



UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

FACULTE DES SCIENCES
ET DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

N° d'ordre :

N° de série :

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Par : ZIGHMI Souad

Thème

Caractérisation Physico-Chimique des conducteurs moléculaires à base de TTF-TCNQ

Soutenu publiquement le : 13 /03/2006

Devant le jury composé de:

LANEZ Touhami	: Professeur	U. Ouargla	Président
DIBI Ammar	: Professeur	U. Batna	Examineur
LADJEL Signi	: Maître de conférence .	U. Ouargla	Examineur
BELAIDI Salah	: Maître de conférence	U. Ouargla	Rapporteur

Dédicace

Mes chères parents, sachez que vous êtes les meilleurs parents qu'une personne peut avoir, si j'avais a choisi mes parents je vous aurais choisi. Vous m'avez donné tout votre amour, votre temps, vous étiez toujours à mes côtés pour me réconforter, me soutenir, et m'épauler.

Vous avez fait de votre mieux pour me donner une bonne éducation, pour me rendre heureuse, et pour que je soit la meilleur de tous.

Je voulais réussir pour vous, pour vous rendre heureux. Je remercie Dieu jour et nuit parce qu'il vous ma donnée.

Je dédie ce travail à :

En premier lieu, à la mémoire de mon père

Ma mère

Mes frères, mes sœurs et leurs enfants sans exception, spécialement a Chehla

La mémoire de Rouza

Ma chère Maroua insaf Melouah

A tous ceux qui me sont chers

Souad (Haloume)

Remerciements

Merci à Dieu pour tous ce qu'il m'a donné.

Je tiens à remercier mon directeur de mémoire, **Dr Salah BELAIDI**, Maître de Conférence à l'université de Ouargla, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes reconnaissances. Je tiens le remercier très chaleureusement pour le soin qu'il m'a apporté à la préparation de ce mémoire, ainsi que pour son attention qui m'a accordé afin de mener à terme ce travail.

Je tiens à remercier le président du jury monsieur **Touhami LANEZ**, professeur à l'université de Ouargla, qui m'a fait l'honneur d'avoir bien accepté de juger mon travail.

Je remercie très infiniment monsieur **Ammar DIBI**, professeur à l'université de Batna, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de faire partie de la commission d'examen de ce mémoire.

Je suis également très reconnaissante à monsieur **Segni LADJEL**, Maître de Conférence à l'université de Ouargla, pour tous les facilités qu'il m'a apporter durant la période de préparation de ce mémoire.

Je voudrais remercier et de fond de cœur la personne qui j'aurais partagé tant de bons et mauvais moments, dont j'ai pu apprécier la grande amitié, mon très chère amie **Noura CHAOUCH**, Maître assistant à l'université de Ouargla, pour tout ce qu'elle fait pour moi.

Je remercie vivement mon enseignant **Mourad korichi**, Maître assistant chargé de cour à l'université de Ouargla, pour ces orientations précieuses tout au long de la réalisation de ce travail sans oublier l'aide morale qu'il ma toujours apportée.

Je remercie très chaleureusement monsieur **Mostafa SAIDAT**, Maître assistant à l'université de Ouargla, pour leur aide en informatique qu'il m'a accordé, pour tous les facilités qu'il m'a apporter durant la période de préparation de ce mémoire.

L'équipe et les responsables de laboratoire VPRS. Je ne serait oublier mes enseignants et mes camarades qui trouvent ici l'expression de mon profond respect

Un grand merci encore est adressé à tous ceux qui d'une façon ou d'une autre m'ont fait part de leurs aide, m'ont encouragé et participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sans oublier personne, je ne pourrais citer tous, merci à tous, que dieu vous protège et vous garde.

LISTE DES TABLEAUX

II.1	Propriétés physico-chimiques et biologiques couramment rencontrées en SAR / SPR.....	41
II.2	Liste des descripteurs usuellement rencontrés dans les études SAR / SPR.....	43
II.3	Méthodes statistiques et non statistiques employées dans les études SAR / SPR.....	44
III. 1	Population de Boltzmann.....	59
III. 2	Energie de tension des conformations les plus stables.....	61
III. 1	Contributions des différents termes à l'énergie stérique totale en kcal /mol.....	62
IV.1	Distances entre atomes en Å (M1).....	68
IV.2	Angles de valence en degré (M1).....	69
IV.3	Angles dièdres en degré (M1).....	70
IV.4	Coordonnées et charges nettes du macrocycle M1.....	71
IV.6	Distances entre atomes en Å (M2).....	72
IV.7	Angles de valence en degré (M2).....	73
IV.8	Angles dièdres en degré (M2).....	74
IV.9	Coordonnées et charges nettes du macrocycle M2.....	75
IV.11	Distances entre atomes en Å (M3).....	76
IV.12	Angles de valence en degré (M3).....	77
IV.13	Angles dièdres en degré (M3).....	78
IV.14	Coordonnées et charges nettes du macrocycle M3.....	79
IV.16	Caractéristiques électroniques des complexes de transfert de charge.....	80
IV.17	Taux de transfert de charge-conductivité.....	82
IV.18	Caractéristiques des complexes.....	83

LISTE DES FIGURES

I. 1	Structures de : (a-1) TTF, (a-2) TCNQ et (b) l'empilement de TTF et de TCNQ dans le TTF-TCNQ.....	08
I. 2	Structure de TMTSF.....	09
I. 4	Echelle de conductivité de quelques isolants, semi-conducteurs et métaux les plus connus.....	10
I. 7	Empilement colonnaire alterné de type Sandwich.....	13
I. 8	Structure de DCHTTF.....	13
I. 9	Empilement colonnaire de type séparé.....	13
I. 10	Structure de BEDT-TTF.....	15
I. 14	Aromaticité lors du passage du TTF au TTF+.....	17
I. 15	Aromaticité lors de passage du TCNQ au TCNQ-.....	17
II. 1	Représentation mécanique d'une structure moléculaire.....	23
II. 2	Elongation entre deux atomes.....	26
II. 3	Déformation des angles de valence.....	26
II. 4	L'angle dièdre formé par les atomes 1-2-3-4.....	27
II. 5	Influence du terme de 1 ^{er} ordre sur la stabilisation des conformations cis et trans.....	28
II. 6	Influence du terme de 2 ^{ème} ordre sur la stabilisation planaire des doubles liaisons.....	28
II. 7	Influence du terme de 3 ^{ème} ordre sur la stabilisation des formes de conformation décalée ou éclipsée.....	28
II. 8	Courbe d'énergie de Van der Waals.....	30
II. 9	Interactions électrostatiques entre deux atomes.....	31
II. 10	Couplage élongation-flexion.....	31
II. 15	Interface graphique de logiciel ChemDraw Ultra.....	51
III. 1	Structures des différents macrocycles.....	56
III. 2	Courbe de variation de l'énergie de tension des conformations les plus stables.	61
III. 3	Diagramme de contributions des différentes énergies à énergie stérique totale....	63

IV. 1	Schéma détaillé du macrocycle M1.....	68
IV. 2	Structure du macrocycle M1.....	68
IV. 3	Schéma détaillé du macrocycle M2.....	71
IV. 4	Structure du macrocycle M2.....	71
IV. 5	Schéma détaillé du macrocycle M3.....	76
IV. 6	Structure du macrocycle M3.....	76

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES GLOSSAIRES

Ab initio	: Méthode quantique de calcul selon les équations de Roothan.
AM1	: Austain Method 1.
BEDT-TTF	: Bis-éthylènedithiotétrathiafulvalène.
CNDO	: Complete Neglect of Differential Overlap.
CHDSBzDTF	: Cyclohexnodisélenabenzodithiafulvalène.
CHDSCPHDTF	: Cyclohexanodisélenacyclopentenodithiafulvalène.
CPDSBzDTF	: Cyclopentenodisélenabenzodithiafulvalène.
CPDSCHDTF	: Cyclopentenodisélenacyclohexenodithiafulvalène.
3D	: Trois dimensions.
DCHTTF	: Dicyclohexyltétrathiafulvalène.
DFT	: Density Functionnal Theory.
DM	: Dynamique Moléculaire.
Dp-Dp	: Dipole-Dipole.
EHT	: Extended Hückel Theory.
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital.
INDO	: Intermediate Neglect of Differential Overlap.
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.
MINDO	: Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap.
MM	: Mécanique Moléculaire.
MM2	: Mécanique Moléculaire 2 (champ d'Allinger N° 2).
MM3	: Mécanique Moléculaire 3 (champ d'Allinger N° 3).
MNDO	: Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap.
OA	: Orbitale Atomique.
OM	: Orbitale Moléculaire.
PCM	: Pro Chemist Model.
PM3	: Parametric Method number 3.
RHF	: Restricted Hartree-Fock.
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire.
RX	: Rayons X.
SCF	: Self Consistent Field.

STO-3G	: Slater Type Orbital 3 Gaussian.
UHF	: Unrestricted Hartree-Fock.
ρ	: Taux de transfert de charge.
$\Delta\varepsilon$: Bande de transfert de charge.
σ	: Conductivité.

Introduction générale

La construction de treillis crée à partir de la construction moléculaire, est la base d'un effort synthétique considérable [1, 2, 3, 4, 5] aussi bien qu'un effort théorique [6, 7, 8] pendant les 20 dernières années. La possibilité pour l'incorporation des propriétés électriques, magnétiques, optiques et structurelles exceptionnelles, dans les matières qui peuvent apparaître des caractéristiques très différentes on comparaison aux treillis continus conventionnels, à conduit cet effort, sur une région qui a fourni beaucoup d'exemples de matières caractérisées par des propriétés physiques variantes comme les complexes de transfert de charge.

Cependant, les études théoriques s'orientent actuellement vers la conception rationnelle « *Rational design* » qui signifie que la connaissance des relations entre les propriétés physico-chimiques et la structure moléculaire, permettent aux scientifiques de développer de nouvelles molécules, avec une assez bonne anticipation [9].

L'utilisation des méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « *Modélisation Moléculaire* ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voir impossible, par la chimie expérimentale [10].

Le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années [10]. Depuis cette époque, l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs a permis à la modélisation moléculaire de s'appliquer à des structures de plus en plus complexes de manière de plus en plus rigoureuse et réaliste [11].

Les conducteurs moléculaires constitue évidemment un aspect important de la chimie théorique, spécialement les conducteurs organiques à base de *Tétrathiafulvalène* (TTF) [12, 13, 14, 15]. En effet, les complexes de transfert de charge et les sels de cations radicaux des dérivés de TTF constituent historiquement les premiers exemples de conducteurs moléculaires [16], et depuis leurs découvertes, les bases théoriques de la conductivité ont été établies dans ce domaine, et les recherches se sont développées et ont pris un essor considérable pour élaborer des matériaux organiques conducteurs plus performants [17], les efforts se sont alors concentrés

essentiellement sur la préparation de deux types de matériaux organiques [17] ; celle des complexes de transfert de charge (CTC) de type *Tétrathiafulvalène-Tétracyanoquinodiméthane* (TTF-TCNQ) et celle des sels d'ions radicaux [17].

Ces dernières découvertes et notamment celle du premier métal organique Le TTF-TCNQ [17, 18, 19] ont eu pour conséquence de réactiver les recherches [17]. Ainsi que, depuis la découverte de la supraconductivité dans quelques sels d'ion radicaux, les recherches se sont intensifiées dans ce domaine et ont abouti à la synthèse de nombreux sels conducteurs et supraconducteurs [20].

Notre démarche s'inscrit dans ce cadre générale, nos effort s'étant plus particulièrement concentrés sur les matériaux organiques dérivés de TTF ; Cependant, le but ultime de cette étude est de corréler les données structurales avec les propriétés physiques de quelques molécules organiques issus de la famille TTF-TCNQ.

Le travail consiste alors, à partir des résultats expérimentaux, à simuler la structure de ces matériaux. En effet, on étudiera par des calculs de modélisation moléculaire, les propriétés conformationnelles de donneurs- π (type TTF) et les complexes de transfert de charge (type TTF-TCNQ).

Le calcul de la structure géométrique permettrait d'aborder l'étude de la structure électronique afin d'expliquer d'une part le phénomène de la conduction et d'autre part de prédire la conductivité de ces systèmes, ce qui laisse présager la synthèse de nouveaux matériaux propices à l'apparition des propriétés de supraconductivité.

Dans le cadre de ce travail, nous commençons le présent manuscrit, par décrire brièvement la méthodologie du plan de ce mémoire. Ce dernier est constitué de deux grandes parties, la première est une synthèse bibliographique. Tandis que la seconde est consacrer aux calculs, résultats et discussions; dans ce qui suit nous aborderons successivement les chapitres des deux parties :

- Dans un premier chapitre, nous présentons des généralités qui concernent les conducteurs organiques spécialement celles à bases de TTF-TCNQ.
- Dans le deuxième chapitre nous décrivons, les méthodes théoriques et les logiciels utilisés pour les calculs. Nous faisons état, brièvement, des méthodes semi-empiriques et empiriques usuelles pour modéliser ce genre de systèmes moléculaires ; ainsi que, quelques informations sur les relations structure-propriété, et les logiciels de modélisation moléculaire utilisés.
- Le troisième chapitre est une étude conformationnelle des donneurs- π dissymétriquement substitués choisi dans cette étude.
- Le quatrième chapitre, regroupe l'étude géométrique et électronique de nos donneurs- π étudiées et leurs complexes de transfert de charge ; ainsi que, la relation structure-taux de transfert de charge-conductivité.

I.1- Introduction

Le tétrathiafulvalène (TTF) et leurs dérivés sont au cœur des recherches intenses dans une tentative de préparer des nouvelles matières organiques [15, 21, 22, 23, 24, 25]. De ce fait, avant d'entamer tout détail concernant ce travail, une présentation des conducteurs organiques spécialement celles à base de tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (TTF-TCNQ) est indispensable.

I.2- Matériaux organiques conducteurs

2.1- Historique

Les premiers civilisations se sont construites grâce à des matériaux naturels : le bois, la pierre, le cuire, l'os, la corne, le lin ou le chanvre. Nous avons ensuite connu, mais plus récemment, l'émergence des matières plastiques [26].

En 1911, Mac Coy et Moore, montrent que les composés organiques pouvaient présenter un comportement métallique. En outre, cinquante ans plus tard, Little suggérait à son tour que des solides organiques appropriés pouvait être des matériaux *supraconducteurs* non seulement à température ambiante, mais également à plus hautes températures [18].

Depuis l'origine, les matériaux ont été classés en deux grandes catégories : les matériaux de structure qu'on utilise principalement pour leurs propriétés mécaniques (construction de bâtiment, armures,...) et les matériaux fonctionnels dont la capacité à conduire le courant électrique [26]. Afin de mesurer les progrès rapides qui ont été réalisés en quelques décennies seulement dans le domaine de la conductivité électrique de la matière organique, il convient de rappeler que, avant les années 50 [18], les molécules organiques étaient reconnues comme étant des isolants [6, 17, 18].

Ce n'est qu'avec la découverte des propriétés conductrices inhabituelles du bromure de pérylène ($\sigma = 10^{-1} \text{ S. cm}^{-1}$) en 1954 par des chercheurs japonais [27], suivie en 1960 par la synthèse de tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) qui a permis l'accès à de nombreux complexes conducteurs ; dès lors les matériaux organiques conducteurs ont pris leur véritable essor [17].

Il existe une classe de conducteurs organiques unidimensionnels dans lesquels les chaînes sont constituées d'empilements alternés de deux molécules cycliques insaturées [28]. Le premier de cette classe ayant été découvert est le TTF-TCNQ [19, 29]. Dans les années soixante dix, avec la synthèse du tétrathiafulvalène (TTF), et de son association en 1972 avec le TCNQ par deux groupes de chercheurs américains [30, 31] apparaissait ce conducteur organique (TTF-TCNQ), dont la conductivité atteint une valeur de $100\,000\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 59 K° [10], les deux molécules impliquées à savoir le tétrathiafulvalène et le tétracyanoquinodiméthane, sont représentées sur la figure I.1, avec leur empilement dans le cristal [28].

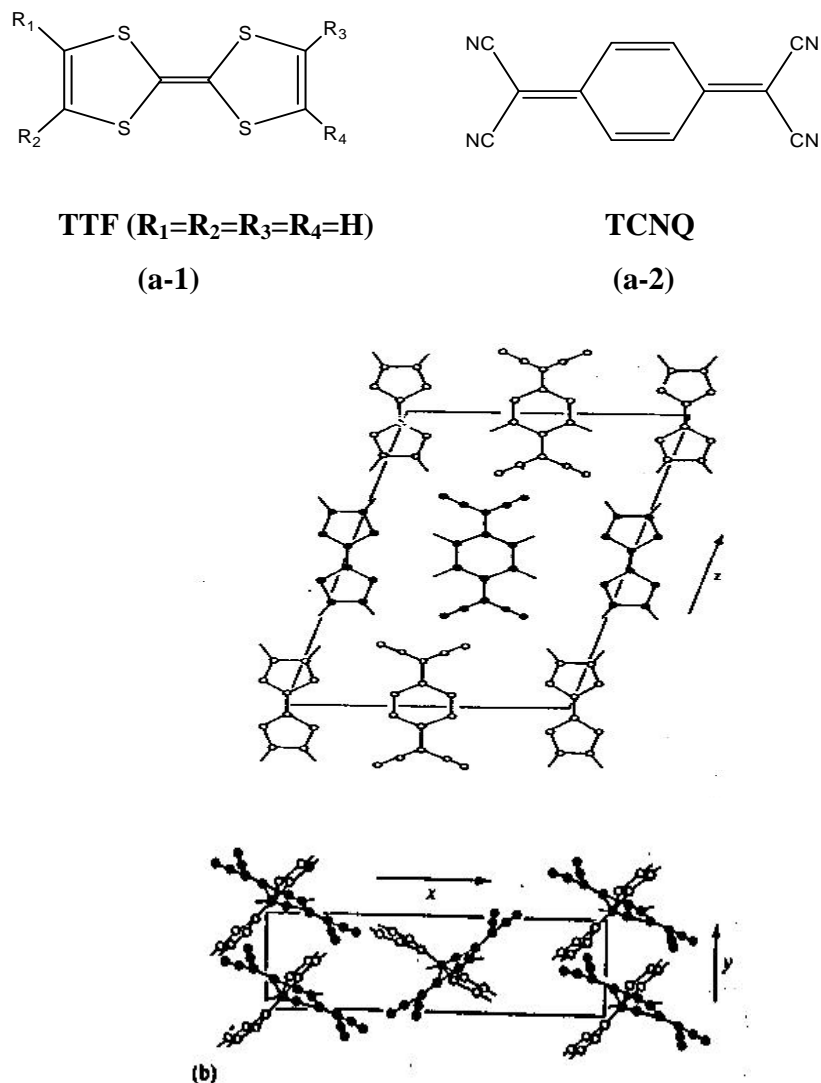


Fig I.1 : Structures de : (a-1) TTF, (a-2) TCNQ et (b) l'empilement de TTF et de TCNQ dans le TTF-TCNQ.

Les prédictions de Littel furent quant à elles partiellement confirmées en 1980 avec la découverte, par Jérôme et collaborateurs, du premier supraconducteur organique à basse température à partir d'un sel de TMTSF (Figure I.2) préparé par K. Bechgaard [18, 32], et qui est le sel dont la formule $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ di-tétraméthyl-tétraseleñafulvalène-héxafluorophosphate [33, 34].

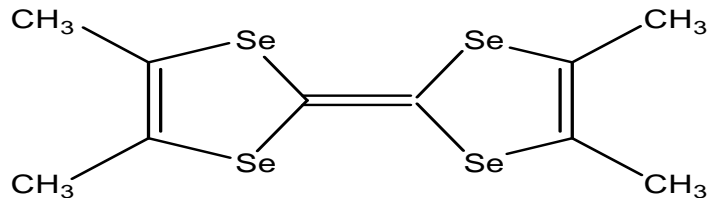


Fig I.2 : Structure de TMTSF.

Depuis la découverte de la supraconductivité dans quelques sels à transfert de charge, les recherches se sont intensifiées dans ce domaine et ont abouti à la synthèse de nombreux sels conducteurs et supraconducteurs [20]. Il est à noter que, les progrès réalisés au cours de ces dernières années ont permis d'accéder à de nombreux supraconducteurs organiques à températures critiques supérieures à 10 K, la figure I.3 en annexe (A) et le tableau I.1 en annexe (B) regroupent quelques exemples de ces composés [17, 35].

2.2- Conductivité des matériaux organiques

La conductivité des matériaux est donnée par la relation suivante [17] :

$$\sigma = 1 / \rho = (1 / R).(L / S)$$

avec :

σ : La conductivité (s.cm^{-1}) ;

ρ : La résistivité ($\Omega \text{ cm}$) ;

R : La résistance (Ω) ;

L : La longueur de l'échantillon (cm)

S : La section (cm^2).

