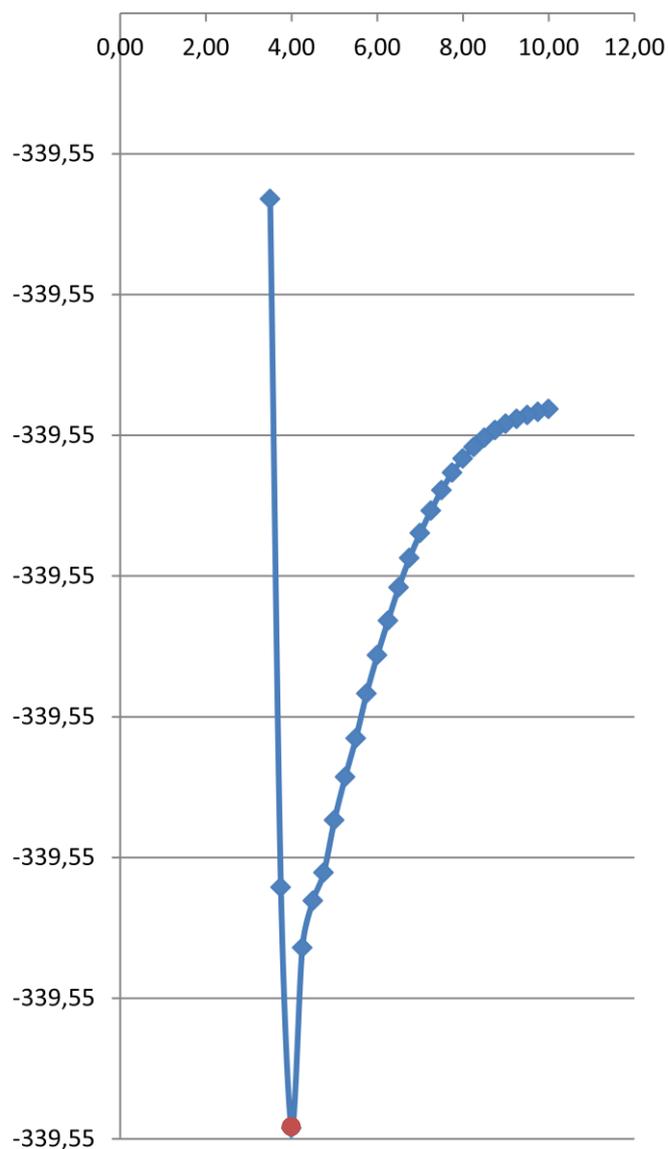
**Tableau 23** : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du carbone 5 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G\* de l'approche 2



**Courbe 13**: courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31+G\* du complexe IM-CO de l'approche 2

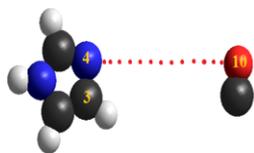
Dist	Energie (ua)
10.00	-339.552840
9.75	-339.552841
9.50	-339.552842
9.25	-339.552844
9.00	-339.552846
8.75	-339.552848
8.50	-339.552850
8.25	-339.552854
8.00	-339.552858
7.75	-339.552863
7.50	-339.552869
7.25	-339.552876
7.00	-339.552884
6.75	-339.552893
6.50	-339.552904
6.25	-339.552915
6.00	-339.552928
5.75	-339.552941
5.50	-339.552957
5.25	-339.552971
5.00	-339.552986
4.75	-339.553005
4.50	-339.553015
4.25	-339.553032
4.00	-339.553096
3.75	-339.553010
3.50	-339.552766

**Tableau 24** : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du carbone 5 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G\*\* de l'approche 2

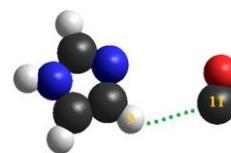


**Courbe 14** : courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31++G\*\* du complexe IM-CO de l'approche 2

- **Approche 3:** le CO approche l'imidazole dans le même plan et parallèle à la liaison 4 – 3 avec l'oxygène qui pointe vers l'azote numéro 4, comme géométrie prise de départ.



complexe au départ



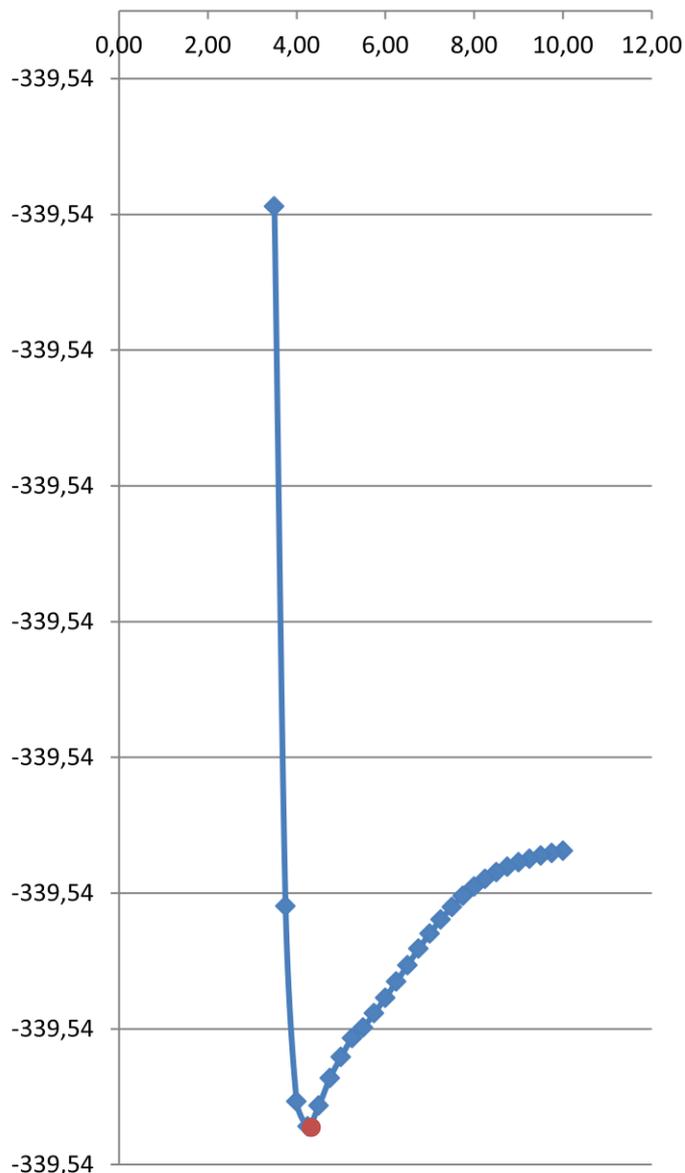
complexe à l'équilibre

		Base 6-31+G*	Base 6-31++G**
<b>Imidazole + CO</b>	<b>r1</b> ( N <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )	1.381475	1.381218
	<b>r2</b> ( C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	1.374551	1.374514
	<b>r3</b> ( C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	1.379127	1.379074
	<b>r4</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>5</sub> )	1.316428	1.316482
	<b>r5</b> ( C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )	1.081813	1.080974
	<b>r6</b> ( N <sub>1</sub> H <sub>7</sub> )	1.010489	1.008944
	<b>r7</b> ( C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> )	1.079980	1.079022
	<b>r8</b> ( C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> )	1.081500	1.080648
	<b>r9</b> ( O <sub>10</sub> N <sub>4</sub> )	4.250000	4.250000
	<b>r10</b> ( O <sub>10</sub> C <sub>11</sub> )	1.136541	1.136657
	<b>a1</b> ( C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	105.065455	105.083929
	<b>a2</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	110.641341	110.631240
	<b>a3</b> ( C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )	105.445810	105.447889
	<b>a4</b> ( H <sub>6</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )	125.914953	125.934216
	<b>a5</b> ( H <sub>7</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	126.430692	126.419123
	<b>a6</b> ( H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	122.232040	122.319343
	<b>a7</b> ( H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	127.997832	127.905812
	<b>d1</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	0.000917	0.000094
	<b>d2</b> ( C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	0.002730	0.000164
	<b>d3</b> ( H <sub>6</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )	-180.004291	-180.000306
<b>d4</b> ( H <sub>7</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )	180.004539	180.000672	
<b>d5</b> ( H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	-180.002800	-180.000247	
<b>d6</b> ( H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	-179.998731	-179.999919	
<b>r<sub>min</sub></b> ( C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> )	<b>3.353180</b>	<b>3.355090</b>	

**Tableau 25 :** paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO) de l'approche 3 calculés au moyen des deux bases

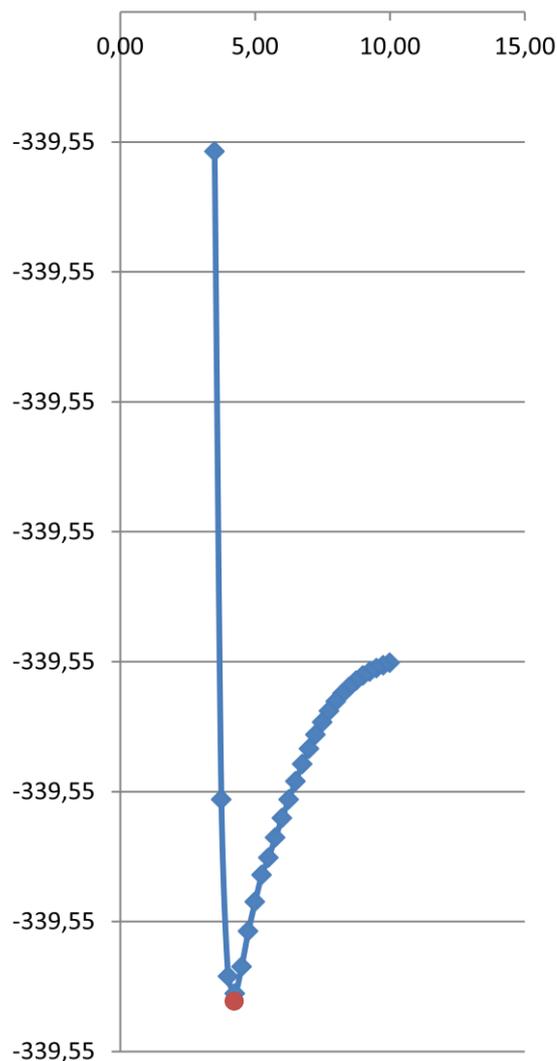
Dist	Energie (ua)
10.00	-339.544268
9.75	-339.544270
9.50	-339.544272
9.25	-339.544274
9.00	-339.544277
8.75	-339.544280
8.50	-339.544284
8.25	-339.544289
8.00	-339.544295
7.75	-339.544302
7.50	-339.544310
7.25	-339.544319
7.00	-339.544329
6.75	-339.544340
6.50	-339.544353
6.25	-339.544365
6.00	-339.544377
5.75	-339.544388
5.50	-339.544399
5.25	-339.544406
5.00	-339.544420
4.75	-339.544436
4.50	-339.544456
4.25	-339.544471
4.00	-339.544453
3.75	-339.544309
3.50	-339.543794

