

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR
LE DIPLOME DE DOCTORAT ES SCIENCES EN PHYSIQUE
SPECIALITE
CRISTALLOGRAPHIE

THEME



*Etude structurale cristalline et spectroscopique des
produits benzéniques méthylés et halogéno-méthylés:
diaminomésitylène-dibrométhylaniline*



PAR

Ouarda BRIHI

Soutenue le : / /2017

Devant le jury

<i>Président</i>	A. BOULTIF	<i>Prof.</i>	<i>Univ. des Frères Mentouri. Constantine 1</i>
<i>Rapporteur</i>	A. BOUDJADA	<i>Prof.</i>	<i>Univ. des Frères Mentouri. Constantine 1</i>
<i>Examineurs</i>	A. BOUBERTAKH	<i>Prof.</i>	<i>Univ. des Frères Mentouri. Constantine 1</i>
	M. ZAABAT	<i>Prof.</i>	<i>Univ. L. Ben M'hidi. Oum El Baouaghi</i>
	M.S. MAHBOUB	<i>M.C.A</i>	<i>Univ. Echahid. Hamma Lakhdar. El Oued</i>
	K. BELAKROUM	<i>M. C. A.</i>	<i>Univ. Kasdi Merbah. Ouargla</i>

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Cristallographie à l'Université des Frères Mentouri – Constantine, département de physique, en collaboration avec l'Université de Rennes sous la direction de Monsieur A. Boudjada Professeur à l'Université des Frères Mentouri – Constantine.

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force et la patience, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Ma plus grande gratitude va à mon directeur de thèse Monsieur A. Boudjada, qui a guidé ce travail par ses conseils avisés, pour sa disponibilité, pour m'avoir laissé une grande liberté dans ma recherche et qui a bien voulu m'aider dans la rédaction de cette thèse. Je le remercie également pour ses encouragements et pour toutes les connaissances que j'ai acquises à ses côtés.

Nous remercions aussi le Professeur J. Meinnel de l'Université de Rennes 1 de sa contribution dans la réalisation de ce travail par des conseils scientifiques très judicieux et son entière disponibilité.

J'adresse mes sincères remerciements à A. Boultif Professeur à l'Université des Frères Mentouri – Constantine pour avoir accepté de présider le jury. Veuillez trouver, cher professeur, le témoignage de ma grande reconnaissance et de mon profond respect.

J'exprime ma reconnaissance à messieurs A. Boubertakh Professeur à l'Université des Frères Mentouri – Constantine, M. Zaabat professeur à l'Université Larbi Ben Mhidi - Oum El Bouaghi, M.S. Mahboub maître de conférences à l'Université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued et madame K. Belakroum maître de conférences à l'Université Kasdi Merbah - Ouargla, en acceptant d'examiner ce travail. Un grand honneur de vous voir siéger dans notre jury. Veuillez trouver, mes remerciements distingués.

Je suis reconnaissant aussi au docteur R. Boulcina maître de conférences à l'Université du Batna pour la synthèse de diaminomésityléne et sa collaboration scientifique. Qu'il reçoit ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Monsieur S.Meskaldji maître de conférences à l'Université 20 août 1955-Skikda pour la réalisation des calculs de DFT, son aide et ses conseils précieux prodigués pour l'accomplissement de ce travail ;et Monsieur F. Saidi ingénieur du laboratoire de Cristallographie pour l'aide qui m'ont apportée au cours de ce travail.

Je ne saurais omettre dans mes remerciements Mademoiselle A. Djedouani professeure à l'Ecole Normale Supérieure de Constantine pour la DRX et son aide précieuse.

L'aboutissement d'une thèse ne peut se faire sans le soutien de mes amis et collègues de laboratoire, pour moi c'est ma deuxième famille, M.Medjani, N.Hamdouni, M.L.Medjroubi , H.Bouraoui.et ma chère amie B. Anak.

Enfin, je remercie ma famille pour leur soutien affectif et moral en particulier mes chers parents, mes sœurs, mes frères, et ma belle-sœur K. Nabila je ne la remercierai jamais assez pour son soutien, et son aide précieuse, merci infiniment et toute personne qui m'a aidée de près ou de loin à réaliser ce modeste travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail en signe de respect, reconnaissance et de remerciement.

À MES CHERS PARENTS : Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

À LA MEMOIRE DE MA GRAND-MÈRE : Qui m'a accompagnée par ses prières, sa douceur depuis mon enfance, J'aurais tant aimé qu'elle soit présente, mais elle demeurera dans mon cœur et à jamais. Que Dieu ait votre âme dans sa sainte miséricorde.

À MES CHERS ET ADORABLE FRÈRES ET SŒURS : Nadjette, Radia, Boubakeur, Houria, Hamza, Sara et Chouaib.

Aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous, Votre joie et votre gaieté me comblent de bonheur. Puisse Dieu vous garder et vous aide à réaliser vos vœux les plus chers.

À MA CHÈRE BELLE SŒUR : Nabila

Je te suis très reconnaissante, et je ne te remercierai jamais assez pour ton amabilité, ta générosité, ton aide précieuse, je te souhaite une vie pleine de bonheur.

À MES NIECES ET NEVEUX :

Amina, Bouchra, Khaled, Koussai, Nizar et Iyad.

À TOUTS MES CHERS AMIS (ES), MES COLLEQUES ET TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

Table des matières

Titre.....	i
Remerciements.....	ii
Table des matières.....	iii
INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE I: APERÇU SUR LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET LES CONCEPTS THEORIQUES	
CHAPITRE I: TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES	
I.1. Introduction.....	5
I.2. <i>Diffraction des rayons X sur monocristal</i>	5
I.2.1. Conditions générales de diffraction	6
I.2.1.1. Loi de Bragg.....	6
I.2.1.2. Diffusion par cristal	9
I.2.2. Mesure des intensités	10
I.2.2.1. dispositif.....	10
I.2.2.2 La géométrie	11
I.2.2.3. choix d'un monocristal.....	12
I.2.2.4. recherche de la maille et collection des données	12
I.2.3. détermination de structure	13
I.2.3.1. traitement des données	13
I.2.3.2. correction de Lorentz-polarisation	13
I.2.3.3. correction de température	14
I.2.3.4. correction d'absorption	15
I.2.3.5. correction d'extinction.....	17
I.2.3.5.a. extinction primaire.....	17
I.2.3.5.b. extinction secondaire	17
I.2.4. méthode de résolution.....	18
I.2.4.1. la méthode de Patterson.....	18
I.2.4.2 les méthodes directes.....	19
I.2.4.3. méthode des moindres carrés.....	20

I.2.5. Affinement des structures.....	21
I.2.5.1facturs de reliabilité	22
I.2.5.2. l'estimation du facteur de variance de Goodness (Goof).....	22
I.2.5.3. Synthèse de Fourier	23
I.2.6. les programmes de détermination des structures.....	24
I.2.7. Vérification de la résolution structurale et présentation des résultats.....	24
I.3. la spectroscopie vibrationnelle	25
I.3.1. La spectroscopie infrarouge.....	25
I.3.1.1 Principe de la spectroscopie infrarouge.....	26
I.3.1. 1.1.Vibration des molécules diatomique	26
I.3.1.1.2 Vibration des molécules polyatomiques.....	28
I.3.1.1.3. Quelques exemples de modes de vibrations.....	30
I.3.1.2. appareillage.....	32
I.3.1.3. avantages de la spectroscopie FT-IR	33
I.3.2. spectroscopie Raman.....	34
I.3.3. symétrie des vibrations moléculaires.....	36
1 .4 . Spectroscopie UV – Vis.....	37
I.5. conclusion.....	39
CHAPITRE II : NOTIONS FONDAMENTALES SUR LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT) ET BREF APERÇU DU PROBLEME DE LA CORRELATION LINEAIRE	
II.1. Introduction	41
II-2- Notions fondamentales sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	41
II.2.1. La méthode de Hartree- Fock	41
II.2.1.1. Equation de Schrodinger	41
II.2.1.2. approximation relativiste	42
II.2.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	43
II.2.1.4. Approximation orbitalaire.....	43
II.2.1.5. Approximation CLOA.....	45
II.2.1.6. le choix de la base	48
II.2.1.6.1. les fonctions de Slater STO.....	48

II.2.1.6.2. les fonctions gaussiennes GTO	49
II.2.2 Le traitement de la corrélation électronique : les méthodes post Hartree-Fock.....	50
II.2.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT).....	51
II.2.3.1.fondement de la DFT.....	52
II.2.3.1.1.premier théorème	52
II.2.3.1.2 second théorème.....	54
II.2.3.2.la méthodologie de Kohn-Sham.....	55
II.2.4. générations des fonctionnelles.....	56
II.2.4.1.fonctionnelles LDA (approximation de la densité Locale).....	56
II.2.4.2. Fonctionnelles NLD (approximation de la densité non locale).....	57
II.2.4.3.fonctionnelles hybrides.....	58
II.2.5.Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).....	59
II.2.6. succès et limites de la DFT.....	59
II.3. Rappels sur le problème de la corrélation linéaire : la méthode des moindres carrés	60

CHAPITRE III : RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR QUELQUES CRISTAUX MOLECULAIRE MONOCYCLIQUES BENZENIQUE

III.1 Introduction.....	63
III.2. Rappel bibliographiques sur quelques cristaux moléculaires monocycliques benzéniques.....	63
III.2.1. La substitution d'un atome d'hydrogène sur le cycle benzénique.....	64
III.2.2. L'hexaméthylbenzène (HMB) $C_6(CH_3)_6$	65
III.2.3.La structure cristalline de l'haxachlorobenzene (HCB).....	65
III.2.4.Poly substitution du benzène.....	65
III.2.4.1.La structure cristalline du tétraméthylbenzène ou durène et quelques-uns de ses dérivés.....	65
III.2.5.Structure des trihalogénomésithylènes et structure des poly-halogeno-mesitylenes	68
III.2.6.Structures des halogénobenzènes.....	70
III.2.7.La Détermination de la structure du poly-substitué de méthylbenzène (Toluène).....	71
III.2.8.Structure de di(halogéno/amino)mésithylène(DHM,DAM).....	72

PARTIE III:RESULTAS EXPERIMENTEAUX

Avant-propos	74
--------------------	----

**CHAPITRE VI: ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU DIAMINOMESITHYLENE (DAM) A 293K ET LE
DIBROMOMETHYLANILINE (DBMA) A 200K PAR LA DIFFRACTION DES RAYONS X ET LA SPECTROSCOPIE
IR, RAMAN**

IV.1. Détermination de la structure cristalline de diaminomésithylène (DAM) à 293K par la diffraction des rayons X.....	75
IV.1.1.Préparation des monocristaux.....	75
IV.1.2.Enregistrement des intensités.....	75
IV.1.3. Détermination et affinement de la structure.....	75
IV.1.4.Description et discussion de la structure moléculaire.....	78
IV.1.5.Description et discussion de la structure cristalline.....	86
IV.2. Analyse de la surface de Hirshfeld.....	92
IV.2.1.Matériels et méthodes	92
IV.2.2.Analyse des surfaces de Hirshfeld de DAM A 293K.....	94
IV.3.La spectroscopie infrarouge et Raman du diaminomésithylène(DAM).....	100
IV.4. Spectres UV et propriétés optiques du diaminomésithylène (DAM)	102
IV.5. Conclusion	104

**CHAPITRE V : ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU DIBROMOMETHYLANILINE (DBMA) A 200K PAR LA
DIFFRACTION DES RAYONS X ET LA SPECTROSCOPIE IR, RAMAN ET UV– VISIBLE**

V.1 Détermination de la structure cristalline. de dibromométhylaniline (DBMA) à 200k par la diffraction des rayons x.....	106
V.1.1. Préparation des monocristaux.....	106
V.1.2. Enregistrement des intensités.....	106
V.1.3. Détermination et affinement de la structure.....	106
V.1.4.Description et discussion de l'unité asymétrique.....	109
V.1.5. Analyse structurale et empilement moléculaire du dibrométhylaniline (DBMA).....	116
V.2. Analyse des surfaces de Hirshfeld de DBMA a 200k.....	122
V.3. La spectroscopie optique infrarouge et Raman du dibromométhylaniline (DBMA).....	128
V.4. Spectres UV et propriétés optiques du dibromométhylaniline (DBMA).....	130
V.5. Conclusions.....	131

PARTIE:III LES CALCULS THEORIQUE COMPARES AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX

Avant-propos	133
--------------------	-----

CHAPITRE VI : CONFORMATION MOLECULAIRE DU DIAMINOMESITYLENE (DAM) ET LA SPECTROSCOPIE IR, RAMAN ET UV-VISIBLE CALCULÉE A PARTIR DE LA DFT COMPARÉES AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX.

VI.1.Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT du diaminomésitylène(DAM).....	135
VI.2. Comparaison des résultats calculés à partir de la DFT de la conformation moléculaire avec les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X du diaminomésitylène (DAM).....	139
VI.3 Modes internes calculés à partir de la (DFT) de la molécule du DAM comparés aux résultats expérimentaux de la spectroscopie IR, Raman.....	144
VI.3. 1 Mouvement dans et hors du plan du squelette de la molécule du DAM.	152
VI.4 Les calculs théoriques d'absorption UV-visible à partir de la TD (DFT) comparés aux résultats expérimentaux de la molécule du DAM	159
VI. Conclusion.....	162

CHAPITRE VII : CONFORMATION MOLECULAIRE DU DIBROMOMETHYLANILINE (DBMA) ET LA SPECTROSCOPIE IR, RAMAN ET UV-VISIBLE CALCULÉE A PARTIR DE LA DFT COMPARÉES AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX.

VII.1. Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT du dibromométhylaniline (DBMA).....	164
VII.2. Comparaison des résultats calculés à partir de la DFT de la conformation moléculaire avec les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X du dibromométhylaniline (DBMA).....	167
VII.3. Modes internes calculés à partir de la (DFT) de la molécule du DBMA comparée aux résultats expérimentaux de la spectroscopie IR, Raman.....	172
VII.3.1.Attribution et illustration de quelques modes normaux du DBMA obtenus à partir du spectre IR et Raman	178
VII.4 Les calculs théoriques d'absorption UV-visible à partir de la TD (DFT) comparés aux résultats expérimentaux de la molécule du DBMA	183
VII. Conclusion	185
CONCLUSION GENERALE	187

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Dans les années quarante, il été découvert que beaucoup de molécules benzéniques substitués par des halogènes et des substituants méthyles donnent des solides avec des constantes diélectriques très intéressantes et une absorption dipolaire Debye dans le domaine du KHz à température ambiante. Ils expliquent ces propriétés par la possibilité de molécules polaires ayant approximativement la symétrie d'un disque hexagonale pour se mouvoir très aisément dans le cristal avec des sauts de 60° dans le plan et perpendiculairement à l'axe passant par le centre de la molécule. Ces structures cristallines hexa substituées montrant souvent un désordre ont fait l'objet d'une étude intensive par notre groupe en collaboration avec le groupe dirigé par le Professeur Jean Meinel de l'université Rennes 1. A la température ambiante, presque tous ces matériaux cristallisent dans le groupe d'espace P21/c ou P-1 donnant une phase désordonnée à la limite du plastique où les molécules font des sauts très rapide entre les sites souvent de façon indiscernable. Pour ne citer que les trihalogénomésitylénes et les halogénobenzènes qui sont étudiés entre autres par notre groupe, à l'exception du trichlorotrifluorobenzène (Chaplot & al. 1981)¹ qui cristallise dans système hexagonal, les autres trihalogénomésitylénes à savoir le triiodomésityléne (Boudjada & al. 2001 et 2002)², (Bosh et Barnes, 2002)³, le tribromomésityléne (Meinel & Al., 2000)⁴ et le trichloromésityléne (Tazi & Al. 1995)⁵ cristallisent tous dans le système monoclinique. Toutes ces structures cristallines étudiées à partir de la diffraction X et des neutrons montrent qu'elles appartiennent à la symétrie trois n'ont révélé aucun désordre. Ce désordre a été observé à partir d'une étude à la RMN. Ce désordre n'a pu être observé à cause de la symétrie trois, où les sauts se font pas par 120°, c'est-à-dire dans des sites indiscernables.

Le travail présenté dans cette thèse est une partie d'une étude portant sur une série de cristaux moléculaires aromatiques poly substitués des méthyles, halogènes ou/et amines ; non seulement pour déterminer leurs conformations moléculaires avec précision par la diffraction

¹ S. L. Chaplot, G. J. McIntyre, A. Mierzejewski & G. S. Pawley, *Acta Cryst.*, B37, 1896-1900 (1981).

² A. Boudjada, J. J. Meinel, A. Boucekkine, O. Hernandez, M. T. Fernandez-Diaz, *J. Chem. Phys.*, 117, 10173 (2002).

³ E. Bosch, C. L. Barnes *American Chemical Society* pp 299–302 (2002).

⁴ J. Meinel, M. Mani, A. Cousson, F. Boudjada, W. Paulus, M. Jonshon, *Chem. Phys.*, 165, 261 (2000).

⁵ M. Tazi, J. Meinel, M. Sanquer, M. Nusimovici, F. Tonnard, R. Carrie, *Acta Crystallogr., Sect. B* 51, 838 (1995).

des rayons X, mais aussi une meilleure compréhension de leurs propriétés dynamiques en particulier celles impliquant le groupement méthyle. Parallèlement, nous avons voulu utiliser des calculs de Mécanique quantique en employant les versions les plus récentes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Le lien entre la théorie et l'expérience a été souligné, montrant la complémentarité des deux approches pour mieux comprendre les phénomènes étudiés. Mieux encore, la chimie théorique peut apparaître aujourd'hui comme une discipline prédictive permettant de guider l'expérimentation, voire dans certains cas la remplacer.

La spectroscopie IR et Raman sont non seulement complémentaires de la caractérisation de la matière par la diffraction de rayons X, mais elles fournissent aussi des informations structurales et dynamiques inaccessibles par d'autres moyens. L'objectif recherché dans cette partie de notre travail est de mettre en évidence et de séparer les divers types de mouvement de la molécule. A chacun de ces mouvements correspond une fréquence de vibration. Les calculs théoriques de ces modes de vibration ont été faits après optimisation de la molécule à partir de la mécanique quantique en s'aidant de la DFT. Nous avons utilisé les fonctionnelles d'échange corrélation B3LYP, BP86 et la base TZP (triples zêta polarisée) de type Slater STO (Slater Type Orbitales), les plus adaptées pour déterminer les 3n-6 modes normaux des deux produits. Chaque type de mouvement est en effet caractérisé par une fréquence propre et des propriétés de symétrie.

La méthode de la spectroscopie d'absorption UV-visible est très précise, elle est basée sur le phénomène optique à mettre en œuvre, par la transition des électrons entre les niveaux d'énergie de la molécule qui est provoquée par les rayonnements électromagnétiques absorbés. Le spectre d'absorption ou d'émission permet de déterminer les longueurs d'ondes et les intensités du rayonnement absorbé ou émis par les molécules accompagnées du pic le plus intense. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TDDFT, des études ont été effectuées pour calculer l'absorption optique des deux produits afin de bien comprendre le phénomène d'excitation.

Les techniques spectroscopiques, la diffraction des rayons X (DRX) et les calculs théoriques ont permis de mieux comprendre l'influence de l'environnement moléculaire sur les propriétés des groupes méthyles et les mécanismes des interactions des halogènes et des amines.

Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier le 2,4,6 – triméthylbenzène-1,3-diamine (C₉H₁₄N₂) appelé le diaminomesitylène (en abrégé DAM) et le 2,6 – dibromo-4-éthylaniline

(C₇H₇Br₂N) ou le dibromométhylaniline (DBMA) pour comprendre l'effet de la substitution d'amine, brome et les méthyles sur le reste de la molécule ainsi que leur conjugaison. Nous avons déterminé à partir de la diffraction des rayons X et en utilisant des techniques d'investigation différentes et récentes la chaîne de programme WINGX (SHELX, SIR92, CRYSTALS...), les structures cristallines. La structure cristalline du (DAM) à la température ambiante cristallise dans le groupe d'espace P 21/c avec quatre molécules par maille et le (DBMA) à basse température 200K cristallise dans le groupe d'espace P212121 avec Z=4. Grâce au programme Crystal Explorer, nous avons analysé la surface de Hirshfeld, comprendre l'empilement cristallin et identifié les interactions intermoléculaires qui assurent la cohésion dans le cristal des deux structures.

Nous avons comparé les résultats expérimentaux à ceux obtenus à partir des calculs théoriques effectués sur une molécule isolée. Les deux fonctionnelles de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisées, les mieux indiquées pour les produits organiques B3LYP, BP86 pour respectivement le DAM et DBMA avec la base TZP, ont trouvé des résultats très proches de l'expérience.

Le premier chapitre de notre travail concerne les méthodes théoriques utilisées relatives à la résolution de la structure à partir de la diffraction des rayons X. Nous utilisons ces techniques d'investigation dans le chapitre IV et V pour la résolution structurale des deux produits ce qui fera l'objet d'une partie de notre travail. Nous terminons cette dernière par un bref rappel relatif à la spectroscopie IR et Raman.

Dans le chapitre II, nous présentons un aperçu théorique général sur les méthodes de chimie quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour une molécule isolée et les méthodes de la corrélation linéaire.

Dans le chapitre III, nous présentons un rappel bibliographique sur les composés benzéniques relatifs à quelques produits isotypes aux diaminomesitylène (DAM) et le dibromométhylaniline (DBMA).

Dans le chapitre IV et V, nous présentons respectivement les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X relatifs à la résolution de la structure des deux produits : DAM à la température ambiante, le (DBMA) à 200K et la spectroscopie IR, Raman et l'absorption UV-visible.

L'étude des deux produits à partir de la chimie quantique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité d'une molécule isolée et la comparaison de ces résultats théoriques avec l'expérience de la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge (IR), Raman et UV-Visible, constitue le Chapitre VI et VII. Nous avons choisi d'utiliser le code ADF pour exécuter les calculs de la DFT avec les fonctionnelles B3LYP et BP86 pour respectivement les deux produits DAM et DBMA avec le jeu de base TZP, conduisant aux plus faibles énergies de formation. Les résultats obtenus pour la molécule isolée confirment la planéité de la molécule déjà trouvée dans l'expérience

Enfin, la conclusion générale rappellera les objectifs de ce travail, les résultats obtenus et les perspectives envisagées pour la suite de notre travail.

PARTIE I

APERÇU SUR LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET LES CONCEPTS THEORIQUES

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

I. 1. Introduction

Dans ce chapitre nous avons présenté en bref des concepts théoriques relatifs aux techniques expérimentales utilisées pour l'étude des molécules et leur caractérisation : La diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, Raman et l'absorption UV-visible.

L'objet de cette partie n'est pas de discuter la nature du choix mais de décrire ces différentes techniques. La diffraction des rayons X est l'outil le plus approprié pour l'étude structurale de ce type de molécules.

Les méthodes d'analyse utilisées, les spectroscopies infrarouges "IR" et Raman sont des techniques expérimentales complémentaires et sont utilisées pour renseigner dans notre cas sur les modes de vibrations, précisément "les Vibrations Interatomiques". D'un point de vue expérimental, la longueur d'onde d'un rayonnement électromagnétique absorbé est donc caractéristique de la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques, excité par UV-visible donne des renseignements sur les propriétés optiques de ce produit.

I.2. Diffraction des rayons X sur monocristal

La cristallographie est une science en grande partie expérimentale mais qui est aussi basée sur des concepts mathématiques. Elle étudie l'organisation des atomes dans la matière pour en comprendre et en utiliser les propriétés. Dans les laboratoires et dans l'industrie, des milliers de chercheurs et d'ingénieurs la développent ou l'utilisent en physique, en chimie, en biologie, en géologie...

L'analyse des cristaux aux rayons X fournit leurs cartes de la densité électronique. Toutefois, ce n'est que très exceptionnellement que, ces cartes ont une précision suffisante pour renseigner valablement sur les déformations de ces densités consécutives à l'établissement des liens de valence : elles font apparaître les atomes de la structure comme des sphères de densité un peu déformées par les mouvements atomiques; c'est en grande partie que ces déformations, provenant des mouvements qui masquent celles qui doivent donner les sphères, sont les emplacements des noyaux et peuvent être trouvés avec des précisions mesurées par des écarts-type de l'ordre de 0,001 à 0,01 Å dans les analyses actuelles, sauf pour ce qui est de la position des noyaux d'hydrogène où la précision est nettement moins bonne à partir des positions atomiques, on calcule aisément :

- ✓ Les distances inter atomiques.

- ✓ Les angles de valence entre liaisons.
- ✓ Les angles de torsion définissant la conformation de la molécule.
- ✓ Ellipsoïdes d'agitation thermique.
- ✓ Contacts intermoléculaires.

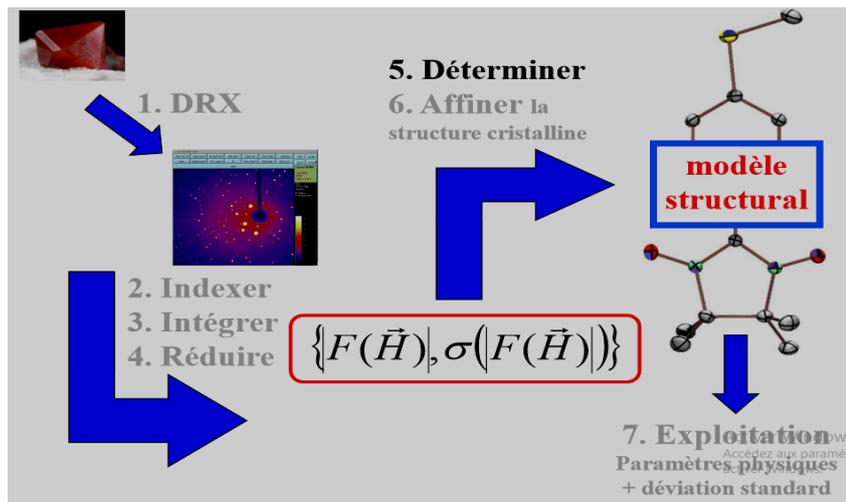


Figure 1.1 : Utilité de la diffraction X sur les monocristaux

I.2.1. Conditions générales de diffraction

Considérons un réseau dont les nœuds sont occupés par des atomes et envoyons sur ce cristal une onde (dans notre cas un faisceau de rayon X) dont la direction de propagation est donnée par le vecteur d'onde k et dont la longueur d'onde est λ . Ce faisceau va exciter les électrons de chaque atome qui, en retombant dans leur état initial, vont émettre une onde secondaire qui est le vecteur d'onde k' .

I.2.1.1. Loi de Bragg.

Toutes les réflexions de rayons X envisageables sont déterminées par l'ensemble des vecteurs \vec{G} du réseau réciproque. Sur la figure ci-dessous, la différence de phase entre les rayons diffusés par des volumes élémentaires situés à l'origine et en \vec{r} est égale à $e^{i(k - k') \cdot \vec{r}}$

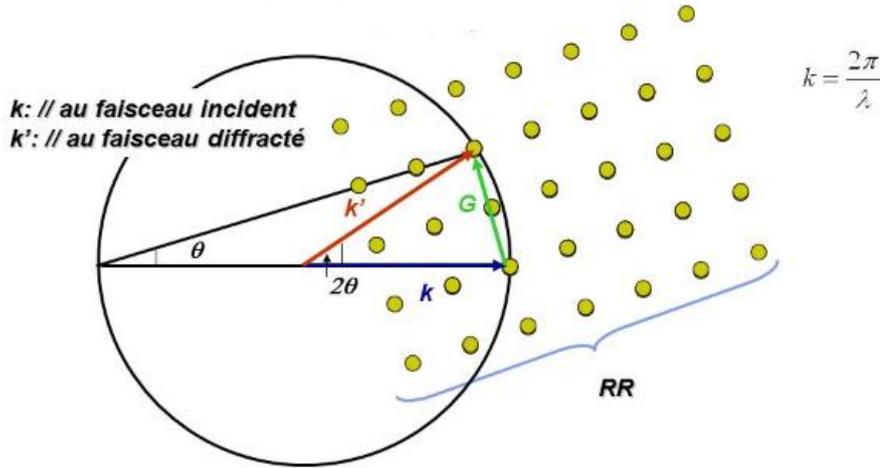


Figure I.2: Condition générale de diffraction

L'amplitude de l'onde diffusée par un élément de volume est proportionnelle à la densité électronique local $n(\vec{r})$. Or, vu que cette dernière est une fonction périodique, on peut la développer en une série de Fourier comme mentionné précédemment. L'amplitude de l'onde diffusée dans la direction k' est proportionnelle à l'intégrale étendue à tout le cristal de la quantité $n(\vec{r})dV$ multiplié par le facteur de phase. On obtient donc :

$$F = \int dv.n(\vec{r})e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}} = \int dv.n(\vec{r}).e^{-i\Delta\vec{k}\vec{r}} = \sum_G \int dv.n_G e^{-i(\vec{G}-\Delta\vec{k})\vec{r}} \quad \text{Eq (I.1)}$$

F est appelée amplitude diffusée. Cette intégrale n'est différente de zéro que si :

$$\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G} \quad \text{Eq (I.2)}$$

Lors d'une diffusion élastique, l'énergie du photon est conservée, la fréquence reste inchangée ($E=h\nu$). Par conséquent, le vecteur d'onde du rayon incident et du rayon diffracté

(k et k') ont des amplitudes égales.