Les matériaux organiques peuvent être classés selon la valeur du conductivité en trois classes à

savoir : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants [17, 28], la figure I.4 illustre le vaste domaine de conductivité de quelques isolants, semi-conducteurs et métaux les plus connus [28].

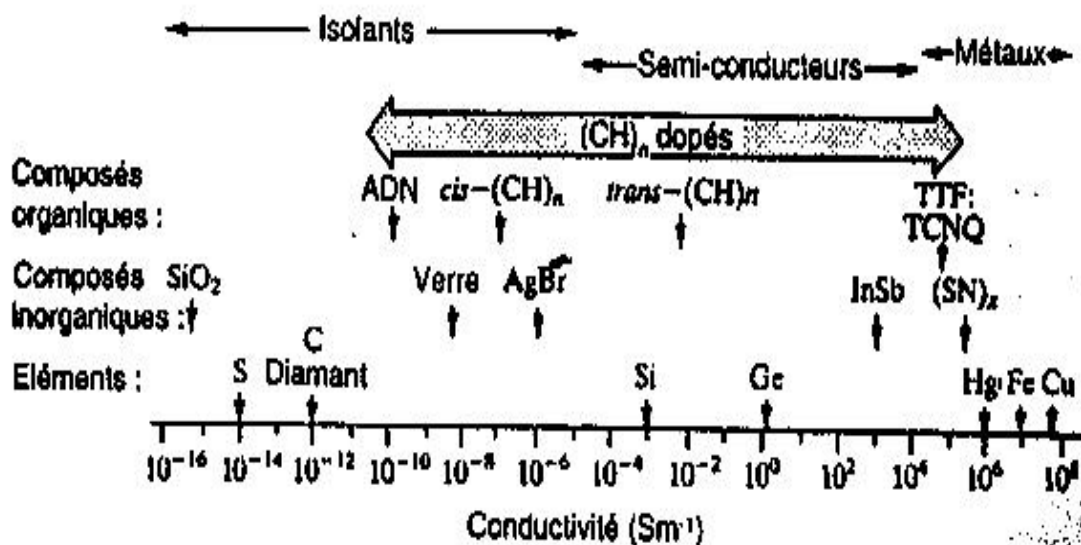


Fig 1.4 : Echelle de conductivité de quelques isolants, semi-conducteurs et métaux les plus connus.

La conductivité électrique du TTF-TCNQ est de l'ordre de $10^2 S \cdot m^{-1}$ à température ambiante et elle augmente lorsque la température baisse jusqu'à 80 K. A température plus basse, la conductivité chute. Le TCNQ est un bon accepteur électronique et il peut accepter des électrons d'atomes de métaux alcalins et former des sels ioniques. Dans le TTF-TCNQ, l'interaction entre les colonnes de chaque type de molécules forme des orbitales délocalisées. Quelques électrons de la bande pleine de plus haute énergie du TTF les traversent pour remplir partiellement une bande de TCNQ, de sorte que les deux types de colonnes ont des bandes partiellement occupées. Environ 0.69 électron par molécule sont transférés [28].

Un tel transfert partiel ne s'effectue qu'avec des molécules comme TTF dont le caractère

donneur d'électrons n'est ni trop faible ni trop élevé. A basse température, le TTF-TCNQ subit une distorsion périodique et sa conductivité chute [28].

Les solides moléculaires comme le TTF-TCNQ qui présentent une conductivité métallique sont souvent désignés *métaux moléculaires* ou *métaux synthétiques* ; le polyacétylène et le TTF-TCNQ sont considérés comme des conducteurs électroniques unidimensionnels car il y a peu d'interactions entre les chaînes dans le cristal [28].

2.3- Présentation des matériaux organiques

Les matériaux organiques sont classés en deux grandes familles : les polymères conjugués dopés et les matériaux cristallins qui sont présentés dans ce qui suit [17] :

2.3.1- Polymères conjugués dopés

Cette catégorie de matériaux organiques est représentée par plusieurs types de polymères comme les polyacétylènes, les polythiophènes et les polymères organométalliques [36].

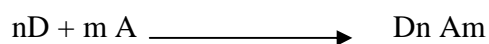
2.3.2- Matériaux cristallins

Cette famille est constituée de deux types de matériaux :

a- Complexes de transfert de charge (CTC)

Les complexes de transfert de charge (CTC) sont des composés stables résultant d'un échange d'électron entre une molécule donneur d'électron D (donneur- π) telle que le tétrathiafulvalène (TTF) et ses dérivés et une molécule accepteur d'électron A, qui est généralement le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) ou une molécule apparentée.

La réaction d'oxydo-réduction qui génère le complexe peut être résumée par l'équation :



Les principales familles des composés organiques donneurs D (Figure I.5) et accepteurs A (Figure I.6) sont listées en annexe (A).

b- Sels d'ions radicaux (SIR)

Ces entités sont également stables, ils font intervenir le cation radical de l'espèce donneur (TTF) et un contre ion souvent inorganique afin d'assurer la neutralité électrique.

La préparation de ces sels peut être concrétisée par voie chimique en utilisant le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence d'un acide tel que HBF_4 ou $HClO_4$. Comme ils peuvent être aussi synthétisés par voie électrochimique selon la procédure d'oxydation anodique en présence d'un sel quaternaire approprié tel que le fluoroborate de tétrabutylamonium ($[C_4H_9]_4NBF_4$).

On peut classer les anions associés aux cations radicaux de type TTF en deux classes :

- Les anions monovalents, qui peuvent présenter différentes géométries ;
- Les anions métalliques, à valence variable.

2.4- Facteurs responsables de la conductivité des métaux organiques

Les différentes études théoriques et expérimentales engagées jusqu'à présent, ont permis de mettre en évidence que la conductivité électrique de ces matériaux est conditionnée par deux critères, l'un d'ordre structural, l'autre purement électronique [17].

2.4.1- Facteurs structurals

2.4.1.1- Modes d'empilement des molécules organiques

a- Complexes de transfert de charge

Il ressort des résultats réalisés par les physiciens du solide, que la conductivité de ces matériaux est liée à des agencements structuraux particuliers des molécules organiques aux sein du cristal. Ainsi, dans les complexes de transfert de charge deux cas d'arrangement peuvent se présenter [17, 37, 38, 39] :

a₁)- Empilement colonnaire alterné de type Sandwich

On remarque, dans cette structure une disposition alternée des donneurs et des accepteurs au

sein d'une même colonne (Figure I.7).

D A D A
 A D A D
 D A D A
 A D A D

Fig I.7 : Empilement colonnaire alterné de type Sandwich.

Ce type de structure rencontré par exemple pour le complexe DCHTTF-TCNQ dicyclohexyltétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (Figure I.8), conduit à des composés irrémédiablement isolants.

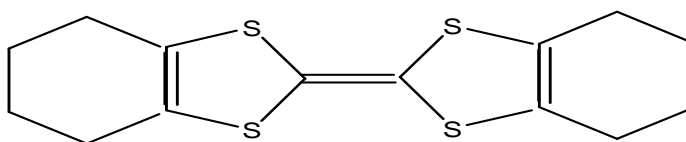


Fig I.8 : Structure de DCHTTF.

a₂)- Empilement colonnaire de type séparé

Dans ce mode d'empilement, on distingue des colonnes de donneurs d'une part, et d'accepteurs d'autre part (Figure I.9), un exemple typique de ce mode d'arrangement est illustré par le complexe tétraméthyltétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane TMTTF-TCNQ [40].

D A D A
 D A D A
 D A D A
 D A D A

Fig I.9 : Empilement colonnaire de type séparé.

b- Sels d'ions radicaux

Les études structurales réalisées sur des sels d'ions radicaux ont montrés que le seul mode

d'empilement possible est celui de type séparé, la conductivité de ces matériaux est influencée d'une façon directe par la régularité des colonnes.

2.4.1.2- Dimensionnalité

Certains conducteurs organiques possèdent des empilements colonnaires réguliers, mais pour lesquels les interactions interchaînes entre les colonnes sont inexistantes, ce système subira à une basse température une transition métal-isolant à cause de la distorsion structurale, connue sous le nom de distorsion de Peirels [16]. Pour éviter cette distorsion structurale à basse température, il suffit de faire évoluer ce système vers *la pluridimensionnalité* [2, 16, 41], pour cela il fallait intensifier les contacts interchaînes, ceci peut être réalisé de différentes manières [17], les efforts ont essentiellement porté sur des modifications structurales [13, 16, 42].

a)- Modifications chimiques du noyau de TTF

L'augmentation de la dimensionnalité semble favorisée en substituant les atomes de soufre du squelette de (TTF) par des atomes de sélénium (ou de tellure) à orbitales (d) plus volumineuses. Ceci pouvait accentuer les interactions interchaînes au sein du système.

Comme l'illustre le cas du $(\text{TMTTF})_2\text{ClO}_4$ et son homologue sélénium le $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, le premier subit une transition métal-isolant à 228 K [43], tandis que le deuxième est supraconducteur à $T_c = 1.2 \text{ K}$ [17,44].

Ainsi, pour accroître le caractère bi- voir tridimensionnel, une autre technique consiste à multiplier le nombre des hétéroatomes dans le donneur, ce qui conduit à un accroissement des contacts interchaînes. Un exemple de ce type de donneurs $-\pi$ est le BEDT-TTF bis(éthylènedithiolo)tétrathiafulvalène (Figure I.10).

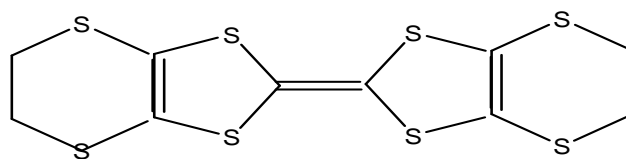


Fig I.10 : Structure de BEDT-TTF.

L'examen structural des matériaux issus de BEDT-TTF, met en évidence un caractère pluridimensionnel. En effet, les sels comme le $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ClO}_4$ et le $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Bn}$ [45] sont des supraconducteurs respectivement à 1.4 et 11.6 K et à pression ambiante [17].

b)- Introduction d'une dissymétrie dans la structure du TTF

Pour que ces molécules peuvent engendrer des matériaux à structure colonnaire et à contacts pluridimensionnels, il semblait important d'introduire une dissymétrie dans le squelette de ces donneurs, comme l'illustre le cas de $(\text{CPDMTSF})_2\text{PF}_6$ hexafluorophosphate de cyclopentylidiméthyltétrasélnafulvalène [46], qui présente un état métallique stabilisé à basse température dû à sa structure bidimensionnelle.

2.4.2- Facteurs électroniques

On conçoit aisément que la création d'une occupation partielle de la bande de conduction est la cause principale d'une conductivité de type métallique, cette occupation partielle nécessite un transfert fractionnaire des électrons de la bande de valence à la bande de conduction [17].

2.4.2.1- Complexes de transfert de charge (CTC)

On sait que la conductivité dans un complexe est attribuée au degré de transfert de charge entre le donneur et l'accepteur, il existe trois différentes situations électroniques déjà évoquées par Engler [17, 47], (Figures : I.11, I.12 et I.13 en annexe A).

- Transfert de charge nul ($\rho = 0$) $\rightarrow \text{D}^0, \text{A}^0$ (complexe moléculaire) ;
- Transfert de charge partiel ($0 < \rho < 1$) $\rightarrow \text{D}^{\gamma+}, \text{A}^{\gamma-}$ (complexe mixte) ;
- Transfert de charge complet ($\rho = 1$) $\rightarrow \text{D}^+, \text{A}^-$ (complexe ionique).

a- Transfert de charge nul

La conductivité dans un complexe résulte des mouvements plus ou moins ordonnés des électrons libres le long des chaînes de donneurs d'une part et d'accepteur d'autre part.

Dans ce contexte, il n'existe plus d'électrons libres mobiles, c'est un complexe moléculaire non ionisé et par conséquent isolant

b- Transfert de charge partiel

Pour expliquer ce phénomène, on considère l'oxydation (ou réduction) d'une molécule sur deux ; le complexe se trouve à l'état de valence mixte ($D^{\gamma+}$, $A^{\gamma-}$) : il n'y a pas de répulsion électron-électron dans une même chaîne, ce qui rend leur délocalisation aisée, le complexe obtenu est conducteur

C- Transfert de charge complet

On note que dans ce cas, les molécules sont totalement ionisées, la délocalisation des électrons d'un ion à un autre implique le passage par des états doublement chargés, énergétiquement très défavorables, ces répulsions coulombiennes inhibent ce transfert électronique et génèrent un complexe semi-conducteur ou même isolant.

2.4.2.2- Sels d'ions radicaux (SIR)

tout comme vu auparavant avec les CTC, les sels de cations radicaux de type TTF_2X amènent les mêmes observations, on distingue dans la plupart des cas, l'état de valence mixte conduisant à des matériaux conducteurs, celui-ci résulte d'une oxydation partielle des donneurs π .

2.4.3- Choix du système donneur-accepteur

Plusieurs chercheurs sont tenté d'établir une corrélation entre la nature des entités de départ, et la conductivité des complexes de transfert de charge obtenus, il faut que les deux molécules constituant le système donneur-accepteur aient des pouvoirs électrodonneurs et électroaccepteurs modérés.

Ce concept à été quantifié par R.C.Wheland et al [48]. Il proposent que ce choix soit tel que la

différence entre les premiers potentiels d'oxydation du donneur $E_{1/2}^1(\text{D})$ et de réduction des accepteurs $E_{1/2}^1(\text{A})$, ne soit ni trop faible, ni trop importante [17].

$$|E_{1/2}^1(\text{A}) - E_{1/2}^1(\text{D})| \leq 0.25 \text{ V}$$

avec :

$$0.1 \text{ V} \leq E_{1/2}^1(\text{D}) \leq 0.4 \text{ V}$$

$$-0.02 \text{ V} \leq E_{1/2}^1(\text{A}) \leq 0.35 \text{ V}$$

2.4.4- Migration d'aromaticité

Pour autant que, les objectifs des chimistes organiciens consistent à l'élaboration d'espèces radicalaires thermodynamiquement stables. Il est à noter que ce phénomène a été attribué par Perlstein et al [49], a un gain d'aromaticité lors du passage de la molécule neutre au cation (ou anion) radical dans une même colonne, un tel phénomène est illustré par les figures suivantes :

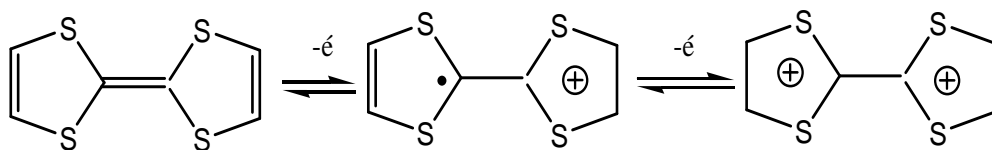


Fig I. 14 : aromaticité lors du passage du TTF au TTF^+ .

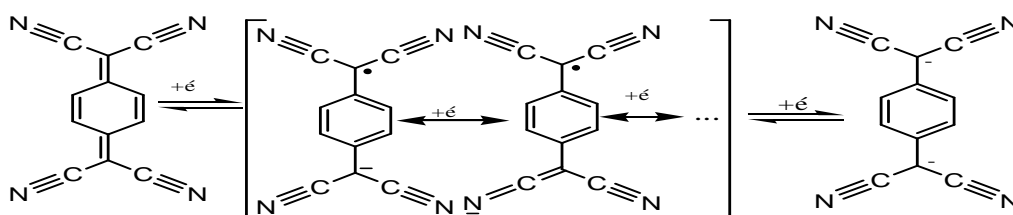


Fig I. 15 : aromaticité lors de passage du TCNQ au TCNQ^- .

II.1- Introduction

La modélisation moléculaire est définie comme étant une application des méthodes théoriques et des méthodes de calculs pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique. Ces méthodes peuvent être relativement simples et utilisables rapidement, ou au contraire elles peuvent être extrêmement complexes et demander des centaines d'heures de temps d'ordinateur, même sur un super-ordinateur. En plus, ces méthodes utilisent souvent des moyens infographiques très sophistiqués qui facilitent grandement la transformation de quantités impressionnantes de nombres en quelques représentations graphiques facilement interprétables [50].

Dans ce chapitre, nous présentons d'une part, une vue d'ensemble de quelques méthodes de calculs, qui sont utilisées couramment pour obtenir un aperçu de la structure électronique des composés chimiques. En effet, les méthodes théoriques de calculs à qui nous avons fait appel dans cette étude sont : PM3, CNDO, EHT, mécanique moléculaire et dynamique moléculaire, et une vue sur les relations structure-propriétés. Et d'autre part, les logiciels de modélisation moléculaire utilisés afin de réaliser cette étude et qui sont les logiciels : PCM5, HyperChem 07 et ChemDraw Ultra 8.0.3.

II.2- Méthodes théoriques de calculs

II.2.1- Nécessité des méthodes

Paul Dirac écrivait en 1929 [51] : « les lois physiques fondamentales nécessaires à l'édification d'une théorie mathématique pour la plus grande partie de la physique et pour toute la chimie, sont entièrement connues ; la seule difficulté, c'est que l'application rigoureuse de ces lois conduit à des équations pas trop compliquées. Il est donc souhaitable de développer des méthodes pratiques approchées d'application de la mécanique quantique, méthodes qui sauraient expliquer les particularités essentielles de système atomiques complexes sans recourir à un calcul excessivement difficile ».

II.2.2- Méthodes théoriques utilisées

La chimie théorique, combine les méthodes mathématiques avec les lois fondamentales de physique pour étudier les processus d'intérêt chimique [52]. Elle est formée de plusieurs méthodes qui peuvent notamment être classées en méthodes quantiques purs, méthodes semi-empiriques, et méthodes empiriques [11, 50]. Dans ce travail, nous avons fait appel à ces deux derniers types, qui sont présentés dans ce qui suit :

2.1- Méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques sont dérivées des méthodes ab initio dont elles reprennent le principe en ne considérant que les électrons de la couche de valence de chaque atome [11, 50, 52, 53]. Et en négligeant le calcul des intégrales rendant compte du recouvrement des orbitales entre elles.

2.1.1- La méthode EHT

La méthode de Hückel étendue EHT (Extended Huckel Theory) à été proposée en 1963 par R. Hoffmann [51], aussi figure-t-elle souvent dans la littérature sous le nom de méthode de Hoffmann. Cette théorie conserve les approximations essentielles de la simple méthode de Hückel, mais prend en considération tous les électrons de valence [51, 54, 55, 56] aussi bien de type π que de type σ . Elle fournit, par un calcul simple, les bases de discussion quantique qualitative des processus chimiques [53, 57].

Dans les variantes les plus courantes de cette méthode, on donne une énergie à chaque orbitale que l'on doit inclure, dont la valeur provient des données spectrales atomiques. On considère que l'énergie d'interaction entre deux orbitales est reliée à leur intégrale de recouvrement (pour l'évaluer, bien sûr, on doit considérer les formes algébriques explicites des orbitales).

Une intégrale de recouvrement est un nombre et nous avons besoin d'une énergie d'interaction. Il est donc nécessaire de multiplier le recouvrement par une énergie. De nombreuses suggestions ont été faites pour cette étape, le résultat du calcul dépend du choix faite. Le plus simple, et le plus utilisé est de multiplier par la moyenne des énergies des orbitales qui interagissent.

On considère que le produit (intégrale de recouvrement x terme d'énergie) est proportionnel à l'énergie d'interaction. Les deux sont reliés par une constante de proportionnalité, la pratique étant d'utiliser la valeur qui donne le meilleur accord avec l'expérience [54].

La méthode de Hückel étendue est précieuse car elle aborde le problème des niveaux d'énergie et des variations de niveaux d'énergie lorsque la symétrie a été épuisée ou qu'aucune symétrie n'existe. Elle est simple, si bien qu'elle peut être appliquée à des fragments moléculaires comme aux solides cristallins, et elle a été largement appliquée aux deux.

Elle n'est pas exigeante en informatique ni en mathématique ; les programmes informatiques sont facilement disponibles, si bien qu'ils peuvent être utilisés par les chimistes pour un usage quotidien. Ainsi, si la séquence de niveaux d'énergie des orbitales moléculaires pour une molécule particulière était déterminée sans l'ombre d'un doute, peut-être par une étude *ab initio* très détaillée, alors les résultats pourraient très probablement, dans une large mesure, être reproduits par un calcul de Hückel étendue. Les avantages de la méthode est qu'elle pourrait même être appliquée aux molécules apparentées avec une fiabilité considérable [54].

2.1.2- La méthode PM3

PM3 (Parametric Method number 3), c'est une méthode semi-empirique de SCF très utilisée pour des calculs chimiques. Elle développée en 1989 par James J.p. Stewart, et elle est une méthode précise, et à été paramétrisée sur la méthode AM1 pour beaucoup d'éléments principaux et quelques métaux de transition [55, 58].