**Tableau 26** : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G\* de l'approche 3



**Courbe 15** : courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31+G\* du complexe IM-CO de l'approche 3

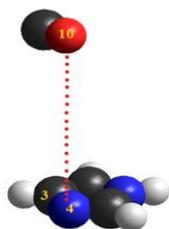
Dist	Energie (ua)
10.00	-339.552850
9.75	-339.552852
9.50	-339.552855
9.25	-339.552857
9.00	-339.552860
8.75	-339.552864
8.50	-339.552869
8.25	-339.552874
8.00	-339.552880
7.75	-339.552888
7.50	-339.552896
7.25	-339.552906
7.00	-339.552917
6.75	-339.552928
6.50	-339.552942
6.25	-339.552956
6.00	-339.552970
5.75	-339.552985
5.50	-339.553000
5.25	-339.553014
5.00	-339.553034
4.75	-339.553057
4.50	-339.553084
4.25	-339.553105
4.00	-339.553092
3.75	-339.552956
3.50	-339.552457



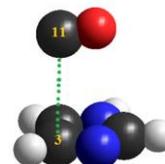
**Tableau 27** : évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G\*\*de l'approche 3

**Courbe 16** : courbe de l'énergie en fonction de la distance en DFT/B3LYP/6-31++G\*\* du complexe IM-CO de l'approche 3

- **Approche 4:** le CO est au-dessus du plan de l'imidazole et parallèle à la liaison 4 – 3 avec l'oxygène qui pointe vers l'azote numéro 4, comme géométrie prise de départ.



Complexe au départ



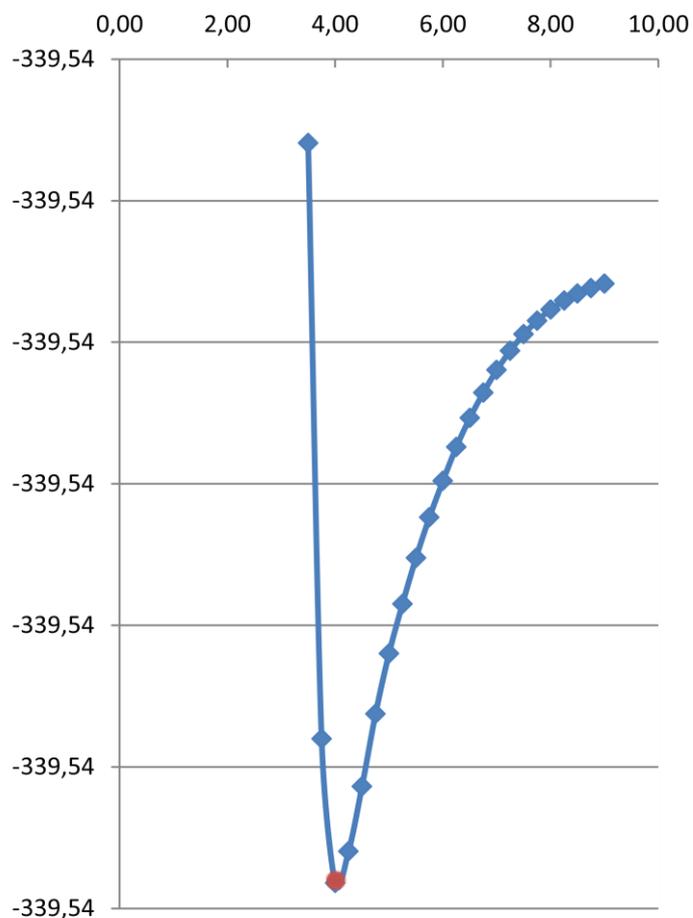
complexe à l'équilibre

		Base 6-31+G*	Base 6-31++G**
<b>Imidazole + CO</b>	<b>r1</b> ( N <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )	1.381518	1.381081
	<b>r2</b> ( C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	1.374676	1.374619
	<b>r3</b> ( C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	1.378872	1.379150
	<b>r4</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>5</sub> )	1.316473	1.316640
	<b>r5</b> ( C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )	1.081812	1.080966
	<b>r6</b> ( N <sub>1</sub> H <sub>7</sub> )	1.010486	1.009019
	<b>r7</b> ( C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> )	1.079985	1.079023
	<b>r8</b> ( C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> )	1.081452	1.080530
	<b>r9</b> ( O <sub>10</sub> N <sub>4</sub> )	4.000000	4.000000
	<b>r10</b> ( O <sub>10</sub> C <sub>11</sub> )	1.137179	1.137401
	<b>a1</b> ( C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	105.057179	105.079072
	<b>a2</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	110.663973	110.652137
	<b>a3</b> ( C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )	105.425802	105.419005
	<b>a4</b> ( H <sub>6</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )	125.914500	126.026778
	<b>a5</b> ( H <sub>7</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	126.446313	126.413111
	<b>a6</b> ( H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	122.223198	122.347163
	<b>a7</b> ( H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	128.095306	127.930058
	<b>d1</b> ( N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	0.004021	-0.010191
	<b>d2</b> ( C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	-0.008631	0.005516
	<b>d3</b> ( H <sub>6</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )	-179.997513	179.894659
<b>d4</b> ( H <sub>7</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )	179.994379	-180.008168	
<b>d5</b> ( H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	-179.997326	179.974443	
<b>d6</b> ( H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	-179.999931	-179.987233	
<b>r<sub>min</sub></b> ( C <sub>11</sub> C <sub>3</sub> )	<b>3.826600</b>	<b>3.826150</b>	

**Tableau 28 :** paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO) de l'approche 4 calculés au moyen des deux bases

Dist	Energie (ua)
9.00	-339.544268
8.75	-339.544271
8.50	-339.544275
8.25	-339.544280
8.00	-339.544286
7.75	-339.544294
7.50	-339.544304
7.25	-339.54431
7.00	-339.544329
6.75	-339.544345
6.50	-339.544363
6.25	-339.544384
6.00	-339.544408
5.75	-339.544433
5.50	-339.544462
5.25	-339.544494
5.00	-339.544530
4.75	-339.544572
4.50	-339.544623
4.25	-339.544669
4.00	-339.544692
3.75	-339.544590
3.50	-339.544169

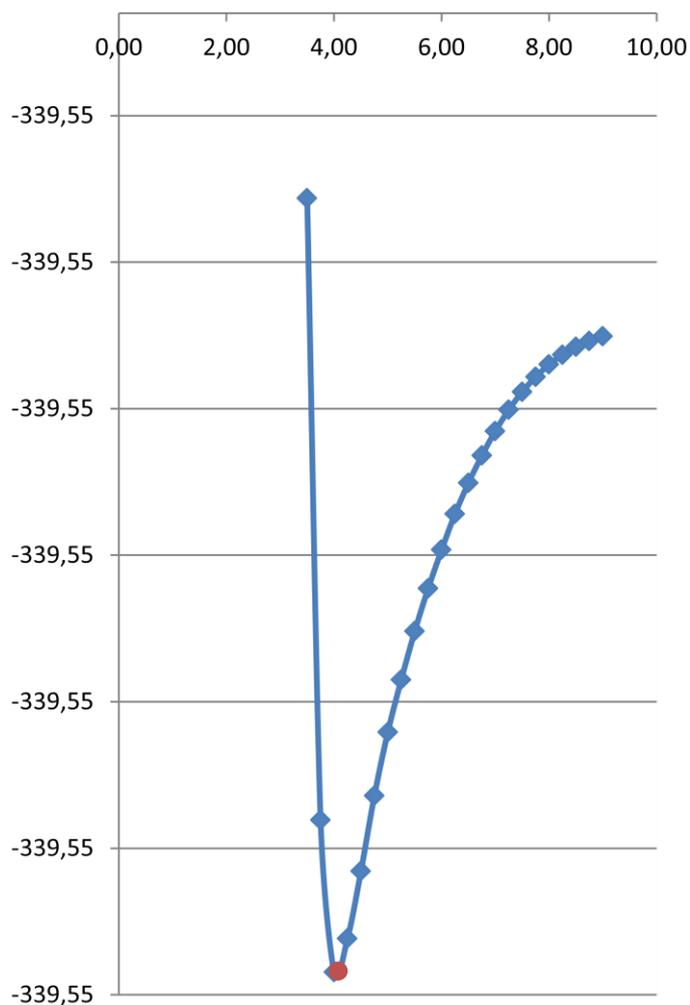
**Tableau 29:** évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène de l'azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G\* de l'approche 4



**Courbe 17:** courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31+G\* du complexe IM-CO de l'approche 4

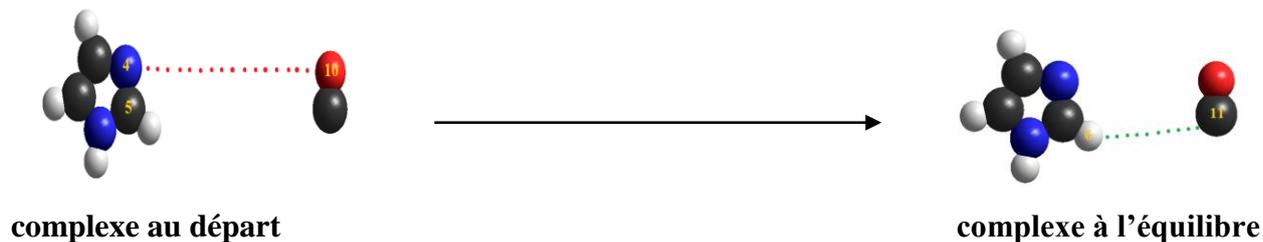
Dist	Energie (ua)
9.00	-339.552850
8.75	-339.552853
8.50	-339.552857
8.25	-339.552863
8.00	-339.552869
7.75	-339.552878
7.50	-339.552888
7.25	-339.552900
7.00	-339.552915
6.75	-339.552932
6.50	-339.552950
6.25	-339.552971
6.00	-339.552996
5.75	-339.553022
5.50	-339.553052
5.25	-339.553085
5.00	-339.553120
4.75	-339.553164
4.50	-339.553215
4.25	-339.553261
4.00	-339.553284
3.75	-339.553180
3.50	-339.552756