On obtient donc le système de deux équations suivant :

$$1. \Delta\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G} \Rightarrow \vec{k} + \vec{G} = \vec{k}'$$

$$2. |\vec{k}|^2 = |\vec{k}'|^2 \Rightarrow (\vec{k} + \vec{G})^2 = k^2 \Rightarrow 2\vec{k}.\vec{G} + G^2 = 0 \quad \text{Eq (I.3)}$$

C'est le résultat central de la théorie de diffusion élastique par un réseau périodique.

Remarquons que si \vec{G} appartient au réseau réciproque, $-\vec{G}$ fait également partie de ce même réseau. Par conséquent, on peut écrire l'expression ci-dessus sous la forme suivante :

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \quad \text{Eq (I.4)}$$

Avec $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ et $d = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}$ on peut maintenant aisément reconstruire la loi de Bragg.

$$2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{2\pi}{d} \cdot \sin(\theta) = \left(\frac{2\pi}{d}\right)^2 \Rightarrow 2d \cdot \sin(\theta) = \lambda$$

Où θ est l'angle entre le faisceau incident et le plan du cristal. On peut généraliser l'expression ci-dessus en considérant le facteur entier n qui définit le vecteur Gr. La loi de Bragg prend alors sa forme habituelle :

$$2d \cdot \sin(\theta) = \lambda \quad \text{Eq (I.5)}$$

C'est le résultat central de la théorie de diffusion élastique par un réseau périodique.

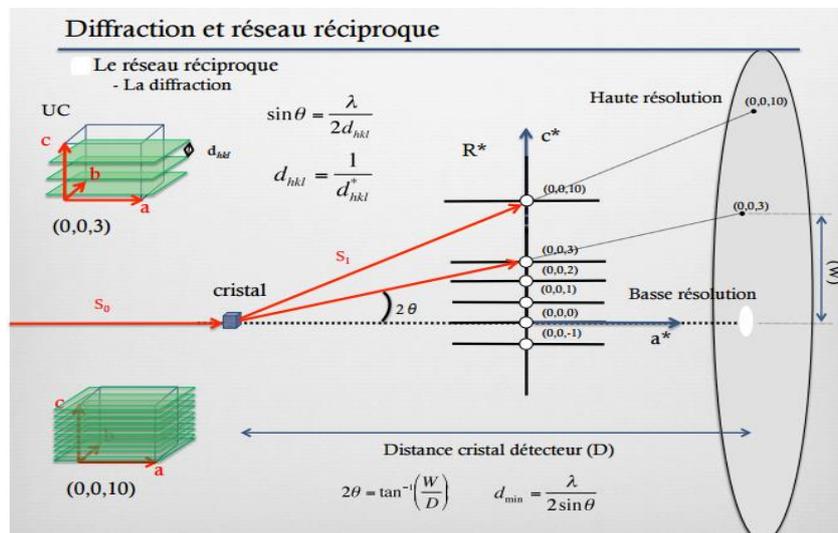


Figure I.3: Diffraction des rayons X et le réseau cristallin

I.2.1.2. Diffusion par un cristal

L'amplitude diffractée par le cristal sera celle de l'ensemble des atomes constituant le cristal. Elle est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique du cristal. On considère le cristal comme la répétition à trois dimensions d'une maille contenant plusieurs motifs. On note :

\vec{r}_j : La position du $j^{\text{ème}}$ atome par rapport à l'origine de la maille.

\vec{rn} : La position de la $n^{\text{ème}}$ maille par rapport à l'origine du cristal. L'amplitude diffusée par le cristal s'écrit alors :

$$A_{\text{cristal}} = \int_{\text{cristal}} A_{\text{atome}} \text{ Eq (I.6)}$$

$$A_{\text{cristal}} = \sqrt{I_0} \int_{\text{cristal}} f \left[\exp(2i\pi(\vec{\Delta k} \cdot (\vec{r}_j + \vec{rn}))) \right] dv \text{ Eq (I.7)}$$

$$A_{\text{cristal}} = \sqrt{I_0} F(\vec{\Delta K}) \cdot L(\vec{\Delta K}) \text{ Eq (I.8)}$$

$$F(\vec{\Delta K}) = \int_{\text{cristal}} f \left[\exp(2i\pi \vec{\Delta k} \cdot \vec{r}_j) \right] dv \text{ Eq (I.9)}$$

$F(\vec{\Delta K})$ est appelé facteur de structure, il représente la contribution d'une maille à l'amplitude diffusée.

Le facteur de structure représente aussi le nombre fictif d'électrons que contiendrait la maille pour reproduire l'amplitude diffractée dans la direction. \vec{k}_r

$L(\vec{\Delta K})$: est appelé facteur de forme, il est lié à la taille du cristal.

La condition de diffraction est : $\vec{\Delta k} = \vec{G}(h, k, l)$

\vec{G} étant un vecteur du réseau réciproque. On montre que l'amplitude de l'onde diffusée s'écrit sous la forme :

$$A = C.m.L.P.a. \frac{\Omega}{v^2_{\text{maille}}} \left\| f(h, k, l) \right\|^2 \text{ Eq (I.10)}$$

C : Constante incluant le rayonnement primaire.

m : La multiplicité égale au nombre de feuilles de plans donnant lieu à la même diffraction.

L : Facteur de Lorentz.

P : Facteur de polarisation.

a : Constante d'absorption par l'échantillon.

v : Volume de l'échantillon.

(h,k,l) : Facteur de structure corrigé.

I.2.2 Mesures des intensités

I.2.2.1. Dispositif.

L'enregistrement des intensités diffractées s'effectue à l'aide de diffractomètre 4 cercles Agiles Technologies Xcalibur équipé d'un cryostat à azote liquide (90-300 K). Il est géré par le service de diffractométrie X automatique au laboratoire de Cristallographie de l'Université des Frères Mentouri Constantine. La radiation utilisée est la radiation $K\alpha$ du Molybdène comprend :

- 1- Une source de rayons X : générateur haut tension, tube de rayons X monochromateur.
- 2- Un goniomètre : composé d'un parti mécanique, les 4 cercles et leurs moteurs correspondants.
- 3- Un système de détection
- 4- Un ordinateur de contrôle et de pilotage du diffractomètre.
- 5- Un logiciel.



Figure I.4: Représentation du diffractomètre automatique à 4-Cercles

I.2.2.2. La géométrie

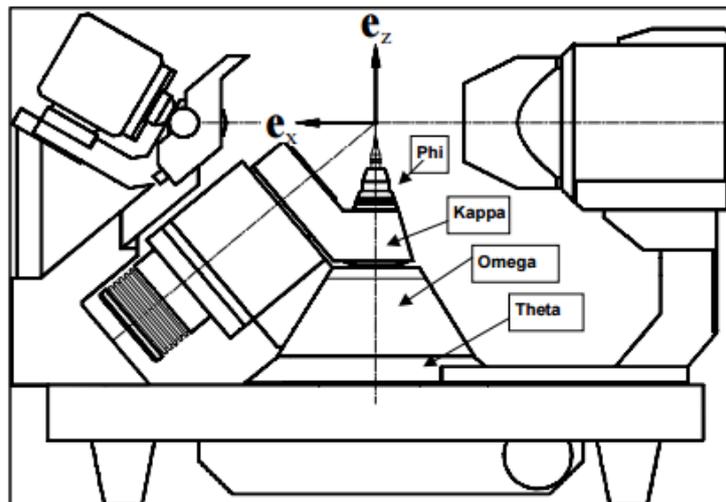


Figure 1.5: Goniomètre du Kappa CCD

Un diffractomètre à 4 cercles type "Oxford Diffraction Xcalibur", Le terme quatre cercles est attribué au nombre des axes de rotations appelés ϕ , ω , κ et 2θ .

Les trois premiers angles sont relatifs à l'orientation du cristal, tandis que le dernier permet le positionnement du détecteur. Grâce à la combinaison des rotations autour de ces axes, il est possible de donner n'importe quelle orientation au cristal.

Les rotations φ , ω et k ont pour tâche d'amener chaque nœud du réseau réciproque dans le plan équatorial de la sphère d'Ewald. Le cercle 2θ centré sur le cristal, fait tourner le compteur dans un plan horizontal pour intercepter le rayon diffracté, ainsi il recueille chaque rayon.

I.2.2.3. Choix d'un monocristal

Toute résolution de structure suppose que l'on dispose d'un cristal. La qualité du cristal dépend de la qualité du résultat, c'est-à-dire c'est le monocristal qui constitue l'élément de base pour la résolution des structures. Il permet en effet d'obtenir, sans ambiguïté, un grand nombre de réflexions et de les mesurer. La meilleure façon de s'assurer du caractère monocristallin du cristal choisi consiste à l'examiner au microscope polarisant. Il doit être suffisamment gros pour que les intensités diffractées soient convenablement mesurées et suffisamment petit pour que l'absorption soit négligeable. Si l'on dispose des cristaux groupés en agrégats, on tentera d'en isoler un à l'aide d'une lame de rasoir ou d'une baguette de verre effilée. Donc un monocristal est choisi en fonction de sa dimension et de sa morphologie, il doit être relativement brillant et présente une forme régulière.

I.2.2.4. Recherche de la maille et collection des données

La démarche suivie lors de l'étude d'un monocristal avec le diffractomètre automatique à quatre cercles comporte les étapes suivantes :

- Montage de l'échantillon sur la tête goniométrique du diffractomètre et centrage optique dans le faisceau.
- Contrôle des intensités et du profil des raies ; plus les intensités sont fortes et le profil est étroit plus la qualité du cristal est meilleure.
- Recherche automatique de la maille et détermination de la matrice d'orientation à partir des 25 réflexions de base.
- La détermination des paramètres de la maille.

L'enregistrement (paramètres de la maille, matrice d'orientation et les intensités pour chaque réflexion (hkl)) se fait à l'aide du programme CrysAlis PRO : [1].

I.2.3. Détermination de structure

La détermination des structures cristallines aux rayons X nécessite deux grandes étapes. La première concerne le traitement des données cristallographiques et la deuxième étape est relative à la résolution et à l'affinement des structures.

I.2.3. 1. Traitement des données

Les intensités diffractées constituent la matière brute de laquelle dérive la structure cristalline. En effet, elles sont liées aux facteurs de structure observés par la relation :

$$I_{hkl} = |F_{\text{obs } hkl}|^2 \quad \text{Eq(I.11)}$$

Au niveau expérimental les mesures de ces intensités sont affectées de plusieurs erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction θ ; elles conduisent à deux types de corrections à savoir la correction de Lorentz et la correction de polarisation. Les autres sont liées à des propriétés physiques et à la nature du cristal qui se résument à :

- La correction de température.
- La correction d'absorption.
- La correction d'extinction.

I.2.3.2. Correction de Lorentz-Polarisation

Puisque l'intensité brute du faisceau diffracté est influencée par la polarisation partielle des rayons X incidents et que la vitesse de traversée de la sphère d'Ewald par les différents nœuds n'est pas la même, une correction systématique est réalisée. Cette correction combinée Lorentz-Polarisation est donnée par l'expression :

$$lp = \frac{1}{2} \left[\frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos^2 2\theta_m} + \frac{1 + \cos 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos 2\theta_m} \right] \cdot \frac{1}{\sin 2\theta_c} \quad \text{Eq(I.12)}$$

Où :

θ_m : est l'angle de diffraction de Bragg sur le monochromateur $2\theta_m = 12,2^\circ$ pour la radiation k_α du Mo.

θ_c : est l'angle de Bragg de réflexion considérée.

L'expression de ce facteur L_p dépend :

- 1- Des positions relatives du monochromateur et du tube.
- 2- Du degré de mosaïque du cristal.
- 3- Du diffractomètre utilisé.

Une fois la correction de Lorentz-Polarisation est effectuée, les intensités diffractées sont transformées en facteurs de structure par la relation :

$$F_{obs}^2 = \frac{I_{raw}}{L_p} \quad \text{Eq (I.13)}$$

$$\text{Avec : } I_{raw} = \frac{A(c - RB)}{N_{pi}} \quad \text{Eq (I.14)}$$

Où :

A : Coefficient d'atténuation (ATN), ATN dépend du filtre du compteur.

R : Rapport du temps de comptage de la tâche avec le temps de comptage du fond continu (souvent pris égal à 2).

B : Nombre de comptage total sur fond continu.

N_{pi} : Vitesse de balayage.

I.2.3. 3. Correction de température

Les atomes d'un cristal ne sont pas immobiles ; ils sont animés de vibration autour de leurs positions d'équilibre ; vibration dont l'amplitude croît avec la température de façon variable suivant les éléments ; c'est le phénomène d'agitation thermique. A cause de leurs déplacements, la densité électronique de chaque atome va être répartie dans un volume supérieur à son volume au repos, ainsi son facteur de diffusion atomique va diminuer.

D'après l'approximation de Debye-Waller [2], l'agitation thermique conduit l'atome à occuper une sphère et le facteur de diffusion de cet atome est donné par la relation :

$$f = f_o \exp \frac{-b \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad \text{Eq (I.15)}$$

La correction de température associée est :

$$T = \exp \frac{-b \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad \text{Eq (I.16)}$$

Où : f_0 : Facteur de diffusion de l'atome au repos.

B : Facteur de température isotrope qui peut s'exprimer par la relation (1.17) :

$$B = 8 \pi^2 \langle U^2 \rangle \quad \text{Eq (I.17)}$$

$\langle U^2 \rangle$ est l'amplitude quadratique moyenne de la vibration de l'atome suivant la direction normale au plan réflecteur.

Dans le cas général d'une agitation thermique anisotrope des atomes (B est un tenseur symétrique de rang 2), l'expression du facteur de température est donnée par :

$$T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* \cos \gamma + 2B_{13}hla^*c^* \cos \beta + 2B_{23}klb^*c^* \cos \alpha)] \quad \text{Eq (I.18)}$$

Où:

B_{ij} : sont les paramètres thermiques exprimés dans les mêmes unités que le paramètre B .

$a^*, b^*, c^*, \alpha, \beta, \gamma$ sont les paramètres et les angles de la maille du réseau réciproque. Le facteur thermique équivalent est défini comme :

$$b_{eq} = 4/3 [\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + 2\beta_{12}abc \cos \gamma + 2\beta_{13}acc \cos \beta + 2\beta_{23}bcc \cos \alpha] \quad \text{Eq (I.19)}$$

Avec:

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ sont les paramètres et les angles de la maille du réseau direct.

Le facteur B_{eq} correspond à une vibration isotrope caractérisée par une sphère dont le volume serait le même que celui de l'ellipsoïde.

I.2.3. 4. Correction d'absorption

Quand le rayonnement X traverse un cristal, une partie de ce rayonnement est absorbée et se traduit par une diminution de son intensité.

L'intensité diffusée est donnée par la formule de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\mu L) \text{ Eq (I.20)}$$

Où :

I_0 : Intensité incidente.

I : Intensité transmise après traversée d'une épaisseur L .

μ : Coefficient d'absorption.

L'épaisseur L admet deux composantes l'une I_1 avant diffraction par l'élément de volume dV du cristal et l'autre I_2 après diffraction.

Pour évaluer l'absorption de l'ensemble du cristal, on calculera le facteur de transmission T défini par :

$$T = \frac{1}{V} \int \exp - \mu (I_1 + I_2) dV \quad \text{Eq (1.21)}$$

V : Volume du cristal (qui doit baigner entièrement dans les rayons X).

T : Facteur de transmission, il évalue la fraction d'intensité transmise par le cristal. C'est un nombre inférieur à l'unité.

La correction d'absorption consiste à diviser par T l'intensité mesurée. On obtient une intensité diffractée évidemment plus élevée que l'intensité mesurée. Tout le problème est dans la connaissance de T . De nombreuses méthodes ont été élaborées afin de résoudre ce problème. Trois méthodes de correction d'absorption sont généralement utilisées. A savoir :

1- Les corrections numériques : analytique [3], Gaussienne [4], sphérique et cylindrique.

2- Les corrections semi-empiriques : Psi-Scans [5], CAMEL-JOCKEY [6] et Multiscan [7]

3- Les corrections affinées : DIFABS [8], XABS2 [9] et SHELXA [10]

I.2.3.5. Corrections d'extinction [11]

L'extinction est une réduction de l'intensité diffractée due au volume du cristal. Il existe deux types d'extinction :

- Extinction primaire.
- Extinction secondaire.

I.2.3. 5.a- Extinction primaire

Les réflexions multiples à travers les différents plans réticulaires d'une même famille font des rayons qui peuvent être en opposition de phase. Ce qui entraîne une diminution de l'intensité diffractée. Ce phénomène constitue l'extinction primaire.

En général, la réflexion d'ordre n se trouve en opposition de phase avec la réflexion d'ordre $n=2$. Ce type d'extinction est souvent négligé.

I.2.3. 5.b - Extinction secondaire

L'effet de cette extinction se manifeste surtout pour les faibles valeurs de $\sin \theta/\lambda$ où les intensités sont fortes.

L'intensité des rayons X incidents s'atténue au fur et à mesure qu'en pénétrant dans le volume du cristal en raison du phénomène d'absorption, et des réflexions successives par les plans réticulaires rencontrés (extinction primaire). Les premiers plans réticulaires diffractent davantage les rayons X au détriment des plans ultérieurs. L'intensité diffractée est atténuée : c'est le phénomène d'extinction secondaire.

L'extinction secondaire peut se corriger. L'expression liant le facteur de structure calculé au facteur de structure observé s'écrit :

$$F_{\text{eal}} = F_{\text{obs}} (1 + g \cdot I_{\text{cal}}) \quad \text{Eq (I.22)}$$

Où : g : Coefficient d'extinction secondaire.

La valeur de g est de 10^{-7} à 10^{-5} et peut être affinée par moindre carré comme n'importe quel autre paramètre.

I.2.4. Méthodes de résolution

Les considérations qui ont conduit aux méthodes de résolution reposent en fait sur une évidence. Le facteur de structure est la transformée de Fourier de la densité électronique selon l'expression suivante :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad \text{Eq (I.23)}$$

Si un facteur de structure peut être une grandeur complexe ou réelle, positive ou négative, la densité électronique par contre est toujours réelle et positive. Cependant une grandeur d'intensité ne peut donner la phase. Il n'est donc pas possible de calculer directement la densité électronique. Tout le problème réside dans l'obtention de la phase de chaque facteur de structure. La résolution de ce problème est la détermination des phases se font essentiellement grâce à deux méthodes différentes :

- A) La méthode de Patterson dite encore de l'atome lourd.
- B) Les méthodes directes.

I.2.4.1. La méthode de Patterson

Le principe de cette méthode est très simple, on ignore simplement le problème de la phase. La densité électronique (ρ) pour un point quelconque de la maille peut être calculée grâce à une série de Fourier.

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (|F(hkl)| \cos [2\pi(hx + ky + lz) - \varphi(hkl)]) \quad \text{Eq (I.24)}$$

Où V est le volume de la maille et la sommation est réalisée sur l'ensemble des données. Le problème est que les phases ne sont pas connues. Toutefois, il existe une sommation que l'on peut réaliser à partir des données connues :

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (|F(hkl)|^2 \cos[2\pi(hu + kv + lw)]) \quad \text{Eq (I.25)}$$

Cette fonction est connue sous le nom de « Fonction de Patterson » du nom de son inventeur, A.L. Patterson. Sa signification peut être visualisée en se rappelant que l'amplitude de chaque facteur de structure contient l'information sur la nature et la position des atomes dans une famille de plan diffractant.

$$F(h) = \frac{1}{V} \sum_m f_m \exp(2\pi i h x_m) \quad \text{Eq (I.26)}$$

$$F(-h) = \frac{1}{v} \sum_m f_n \exp(-2\pi i h x_n) \quad \text{Eq (I.27)}$$

$$|F(h)|^2 = F(h)F(-h) = \sum_m f_m \sum_n f_n \exp(2\pi i h(x_m - x_n)) \quad \text{Eq (I.28)}$$

Il ressort de ces équations que l'ensemble des valeurs de $|F(h)|^2$ contient les facteurs de structures d'une structure contenant des objets dont les intensités sont les produits des différentes paires d'atomes dans la structure f_m et f_n et dont les positions sont les vecteurs entre les positions atomiques ($x_m - x_n$). La même démonstration s'applique pour un espace à 3 dimensions.

L'utilisation des uvw à la place de xyz est là pour bien souligner que l'espace dans lequel la sommation de Patterson est effectuée n'est pas l'espace ordinaire.

I.2.4.2. Les méthodes directes

Ces méthodes ont été développées pour la première fois par les deux pionniers de la recherche dans ce domaine, KARLE et HAUPTMAN [12] et elles sont bien adaptées pour les composés organiques. Elles sont également appelées les méthodes mathématiques car elles sont basées sur les calculs de statistique et de probabilités pour la détermination des phases. La connaissance des phases permet alors de calculer la densité électronique et de déduire les positions atomiques.

Les méthodes directes font le plus souvent usage des grandeurs U et E liées directement aux facteurs de structures par :

$$U(hkl) = \frac{Fhkl}{\sum_{j=1}^n fj} \quad \text{Eq (I.29)}$$

$$|E(hkl)|^2 = \frac{Fhkl}{\sum_{j=1}^n fj^2} \quad \text{Eq (I.30)}$$

U : appelé le facteur de structure unitaire.

E : appelé le facteur de structure normalisé.

N : Nombre d'atomes par maille.

f_j : Facteur de diffusion de l'atome j.

Les deux méthodes de résolution (méthode de Patterson et les méthodes directes) permettent de localiser les atomes lourds ou relativement lourds. La synthèse de Fourier différence itérative donne les positions des atomes restants et elle est calculée par la relation suivante :

$$\rho_{obs} - \rho_{cal} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [|F_{obs}| - |F_{cal}| \exp -2\pi i (hx + ky + lz)] \quad \text{Eq (I.31)}$$

ρ_{cal} : La densité électronique calculée à partir des positions déterminées lors de la résolution, c'est-à-dire à partir des facteurs de structure calculés F_{cal} .

ρ_{obs} : La densité électronique calculée à partir des facteurs de structure observés F_{obs} .

Les facteurs de diffusion atomiques utilisés par les différents programmes dans notre travail sont ceux donnés dans "International tables of X- Ray Crystallography."

I.2.4.3. Méthode des moindres carrés.

Les méthodes d'affinement consistent à faire varier les paramètres (coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique) de chaque atome pour minimiser la fonction de reliabilité :

$$R = \sum_S \omega_S (|F_S^{Obs}| - k|F_S^{Cal}|)^2 = \sum_S \omega_S \cdot \Delta F_S^2 \quad \text{Eq (I.32)}$$

ω_S : Le poids attribué à la tache de diffraction de vecteur réciproque S et k un facteur d'échelle entre les facteurs calculés et observés.

$$R = R(x_1, \dots, x_i, \dots, x_N)$$

Quand le minimum de R est atteint, toutes les dérivées $\frac{\partial R}{\partial x_i}$ sont nulles et:

$$\sum_S \omega_S \cdot \Delta F_S \frac{\partial \Delta F_S}{\partial x_i} = 0 \Rightarrow \sum_S \omega_S \Delta F_S \cdot \frac{\partial |k \cdot F_S^{Cal}|}{\partial x_i} = 0 \quad \text{Eq (I.33)}$$

La détermination de la structure brute donne les valeurs approchées x_i' des

paramètres. Il faut trouver l'ensemble des meilleurs $\Delta x_i = x_i - x_i'$.

Pour les valeurs initiales, on a:

$$\frac{\partial R}{\partial x_i} = \sum_s \omega_s \cdot \Delta F_s \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial x_i} \neq 0. \quad \text{Eq (I.34)}$$

Au premier ordre, on peut écrire:

$$\Delta \left(\frac{\partial R}{\partial x_i} \right) = \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(- \sum_s \omega_s \cdot \Delta F_s \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial x_j} \right) \right] \Delta x_i \quad \text{Eq (I.35)}$$

Les meilleurs x_i sont les solutions du système de N équations linéaires

$$\sum_i \Delta x_i \cdot \sum_s \omega_s \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_i} = \sum_s \omega_s \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_j} \quad \text{Eq (I.36)}$$

En posant :

$$\alpha_{ij} = \sum_s \omega_s \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_j}; y_j = \sum_s \omega_s \cdot \frac{\partial |k.F_s^{Cal}|}{\partial u_j} \quad \text{Eq (I.37)}$$

Le système des équations normales s'écrit : $\alpha_{ij} \cdot \Delta x_i = y_j$

$$\Delta x_i = (\alpha_{ij})^{-1} \cdot y_j$$

La résolution de ce système suppose l'inversion de la matrice qui est symétrique :

Pour simplifier le problème, on peut remarquer que chaque élément de la matrice α_{ij} est une somme d'un produit de dérivées partielles dont les signes sont aléatoires.

I.2.5. Affinement des structures

Toutes les méthodes signalées précédemment conduisent à des hypothèses de structure plus ou moins proches de la réalité, que l'on désire modifier pour rendre optimum l'accord entre les intensités mesurées et les intensités calculées.

L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode des moindres carrés la position atomique trouvée grossièrement par l'hypothèse de départ. Son évolution est vérifiée par les facteurs de reliabilité R_1 , ωR_2 ainsi que l'estimation du facteur de goodness (GooF).

I.2.5.1. Facteurs de fiabilité

On peut suivre l'avancement de la résolution et surtout sa validité à l'aide des facteurs de fiabilité R (facteur non pondéré) et ωR (facteur pondéré) définis par :

$$R = \frac{\sum \|F_{obs} - F_{cal}\|}{\sum |F_{obs}|} \quad \text{Eq (I.38)}$$

$$\omega R = \left[\frac{\sum [\omega(F_{obs}^2 - F_{cal}^2)^2]}{\sum [\omega(F_{obs})^2]} \right]^{1/2} \quad \text{Eq (I.39)}$$

Avec :

F_{obs} : Facteur de structure observé.

F_{cal} : Facteur de structure calculé.

ω : Le facteur de pondération attaché à la mesure F_{obs} du facteur de structure donné par :

$$\omega = \frac{1}{[\sigma^2(F_{obs}^2) + (a\rho)^2 + b\rho]} \quad \text{Eq (I.40)}$$

(a et b sont des constantes).

Où

$$\rho = \frac{2F_{cal}^2 + \text{Max}(F_{obs,o})}{3} \quad \text{Eq (I.41)}$$

Plus la concordance entre les F_{obs} et les F_{cal} est meilleure, plus les valeurs de R_1 et ωR_2 tendent vers zéro.

I.2.5.2. L'estimation du facteur de variance de Goodness(GooF)

Afin de déterminer si l'affinement est significatif et de tester la pondération utilisée, le programme LSFM (least-Squares-Full-Matrix) [13] se sert d'un autre moyen dans le même ordre d'idée que le facteur R , pour renseigner sur l'écart existant entre le modèle calculé et la structure réelle, qui est le facteur GooF (Goodness of fit) défini par :

$$GooF = S = \left[\frac{\sum \omega (F_{obs}^2 - F_{cal}^2)^2}{n - p} \right]^{1/2} \quad \text{Eq (I.42)}$$

Où :

n : Nombre de réflexions considérées.

p : Nombre de paramètres affinés.