2.1.3- La méthode CNDO

La méthode CNDO (négligence complète du recouvrement différentiel), à été développée par Pople (1965) [50, 51, 58]. C'est la plus simple des méthodes de SCF, et qui a rencontré le plus grand succès [29] pour étudier la structure électronique des molécules [56, 58].

L'approximation de base de cette méthode, consiste à négliger toutes les intégrales biélectroniques où interviennent des distributions de recouvrement. Ainsi que les intégrales de recouvrement S sont également négligées dans la normalisation des OM. Cependant, un grave défaut conceptuel a été introduit : les énergies des OM et l'énergie électronique totale de la molécule, ne sont pas conservées si on fait agir une transformation unitaire sur la base des OA [55].

La paramétrisation de la méthode CNDO, nommée CNDO/2 (1966) donne les meilleurs résultats, lorsqu'on applique à l'étude de la distribution électronique dans les molécules, et au calcul du moment dipolaire ; elle est spécialement adaptée à l'étude des molécules complexes

[59]. Notons que la précision du calcul des moments dipolaires dépend dans une grande mesure du bon choix de la géométrie moléculaire [51, 58].

Pour pouvoir obtenir les valeurs numériques des caractéristiques géométriques des molécules (longueurs de liaisons, angles de torsion,...), il est nécessaire de déterminer au préalable le minimum de l'énergie totale ; la technique CNDO/2 rend possible l'étude du comportement de cette dernière, et de la configuration électronique des molécules lors de divers transitions conformationnelles, telles que la rotation interne autour de différentes liaisons [51, 55].

2.2- Méthodes empiriques

Les fondements de la modélisation moléculaire prennent leurs sources dans les sciences déjà existantes notamment : la mécanique classique et la mécanique quantique [50].

Sous le vocable de modélisation moléculaire on trouve différentes techniques de visualisation, de manipulation, d'analyse et de calcul des structures moléculaires [50, 60]. Elle implique généralement une présentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes de la molécule, suivie de l'application d'une méthode théorique [56].

2.2.1- Importance des méthodes empiriques

Un des buts actuels de la modélisation moléculaire est de reproduire ou prédire qualitativement, et si possible quantitativement, des phénomènes physico-chimiques et bio-organiques de plus en plus fins [50].

La modélisation par mécanique ou dynamique moléculaire permet d'aborder la simulation des propriétés des gros systèmes comportant des milliers, voire des dizaines de milliers d'atomes. Elle permet également la prise en compte des effets du solvant et, ainsi, autorise l'étude des interactions en solution sous des conditions physico-chimiques contrôlées. De tels calculs impliquent des potentiels analytiques qui doivent être ajustés à des résultats d'études quantiques de petits systèmes et à des données expérimentales [61].

Grâce à ces champs de force, les simulations permettent d'accéder aux conformations stables des systèmes macromoléculaires, d'étudier leur dynamique et de comprendre les facteurs contrôlant leurs interactions avec d'autres molécules. Malgré la difficulté d'échantillonner l'espace conformationnel de tels systèmes, des développements récents permettent de calculer

des changements d'énergie libre pour certains processus avec une précision proche de celle des valeurs expérimentales. Ces techniques permettent d'évaluer l'impact d'une modification chimique sur les complexations molécule-macromolécule, ou encore, de décrire l'interaction des espèces ioniques en solution en fonction du solvant. Il reste néanmoins à définir les meilleures approches algorithmiques pour chaque type de système [61].

Aujourd'hui la modélisation moléculaire est devenue un outil indispensable pour représenter et raffiner les structures macromoléculaires obtenues par diffraction des rayons X et par spectroscopie RMN. De surcroît, les algorithmes de simulation permettent d'extraire des informations dynamiques qui sont d'une importance majeure pour comprendre le fonctionnement de ces macromolécules. La simulation avance également dans le traitement des systèmes complexes impliquant des interactions aux interfaces liquide-liquide ou au sein des membranes. Néanmoins, des développements sont encore nécessaires, notamment pour étendre la durée des simulations dynamiques (limitée aujourd'hui à l'échelle de la nanoseconde) et pour traiter des atomes au-delà de la deuxième période (métaux de transition, métaux lourds) [61].

2.2.2- La mécanique moléculaire

Contrairement aux méthodes quantiques qui s'appuient sur la structure électronique de la structure moléculaire [11], les méthodes de mécanique moléculaire s'appuient sur sa seule géométrie afin de calculer son énergie. Ainsi la mécanique moléculaire décrit la structure moléculaire comme une série de particules assimilées à des sphères (atomes ponctuels) de masse et de charge électrique définis [60] et reliées entre elles par des forces mécaniques ; liaisons covalentes déformables de type ressort (Figure II.1), ces forces étant associées à différents termes énergétiques :

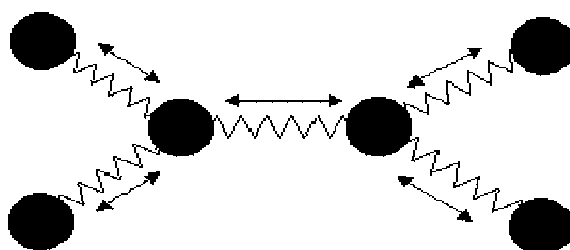


Fig II.1 : Représentation mécanique d'une structure moléculaire.

Le principe appliqué est alors, grâce à une paramétrisation spécifique de la structure, d'optimiser sa géométrie de façon à obtenir une valeur énergétique minimale. Ces méthodes ont pour avantage de nécessiter des temps de calcul relativement courts y compris sur des systèmes comportant un nombre élevé d'atomes, les méthodes de mécanique moléculaires les plus employées étant les calculs de type *MM2* et *MM3* (Molecular Mechanics 2 and 3) développés par N.L. Allinger dès les années 1970 [11].

2.2.2.1- Principe de la méthode

Le terme de mécanique moléculaire correspond à une des méthodes de calcul pouvant être mise en œuvre par les logiciels de modélisation moléculaire. Le but de cette méthode de calcul est de déterminer la géométrie d'une structure moléculaire donnée par minimisation de son énergie. Elle permet également de calculer la variation d'énergie induite par la perturbation de cette structure (lors d'un changement de conformation, d'un changement de configuration, de l'introduction d'une nouvelle fonction...) [11].

Pour remplir ses objectifs, la mécanique moléculaire s'appuie sur une représentation de l'énergie qui est uniquement fonction de la géométrie de la structure. Ainsi, les variables mises en jeu dans l'expression mathématique de l'énergie sont les seules coordonnées internes de la structure :

- Les longueurs de liaison entre deux atomes liés ;
- Les distances entre deux atomes non liés ;
- Les angles de valence entre trois atomes liés ;
- Les angles dièdres entre quatre atomes successifs.

Ces coordonnées étant elles-mêmes définies par la seule position des noyaux entre eux [11]. Les avantages d'une telle approche empirique résident dans la rapidité accrue de calculs et la maîtrise des termes énergétiques employés dans l'expression de l'énergie totale, la simplicité de la forme analytique et la transférabilité des termes énergétiques permettent le traitement de molécules de grande diversité, de taille importante et des systèmes complexes [60].

2.2.2.2- Expression générale de l'énergie

Dans un champ de force, l'énergie est exprimée comme étant la somme de différentes contributions des différentes coordonnées internes de la structure moléculaire à savoir [56] :

$$E(\text{stérique}) = E(\text{totale}) = E(L) + E(\theta) + E(\phi) + E(\text{VdW}) + E(e), \dots \quad (\text{II-1})$$

On distingue dans l'expression précédente les différents termes que l'on rencontre généralement dans les champs de force [11] :

- le terme d'élongation $E(L)$ qui représente l'énergie de déformation des longueurs de liaison ;
- le terme $E(\theta)$ qui représente l'énergie de déformation des angles de valence ;
- le terme de torsion $E(\phi)$ qui représente l'énergie de déformation des angles dièdres ;
- le terme croisé $E_{\text{croisé}}$ qui représente l'énergie de couplage de deux des déformations précédentes (par exemple le couplage entre élongation et déformation angulaire, le couplage entre déformation angulaire et déformation de torsion...);
- le terme $E_{\text{non liés}}$ qui représente les différentes énergies d'interaction à distance entre atomes non liés (par exemple les interactions de Van der Waals, les interactions de Coulomb, les interactions dues à des liaisons hydrogènes...).

L'expression *champ de force* recouvre l'ensemble des fonctions ainsi que les paramètres associés aux différents types d'atomes qu'elles contiennent. Les paramètres ne sont pas des constantes de force et sont caractéristiques d'un champ de force et non d'une molécule, ils vérifient donc le principe dit de "transférabilité" sur lequel repose l'intérêt de cette méthode. Le but est de construire un modèle mathématique qui décrive un ensemble de molécules [50]. Ce modèle mathématique est établi pour représenter aussi précisément que possible les variations de l'énergie potentielle avec la géométrie moléculaire.

2.2.2.3- Expression des différents termes énergétiques

a)- Termes d'élongation des liaisons et de déformation des angles de valence

Les liaisons entre les atomes dans un édifice moléculaire ont souvent tendance à s'allonger ou à se contracter (figure II.2) [56].

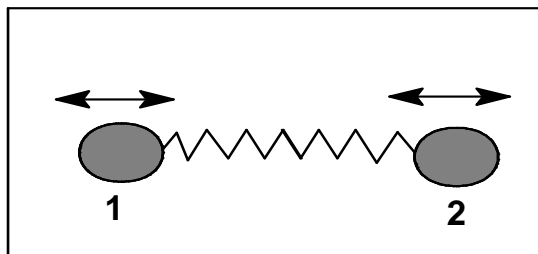


Figure II.2 :Elongation entre deux atomes

Les termes énergétiques représentant la déformation des liaisons et des angles de valence sont représentés par des fonctions harmoniques de Hooke. Ainsi, l'énergie d'élongation est calculée en considérant l'ensemble des liaisons de la structure moléculaire selon la formule [11] :

$$E(l) = \frac{1}{2} \sum_{\text{liaison}} K_s \times (r - r_0)^2 \quad (\text{II.3})$$

avec : K_s : la constante d'élongation pour la liaison considérée ;

r : la longueur réelle de la liaison considérée ;

r_0 : la longueur de référence pour la liaison considérée.

La fluctuation des atomes autour de leur position d'équilibre engendre une déformation des angles de valence (figure II.3) [56].

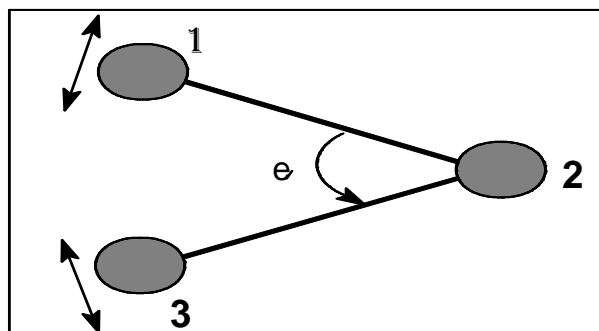


Figure II.3 : Déformation des angles de valence

De même, l'énergie de flexion est calculée en considérant l'ensemble des angles de valences de la structure moléculaire selon la formule :

$$E(\theta) = \frac{1}{2} \sum_{\text{angles}} K_f \times (\theta - \theta_0)^2 \quad (\text{II.4})$$

avec K_f : la constante de flexion pour l'angle de valence considéré ;

θ : la valeur réelle de l'angle de valence considéré ;

θ_0 : la valeur de référence pour l'angle de valence considéré.

b)- Terme de déformation des angles dièdres

Le terme énergétique représentant la déformation de l'angle dièdre formé par les atomes 1-2-3-4 (Figure II.4) [56] est représenté par une fonction développée en série de Fourier et calculé en considérant l'ensemble des angles dièdres de la structure moléculaire selon la formule suivante [11] :

$$E_{\text{torsion}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{angles}} [V_1 \times (1 + \cos(\phi)) + V_2 \times (1 - \cos(2\phi)) + V_3 \times (1 + \cos(3\phi))] \quad (\text{II.5})$$

avec : V_1 , V_2 et V_3 : les constantes de torsion pour l'angle dièdre considéré ;

ϕ : la valeur réelle de l'angle dièdre considéré.

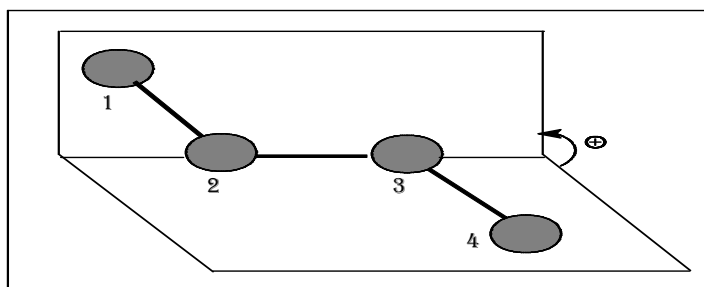


Fig II.4 : L'angle dièdre formé par les atomes 1-2-3-4

Chacun des termes de cette série traduit une stabilisation particulière de l'angle dièdre [11] :

- le terme de 1^{er} ordre agit sur la stabilisation des formes de conformation cis ou trans :

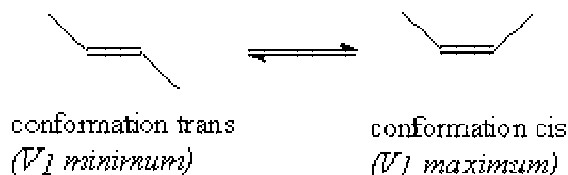


Fig II.5 : Influence de terme de 1^{er} ordre sur la stabilisation des conformations cis et trans.

- le terme de 2^{ème} ordre agit sur stabilisation planaire des doubles liaisons entre atomes de type sp² :

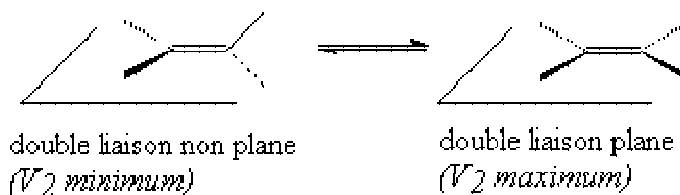


Fig II.6 : Influence de terme de 2^{ème} ordre sur la stabilisation planaire des doubles liaisons

- le terme de 3^{ème} ordre agit sur la stabilisation des formes de conformation décalée ou éclipsée :

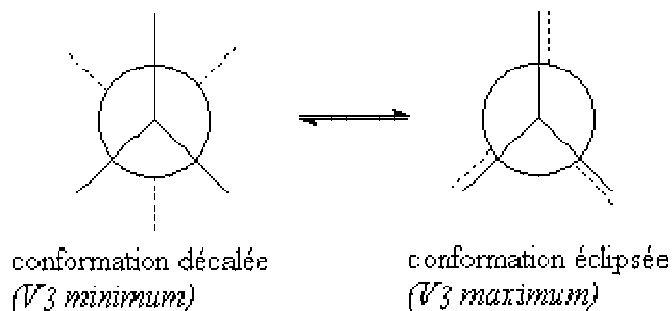


Fig II.7 : Influence de terme de 3^{ème} ordre sur la stabilisation des formes de conformation décalée ou éclipsée.

C)- Termes d'interaction à distance des atomes non liés

Les termes énergétiques représentant l'interaction à distance entre atomes non liés interviennent entre tous atomes séparés par plus de deux liaisons. On parle ainsi, par exemple, d'interactions 1-4, 1-5...

Ainsi, l'énergie de Van der Waals, qui traduit la répulsion des atomes entre eux à courte distance et leur attraction à longue distance, est représentée par un potentiel de Lennard-Jones, et est calculée en considérant l'ensemble des atomes de la structure moléculaire selon la formule [11] :

$$E_{vdw} = \sum_{\text{atomes}} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right) \quad (\text{II. 6})$$

avec : A_{ij} et B_{ij} les constantes de Van der Waals pour les atomes considérés ;

r_{ij} : la distance entre les atomes considérés.

Elle se compose de deux parties, l'une répulsive et l'autre attractive, et peut être exprimée par l'équation suivante:

$$E(\text{vdw}) = \varepsilon^* [-C_1(r^*/r)^6 + C_2 \exp(-C_3(r/r^*))] \quad (\text{II. 7})$$

Avec :

ε^* : paramètre d'énergie qui caractérise la profondeur du puits de potentiel à la distance r^* , appelé aussi "dureté".

r^* : somme des rayons de VdW des atomes interagissants.

r : distance interatomique.

C_1, C_2, C_3 : constantes du champ de force.

On peut donc représenter cette énergie en fonction de la distance interatomique "r" de la manière suivante [56] :

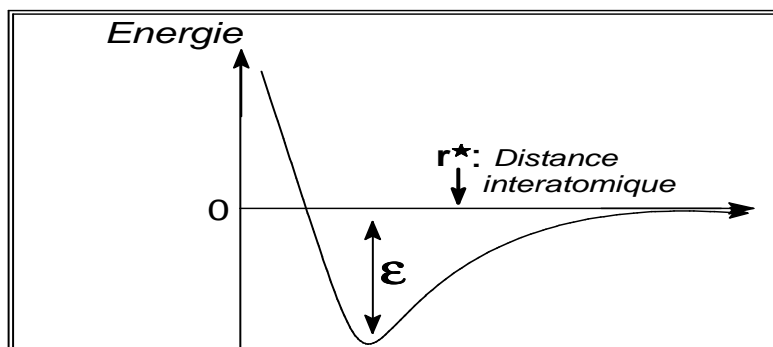


Fig II.8 : Courbe d'énergie de Van der Waals

Par ailleurs, l'énergie de Coulomb, qui traduit les interactions électrostatiques entre atomes (mises, en particulier, en jeu par les hétéroatomes tels l'azote et l'oxygène), est calculée en considérant l'ensemble des atomes de la structure moléculaire selon la formule [11] :

$$E_{elec} = \sum_{\text{atomes}} \frac{q_i \times q_j}{\epsilon \times r_{ij}} \quad (\text{II.8})$$

avec : ϵ : la constante diélectrique du milieu ;

q_i et q_j : les charges des atomes considérés ;

r_{ij} : la distance entre les atomes considérés.

La contribution électrostatique requiert la connaissance des charges formelles portée par les atomes [60]. Les interactions électrostatiques (Figure II.9) peuvent, dans certains cas, prendre une importance considérable, en particulier dans le cas des molécules comportant deux ou plusieurs hétéroatomes, Meyer et al [62] ont proposé d'introduire un terme électrostatique même pour les hydrocarbures. Elle peut s'exprimer à partir des moments dipolaires de chaque liaison selon la formule :

$$E(e) = \mu_1 \mu_2 (\cos X - 3 \cos \alpha_1 \cdot \cos \alpha_2) / D \cdot r_{12}^3 \quad (\text{II.9})$$

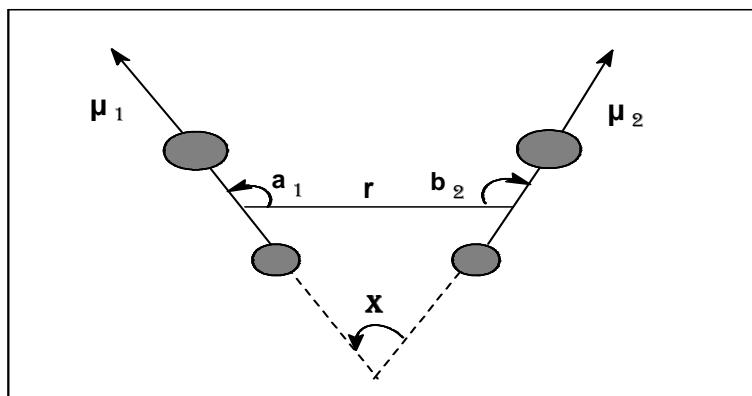


Fig II.9 : Interactions électrostatiques entre deux atomes

r : distance entre les milieux des deux liaisons

μ_1, μ_2 : représentent respectivement les moments dipolaires des deux liaisons.