**Tableau30:** évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène de l'azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G\*\* de l'approche 4



**Courbe 18:** courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31++G\*\* du complexe IM-CO de l'approche 4

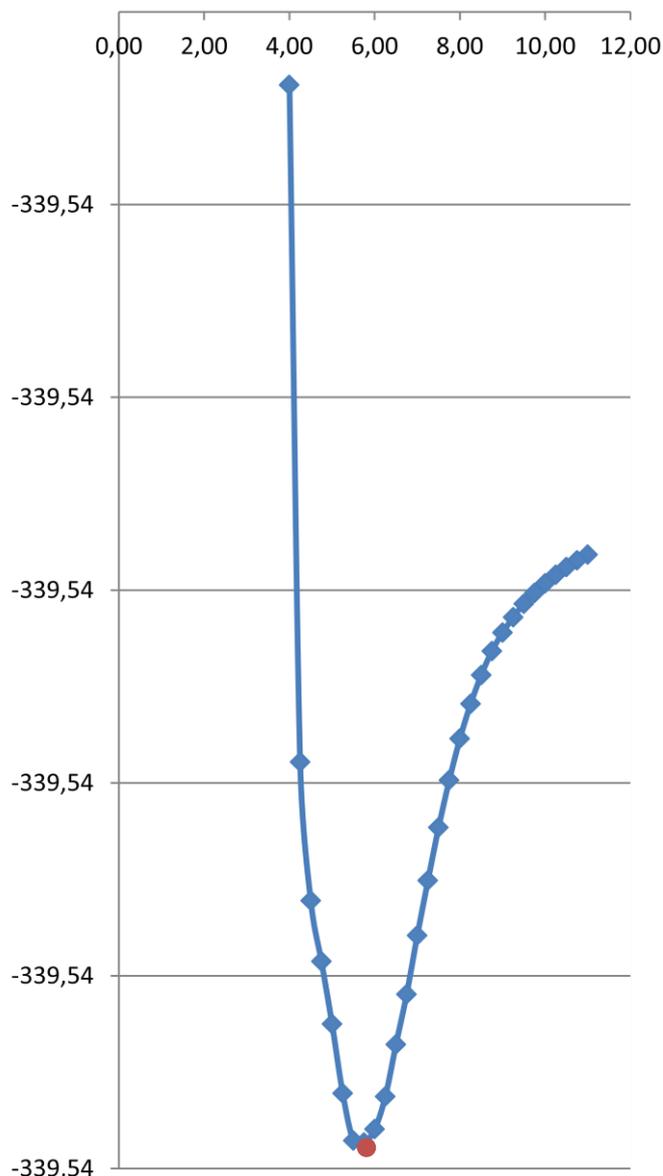
- **Approche 5:** le CO et l'imidazole sont dans le même plan et parallèle à la liaison 4 – 5 avec l'oxygène qui pointe vers l'azote numéro 4, comme géométrie prise de départ.



		Base 6-31+G*	Base 6-31++G**
<b>Imidazole + CO</b>	<b>r1 ( N<sub>1</sub> C<sub>2</sub> )</b>	1.381482	1.381120
	<b>r2 ( C<sub>2</sub> C<sub>3</sub> )</b>	1.374569	1.374450
	<b>r3 ( C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> )</b>	1.378919	1.378990
	<b>r4 ( N<sub>4</sub> C<sub>5</sub> )</b>	1.316525	1.316772
	<b>r5 ( C<sub>5</sub> H<sub>6</sub> )</b>	1.081794	1.080999
	<b>r6 ( N<sub>1</sub> H<sub>7</sub> )</b>	1.010470	1.008956
	<b>r7 ( C<sub>2</sub> H<sub>8</sub> )</b>	1.079991	1.079025
	<b>r8 ( C<sub>3</sub> H<sub>9</sub> )</b>	1.081450	1.080585
	<b>r9 ( O<sub>10</sub> N<sub>4</sub> )</b>	5.750000	4.500000
	<b>r10 ( O<sub>10</sub>C<sub>11</sub> )</b>	1.136991	1.136554
	<b>a1 ( C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub> )</b>	105.061338	105.084782
	<b>a2 ( N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> )</b>	110.671566	110.669744
	<b>a3 ( C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> )</b>	105.408419	105.388039
	<b>a4 ( H<sub>6</sub> C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> )</b>	125.923459	125.983903
	<b>a5 ( H<sub>7</sub> N<sub>1</sub> C<sub>5</sub> )</b>	126.438359	126.420317
	<b>a6 ( H<sub>8</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub> )</b>	122.225413	122.315330
	<b>a7 ( H<sub>9</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> )</b>	128.081696	127.966393
	<b>d1 ( N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub> )</b>	0.001416	0.000457
	<b>d2 ( C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> )</b>	-0.002653	-0.000627
	<b>d3 ( H<sub>6</sub> C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> C<sub>3</sub> )</b>	180.002625	180.000633
<b>d4 ( H<sub>7</sub> N<sub>1</sub> C<sub>5</sub> N<sub>4</sub> )</b>	-180.002443	-180.000854	
<b>d5 ( H<sub>8</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub> C<sub>5</sub> )</b>	180.000732	179.999999	
<b>d6 ( H<sub>9</sub> C<sub>3</sub> C<sub>2</sub> N<sub>1</sub> )</b>	-179.998116	-179.99950	
<b>r<sub>min</sub> ( C<sub>11</sub> H<sub>6</sub> )</b>	<b>4.749300</b>	<b>3.521210</b>	

**Tableau 31:** paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO) de l'approche 5 calculés au moyen des deux bases

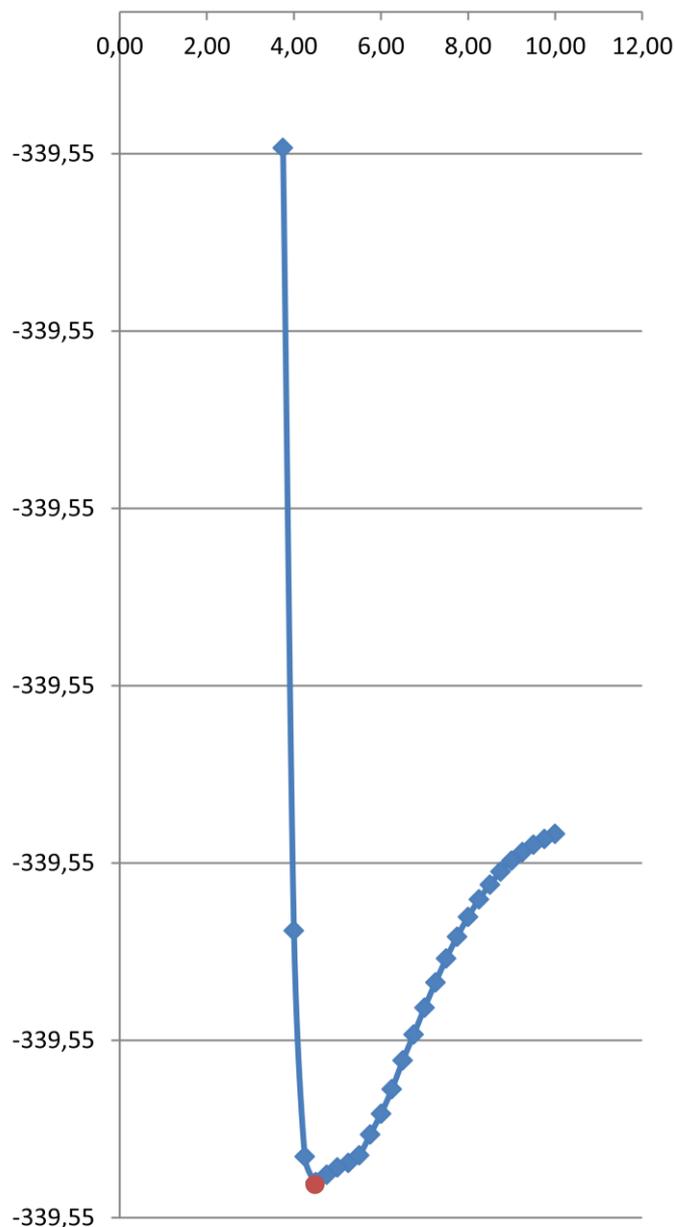
Dist	Energie (ua)
11.00	-339.544256
10.75	-339.544256
10.50	-339.544257
10.25	-339.544258
10.00	-339.544259
9.75	-339.544260
9.50	-339.544261
9.25	-339.544262
9.00	-339.544264
8.75	-339.544266
8.50	-339.544268
8.25	-339.544271
8.00	-339.544275
7.75	-339.544279
7.50	-339.544284
7.25	-339.544290
7.00	-339.544295
6.75	-339.544301
6.50	-339.544307
6.25	-339.544312
6.00	-339.544315
5.75	-339.544317
5.50	-339.544317
5.25	-339.544312
5.00	-339.544305
4.75	-339.544298
4.50	-339.544292
4.25	-339.544277
4.00	-339.544207



**Tableau 32:** évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène de l'azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G\* de l'approche 5

**Courbe 19:** courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31+G\* du complexe IM-CO de l'approche 5

Dist	Energie (ua)
11.00	-339.552838
10.75	-339.552838
10.50	-339.552839
10.25	-339.552840
10.00	-339.552841
9.75	-339.552843
9.50	-339.552844
9.25	-339.552846
9.00	-339.552849
8.75	-339.552852
8.50	-339.552856
8.25	-339.552860
8.00	-339.552865
7.75	-339.552870
7.50	-339.552876
7.25	-339.552883
7.00	-339.552890
6.75	-339.552898
6.50	-339.552905
6.25	-339.552913
6.00	-339.552920
5.75	-339.552926
5.50	-339.552932
5.25	-339.552934
5.00	-339.552935
4.75	-339.552937
4.50	-339.552940
4.25	-339.552932
4.00	-339.552869
3.75	-339.552648