I.2.5.3. Synthèse de Fourier

Les coordonnées des atomes d'hydrogène sont déterminées théoriquement dans le cas des rayons X ou par une série de Fourier, (dans le cas de diffraction de neutrons il est possible de bien localiser ces atomes). L'avantage spécifique de cette synthèse différence de Fourier provient du fait que, même lorsque les phases sont légèrement erronées, Une carte de différence de Fourier est capable de montrer les écarts entre le modèle structural proposé et la réalité comme les atomes moquant par exemple.

Le calcul de synthèse différence nécessite l'utilisation des phases des FC obtenues à partir des affinements et appliqué à la fois à FO et FC, les coefficients de Fourier sont alors définis comme :

$$\Delta F = (|F_o| - |F_c|) \exp i \Phi_c \quad \text{Eq (I.43)}$$

Φ_c La phase de facteur de structure calculé.

L'expression de la fonction de synthèse différence est :

$$\Delta \rho = \rho_o - \rho_c = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \Delta F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad \text{Eq (I.44)}$$

Les unités sont proportionnelles aux différences en densité d'électrons pour les rayons X ou en valeurs de nucléons pour les neutrons.

Avec CRYSTALS, les atomes d'hydrogène sont introduits dans leurs positions idéales en utilisant le programme hydro ou Hydrogens de CRYSTALS et sont entraînés au cours de leurs affinements par les atomes de carbone avec lesquels ils sont liés en 'riding'

I.2.6. Les programmes de détermination des structures.

Aujourd'hui, il existe des systèmes complets de détermination des structures. Ces logiciels modulaires permettent la recherche de la structure brute et son affinement, et parmi ce lot de programmes, nous avons utilisé dans notre travail les logiciels de la chaîne de programme WINGX [14], SIR97[15],SHELX[16], et CRYSTALS [17].

I.2.7. Vérification de la résolution structurale et présentation des résultats

A la fin de l'affinement fait avec succès d'une structure, on obtient un modèle contenant les positions atomiques de la molécule, ce qui permet de générer des vues de cette molécule mais aussi de calculer les différentes valeurs qui caractérisent le composé étudié. Mais avant de présenter et d'interpréter les résultats, Il convient ensuite de vérifier la cohérence chimique de la structure proposée, notamment en termes d'électro neutralité (en s'appuyant sur les calculs de valence) et des distances interatomiques. Enfin, un soin particulier doit être accordé à l'observation des paramètres de déplacement atomique. En effet, une valeur d'agitation isotrope équivalente négative (ou avec des valeurs d'agitation anisotrope physiquement impossibles) ou au contraire trop élevées, peuvent indiquer des erreurs dans le modèle structural ou un cristal de qualité insuffisante : mauvaise attribution d'atome, mauvaise maille, mauvais groupe d'espace, déplacement d'origine, phénomène de désordre.

Il existe de nombreux critères pour juger la validité d'une structure :

- Valeurs des facteurs d'accords R et wR.
- Examen des facteurs de température anisotropes.
- Vérifier la bonne convergence de l'affinement, la valeur du déplacement moyen des atomes sur l'écart type doit être la plus petite possible (mean shift/esd).
- Le GOOF (goodness of fit) doit être voisin de 1.

La présentation des structures sous forme d'illustrations graphiques par différents programmes de dessin tels que : Ortep3[18], Mercury[19] , Platon[20] et sous programme de crystals CAMERON[21] , sont utilisés pour dessiner les différentes vues en perspective des molécules.

I.3. La spectroscopie vibrationnelle

La spectroscopie de vibration est une méthode d'analyse permettant de déterminer la composition chimique d'une substance (solide, liquide ou gaz) par l'interaction entre une onde électromagnétique excitatrice et les vibrations (rotations) des molécules. Ces techniques sont non seulement complémentaires d'autres méthodes de caractérisation de la matière (RMN, diffraction X par exemple), mais elles fournissent aussi des informations structurales et dynamiques inaccessibles par d'autres moyens. La spectroscopie de vibration est également une technique performante, pouvant aujourd'hui répondre aux exigences de recherche et de développement en nanosciences, biotechnologies, technologies de l'information et bien d'autres domaines.

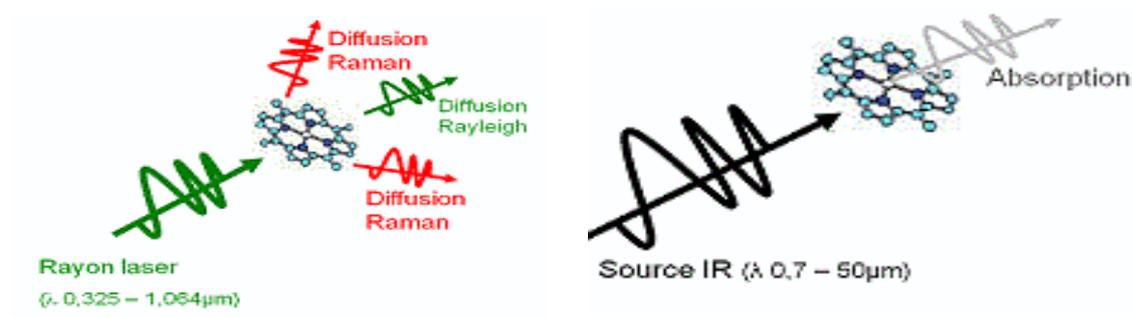


Figure I.6: Le principe de la diffusion Raman et l'absorption IR

I.3.1. La Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est une classe de spectroscopie qui traite la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification des composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature. La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouge, nommées en relation avec le spectre visible. L'infrarouge lointain, allant approximativement de 400 à 10 cm^{-1} (1000–30 μm), mitoyen de la région micro-onde, a une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle. L'infrarouge moyen, allant approximativement de 4000 à 400

cm-1 (30–1,4 μm) peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure rovibrationnelle associée. Le proche infrarouge, plus énergétique, allant approximativement de 14000 à 4000 cm-1 (1,4–0,8 μm) peut exciter les vibrations harmoniques. Les dénominations et classifications de ces sous-régions sont essentiellement des conventions. Elles ne sont pas basées sur des divisions strictes ou sur des propriétés moléculaires ou électromagnétiques exactes.

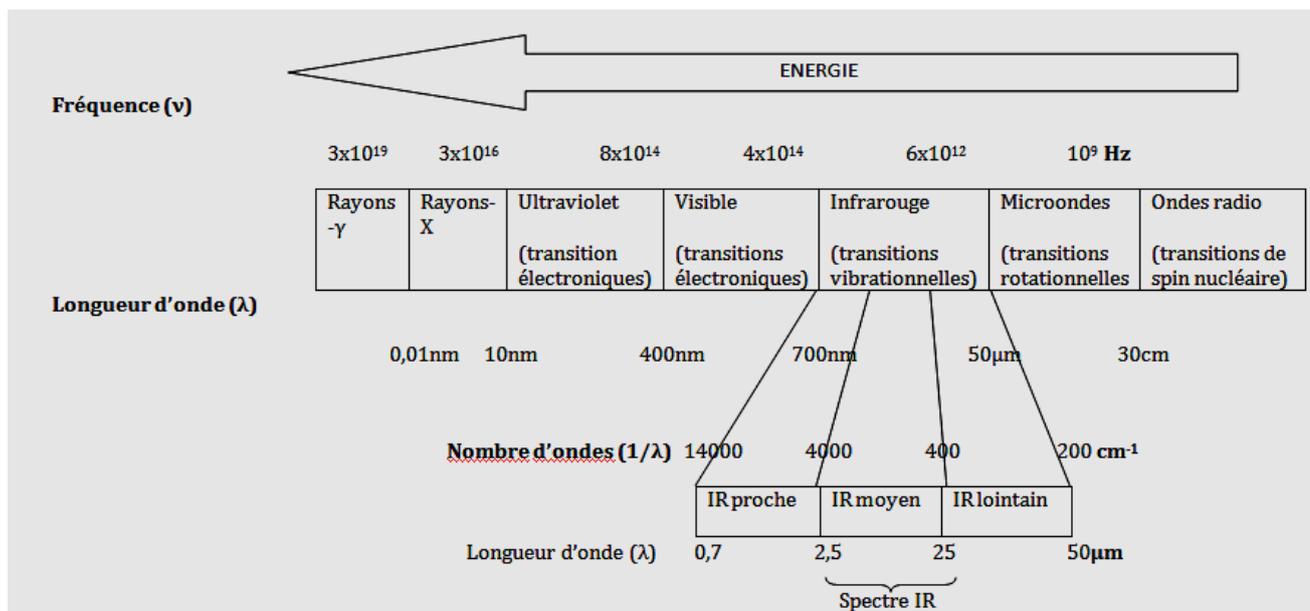


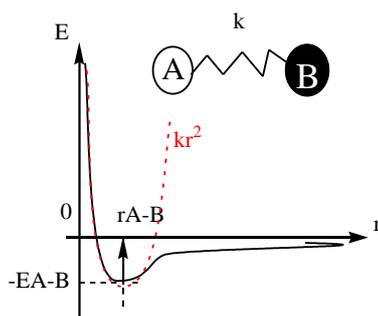
Figure I.7:Le dommaine de l'Infrarouge

I.3.1.1. le principe de la spectroscopie infra-rouge

I.3.1.1.1. Vibration des molécules diatomiques

- **Modèle classique**

L'excitation vibrationnelle peut être envisagée en considérant deux atomes A et B unis par une liaison comme étant deux masses m_A et m_B reliées par un ressort de constante de raideur k .



Dans cette représentation, les masses oscillent autour de leur position d'équilibre avec une fréquence ν_0 , indépendante de l'élongation mais en fonction de la constante de raideur k et de la masse réduite μ du système.

Le seul point invariant du système est le centre de gravité, on se place alors dans le référentiel barycentrique et on considère le mobile réduit de masse μ tel que :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \quad \text{Eq(I.45)}$$

L'application du théorème du centre d'inertie au mobile réduit donne en effet :

$$\mu \ddot{r} = -kr \text{ soit } \mu \ddot{r} + kr = 0 \quad \text{Eq(I.46)}$$

La pulsation caractéristique de l'oscillateur est donc

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ soit } \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{La fréquence propre de l'oscillateur.}$$

Lorsque la molécule diatomique est soumise à l'action d'une onde électromagnétique de fréquence ν , celle-ci est absorbée si $\nu = \nu_0$. On dit qu'il y a résonance. Le nombre d'onde correspondant est donné par la relation

$$\sigma_0 = \frac{\nu_0}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Eq(I.47)}$$

Plus la multiplicité de la liaison est importante, plus la constante k est grande. La valeur de k (donc σ_0) renseigne sur la force d'une liaison : plus k est grand, plus la liaison est forte et plus le nombre d'onde d'absorption σ_0 est élevé. K est la constante de force de la liaison.

- **Modèle quantique**

L'énergie vibrationnelle E_v des niveaux d'énergie de vibration est quantifiée.

$$E_v \text{ est donnée par la relation : } E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Eq(I.48)}$$

Où v est un entier positif ou nul appelé nombre quantique vibrationnel. Avec ν fréquence donnée par la loi de Hooke dans le modèle classique.

Remarques

-Même dans son niveau fondamental ($v=0$), une molécule diatomique possède une énergie de vibration : il n'existe pas de molécule au repos.

D'après la relation précédente, les niveaux énergétiques sont équidistants. Les transitions permises correspondent à $\Delta v = +1$, c'est-à-dire à l'absorption d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν_0 .

-Les transitions entre niveaux vibrationnels s'accompagnent aussi de transitions rotationnelles. Cela explique les bandes d'absorption plus ou moins larges sur le spectre au lieu des pics d'absorption.

-Pour observer une absorption notable en IR, il faut une variation du moment dipolaire de la molécule lors de la vibration. Ainsi les liaisons symétriques absorbent peu.

-Une radiation IR dont la fréquence est égale à celle d'un vibreur A-B d'une molécule pourra être absorbée si et seulement si la vibration de A-B provoque une variation du moment dipolaire.

-Le vibreur entre en résonance au cours du balayage du domaine des fréquences IR qui seront absorbées et visibles pour l'observateur, ces fréquences (actives en IR) correspondant à celles de différents vibrateurs d'une molécule induisant une variation du moment dipolaire.

I.3.1.1.2. Vibration des molécules polyatomiques

La situation est plus complexe car les différents oscillateurs constitués de deux atomes liés par une liaison covalente sont couplés. Les liaisons subissent non seulement des mouvements de vibration, d'élongation, mais aussi d'autres mouvements de déformation angulaire qui modifient les angles des liaisons. Soit une molécule comportant n atomes.

Le nombre de mode de vibration de celle-ci est donné par $3n-6$.

Si la molécule est linéaire, le nombre de mode de vibration est donné par $3n-5$.

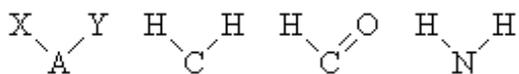
Ces modes de vibration comprennent des vibrations de valence et des vibrations de déformation. On appelle :

- **Vibration d'élongation** ou de valence (stretching) : pour lesquelles la distance interatomique croît et décroît périodiquement, tout en restant dans l'axe de la liaison.
- **Vibration de déformation angulaire** (bending) : pour lesquelles il y a une variation périodique des angles de valence.

Les modes de vibration peuvent être symétriques ou asymétriques.

Par ailleurs à chacun d'eux correspond une fréquence de résonance ν_0 .

Nous illustrerons notre propos sur un exemple de type AXY, trois atomes non alignés.



➤ Vibrations d'allongement ou d'élongation

Pour un système à trois atomes non alignés on a 2 modes de vibrations d'allongement : une vibration symétrique et une antisymétrique. Il existera une fréquence pour chacun de ces deux modes.

Vibrations d'allongement symétrique et antisymétrique

Vibration symétrique (ν_s) **Vibration antisymétrique (ν_{as})**



➤ Vibrations de déformation

On distingue les déformations dans le plan et les déformations hors du plan.

- Déformation dans le plan. Il s'agit de la modification de l'angle de liaison.

Vibrations de déformation β et δ

Rotation β (rocking) **Cisaillement δ (scissoring)**



- Déformation hors du plan.

Vibrations de déformation hors plan

Balancement ω (wagging) **Torsion τ (twisting)**



Sachant qu'à chaque vibration correspond une bande sur le spectre, un spectre IR devient rapidement complexe.

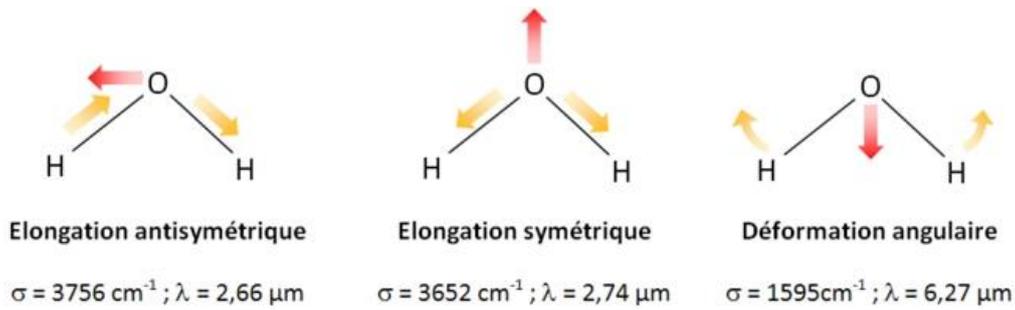
Certaines bandes sont néanmoins atténuées ou éliminées, à cause des faits suivants :

- si la vibration n'entraîne pas de variation du moment dipolaire (cas des molécules à haute symétrie),
- si les vibrations se produisent à des fréquences trop proches,
- si l'absorption est trop faible.

I.3.1.1.3. Quelques exemples de modes de vibrations

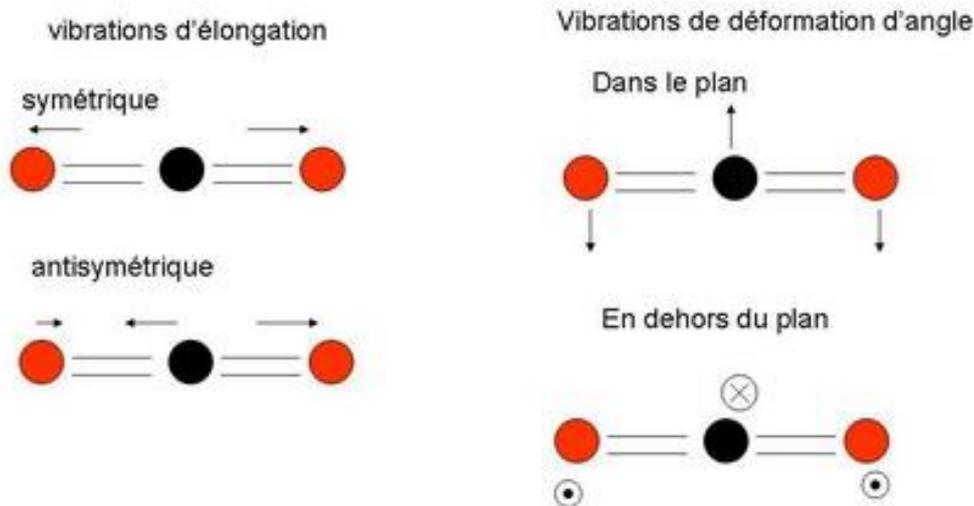
➤ Cas de la molécule d'eau

Considérons la molécule d'eau, $n=3$ d'où 3 modes de vibration. Une vibration de valence symétrique, une vibration de valence antisymétrique, une vibration de déformation.



➤ **Cas de la molécule de dioxyde de carbone**

La molécule de CO₂ est linéaire, n=3 donc 4 modes de vibration.



On distingue quatre modes de vibration :

- Les vibrations d'élongation symétriques où l'atome de carbone est entraîné vers l'un ou l'autre atome d'oxygène ;
- Les vibrations d'élongation antisymétriques où les deux atomes d'oxygène ont des mouvements dans le même sens contrairement au mouvement de l'atome de carbone ;
- Les vibrations de déformation d'angle dans le plan où les deux atomes d'oxygène ont des mouvements dans le même sens contrairement à l'atome de carbone ; les liaisons ne sont plus alors parallèles ;
- Les vibrations de déformation d'angle hors du plan (même description que ci-dessus mais hors du plan).

En résumé : deux conditions nécessaires pour l'absorption d'une radiation IR

- Egalité de la fréquence de la radiation et du vibreur.
- Variation du moment dipolaire du vibreur.

Notons en remarque que la proximité des niveaux de rotation associés aux niveaux de vibration a pour conséquence que le spectre d'absorption se présente sous forme de bandes, enveloppant différentes raies d'absorption.

L'intensité de l'absorption est une fonction de la variation du moment dipolaire lors de la vibration.

I.3.1.2. Appareillage

Il existe deux sortes de spectromètre IR : le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier.

- Un spectromètre IR à balayage s'agit du modèle le plus classique, semblable aux spectrophotomètres utilisés en spectroscopie UV-visible.

- Un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF) est identique à un spectromètre à balayage, le système dispersif est remplacé par un interféromètre (de Michelson) dont la position est ajustée par laser. Ils sont composés des éléments suivants :

- source
- échantillon
- système dispersif
- détecteur.

Globalement, pour les deux types de spectromètres, les sources et les détecteurs peuvent être les mêmes. Schématiquement, cet appareil se présente ainsi :

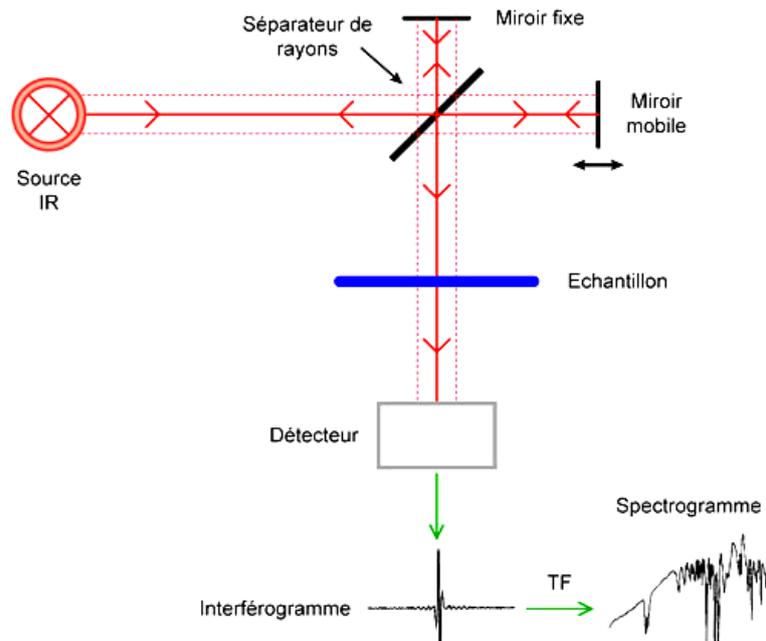


Figure I. 8 : Montage optique d'un spectromètre à transformée de Fourier (TF)

I.3.1.3. Avantages de la spectroscopie FT-IR

- Rapidité : du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure quelques secondes. Un spectre de 800-8000 cm^{-1} de résolution de 2 cm^{-1} , mesuré en 30 minutes sur un spectromètre dispersif, sera collecté en 1 seconde au même rapport signal/bruit.
- Reproductibilité et fiabilité
- Haute résolution spectrale
- Simplicité mécanique : la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile.
- Calibration interne : ces spectromètres sont auto-calibrés et ne nécessitent jamais de calibration par l'utilisateur. Un laser He-Ne permet de repérer avec précision la position du miroir mobile.
- Sensibilité : la sensibilité est très largement améliorée par rapport aux systèmes dispersifs. La possibilité de réaliser plusieurs acquisitions permet d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit. La très bonne sensibilité permet d'envisager des applications en contrôle qualité (identification de contaminants par exemple). Il est en outre possible d'effectuer des analyses quantitatives de grande précision avec ce type de spectromètre.

I.3.2. Spectroscopie Raman

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

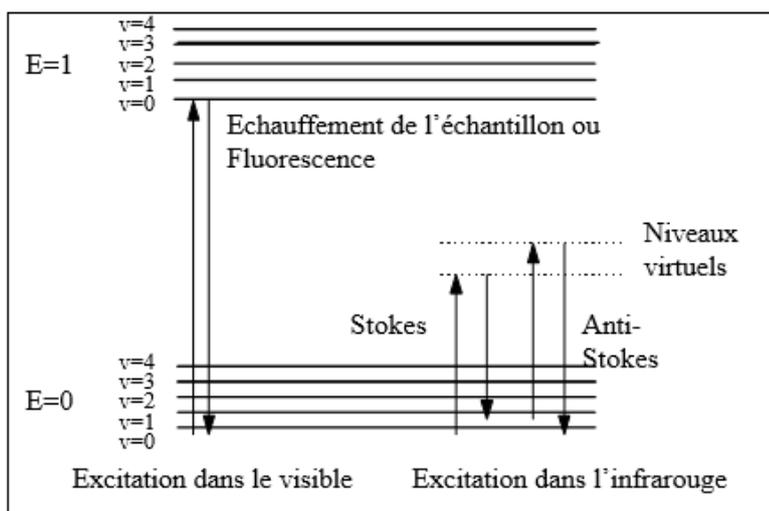


Figure I.9 : Diagramme de Jablonski : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.

Le schéma ci-dessus ne correspond pas à un saut entre deux niveaux énergétiques et l'explication du phénomène Raman doit faire intervenir des niveaux énergétiques virtuels. On observe que la molécule absorbe quand même une partie du rayonnement incident, juste ce qu'il faut pour sauter sur un niveau d'énergie possible. Du point de vue quantique, on peut l'expliquer en utilisant la relation d'incertitude d'Heisenberg : $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2\pi$

Comme le laps de temps pendant lequel la molécule s'approprie l'énergie nécessaire est très court, l'incertitude sur l'énergie est très grande. La molécule peut donc utiliser une partie de l'énergie incidente. Le photon qui a cédé une fraction de son énergie a maintenant une énergie $h\nu - \Delta E$, où ΔE représente un saut énergétique entre deux niveaux d'énergie permis (de rotation ou de vibration translation). Il est donc caractérisé par une fréquence plus faible (raies Stokes)

Le phénomène aboutissant à la formation des raies Anti-Stokes est similaire, Lorsqu'une molécule est dans un état excité-ce qui est très peu probable - elle peut se désexciter en donnant de l'énergie à un photon incident. Le photon a alors l'énergie $h\nu + \Delta E$. Ce qui se traduit en terme spectral par l'apparition de raies symétriques à celles de leur amplitude est toutefois faible (inférieure à celle des raies Stokes notamment) car conformément à la loi de répartition de Boltzmann, la probabilité de présence des états excités est très faible.

On remarque que la lumière diffusée (Stokes et Anti-Stokes) contient une information unique et caractéristique des vibrations des liaisons sondées et l'intensité de la lumière diffusée (signal Raman) est très faible par rapport à celle de la lumière incidente (~ 10⁻⁵ fois inférieure par rapport au faisceau incident).

La diffusion Raman est liée à la variation de la polarisabilité de la molécule lors d'une transition vibrationnelle d'un état i vers un état j . Pour que la transition soit possible, il est nécessaire que la norme du moment de transition de diffusion P_{ij} soit non nulle :

$$P_{ij} = \int \Psi_i \cdot \vec{p} \cdot \Psi_j dQ \quad \text{avec} \quad \vec{p} = \vec{\alpha} \vec{E} \quad \text{Eq (I.49)}$$

Avec Ψ la fonction d'onde, Q les coordonnées normales, \vec{P} le moment dipolaire induit, $\vec{\alpha}$ la polarisabilité qui est une grandeur tensorielle et \vec{E} le vecteur champ électrique associé à l'onde incidente (faisceau laser).

Le système étant soumis au champ électrique \vec{E} de fréquence ν , on peut alors écrire le moment dipolaire induit sous la forme :

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \vec{E} = \vec{\alpha} \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t) \quad \text{Eq (I.50)}$$

Avec : $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t) \quad \text{Eq (I.51)}$

Où E_0 est l'amplitude maximum et ν est la fréquence du laser.

Au cours d'une vibration moléculaire de fréquence ν_v , le nuage électronique est périodiquement déformé en fonction de la distance des atomes induisant un changement de la polarisabilité moléculaire. Lors de la vibration moléculaire ν_v , la coordonnée normale de vibration varie selon la relation :

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad \text{Eq (I.52)}$$

Où q_0 est l'amplitude de vibration maximum. Pour une vibration de faible amplitude, α est une fonction linéaire de q :

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q} \right)_0 q_0 + \dots \quad \text{Eq (I.53)}$$

α_0 est la polarisabilité à la position d'équilibre, $\left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q} \right)_0$ est la vitesse de variation de α en fonction de q . En combinant les équations précédentes, on obtient l'expression du moment dipolaire induit :

$$\vec{p} = \vec{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t) + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q} \right)_0 \frac{q_0 \vec{E}_0}{2} [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t)] \quad \text{Eq (I.54)}$$

Dans cette expression, on retrouve les trois composantes de la lumière diffusée par une molécule ayant une transition vibrationnelle ν_v . Les termes en $\cos(2\pi\nu t)$, $\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t)$, $\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t)$ représentent respectivement la diffusion Rayleigh, Raman Anti-Stokes et Raman Stokes.

Une vibration est active en Raman si le moment de transition de diffusion est différent de zéro ou encore :

$$\left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q} \right) \neq 0$$

Ψ et q doivent être de même espèce de symétrie qu'une des composantes du tenseur $\vec{\alpha}$.