X : l'angle entre les deux vecteurs moments.

a_1, b_2 : angles formés respectivement entre μ_1 et r et μ_2 et r .

d)- Adjonction de termes croisés

L'ensemble des termes énergétiques répertoriés jusqu'ici représente des mouvements simples des atomes dans la molécule. Pour tenir compte des effets de couplages entre deux mouvements non indépendants, il est d'usage de rajouter un ou plusieurs termes supplémentaires d'interaction. Les plus couramment formulés sont [56]:

- Le terme d'élongation-flexion $E(L, \theta)$ (figure II-10) qui s'exprime par :

$$E(L, \theta) = K_1 f(L - L_0)(\theta - \theta_0) \quad (\text{II-10})$$

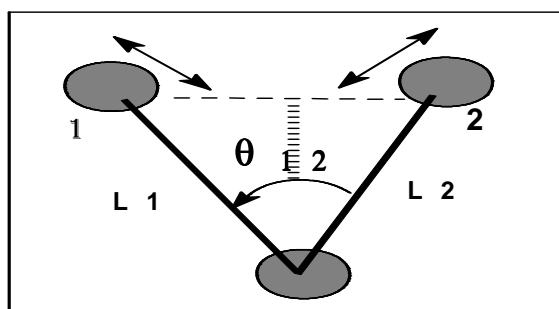


Fig II.10 : Couplage élongation-flexion

- Le terme de flexion-torsion $E(\phi, \theta)$ qui s'exprime par :

$$E(\phi, \theta) = K_2 f(\theta - \theta_0)(\phi - \phi_0). \quad (\text{II-11})$$

2.2.2.4- Minimiseurs d'énergie

La stabilité de la structure tridimensionnelle d'une molécule est déterminée par les interactions intramoléculaires et les interactions avec le milieu extérieur. En effet la stabilité des molécules consiste à déterminer les minima d'énergie globale [60, 62], de ces interactions, ce qui représente l'objectif de la mécanique moléculaire. Ainsi qu'une minimisation de l'énergie implique une computation successive et interactive d'une molécule à partir d'une conformation initiale, soumise à une optimisation géométrique complète, qui engendre une structure dont l'énergie atteigne un minimum local [50].

Cette détermination de la conformation moléculaire de plus basse énergie est effectuée par minimisation de l'énergie. Elle peut se faire selon différentes méthodes mathématiques, leur principe étant d'ajuster (à partir d'une conformation initiale) les paramètres géométriques de la structure moléculaire de façon à minimiser la valeur de la fonction énergétique [11].

Cependant, aucune méthode peut garantir de façon absolue l'obtention de la plus basse énergie qui représente le minimum globale, mais permet d'obtenir le minimum le plus proche de ce dernier. Soulignant que le problème des minimums locaux est l'inconvénient majeur de ce type de méthodes [50].

4.1- Algorithmes de minimisation

La fonction de l'énergie interne, est définie comme étant une fonction de $3N$ variables (N : nombre d'atomes de système étudié). C'est cette fonction objectif $F(x)$ qu'il faut minimiser où x représente l'ensemble des coordonnées de la molécule, elle représente un minimum absolu et un grand nombre de minima locaux. Il existe plusieurs algorithmes conduisent dans les meilleurs des cas à un minimum relatif de faible énergie et l'on ne peut qu'espérer, qu'il n'est pas trop éloigné du minimum absolu [50].

4.2- Méthodes de minimisation de l'énergie

Les diverses méthodes ne diffèrent que par le choix de la direction s^k . il existe de nombreux algorithmes de minimisation pour les fonctions à $3N$ variables, les plus couramment utilisés sont [50]:

- La méthode de la plus grande pente « Steepest descent » ;
 - La méthode Gradient Conjugué ;
-

- La méthode de Newton Raphson ;
- La méthode Réduit Simulé.

Le principe de base est qu'on recherche le jeu de coordonnées cartésiennes, qui réduit à son minimum la somme de toutes les contributions énergétiques dues aux déformations des coordonnées internes et aux interactions entre atomes non liés. En principe, il suffit de prendre la dérivée première de l'énergie stérique par rapport à chacun des degrés de liberté de la molécule et de trouver l'endroit sur l'hypersurface énergétique où, pour chaque coordonnée r_i :

$$(dE / dr_i) = 0 \quad (II.12)$$

Les procédures pour atteindre ce but sont de deux types : les unes utilisent uniquement la pente de la surface (dérivée première), les autres, à la fois cette pente et la courbure de la surface (les dérivées première et seconde).

a)- Méthode « Steepest Descent »

La méthode de la plus grande pente est utilisée par Wiberg (1965) comme un premier programme de minimisation, pouvant effectuer une optimisation de la géométrie. Après avoir calculé l'énergie correspondant à une géométrie initial, on déplace chaque atome individuellement selon ses trois coordonnées cartésiennes et l'on recalcule l'énergie après chaque déplacement. Ceci revient à calculer la dérivée première uniquement, ensuite, on déplace tous les atomes sur une distance qui dépend de (dE / dr_i) , et ainsi de suite. Cet algorithme suivra donc la direction imposée par les forces interatomiques.

En effet, la méthode consiste à rechercher la direction de plus grande pente au cours de la quelle la fonction objectif $F(x)$ décroît le plus rapidement. La direction suivie, sera celle indiquée par l'opposé du gradient d'énergie, c'est-à-dire la direction de la plus grande pente de la fonction de l'énergie, dans laquelle cette dernière diminue le plus vite.

Généralement, la méthode «Steepest Descent » est utilisée pour ajuster les contacts interatomiques forts d'une structure initiale. Dans cette méthode, on peut définir un pas (déplacement) α , qui est un changement de variable ou un angle de rotation autour d'une liaison, en effet, on fait varier α et on examine l'effet sur l'énergie, on recherche une diminution d'énergie, si cette dernière diminue on augmente α car on a plus de chance d'aller vers un minimum et vise versa.

b)- Méthode du gradient conjugué

Cette méthode repose sur le même principe que la précédente, la procédure consiste à déplacer les atomes vers leurs coordonnées optimales, on peut utiliser l'information issue des itérations de la méthode précédente, le pas est ajusté à chaque cycle pour obtenir la meilleure diminution d'énergie. L'intérêt de cet algorithme est d'accélérer la convergence, mais il se révèle cependant moins efficace ou même inutilisable pour des structures qui présentent beaucoup de mauvais contactent.

Cette méthode à l'avantage de converger très rapidement lorsque la conformation initiale de la structure est éloignée d'un minimum énergétique, mais la convergence autour de ce minimum est très lente. C'est pourquoi elle est souvent utilisée en première approximation, dans le but de dégrossir les calculs [11].

c)- Méthode de Newton Raphson

La méthode de Newton Raphson représente une amélioration supplémentaire de la convergence, se base sur le calcul du gradient de la fonction énergétique par rapport aux coordonnées géométriques afin de déterminer dans quelle direction modifier les coordonnées de chaque atome de la structure pour minimiser l'énergie. La distance au minimum énergétique le plus proche, dans cette direction, est alors déterminée à partir des dérivées secondes de la fonction énergétique [11].

Cette méthode à l'avantage de conduire à des résultats très précis mais nécessite des temps de calcul très importants. C'est pourquoi il est nécessaire de la mettre en œuvre en association avec les méthodes "steepest descent" ou "conjugate gradient" dans le but de limiter les calculs les plus importants à des structures proches d'un minimum énergétique [11]. son application est donc réservée aux petits systèmes [50].

d)- Méthode Récuit Simulé

La méthode de recuit simulé, développée par Kirkpatrick (1983), autorise la fonction F à augmenter momentanément afin de franchir des barrières d'énergie, pour retomber dans un minimum plus profond.

Le franchement de ces barrières permet d'aller au delà des minima locaux, au voisinage de la structure initiale pour explorer de façon plus extensive l'espace conformationnel accessible, afin de découvrir des minima plus profonds et plus éloignés de la structure initiale que les minima locaux [50].

2.2.3- Dynamique Moléculaire

La dynamique moléculaire est une technique de modélisation sur ordinateur, par laquelle l'évolution en fonction de temps (trajectoire), d'une molécule est décrite par les principes de la mécanique classique [50].

Elle est pour objectif, de simuler tous les mouvements intramoléculaires. Ces mouvements correspondent à des vibrations autour d'un minimum, ou au passage d'un minimum à un autre minimum d'énergie. L'avantage majeur de la dynamique moléculaire est de conduire à des conformations qui dépendent moins de la structure initiale, que celles obtenues par la mécanique moléculaire [50].

Depuis 1980, l'accès à des moyens informatiques de plus en plus puissants, a permis de développer des méthodes de calcul de dynamique moléculaire, qui ont un double but [50] :

1. Simuler les mouvements intramoléculaires, et si possible aboutir à une description thermodynamique de système étudié ;
2. Optimiser les structures d'une façon plus efficace en évitant plus facilement les minima multiples.

D'autre part, la dynamique moléculaire simule les mouvements instantanés présents d'un système moléculaire. Pour cela, chaque atome est traité comme une particule obéissant à la loi d'action de masse de Newton. Ainsi, les calculs nécessitent une bonne puissance computationnelle [50].

2.2.3.1- Algorithme de dynamique moléculaire

Pour générer des failles conformationnelles en fonction de temps, le principe de la dynamique moléculaire repose sur l'intégration numérique des équations du mouvement de Newton (II.13) [50, 56, 60]. Pour cela chaque atome i , de masse m_i subira une accélération $\vec{a}_i(t)$ à l'instant (t) :

$$\vec{F}_i(t) = m_i \vec{a}_i(t) = m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i(t)}{\partial t^2} \quad (\text{II. 13})$$

La force \vec{F}_i exercée par l'ensemble du système sur l'atome i est accessible en dérivant l'énergie totale E(t) par rapport aux coordonnées de la particule $\vec{r}_i(t)$ (II. 14). L'énergie totale du système est la somme de l'énergie potentielle V(t) et de l'énergie cinétique K(t) des particules en mouvement (II. 16) selon le premier principe de la mécanique classique (II.15) [60].

$$\vec{F}_i(t) = - \frac{\partial E(t)}{\partial \vec{r}_i(t)} \quad (\text{II. 14})$$

$$E(t) = V(\vec{r}_i, t) + K(t) \quad (\text{II. 15})$$

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=N} \frac{P_i^2}{m_i} \quad \text{où} \quad \vec{P}_i(t) = m_i \vec{v}_i(t) \quad (\text{II. 16})$$

Etant donnée la position, la force exercée sur chaque atome et leur quantité de mouvement à une date t, il ne reste plus qu'à prévoir leur nouvelle position au temps t + Δt (II. 17). L'écart Δt est appelé le pas d'intégration de la simulation [60].

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{\partial \vec{r}_i(t)}{\partial t} dt + \frac{\partial^2 \vec{r}_i(t)}{\partial t^2} \frac{dt^2}{2} \dots \quad (\text{II. 17})$$

La résolution mathématique de (II. 17) demeure très difficile, même pour des systèmes relativement simples, du fait de la complexité et de la multiplicité des interactions mises en jeu pour le calcul de l'énergie. Une méthode d'intégration numérique (technique de **Verlet**) [50, 56, 60] permettant de résoudre les équations du mouvement sur un intervalle de temps discrétisé. Elle considère que la vitesse et l'accélération varient linéairement entre (t) et (t + Δt). La vitesse moyenne $\vec{v}_i^*(t)$ à $(t + \frac{\Delta t}{2})$ déterminée par (II. 18) permet de calculer les nouvelles positions des particules à t + Δt (II. 19).

$$\vec{v}_i^*(t) = \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \vec{a}_i(t) \Delta t \quad (\text{II. 18})$$

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i^*(t) \Delta t \quad (\text{II. 19})$$

Le calcul itératif se déroule en trois temps :

- 1- évaluation de la force $\vec{F}_i(t)$ exercée sur chacune des particules (II. 14) ;
- 2- calcul de la vitesse moyenne sur l'intervalle $[t, t+\Delta t]$ obtenue à partir de l'accélération à la date t et de la connaissance de la vitesse moyenne à l'itération précédente (II. 18) ;
- 3- détermination des nouvelles positions $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ (II.19).

La procédure est répétée jusqu'à atteindre un laps de temps limite imposé par l'utilisateur.

2.2.3.2- Ensembles thermodynamiques

Lorsque la molécule est considérée comme un système isolé obéissant aux lois de la mécanique classique, son énergie totale est constante. On parle, dans ce cas, de simulations réalisées dans l'ensemble micro canonique ou NVE (N : nombre de particules, V : volume et E : énergie, sont constants) et l'énergie cinétique $K(t)$ étant connue. Habituellement, l'évolution d'un système se déroule de façon isotherme ($t = \text{cste}$) ou isobare ($p = \text{cste}$) ; on parle alors d'ensemble NVT ou NPT [60].

a)- Ensemble NVT

Dans l'ensemble canonique NVT, le système est couplé à un bain thermique externe pour simuler une évolution isotherme. L'équation de mouvement est alors ajustée de sorte que l'énergie cinétique corresponde à la température T_0 de référence. A chaque pas d'intégration, les vitesses des atomes sont donc ajustées par un facteur multiplicatif λ (II. 20) qui dépend de la température instantanée $T_{t-\Delta t/2}$ [60].

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\Delta t}{\tau T} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \quad (\text{II. 20})$$

où τT est la constante de couplage au bain thermique.

Une application des simulations dans NVT est l'exploration de l'espace conformationnelle en utilisant des températures très élevées (1000 - 2000 K) afin de passer théoriquement les barrières d'énergie potentielle [60].

b)- Ensemble NPT

Dans l'ensemble NPT, la température est ajustée comme précédemment ainsi que les coordonnées du système (particules et dimensions de la boîte périodique) par l'intermédiaire d'un facteur d'échelle de la pression μ donnée par (II. 21) [60].

$$\mu^3 = 1 + \frac{\Delta t}{\tau P} \beta (P_t - P_0) \quad (\text{II. 21})$$

où τP est la constante de couplage à la source de pression P_0 .

β est le coefficient de compressibilité isotherme du système.

2.3- Comparaison des méthodes théoriques de calculs**• Domaine d'application des différentes méthodes de calcul.**

Alors que, jusqu'à récemment, le domaine d'application des diverses techniques informatiques de calcul moléculaire était bien délimité, les progrès continus en vitesse de calcul et en technique de compilation permettent l'application de techniques de plus en plus sophistiquées à des systèmes moléculaires de plus en plus importants [11].

Ainsi, si les très petits systèmes moléculaires continuent à être préférentiellement traités par les techniques ab-initio et si les très grands systèmes moléculaires continuent à être traités exclusivement par les techniques de mécanique moléculaire, dans le domaine des systèmes moléculaires moyens, des recouvrements appréciables entre les diverses techniques actuelles apparaissent [11].

Il est généralement admis que les techniques de mécanique moléculaire (grâce à la paramétrisation) et ab-initio (avec un ensemble de données suffisamment large) sont capables de reproduire les positions et les énergies relatives des diverses conformations d'une structure moléculaire.

D'autre part, les calculs semi-empiriques sont de plus en plus utilisés en tant que outil pour déterminer les enthalpies de réaction, les barrières énergétiques entre états fondamentaux et de transition d'une réaction, et les interactions d'approche de structures entre elles. Toutefois, leur application à l'analyse conformationnelle fait toujours l'objet de controverses importantes [11].

- **Analyse conformationnelle.**

La comparaison des résultats de calculs de mécanique moléculaire et ab-initio montrent que ces deux méthodes produisent des résultats mutuellement cohérents. Ainsi, de ces deux méthodes, celle de mécanique moléculaire peut-être préférée quand le temps de calcul est restrictif. C'est pourquoi, par exemple, la dynamique conformationnelle est essentiellement traitée par les champs de force de mécanique moléculaire [11].

En ce qui concerne les calculs semi-empiriques, il s'avère que s'ils sont capables de localiser des géométries raisonnables, ils évaluent les énergies relatives entre les différents conformères de manière moins exacte.

- **Limitation des méthodes semi-empiriques.**

Alors que la mécanique moléculaire requiert une paramétrisation attentive pour les nouveaux systèmes moléculaires intéressants et que les méthodes ab-initio réclament de grands temps de calcul (ce qui limite la taille des structures étudiées), l'avantage des méthodes semi-empiriques est leur simplicité et leur généralité d'application.

Les méthodes semi-empiriques sont ainsi capables de traiter des systèmes arbitraires relativement larges (jusqu'à 100 atomes), aussi leur utilité pourrait être grandement améliorée si leurs déficiences relatives à l'analyse conformationnelle pouvaient être identifiées et résolues [11].

- **Temps de calcul**

- ✓ Méthodes quantiques : le temps de calcul est proportionnel à N^4 (N : nombre d'orbitales) ;
 - ✓ Méthodes semi- empiriques : le temps de calcul est proportionnel à N^3 (N : nombre d'orbitales) ;
 - ✓ Méthodes empiriques : le temps de calcul est proportionnel à n^2 (n : nombre d'atomes) [50].
-

II.3-Relations structure-propriétés

II.3.1- historique

Le fait que différents composés possèdent des propriétés biologiques, physiques ou chimiques spécifiques est sans aucun doute connu depuis des millénaires. Dès que les sciences chimiques ont été en mesure de développer les outils permettant d'assigner correctement la structure des molécules, il a été possible de spéculer sur l'origine de processus biologiques ou physico-chimiques à partir de la constitution des composés impliqués [60, 64].

Quelque soit le niveau d'interprétation du phénomène observé (microscopique ou macroscopique), cette démarche repose sur le fait que la structure d'une molécule organique contient toute l'information qui détermine ses propriétés chimiques, biologiques ou physiques. Dès lors que nous savons comprendre comment est codée cette information, il peut être possible d'élucider simplement la propriété par l'examen de la structure [65].

Une relation structure-propriété (**SPR, *structure-property relationships***) consiste à corréler des données décrivant l'architecture de la molécule avec son comportement biologique ou physicochimique. Une telle étude requiert donc un ensemble de paramètres quantifiant les spécificités des molécules, une information suffisante sur le comportement des composés et enfin des outils mathématiques, statistiques ou non, permettant d'effectuer le lien avec la propriété à étudier [60].

II.3.2- Applications

Depuis les premières études de Hansch en 1964 [66], cette démarche a connu un réel succès à des fins très divers. Si les relations quantitatives structure-activité (**QSAR, *quantitative structure-activity relationships***) représentent la majorité des exemples de la littérature [67], d'autres domaines ont été explorés comme la modélisation des propriétés physicochimiques variées [68, 69, 70, 71](tableau II.1, traduit de Gover et coll [68]). Cet engouement résulte de l'accessibilité à des moyens de calcul de plus en plus puissants et de développement d'outils adaptés à un vaste champ d'application. Cette technique peut être mise à profit à des fins prédictives ou diagnostic [60, 68] :

- A travers la connaissance théorique du comportement physico-chimique d'une famille définie, il est possible d'étendre le modèle à des molécules diversement fonctionnalisées. L'objectif est de réduire le nombre de composés à synthétiser, de détecter les molécules
-

les plus intéressantes ou d'éviter la synthèse de composés susceptibles de posséder des propriétés voisines ;

- Une SAR (structure-activity relationships) / SPR est aussi un outil de diagnostic en mesure de rendre compte des phénomènes intrinsèques influençant la propriété étudiée. Elle permet d'apporter des éléments sur la nature du récepteur ou des informations sur le mécanisme d'action de la molécule.

Tableau II I : Propriétés physico-chimiques et biologiques couramment rencontrées en SAR / SPR.

Propriétés physicochimiques	Propriétés biologiques
<ul style="list-style-type: none"> • Propriétés organoleptiques • Point d'ébullition • Constante de dissociation • Viscosité • Température de fusion • Volume moléculaire • Coefficient de diffusion • Coefficients de partage : <ul style="list-style-type: none"> - Eau / Octanol - Eau / Air • Réactivité • Solubilité • Rhéologie • Tension de vapeur • Chromatographie (temps de rétention et facteurs de réponse) 	<ul style="list-style-type: none"> • Activité • Toxicité aïgue (LD 50) • Profil d'alkylation (ADN) • Bioconcentration • Biodégradation • Cancérogénèse • Toxicité chronique • Constante d'inhibition • Profil métabolique • Constante de Michaelis • Mutagénèse • Pharmacocinétique • Binding de récepteur • Pénétration à travers la peau.

3.2.1- Codage de la molécule

La description quantitative de la structure moléculaire est le préalable à toute étude SPR / SAR puisqu'elle conditionne l'aptitude de notre modèle à décrire au mieux le phénomène étudié [68, 72]. Les paramètres, appelés descripteurs moléculaires, peuvent être d'origine expérimentale ou non. Ils sont regroupés en différentes familles suivant la méthode de calcul utilisée et le niveau de caractérisation de la molécule : nature électronique, atomique ou moléculaire et représentation bidimensionnelle ou tridimensionnelle du composé [73]. Les principaux types de descripteurs moléculaires disponibles sont regroupés dans le tableau II.2 (traduit de Grover et coll [68]) [60].

3.2.2- Elaboration du modèle

Une fois que le choix des descripteurs moléculaires est effectué, l'élaboration du modèle est la seconde étape déterminante. L'éventail des techniques de corrélation entre les variables explicatives et la propriété étudiée est très large suivant le type de données, nominales, quantifiées ou continues et la nature de la relation souhaitée, quantitative ou qualitative (tableau II. 3, traduit de Grover et coll [68]) [64, 74, 75]. Néanmoins, deux approches se distinguent pour exploiter le jeu de données [60]:

- Les méthodes *explicatives* cherchent à relier quantitativement les descripteurs moléculaires à la variable à expliquer (la propriété). Cette approche s'attache donc à ajuster, de la manière la plus fiable possible, l'ensemble des données sur la propriété à expliquer. On parle alors de méthodes supervisées (RLM, réseaux de neurones artificiels,...) ;
 - Les méthodes *descriptives* ne s'appliquent qu'au tableau des descripteurs sans tenir compte de la variable à expliquer. Il s'agit donc de résumer et de comprendre l'ensemble des données. Ces techniques, telles que l'analyse en composantes principales, l'analyse en cluster ou la reconnaissance de formes, sont au contraire dites *non supervisées*.
-

Tableau II. 2 : Liste des descripteurs usuellement rencontrés dans les études SAR / SPR.