**Tableau 33:** évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène de l'azote 4 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G\*\* de l'approche 5

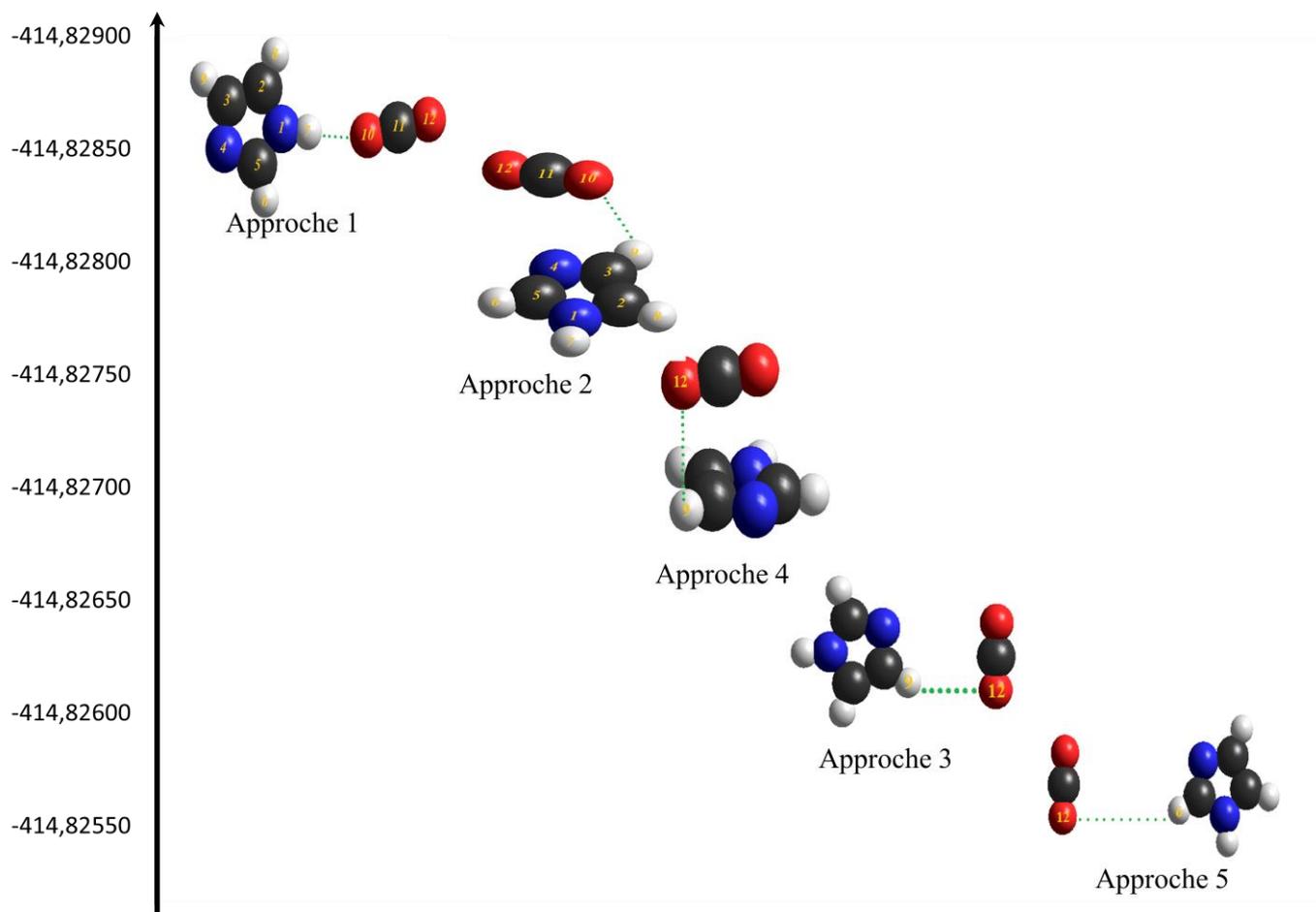
**Courbe 20:** courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31+G\*\* du complexe IM-CO de l'approche 5

### III-Classement des différentes approches :

Le classement des différentes approches nous permet de voir que dans les cinq cas étudiés l'oxygène du dioxyde de carbone se rapproche de l'hydrogène lié à l'azote et l'approche la plus favorable est celle où l'oxygène pointe vers l'hydrogène porté par l'azote numéro 1

Approches	Dist en Å	Energies en ua
Numéro 5	5.465900	-414.825970
Numéro 3	3.459160	-414.826169
Numéro 4	3.465220	-414.826921
Numéro 2	2.830540	-414.828141
Numéro 1	2.253990	-414.828788

**Tableau 34:** Valeurs de l'énergie des distances les plus courtes calculées en base 6-31++G\*\* du complexe IM-CO<sub>2</sub>



**Courbe 21:** Le classement des géométries d'équilibre du complexe Imidazole-CO<sub>2</sub>.

#### IV- Erreur de superposition de bases du complexe (IM-CO<sub>2</sub>)

Dans les tableaux ci-dessous nous avons rassemblé tous nos résultats d'énergie exprimées en Kcal/mol et les distances en Å, pour chacun des gaz CO<sub>2</sub> et CO

	6-31+G*			6-31++G**		
	Dist	BSSE	E <sub>min</sub> + BSSE	Dist	BSSE	E <sub>min</sub> + BSSE
App1	2.24262	0.32	-2.17 (-2.27) <sup>a</sup>	2.25399	0.28	-2.10 (-2.27) <sup>a</sup>
App2	2.84432	0.17	-1.22	2.83054	0.17	-1.23
App 3	3.45768	0.09	-0.07	3.45916	0.09	-0.07
App 4	3.49189	0.19	0.83	3.46522	0.21	-0.85
App 5	5.46523	0.02	0.07	5.46590	0.03	-0.07

**Tableau 35:** résultats des énergies et distances pour les approches avec CO<sub>2</sub>

	6-31+G*			6-31++G**		
	Dist	BSSE	E <sub>min</sub> + BSSE	Dist	BSSE	E <sub>min</sub> + BSSE
App1	2.44024	0.18	-1.11 (-2.31) <sup>a</sup>	2.35425	0.20	-1.12 (-2.31) <sup>a</sup>
App2	3.86647	0.14	-0.01	3.86629	0.15	-0.01
App 3	3.35318	0.09	-0.04	3.35509	0.13	-0.04
App 4	3.82660	0.18	-0.46	3.82615	0.19	-0.48
App 5	4.74930	0.03	-0.07	3.52121	0.11	-0.18

**Tableau 36:** résultats des énergies et distances pour les approches avec CO

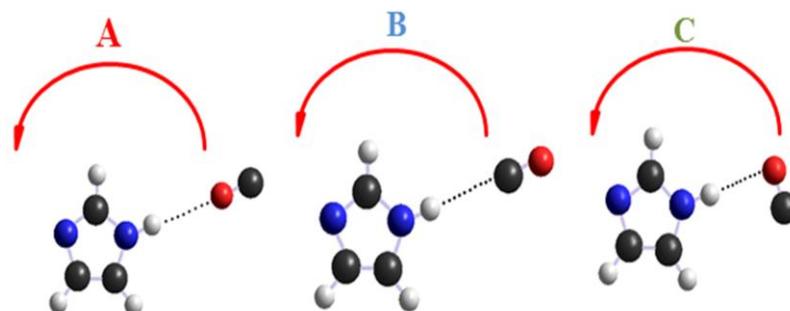
#### V- Différentes approche du CO autour de l'imidazole :

Nous avons orienté le monoxyde de carbone autour de l'Imidazole et nous avons calculé, a une distance optimisée de l'imidazole, au moyen de la DFT/B3LYP en base 6-31+G\*, les énergies des différentes orientations, les résultats sont représentés dans le tableau 37 ci-dessous, dans la première colonne l'angle entre le CO et la liaison N1-H de l'imidazole, dans la deuxième colonne la position du CO par rapport à l'imidazole, la troisième colonne l'énergie en ua, dans le but que les valeurs soit représentatives nous exprimons E(B), E(A) et E(C) dans l'expression suivante :

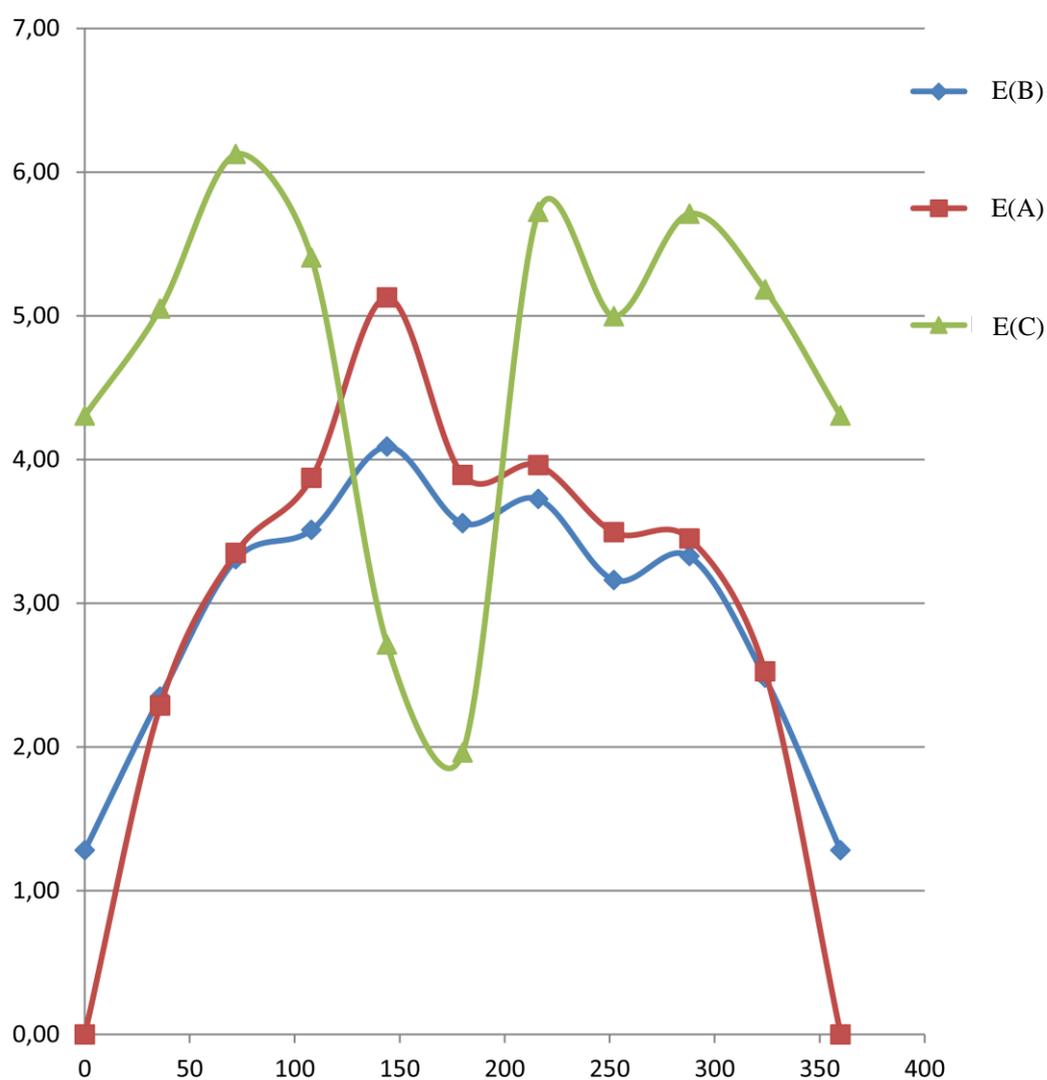
$$E(A), E(B) \text{ et } E(C) = (E + 339,547095) \times 1000$$