I.3.3. Symétrie des vibrations moléculaires

Les deux spectroscopies IR et Raman mesurent les vibrations des molécules ; ou plus exactement les variations vibrationnelles des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence adéquate. Prenons une molécule de N atomes le nombre de degrés de liberté de mouvement est de $3N$. Parmi ces degrés de liberté, trois correspondent à une translation de toute la molécule (par exemple, tous les atomes se déplacent dans la direction x) et trois sont des rotations de la molécule (2 pour une molécule

linéaire). Les $3N-6(5)$ degrés de liberté restants correspondent donc à des mouvements de vibration (les atomes ne se déplacent pas tous dans une même direction). Ces mouvements de vibrations sont appelés modes normaux de vibration par les quels tous les atomes de la molécule vibrent, à la même fréquence mais dans des directions ou avec des amplitudes différentes et passent simultanément par leur position d'équilibre. Au cours d'une vibration, le centre de gravité de la molécule reste inchangé. Le degré de liberté est le nombre de coordonnées indépendantes nécessaire et suffisant pour décrire le mouvement d'un objet.

Le nombre de modes normaux = nombre de degrés de liberté vibrationnels.

Les variations du moment électrique et de polarisabilité d'édifices polyatomiques à grand nombre d'atomes ne sont pas des grandeurs accessibles intuitivement. Une méthode fondée uniquement sur les propriétés de symétrie des molécules, et faisant appel à des résultats connus de la théorie des groupes permet de prédire les caractères essentiels des spectres vibrationnels. Pour cela, il suffit de déterminer pour une configuration moléculaire donnée, les éléments de symétrie (axes, plans, centre) et les opérations de symétrie (rotations propres et impropres, réflexions, inversion) laissant toutes un point invariant commun dans la molécule.

La diffusion Raman est liée à la variation de la polarisabilité de la molécule lors d'une transition vibrationnelle d'un état i vers un état j . Pour que la transition soit possible, il est nécessaire que la norme du moment de transition de diffusion P_{ij} soit non nulle.

La meilleure façon de classifier les modes normaux est selon leur symétrie moléculaire.

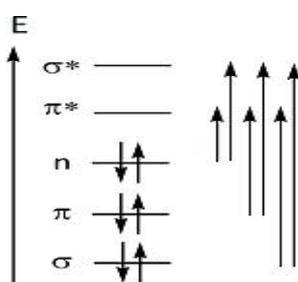
I.4. Spectroscopie UV – Vis

Ce type de spectroscopie repose principalement, pour les molécules organiques, sur des interactions entre les rayonnements électromagnétiques et les électrons des orbitales moléculaires, et plus spécifiquement des électrons π et des paires libres. On appelle alors « chromophore » les groupes fonctionnels insaturés porteurs de tels électrons. C'est une spectroscopie basée sur l'absorption du rayonnement électromagnétique et les spectres UV-vis seront en général représentés en absorbance en fonction de la longueur d'onde λ , nm (ou en nombre d'onde, cm^{-1}).

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à $665 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des

molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules et leur énergie est dépendante de leur nature (σ , π) et de leur caractère (liante, antiliante, non liante). Une transition électronique correspond au passage d'un niveau fondamental à un niveau quantifié excité sous l'impulsion d'un apport d'énergie photonique. Selon la valeur du ΔE d'excitation on déduit alors la relation entre ΔE et λ :

$\Delta E = hc/\lambda$. On ne s'intéressera ici qu'aux transitions énergétiques absorbant ou émettant dans l'UV - Visible, c'est-à-dire mettant en jeu des transitions entre niveaux électroniques (mais modifiant évidemment les sous-structures vibrationnelles et rotationnelles). Ces niveaux électroniques correspondant à différentes configurations électroniques, le mécanisme d'absorption sera ainsi dû à l'excitation d'électrons de valence et l'émission à leur désexcitation. Les électrons de la HOMO (l'orbitale occupé de plus haute énergie) d'une liaison sigma peuvent être excités vers les LUMO (l'orbitale de plus petite énergie) de cette liaison. Ce processus est écrit comme une transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ de même, le passage d'un électron d'une orbitale liante π à une orbitale antiliante π^* est noté : $\pi \rightarrow \pi^*$. Schématiquement, l'ordre relatif des niveaux électroniques est le suivant :



Expérimentalement, l'appareil extrait comme donnée brute l'intensité $I_{t,\lambda}$, obtenue après traversée de la solution. Celle-ci étant dépendante de la source, on préfère calculer deux grandeurs dérivées : l'absorbance A et la transmittance T.

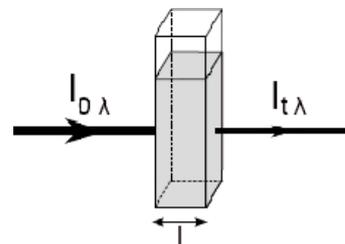
La transmittance T est définie par : $T = I_{t,\lambda} / I_{0,\lambda}$.

On l'exprime en pourcentage.

L'absorbance A se calcule par : $A = \log(I_{0,\lambda} / I_{t,\lambda}) = -\log T$ Eq.(I.55)

C'est une grandeur positive.

L'analyse d'un tel spectre mène à la détermination de la longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{max} . Une donnée intensive et quantitative est nécessaire. Celle-ci est fournie par la loi de Beer-Lambert : pour une solution contenant une unique solution



absorbante, $A = \epsilon \cdot l \cdot c$, avec l la largeur de la cuve contenant l'échantillon (donc la longueur du chemin optique), c la concentration molaire de l'échantillon et ϵ le coefficient d'extinction molaire (exprimé usuellement en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ si l'est exprimée en cm). La relation de Beer-Lambert donne donc accès au coefficient d'extinction molaire ϵ qui caractérise l'absorption de l'édifice dans les conditions de l'expérience. Cette loi est valable pour les solutions transparentes, peu concentrées et dans ces conditions, elle est également additive. Ainsi, la relation de linéarité est valide tant que l'absorbance garde des valeurs faibles (typiquement A inférieure à 1,5-2). Ainsi, il dépend de la température, de l'édifice et du solvant dans lequel est enregistré le spectre. En se plaçant à la longueur d'onde du maximum d'absorption, le coefficient ϵ max peut être calculé. La donnée de ces deux grandeurs (λ_{max} ; ϵ_{max}) est caractéristique de l'absorption d'un édifice dans des conditions expérimentales données, mais ne dépend pas de l'appareil utilisé.

I.5. Conclusion

Aujourd'hui la cristallographie est arrivée à un tel degré de développement, notamment en ce qui concerne la collecte des données à partir d'équipements très sophistiqués de diffraction des rayons X et des neutrons et leur traitement très rapide en s'aidant d'algorithmes informatiques divers et bien adaptés pour donner lieu à un grand nombre de publications relatives aux structures cristallines et moléculaires qui ne cesse de croître.

La spectroscopie Raman mesure des déplacements de fréquence par rapport à la lumière excitatrice. D'un point de vue instrumental, la spectroscopie Raman a l'avantage (par rapport à l'infrarouge) de travailler dans le domaine de longueur d'ondes correspondant à l'UV-visible. Ce domaine de longueur d'onde impose moins de contraintes techniques par rapport à l'infrarouge. Les spectromètres IR sont plus contraignants car ils nécessitent de travailler sous vide, en absence d'humidité et un système optique adapté.

Les spectromètres Raman utilisent des systèmes optiques conventionnels et permettent de travailler dans des conditions ambiantes d'humidité et de pression. Du point de vue analytique, la spectroscopie Infrarouge est une méthode quantitative. Il est possible d'évaluer la concentration absolue d'un composé dans un liquide, ou un solide grâce à la relation de Lambert-Beert.

La spectroscopie Raman est une méthode semi-quantitative. L'intensité Raman n'est pas directement reliée à la concentration du composé.

Cette particularité rend très difficile la mise en place d'études quantitatives par spectroscopie Raman.

La comparaison des activités infrarouge et Raman des molécules possédant un centre de symétrie, nous montre que les vibrations actives en infrarouge sont inactives en Raman, et vice versa. Il s'agit d'une règle appelée souvent « règle d'exclusion mutuelle » et dont le résultat illustre la complémentarité des spectres obtenus via les deux techniques.

Les spectres UV-visibles sont continus et constitués de bandes larges, qui correspondent à la superposition de transitions électroniques. Ces spectres présentent un ou plusieurs maximum(s) d'absorbance, auquel correspond une longueur d'onde notée λ_{\max} , qui permet ainsi d'accéder qualitativement à des renseignements concernant la nature des liaisons présentées au sein de l'échantillon, plus ou moins caractéristiques d'un certain motif de délocalisation des électrons, mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral.

CHAPITRE II

***NOTIONS FONDAMENTALES SUR LA THEORIE DE
LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT) ET
BREF APERÇU DU PROBLEME DE LA
CORRELATION LINEAIRE***

II.1.Introduction

Les calculs quantiques, constituent de nos jours des outils fiables et utiles dans l'étude de la structure et de la réactivité des systèmes moléculaires. On distingue généralement deux catégories de méthodes quantiques :

- Les méthodes issues du cadre de Hartree-Fock (HF), dans lesquelles la détermination des propriétés électroniques d'un système moléculaire à n électrons, nécessite la connaissance de la fonction d'onde polyélectronique $\Psi(1, 2, \dots, n)$.
- La méthode dite la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), basée sur une approximation différente. Cette dernière approche, qui tient compte de la corrélation électronique, s'est imposée ces dernières années, comme outil de modélisation en chimie.

Dans notre travail pour la validation des résultats des calculs théoriques et la méthode utilisée, nous établissons un formalisme mathématique qui puisse ainsi établir une certaine corrélation entre les deux types de valeurs expérimentales (observables) et théoriques. Dans ce cadre, nous proposons un procédé simple d'analyse mathématique basé sur la méthode dite des moindres carrés.

II.2.Notions fondamentales sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.2.1.La méthode de Hartree-Fock

II .2.1.1.Equation de Schrödinger

L'état d'un système moléculaire à n électrons et m noyaux est décrit complètement en mécanique quantique par une fonction d'onde Ψ , solution de l'équation de Schrödinger [22] suivante :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad Eq (II.1)$$

Où E est l'énergie totale de ce système, H est l'opérateur hamiltonien et s'écrit en $u.a$:

$$H = \sum_{i=1}^{i=n} -\frac{\Delta_i}{2} + \sum_{k=1}^{k=m} -\frac{\Delta_k}{2M_k} + \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} + \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{k=1}^{k=m} -\frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad Eq (II.2)$$

Les différents opérateurs concernés représentent :

$$\sum_{i=1}^{i=n} -\frac{\Delta_i}{2} \text{ L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\sum_{k=1}^{k=m} -\frac{\Delta_k}{2M_k} \text{ L'énergie cinétique des noyaux de masse } M_k.$$

$$\sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \text{ L'énergie de répulsion entre les noyaux.}$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} \sum_{k=1}^{k=m} -\frac{Z_k}{r_{ik}} \text{ L'énergie d'attraction des électrons par les noyaux.}$$

$$\sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \text{ L'énergie de répulsion des électrons.}$$

Δ_i est l'opérateur Laplacien, relatif à l'électron i défini par :

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

Z_k et Z_l représentent les charges des noyaux K et L .

r_{kl} , r_{ik} et r_{ij} désignent respectivement la distance entre les noyaux K et L , la distance entre l'électron i , le noyau K et la distance entre les électrons i et j .

L'opérateur hamiltonien ainsi que la fonction d'onde du système dépendent des coordonnées électroniques et nucléaires. La résolution de l'équation (1), qui nécessite la séparation de ces coordonnées, se fait dans le cadre non relativiste et de l'approximation de Born Oppenheimer (BO) [23].

II.2.1.2.Approximation relativiste

Cette approximation consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.

II .2.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born - Oppenheimer utilise le fait que les électrons, qui sont beaucoup plus légers que les noyaux, évoluent beaucoup plus rapidement que ces derniers, permettent de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux supposés fixes. Le problème se réduit alors à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique.

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}(r, R) = E_{eff} \Psi_{el}(r, R) \quad Eq (II.3)$$

La fonction d'onde nucléaire, décrivant la vibration des noyaux, est solution de l'équation de Schrödinger vibrationnelle.

L'hamiltonien du système polyélectronique s'écrit alors en *u.a* sous la forme :

$$H_{el} = \sum_{i=1}^n \frac{-\Delta_i}{2} + \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{k=m} \frac{-Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad Eq (II.4)$$

Le terme de répulsion électronique $\sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}}$ empêche la séparation de l'équation à *n* électrons en *n* équations monoélectroniques. Aussi l'équation (1) n'est résolue exactement que dans le cas de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes, dans tous les autres cas nous avons recours à des solutions approchées.

II .2.1.4. Approximation orbitalaire

Le modèle de Hartree-Fock [24,25] introduit l'approximation orbitalaire consistant, pour un système donné, à développer la fonction polyélectronique $\Psi(1,2,\dots,n)$ sous forme d'un produit antisymétrisé de spin-orbitales monoélectroniques orthonormées, elles-mêmes définies comme le produit d'une fonction d'espace par une fonction de spin (α ou β). En tenant compte de l'indiscernabilité des électrons et du principe d'exclusion de Pauli [26], pour un système à *n* électrons répartis en *m* spin-orbitales, la fonction d'onde totale polyélectronique du système est construite, au moyen d'un déterminant de Slater [27] :

$$\psi_{el} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \dots & \phi_m(1)\alpha(1) & \phi_m(1)\alpha(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \dots & \phi_m(2)\alpha(2) & \phi_m(2)\alpha(2) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \phi_1(n)\alpha(n) & \phi_1(n)\beta(n) & \dots & \phi_n(n)\alpha(n) & \phi_n(n)\alpha(n) \end{vmatrix} \quad Eq (II.5)$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le coefficient de normalisation.

Notons que la fonction d'onde ne permet pas de rendre compte des effets de corrélation dus à l'interaction coulombienne instantanée des électrons.

L'énergie électronique associée à la fonction Ψ normée, se calcule par la relation :

$$E = \langle \Psi | H_{el} | \Psi \rangle \quad Eq (II.6)$$

Où H_{el} , opérateur hamiltonien électronique, est donnée par l'équation (4).

La minimisation de l'énergie du système, par utilisation du principe variation [28], conduit à rechercher la meilleure énergie de l'état fondamental. En posant :

$$h^c(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{k=1}^{k=m} \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad Eq (II.7)$$

Où $h^c(i)$ est un opérateur hamiltonien monoélectroniques dit de cœur, décrivant le mouvement de l'électron i dans le seul champ des M noyaux. L'énergie totale E est alors donnée par :

h_{kk}^c , J_{ki} et K_{kl} , sont respectivement les intégrales monoélectroniques de cœur, coulombienne et d'échange définies comme suit :

$$h_{kk}^c = \langle \phi_k(i) | h^c | \phi_k(i) \rangle \quad Eq(II.8)$$

$$J_{kl} = \langle \phi_k(i) \phi_l(i) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_k(j) \phi_l(j) \rangle \quad Eq(II.9)$$

$$K_{kl} = \langle \phi_k(i) \phi_l(i) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_k(j) \phi_l(j) \rangle \quad Eq(II.10)$$

La condition d'énergie minimale du système ($\delta E = 0$ et $\delta^2 E > 0$) doit être réalisée en imposant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde suivantes :

$$\langle \phi_k | \phi_l \rangle = \delta_{kl} \quad Eq(II.11)$$

$$\delta_{KL} = 0 \quad si \quad K \neq l \quad et \quad \delta_{kl} = 1 \quad si \quad K = l$$

La résolution de ce problème au moyen des multiplicateurs de Lagrange, conduit aux OM

ϕ_K qui satisfont aux équations de Hartree Fock :

$$F(i)\phi_K(i) = \epsilon_K \phi_K(i) \quad Eq (II .12)$$

F étant l'opérateur de Fock défini par :

$$F(i) = h^c(i) + \sum_{l=1}^{i=m} (2J_l(i) - K_l(i)) \quad Eq (II.13)$$

Où (J_l est l'opérateur de Coulomb), (K_l est l'opérateur d'échange, définis par leurs actions sur l'orbitale) (ϕ_K décrivant l'électron i de la manière suivante :

$$J_l \phi_K(i) = \left[\int_{\tau_j} \phi_l^*(j) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \phi_l(j) d\tau_j \right] \phi_K(i) \quad Eq (II.14)$$

$$K_l \phi_K(i) = \left\{ \int_{\tau_j} \phi_l^*(j) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \phi_K(j) d\tau_j \right\} \phi_l(i) \quad Eq (II.15)$$

$h^c(i)$ est l'hamiltonien de cœur relatif à l'électron i qui est donné par la relation (7).

II .2.1.5.Approximation CLOA

L'approximation de Roothaan ou approximation CLOA [29], consistant à construire les orbitales moléculaires (OM) ϕ_K , comme combinaison linéaire d'un nombre fini d'orbitales atomiques (OA) notées ϕ_r donne :

$$\phi_k = \sum_{r=1}^n C_{rk} \varphi_r \quad Eq (II.16)$$

Où n est la dimension de la base d'OA utilisée. L'introduction de l'approximation CLOA, dans les équations de Hartree-Fock, conduit aux équations de Roothaan données sous la forme matricielle par :

$$FC_k = e_k \$ C_k \quad Eq (II.17)$$

Correspondant au système dit séculaire suivant :

$$\sum_{r=1}^n C_{rk} (F_{rs} - e_k S_{rs}) = 0 \quad Eq (II.18)$$

$\$$ représente la matrice de recouvrement dont les éléments sont :

$$S_{rs} = \langle \varphi_r | \varphi_s \rangle \quad Eq (II.19)$$

e_k est l'énergie de l'OM φ_k .

F est dite matrice de Fock dont les éléments sont donnés par la relation suivante :

$$F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_l \sum_m P_{lm} \left[(rs/lm) - \frac{1}{2} (rl/sm) \right] \quad Eq (II.20)$$

Les termes h_{rs}^c représentent les éléments matriciels de l'Hamiltonien monoélectronique

incluant les énergies cinétiques et d'attraction nucléaire. Le second terme, correspond aux éléments matriciels du potentiel effectif dû aux interactions inter électroniques.

$$h_{rs}^c = \langle \varphi_r | h^c | \varphi_s \rangle \quad Eq (II.21)$$

Où $h^c(i)$, donné par la relation (7)

$$(rs/tu) = \langle \varphi_r(i) \varphi_s \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_i(j) \varphi_u(j) \rangle \quad Eq (II.22)$$

et

$$P_{lm} = 2 \sum_k^{occ} C_{lk} C_{mk} \quad Eq (II.23)$$

La sommation sur k s'étend sur toutes les OM occupées. Dans la relation (23), les P_{lm} sont les éléments de la matrice densité, le facteur 2 indique que chaque OM est doublement occupée.

L'ensemble de ces approximations où tous les termes sont calculés analytiquement, constitue le cadre de Hartree-Fock-Roothaan (HFR).

La résolution des équations de Hartree-Fock-Roothaan s'effectue de façon itérative (procédé SCF ou du champ autocohérent). La matrice des intégrales monoélectroniques peut être utilisée comme matrice de départ, l'équation (20), transformée en un problème aux valeurs propres, est alors résolue. On aboutit à l'expression de l'énergie totale E :

$$E = \sum_k^{occ} (e_k + h_{kk}^c) + \sum_{k>L} Z_k Z_k \frac{1}{r_{KL}} \quad Eq (II.24)$$

Les méthodes de chimie quantique peuvent être classées sur la base du traitement des intégrales de répulsion interélectronique [30] :

- Les calculs *ab initio* (non empiriques), dans lesquels les intégrales sont évaluées rigoureusement et tous les électrons sont pris en compte.
- Les méthodes semi-empiriques où une grande partie de ces intégrales est négligée, simplifiée ou paramétrées en corrélant les résultats avec des données expérimentales. De plus, une grande partie des intégrales est négligée, et généralement seuls les électrons de valence sont pris en compte dans les calculs.
- Les méthodes empiriques où seuls les électrons π sont impliqués dans ce type de calculs comme dans la méthode de Hückel. Notons que pour un développement HF, les calculs sont en n^4 , avec n représentant le nombre d'orbitales atomiques. Le nombre trop élevé des intégrales à calculer rend le travail très laborieux et très coûteux. Notons que le temps de calcul dépend de la nature et de la taille de la base utilisée.

II .2.1.6.Le choix de la base

Le choix de la base constituée par les orbitaux atomiques est fondamental. En effet, il influe sur la précision des résultats et sur les temps de calculs nécessaires. Nous pouvons distinguer deux types de bases d'orbitales atomiques utilisées dans le calcul *ab initio*.

- Les orbitales de Slater (STO) (Slater type orbital).
- Les orbitales Gaussiennes (GTO) (Gaussian type orbital).

II .2.1.6.1. Les fonctions de Slater STO

Les fonctions de Slater STO [31], s'écrivent dans leur forme générale :

$$\chi_{n',l,m}^s(r,\theta,\varphi) = N \cdot r^{n'-1} \cdot e^{-\xi r} \cdot Y(\theta,\varphi) \quad Eq (II. 25)$$

n' , l et m sont les nombres quantiques principal effectif, secondaire et magnétique, r , θ et φ

sont les coordonnées sphériques définissant la position de l'électron, $Y(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques et ξ est l'exposant de Slater, donné par :

$$\xi = \frac{Z'}{n'a_0} \quad Eq (II.26)$$

N représente le facteur de normalisation, qui a pour expression :

$$N = \frac{(2\xi)^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n'!}} \quad Eq (II.27)$$

Les bases de Slater sont moins facilement commodes d'utilisation pour des calculs numériques. On résout pratiquement ces difficultés en utilisant le plus souvent des combinaisons linéaires de fonctions de Slater comme fonction de base atomique, qui permet d'obtenir des représentations précises des orbitales atomiques de Hartree-Fock- Roothaan. Il existe plusieurs types de bases STO :

- Bases dites simple zêta (SZ) dans lesquelles chaque orbitale de Hartree-Fock, est décrite par une seule fonction.
- Bases dites double zêta (DZ), triples zêta (TZ), quand elles sont représentées par 2, 3 STO.

Quand on utilise une seule STO pour représenter chaque orbitale interne et 2, 3, ... STO pour représenter les orbitales de valence. La base de fonctions obtenue est dite Split valence (SV-DZ, SV-TZ, ...).

II .2.1.6.2. Les fonctions gaussiennes GTO

Les fonctions gaussiennes GTO, ont été proposées par Boys [32], elles sont de la forme :

$$\chi_{ijk}^G(X, Y, Z) = N \cdot X^i \cdot Y^j \cdot Z^k \exp(-\alpha r^2) \quad Eq (II.28)$$

Où, j et k sont les nombres entiers simulant les nombres quantiques n' , l et m .

La somme $i+j+k = l$ définit la symétrie de la GTO.

Si $l = 0$ ($i+j+k = 0$), la gaussienne est de symétrie s .

Si $l = 1$ ($i+j+k = 1$), la gaussienne est de symétrie p , etc...

α est une constante déterminant l'extension radiale de la fonction. N est le facteur de normalisation, il est donné par :

$$N = \sqrt{\frac{2^{2n'}(n'-1)}{(2n'-1)!}} \sqrt{\frac{(2\xi)^{2n'+1}}{\pi}} \quad Eq(II.29)$$

L'utilisation de ce type de base simplifie le calcul des intégrales biélectroniques. L'inconvénient des bases gaussiennes réside dans la description assez pauvre du comportement exact des orbitales atomiques à l'origine et aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r). Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes, des combinaisons linéaires de gaussiennes sont utilisées comme fonction de base. Ces fonctions sont appelées fonctions gaussiennes contractées (CGTO : Contracted Gaussian Type Orbital). Ce type de base a été introduit par Dunning [33]. Ces gaussiennes ont pour expression :

$$g_c = \sum_{i=1}^{i=n} C_i g_p \quad Eq (II.30)$$

C_i représente le coefficient de contraction.

g_p sont les fonctions primitives.

g_c sont les fonctions contractées.

Il existe un bon nombre de bases de gaussiennes. Les plus fréquemment utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et collaborateurs [34]. La base STO-3G, dite « base minimale » est la plus simple. Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de cœur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p.

Les bases étendues sont obtenues par l'ajout d'un certain nombre d'orbitales situées au-delà de la couche de valence des différents atomes à la base DZ ; celles-ci sont appelées orbitales de polarisations dans lesquelles le nombre quantique « l » est supérieur à celui des orbitales atomiques occupées dans l'atome libre. (Pour l'hydrogène : 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz). La dénomination la plus ancienne est l'ajout d'un astérisque sur la base en question (par exemple 6-31G*), et dans une désignation plus récente, le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné : 6-31G (d). La base 6-31G* ou 6-31G(d) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G**.

Pour améliorer la description du comportement asymptotique de la dissociation des états et mieux étudier les systèmes moléculaires chargés négativement, il est nécessaire d'enrichir les bases par des nouvelles fonctions dites fonctions diffuses [35]. Ces dernières sont caractérisées par exposants faibles et dans lesquelles, le nombre quantique est le même que celui des orbitales de valence. L'inclusion des orbitales diffuses dans une base est représentée par + pour les atomes lourds et ++ pour tous les atomes y compris l'atome d'hydrogène.

II.2.2. Le traitement de la corrélation électronique : les méthodes post Hartree-Fock

L'énergie de Roothaan est égale à l'énergie de Hartree-Fock dans le cas où la base de fonction utilisée est infinie. Dans la théorie HF, l'énergie la plus basse pouvant être obtenue est EHF, c'est la limite HF. Là l'insuffisance majeure de la méthode Hartree-Fock réside dans le traitement du terme de répulsion interélectronique, c'est-à-dire qu'elle ne tient pas compte

de la corrélation électronique. Les électrons de spins opposés (particulièrement ceux situés dans des orbitales ayant mêmes parties spatiales) exercent, en effet, les uns sur les autres des forces répulsives dépendant de leurs positions instantanées.

Or, dans le modèle des particules indépendantes de Hartree-Fock, cet effet est en partie négligé puisque l'on suppose que chaque électron se trouve dans le champ moyen créé par tous les autres. La contribution à l'énergie totale de cette interaction interélectronique d'origine quantique est faible, mais elle devient importante lorsque de petites différences d'énergie doivent être calculées. Cette méthode non corrélée peut être améliorée par des traitements de la corrélation appelés post-Hartree-Fock comme : l'interaction de configuration (IC) [36], la multi-configuration SCF (MC-SCF) et la théorie de perturbation (MPn), souvent appelée la théorie de perturbation à plusieurs corps « Many Body Perturbation Theory » [37]. Un traitement de la corrélation électronique plus poussé peut se révéler essentiel pour l'obtention de certaines propriétés atomiques ou moléculaires. L'exposé des méthodes basées sur le modèle Hartree-Fock-Roothaan, montre que :

- La corrélation pour les électrons de spin anti-parallèles n'est pas prise en considération.
- Le terme d'échange non local n'a pas de sens physique.

Face à ces insuffisances, des solutions partielles existent telles : la méthode CI qui introduit la corrélation d'une part et la méthode $X\alpha$ qui corrige l'erreur introduite par le terme d'échange dans les équations de HF d'autre part. Cependant ces deux méthodes n'apportent pas des solutions complètes aux deux défauts simultanément. La théorie de la fonctionnelle de la densité permet de palier à ces deux insuffisances.

II .2.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Une fonctionnelle est une application qui associe un nombre à une fonction. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas [38] et Fermi [39] en 1927. Dans leur modèle, l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique homogène est exprimée en fonction de sa densité.

$$E_{TF} = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r_2)}{|r-r_2|} dr dr_2 \quad Eq (II.31)$$

- Le premier terme correspond à la fonctionnelle énergie cinétique évaluée à partir du modèle de gaz de Fermi.
- Le deuxième terme représente la fonctionnelle énergie d'attraction électron - noyau.
- Le troisième terme représente la fonctionnelle énergie coulombienne entre deux distributions de charge $J[\rho]$. Ce modèle a été amélioré par Dirac [40], en introduisant une fonctionnelle d'échange. L'insuffisance de ces deux approches réside dans le traitement des liaisons chimiques [41]. En effet, ces modèles prédisent que la molécule est moins stable que les atomes [42]. En se basant sur les travaux de Wigner [43], VonWeisacker [44] a proposé en 1935, d'ajouter à la fonctionnelle énergie cinétique, un terme non local dépendant du gradient de la densité électronique. L'inconvénient de cette fonctionnelle est qu'elle ne permet pas d'étudier des ions chargés négativement du fait de l'absence de la corrélation électronique [45]. En 1951, Slater [46] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée où le potentiel d'échange et de corrélation est une fonction de la densité électronique. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater ou $X\alpha$ fut essentiellement utilisée en physique du solide.