<p>- <u>Solubilité</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Solubilité • Coefficients d'activité • Paramètres de solubilité d'Hildebrand <p>- <u>Lipophilie</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • $\text{Log } P_{o/w}$ • $\text{Log } D$ • R_m (CCM) • $\text{Log } K, \text{Log } K_{\omega}$ (HPLC) • Contributions de Hansch • Constantes fragmentales de Rekker <p>- <u>Electronique</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Constantes d'ionisation ($\text{p}K_a$) • Constantes d'Hammett • Constantes polaires de Taft • Moments dipolaires • Paramètres de liaison hydrogène <p>- <u>Stérique</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Paramètres stériques de Taft • Réfractivité moléculaire • Paramètres stérique de Charton • Paramètres de Van der Waals <p>- <u>Constitutionnel</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Nombre total d'atomes • Nombre de types d'atomes • Nombre total de liaisons • Nombre de types de liaisons • Nombre de cycles • Masse moléculaire • Poids atomique moyen 	<p>- <u>Topologique</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Indice de Wiener • Indices de Randic • Indices de connectivité de Kier et Hall • Indices de forme de Kier • Indices de flexibilité de Kier • Indices de balban • Indices IC • Indices de forme de Kappa <p>- <u>Géométrique</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Moments d'inertie • Volume moléculaire • Surface moléculaire • Surface d'accessibilité au solvant <p>- <u>Electrostatique</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Charges partielles de la molécule • Paramètres de polarité • Surfaces partielles chargées (CPSA) <p>- <u>Quantique</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Distribution des charges • Ecart énergétique HOMO / LUMO • Densité électronique • Supetrdélocalisabilités • Polarisabilités atome-atome • Polarisabilités moléculaires • Energies... <p>- <u>Divers</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Déplacement chimique : $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ • Fréquences de vibration IR • Tension de surface
--	---

Tableau II.3 : Méthodes statistiques et non statistiques employées dans les études SAR / SPR.

Méthodes
<ul style="list-style-type: none">• Régression linéaire multiple (RLM)• Analyse Free-Wilson• Analyse en cluster• Reconnaissance de formes• Analyse factorielle• Analyse discriminante• Analyse en composantes principales (ACP)• Partial least square (PLS)• Comparative molecular field analysis (CoMFA)• Réseaux de neurones (RNA)• Algorithmes génétiques.

3.2.3- Limites

Bien que plusieurs centaines de paramètres associés à la description des molécules soient désormais disponibles, il n'est jamais aisé de décrire correctement toutes les spécificités du composé pour établir un lien univoque avec la propriété mesurée. En particulier, il est difficile de traduire l'influence qu'exerce le milieu extérieur sur le composé et par conséquent de décrire certaines interactions importantes du vivant ou de milieux complexes qui font intervenir une multitude de paramètres physicochimiques [60].

II.4- Logiciels utilisés

II.4.1- Importance des logiciels

La simulation numérique dans le domaine de la chimie moléculaire et dans les domaines connexes de la biologie moléculaire et de la science des matériaux, est un champ du calcul scientifique en pleine expansion [76]. En effet, le développement de la chimie théorique est lié d'une manière étroite aux développements des moyens informatiques [61]. Cependant, l'aspect du problème informatique, concerne les logiciels de la chimie théorique ; aussi bien en chimie quantique qu'en modélisation.

D'une manière générale, un programme de modélisation moléculaire permet de [50] :

- Caractériser et prévoir la structure et la stabilité des systèmes chimiques ;
- Estimer les différences d'énergies entre différents états ;
- Expliquer les mécanismes réactionnels au niveau atomique ;
- Déterminer les propriétés moléculaires ainsi que les distances intra- et intermoléculaires ;
- Calculer les mouvements moléculaires et leurs énergies ;
- Corréler les propriétés moléculaires avec leurs structures électroniques.

II.4.2- Logiciel PCM5

4.2.1- Définition

PCM5 est un outil de modélisation et de visualisation destiné au domaine de la chimie organique, biologique, pharmaceutique...., développé par CADCOM en France en 2000 [77].

4.2.2- Modules de logiciel PCM5

Il est constitué essentiellement de trois grands modules [77] :

4.2.2.1- Module de dessin « entrée structures »

Permettant à l'utilisateur, par cliqué souris, de dessiner à l'écran une molécule ou une chaîne moléculaire et de la faire évaluer dans l'espace (rotation, transition, zoom,..)

4.2.2.2- Module d'optimisation

Permettant à partir de :

- La structure dessinée, de rechercher la configuration spatiale la plus stable par minimisation de son énergie ;
 - La structure minimisée, de rechercher d'autres conformations par des techniques statistiques de type Monte Carlo.
-

- Déplacement aléatoire d'atomes (Randomisation) ;
- Rotation des liaisons (Multitorsions).

Les algorithmes généraux représentant ces options sont présentés en annexe (A).

4.2.2.3- Module de visualisation

Permettant pour les structures trouvées de les visualiser de différentes manières :

- Notation chimique standard avec les informations de coordonnées, angles, charges,...nécessaires ;
- Représentation spatiale « réaliste » en définissant les surfaces du type Van der Waals, CPK, ball et stick et leurs quantifications ;
- Représentation spatiale « réaliste et colorée » pour la détermination des charges électrostatiques ou les phénomènes de solvation ;
- Superposition de chacune des structures pour comparaison de leurs propriétés.

4.2.3- Menus spécifiques de logiciel PCM5

La commande « Menu » permet à l'utilisateur de passer d'un menu spécifique à un autre ; les menus spécifiques disponibles dans la version 5.0 sont :

- Le mode **Modélisation** à pour objectif de dessiner le (ou les) molécule(s) dans l'espace ;
- Le mode **Minimisation** à pour objectif la recherche du (ou des) minima pour une structure, ainsi que l'optimisation globale par les techniques de recherche de conformation appropriées ;
- Le mode **Visualisation** à pour objectif l'affichage des informations (géométriques, surfaces,...) des structures, les graphes correspondants ainsi que leurs comparaison ;
- Le mode **Editeur** permet d'accéder à l'éditeur DOS ;
- Le mode **Interface** permet de s'interfacer avec des fichiers extérieurs en entrée et en sortie ;

II.4.3- Logiciel HyperChem 07

4.3.1- Définition

HyperChem version 7 est un logiciel de modélisation moléculaire, à été développé par Autodesk, INC, et distribué par Hypercube, INC (Ontario, Canada). Est un modéliseur moléculaire souple et puissant [58].

Ce logiciel offre la possibilité de plusieurs types de calculs de modélisation moléculaire, et a été conçu afin de permettre des extensions importantes [50, 58].

4.3.2- Conception générale du logiciel

HyperChem, regroupe des icônes usuels que l'on retrouve dans tous les logiciels tel que : File et Edit. De plus ce logiciel contient des icônes spécifiques, citons par exemple : Display, Select et compute, chaque icône à pour objectif bien défini. Ainsi qu'on retrouve des icônes qui nous permet de crée, de sélectionner, ou de tourner les molécules.

Les composantes principales sont comme indiquées ci-dessous [58] :

4.3.2.1- Base de données

La partie la plus importante du système et sans doute la base de données, qui sert de référence pour plusieurs corps chimiques.

En effet, on peut employer les commandes de bases de données pour créer des polypeptides et des polynucleotides d'une bibliothèque des acides aminés (20 acides aminés existe dans cette base standard) et des acides nucléiques. La base de données offre la possibilité de relier ces molécules, afin de préparer des macromolécules [58].

Soulignant, quand peut également lire dedans, des structures dans les dossiers des bases de données standards , comme la banque de données de protéine de Brookhaven et celle cristallographique de Cambridge.

La base de données cristallographique Cambridge (C.S.D.S : Combridge Structural Database System) mise en place et maintenue par le C.C.D.C (Combridge Cristallographic Data Center) est la plus importante des bases de données concernant les structures cristallines moléculaires en trois dimensions, obtenus par la technique de diffraction des rayons X. Son avantage principal est sa mise à disposition sous une forme programme permettant la détermination des données géométriques associées aux structures cristallines [11].

4.3.2.2- Système d'unité

Il est évident que les unités font partie du programme de ce logiciel. En effet, le système d'unité employée est un système standard, a titre d'exemple, quelques grandeurs et ces unités prédéfinis dans ce logiciel sont citer dans ce qui suit :

- La température T en K ;
 - L'énergie E en kcal / mol ;
-

- Le temps t en ps (pico-seconde) ;
- La distance en Å ;

4.3.2.3- Système de calcul

HyperChem est capable de simuler n'importe quel module (poly)moléculaire (respectant les contraintes de logiciel et la capacité de l'ordinateur). Bien que, le choix d'un type de calcul adapté au système étudié est très important, car il conditionne en grande partie la fiabilité des calculs effectués. Les différentes méthodes de calculs prédéfinis dans ce logiciel sont les suivantes :

- **Méthodes quantiques pures**

HyperChem renferme un certain nombre des méthodes quantique par voie ab initio à savoir : STO-3G, 3-21G, 6-31G* et 6-31G**,, et dont les options : charges, UHF / RHF et MP2. En plus il comporte les méthodes dites DFT

- **Méthodes semi-empiriques**

Le logiciel dont on dispose, incluse un certain nombre des méthodes de calcul quantique de type semi-empirique, qui sont : La méthode de Hückel étendue, et les méthodes AM1, PM3, INDO, CNDO, MNDO, MINDO/3, MNDO/d, TNDO, ZINDO/1 et ZINDO /s.

- **Méthodes empiriques**

Mécanique moléculaire et dynamique moléculaire

4.3.2.4- Système d'affichage des résultats

Le logiciel dont on dispose, est doté d'un système automatique d'affichage des résultats, ces derniers sont listés au bas gauche de l'écran, à la fin de l'exécution de l'opération de simulation précédemment choisi.

Il est à noté que, dans le cas de calcul par le dynamique moléculaire ou le dynamique de Langevin, on plus des résultats de bas gauche de l'écran, un graphique spécial de résultats va s'ouvrir automatiquement, dans ce cas on obtient un spectre représentatif de calcul effectué.

Cependant, il y a la commande Start log (sous file), qui sert au stockage de l'information numérique lors de calculs, il faut donc activer cette fonction avant la soumission d'un travail, et en donne le même nom de fichier, il se crée un fichier.log que l'on peut examiner avec un traitement de texte.

4.3.3- Etapes de modélisation

Pour la modélisation d'une structure moléculaire par le logiciel hyperChem, il est impératif de suivre des étapes bien définies, tous dépend de divers facteurs, notamment : la nature chimique de molécule ou plus précisément des atomes, les propriétés à calculées, le type de calcul à utilisé et les options choisis.

De manière générale, il est préférable de suivre les étapes indiquées dans ce qui suit :

- 1-Activer la commande Start log (menu file) avant la soumission d'un calcul, sous le même nom de fichier ;
- 2-Dessiner la molécule, on choisissant les atomes d'après la commande Default element (menu build) ou crée la molécule d'après la base de données (Database) ;
- 3-Choisissez la méthode de calcul à utilisé ;
- 4-Choisissez les options ;
- 5-Introduire les conditions si c'est nécessaire ;
- 6-Enregistrement des données précédentes ;
- 7-Lancement de la modélisation ;
- 8-Impression des résultats.

II.4.4- Logiciel ChemDraw Ultra

4.4.1- Définition

ChemDraw Ultra version 8.0.3 est un logiciel développé en 2003 par CambridgeSoft, Cambridge. Ce logiciel permet à l'utilisateur de créer des modèles tridimensionnels, de visualiser, d'analyser et déterminer les propriétés des molécules. C'est un logiciel exhaustif qui offre à l'utilisateur un outil exceptionnel de modélisation et une interface intuitive et facile à utiliser [78] .

4.4.2- Conception générale du logiciel

Chem3D Ultra regroupe en plus des icônes usuels (file, edit, ...) des icônes spécifiques, qui sont présentés dans ce qui suit [78] :

4.4.2.1- Système de dessin

afin de dessiner les molécules, le logiciel Chem3D Ultra, offre la possibilité de construire les molécules à partir de ChemDraw, qui est un moyen spéciale pour dessiner les molécules, la figure II.15 représente l'interface graphique de ce dernier.

4.4.2.2- Système de calcul

Les principales fonctions résident dans quatre modules indépendants de calcul à savoir : **MM2** de mécanique moléculaire, **MOPAC** de semi-empiriques (AM1, PM3, MNDO, MINDO /3 et MINDO /d), **GAMESS** de ab initio et **Gaussian**. Ces modules offrent à l'utilisateur des boîtes déroulantes intuitives permettant de configurer chaque calcul à l'aide de paramètres personnalisés.

4.4.2.3- Système d'unité

Le système d'unité occupe une partie importante de ChemDraw Ultra, en effet ce dernier utilise un système d'unité standard.

4.4.2.4- Système d'affichage de résultats

Le logiciel dont on dispose est doté d'un système d'affichage de résultats spécifique dépend de l'attache effectuée. En effet, les résultats sont affichés sous forme d'un tableau en côté droite de l'écran si on effectuant un calcul des distances, des angles ou des angles dièdres des molécules à étudier, ainsi que les résultats peuvent être affichés en bas d'écran si on lance le calcul de minimisation d'énergie. Les propriétés des molécules peuvent être également consulter à partir d'une fenêtre spécifique.

III. 1- Introduction

La demande croissante par les chercheurs et le monde industriel de matériaux destinés à l'électronique et à l'optique non linéaire a conduit les chimistes et les physiciens à développer des concepts théoriques et des savoir-faire expérimentaux afin de proposer des composés plus performants [6, 79].

Les molécules organiques n'avaient jamais été associées à la notion de la conductivité électrique elles étaient reconnues comme étant des isolants [6, 17, 18]. La découverte de la supraconductivité revient à H. K. Onnes en 1911 [80]. Depuis la découverte de la supraconductivité, de nombreux travaux ont été engagés pour donner des explications sur le déroulement de ce phénomène extraordinaire, et pour concevoir de nouveaux matériaux supraconducteurs à températures aussi élevées que possible, afin d'améliorer les rendements de l'énergie électrique[17].

C'est en 1979, qu'un groupe de chercheurs danois a observé le phénomène de la supraconductivité au sein d'un complexe de transfert TMTSF-DMTCNQ [6, 81, 82]. Dès lors, la chimie organique, ouvre un large champ d'investigation et des perspectives nouvelles pour l'avenir. Ainsi que, les bases théoriques de la conductivité ont été établies dans ce domaine et les recherches se sont développées et ont pris un essor considérables pour élaborer des matériaux organiques conducteurs plus performants [17].

Des nombreuses études théoriques [83, 84, 85] et expérimentales [86, 87, 88], ont permis de mettre en évidence que la conductivité électrique des matériaux organiques impliquant des donneurs- π de type TTF ou TSF dépend de deux facteurs, l'un d'ordre structural et l'autre purement électronique [6, 17].

Ce chapitre est justement présenté afin de donner un aperçu sur le côté structural des macrocycles à étudier.

III. 2- Objectif et méthodologie

Le présent chapitre regroupe certains travaux qui ont été effectués afin de déterminer les structures des donneurs- π de type TTF et TSF, en se basant sur des résultats expérimentaux [3, 89].

En effet, nous nous proposons d'étudier par des calculs, en utilisant la modélisation moléculaire (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire), les propriétés conformationnelles des molécules dérivés de TTF. La première méthode est considérée comme la méthode la plus adaptée pour les grosses molécules [1, 22].

Nous avons utilisés l'énergie stérique totale pour comparer les stabilités thermodynamiques des conformères, les algorithmes de minimisation utilisés à plusieurs reprises dans le calcul de la conformation privilégiée sont dans l'ordre suivant : la plus grande pente (steepest-descent), le gradient conjugué (conjugate gradient) et Newton-Raphson ; on arrête les procédurs de calcul lorsque l'énergie minimale obtenue reste constante.

Les différentes macrocycles étudiés sont schématisées sur la figure III.1 par le moyen de logiciel ChemDraw 8.0.3 [66]. Il est à noter que, les molécules M7 et M8 sont issus de référence (3), alors que les molécules M3, M4, M5 et M6 sont extraits de référence (89).

Afin d'effectuer notre calculs, nous avons utilisés un ordinateur dont les caractéristiques sont les suivantes: Intel Pentium III Processor, 551 MHZ, 128 MB of RAM, 10 GB.

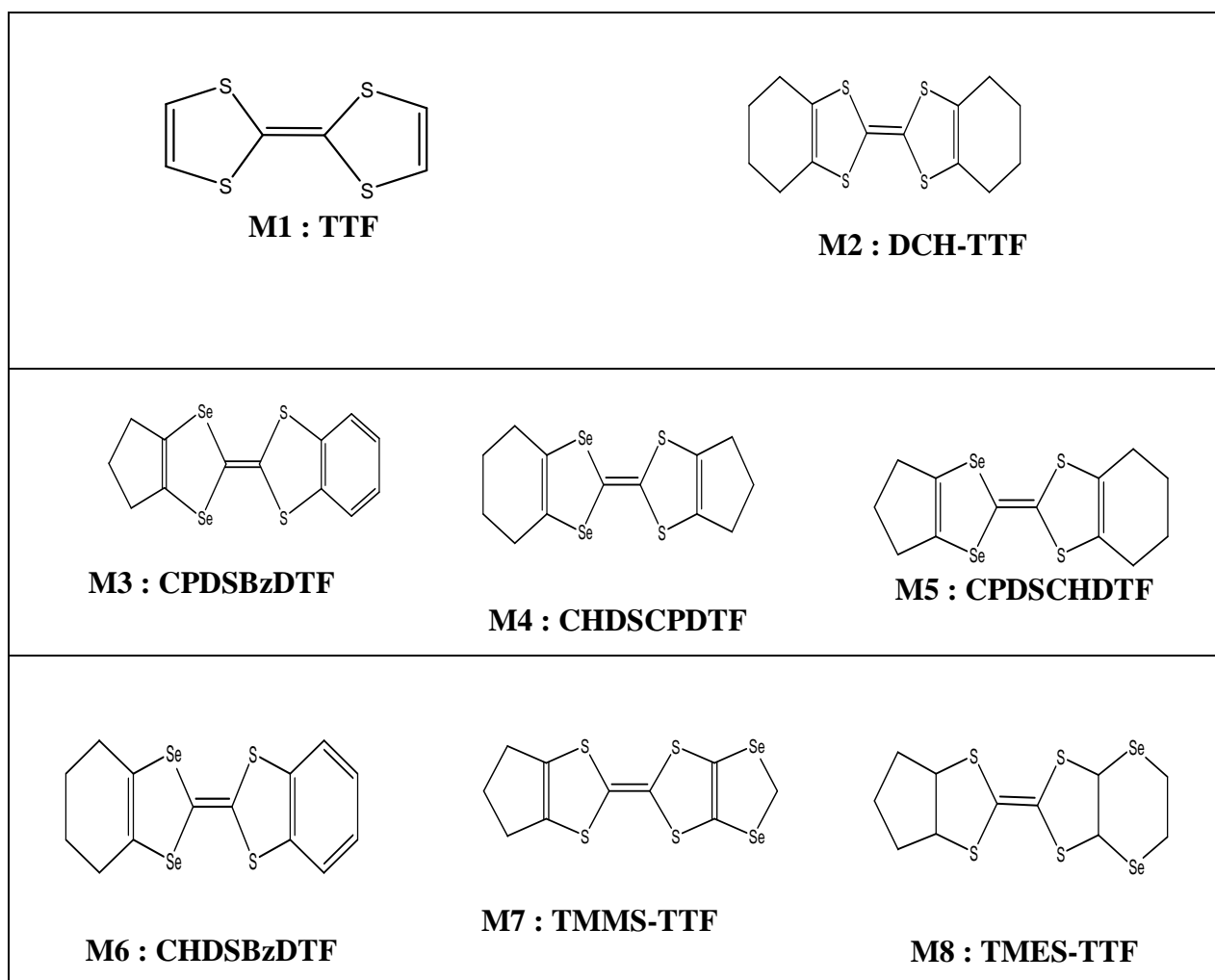


Fig III. 1 : Structures des différents macrocycles (ChemDraw 8.0.3).

III. 3- Analyse conformationnelle

3.1- Définition

L'analyse conformationnelle est une méthode qui permet le calcul de l'énergie relative associée à la conformation d'une molécule [50].

Il existe deux types des méthodes :

- Méthodes stochastiques ;
- Méthodes déterministes.