$\alpha$ en degré	N° de l'atome	E(B)	E(A)	E(C)
0.000	N1	0.00	1.28	4.30
36.000	N1.....C2	2.29	2.35	5.05
72.000	C2	3.35	3.31	6.12
108.000	C2.....N3	3.87	3.51	5.40
144.000	N3	5.13	4.09	2.71
180.000	N3.....C4	3.89	3.56	1.96
216.000	C4	3.96	3.73	5.72
252.000	C4.....C5	3.49	3.16	5.00
288.000	C5	3.45	3.33	5.71
324.000	C5.....N1	2.52	2.48	5.18
360.000	N1	0.00	1.28	4.30

**Tableau 37 :** l'énergie en ua en fonction de la position du CO autour de l'Imidazole

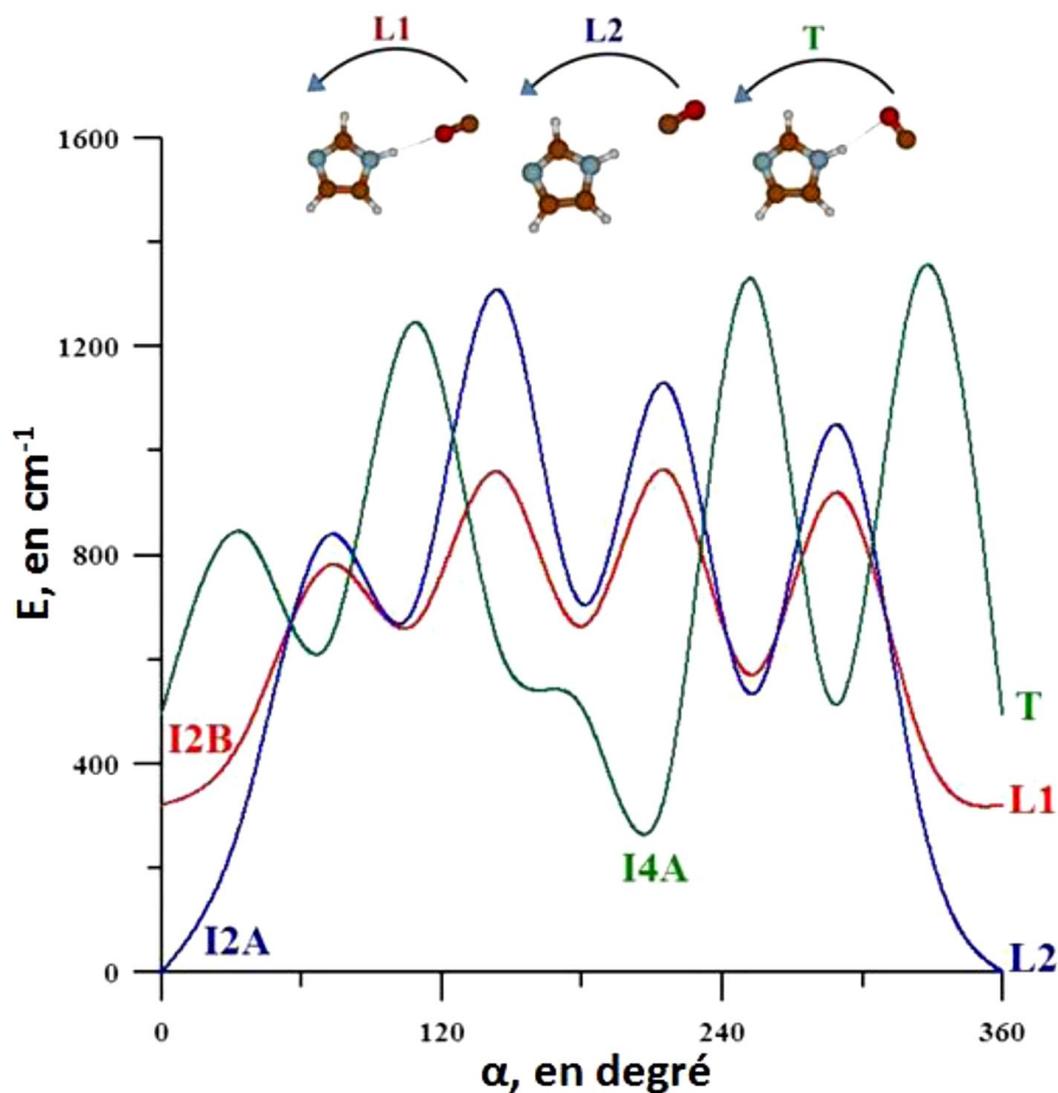


Les trois orientations du CO autour de l'imidazole.



**Courbe 22 :** Variation de l'énergie d'interaction avec l'angle d'orientation du CO autour de l'Imidazole. (A) : le CO est placé de manière à favoriser la formation de liaison par l'atome O; (B) : le CO est placé de manière à favoriser la formation de liaison à par l'atome de carbone ; (C) : la liaison C-O est placée perpendiculairement à la liaison NH de l'imidazole.

Nous présentons ci-dessous une courbe de différentes approches du monoxyde de carbone autour de l'imidazole qui a été traité dans la thèse de doctorat de Mme Delbouha en 2017 au Maroc au moyen de méthodes plus poussé



**Courbe 23** : énergie en fonction de l'angle d'approche des différentes orientations de la thèse de doctorat Mme Delbouha.

Nous observons que nos résultats se rapprochent de ceux calculés en Poste Hartree Fock MP2 en base AVTZ, nos moyen de calcul nous permettent de retrouver l'ordre de stabilité des complexes formés établie au moyens de plus poussé.

Nous avons tenté une réaction d'addition de l'un des gaz CO ou CO<sub>2</sub> sur l'IM en suivant un chemin réactionnel, nous n'avons trouvé aucun chemin qui aboutit à une addition de l'un des gaz. On appliquant la théorie des orbitales frontières on a remarqué que les OM concernées ne sont pas de même symétrie et donc combinaison impossible. Cette addition ne peut se produire de façon thermique, dans ce cas notre méthode de calcul ne nous permet pas de prévoir la voie photochimique. Nos résultats sans en annexe C.

**Références bibliographie:**

[1]- C. Lee, Yang W., and R. G. Parr. Phys. Rev. B, 1988, 37 : 785

[2]- M. J. Frisch ; G. W. Trucks ; H. B. Schlegel ; G. E. Scuseria ; M. A. Robb ; J. R. Cheeseman ; G. Scalmani ; V. Barone ; B. Mennucci ; G. A. Petersson et al. Gaussian 09, Revision A.02 ; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, (2009)

[3]- Samira Dalbouha, Application des méthodes ab initio hautement corrélées à l'étude de la capture et du stockage du CO<sub>2</sub> et de gaz polluants et à l'étude de la spectroscopie des espèces atmosphériques, Thèse de doctorat, 2017, Université Mohammed V-Rabat.

# Chapitre III

Simulation de la  
réaction de

Diels - Alder

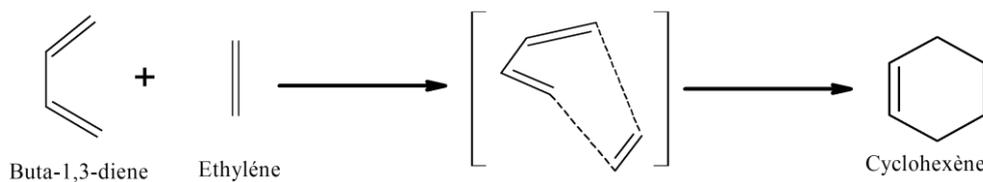
## I- Intruduction :

La réaction de Diels-Alder est une réaction chimique utilisée en chimie organique, dans laquelle un alcène (diénophile) s'additionne à un diène conjugué pour former un dérivé du cyclohexène. Otto Diels et Kurt Alder reçurent le prix Nobel de chimie en 1950 pour les travaux relatifs à cette réaction

En 1950, Otto Diels et Kurt Alder ont reçu le prix Nobel de chimie. Ils ont décrit une réaction très importante qui convient à la formation de liaison carbone-carbone dans un cycle à six chaînons avec un contrôle stéréochimique élevé.



Photos des auteurs Otto Diels et Kurt Alder



Cette réaction peut se faire de façon intra-ou intermoléculaire. Elle permet en principe de contrôler la configuration relative d'au moins 4 centres asymétriques, d'obtenir des composés chiraux avec de bons excès énantiomérique. Elle permet de synthétiser aussi bien des carbocycles que des hétérocycles que des composés à chaînes ouvertes comme des polypropylobates. De plus, elle peut être réalisée dans des solvants non polluants tel que l'eau. les effets des substituants, de milieu et de catalyseurs sur la régiosélectivité et la stéréosélectivité de ces cycloadditions peuvent être rationalisés par le modèle des états de transition des diradicaloïdes[1]

Réaction concertée rupture et formation des liaisons en même temps n'est pas nécessairement à la même vitesse. Tous les atomes intervenants dans la réaction forment un cycle. Cette réaction est exergonique (exothermique) libère d'énergie  $\Delta G < 0$

## II-Approximation des orbitales frontières :

Théorème de Fukui : Dans une réaction ne sont prises en compte que les orbitales plus proches en énergie c'est-à-dire les orbitales les plus hautes occupées (HO) et les plus basses vacantes (BV) [2].