II .2.3. 1. Fondements de la DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme variable de base. Les méthodes issues du cadre de Hartree-Fock (HF) utilisent plutôt la fonction d'onde polyélectronique $\Psi(1,2,\dots,n)$. Ainsi, en méthode DFT, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ dans les méthodes HF.

La DFT a véritablement débuté avec les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964 [47]

II .2.3. 1.1. Premier théorème :

Dans un premier théorème, Hohenberg et Kohn, ont établi une relation fonctionnelle entre l'énergie totale $E[\rho(r)]$ d'un système à n électrons d'un état fondamental non dégénéré et sa densité $\rho(r)$, qui s'écrit pour un potentiel $(v(r))$:

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad Eq (II.32)$$

Tel que :

$$\rho(r) = n \int \psi^*(1,2,\dots,n) \psi(1,2,\dots,n) dr_2 dr_n \quad Eq (II.33)$$

L'énergie d'un système moléculaire peut alors être décomposée en une somme de fonctionnelles :

$T[\rho(r)]$ est la fonctionnelle énergie cinétique.

$E_{ne}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau.

$$E_{ne}[\rho(r)] = \int v(r) \rho(r) dr \quad Eq (II.34)$$

Le terme $V_{ee}[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron. Ce terme est lui-même décomposé en deux fonctionnelles :

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + \text{terme non classique} \quad Eq (II.35)$$

où $J[\rho(r)]$ est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron tel que :

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2 \quad Eq (II.36)$$

Et le terme non classique représente l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ qui contient les interactions électron-électron non classiques. Ce terme s'écrit comme une somme de deux fonctionnelles : une fonctionnelle d'échange $E_x[\rho(r)]$ et une fonctionnelle de corrélation $E_c[\rho(r)]$.

Remarquons que comme la méthode DFT utilise l'approximation de Born Oppenheimer, le terme de répulsion nucléaire V_{nn} , n'apparaît pas dans la relation (32) car il est constant. Cette relation peut se mettre sous la forme suivante:

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int v(r) \rho(r) dr \quad Eq (II.37)$$

Avec $F_{HK}[\tilde{n}(r)]$, qui représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, définie

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad Eq (II.38)$$

II.2.3. 1.2. Second théorème :

Le concept du second théorème de Hohenberg et Kohn introduit le principe variationnel sur l'énergie. Il est alors démontré que pour un potentiel $V(r)$ donné, la densité électronique exacte d'un système polyélectronique est celle qui minimise l'énergie de l'état fondamental $E_0[\rho(r)]$. Aussi toute autre densité ρ' , entraîne :

$$E_0[\rho'(r)] \geq E_0[\rho(r)] \quad Eq (II.39)$$

L'énergie totale $E[\rho(r)]$ est déterminée par la minimisation de FHK $[(r, \rho)]$ par rapport à la densité électronique.

$$E_v[\rho(r)] = \min_{\rho} F_{HK}[\rho(r)] + \int V(r)\rho(r)dr \quad Eq (II.40)$$

L'indice v dans E_v indique que la minimisation d'énergie se fait en utilisant le principe variationnel. Pour un état fondamental non dégénéré, la fonctionnelle $F[\tilde{n}(r)]$ correspond dans ce cas à celle de Hohenberg et Kohn.

$$F[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] \quad Eq (II.41)$$

Il est évident que ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental non dégénéré. C'est à dire, qu'ils ne s'appliquent que pour les densités qui correspondent à un potentiel externe $V(r)$ au travers du premier théorème Hohenberg et Kohn. Ce problème, connu sous le nom de V -représentabilité [48, 49], limite l'utilisation de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Pour contourner ce problème, Levy [50], puis Lieb [51], ont étendu la validité du second théorème aux états dégénérés et aux densités dites N -représentables (densités qui peuvent être associées à une fonction d'onde à N particules). Le formalisme des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn a permis d'exprimer l'énergie d'un système électronique en fonction de sa densité électronique mais ne fournit pas d'information sur la manière de trouver la fonctionnelle FHK $[\rho]$.

II .2.3. 2. La méthodologie de Kohn-Sham

Kohn et Sham [52], ont introduit des orbitales atomiques dans l'expression de la fonctionnelle $F_{HK} [\rho f n(r)]$, en vue de calculer l'énergie cinétique $T_s [\rho f v(r)]$.

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i^N n_i \langle \Psi_i^* | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad Eq (II.42)$$

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \sum_s |\Psi_i(r, s)|^2 \quad Eq (II.43)$$

Où les ψ_i sont les spins orbitaux du système et n_i est leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition $0. n_i. 1$.

Kohn et Sham ont réécrit la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ de la manière suivante :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad Eq (II.44)$$

Avec :

$$E_{xc}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)] \quad Eq (II.45)$$

La quantité $E_{xc}[\rho]$ est appelée la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation.

Les calculs aboutissent à un système à n équations monoélectroniques semblables aux équations de Hartree-Fock (HF), dites équations de Kohn et Sham (KS) suivantes :

$$\hat{h}_{eff}^{ES} \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad i = 1 \dots N \quad Eq (II.46)$$

\hat{h}_{eff} est l'opérateur monoélectroniques de Kohn et Sham, $v_{eff}(r)$ est l'opérateur potentiel local. La résolution de ces équations se fait d'une manière itérative selon un processus SCF et aboutit à la connaissance de l'énergie électronique totale du système.

La résolution des équations de Kohn et Sham permet de trouver la densité électronique exacte, à condition que la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$ soit déterminée exactement. Or, il n'existe pas une forme analytique pour cette fonctionnelle. Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation ont été développés. On peut distinguer trois générations de fonctionnelles:

II.2.4. Générations de fonctionnelles

II.2.4.1. Fonctionnelles LDA (approximation de la densité locale)

Pour mieux décrire la fonctionnelle d'échange et de corrélation, une approximation locale de la densité dite LDA (Local Density Approximation) a été considérée. Elle consiste à supposer que la densité est localement uniforme. La fonctionnelle d'échange -corrélation est donnée par :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad Eq (II.47)$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation par électron.

Et :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_{xc}^{LDA}(r_1, r_2) dr_2 \quad Eq (II .48)$$

Dans laquelle, ρ_{xc}^{LDA} est la moyenne sphérique $\bar{\rho}_{xc}$. Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ε_x et énergie de corrélation ε_c), telle que :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad Eq (II.49)$$

L'énergie d'échange proposée par Dirac, est utilisée comme approximation de ε_x :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr \quad Eq (II.50)$$

Depuis 1970, plusieurs para métrisations ont été proposées, pour exprimer l'énergie de corrélation, dont les plus élaborées sont celles de Perdew et Zunger [53], de Perdew et Wang [54] et de Vosko et collaborateurs (VWN) [55]. Cette dernière formulation, est la plus couramment utilisée de nos jours. Dans ce cas, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons (calculs de type Monte Carlo), effectués par Ceperley et Alder [56].

Les calculs, qui tiennent compte de la polarisation de spin et de l'approximation locale s'appellent LSDA (Local Spin Density Approximation) [56, 57]. L'approximation LDA, qui tient compte de la corrélation, est plus performante que les calculs Hartree-Fock. Notons, que cette approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et surestime les énergies de liaison. Toutefois, les fréquences de vibration obtenues dans ce cas, sont en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5 %).

Depuis 1985 de gros efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont introduit une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

II.2.4.2. Fonctionnelles NLD (approximation de la densité non locale)

La première amélioration apportée à la méthode LDA a consisté à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation, non pas seulement en fonction de la densité électronique, mais en fonction de son gradient également. Ces fonctionnelles sont dites non locales NLD (Non Local Density Approximation) [58]. Elles sont fréquemment utilisées comme terme correctif aux fonctions locales, c'est-à-dire que la fonction E_{xc} est décomposée en une contribution locale et une contribution non locale.

$$E_{xc}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] + E_c^{LDA} + E_x^{NLD} + E_c^{NLD}[\rho] \quad Eq (II.51)$$

Cette technique est appelée « approximation de l'expansion du gradient » (GEA). Elle donne des bons résultats dans le cas où la densité électronique ne varie pas lentement. Pour les systèmes chimiques, cette approximation conduit à des résultats moins bons que ceux obtenus au moyen de l'approximation LDA. Il a donc semblé utile de réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla_\rho) dr \quad Eq(II.52)$$

Où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange-corrélation GGA. La difficulté réside alors dans la recherche d'une expression analytique de ε_{xc}^{GGA} .

Les fonctionnelles les plus connues et les plus couramment utilisées, sont les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [59], de Perdew, Wang (PW91) [54] et de Perdew-

Wang modifiée par Adamo et Barone [60] (MPW). Les fonctionnelles de Perdew P86 [61] et de Lee, Yang et Parr (LYP) [62] et celle de Becke [63] notée B96, sont utilisées pour la corrélation, Toutes ces fonctionnelles ont visé l'amélioration de l'estimation des énergies de liaisons dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

II.2.4.3. fonctionnelles hybrides

La troisième génération des fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides basées sur la méthode de formalisme de la connexion adiabatique [58]. Les fonctionnels hybrides contiennent à la fois un terme d'échange calculé en DFT et un terme d'échange exact (c'est-à-dire avec l'opérateur d'échange exact appliqué sur les orbitales Kohn-Sham). Ainsi, Becke a développé des fonctionnelles de la forme suivante [58] :

$$E_{xc}[\rho] = aE_x^{HF}[\rho] + bE_x^{LDA}[\rho] + cE_x^{NLD}[\rho] + dE_c^{LDA}[\rho] + eE_c^{NLD}[\rho] \quad Eq (II.53)$$

Dans cette équation, les coefficients doivent satisfaire les conditions $a+b=1$ et $d=e$. Ces paramètres ont été ajustés par Becke de façon à reproduire au mieux les énergies de liaisons d'une série de molécules de référence. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. Plusieurs fonctionnelles hybrides sont connues, les plus utilisées actuellement sont: B3LYP [59,62], B3P86 [59, 61] et B3PW91 [64]. L'une des fonctionnelles les plus couramment utilisées aujourd'hui est B3LYP, elle s'écrit sous la forme

$$E_{xc}^{B3LYP} = 0.2E_x^{HF} + 0.8E_{x^*}^{LDA} + 0.72E_x^{Becke} + E_c^{VWN} + 0.81E_c^{LYP} \quad Eq (II.54)$$

Notons que d'autres fonctionnelles sont en développement, parmi lesquelles les fonctionnelles dépendant de la densité, de son gradient et de son Laplacien [65, 66]. Une telle approche permet une meilleure description du système électronique mais avec un calcul nettement plus coûteux que les méthodes GGA.

II.2.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) :

La TDDFT est la théorie nécessaire pour les études concernant les configurations excitées (énergie d'excitation, polarisabilité et propriétés optiques). Runge et Grosse [67] ont montré en 1983 que, pour tout potentiel $V_{\text{exp}}(r,t)$ pouvant se développer en série Taylor par rapport au temps autour du temps initial t_0 et pour une condition initiale donnée, la fonction d'onde à N corps intervenant dans l'équation de Schrödinger peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle unique de la densité. A la base de la TD-DFT se trouvent les équations de Kohn et Sham dépendantes du temps :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_k(r,t) = H_{KS}(r,t) \phi_k(r,t) \quad \text{Eq (II.55)}$$

L'opérateur de Kohn et Sham étant défini par :

$$H_{KS}(r,t) = -\frac{\Delta^2}{2} + V_{KS}[\rho](r,t) \quad \text{Eq (II.56)}$$

Par construction

$$[\rho](r_1,t) = \sum_K^N |\phi_K(r,t)|^2 \quad \text{Eq (II.57)}$$

Et:

$$V_{KS}[\rho](r,t) = V_{\text{ext}}(r,t) + J[\rho](r_1,t) + V_{\text{xc}}[\rho](r,t) \quad \text{Eq(II.57)}$$

En utilisant un formalisme dépendant du temps (TDDFT) dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire permettent une description des états excités.

II.2.6. Succès et limites de la DFT

Plusieurs travaux ont été effectués ces dernières années, en utilisant des calculs DFT et en donnant de bons résultats sur des systèmes chimiques de grande taille, avec la prise en compte des effets de corrélation électronique. De nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, ...) sont bien reproduites. Toutefois, la méthode DFT souffre encore de plusieurs défauts, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre, dont le manque de véritables critères qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires.

II.3. Rappels sur Le problème de la corrélation linéaire: La méthode des moindres carrés

On note $(M_i(x_i, y_i))$ le nuage de points que l'on cherche à ajuster par la droite $(d) : y = ax + b$, et l'on appelle P_i le projeté de M_i sur la droite (d) selon la direction de l'axe des ordonnées. L'ajustement par la méthode des moindres carrés consiste à minimiser la somme des carrés des distances M_iP_i , appelée aussi somme des carrés des résidus, c'est-à-dire la somme S définie par :

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2 \quad Eq (II.58)$$

Les coefficients a et b qui minimisent cette somme, ce qui signifie que la différentielle dS doit être nulle et s'expriment à l'aide des valeurs suivantes:

La moyenne des x_i notée \bar{x} et celle des y_i notée \bar{y}

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad Eq (II.59)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad Eq (II.60)$$

Les variances des x_i et des y_i notées $V(x)$ et $V(y)$. Pour calculer la variance d'une série statistique ou d'une variable aléatoire, on calcule les écarts entre la série (ou la variable) et sa moyenne (ou espérance) puis on prend la moyenne (ou l'espérance) de ces écarts élevés au carré.

$$V(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i)^2 - \bar{x}^2 \quad Eq (II.61)$$

$$V(y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i)^2 - \bar{y}^2 \quad Eq (II.62)$$

La covariance des (x_i, y_i) notée $Cov(x,y)$ où la covariance entre deux variable aléatoire est un nombre permettant de quantifier leurs écarts conjoints par rapport à

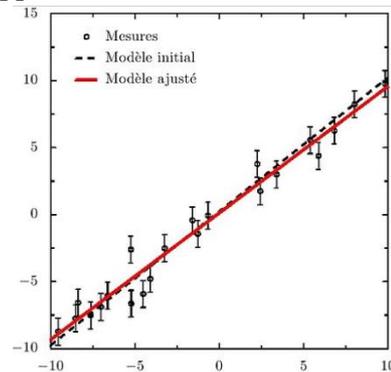


Figure II.1 : Ajustement d'un modèle de type $y = ax + b$ par la méthode de moindre carrés

leurs espérances respectives. Elle s'utilise également pour deux séries de données numériques (écarts par rapport aux moyennes).

$$Cov(x, y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i - \bar{x}\bar{y} \quad Eq (II.63)$$

Le coefficient b , ordonnée à l'origine, est donnée par

$$b = \bar{y} - a\bar{x} \quad Eq(II.64)$$

Le coefficient a , pente de la droite, est donnée par

$$a = \frac{Cov(x, y)}{V(x)} \quad Eq(II.65)$$

La première égalité prouve que cette droite passe par le point moyen du nuage de points c'est-à-dire le point G de coordonnées (\bar{x}, \bar{y}) .

Il existe plusieurs démonstrations possibles pour justifier ces valeurs dont une consiste à considérer S , pour a donné, comme une fonction du second degré en b dont on peut déterminer le minimum, puis, ce b étant exprimé par sa valeur en fonction de a , trouver le minimum de la fonction du second degré en a .

Pour a fixé, S peut s'écrire comme une fonction de b

$$S = f_a(b) = \sum_{i=1}^n [b^2 - 2b(y_i - ax_i) + (y_i - ax_i)^2] \quad Eq (II.66)$$

Cette fonction du second degré, de la forme $Ab^2 + Bb + C$, atteint son minimum lorsque b est égal à $-B/2A$ donc lorsque

$$b = \bar{y} - a\bar{x}$$

Si maintenant on remplace, dans S , b par sa valeur en fonction de a , on obtient une fonction du second degré en a

$$S = g(a) = \sum_{i=1}^n [(y_i - \bar{y}) - a(x_i - \bar{x})]^2 = na^2V(x) - 2naCov(x, y) + nV(y) \quad Eq (II.67)$$

Cette fonction du second degré, de la forme $Ua^2 + Va + W$, atteint son minimum lorsque a est égal à $-V/2U$ donc lorsque

$$a = \frac{Cov(x, y)}{V(x)} \quad Eq(II.68)$$

Le minimum est alors de

$$S_{\min} = nV_y - nV_x \left(\frac{Cov(x, y)}{V_x} \right)^2 = nV_y \left(1 - \frac{(Cov^2(x, y))}{V_x V_y} \right) \quad Eq (II.69)$$

Le coefficient de corrélation des variables X et Y se définit comme

$$r = \frac{Cov(X, y)}{\sqrt{V(x)V(y)}} = \frac{Cov(X, y)}{\sigma_x \sigma_y} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n \sqrt{(x_i - \bar{x})^2} \sum_{i=1}^n \sqrt{(y_i - \bar{y})^2}} \quad Eq (II.70)$$

Où σ_X et σ_Y sont les écarts types des deux variables statistiques. Il intervient dans l'évaluation de la somme des carrés des résidus.

$$S = nVar(Y)(1 - r^2) \quad Eq (II.71)$$

Plus le coefficient de corrélation est proche de 1 ou -1, et plus la somme des carrés des résidus est voisine de 0. Le coefficient de corrélation est donc un bon indicateur de la validité de l'ajustement affine.

En d'autres termes, ces coefficients traduisent la qualité des calculs théoriques par rapport à l'expérience.

CHAPITRE III

*RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR QUELQUES
CRISTAUX MOLECULAIRES MONOCYCLIQUES
BENZENIQUES*

III.1. Introduction

Dans cette partie du travail, nous rappelons quelques résultats relatifs aux structures cristallines de cristaux moléculaires aromatiques déterminées à partir de la diffraction des rayons ou aux neutrons sinon aux électrons.

Les benzènes hexa substitués avec un même substituant donnent l'image d'un noyau aromatique hexagonal. Les substituant identiques ne permettent pas d'obtenir tous les renseignements souhaités sur la structure cristalline obtenue, à cause de la forte agitation thermique à laquelle sont soumises ces molécules qui sont sujettes à des mouvements rapides de réorientation de la molécule.

Les molécules benzéniques substituées asymétriquement, présentent des mouvements de réorientation dans le plan de la molécule mais avec des amplitudes faibles.

Les benzènes substitués par des halogènes et des méthyles présentent un intérêt considérable pour leurs propriétés structurales, dynamique et thermodynamiques.

III.2. Rappel bibliographique sur quelques cristaux moléculaires monocycliques benzéniques.

Nous rappellerons certains résultats relatifs aux structures cristallines de cristaux moléculaires aromatiques déterminées à partir de la diffraction des rayons X et des neutrons.

- **Benzène**

Le benzène cristallise dans le groupe d'espace P_{6ca} . La détermination de la structure cristalline du benzène a été faite en 1958 aux rayons par Cox. [68] à 270 K soit 7 K seulement de sa température de fusion. La conformation moléculaire obtenue du benzène était conforme avec la symétrie D_{6h} pour le cycle aromatique, bien que la forte agitation thermique isotrope observée. La conformation moléculaire du benzène retrouvée en 1964 par Bacon [69] à partir de la diffraction des neutrons à 218 K et 138 K, confirme la forte agitation thermique avec la localisation des atomes d'hydrogène. En 1953, à partir de la RMN, Andrew [70] a montré que le benzène exécute des sauts de $2\pi/6$ dans son plan moyen moléculaire.

Paramètre de maille	RX/270k	Neutrons/218k	Neutrons138k
<i>a</i>	7.460	7,44	7,39
<i>b</i>	9.666	9,55	9,42
<i>c</i>	7.034	6,92	6,81
C-Cmoy	1.37	1,39	1,393
C-Hmoy	-	1,072	1,086
C-C-C	120	120	120
C-C-H	120	120	120

Tableau III.1. Paramètres de la maille (Å), longueurs de liaisons (Å) et angles de liaisons (°) du benzène à différentes températures

III.2.1. La substitution d'un atome d'hydrogène sur le cycle benzénique

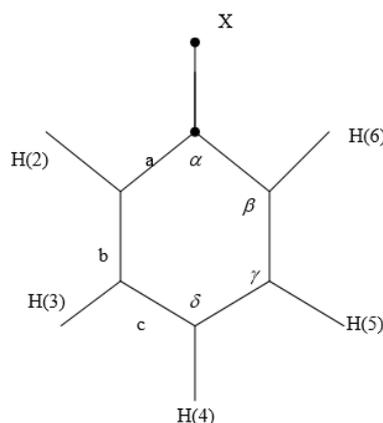


Figure III .1 : Géométrie du noyau benzénique monosubstitué

L'étude par André [71] du chlorobenzène montre l'influence de la substitution de chlore qui augmente l'angle α de 2.4° , 120° du cycle.

- Un accroissement de quelques degrés au-dessus de 120° pour l'angle α du cycle en face du substituant X.

-Une décroissance mineure des deux angles adjacents endocycliques β .

-Un raccourcissement de 10^{-2} à $2 \cdot 10^{-2}$ Å des liaisons géminales autour du point de substitution.

-Des valeurs légèrement plus faibles pour les longueurs de liaisons adjacentes C-C. Dans le cas de substituant donneurs c'est l'effet inverse qui est observé.

III.2.2. L'hexaméthylbenzène (HMB) $C_6(CH_3)_6$

La structure cristalline du HMB a été étudiée en 1929 par K. Lonsdale [72] qui a montré que l'hexaméthylbenzène cristallise dans le groupe d'espace P-1 et il a prouvé que les atomes du cycle benzénique sont arrangés suivant un anneau en forme d'hexagone avec des liaisons Car-Cm=1.48Å. Les paramètres de la maille : $a= 9.010 \text{ \AA}$, $b= 8.926 \text{ \AA}$, $c= 5.344 \text{ \AA}$, $\alpha= 44^\circ 27'$, $\beta= 116^\circ 43'$, $\gamma= 119^\circ 34'$.

Pauling [73] en 1937 à partir de la diffraction des électrons a proposé des longueurs de liaison Car-Cm= 1.54 Å. En 1939, Brockway [74] en reprenant le travail structural sur le HMB propose des longueurs Car-Car=1.39 Å et Car-Cm=1.53 Å et confirme le réseau triclinique.

Tulinsky en 1958 [75] confirmait la structure de Brockway dans le groupe d'espace p-1 et une molécule par maille avec : $a= 8.92 \text{ \AA}$, $b= 8.86 \text{ \AA}$, $c= 5.30 \text{ \AA}$, $\alpha= 44,5^\circ$, $\beta= 116.7^\circ$

$\gamma= 119.6^\circ$. En 1969, Hamilton [76], à partir de la diffraction des neutrons à la température 130 K ont confirmé les positions des atomes d'hydrogène des groupements méthyles avec les longueurs de liaison suivantes : C-H= 1.10 Å, Car-Cm=1.506 Å. Le cycle aromatique de la molécule est plan.

III .2.3.La structure cristalline de l'hexachlorobenzène (HCB)

La structure cristalline de HCB a été faite en 1931 par K. Lonsdale [77]. L'étude structurale reprise par Tulinsky & al. (1958) [75] a confirmé les résultats structuraux sur le HCB qui cristallise dans le système monoclinique P21/c avec deux molécules par maille avec les paramètres suivants: $a= 8.080 \text{ \AA}$, $b= 3.87 \text{ \AA}$, $c= 16365 \text{ \AA}$, $\beta= 116^\circ 43'$.

Le cycle benzénique trouvé a une forme pseudo – hexagonale avec des distances Car-Cl= 1.70 (2) Å et Car-Car= 1.39 (2)Å. Les plans moyens moléculaires font un angle de 20° par rapport à la direction [010]. Comme déjà observé dans l'hexaméthylbenzène pour les groupements méthyles, les atomes de chlore oscillent alternativement par rapport au plan moyen de la molécule avec des écarts de $\pm 0.1 \text{ \AA}$ par rapport à ce dernier.

III.2.4.Poly substitution du benzène

III.2.4.1.La structure cristalline du tétraméthylbenzène ou durène et quelques-uns de ses dérivés

Robertson [78] a établi la structure cristalline du durène ($C_{10} H_{14}$) avec des données remarquables sur la position et les distances entre atomes de carbone.

$$a=8.152(2) \text{ \AA}, b=15.622(4) \text{ \AA}, c=18.080(5) \text{ \AA}, \alpha=86.60(1)^\circ \quad \beta=86.93(1)^\circ \\ \gamma=75.57(1)^\circ$$

. La structure cristalline du diiododurène se caractérise par la présence d'un désordre d'origine à priori dynamique qui se fait par des sauts de la molécule dans son plan moyen. Les paramètres de déplacement anisotropes montrent un désordre.

- **La structure de dibromodurène (DBD).**

N.Hamdouni (2008) [83] a montré à partir de la diffraction des rayons X à 293 K que la structure du DBD cristallise dans le système monoclinique (P21/m) avec deux molécules par maille et les paramètres : $a=8.9379(3) \text{ \AA}, b=7.373(3) \text{ \AA}, c=9.3217(4) \text{ \AA}, \beta=118.873^\circ$

La structure cristalline du dibromodurène à la température ambiante présente un désordre réorientationnel qui se manifeste par des sauts de $2\pi/3$ de la molécule dans son plan moyen autour de l'axe C_3 perpendiculaire à ce plan moyen et passant par son centre. Les molécules du DBD sont empilées parallèlement entre elles le long de l'axe b .

- **La structure du chlorodurène.**

La structure cristalline de 1-chlo-2,3,5,6-tétraméthylbenzène ou chlorodurène $C_{10}H_{13}Cl$ a été résolue par les rayons X à température ambiante en 1964, par Charbonneau [84] qui ont montré qu'elle cristallise dans le système monoclinique sous forme d'aiguilles plates, allongées suivant l'axe b . Les données cristallographiques de ce composé sont: le groupe spatial est $P2_1/a$, $a=15.89 \pm 0.03 \text{ \AA}, b=5.80 \pm 0.02 \text{ \AA}, c=11.17 \pm 0.03 \text{ \AA}$
 $\alpha=90.00^\circ, \beta=109,63 \pm 0.16^\circ, \gamma=90.00^\circ$.

- **La structure de bromodurène**

L'étude diélectrique de Balcou [85] [86] sur le bromodurène a montré, vers $37^\circ C$ (310 K), la possibilité d'un changement de phase, avec obtention d'une phase à permittivité élevée. Charbonneau a montré à partir de la diffraction des rayons X sur des poudres, que la structure du BD cristallise dans le système orthorhombique ($P2_12_12_1$) au-dessous de 310 K et dans le système monoclinique ($P2_1/a$) au-dessus de cette température.

L'étude structurale a été reprise par notre groupe de Constantine. N.Hamdouni (2014) [87] par la diffraction des rayons X à 293 K a confirmé les résultats structuraux sur le bromodurène (1-bromo -2, 3, 5, 6-tétraméthylbenzène), qui cristallise dans le système orthorhombique $P2_12_12_1$ avec quatre molécules par maille et les paramètres suivants: $a=5.4241(7) \text{ \AA}, b=12,0361(12) \text{ \AA}, c=14,6106(18) \text{ \AA}$,

- **La structure d'Iododurène**

N.Hamdouni (2014) [88], a déterminé la structure cristalline de 1-iodo -2, 3, 5, 6-tétraméthylbenzène ($C_{10}H_{13}I$) aussi connu comme iododurène (ID) par la diffraction des rayons X à 293 K qui cristallise dans le système orthorhombique $P 2_12_12_1$ avec quatre molécules par maille et les paramètres : $a = 5.5099(3)\text{Å}$, $b = 11.8839(5)\text{Å}$, $c = 15.1704(6)\text{Å}$

III.2.5. Structure des trihalogénomésithylènes et structure des poly-halogeno-mesitylènes

trihalogénomésithylènes (THM) et poly-halogeno-mesitylènes tels que le tribromomésithylène [TBM][89], le trichloromésithylène [TCM][90], le triiodomésithylène [TIM] [91] Des travaux sur des produits dibromiodomésitylène [DBIM][92] et dibromocloromésitylène [DBCM][93] ont fait l'objet d'étude intensive par le groupe dirigé par le Professeur J. Meinnel de l'Université de Rennes 1 en collaboration avec notre groupe du laboratoire de cristallographie dirigé par le Professeur A. Boudjada de l'Université de Constantine pour mieux comprendre le comportement du radical méthyle, et l'effet de l'encombrement stérique qu'engendre cette substitution par des halogènes (I, Br, Cl). Les THM présentent deux particularités principales qui ont motivé leurs études :

- La haute symétrie de la molécule qui pourrait être D_{3h} si on considère les CH_3 comme des entités globales, mais qui est maximum C_{3h} pour la molécule isolée en tenant compte des protons des groupes méthyles.