La première classe des méthodes est formée des méthodes de type Monte Carlo pure et Monte Carlo Metropolis. Tandis que la seconde classe, est formée des méthodes de déformations spatiales séquentielles connues sous le nom générique de mécanique moléculaire, et les méthodes de déformations spatiales temporelles intitulé générique de dynamique moléculaire.

Un ensemble de conformères issu de ces calculs peut être classé en familles conformationnelles caractérisées par des caractéristiques géométriques données.

3.2- Objectifs de l'analyse conformationnelle

Un calcul conformationnel peut comporter différents objectifs [50] :

- On peut se contenter de déterminer une conformation stable correspondant le mieux aux données expérimentales ;
- On peut simuler des mouvements moléculaires autour d'une conformation, mais il faut savoir que la dynamique moléculaire ne permet pas d'étudier l'échelle de temps au delà de 10^{-10} à 10^{-9} s pour les grosses molécules ;
- On peut faire une exploration complète de l'espace conformationnel en examinant les possibilités d'équilibre conformationnel ou faire une analyse statistique des conformères (statistique de distribution de Boltzmann, méthode de Monte Carlo...).

3.3- Distribution de Boltzmann

Une distribution de Boltzmann est utilisée afin d'examiner le taux de population de chaque type conformationnel, elle est donnée par la relation suivante [90]:

$$P_i = \frac{\exp(-E_i / kT)}{\sum_i^n \exp(-E_i / kT)}$$

avec $P_i = \frac{n_i}{n_t}$

P_i : la population du niveau i d'énergie E_i parmi n conformations.

n_i : nombre de conformations d'énergie E_i .

n_t : nombre totale de conformations.

k : constante de Boltzmann.

T : température en degré K.

Elle permet d'évaluer les populations relatives de chaque conformère à l'équilibre ; Autrement dit, un produit peut réagir exclusivement dans une conformation autre que celle qui prédomine à l'équilibre dans l'état fondamental.

III. 4- Résultats et discussions

4.1- Population de Boltzmann

L'analyse quantitative des macrocycles présentés auparavant (figure III.1), a été réalisée par le moyen de logiciel HyperChem 7. Ceci en vue de déterminer les géométries les plus probables de ces modèles, qui sont ni autres que les conformations de plus basse énergie.

Le calcul statistique, utilisant la distribution de Boltzmann [91], nous permet de déterminer les conformères qui ont le plus de chance d'exister en se basant sur le calcul des énergies des différentes conformations. Notons que, les calculs par cette méthode se résument dans les trois étapes suivantes :

- 1- On calcul chaque ΔE (l'écart énergétique d'une conformation et la valeur la plus basse de l'énergie d'une même molécule).
- 2- On assigne la valeur $\Delta E = 0$ à l'énergie la plus basse.
- 3- On calcul ensuite les pourcentages des populations relatives.

Le tableau III.1 reporte les résultats obtenus des calculs de population de Boltzmann.

Tableau III.1 : Population de Boltzmann.

Macrocycles	%
M1	33.33
M2	22.12
M3	95.66
M4	32.43
M5	30.09
M6	34.96
M7	34.14
M8	23.66

Il est à noter que ces valeurs sont obtenus pour une fenêtre énergétique de 2 kcal / mol à partir de minimum absolu obtenu, pour tous les macrocycles. Notons également que, le nombre des conformères des macrocycles étudiées varie entre 3 et 8, ces valeurs représentent seulement les conformères qui ont des valeurs proches à la valeur minimale de l'énergie pour chaque macrocycle (les écarts énergétiques sont dues à de léger décalage des atomes).

L'analyse de nos résultats nous montre par ailleurs, l'existence de plusieurs conformations différentes dans un domaine d'énergie restreint.

On dehors de ces résultats, l'utilisation de logiciel PCM5 pour la recherche conformationnelle, à conduit à un nombre très important de conformères.

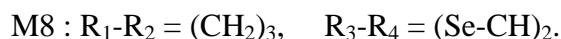
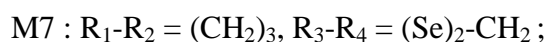
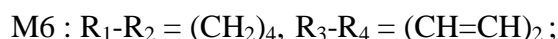
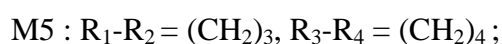
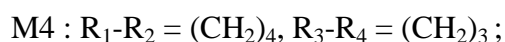
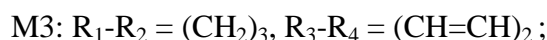
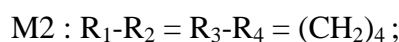
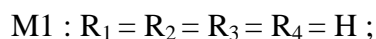
4. 2- Considérations énergétiques

L'étude conformationnelle reposera sur les bases dictées par les fondements même de la mécanique moléculaire [72]. Les différentes conformations calculées se déduisent les unes des autres par des rotations des atomes qu'ils constituent autour des liaisons ; chose qui traduit l'existence d'une infinité de dispositions relatives possible, parmi lesquelles on s'est intéressé par les cas extrêmes de plus basse énergie.

En effet, nous avons utilisé l'énergie de tension pour la comparaison des stabilités relatives des différents macrocycles étudiées, et l'énergie stérique totale pour comparer les stabilités thermodynamique des isomères de conformation d'un même composé, en utilisant le logiciel PCM (05) [77], ce dernier étant basé sur le champ de force MM2 d'Allinger [74, 95].

4. 3-Variation de l'énergie de tension

La série des macrocycles présentés auparavant, a été étudiée par le logiciel PCM (05), avec les options de calcul : Dp-Dp, RFH et SFC, dont les cycles sont :

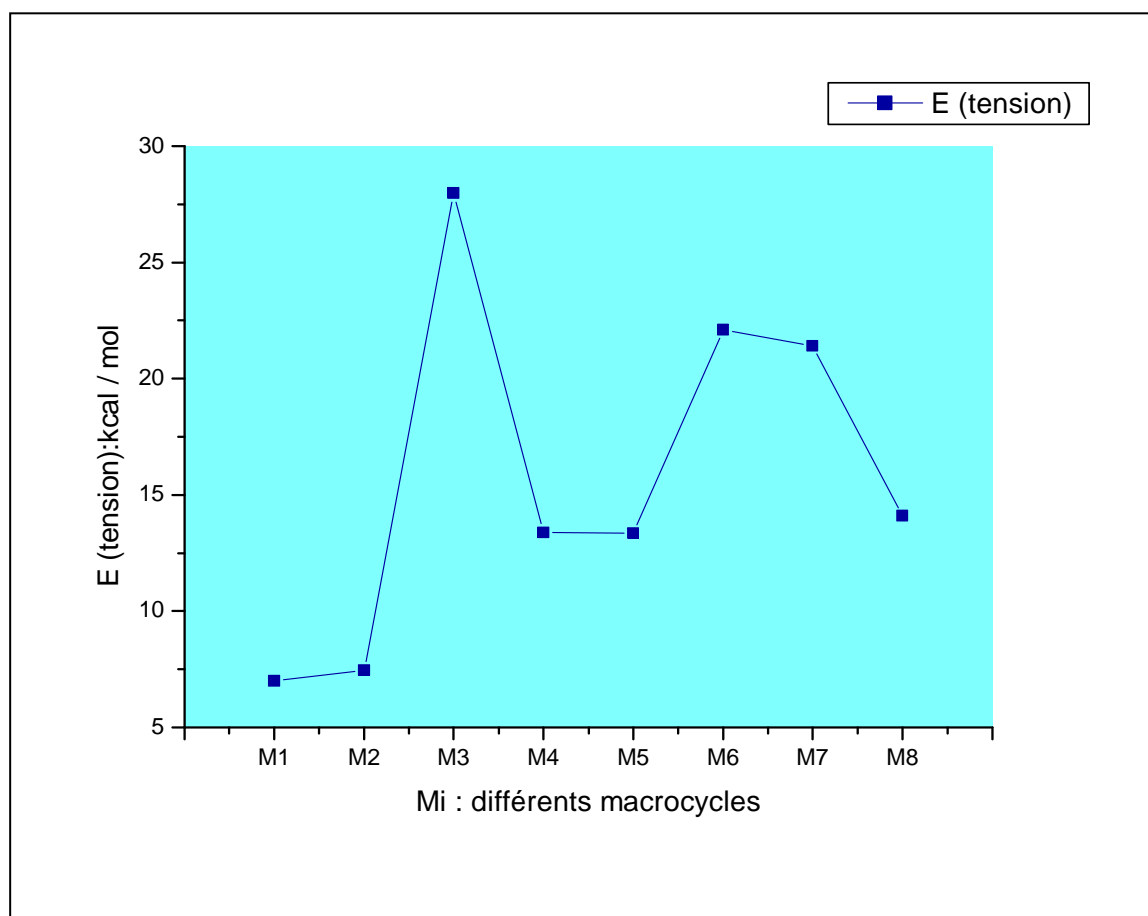


Les résultats de calculs obtenus sont illustrées dans le tableau III.2 et schématisés sur la figure III.2.

Tableau III. 2 : énergie de tension des conformations les plus stables.

Macrocycles	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
E (kcal/mol)	6.99	7.45	27.97	13.37	13.36	22.10	21.39	14.11

De l'analyse des résultats illustrés dans le tableau ci-dessus, il apparaît que la molécule M2 à une valeur d'énergie minimale, elle est de l'ordre de 7.45 kcal / mol, proche à la valeur de la molécule de base qui est la TTF choisie comme molécule de référence, dont l'énergie de tension est de 6.99 kcal / mol (figure III. 2)

**Fig III. 2 : Courbe de variation de l'énergie de tension des conformations les plus stables**

D'après la figure III. 2, on constate une énergie de tension relativement élevée pour le macrocycle M3, elle atteint 27.97 kcal / mol.

Soulignant que, la tendance à la cyclisation des donneurs dépend des interactions et du changement d'entropie qu'elle provoque ; la variation du rendement de la cyclisation est parallèle à celles des énergies de tension des différents macrocycles les plus stables [96].

4.4-Contributions des différents facteurs à l'énergie stérique totale

L'énergie stérique minimale calculée par la méthode de la mécanique moléculaire (PCM / MM) est la somme des contributions apportées par les énergies d'élongation $E(l)$, de flexion $E(\theta)$, de torsion $E(\Phi)$, de Van der Waals $E(vdw)$, électrostatique (élec)..... [6, 56].

Nous allons entreprendre un examen de leurs contributions et leurs influences sur l'énergie stérique totale (tableau III.3 et figure III.3). Notons que les valeurs des énergies sont exprimées en kcal / mol.

Tableau III. 3 : Contributions des différents termes à l'énergie stérique totale en kcal / mol.

Macrocycles	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
E (tot)	6.99	11.73	29.45	16.99	16.98	24.24	23.69	18.75
E (l)	0.19	0.56	0.75	0.87	0.88	0.43	0.79	0.77
E (θ)	2.91	3.91	8.74	9.31	9.26	3.20	11.77	9.50
E (Φ)	0.86	0.13	15.39	1.96	2.01	13.72	2.17	2.61
E (vdw)	-1.20	3.01	0.57	0.89	0.88	2.73	-1.03	3.57
E (élec)	4.30	4.11	4.24	4.14	4.13	4.18	10.16	9.76

De l'analyse des résultats de tableau III.3, il ressort que, pour la plus part des macrocycles, les contraintes majoritaires dans l'énergie stérique totale, sont celles de flexion et électrostatique.

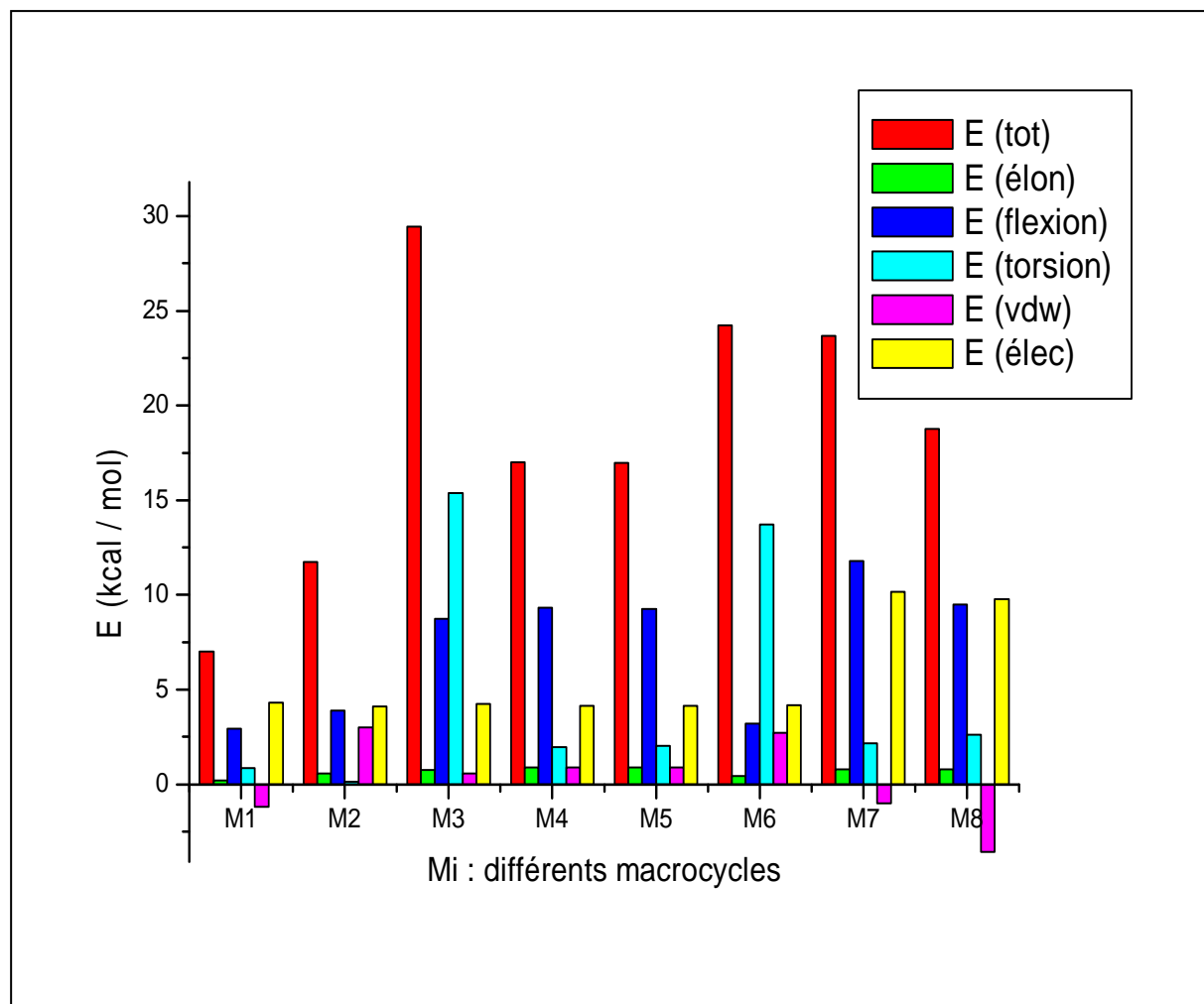


Fig III. 3 : Diagramme de contributions des différentes énergies à énergie stérique totale

Il apparaît d'abord que, pour les macrocycles M4, M5, M7 et M8 qui sont examinées dans leurs conformations de plus basse énergie ; la contribution de l'énergie de flexion est nettement la plus importante par rapport au terme de torsion (figure III. 3). Ceci est dû à des angles de valence (C-C-C), qui sont loin aux valeurs de références (109°), ce qui augmente l'espace et par conséquent une diminution de la répulsion des atomes d'hydrogènes [97].

Dans les deux cas particuliers des macrocycles M3 et M6, la contribution de l'énergie de torsion $E(\Phi)$ est de l'ordre de 15.39 et 13.72 kcal / mol respectivement ; sont les plus élevées, on comparaison avec les autres termes énergétiques. Elle représente 52.25 % et 56.60 % de l'énergie stérique totale, cela est dû essentiellement à des angles de torsion défavorables, car il n'est pas possible d'obtenir des conformations parfaitement décalées au niveau de la majorité des liaisons C-C [98] ; et inversement à des cas précédents. L'angle (C-C-C) dans ces deux cas n'est pas trop influencé par la longueur de la chaîne cyclique, et reste proche à celle d'une valence tétraédrique normale de 109°.

La contribution de l'énergie d'élongation est la moins importante pour tous les macrocycles examinées, ainsi, elle ne diffère pas trop entre eux, chose qui montre à priori, que les longueurs des liaisons sont pratiquement voisines à celles des valeurs de références [97].

En ce qui concerne l'énergie électrostatique, l'analyse des différentes valeurs illustrées dans le tableau III.3, nous montre que la contribution de cette énergie est importante aussi pour tous les macrocycles étudiés. Ceci est en accord avec la théorie, qui indique que les interactions électrostatiques peuvent, dans certains cas, prendre une importance considérable, en particulier dans le cas des molécules comportant deux ou plusieurs hétéroatomes [62].

Généralement, les macrocycles de ce type ont une mobilité conformationnelle très faible par rapport aux autres macrocycles de types macrolides, en effet, dans une fenêtre énergétique de 2 kcal / mol, la majorité des cycles présentent une seule conformation stable [6, 97, 99].

D'une manière générale, dans chaque cycle il s'établit un compromis entre les énergies de torsion, de flexion et de Van der Waals pour que chacune de ces molécules adoptent la conformation correspondante à l'énergie stérique globale minimale [100].

IV. 1- Introduction

Les complexes de transfert de charge et les sels de cations radicaux des dérivés du TTF constituant historiquement les premiers exemples de conducteurs moléculaires [16]. Ces matériaux cristallins sont constitués de colonnes séparées, d'une part de donneurs- π partiellement oxydés empilés, et d'autre part d'accepteurs d'électrons ; c'est la migration des électrons le long des colonnes de donneurs dans un état de valence mixte qui confère des propriétés électroconductrices [101].

Depuis leur découverte au début des années 70, ces matériaux ont suscité un intérêt considérable, motivé notamment par les propriétés supraconductrices que présentent certains d'entre eux [16]. Depuis, les enjeux théoriques et économiques importants liés à la supraconductivité ont entraîné un intense effort de recherches qui visent à la fois l'amélioration des propriétés de transport de ces matériaux à basse température et une meilleure compréhension des mécanismes qui en sont responsables. Très tôt, il est apparu qu'une des principales limitations aux propriétés de transport de ces matériaux résidait dans leur caractère unidimensionnel.

Pour ce faire, les efforts ont essentiellement porté sur des modifications structurales [5, 13, 16] du donneurs- π en partant du motif de base TTF, et ils ont été essentiellement poursuivis par le remplacement du soufre par des atomes à orbitales plus diffuses afin d'améliorer les contacts interchaînes [2] ; Ceci est soldé par la découverte des premiers supraconducteurs moléculaires, à base de tétraméthyltétrasélénafulvalène, par le groupe franco-danois de Jérôme et Bechgaard au début des années 1980 [82].

Soulignant que, le critère électronique est un facteur très important et qui conditionne la conductivité électrique de matériaux à base de TTF, ce chapitre s'intéresse justement à l'étude géométrique et électronique des différents macrocycles cités au chapitre précédent et leurs complexes de transfert de charge de type (TTF-TCNQ).

IV.2- Considérations géométriques et électroniques

Le but de cette étude géométrique et électronique, réside dans les calculs des caractéristiques structurales et électroniques, afin de corrélérer entre ces caractéristiques et certaines propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés.

2.1- Etude géométrique

Les différents paramètres structuraux des macrocycles, sont étudiés, en utilisant le logiciel HyperChem 7.0 [58]. Les algorithmes de minimisation utilisés à plusieurs reprises dans le calcul de la conformation privilégiée sont dans l'ordre suivant : La plus grande pente (steepest-descent), le gradient conjugué et Newton-Raphson ; on arrête les procédures de calcul lorsque l'énergie minimale obtenue reste constante.

Nous avons étudié en détail les paramètres structuraux des macrocycles en utilisant les méthodes théoriques de calculs suivantes :

- La mécanique moléculaire (MM) ;
- La dynamique moléculaire (DM) ;
- Les méthodes semi-empiriques :
 - EHT
 - PM3
 - CNDO.

En effet la géométrie de chaque macrocycle, est obtenue par un calcul de mécanique moléculaire et un affinement par la dynamique moléculaire, par relaxation structurale avec les options de calculs suivantes : in vacuo, pas d'intégration 0.001 ps, temps de relaxation 0.1 ps.