Notre travail consiste à suivre le chemin réactionnel avec la méthode DFT/B3LYP en base 6-31+G\*, qui dans son parcours se termine par la formation du cycle à 6 chaînons selon le procédé de Diels-Alder.

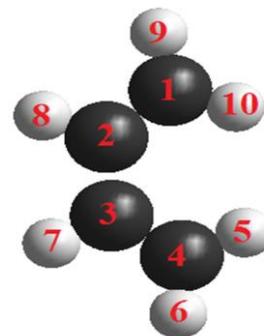
### III-Optimisation géométrique des monomères et l'état de transition :

Les calculs sont fait avec la méthode DFT/B3LYP en base 6-31+G\*, pour chacune des espèces, les molécules de départ, l'état de transition et produit final

#### III- 1- Butadiène :

	Distances interatomiques
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.34283
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.47279
C <sub>1</sub> -H <sub>10</sub>	1.08763
C <sub>1</sub> -H <sub>9</sub>	1.08621
C <sub>2</sub> -H <sub>8</sub>	1.08988

**Tableau 38 :** distances interatomique en Å la molécule étant plane avec des angles de valences de 120° du butadiène

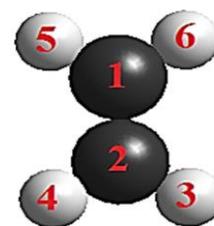


**figure 9:** géométrie du butadiène

#### III-2- Ethylène :

	Distances interatomiques
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.33458
C <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>	1.08792

**Tableau 39:** distances interatomique en Å la molécule étant plane avec des angles de valences de 120° de l'éthylène

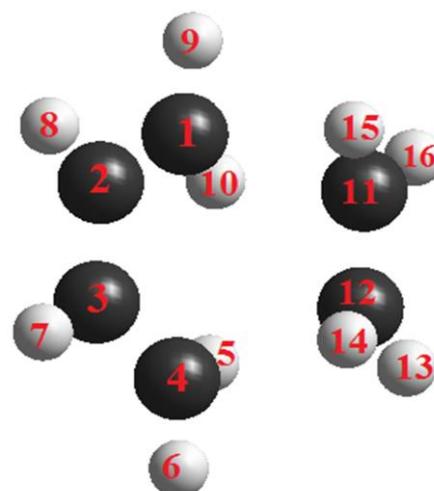


**figure 10:** géométrie de l'éthylène

#### III-3-Etat de transition :

	Distances interatomiques
C <sub>1</sub> -C <sub>11</sub>	2.26529
C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub>	1.39062
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.38659
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.40820
C <sub>11</sub> -H <sub>15</sub>	1.08573
C <sub>1</sub> -H <sub>9</sub>	1.08769
C <sub>1</sub> -H <sub>10</sub>	1.08449
C <sub>2</sub> -H <sub>8</sub>	1.08935

**Tableau 40:** distances interatomique en Å de l'état de transition de la réaction



**figure 11 :** géométrie de l'état de transition.

- Les fréquences de l'état de transition :

	1 <sup>er</sup>	2 <sup>eme</sup>	3 <sup>eme</sup>
Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	-527.5615	132.3898	195.4527

**Tableau 41:** Fréquences de vibration en cm<sup>-1</sup> de l'état de transition

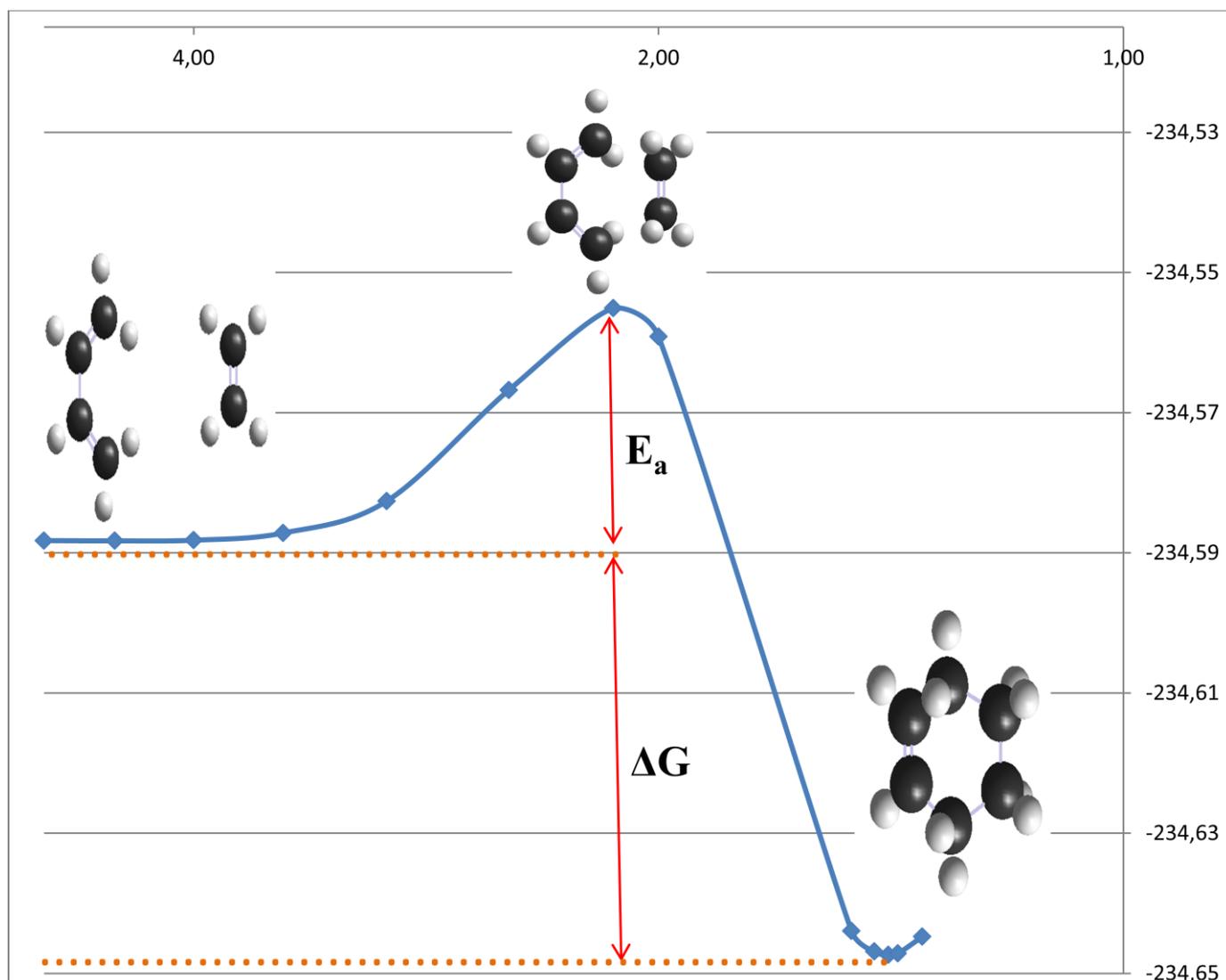
La première fréquence est retrouvée négative ce qui confirme que c'est bien un état de transition.

#### IV-Chemin réactionnel :

Dans le tableau ci-dessous nous représentons l'évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche perturbative de l'éthylène du butadiène

Distance	Energie(ua)
5.00	-234.588247
4.50	-234.588281
4.00	-234.588192
3.50	-234.587163
3.00	-234.582621
2.50	-234.566763
2.14	-234.555082
2.00	-234.559161
1.50	-234.643958
1.45	-234.646863
1.42	-234.647365

**Tableau 42:** Energie du complexe en fonction de la distance intermoléculaire en DFT/B3LYP base 6-31+G\*



**Courbe 24:** chemin réactionnel de formation du cyclohexène.

Calcul des énergies d'activation et de réaction en ua et kcal/mol

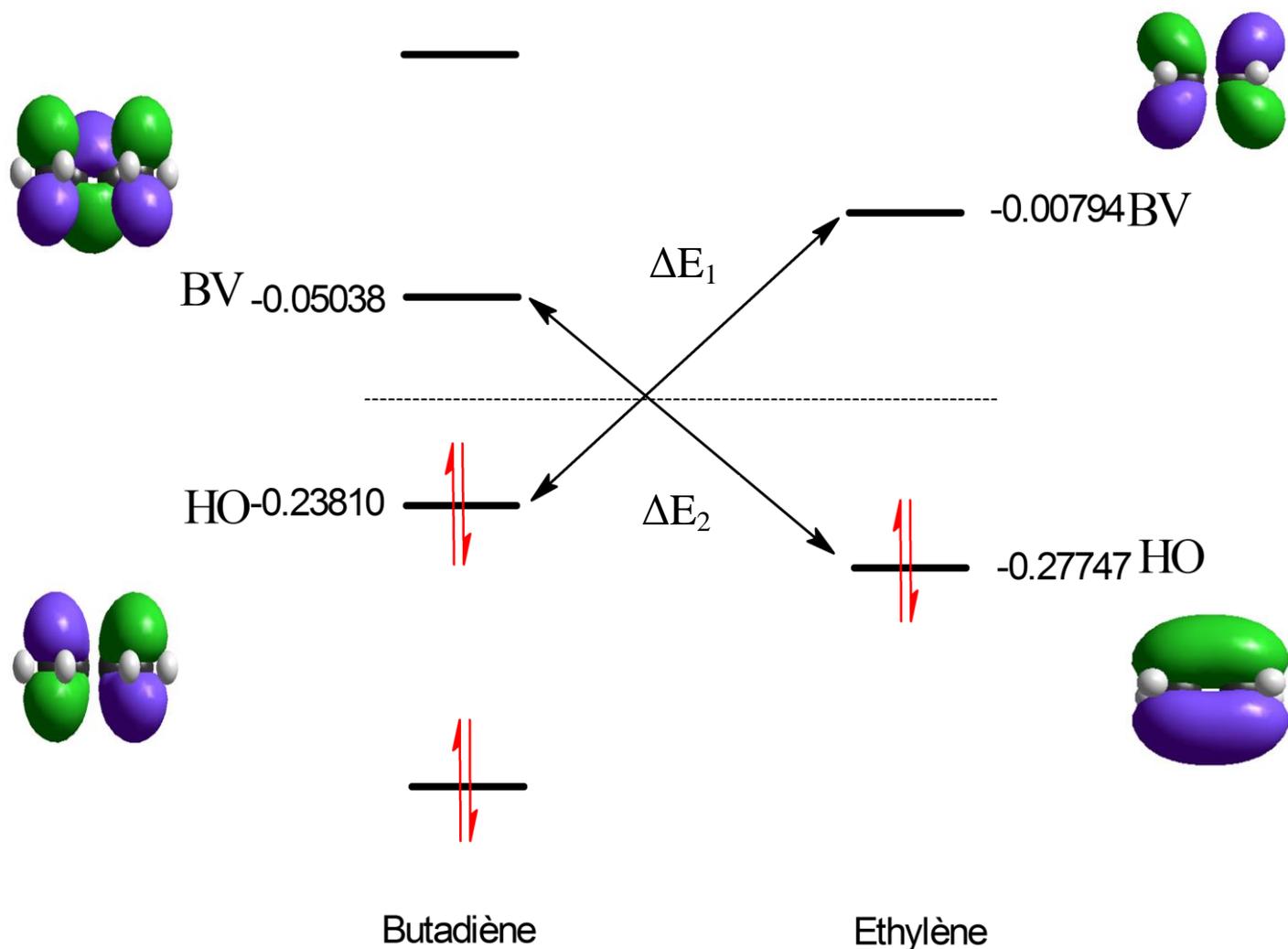
$$E_a \text{ (Energie d'activation)} = E_f - E_i$$