- Dans une molécule isolée les CH_3 sont séparés par des halogènes et par conséquent ne peuvent avoir un couplage direct. C'est la raison principale de notre choix pour de tels produits pour une étude de l'effet tunnel des groupements méthyles.

- **Le 1, 3,5-tribromo-2, 4,6-triméthylbenzène** (tribromomésitylène ou TBM)

La structure de TBM a été décrite par J.Meinnel [89] à 295 K et 14 K.

Le TBM cristallise dans le système triclinique $P-1$ avec deux molécules par maille; les molécules forment un arrangement pseudo-hexagonal dans le plan (bc). L'empilement se fait selon l'axe a . La structure moléculaire de TBM présente une symétrie D_{3h} . Les données de la structure cristalline : $a = 7.808(8) (\text{Å})$, $b = 9.123(8) (\text{Å})$, $c = 9.143(8) (\text{Å})$,

$\alpha = 59.77(3) (^{\circ})$, $\beta = 67.97(3) (^{\circ})$, $\gamma = 73.18(3) (^{\circ})$.

- **Le 1, 3,5-trichloro-2, 4,6-triméthylbenzène TCM**

La structure cristalline du 1, 3,5-trichloro-2,4,6-triméthylbenzène TCM a été déterminée à la température ambiante 297K par M. Tazi (1990) [90]. Ce composé cristallise dans le système triclinique avec les données expérimentales les paramètres cristallographiques suivant : Le groupe spatial est : P-1, Z=2, $a= 7.738(6) \text{ \AA}$, $b= 8.842(4) \text{ \AA}$, $c=8.880(3) \text{ \AA}$. $\alpha=59.74(3)^\circ$, $\beta=66.51(5)^\circ$, $\gamma=73.04(4)^\circ$. Les mêmes études ont été reprises aux RX à 150K.

- **Le 1, 3,5-triiodo-2, 4,6-triméthylbenzène (TIM)**

La structure cristalline du TIM a été déterminée à 293 et 100 K par la diffraction des rayons X et à 60 et 15 K par la diffraction de neutrons par A. Boudjada (2002) [91]. Elle est triclinique (P-1 et Z=2). A 293 K, le cycle benzénique hexagonal est significativement déformé avec des angles endocycliques moyens de $123.0(8)^\circ$ et $116.2(3)^\circ$ respectivement en face des atomes d'iode et des groupements méthyles avec les paramètres de la maille suivants à 293K:

$a=8.0486(1) \text{ \AA}$, $b =9.6105(1)\text{ \AA}$, $c =9.6204(1)\text{ \AA}$, $\alpha=60.1766(6)^\circ$, $\beta=66.7586(1)^\circ$, $\gamma=85.354(7)^\circ$.

- Les trois trihalogénomésithylènes, le TIM, le TBM et le TCM, présentent des molécules hautement symétriques et cristallisent dans le groupe d'espace de basse symétrie P-1.

- Les mêmes études entreprises sur le trichloromésithylène (TCM) ont conduit à la conformation C_{3h} (calculs théoriques) identique à la structure expérimentale trouvée à la température ambiante à partir de la diffraction des rayons X.

- Le tribromomésitylène (TBM), ne présente aucune particularité par rapport au TCM et au TIM. Les calculs de conformation moléculaire à partir de la chimie quantique trouvent une conformation CH₃ identique à celle trouvée à partir de la diffraction des neutrons à basse température (15 K).

- **Le dibromiodomésitylène (DBIM) et dibromocloromésitylène (DBCM)**

Les structures du dibromiodomésitylène (C₉H₉Br₂I) et dibromocloromésitylène (DBCM) ont été établies par S.Ghanemi [92,93] en collaboration avec le groupe de l'université de Rennes1 dirigé par le Professeur J. Meinnel, à deux températures différentes 293K et 90 K.

✓ Dibromiodomésitylène (DBIM) :

A 293K le DBIM cristallise dans le système cristallin triclinique avec le groupe d'espace $P\bar{1}$, $a = 7.8950(10) \text{ \AA}$, $b = 9.3180(9) \text{ \AA}$, $c = 9.3130(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 60.187(8)^\circ$, $\beta = 72.998(9)^\circ$, $\gamma = 95.100(9)^\circ$, $V = 545.33(13) \text{ \AA}^3$

A 90K les données cristallographiques se résument comme suit : Groupe d'espace P1 $a = 7.7303(16) \text{ \AA}$, $b = 9.2760(2) \text{ \AA}$, $c = 9.235(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 60.038(17)^\circ$, $\beta = 72.881(18)^\circ$, $\gamma = 95.383(19)^\circ$.

Dans chacun des deux produits il est observé un désordre qui correspond à une réorientation de la molécule dans son plan de $2\pi/3$, entre trois positions indiscernables des atomes halogènes induisant un chevauchement des atomes de Br. et d'I dans un rapport de $2/3 : 1/3$.

✓ Dibromocloromésitylène (DBCM) :

A 293 K, la structure cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace P21/n avec 2 molécules par maille avec les paramètres suivants : $a = 8.3641(17) \text{ \AA}$, $b = 3.9700(8) \text{ \AA}$, $c = 15.315(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90.09(3)^\circ$. La molécule présente un désordre réorientation dans son plan moléculaire de $2\pi/6$ entre six positions indiscernables.

A 100 K, la structure cristallise dans le système triclinique P1 avec 4 molécules par maille: $a = 7.7710(16) \text{ \AA}$, $b = 9.1230(18) \text{ \AA}$, $c = 15.180(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.17(3)^\circ$, $\beta = 89.26(3)^\circ$, $\gamma = 64.92(3)^\circ$. La molécule présente un désordre réorientation dans son plan moléculaire de $2\pi/3$ entre trois positions indiscernables.

III.2.6. Structures des halogénobenzènes• **Le trichlorotrifluorobenzène (TCTFB): 1, 3, 5-trichloro-2, 4,6-trifluorobenzene**

Les études faites par Chaplot [94] en 1981 à partir de la diffraction des rayons X et des neutrons, à la température ambiante ont montré que le TCTFB cristallise dans le système hexagonal (P63/m) avec deux molécules par maille et les paramètres suivant :

$$293 \text{ K} \quad a = b = 8.541 \text{ \AA} \text{ et } c = 6.82 \text{ \AA}$$

$$A \ 4 \text{ K} \quad a = b = 8.441 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 6.052 \text{ \AA}$$

Aucun changement de phase n'a été observé dans le domaine de température 4 K - 293 K. Les études reprises par le groupe de J. Meinnel de l'Université de Rennes1 ont montré que la structure cristalline du TCTFB est ordonnée.

- **Le trichlorotribromobenzène (TCTBB):1, 3, 5-trichloro-2, 4,6-tribromobenzene**

A la différence du produit isotopes TCTFB étudié par Chaplot en 1981, le tribromotrichlobenzène est une structure qui présente un désordre total d'origine à priori dynamique ou chacun des sites est occupé à la fois par du chlore et du brome.

Les études faites à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante sur le TCTBB ont montré que ce produit cristallise dans le système monoclinique (P21/c) avec deux molécules par maille et les paramètres :

$$a= 8.231 (3)\text{Å}, b= 3.941(1)\text{Å}, c= 16.948 (6)\text{Å}, \beta= 116.82(2)^\circ.$$

A la température ambiante, la molécule du TCTBB se réoriente autour d'un axe perpendiculaire au plan benzénique avec des sauts de $2\pi/3$. Ce désordre dynamique induit la présence d'un centre d'inversion (groupe d'espace P21/c) alors que la molécule de TCTBB n'est pas centrosymétrique.

III.2.7.La Détermination de la structure du poly-substitué de méthylbenzène (Toluène)

- **Le Toluène(C₇H₈) :**

Également appelé méthylbenzène ou phénylméthane est un hydrocarbure aromatique sous forme d'un liquide transparent. Aux conditions normales de température et de pression, il est quasi-insoluble dans l'eau, mais miscible a beaucoup de solvants organiques (acétone, oxyde de d'éthyle, chloroforme, éthanol...).Le toluène réagit comme un hydrocarbure aromatique normal par substitution électrophile aromatique. Le groupe méthyle le rend approximativement 25 fois plus réactif que le benzène dans ce genre de réactions. Parmi les nombreux composés substitués de toluènes solides à la température ambiante :

- **Le dibromonitrotoluène C₇H₅Br₂NO₂**

A été fait par M.L.Medjroubi [95] de notre groupe de Constantine en collaboration avec le groupe de Rennes à deux températures différentes 239K et 150k. Ce produit cristallise dans le système Triclinique, P-1 avec Z=4 avec les paramètres suivants à 150K : $a = 8.755 (5)\text{Å}$ $b = 9.533 (5)\text{Å}$ $c = 10.897 (5)\text{Å}$ $\alpha = 91.324 (5)^\circ$ $\beta = 90.517 (5)^\circ$, $\gamma = 103.216 (5)^\circ$ $V = 885.1 (8)\text{Å}^3$. Il cristallise avec deux molécules indépendantes (A et B) dans l'unité asymétrique. Les conformations des deux molécules sont similaires. Nous avons remarqué le chevauchement moléculaire par molécule B inversée sur la molécule A. Dans la molécule A, l'atome de méthyle C_{mA} est déplacé par rapport au noyau benzénique par 0,038 (4) Å dans la molécule B, le contraire est observé ;

atome C_{mB} se trouve dans le plan de l'anneau de benzène [$\text{type} = 0,003 (4) \text{ \AA}$]. Des études similaires sont menées par notre groupe avec celui de Rennes sur des produits isotopes tels que le diiodonitrotoluène (DINT) et le dichloronitrotoluène (DCNT).

III.2.8. Structure de di (halogéno/nitro) mesitylenes (DHM, DNM)

- **Le dibromomésitylène (DBM)**

Parmi les composés de dihalogénomésitylène déjà étudiés par le groupe de Rennes dirigé par la professeur J. Meinnel, des études faites par O. Hernandez [96], ont résolue la structure du dibromomésitylène (1,3-dibromo-2, 4,6-triméthylbenzène) par la diffraction des neutrons à la température 120 K et 14 K en 2003. Cette structure cristallise dans le groupe d'espace $P21/n$ avec quatre molécules par maille, les paramètres à 120K :

$$a = 7.721 (14) \text{ \AA}, b = 14.46 (3) \text{ \AA}, c = 8.924 (17) \text{ \AA}, \beta = 112.87 (2)^\circ, R = 0.059, wR = 0.067 \text{ et } S = 1.04.$$

Le groupe méthyle compris entre les deux Bromes éprouve donc des interactions symétriques intramoléculaires plus fortes $H_{Me} \dots Br$. Il convient de souligner que les interactions intermoléculaires $H_{Me} \dots Br$ sont légèrement plus faibles pour le groupe méthyle compris entre les deux Bromes que pour les autres groupes méthyles C_{m8} et C_{m9} .

- **Le dinitromésitylène (DNM)**

Nous avons trouvé que la structure cristalline du dinitromésitylène 1,3,5-triméthyl-2,4-dinitrobenzène (DNM) [97] à la température ambiante est plane et ordonnée. Ce produit cristallise dans le système orthorhombique ($P2_12_12_1$) avec les paramètres de la maille suivante: $Z=4$, $a = 4.136 (5) \text{ \AA}$, $b = 13.916(5) \text{ \AA}$, $c = 17.194 (5)$. L'empilement moléculaire se fait selon l'axe a . Nous avons remarqué que les deux atomes d'azote sont légèrement hors du plan avec une variation comprise entre 4.4° et 1.2° . Le radical méthyle compris entre les dioxydes d'azote présente une liaison normale au plan moyen du cycle aromatique avec un angle de torsion $C_5-C_6-C_7-H_{7B} = 90.9^\circ$. Les groupes nitro sous-tendent des angles dièdres de $55.04 (15)^\circ$, $63.23 (15)^\circ$ avec ceux du noyau aromatique. Le radical méthyle situé entre les deux dioxydes d'azote NO_2 présente des angles exocycliques $Car-Car-CMe$ adjacents à la liaison C_6-C_7 presque identiques avec une différence de $0.3 (2)^\circ$. Cette différence est de $(0.1(2)^\circ)$ dans le cas du dibromomésitylène isotope du DNM où le même méthyle est cerné par des bromes toujours en position ortho. La figure III.3 est illustrée la conformation

moléculaire de la molécule du Dinitromésitylène à 293K avec les facteurs d'accord finaux suivant : $R=0.0534, R_w=0.1131, S=0.932$

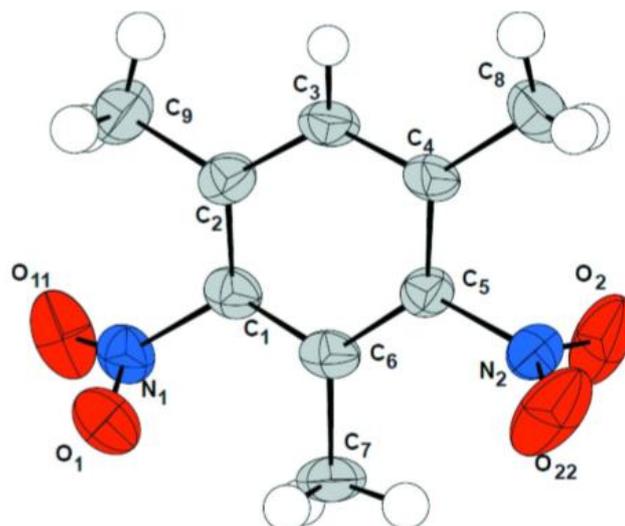


Figure III.3 : Conformation moléculaire de la molécule du Dinitromésitylène à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité.

Des études similaires sont en cours dans notre laboratoire sur des produits isotypes tels que le diiodomésitylène (DIM) et le dichloromésitylène (DCM.). Des études préliminaires trouvent que le diiodomésitylène présente plusieurs phases. A la température ambiante le DIM cristallise dans le système monoclinique avec quatre molécules par maille.

PARTIE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Avant-propos

Nous avons choisi dans cette partie d'étudier systématiquement les structures moléculaires des deux produits aromatiques substitués par des méthyles, amines et/ou bromes, le diaminomesitylène (DAM) et le dibrométhylaniline (DBMA) pour mieux comprendre le comportement du radical CH_3 et l'effet de l'encombrement stérique qu'engendre cette substitution. Nous pouvons remarquer que la substitution soit par des groupements fortement donneurs, soit des accepteurs (N, Br, Cl, F,...) provoque une modification de la géométrie hexagonale du noyau benzénique en agissant sur les angles et les longueurs de liaisons du cycle aromatique[98]. Grâce au programme Crystal Explorer[99], l'analyse de la surface de Hirshfeld aide à comprendre l'empilement cristallin à partir du fichier CIF, en identifiant d'une manière qualitative et quantitative les interactions intermoléculaires qui assurent la cohésion dans le cristal des deux structures.

La spectroscopie IR et RAMAN est une spectroscopie d'absorption liée à l'énergie de vibrations moléculaires. On observe principalement des bandes en rapport avec deux modes de vibrations : vibration d'élongation (onde valence) produisant une variation périodique de leur distance et vibration de déformation produisant une variation périodique de l'angle de deux liaisons. La région comprise entre 4000 et 1500 cm^{-1} représente le domaine de vibrations de valence caractéristiques des fonctions principales. La région située entre 1500 et 600 cm^{-1} appelée zone des empreintes digitales utilisée le plus souvent pour les comparaisons des spectres des produits avec des témoins où nous avons trouvé des vibrations de déformation.

La mesure d'un spectre d'absorption UV-Visible permet la détermination d'un paramètre important, le gap optique ΔE_g qui représente la différence énergétique entre les niveaux de l'orbitale HOMO (orbitale la plus haute occupée) et celui de la LUMO (orbitale la plus basse vacante). Il est calculé à partir de la longueur d'onde λ_{max} .

Dans notre cas, une investigation de ces effets par une combinaison des méthodes expérimentales est calculée.

CHAPITRE IV

***ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU
DIAMINOMESITYLENE (DAM) A 293K PAR LA
DIFFRACTION DES RAYONS X ET LA
SPECTROSCOPIE IR, RAMAN ET UV-VISIBLE.***

IV.1. Détermination de la structure cristalline du diaminomésitylène (DAM) à 293K par la diffraction des rayons X.

IV.1.1. Préparation des monocristaux

La synthèse et la composition cristalline du 2, 4,6-triméthylbenzène-1,3-diamine aussi connu comme diaminomésitylène est reportée comme une partie de notre nouveau projet qui concerne l'étude d'un nouveau mesitylène di - substitué par deux amines. Ce produit a été synthétisé au Laboratoire de Synthèse des Molécules d'Intérêts Biologiques à l'Université de Constantine. Le principe de cette réaction est la substitution des deux dioxydes d'azote (NO₂) dans le dinitromésitylène par le groupement mésomère donneur amine (NH₂).

Dans un ballon à fond rond, on a placé 1 mmol (210 mg), de 2,4-dinitromésitylène et 1,52 mmol (180 mg) de l'étain granulé. On a ajouté 10 ml de HCl en trois parties égales dans le mélange qui a été maintenu à refroidir pendant 20-30 min. Puis on a ajouté du NaOH à Mélangé jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipitation d'hydroxyde d'étain. L'aminé résultante a été extraite avec de l'éther qui a été évacué par distillation. Le diaminomésitylène était obtenu sous forme de cristaux incolores par recristallisation à partir d'une solution d'éthanol. Le point de fusion du diaminomésitylène est entre 362 et 364 K.

IV.1.2. Enregistrement des intensités

Les intensités des réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique X Calibur du laboratoire de cristallographie de l'Université Constantine en utilisant un détecteur bidimensionnel CCD, muni d'une anticathode en molybdène ($\lambda K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $\omega/2\theta$. La collection des données a été menée sur un cristal transparent de dimensions $(0.10 \times 0.08 \times 0.07) \text{ mm}^3$. Une correction d'absorption de type semi empirique Multiscan a été faite à partir du programme SORTAV (Blessing et al 1997) [100]. 1153 réflexions vérifiant la condition $[I > 3.0\sigma(I)]$ ont été retenues pour le calcul de la structure (Tableau IV.1).

IV.1.3. Détermination et affinement de la structure

La résolution de la structure a été menée grâce aux programmes WINGX [14], SIR92 [15] à partir des méthodes directes. Les positions des atomes de l'unité asymétrique à l'exception des atomes d'hydrogène ont été déduites du jeu de phase le plus probable à partir d'un ensemble de caractéristiques calculées par ce programme. Puis l'affinement des positions et des paramètres de déplacement de l'ensemble des atomes d'une manière

isotrope, ensuite anisotrope avec 101 paramètres par moindres carrés a été exécuté avec le programme CRYSTALS [17]. Le nombre de paramètres correspondant à 11 atomes est, chacun avec 3 coordonnées, plus six (6) termes d'agitations thermiques, plus un facteur d'extinction secondaire et d'un facteur d'échelle. Les 968 réflexions observées dont les intensités satisfont à $I \geq 3 \sigma(I)$ ont été conservées pour les affinements et affectées d'un poids unitaire $w=1$ au début de l'affinement et d'un poids $w = 1/(1+wF_0)$. A la fin d'affinement, nous avons utilisé une pondération polynomiale de Chebyshev avec cinq paramètres pour aboutir au facteur de fiabilité. Une fois tous les atomes non hydrogènes connus et leurs positions améliorées, on introduit dans l'affinement les coordonnées des atomes d'hydrogène générées géométriquement par le programme PER HYDRO et leurs positions fixées. Le dernier cycle d'affinement des coordonnées des 25 atomes de l'unité asymétrique, les paramètres de déplacement anisotrope des atomes de carbone, azote et des paramètres de déplacement isotrope des atomes d'hydrogènes en tenant compte de l'extinction secondaire, le calcul du facteur de structure a conduit aux facteurs d'accord finaux suivants :

$R=4.9\%$ et $R_w= 10.3 \%$ et le facteur de Goodness $S= 0.88$.

Ainsi l'accord entre le modèle proposé et les données de diffraction est satisfaisant et l'analyse d'une dernière synthèse de Fourier différence n'a pas révélée de résidus significatifs ($\Delta\rho_{\max}= 0.13 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ et $\Delta\rho_{\min}= -0.12 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$). Les détails expérimentaux sont rassemblés dans le (Tableau IV.1).

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Mercury [19]. CAMERON Graphics [21] et Ortep3 [18]

Tableau IV.1: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du diaminomesitylène (DAM).

<i>Température ambiante 293K</i>	
<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	C ₉ H ₁₄ N ₂
Masse molaire	150.22g/mol
Système cristallin et Groupe d'espace	Monoclinic, P2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	8.1735 (7) Å
<i>b</i> (Å)	12.9313 (9) Å
<i>c</i> (Å)	8.7300 (8) Å
β (°)	105.803 (9)°
<i>V</i> (Å ³)	887.83 (13) Å ³
<i>Z</i>	4
Nombre de réflexions pour la maille	2457
Forme du cristal	Aiguille
Taille du cristal (mm ³)	0.10 × 0.08 × 0.07
Couleur du cristal	Incolore
Densité calculée (Mg m ⁻³)	1.124
F(000)	328.00
μ (mm ⁻¹)	0.07
<i>Collecte des données</i>	
Radiation utilisée	Mo K α
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite horizontal
Diffractomètre	Oxford Diffraction Xcalibur
Méthode de collection des données	CCD
Correction d'absorption	Multi-scanSORTAV
Nombre de réflexions mesurées	3794
Nombre de réflexions indépendantes	1953
Réduction des données	CrysAlisPro RED
<i>R</i> _{int}	0.017
θ_{\min} (°)	3.4°
θ_{\max} (°)	28.7°
<i>h</i>	-10→11
<i>k</i>	-16→15
<i>l</i>	-11→11
<i>Données de l'affinement</i>	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement	F ²
Nombre de réflexions utilisées	968
Nombre de paramètres affinés	101
Critères sur les réflexions utilisées	$I \geq 3 \sigma(I)$

Traitement des hydrogènes	Positions idéales en « riding »
Facteur d'affinement R	0.049
Facteur d'affinement pondéré wR(F ²)	0.103
S	0.88
(Δ/σ) max	0.0002
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev modifié par Prince
$\Delta\rho_{max}$ (eÅ ⁻³)	0.13
$\Delta\rho_{min}$ (eÅ ⁻³)	-0.12

IV.1.4. Description et discussion de la structure moléculaire.

La structure moléculaire du composé (C₉H₁₄N₂)₂, 4,6-triméthylbenzène-1,3-diamine aussi connue comme le diaminomesitylène (DAM) cristallise dans le groupe d'espace P2₁/C avec quatre molécules par maille, elle est illustrée dans la Fig. IV.1. Les atomes composant le cycle aromatique à six liaisons, appartiennent tous au plan moyen de la molécule avec des variations plus petites ± 0.025 Å de part et d'autre de ce plan. Les valeurs moyennes des longueurs de liaison interatomique Car-Car, Car-C_{Me} et Car-N sont respectivement égales à 1.394(3), 1.508(3) et 1.402(3) Å. Nous constatons que les plus longues longueurs de liaison de type Car-Car correspond à C2-C3=1.403(2), de type Car-N à N6—C6=1.414 (3) Å et de type Car-C_{Me} à C3—C31=1.510 (3) Å, (Tableau IV.2.). Toutes ces valeurs correspondent aux valeurs habituellement trouvées dans la littérature [base de données structurale de Cambridge (Allen, 2002)]. Un écart de 2° est observé entre les angles endocycliques Car-Car-Car en face du méthyle C11 compris entre les deux amines et les deux autres méthyles C51, C31. Une différence de plus 5° est observée entre cet angle en face du méthyle contenu entre les deux diamines par rapport au même angle toujours en face du méthyle et compris en les deux NO₂ du dinitromésitylène. Aussi les plus importants angles endocycliques Car-Car-Car est situé en face de la liaison Car—H(C3-C4-C5= 123.71 (19) °) (Tableau IV.4). Les autres angles exocycliques Car-Car-N sont presque identiques à $\pm 1.0^\circ$. Le radical méthyle situé entre les deux amines se trouve légèrement perturbé par des interactions avec ces groupes NH₂ avec une différence de 0.8 (2)° des angles Car-Car-C_{Me} adjacents à la liaison C₁-C₁₁. Ce groupement méthyle compris entre les deux amines ne présente aucune liaison éclipsée, ce qui donne une position "frustrée" par rapport aux autres méthyles qui ont chacun une liaison C_{Me}-H contenue dans le plan et orientée vers Car-H la liaison (C31-H311) et (C51-H513) (Tableau IV.3). La même constatation est observée pour ce même méthyle où aucune liaison C-H n'est contenue dans le plan moyen de la molécule que pour les deux autres produits isotopes le DBM[96] et le DNM[97].

Une différence significative est trouvée dans le méthyle entourée des deux NH₂ comparée au produit isotope du diaminomesitylène, à savoir le dibromomesitylène [96] [0.1(2) °], le cas du dibromomesitylène le même méthyle est quasi libre alors qu'il est cerné par des bromes toujours en position ortho. Le groupement méthyle localisé entre ces deux bromes présente un désordre rotationnel à basse température (120K et 14K). Le désordre observé est traité en utilisant deux approches différentes à 14 K en considérant un modèle split-atomes c'est-à-dire six atomes d'hydrogènes au niveau du méthyle ou en utilisant une forme d'anneau spécial des paramètres de déplacement qui sont disponibles dans CRYSTALS. Dans le cas du dinitromesitylène ; le même méthyle n'a aucune liaison C_{Me}-H contenue dans le plan moyen de la molécule [97] mais ne présente aucun désordre.

Comme généralement observé dans les composés benzéniques substitués par des méthyles et des halogènes, TBM[89], TCM[90], TIM[91], DBM[96], la molécule est plane avec un périmètre du cycle aromatique voisin de 8.364(3) Å. L'analyse de la planéité de la molécule du diaminomesitylène confirme une légère distorsion du plan moyen de la molécule en utilisant le sous-programme CAMERON [21]. La liaison C2-N2 est contenue dans le plan moyen de la molécule (0.6°) alors que C6-N6 est située hors de ce plan moyen avec un angle dièdre C2-C1-C6-N6= 2.2°. La liaison N2-H22 est située presque dans le plan moyen du cycle aromatique avec un angle de torsion C1-C2-N2-H22 de 2°, alors que les autres liaisons N-H sont toutes hors du plan.

Tableau IV.2 : Distances de liaison (Å).

Distances de liaison	Valeurs en (Å)	Distances de liaison	Valeurs en (Å)
N2—C2	1.390 (3)	C3—C4	1.384 (3)
N6—C6	1.414 (3)	C3—C31	1.510 (3)
C1—C2	1.396 (3)	C4—C5	1.384 (3)
C1—C6	1.396 (3)	C5—C6	1.401 (3)
C1—C11	1.507 (3)	C5—C51	1.508 (3)
C2—C3	1.403 (3)	C4—H41	0.978
N2—H21	0.868	N6—H61	0.899
N2—H22	0.888	N6—H62	0.835
C11—H111	0.911	C31—H313	0.989
C11—H112	0.924	C51—H511	0.947
C11—H113	0.996	C51—H512	1.005
C31—H312	0.998	C51—H513	0.973
C31—H311	0.987		

Tableau IV.3: Angles de torsion (°).