Notons que, les structures en 2 et 3 dimensions des molécules de M4 à M8 sont présentées en annexe A, et les résultats de calculs de ces molécules sont aussi regroupés dans des tableaux en annexe B. Alors que les résultats et leurs discussions des macrocycles M1, M2 et M3, sont tel qu'il suit :

2.1.1- Macrocycle M1

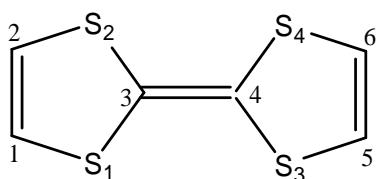


Fig IV.1 : Schéma détaillé du macrocycle M1.
(Chem Draw 8.0.3)

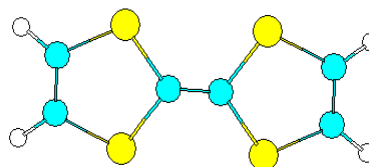


Fig IV.2 : Structure du macrocycle M1.
(HyperChem 7)

La géométrie du macrocycle M1 (Fig IV.1 et IV.2) présente une symétrie D_{2h} ; la conformation est stabilisée par la dynamique moléculaire à $T = 359.289$ K. L'angle de plan moyen (S1-S2-S4-S3) est 0° par PCM5 (MM), ceci confirme bien la planéité de la molécule, les charges des atomes obtenus par la méthode EHT et le logiciel HyperChem 7 varie entre - 0.056290 pour l'atome de soufre et 0.040682 comme une valeur maximale pour l'atome de carbone (tableaux V.4).

Tableau IV.1 : Distances entre atomes en Å (M1).

Distance	MM	PM3	CNDO
S(1)-C(1)	1,83319	1,74115	1,85815
S(1)-C(3)	1,81895	1,76617	1,86528
S(2)-C(2)	1,83319	1,74115	1,85815
S(2)-C(3)	1,81895	1,76616	1,86531
S(3)-C(4)	1,81895	1,76616	1,86532
S(3)-C(5)	1,83319	1,74115	1,85815
S(4)-C(4)	1,81895	1,76616	1,86528
S(4)-C(6)	1,83319	1,74115	1,85815
C(1)-C(2)	1,34625	1,34171	1,30605
C(3)-C(4)	1,33290	1,35049	1,30280
C(5)-C(6)	1,34625	1,34170	1,30605

En ce qui concerne les valeurs des distances entre atomes liés (tableau IV. 1) calculées avec une précision de 0.02, on constate que les valeurs obtenus par la méthode CNDO pour les simples liaisons sont plus proches à celles de MM que les valeurs de PM3, cette dernière donne des résultats plus proches à celle de MM dans le cas des doubles liaisons.

Tableau IV.2 : Angles de valence en degré (M1).

Angle	MM	PM3	CNDO
C(1)-S(1)-C(3)	103,468	95,3187	94.2655
S(1)-C(3)-S(2)	104,038	113,930	113.220
C(3)- S(2)-C(2)	103,467	95,3187	94.2648
S(2)-C(2)-C(1)	114,513	117,716	119.125
C(2)-C(1)-S(1)	114,513	117,716	119.125
S(1)-C(3)-C(4)	127,979	123,034	123.389
S(2)- C(3)-C(4)	127,982	123,036	123.391
C(3)-C(4)-S(3)	127,979	123,034	123.390
C(3)-C(4)-S(4)	127,982	123,036	123.391
C(4)-S(3)-C(5)	103,468	95,3187	94.2648
S(3)-C(5)-C(6)	114,513	117,716	119.125
C(5)-C(6)-S(4)	114,514	117,716	119.125
C(6)-S(4)-C(4)	103,467	95,3187	94.2657
S(3)-C(4)-S(4)	104,038	113.930	113.220

Les valeurs des angles présentées dans le tableau ci-dessus, nous montrons que les résultats obtenus par les deux méthodes CNDO et PM3 sont voisines, ainsi que, ces résultats sont un peu plus loin à celles obtenus par MM.

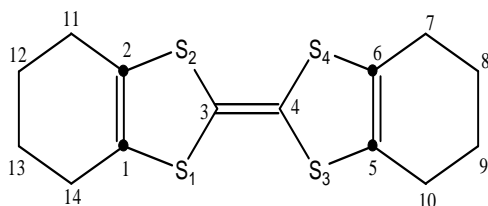
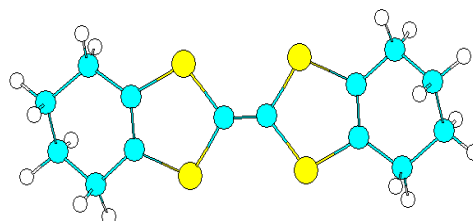
Tableau IV.3 : Angles dièdres en degré (M1).

Angle	MM	PM3	CNDO
S(1)-C(1)-S(2)-C(2)	000	000	000
S(1)-C(3)-C(4)-S(3)	000	000	000
C(1)-C(3)-C(4)-S(4)	180	180	180
S(1)-C(1)-C(2)-S(2)	000	000	000
C(3)-S(1)-C(1)-C(2)	000	000	000
C(3)-S(2)-C(2)-C(1)	000	000	000
C(1)-S(1)-C(3)-S(2)	000	000	000
C(1)-S(1)-C(3)-S(4)	180	180	180
C(2)-C(1)-S(1)-C(3)	000	000	000
S(2)-C(2)-C(1)-S(2)	000	000	000
S(2)-C(3)-C(4)-S(3)	180	180	180
S(2)-C(3)-C(4)-S(4)	000	000	000
C(3)-C(4)-S(3)-C(5)	180	180	180
C(3)-C(4)-S(4)-C(6)	180	180	180
C(4)-S(3)-C(5)-C(6)	000	000	000
C(4)-S(4)-C(6)-C(5)	000	000	000
S(3)-C(5)-C(6)-S(4)	000	000	000
C(5)-C(6)-S(4)-C(4)	000	000	000

La première remarque qui nous attire à partir des valeurs des angles dièdres présentés dans le tableau IV.3, que les résultats obtenus sont identiques par les trois méthodes. Ainsi que tous les angles de type trans sont exactement 180° et les angles de type cis sont nuls, on peut conclure que cette structure est absolument plane avec une symétrie D_{2h}.

Tableau IV.4 : Coordonnées et charges nettes du macrocycle M1.

Atome	Charge	Coordonnées cartésiennes (Angstrom)			Masse
		x	y	z	
S(1)	-0.056290	-2.30747	-0.87050	-0.00001	32.0640
S(2)	-0.056299	-1.37769	2.10232	0.00000	32.0640
S(3)	-0.056301	0.89534	-1.87233	-0.00001	32.0640
S(4)	-0.056291	1.82521	1.10047	0.00001	32.0640
C(1)	0.012499	-3.58671	0.47719	0.00001	12.0110
C(2)	0.012502	-3.19685	1.72369	-0.00000	12.0110
C(3)	0.040682	-0.86285	0.30947	-0.00001	12.0110
C(4)	0.040682	0.38055	-0.07945	0.00001	12.0110
C(5)	0.012502	2.71452	-1.49374	-0.00000	12.0110
C(6)	0.012499	3.10441	-0.24725	-0.00001	12.0110
H(1)	0.023453	-3.81151	2.64931	0.00000	1.00800
H(2)	0.023453	-4.61926	0.06680	-0.00000	1.00800
H(3)	0.023454	3.32915	-2.41938	0.00000	1.00800
H(4)	0.023454	4.13697	0.16310	-0.00000	1.00800

2.1.2- Macrocycle M2**Fig IV.3 : Schéma détaillé du macrocycle M2 (Chem Draw 8.0.3)****Fig IV.4 : Structure du macrocycle M2 (HyperChem 7)**

La symétrie de ce macrocycle (fig IV.3 et IV.4) est de type C_1 , la température de stabilisation de cette conformation par la dynamique moléculaire est 263.414 K. La valeur du plan moyen du noyau TTF est de 0.06 ; Les charges nettes (tableau IV.9) varie entre -0.090862 pour le soufre et 0.041840 pour le carbone.

Tableau IV.6 : Distances entre atomes en Å (M2).

Distance	MM	PM3	CNDO
S(1)-C(1)	1,83487	1,75933	1,87303
S(1)-C(3)	1,81835	1,76365	1,86430
S(2)-C(2)	1,83488	1,75934	1,87304
S(2)-C(3)	1,81836	1,76363	1,86429
S(3)-C(4)	1,81829	1,76364	1,86430
S(3)-C(5)	1,83488	1,75927	1,87303
S(4)-C(4)	1,81831	1,76363	1,86429
S(4)-C(6)	1,83489	1,75941	1,87304
C(1)-C(2)	1,34807	1,35038	1,32986
C(3)-C(4)	1,33266	1,35200	1,30220
C(5)-C(6)	1,34808	1,35038	1,82986
C(1)-C(14)	1,50267	1,48800	1,45434
C(2)-C(11)	1,50265	1,48800	1,45434
C(5)-C(10)	1,50267	1,48801	1,45434
C(6)-C(7)	1,50270	1,48802	1,45434
C(7)-C(8)	1,53577	1,52312	1,47870
C(8)-C(9)	1,53552	1,51910	1,47801
C(9)-C(10)	1,53581	1,52305	1,47880
C(11)-C(12)	1,53577	1,52307	1,47869
C(12)-C(13)	1,53552	1,51911	1,47802
C(13)-C(14)	1,53581	1,52307	1,47868

Les distances entre atomes liés (tableau IV. 6) présente une similitude entre la méthode CNDO et la MM, spécialement pour les simples liaisons, alors que pour les doubles liaisons les valeurs de la méthode PM3 sont les plus proches à celles de MM et par conséquent aux valeurs de référence.

Tableau IV.7 : Angles de valence en degré (M2).

Angle	MM	PM3	CNDO
C(1)-S(1)-C(3)	103,582	95,5414	95,9366
S(1)-C(3)-S(2)	103,987	114,333	112,022
C(3)-S(2)-C(2)	103,581	95,5405	95,9366
S(2)-C(2)-C(1)	114,425	117,292	118,052
C(2)-C(1)-S(1)	114,424	117,291	118,051
S(1)-C(3)-C(4)	128,008	122,826	123,986
S(2)-C(3)-C(4)	128,005	122,841	123,992
C(3)-C(4)-S(3)	128,007	122,826	123,985
C(3)-C(4)-S(4)	128,004	122,841	123,993
C(4)-S(3)-C(5)	103,580	95,5404	95,9360
S(3)-C(5)-C(6)	114,428	117,299	118,052
C(5)-C(6)-S(4)	114,420	117,284	118,051
C(6)-S(4)-C(4)	103,583	95,5418	95,9367
S(3)-C(4)-S(4)	103,989	114,333	112,022
S(3)-C(5)-C(10)	122,024	119,391	117,513
S(4)-C(6)-C(7)	122,017	119,371	117,505
C(5)-C(10)-C(9)	111,072	111,820	110,603
C(6)-C(7)-C(8)	111,126	111,901	110,642
C(7)-C(8)-C(9)	110,160	111,176	114,422
C(8)-C(9)-C(10)	110,138	111,131	114,403
S(1)-C(1)-C(14)	122,021	119,380	117,510
S(2)-C(2)-C(11)	122,019	119,384	117,509
C(1)-C(2)-C(11)	123,555	123,317	124,432
C(2)-C(11)-C(12)	111,102	111,866	110,629
C(11)-C(12)-C(13)	110,155	111,168	114,418
C(12)-C(13)-C(14)	110,155	111,172	114,415
C(13)-C(14)-C(1)	110,102	111,873	110,621

Les valeurs des angles présentées dans le tableau ci-dessus, nous montre que les résultats obtenus par les deux méthodes CNDO et PM3 sont plus au moins proches à celles de MM et elle sont très voisines entre eux ; notons que ces résultats sont obtenus avec une précision de 0.02°.

Tableau IV. 8 : Angles dièdres en degré (M2).

Angle	MM	PM3	CNDO
S(1)-C(1)- S(2)-C(2)	0,11523	0,21779	0,04676
S(1)-C(3)-C(4)-S(3)	0,06726	0,10862	0,03315
S(1)- C(3)-C(4)-S(4)	179,889	179,946	179,986
S(1)-C(1)-C(2)-S(2)	0,17786	0,60659	0,45689
C(3)-S(1)-C(1)-C(2)	0,08896	0,37775	0,41690
C(3)-S(2)-C(2)-C(1)	0,19182	0,49296	0,24719
C(1)-S(1)-C(3)-S(2)	0,03685	0,02896	0,22114
C(1)-S(1)-C(3)-S(4)	179,862	179,982	179,766
C(2)-C(1)-S(1)-C(3)	0,08896	0,37775	0,41690
S(2)-C(2)-C(1)-S(2)	0,17786	0,60659	0,45689
S(2)-C(3)-C(4)-S(3)	179,808	179,841	179,952
S(2)-C(3)-C(4)-S(4)	0,01308	0,10441	0,02869
C(3)-C(4)-S(3)-C(5)	179,780	179,850	179,674
C(3)-C(4)-S(4)-C(6)	179,729	179,638	179,866
C(4)-S(3)-C(5)-C(6)	0,02334	0,24791	0,49933
C(4)-S(4)-C(6)-C(5)	0,15887	0,49879	0,22931
S(3)-C(5)-C(6)-S(4)	0,11542	0,52020	0,50131
C(5)-C(6)-S(4)-C(4)	0,15887	0,49879	0,22931
C(4)-S(3)-C(5)-C(10)	179,904	178,950	179,583
C(4)-S(4)-C(6)-C(7)	179,530	178,573	179,284
S(3)-C(5)-C(10)-C(9)	163,819	164,015	166,882
S(3)-C(5)-C(6)-C(7)	179,568	178,512	179,484
S(4)-C(6)-C(5)-C(10)	179,811	178,644	179,516
S(4)-C(6)-C(7)-C(8)	164,357	164,638	167,161
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	15,9835	16,3489	13,8513
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	46,6687	44,7113	39,4569
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	63,9111	60,6635	55,2100
C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	46,9335	45,1775	39,6931
C(3)-S(1)-C(1)-C(14)	179,764	178,747	179,489
C(3)-S(2)-C(2)-C(11)	179,578	178,623	179,309
S(1)-C(1)-C(2)-C(11)	179,588	178,471	179,448
S(1)-C(1)-C(14)-C(13)	164,008	164,297	166,966
S(2)-C(2)-C(1)-C(14)	179,672	178,481	179,459
S(2)-C(2)-C(11)-C(12)	164,094	164,254	167,022
C(1)-C(2)-C(11)-C(12)	16,1576	16,6861	13,9812
C(2)-C(11)-C(12)-C(13)	46,7988	44,9476	39,5499
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	63,8871	60,5981	55,1911
C(12)-C(13)-C(14)-C(1)	46,7935	44,8978	39,5936
C(13)-C(14)-C(1)-C(2)	16,1527	16,6343	14,0267
C(14)-C(1)-C(2)-C(11)	00,5617	2,44139	1,54954

Le macrocycle M2, et d'après les valeurs de tableau IV.8, comporte des angles de torsion dans la plus part des cas sont favorables, les angles trans sont proches de 180° et les angles cis sont proches de 0°, mais on remarque aussi des angles de torsion défavorables dans cette molécule. On déduit que cette dernière est non plane avec une symétrie C1.

Tableau IV.9 : Coordonnées et charges nettes du macrocycle M2.

Atome	Charge	Coordonnées cartésiennes (Angstrom)			Masse
		x	y	z	
S(1)	-0.090853	-0.59763	1.42079	-1.74457	32.06400
S(2)	-0.090852	-1.77431	-0.58569	0.29187	32.06400
S(3)	-0.090848	2.46872	0.04521	-1.32843	32.06400
S(4)	-0.090862	1.29206	-1.96249	0.70681	32.06400
C(1)	0.034224	-2.42810	1.52571	-1.36164	12.01100
C(2)	0.034215	-2.93533	0.65897	-0.48986	12.01100
C(3)	0.041839	-0.24238	-0.00614	-0.59859	12.01100
C(4)	0.041840	0.93667	-0.53533	-0.43882	12.01100
C(5)	0.034245	3.63210	-1.19176	-0.53806	12.01100
C(6)	0.034198	3.12482	-2.05940	0.33279	12.01100
C(7)	0.036082	3.90100	-3.06959	1.03435	12.01100
C(8)	0.039202	5.23594	-3.22302	0.41715	12.01100
C(9)	0.039242	5.85911	-1.95420	-0.01444	12.01100
C(10)	0.036083	5.03003	-1.14913	-0.93691	12.01100
C(11)	0.036086	-4.33123	0.62309	-0.08331	12.01100
C(12)	0.039217	-5.16115	1.43683	-0.99740	12.01100
C(13)	0.039227	-4.53218	2.70236	-1.43023	12.01100
C(14)	0.036086	-3.20284	2.54100	-2.05739	12.01100
H(1)	-0.005619	3.36108	-4.05655	1.07052	1.00800
H(2)	-0.001055	3.99835	-2.77323	2.11751	1.00800
H(3)	-0.011647	5.15079	-3.90997	-0.47223	1.00800
H(4)	-0.021235	5.92722	-3.77833	1.11199	1.00800
H(5)	-0.021270	6.87042	-2.15335	-0.46902	1.00800
H(6)	-0.011647	6.09837	-1.33536	0.89657	1.00800
H(7)	-0.001058	5.12444	-1.53499	-1.99178	1.00800
H(8)	-0.005650	5.41190	-0.09217	-0.99934	1.00800
H(9)	-0.001058	-4.41710	1.00515	0.97368	1.00800
H(10)	-0.005638	-4.71902	-0.43183	-0.02290	1.00800
H(11)	-0.021248	-6.16757	1.64198	-0.53471	1.00800
H(12)	-0.011643	-5.41170	0.82234	-1.90832	1.00800
H(13)	-0.011645	-4.43567	3.38643	-0.53980	1.00800
H(14)	-0.021256	-5.22453	3.26431	-2.11864	1.00800
H(15)	-0.005646	-2.65715	3.52461	-2.09749	1.00800
H(16)	-0.001055	-3.31004	2.24534	-3.13982	1.00800

2.1.3- Macrocycle M3

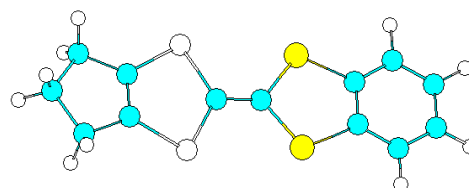
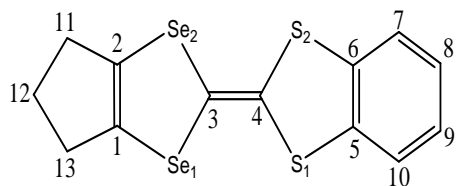


Fig IV.5 : Schéma détaillé du macrocycle M3.

(Chem Draw 8.0.3)

Fig IV.6 : Structure du macrocycle M3.

(HyperChem 7)

La géométrie de macrocycle M3 (fig IV.5 et IV.6) présente une symétrie de type Cs, cette molécule est stabilisée par la dynamique moléculaire à T = 253.331 K. L'angle du plan moyen est de l'ordre de 0.06 d'après PCM5 ; les charges nettes des atomes sont : -0.084423, -0.084302 et 0.051028 pour le sélénium, le soufre et le carbone respectivement (tableau IV.14).

Tableau IV.11: Distances entre atomes en Å (M3).

Distance	MM	PM3	CNDO
Se(1)-C(1)	1,88314	1,86588	2,09556
Se(1)-C(3)	1,89864	1,85789	2,10151
Se(2)-C(2)	1,88324	1,86587	2,09555
Se(2)-C(3)	1,89858	1,85790	2,10150
S(1)-C(4)	1,82219	1,75301	1,86600
S(1)-C(5)	1,83212	1,76185	1,86916
S(2)-C(4)	1,82212	1,75302	1,86600
S(2)-C(6)	1,83207	1,76184	1,86916
C(1)-C(2)	1,33469	1,33226	1,33359
C(3)-C(4)	1,33823	1,32751	1,29732
C(5)-C(6)	1,34607	1,40684	1,38031
C(6)-C(7)	1,33975	1,39180	1,38010
C(7)-C(8)	1,34377	1,39111	1,38589
C(8)-C(9)	1,34487	1,39219	1,38484
C(9)-C(10)	1,34382	1,39114	1,38589
C(10)-C(5)	1,33969	1,39178	1,38011
C(2)-C(11)	1,49928	1,47998	1,45719
C(11)-(12)	1,55545	1,54752	1,48941
C(12)-(13)	1,55545	1,54752	1,48941
C(13)-C(1)	1,49943	1,47997	1,45719

Les valeurs des distances (tableau IV.11) montrent que, dans la totalité des résultats obtenus par les trois différentes méthodes, il y a une similitude ; notons ainsi que ces résultats sont calculés avec une précision de 0.02 Å.

Tableau IV. 12 : Angles de valence en degré (M3).