$$\Delta G \text{ (Energie de réaction)} = E_f - E_i$$

Energie	Energie (ua)	Energie kcal/mol
Energie d'activation	0.033164	20.810721
Energie de réaction	-0.059118	-37.097100

**Tableau 43:** énergies d'activation et de réaction

La réaction d'après les valeurs de ses énergies, d'activation et de réaction, est très favorable comme cela est représenté sur la courbe 24.



**figure 12:** Diagramme d'interactions des orbitales moléculaires frontières dans la réaction de fermeture du cycle.

Le diagramme d'énergie nous permet de prévoir les OM (HO et BV) qui assure la formation des nouvelles OM on appliquant la théorie des orbitales frontières donc on doit calculer les différences  $E(\text{HO})$  et  $E(\text{BV})$  des deux molécules qui sont représentés dans le tableau suivants

Energie	Energie ua	Energie kcal/mol
$\Delta E_1$	0.23016	144.42756
$\Delta E_2$	0.22709	142.50110

**Tableau 44 :** différences d'énergies en ua et en kcal/mol

$\Delta E_1$   $E(\text{HO})$  Ethylène et  $E(\text{BV})$  Butadiène ;

$\Delta E_2$   $E(\text{HO})$  Butadiène et  $E(\text{BV})$  Ethylène

**Références bibliographique**

[1] Diels O., Alder K., Liebigs Ann. Chem., 1928,460,98.

[2]-"Reaction de Diels-Alder",Lyon,Romain Barbe,2005-2006.

## Conclusion Générale

Dans ce travail nous nous sommes familiarisés avec les méthodes théoriques de chimie quantique implémentés dans le logiciel Gaussian 2009 qui est une ancienne version mais qui permet d'interpréter des phénomènes physiques et chimiques.

Les calculs d'optimisation géométrique nous ont permis de construire des structures en coordonnées cartésiennes et en coordonnées internes (z-matrices).

La première partie de notre travail est un calcul d'énergie d'interaction entre imidazole et gaz tel que CO et CO<sub>2</sub>, nous avons constaté qu'avec la base 6-31+G\* le CO<sub>2</sub> est à 60% favorisé et avec la base 6-31++G\*\* il est à 80% favorisé. En conclusion le CO<sub>2</sub> est plus favorable à l'interaction avec l'imidazole.

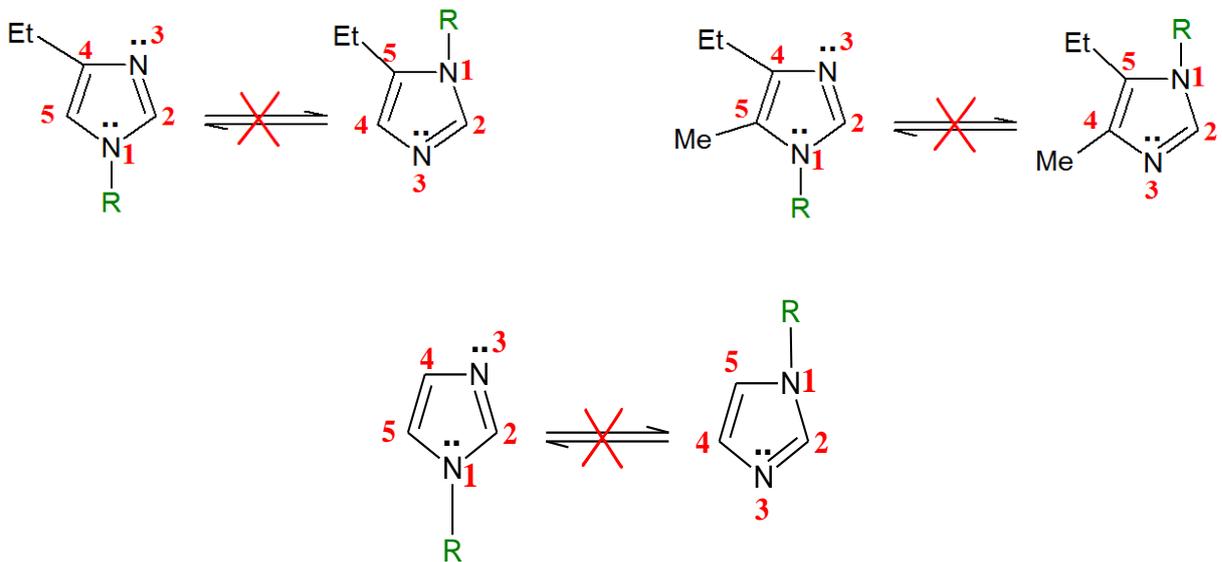
La deuxième partie au moyen de la DFT/B3LYP en base 6-31+G\* afin de déterminer laquelle des trois orientations du CO est favorisé à l'interaction avec l'imidazole et de comparer nos résultats avec ceux fait au moyen de méthodes de calcul poussées post Hartree-Fock en base AVTZ de déterminer l'approche la plus favorable du CO de l'imidazole, nos résultats suivent la même progression.\*

Les chemins que l'on a suivi afin d'établir une réaction d'addition de CO sur l'imidazole n'ont pas abouti et en observant les orbitales moléculaires et en appliquant la théorie des orbitales frontières nous avons confirmé que cette réaction n'est pas thermique et qu'elle sera plutôt photochimique.

Nous avons utilisé le Gaussian09 pour reprendre la réaction de Diels-Alder en appliquant la théorie des orbitales frontières et en traçant la courbe du chemin réactionnel de la fermeture du cycle entre butadiène et éthylène.

# Annexe

## Annexe A:

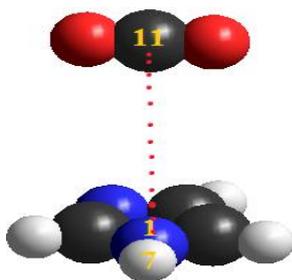


## Annexe B :

**Classes de toxicité : Échelle de  
Hodge et Sterner**

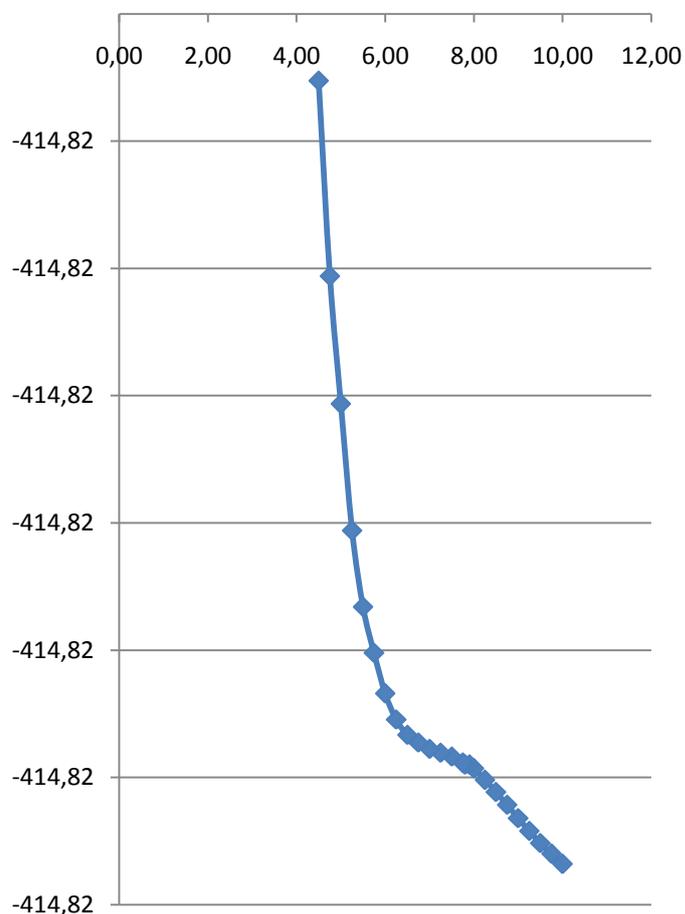
DL <sub>50</sub> orale (rat)	Indice de toxicité
Jusqu'à 1 mg/kg	1 = extrêmement toxique
De 1 à 50 mg/kg	2 = hautement toxique
De 50 à 500 mg/kg	3 = modérément toxique
De 500 à 5 000 mg/kg	4 = légèrement toxique
De 5 000 à 15 000 mg/kg	5 = presque pas toxique
Plus de 15 000 mg/kg	6 = relativement inoffensif