Angle de torsion	Valeurs en(°)	Angle de torsion	Valeurs en (°)
H21-N2-C2-C1	-14.4	C1-C2-C3-C31	-179.9(2)
H21-N2-C2-C3	165.3	C2-C3-C4-C5	0.4(3)
H22-N2-C2-C1	178.1	C2-C3-C4-H41	179.4
H22-N2-C2-C3	-2.2	C31-C3-C4-C5	-179.4(2)
H61-N6-C6-C1	159.5	C31-C3-C4-H41	-0.4
H61-N6-C6-C5	-24.5	C31-C3-C4-H41	-0.4
H62-N6-C6-C1	29.4	C2-C3-C31-H312	-59.3
H62-N6-C6-C5	-154.7	C2-C3-C31-H313	61.8
C6-C1-C2-N2	177.8(2)	C2-C3-C31-H311	-178.8
C6-C1-C2-C3	-2.0(3)	C4-C3-C31-H311	1.0
C11-C1-C2-N2	-2.8(3)	C4-C3-C31-H312	120.5
C11-C1-C2-C3	177.5(2)	C4-C3-C31-H313	-118.4
C2-C1-C6-N6	178.8(2)	C3-C4-C5-C6	0.6(3)
C2-C1-C6-C5	3.0(3)	C3-C4-C5-C51	-178.3(2)
C11-C1-C6-N6	-0.6(3)	H41-C4-C5-C6	-178.4
C11-C1-C6-C5	-76.4(2)	H41-C4-C5-C51	2.6
C2-C1-C11-H111	-164.4	C4-C5-C6-N6	-178.2(2)
C2-C1-C11-H112	72.6	C4-C5-C6-C1	-2.2(3)
C2-C1-C11-H113	-43.3	C51-C5-C6-N6	0.7(3)

C6-C1-C11-H111	15.0	C51-C5-C6-C1	176.7(2)
C6-C1-C11-H112	-108.0	C4-C5-C51-H511	128.7
C6-C1-C11-H113	136.1	C4-C5-C51-H512	-113.9
N2-C2-C3-C4	-179.4(2)	C4-C5-C51-H513	0.2
N2-C2-C3-C31	0.4(3)	C6-C5-C51-H511	-50.1
C1-C2-C3-C4	0.3(3)	C6-C5-C51-H512	67.3
C6-C5-C51-H513	-178.7		

Tableau IV.4: Angles de liaison (°)

Angles de liaison	Valeurs en (°)	Angles de liaison	Valeurs en (°)
C2—C1—C6	119.69 (17)	C4—C3—C31	121.1 (2)
C2—C1—C11	119.8 (2)	C3—C4—C5	123.71 (19)
C6—C1—C11	120.6 (2)	C4—C5—C6	117.5 (2)
C1—C2—N2	119.47 (18)	C4—C5—C51	120.7 (2)
C1—C2—C3	120.54 (19)	C6—C5—C51	121.8 (2)
N2—C2—C3	120.0 (2)	N6—C6—C5	119.0 (2)
C2—C3—C4	117.71 (19)	N6—C6—C1	120.11 (18)
C2—C3—C31	121.2 (2)	C5—C6—C1	120.81 (19)
C1—C11—H111	115.4	C3—C4—H41	117.1
C1—C11—H112	116.3	C5—C4—H41	119.1
H111—C11—H113	106.0	C1—C11—H113	111.7
H111—C11—H112	104.6	C6—N6—H61	113.9
C2—N2—H22	117.5	H312—C31—H313	107.3
H21—N2—H22	123.7	H112—C11—H113	101.5
C6—N6—H62	111.4	C3—C31—H311	109.8
C2—N2—H21	117.6	C3—C31—H312	112.1
H61—N6—H62	113.6	H311—C31—H312	107.6
C3—C31—H313	112.5	H511—C51—H512	104.2
H311—C31—H313	107.3	C5—C51—H513	109.3
C5—C51—H511	112.6	H511—C51—H513	114.6
C5—C51—H512	112.4	H512—C51—H513	103.4

Les coordonnées atomiques fractionnaires avec les facteurs de déplacement atomiques équivalents moyens et l'occupation sont données dans le Tableau IV.5. L'exploitation des résultats montre que la structure est ordonnée à la température ambiante, avec des facteurs de déplacement atomique moyens équivalents des atomes du cycle aromatique $U_{eq} \approx 0.0477 \text{ \AA}^2$ qui sont plus faibles que ceux des atomes substituant. La

plus grande agitation thermique est observée pour les atomes carbones méthyles [$C_{Me}(0.0791\text{Å}^2)$] comparée aux atomes d'azote $N_6(0.0722\text{Å}^2)$ et $N_2(0.0605\text{Å}^2)$

L'analyse des paramètres de déplacement anisotropes (Tableau IV.6.) montre une agitation thermique plus importante selon l'axe de l'ellipsoïde U33 pour les atomes de carbone du groupement méthyles C51 [$0.0834(18)\text{Å}^2$]. L'atome d'azote N_2 présente une agitation suivant le paramètre de déplacement U33 [$0.0755(14)\text{Å}^2$].

Tableau IV.5: Coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres de déplacement isotrope en Å^2

Atomes	x	y	Z	Uiso	Occupation
N2	-0.0520 (3)	-0.04877 (17)	0.7012 (2)	0.0722	1.0000
N6	0.0592 (3)	0.25972 (15)	1.0272 (2)	0.0605	1.0000
C1	0.0030 (2)	0.10506 (16)	0.8621 (2)	0.0432	1.0000
C2	0.0612 (3)	0.02612 (16)	0.7813 (2)	0.0461	1.0000
C3	0.2327 (3)	0.02171 (16)	0.7811 (2)	0.0492	1.0000
C4	0.3405 (2)	0.09757 (18)	0.8639 (3)	0.0516	1.0000
C5	0.2888 (3)	0.17661 (17)	0.9470 (2)	0.0490	1.0000
C6	0.1174 (2)	0.17840 (16)	0.9474 (2)	0.0443	1.0000
C11	-0.1830 (3)	0.1110 (2)	0.8552 (3)	0.0628	1.0000
C31	0.2977 (4)	-0.0630 (2)	0.6941 (3)	0.0751	1.0000
C51	0.4127 (3)	0.2583 (2)	1.0309 (3)	0.0725	1.0000
H41	0.4600	0.0935	0.8640	0.0617	1.0000
H111	-0.2178	0.1723	0.8870	0.0980	1.0000
H112	-0.2227	0.0616	0.9125	0.0981	1.0000
H113	-0.2567	0.0986	0.7456	0.0980	1.0000
H311	0.4211	-0.0544	0.7091	0.1203	1.0000
H312	0.2793	-0.1332	0.7340	0.1205	1.0000
H313	0.2428	-0.0622	0.5781	0.1206	1.0000
H511	0.3719	0.3262	1.0041	0.1103	1.0000
H512	0.4348	0.2551	1.1498	0.1097	1.0000
H513	0.5238	0.2444	1.0147	0.1102	1.0000
H21	-0.1497	-0.0530	0.7222	0.0861	1.0000
H22	-0.0121	-0.0969	0.6483	0.0861	1.0000
H61	0.1413	0.2892	1.1051	0.0743	1.0000
H62	-0.0261	0.2420	1.0560	0.0743	1.0000

Tableau IV.6: Paramètres de déplacement atomique anisotrope (\AA^2)

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
N2	0.0724(14)	0.0698(14)	0.0755(14)	-0.0162(11)	0.0223(11)	-0.0161(11)
N6	0.0629(12)	0.0598(12)	0.0616(11)	-0.0055(9)	0.0215(10)	0.0052(9)
C1	0.0396(10)	0.0477(12)	0.0420(10)	0.0041(9)	0.0106(9)	0.0138(9)
C2	0.0513(11)	0.0441(11)	0.0413(10)	-0.0009(10)	0.0102(9)	0.0076(10)
C3	0.0545(12)	0.0477(12)	0.0475(11)	0.0072(11)	0.0171(10)	0.0068(10)
C4	0.0399(10)	0.0604(14)	0.0557(13)	0.0049(10)	0.0150(9)	0.0093(11)
C5	0.0467(11)	0.0495(12)	0.0481(12)	0.0017(10)	0.0087(9)	0.0056(10)
C6	0.0490(11)	0.0440(12)	0.0410(10)	0.0079(9)	0.0140(9)	0.0086(9)
C11	0.0424(11)	0.0740(16)	0.0732(16)	0.0037 (11)	0.0177(11)	0.0107(13)
C31	0.0810(18)	0.0716(17)	0.0778(19)	0.0186(14)	0.0302(15)	-0.0083(14)
C51	0.0580(14)	0.0710(16)	0.0834(18)	-0.0109(13)	0.0104(13)	-0.0121(14)

Nous avons calculé le meilleur plan moyen passant à travers tous les atomes de la molécule, les atomes d'hydrogène non compris, en utilisant le programme MERCURY [19].L'angle entre la normale à ce plan moyen de la molécule et le plan(100) est 72.90° et il est de 54.92° , 35.42° et 64.78 respectivement avec les plans(010), (001) et (111) (Figure IV.2:a, b , c et d).

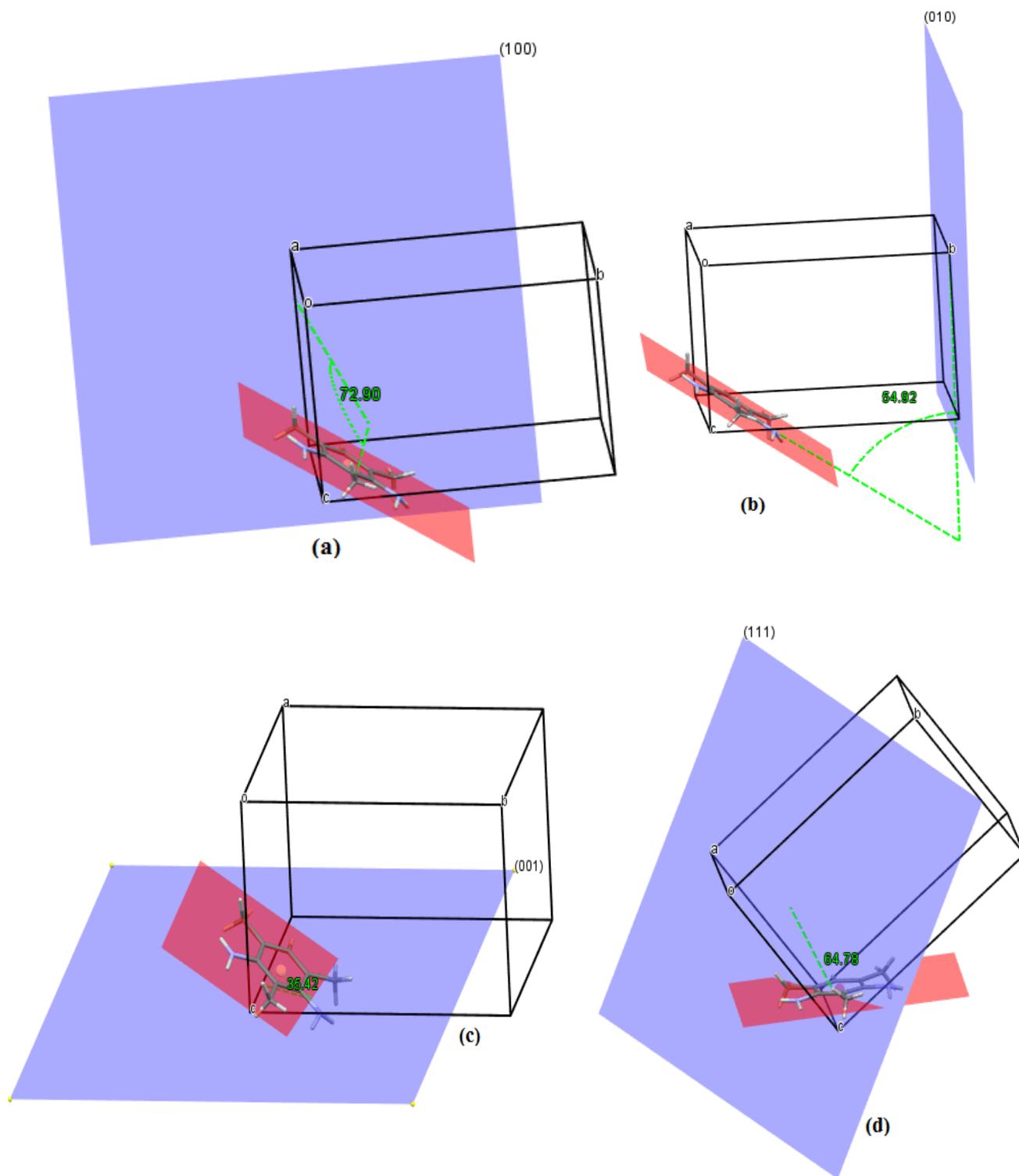


Figure IV.2: Angle entre la normale du plan moyen de la molécule du diaminesitylène par rapport aux plans : (a) (100), (b) (010), (c) (001) et (d) (111)

IV.1.5. Description et discussion de la structure cristalline

L'empilement moléculaire inter-couche dans le cristal se fait selon l'axe cristallographique *a*. Dans la figure IV.3 sont représentés : (a) Illustration de l'unité asymétrique du diaminomesitylène ; (b), (c), (d) la maille suivant les trois directions [001], [010] et [100] à 293 K. L'empilement suivant l'axe *b* se fait en zig zag. La répétition de cet empilement moléculaire se fait avec une inclinaison le long de cet axe. L'inclinaison des plans moléculaires les uns par rapport aux autres le long de cet axe est 70.70°. La figure IV.4 montre l'empilement moléculaire dans le diaminomesitylène selon les directions [100], [010] et [001]. La figure IV.5 donne une vue perpendiculaires aux plans : (e) (100); (f) (110); (g) (101).

La cohésion moléculaire intra et inter couches est dictée par la force de contact avec deux types d'interaction entre l'hydrogène, l'azote N2 et l'atome d'azote N6 (N2—H22...N6ⁱ) et l'interaction entre les deux hydrogènes H61 (N6—H61...Cgⁱⁱ) et H112 (C11—H112...Cgⁱⁱⁱ) avec g le centre de gravité du cycle benzénique (C1...C6). La géométrie de la liaison hydrogène (A, °) est donnée dans le Tableau IV.7. La plus courte distance de contact est N2—H22...N6ⁱ (2.37 Å), (i). Le code (i) de symétrie : -x, y-1/2, -z+3/2.

Les molécules sont situées à l'aplomb les unes par rapport aux autres du plan (*bc*) en raison d'interactions stériques C-H...π (l'hydrogène du groupement méthyle compris entre les amines). Il se trouve aussi que la cohésion cristalline est assurée par les interactions N-H...π, N6-H61...C3 = 2.876 Å et N6-H61...C4 (2,810 Å) distance de Van der Waals 2.90 Å. Toutes ces distances sont en accord avec les interactions de Van der Waals. Les plus courtes distances sont représentées dans les Figures IV.6, IV.7, IV.8 et IV.9.

Tableau IV.7 : La géométrie de la liaison hydrogène (A, °).

Cg le centre de gravité de cycle benzène C1-C6.				
<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
N2—H22...N6 ⁱ	0.89	2.37	3.170 (3)	150
N6—H61...Cg ⁱⁱ	0.90	2.62	3.355 (2)	140
C11—H112...Cg ⁱⁱⁱ	0.92	2.82	3.665 (2)	152

Codes de symétrie: (i) -x, y-1/2, -z+3/2; (ii) x, -y+1/2, z+1/2; (iii) -x, -y, -z+2.

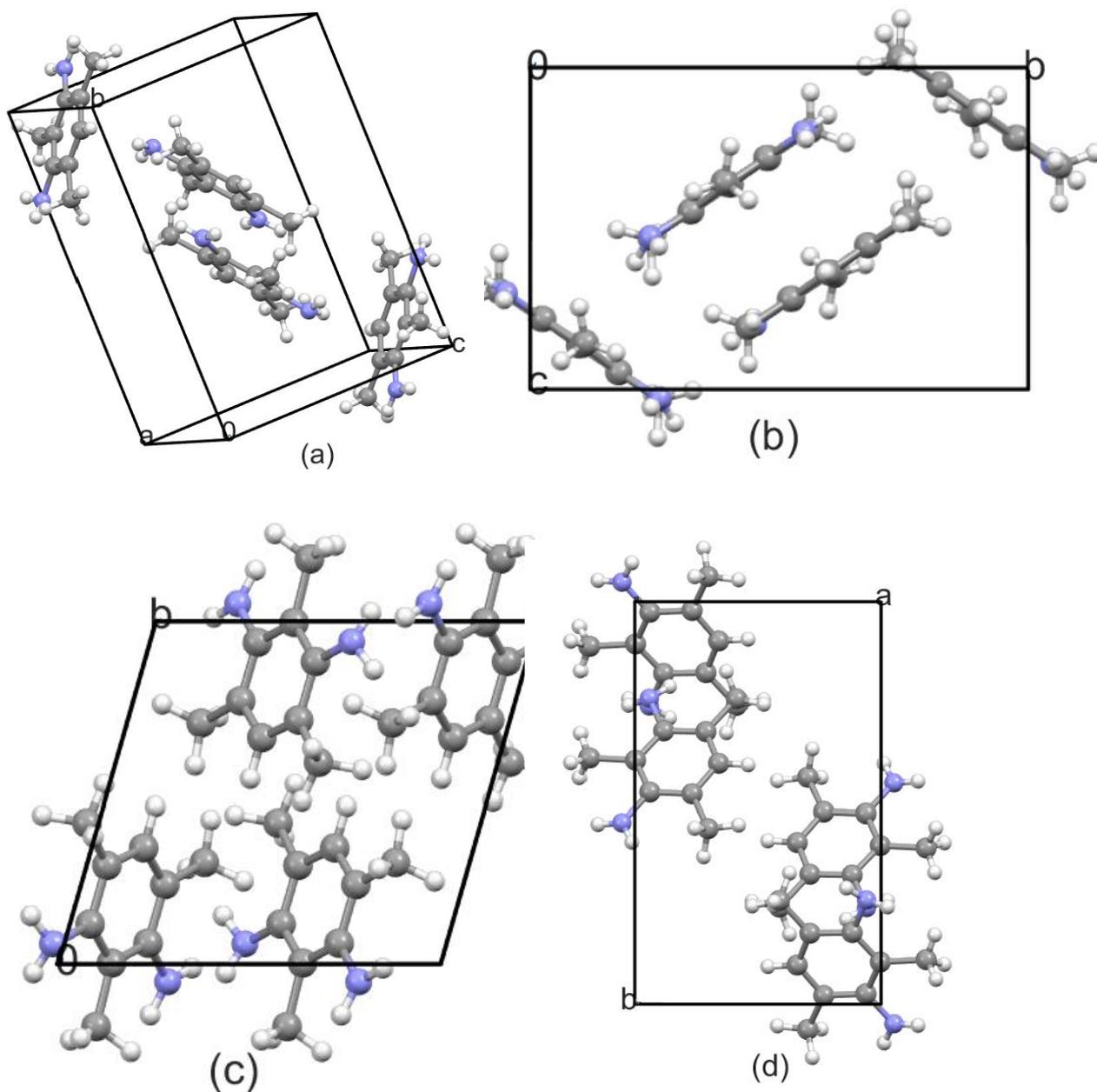


Figure IV.3: (a) Représentation du motif de la maille de diaminomesitylène (b),(c) et (d) la maille de diaminomesitylène suivant les directions : (b) [001], l'axe a , (c) [010], l'axe b , (d) [001], l'axe c à 293 K.

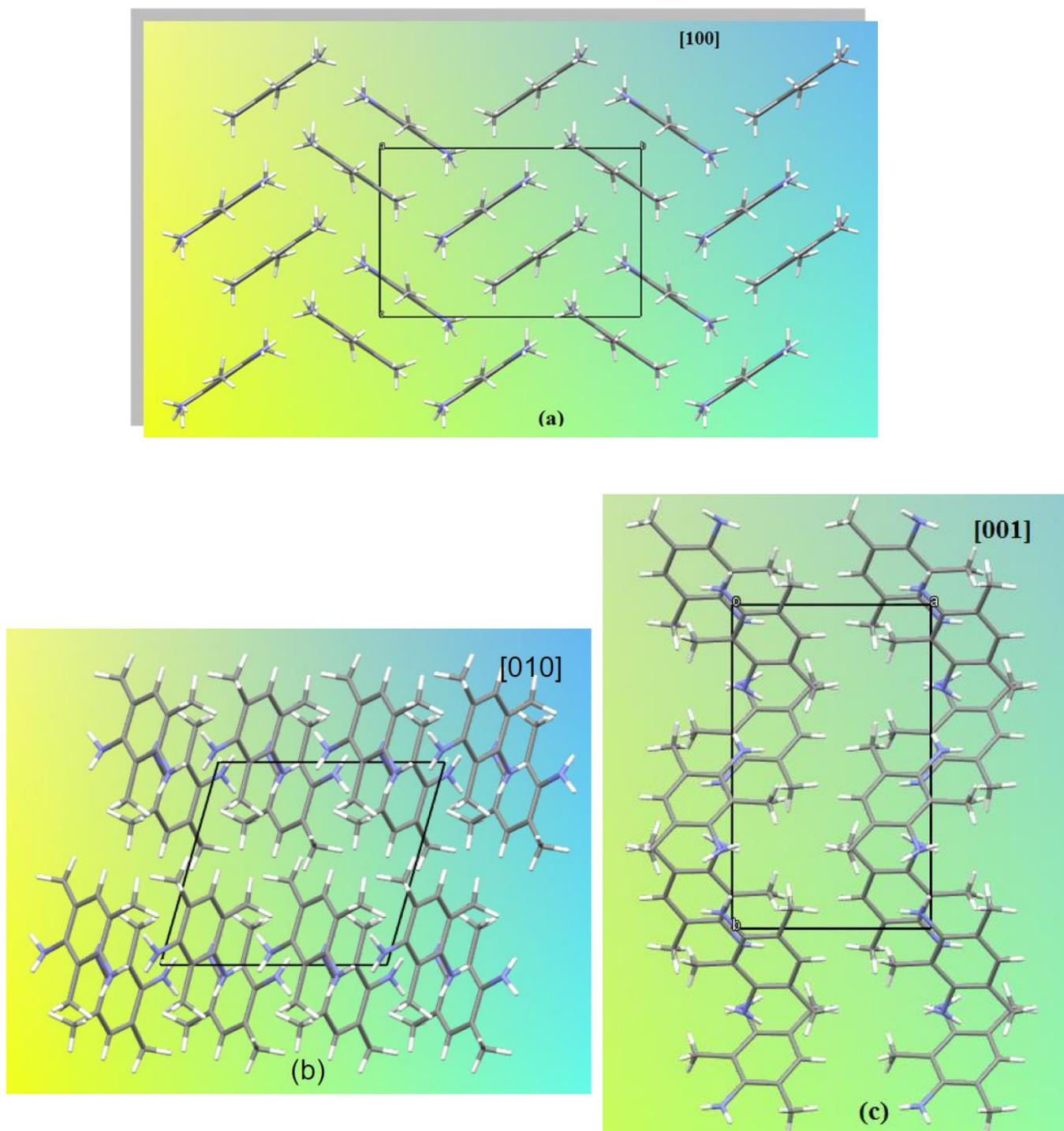


Figure IV.4: Projection de la structure moléculaire du diaminomesitylène (DAM) selon la direction:(a) [100],(b) [010] et (c) [001] .

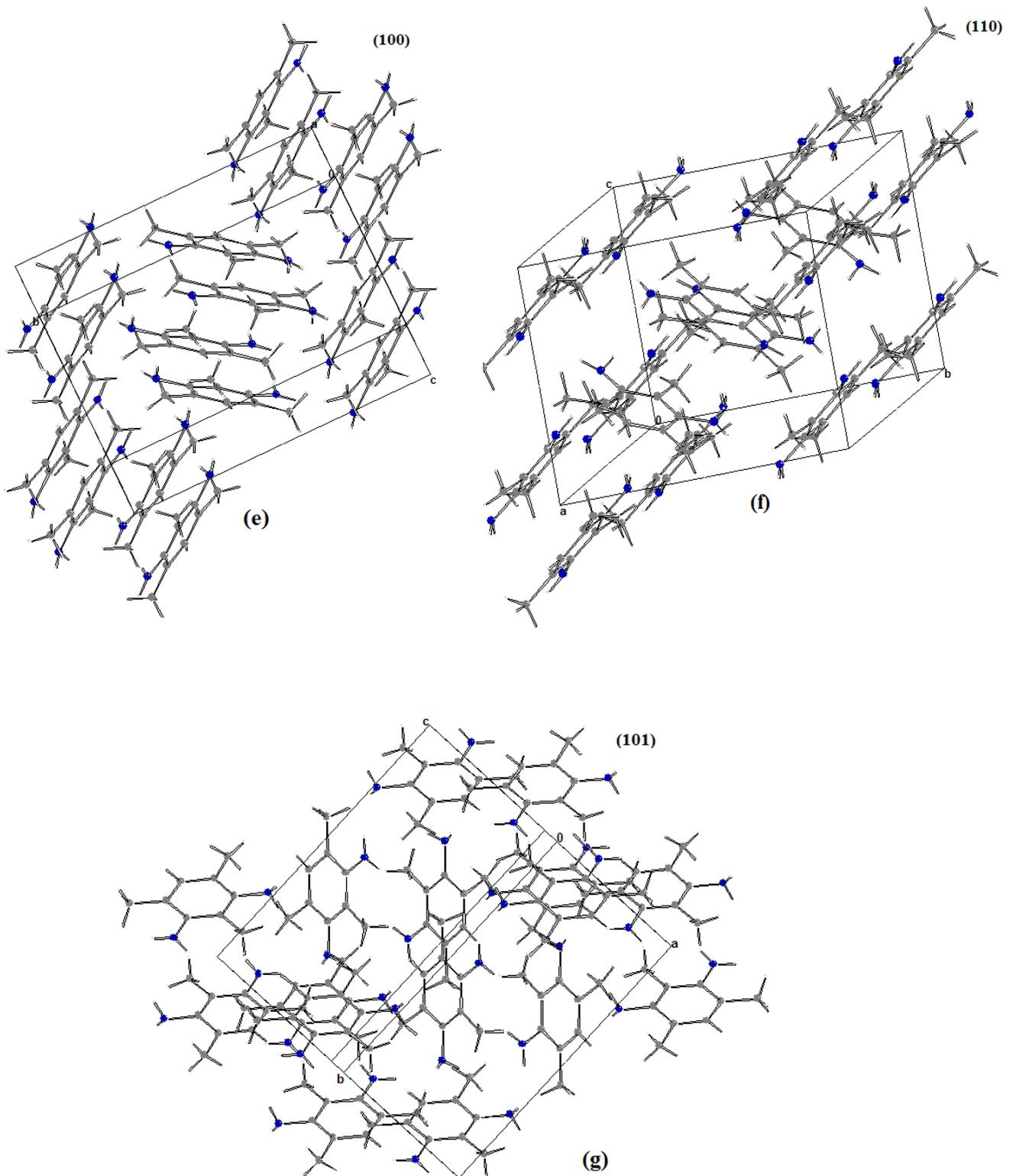


Figure IV.5 : Enchaînement du diaminomesitylène (DAM) perpendiculaire aux plans :(e) (100) ;(f) (110) et (g) (101).