Angle	MM	PM3	CNDO
C(1)-Se(1)-C(3)	89,6092	94,0923	93,5292
Se(1)-C(3)-Se(2)	118,917	114,409	111,504
C(3)- Se(2)-C(2)	89,6089	94,0925	93,5290
Se(2)-C(2)-C(1)	120,925	118,686	120,715
C(2)-C(1)-Se(1)	120,929	118,686	120,714
Se(1)-C(3)-C(4)	120,545	122,798	124,248
Se(2)-C(3)-C(4)	120,538	122,793	124,248
C(3)-C(4)-S(1)	128,026	121,477	123,875
C(3)-C(4)-S(4)	128,028	121,473	123,878
C(4)-S(1)-C(5)	103,436	94,774	96,5144
S(1)-C(5)-C(6)	114,591	116,701	117,362
C(5)-C(6)-S(2)	114,585	116,702	117,361
C(6)-S(2)-C(4)	103,442	94,7739	96,5145
S(1)-C(4)-S(2)	103,946	117,049	112,247
S(1)-C(5)-C(10)	124,585	123,189	121,707
S(2)-C(6)-C(7)	124,595	123,189	121,705
C(5)-C(6)-C(7)	120,820	120,109	120,933
C(6)-C(7)-C(8)	118,435	119,415	118,388
C(7)-C(8)-C(9)	120,739	120,476	120,679
C(8)-C(9)-C(10)	120,758	120,474	120,681
C(9)-C(10)-C(5)	118,424	119,415	118,388
Se(1)-C(1)-C(13)	126,285	128,281	126,865
Se(2)-C(2)-C(11)	126,279	128,282	126,864
C(1)-C(2)-C(11)	112,770	113,031	112,416
C(2)-C(11)-C(12)	103,015	103,393	102,211
C(11)-C(12)-C(13)	106,650	107,144	110,325
C(12)-C(13)-C(1)	103,013	103,393	102,211
C(13)-C(1)-C(2)	112,761	113,031	112,417

L'analyse des valeurs de tableau IV.12 montre que, ces valeurs ne diffèrent pas trop par le changement de la méthode utilisée, elles sont obtenues par une précision de 0.01. Cependant, les deux méthodes PM3 et CNDO donnent des résultats différents à celles de MM avec 7° au maximum.

Tableau IV.13 : Angles dièdres en degré (M3).

Angle	MM	PM3	CNDO
Se(1)-C(3)-Se(2)-C(2)	1,05867	1,80562	0,78614
Se(1)-C(3)-C(4)-S(1)	0,07504	0,06053	0,03688
Se(1)-C(3)-C(4)-S(2)	179,831	179,833	179,920
Se(1)-C(1)-C(2)-Se(2)	0,01584	0,00101	0,00445
C(3)- Se(1)-C(1)-C(2)	0,61470	1,11387	0,57716
C(3)- Se(2)-C(2)-C(1)	0,63625	1,11532	0,57083
C(1)- Se(1)-C(3)-Se(2)	1,05314	1,80523	0,87761
C(1)- Se(1)-C(3)-C(4)	179,141	177,982	179,031
C(2)-C(1)-Se(1)-C(3)	0,61470	1,11387	0,57716
Se(2)-C(3)-C(4)-S(1)	179,878	179,830	179,934
Se(2)-C(3)-C(4)-S(2)	0,02842	0,06418	0,02343
C(3)-C(4)-S(1)-C(5)	179,711	179,994	179,617
C(3)-C(4)-S(2)-C(6)	179,705	179,994	179,616
C(4)-S(1)-C(5)-C(6)	0,13616	0,05527	0,21357
C(4)-S(2)-C(6)-C(5)	0,15601	0,05664	0,21962
S(1)-C(5)-C(6)-S(2)	0,02126	0,00096	0,00415
S(1)-C(5)-C(6)-C(7)	179,991	176,961	179,993
S(1)-C(5)-C(10)-C(9)	179,996	179,869	179,986
C(4)-S(1)-C(5)-C(10)	179,880	179,986	179,796
C(4)-S(2)-C(6)-C(7)	179,867	179,985	179,792
S(2)-C(6)-C(5)-C(10)	179,971	179,959	179,986
S(2)-C(6)-C(7)-C(8)	179,981	179,870	179,981
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0,00471	0,17275	0,00673
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0,00953	0,17392	0,00471
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0,00298	0,00032	0,00172
C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	0,00842	0,17381	0,00614
C(9)-C(10)-C(5)-C(6)	0,01325	0,17369	0,00414
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	0,00679	0,00073	0,00233
C(3)- Se(1)-C(1)-C(13)	178,637	178,385	179,756
Se(1)-C(1)-C(2)-C(11)	178,287	179,572	179,285
C(3)- Se(2)-C(2)-C(11)	178,659	178,384	179,750
Se(2)-C(2)-C(1)-C(13)	178,255	179,574	179,294
Se(2)-C(2)-C(11)-C(12)	173,626	178,975	176,865
C(2)-C(11)-C(12)-C(13)	12,7573	0,84967	6,31276
C(11)-C(12)-C(13)-C(1)	12,7654	0,85009	6,31087
C(12)-C(13)-C(1)-Se(1)	173,601	178,974	176,871
C(13)-C(1)-C(2)-C(11)	0,01646	0,00084	0,00366
C(1)-C(2)-C(11)-C(12)	8,21356	0,54773	3,89823

Là aussi, on remarque que, les angles dièdres sont acceptables en général, les angles trans sont de l'ordre 179°, les angles cis sont très proches de 0°, sauf que trois angles dont les valeurs obtenues par MM diffèrent aux valeurs de PM3 de 8 à 10°, et 6° par rapport aux valeurs de la méthode CNDO.

Tableau IV.14 : Coordonnées et charges nettes du macrocycle M3.

Atome	Charge	Coordonnées cartésiennes (Angstrom)			Masse
		x	y	z	
Se(1)	-0.084423	-2.41405	-0.52503	0.68800	78.96000
Se(2)	-0.084422	-1.19681	2.61018	-0.18333	78.96000
S(1)	-0.084297	0.94737	-1.57045	0.87314	32.06400
S(2)	-0.084302	2.03302	1.22571	0.09641	32.06400
C(1)	0.030411	-3.72454	1.07128	0.33338	12.01100
C(2)	0.030412	-3.25730	2.27471	-0.00113	12.01100
C(3)	0.028847	-0.69820	0.63407	0.32923	12.01100
C(4)	0.052218	0.51639	0.18641	0.41525	12.01100
C(5)	0.051021	2.80283	-1.36491	0.77952	12.01100
C(6)	0.051028	3.28647	-0.11926	0.43356	12.01100
C(7)	0.005782	3.66281	-2.41144	1.04393	12.01100
C(8)	0.011392	5.51189	-0.93264	0.60673	12.01100
C(9)	0.011392	5.02667	-2.18240	0.95379	12.01100
C(10)	0.005783	4.64355	0.11464	0.34239	12.01100
C(11)	0.030981	-4.32353	3.24330	-0.22116	12.01100
C(12)	0.039973	-5.53957	2.45850	0.13050	12.01100
C(13)	0.030982	-5.18014	1.03700	0.39220	12.01100
H(1)	0.002643	5.04303	1.11940	0.06319	1.00800
H(2)	-0.007059	6.61458	-0.76510	0.53858	1.00800
H(3)	-0.007061	5.74071	-3.01591	1.16361	1.00800
H(4)	0.002643	3.27977	-3.42222	1.32447	1.00800
H(5)	-0.004209	-4.21260	4.17822	0.39299	1.00800
H(6)	-0.001776	-4.34240	3.61372	-1.28308	1.00800
H(7)	-0.013197	-6.32946	2.54385	-0.66562	1.00800
H(8)	-0.008777	-6.03830	2.90373	1.03546	1.00800
H(9)	-0.004208	-5.57960	0.65724	1.37188	1.00800
H(10)	-0.001777	-5.61535	0.33525	-0.37161	1.00800

2.2- Etude électronique

Le gap des solides non métalliques, est lié à la conductivité intrinsèque par la relation empirique suivante [6, 102] :

$$\Omega = \Omega_0 \exp(\Delta\varepsilon / 2kT) \quad (\text{IV.1})$$

Notons que, le calcul du gap pour les complexes de transfert de charge a été effectué par la méthode (E. H. T) en utilisant le logiciel HyperChem 7.0, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.16.

Tableau IV.16 : Caractéristiques électroniques des complexes de transfert de charge.

Complexe de transfert de charge (CTC)	Nombre des orbitales totales(s, p, d)	Nombre des orbitales occupées	Nombre d'électron	$\Delta\varepsilon$ (calculée) en ev	$\sigma(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$
M1-TCNQ	64	26	52	0.0839	500
M2-TCNQ	108	48	96	0.1331	10^{-5}
M3-TCNQ	88	43	86	0.1345	10^{-5}
M4-TCNQ	92	45	90	0.1281	150
M5-TCNQ	92	45	90	0.1167	0.1
M6-TCNQ	94	46	92	0.2098	10^{-5}
M7-TCNQ	92	42	84	0.1774	$8.5 \cdot 10^{-6}$
M8-TCNQ	98	45	90	0.1080	0.6

$\Delta\varepsilon = E_{\text{HUMO}} - E_{\text{LUMO}}$: Bande de transfert de charge (HyperChem / E.H. T)

L'analyse des valeurs de gap et de conductivité présentées au tableau ci-dessus, permet de constater que, pour les complexes de transfert de charge M2 et M3 les valeurs de gap sont très voisines, elles sont respectivement 0.133 et 0.134, et les valeurs de conductivité sont égaux ($10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Les macrocycles M4 et M5 ont des valeurs de gap ne diffère pas trop entre elle, elle sont respectivement 0.128 et 0.1167, et d'après le référence (89), le macrocycle M4 est un conducteur. Tandis que le second est un semi conducteur.

On remarque une bonne corrélation entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales ; A. K. Gouasmia et al ont montré que les complexes en poudre qui ont une conductivité significative (0.1 à $150 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) correspondent à un taux de transfert de charge entre (0.38 et $0.82 \text{ é / molécule}$). Nous avons montré qu'ils ont un gap $\Delta\epsilon$ très restreint de 0.084 à 0.128 ev . Cela est en accord avec la valeur de référence HMTTF-TCNQ (hexaméthylènetétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane) qui a un taux de transfert de charge de $0.72 \text{ é / molécule}$ et une conductivité de $15 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [6].

D'après ces valeurs, on peut dire que dans un domaine de gap restreint, la conductivité de nos macrocycles varie d'une manière irrégulier. Ceci est peut être dû à la structure des macrocycles, ces derniers comporte des descripteurs constitutionnel (nombre et type des atomes, nombre et type des liaisons, nombre des cycles, ...) variables entre les différents macrocycles étudiées.

De plus, la conductivité des composés de ce genre dépend à la fois des facteurs structurales et électroniques, et il n'est jamais aisé de décrire correctement toutes les spécificités des composés pour établir un lien univoque avec la conductivité.

Il est à noter que la conductivité n'est pas proportionnelle directement aux facteurs électroniques. Ainsi que d'une façon générale, toute molécule stable obéit à des règles de décomptes électroniques qui relie sa structure à son nombre d'électrons de valence ; cette relation structure / nombre d'électrons est la séquence du principe de la couche fermée « closed-shell-principle » qui stipule q'une molécule stable doit présenter un écart HOMO / LUMO significatif [103].

IV.3- Relation : structure-taux de transfert de charge-conductivité

Il est à noter que, cette partie d'étude concerne seulement les quatre macrocycles à savoir : M3, M4, M5 et M6 qui sont issus de référence (89) avec leurs valeurs de taux de transfert de charge et leurs mode d'empilement.

3.1- Taux de transfert de charge- conductivité

Le tableau suivant rassemble les différents valeurs de taux de transfert de charge ρ et la conductivité σ des macrocycles citer auparavant comparées avec celle de TTF-TCNQ (ou M1-TCNQ) choisi comme référence :

Tableau IV.17 : taux de transfert de charge-conductivité

Complexe	ρ (é / molécule)	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
M1-TCNQ	0.59	500
M3-TCNQ	0.24	10^{-5}
M4-TCNQ	0.82	150
M5-TCNQ	0.38	0.1
M6-TCNQ	0.29	10^{-5}

D'après les valeurs illustrées au tableau ci-dessus, on remarque que les complexes de transfert de charge M3, M5 et M6 présentent un taux de transfert de charge partiel qui se situe entre celles observés pour M1-TCNQ (0.59 é / molécule) qui est conducteur et le TCNQ (0 é / molécule) qui est un isolant. Mais, il est à noter que, les deux complexes M3-TCNQ et M6-TCNQ présentent une valeur de conductivité de $10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; ceci semblait indiquer des complexes de type moléculaire, qui sont des isolant. Alors que le complexe M5-TCNQ il est probablement un semi-conducteur avec une conductivité de $0.1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Cependant, le complexe M4-TCNQ présente un taux de transfert de charge élevé, atteint 0.82 é / molécule, ce matériaux est un conducteur avec une conductivité de l'ordre $150 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

3.2- Mode d'empilement structural des complexes

Les résultats expérimentaux [6], obtenus par la spectroscopie IR, et les mesures de la conductivité permis l'estimation du mode d'empilement de chacun des complexes précédentes (tableau IV.18).

Tableau IV.18 : Caractéristiques des complexes.

Complexe	Type de matériaux	ρ (é / molécule)	Empilement
M3-TCNQ	Isolant	Nul	Séparé ou alterné
M4-TCNQ	Conducteur	Partiel	Séparé
M5-TCNQ	Semi-conducteur	Partiel	Défaut
M6-TCNQ	isolant	Nul	Séparé ou alterné

En effet, le complexe M4-TCNQ qui présente une conductivité de $150 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, et un taux de transfert de charge ($\rho = 0.82$ é / molécule) à un empilement de type séparé. Par contre, les deux autres complexes M3-TCNQ et M6-TCNQ, dont la conductivité de l'ordre $10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ et qui possèdent des taux de transfert de charge 0.24 et 0.29 é / molécule, leurs taux de transfert de charge est déjà une raison suffisante pour expliquer leur contre performance électrique, et il peuvent donc posséder une structure de type alterné ou séparé [89].

En ce qui concerne le complexe M5-TCNQ, qui est un semi-conducteur avec une conductivité de $0.1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ et leur taux de transfert de charge atteint 0.82 é / molécule, sa structure présente probablement des défaut d'empilement (diades, tétrades,...) [89].

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est de corréler les données structurales avec les propriétés physico-chimiques des conducteurs issus de la famille de tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (TTF-TCNQ).

En effet, on utilisant la modélisation moléculaire nous avons étudié les propriétés conformationnelles des donneurs- π (type TTF), et les complexes de transfert de charge (TTF-TCNQ). Le calcul de la structure géométrique a permis d'aborder l'étude de la structure électronique afin de prédire la conductivité de ces systèmes, ce qui laisse présager la synthèse de nouveaux matériaux propices à l'apparition de propriétés de supraconductivité.

De point de vue de l'objectif à atteindre, nous avons entamé en premier lieu, une étude conformationnelle des donneurs- π dissymétriquement substitués, elle a montré que la majorité des plans moyens des conformères privilégiés constituant ces molécules sont pratiquement plans, et ont des angles de plan moyen varie entre 0.03° et 0.07° .

Une étude géométrique et électronique de nos donneurs- π à également été effectuées ; en effet, nous avons étudiés les paramètres structuraux de ces macrocycles à savoir : les distances entre les atomes liées, les angles et les angles de torsion. Les résultats obtenus montrent qu'il y a une similitude des valeurs entre les différentes méthodes de calculs utilisées plus au moins acceptables et que les résultats ne sont pas loin aux valeurs des références.

Les valeurs de gap obtenues entre les donneurs- π de type TTF et l'accepteur TCNQ variant entre 0.084 et 0.128 eV, cela est en accord avec la valeur de référence HMTTF-TCNQ, qui a un taux de transfert de charge de 0.72 e / molécule et une conductivité de $15 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [6].

Les valeurs des charges nettes des atomes, indique qu'il y a des charges positives plus élevées pour tous les macrocycles étudiées localisée sur les carbones et des charges négatives localisées sur les hétéroatomes (soufre et le sélénium).

Notons que l'extension spatiale en groupements fonctionnalisés et l'enrichissement plus grand en soufre et en sélénium des donneurs- π étudiées ont permis à la fois la multiplication des interactions liantes entre les orbitales π du soufre et du sélénium les plus volumineuses plus diffuses et la diminution des répulsions coulombiennes et torsionnelles grâce à des densités de charge atténuées. Cela a pour conséquence d'améliorer les contacts interchaines. Ils apparaissent que certaines de ces nouvelles molécules (M7 et M8), ont un excellent pouvoir donneur, donc propices à des essais d'élaboration des conducteurs organiques.

Notons enfin que, l'ensemble des résultats que nous avons obtenus au cours de ce travail, nous a permis de vérifier l'influence des caractéristiques électroniques et structurales des matériaux sur leur conductivité électrique, chose qui nous permis de dire, que le choix des molécules engagées dans le système donneur-accepteur et notamment celui du donneur est donc primordial.

Compte tenu des résultats obtenus, on peut dire que les études abordées dans ce travail, laissent encore planer des questions complémentaires à ce sujet, de ce fait nous proposant les recommandations s'agissant aux études suivantes :

- Etude structurale par la méthode DFT, car les résultats de cette dernière sont actuellement les plus comparables avec celles expérimentaux et les plus rigoureuses.
 - Etude de la relation entre la structure cristalline et les propriétés électroniques.
 - Etude de la relation entre la conductivité électrique et les interactions magnétiques.
-

SOMMAIRE

Liste des tableaux.....	IV
Liste des figures.....	V
Liste des abréviations et des glossaires.....	VII

Introduction générale.....	01
-----------------------------------	-----------

PARTIE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : Généralités sur les conducteurs organiques dérivés de tétrathiafulvalène (TTF)

I.1- Introduction.....	07
I.2- Matériaux organiques conducteurs.....	07
2.1- Historique.....	07
2.2- Conductivité des matériaux organiques.....	09
2.3- Présentation des matériaux organiques	11
2.3.1- Polymères conjugués dopés.....	11
2.3.2- Matériaux cristallins.....	11
2.4- Facteurs responsables de la conductivité des métaux organiques.....	12
2.4.1- Facteurs structuraux.....	12
2.4.2- Facteurs électroniques.....	15
2.4.3- Choix du système donneur-accepteur.....	16
2.4.4- Migration d'aromaticité.....	17

CHAPITRE II : Méthodes théoriques et logiciels utilisés pour les calculs

II.1-	Introduction.....	19
II.2-	Méthodes théoriques de calculs.....	19
II.2.1-	Nécessité des méthodes.....	19
II.2.2-	Méthodes théoriques utilisées.....	19
2.2.1-	Méthodes semi-empiriques.....	20
2.2.2-	Méthodes empiriques.....	22
2.2.3-	Comparaison des méthodes théoriques de calculs.....	38
II.3-	Relation structure-propriété.....	40
II.3.1-	Historique.....	40
II.3.2-	Applications.....	40
3.2.1-	Codage de la molécule.....	42
3.2.2-	Elaboration du molécule.....	42
3.2.3-	Limites.....	44
II.4-	Logiciels utilisés.....	45
II.4.1-	Importance des logiciels.....	45
II.4.2-	Logiciel PCM5.....	45
4.2.1-	Définition.....	45
4.2.2-	Modules de logiciel PCM5.....	45
4.2.3-	Menus spécifiques de logiciel PCM5.....	46
II.4.3-	Logiciel HyperChem 07.....	46
4.3.1-	Définition.....	46
4.3.2-	Conception générale du logiciel.....	47
4.3.3-	Etapas de simulation.....	49
II.4.4-	Logiciel ChemDraw Ultra 8.0.3.....	49
4.4.1-	Définition.....	49
4.4.2-	Conception générale du logiciel.....	49

PARTIE II : CALCULS, RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III : Analyse conformationnelle des donneurs π

III.1-	Introduction.....	54
III.2-	Objectif et méthodologie.....	55
III.3-	Analyse conformationnelle.....	57
3.1-	Définition.....	57
3.2-	Objectifs de l'analyse conformationnelle.....	57
3.3-	Distribution de Boltzmann.....	58
III.4-	Résultats et discussion.....	58
4.1-	Population de Boltzmann	58
4.2-	Considérations énergétiques.....	60
4.3-	Variation de l'énergie de tension.....	60
4.4-	Contribution des différents facteurs à l'énergie stérique totale.....	62

CHAPITRE IV : Étude géométrique et électronique des donneurs π et leurs CTC

IV.1- Introduction.....	66
IV.2- Considérations géométriques et électroniques.....	67
2.1- Etude géométrique.....	67
2.2- Etude électronique.....	80
IV.3- Relation structure-taux de transfert de charge-conductivité.....	82
3.1- Taux de transfert de charge-conductivité.....	82
3.2- Mode d'empilement structural des complexes.....	83
- Conclusion générale	84
- Références bibliographiques	88
- Annexes	95
- Annexe-A : Les figures.....	96
- Annexe-B : Les tableaux.....	107