## Annexe C : Réactions

➤ 1<sup>er</sup> reaction :a (O<sub>10</sub> N<sub>4</sub> C<sub>5</sub>)=60°

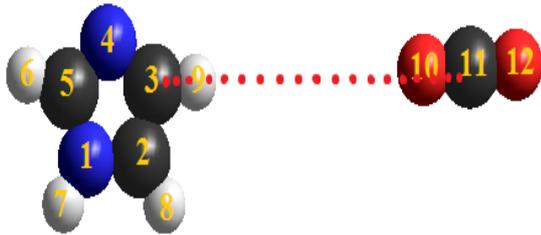
a : Variable	Dist	Energie (ua)
	10,00	-414,81730
	9,75	-414,81730
	9,50	-414,81730
	9,25	-414,81729
	9,00	-414,81729
	8,75	-414,81729
	8,50	-414,81729
	8,25	-414,81729
	8,00	-414,81728
	7,90	-414,81728
	7,80	-414,81728
a : constante	7,75	-414,81728
	7,50	-414,81728
	7,25	-414,81728
	7,00	-414,81728
	6,75	-414,81728
	6,50	-414,81728
	6,25	-414,81728
	6,00	-414,81727
	5,75	-414,81727
	5,50	-414,81726
	5,25	-414,81725
	5,00	-414,817231
	4,75	-414,817211
	4,50	-414,817181

**Tableau :** évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'oxygène du azote 1 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G\*

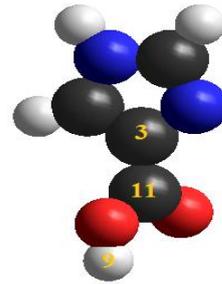


**Courbe:** courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31+G\* du complexe (IM-CO<sub>2</sub>)

➤ 2<sup>ème</sup> réaction :



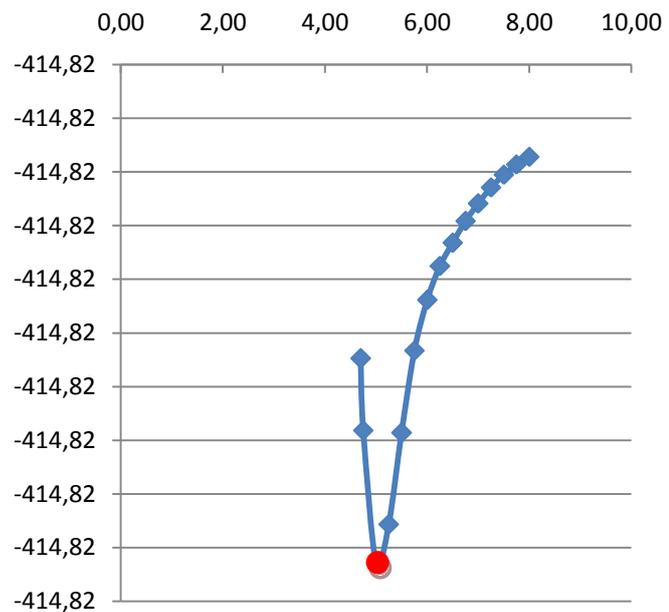
Complexe au départ



Géométrie de produit de la réaction

Dist	Energie (ua)
8,00	-414,817335
7,75	-414,817343
7,50	-414,817352
7,25	-414,817364
7,00	-414,817379
6,75	-414,817395
6,50	-414,817416
6,25	-414,817437
6,00	-414,817469
5,75	-414,817516
5,50	-414,817593
5,25	-414,817678
5,00	-414,817715
4,75	-414,817590
4,70	-414,817523

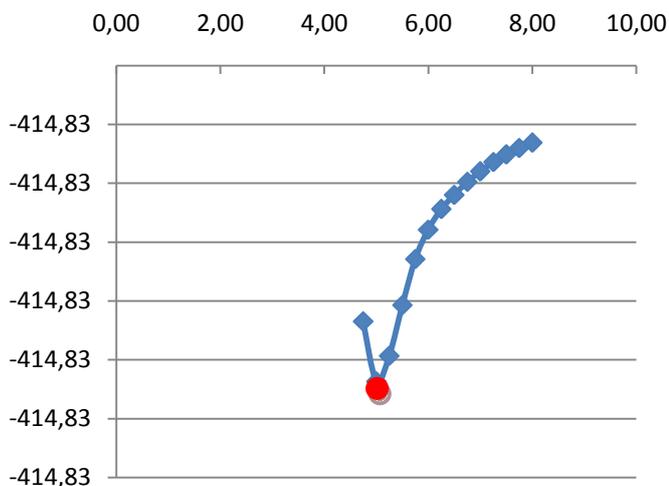
**Tableau:** évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de carbone 11 du carbone 1 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31+G\*



**Courbe:** courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31+G\* du complexe (IM-CO<sub>2</sub>)

Dist	Energie (ua)
8,00	-414,825931
7,75	-414,825940
7,50	-414,825951
7,25	-414,825964
7,00	-414,825980
6,75	-414,825997
6,50	-414,826019
6,25	-414,826044
6,00	-414,826079
5,75	-414,826128
5,50	-414,826207
5,25	-414,826293
5,00	-414,826336
4,75	-414,826234

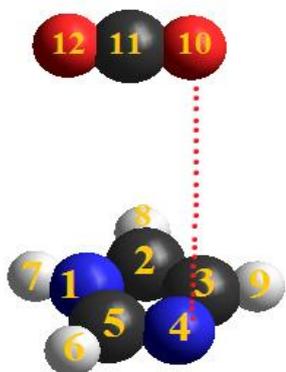
**Tableau :** évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de carbone 11 du carbone 1 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G\*\*



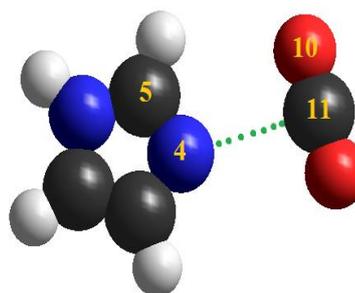
**Courbe :** courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31++G\*\* du complexe (IM-CO<sub>2</sub>)

#### Annexe D :

- Le CO<sub>2</sub> est au-dessus du plan de la molécule de l'imidazole avec l'oxygène qui pointe vers l'azote numéro 4, comme géométrie prise de départ.



Complexe au départ



complexe à l'équilibre

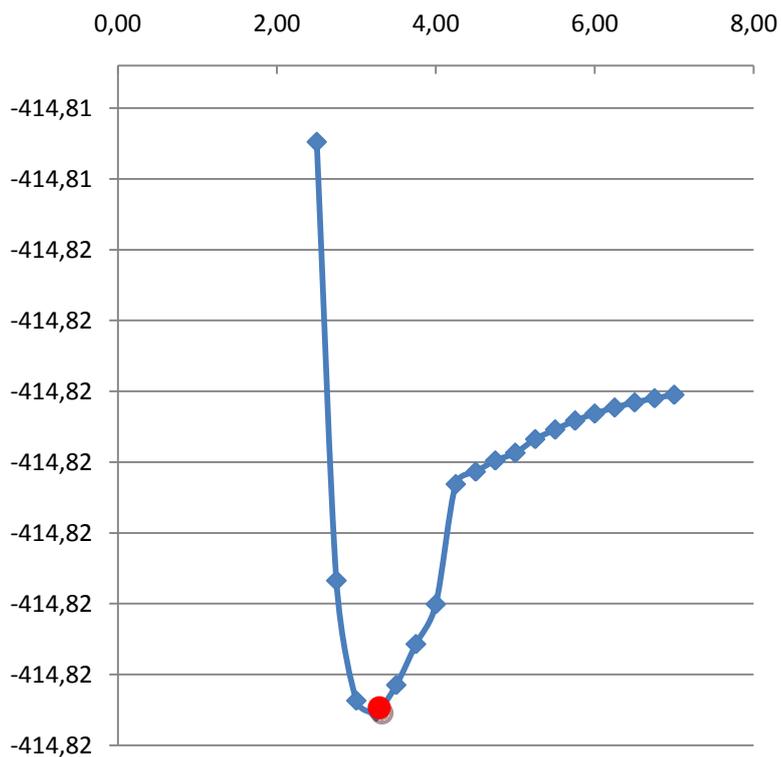
Quand angle (O<sub>10</sub> N<sub>4</sub> C<sub>5</sub>)=90° C<sup>te</sup>

Imidazole + CO <sub>2</sub>	Base 6-31+G*	
	r1 ( N <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )	1.3818285
	r2 ( C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> )	1.3740738
	r3 ( C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	1.3789229
	r4 ( N <sub>4</sub> C <sub>5</sub> )	1.3174506
	r5 ( C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )	1.0816295
	r6 ( N <sub>1</sub> H <sub>7</sub> )	1.0105407
	r7 ( C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> )	1.0105407
	r8 ( C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> )	1.0812966
	r9 (N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )	3.2500000
	r10 ( O <sub>10</sub> C <sub>11</sub> )	1.1713206
	r11 (C <sub>11</sub> O <sub>12</sub> )	1.1682158
	a1 ( C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	105.118491240
	a2 ( N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	110.474775300
	a3 ( C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )	105.644864610
	a4 ( H <sub>6</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )	125.758498270
	a5 ( H <sub>7</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	126.346867470
	a6 ( H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	122.224887100
	a7 ( H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	128.253053510
	d1 ( N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	-0.00313067
d2 ( C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	0.01158103	
d3 ( H <sub>6</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )	180.016855840	
d4 ( H <sub>7</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> N <sub>4</sub> )	180.022863870	
d5 ( H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> )	180.008800420	
d6 ( H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> )	179.978739120	
r <sub>min</sub> (C <sub>11</sub> N <sub>4</sub> )	3.0399000	

**Tableau :** paramètres de la structure d'équilibre du complexe (IM-CO<sub>2</sub>)  
calculés aux moyens deux bases

Dist	Energie (ua)
7,00	-414,817648
6,75	-414,817699
6,50	-414,817758
6,00	-414,817915
5,75	-414,818016
5,50	-414,818143
5,25	-414,818275
5,00	-414,818472
4,75	-414,818579
4,50	-414,818736
4,25	-414,818911
4,00	-414,820606
3,75	-414,821171
3,50	-414,821748
3,25	-414,822125
3,00	-414,821970
2,75	-414,820272
2,50	-414,814076
2,25	-414,798007
2,00	-414,772373

**Tableau :** évolution de l'énergie en fonction de la distance d'approche de l'Oxygène du Azote 1 au moyen de la DFT/B3LYP/6-31++G\*\*



**Courbe:** courbe de l'énergie en fonction de la distance en 6-31++G\*\* du complexe (IM-CO<sub>2</sub>)