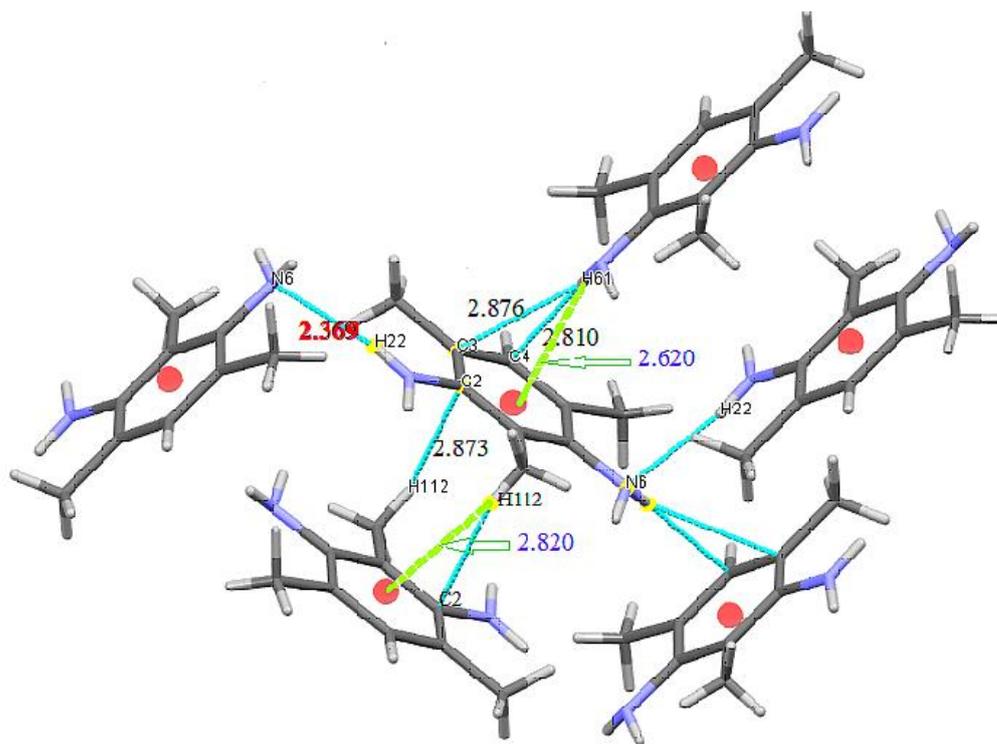


Figure IV.6: Les interactions intermoléculaires de la molécule du diaminomesitylène entourée par cinq molécules avec les plus courtes distances de contact

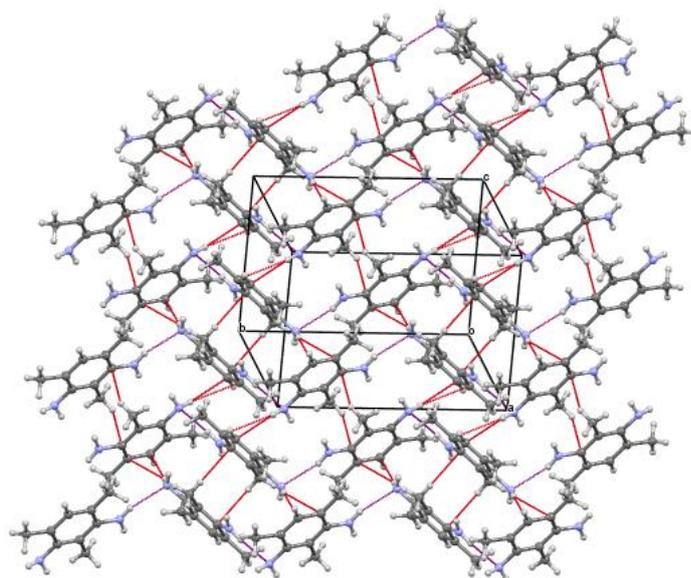


Figure IV.7: La cohésion cristalline du diaminomesitylène assurée par les plus courtes distances des liaisons d'hydrogène

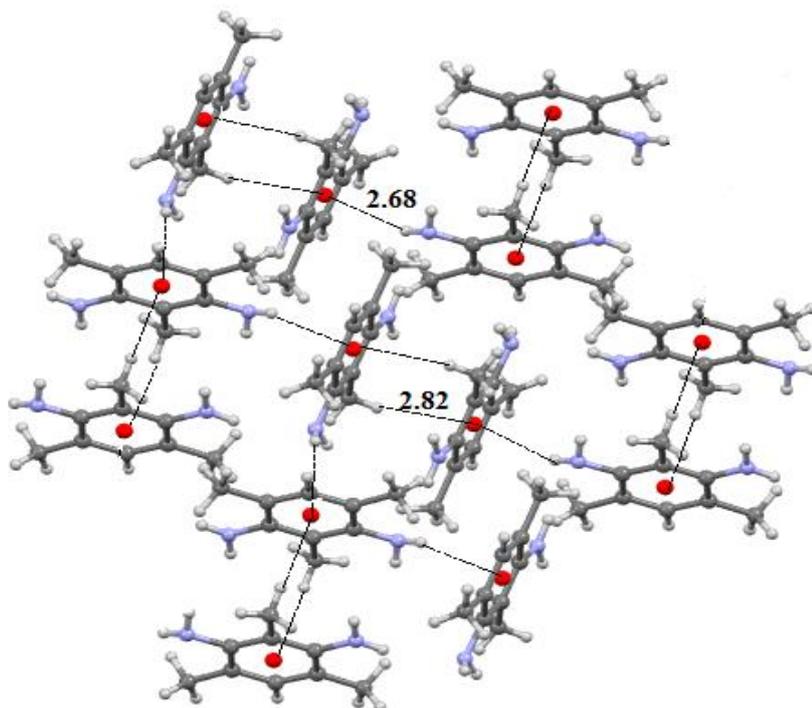


Figure IV.8 : Vue des interactions suivant le plan (110) des :N6—H61...Cgii et C11—H112...Cgiii. Code de symétrie (ii) $(x, -y+1/2, z+1/2)$; (iii) $(-x, -y, -z+2)$..

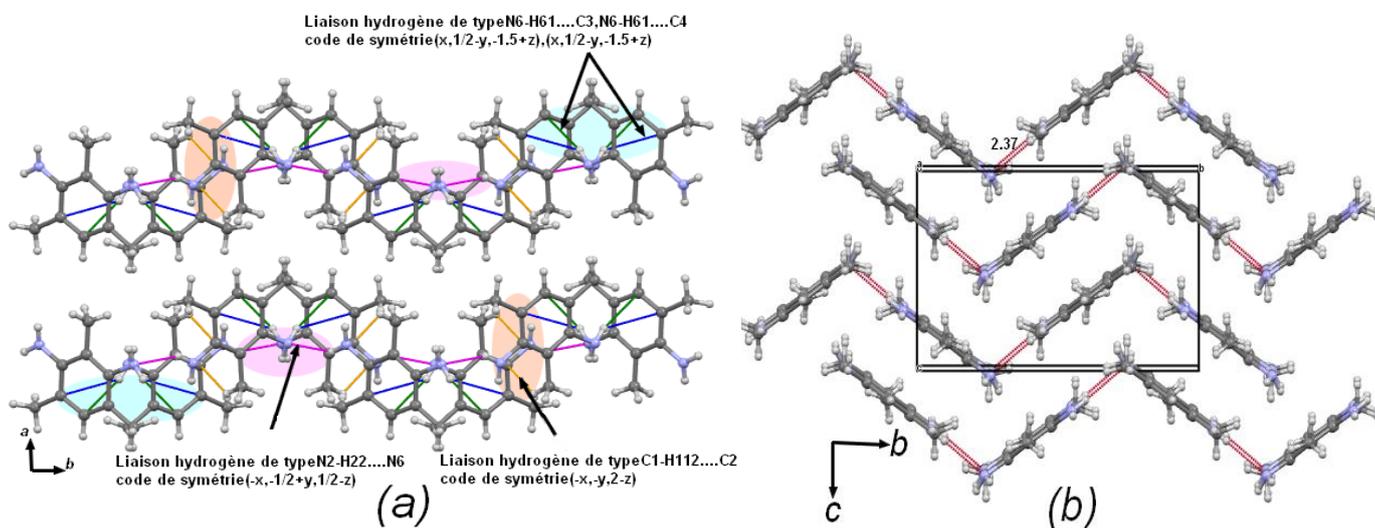


Figure IV.9 : (a) Vue des interactions N2—H22...N6, N6-H61...C4, N6-H61...C3 et C11-H112...C2 selon le plan (ab) et (b) la plus courte distance N2—H22...N6 suivant l'axe a

IV.2. Analyse de la surface de Hirshfeld

IV.2.1. Matériels et méthodes

L'utilisation du fichier CIF par le programme Crystal Explorer [99] permet l'analyse et la visualisation des contacts cristallins entre les paires d'espèces chimiques en interaction dans la surface de Hirshfeld, puis il trace les empreintes digitales [image 2D résultante des distributions des couples (d_e , d_i)] pour obtenir le pourcentage de la surface qui implique un élément particulier. Le terme d_e traduit la distance qui sépare la surface Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'extérieur par rapport à cette surface. Quant au terme d_i , il correspond à la distance séparant la surface Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'intérieur de cette surface.

La surface de Hirshfeld d'une molécule dans un cristal est construite en divisant l'espace dans le cristal en régions où la distribution électronique d'une somme d'atomes sphériques pour la molécule (la promolécule) domine la somme correspondante sur le cristal (le procrystal). Suivant Hirshfeld, nous définissons une fonction de poids moléculaire

$$W(r): \quad w(r) = \frac{\sum_{A \in \text{molécule}} \rho_A(r)}{\sum_{A \in \text{crystal}} \rho_A(r)} \quad \text{Eq (IV.1)}$$

$\rho_A(r)$ est une densité d'électrons atomiques moyenne sphérique centrée sur le noyau A, et la promolécule et procrystal sont des sommes sur les atomes appartenant à la molécule et au cristal respectivement.

La surface de Hirshfeld est alors définie dans un cristal en tant que région autour d'une molécule où $w(r) = 0.5$. C'est-à-dire la région dans laquelle la contribution de la promolécule à la densité électronique du procrystal dépasse celle de toutes les autres molécules dans le cristal. Le partage de l'espace avec les surfaces de Hirshfeld permet d'analyser les empreintes digitales dans des environnements cristallins. Cette étude utilise la décomposition de la surface de contact cristalline entre les paires chimiques pour obtenir un taux d'enrichissement. Cette quantité permet d'analyser la propension des espèces chimiques à former des interactions intermoléculaires avec elles-mêmes et d'autres espèces. Le rapport d'enrichissement est obtenu en comparant les contacts réels dans le cristal avec ceux calculés comme si tous les types de contacts avaient la même probabilité de se former.

- ***dnorm***: est une distance de contact normalisée. La somme des deux grandeurs *de* et *di* normalisées est la propriété *dnorm* donnée par la relation suivante:

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad \text{Eq (IV.2)}$$

- ***de*** est la distance de la surface de Hirshfeld au noyau le plus proche à l'extérieur de la surface.
- ***di*** est la distance correspondante au noyau le plus proche à l'intérieur de la surface.

Nous n'avons pas encore utilisé cette propriété (*di*) comme une propriété indépendante cartographiée à la surface, mais il est utile lorsqu'elle est utilisée en conjonction avec ***de***.

La mesure de ***de*** renseigne sur la surface de la molécule à analyser. A partir de l'image on peut accéder à une multitude d'informations renseignant sur la nature de contacts intermoléculaires ayant lieu au sein du cristal. L'analyse de la surface permet de mettre en évidence les types d'interactions présentes dans le cristal. Un gradient de couleur est utilisé afin d'imager la relation qui existe entre les atomes des molécules extérieures à cette surface et la molécule entourée par cette dernière. Le gradient des couleurs va du bleu au rouge en passant par le vert et le jaune à la manière de la distribution des couleurs d'un spectre de dispersion de la lumière blanche.

de fournit des informations sur l'environnement d'empilement du cristal autour de la surface. La portée de ***de*** et ***di*** à travers la surface de Hirshfeld varie considérablement selon les atomes de la molécule et le type particulier d'interaction intermoléculaire expérimentale.

L'image3D de la surface de Hirshfeld qui est représentée de la valeur de *dnorm* où les nuances de couleurs représentent:

- **rouge**: Lorsque les atomes forment des contacts intermoléculaires plus courts que de la somme de leurs rayons de Van der Waals.
- **blanc**: Les contacts aux environs de la somme des rayons de Van der Waals dans la surface *dnorm*.
- **bleu**: Les contacts les plus longs de la somme des rayons de Van der Waals

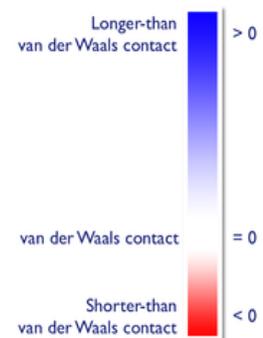


Figure IV.10: Couleurs adaptées à *dnorm* dans la surface de Hirshfeld

Curvedness et Shape Index

- **Curvedness** est une fonction de la courbure moyenne-carrée de la surface, avec des surfaces planes. Les surfaces de Hirshfeld avec une courbure élevée ont tendance à diviser la surface en plaques de contact avec chaque molécule voisine, de sorte que la courbure de la surface de Hirshfeld pourrait être utilisée pour définir un nombre de coordination dans le cristal.
- **Shape Index (L'indice de forme)** : est une mesure qualitative de forme et peut être sensible à des changements très subtils de la forme de surface, en particulier dans les régions où la courbure totale (de la courbure) est très faible. Les cartes de l'indice de forme sur la surface de Hirshfeld peuvent être utilisées pour identifier des creux complémentaires (avec un indice de forme <1) et des bosses (avec indice de forme >1).

IV.2.2. Analyse des surfaces de Hirshfeld de DAM à 293K

La surface de Hirshfeld de diaminomesitylène (DAM) à 293k a été construite en utilisant la valeur de d_{norm} dans l'intervalle d'échelle de couleur entre -0.28 au (bleu) à 1.50 au (rouge), elle est représentée en mode transparent pour une meilleure visualisation, les taches rouge vives dévoilent les plus fortes interactions représentant les atomes donneurs et accepteurs dans le milieu intermoléculaire, les taches rouges moins intenses sont des interactions faibles, figure IV.11 (a). Les surfaces de Hirshfeld mappées sur le potentiel électrostatique moléculaire ont été tracées à l'aide du sous-programme TONTO[101] de Crystal Explorer, en utilisant la méthode de Hartree-Fock avec la base STO-3G sur la gamme -0,005 a.u. avec un potentiel électrostatique allant de 0,073 a.u. (bleu) à -0,104 (rouge). Cette carte 3D du potentiel électrostatique moléculaire du DAM a révélé que les régions de potentiel négatif sont concentrées autour de l'atome d'azote électro-négatif présent dans la molécule. On remarque que la plus intense zone négative se trouve autour de l'atome N6 (Figure IV.11 (b-c)). La région autour de l'atome d'hydrogène de liaison C-H et du groupe amine N-H constituait la région positive dans la molécule. Le système π présent dans la molécule possède également un potentiel négatif mais, comme on le voit nettement à partir du graphique 3D, l'amplitude du potentiel est inférieure à celle observée pour les atomes d'azote. En conséquence, les plus courtes liaisons inter moléculaires, sont les liaisons hydrogènes de type N-H...N. La figure IV.12 représente l'entourage moléculaire entourant les surfaces de Hirshfeld construites autour de l'unité asymétrique. Les interactions C-H... π et N-H... π , impliquant les atomes H61 et H112 comme donneurs, et le cycle C1-C6 comme

π -accepteurs sont également reconnus à travers les taches orange pâle présentes sur les surfaces de Hirshfeld représentées par d_e et des taches rouges sur la surface de mode shape-index plus intenses cartographiées ci-dessous, identifiées par des flèches sur les deux figures IV.13(a) et (b) respectivement.

Les Figures IV.14 (a-e) représentent l'ensemble des cartes bidimensionnelles d'empreintes digitales résultant de la distribution des couples (d_e , d_i) pour montrer la participation des éventuels contacts analysés et comparés. Les proportions et la nature des interactions sont données par le graphique 2D. La figure IV.14(a), montre la totalité des contacts contribuant à la surface de Hirshfeld entourée du composé de diaminomesitylène (DAM) à 293 K. Les pourcentages de ces contacts sont rassemblés dans le tableau IV.8.

Le contact de type H...H représente la plus importante participation avec un pourcentage de 71.7%, figure IV.14 (b). Tous les points d'empreintes digitales sont situés à des distances (d_e , d_i) égales ou supérieures à leurs séparations de van der Waals, c'est-à-dire $d_e = d_i \geq 1.25 \text{ \AA}$, reflétant une proportion nulle pour former cet intervalle de contacts intermoléculaires (H...H). Les 21% de contribution des contacts C...H/H...C avec la distribution parabolique des points à la surface de Hirshfeld, figure IV.14 (c), exprime la présence des interactions intermoléculaires de type N6-H61...C4, N6-H61...C3 et C11-H112...C2 et la présence des interactions C-H... π (tableau IV.8) avec la paire de bords d'empreintes digitales ($d_i + d_e \sim 2.7$) \AA dont les valeurs sont légèrement plus courtes que la somme de rayons de van der Waals des atomes d'hydrogène et de carbone.

Le graphique 2D des contacts N...H/H...N avec contribution de 7.1% sous forme des griffes symétriques représente deux extrémités pointant vers les paires ($d_i = 1.0$, $d_e = 1.4$), ($d_i = 1.4$, $d_e = 1.0$), figure IV.14 (d), beaucoup plus petites que la somme de rayons de Van Der Waals des atomes d'hydrogène et d'azote, correspondent à la plus forte interaction N2-H22...N6 et l'interaction N-H... π (tableau IV.8). Une petite contribution de 0.2% de C...C contacts à la surface de Hirshfeld avec une petite distribution des points, figure IV.14 (e), autour de la (d_e , d_i) distances légèrement plus grande que leurs rayons Van der Waals, ($d_i + d_e \sim 3.6$) \AA correspond aux liaisons $\pi \dots \pi$. Ainsi est justifiée l'absence de cette interaction dans l'empilement moléculaire. Les contributions relatives des différents contacts aux surfaces de Hirshfeld sont rassemblées dans le Tableau IV.9 pour l'ensemble de la structure.

Tableau IV.8: Pourcentage de contribution de différentes interactions intermoléculaires à la surface de Hirshfeld de (DAM).

contact	contribution%
H...H	71,7
C...H/ H...C	21,0
N...H/ H...N	7,1
C...C	0.2

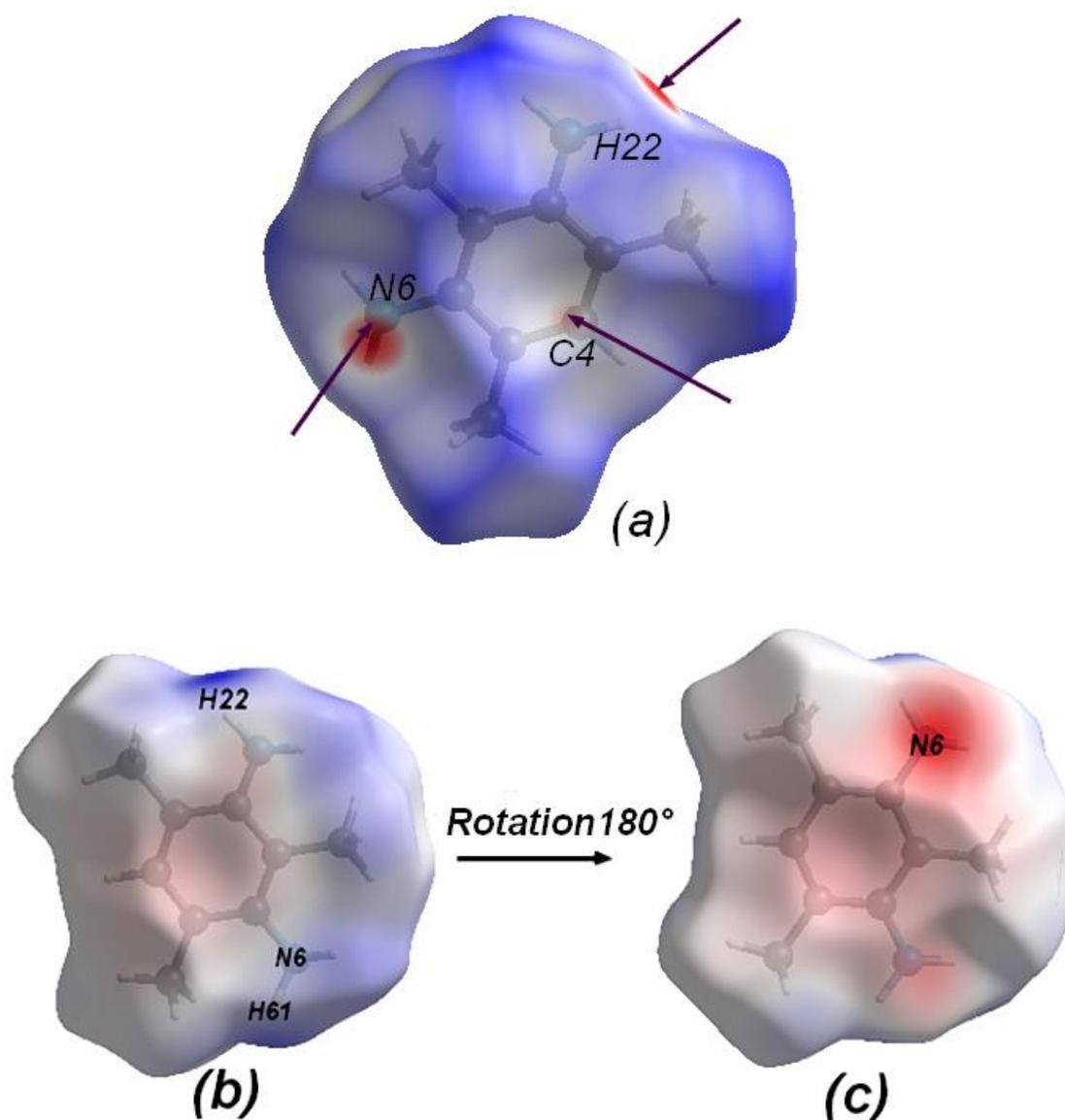


Figure IV.11 : (a) Vue de la surface de Hirshfeld illustrée sur d_{norm} , (b) et (c) représente le potentiel électrostatique de la surface de Hirshfeld

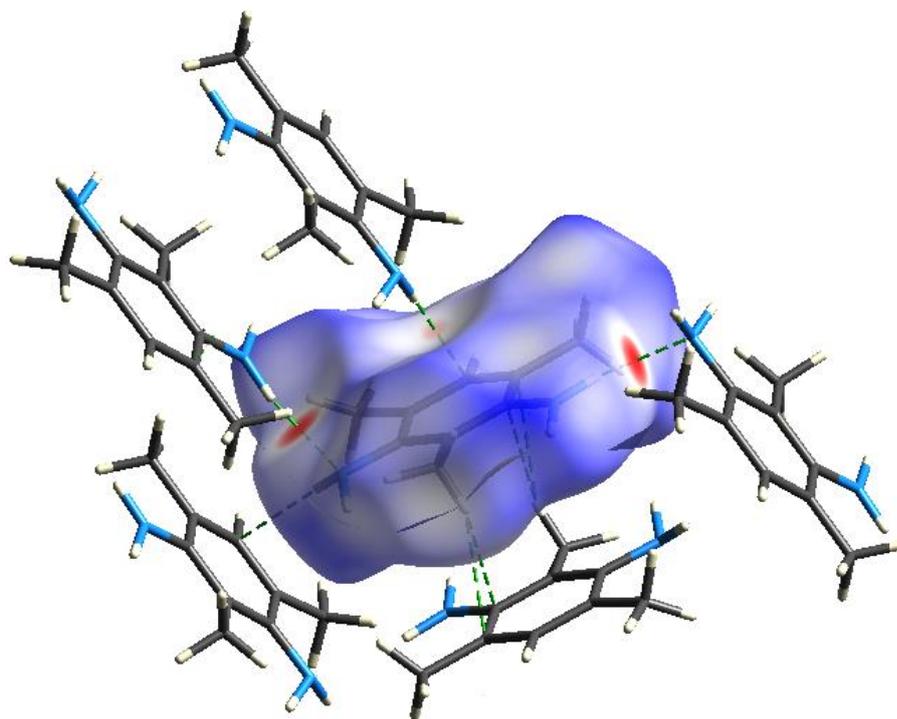


Figure IV.12 : L'environnement moléculaire de la surface de Hirshfeld de l'unité asymétrique échelle de couleur entre -0,28 au (bleu) à 1,50 au (rouge)

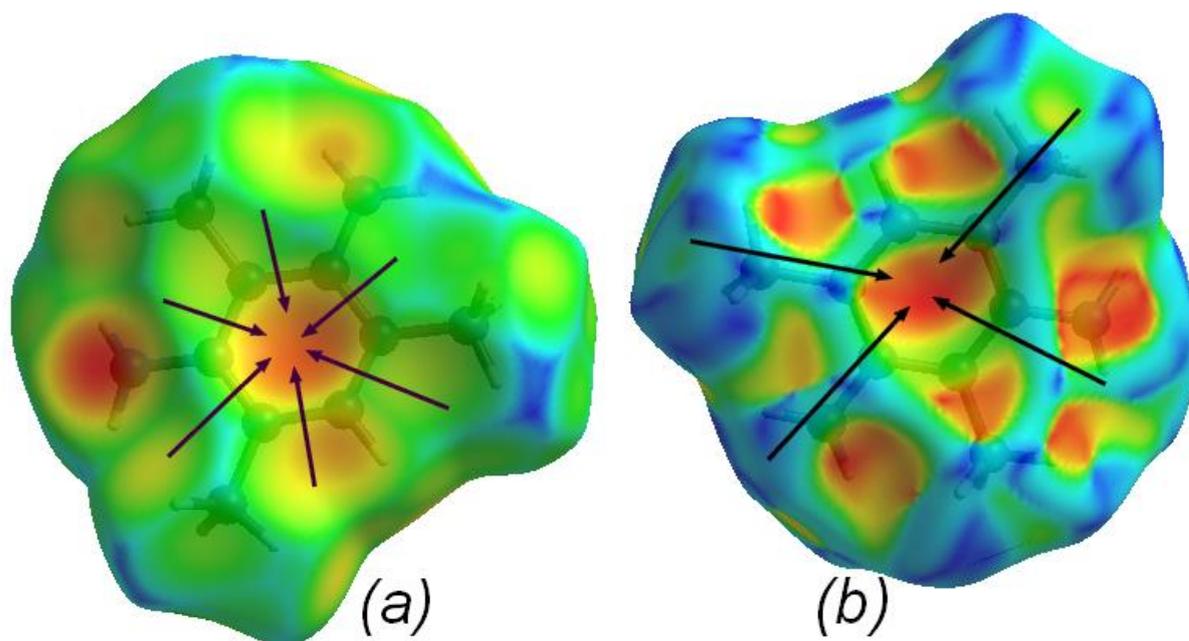
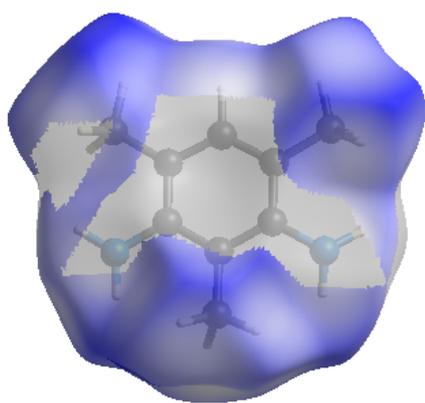
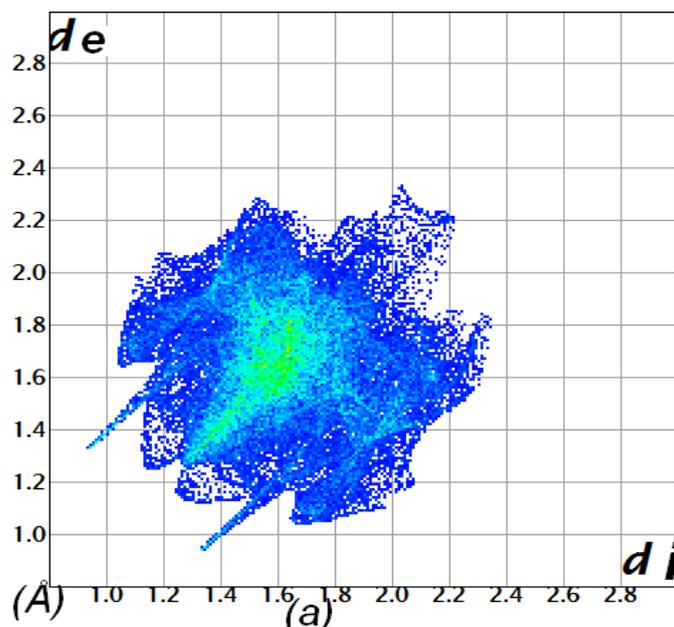


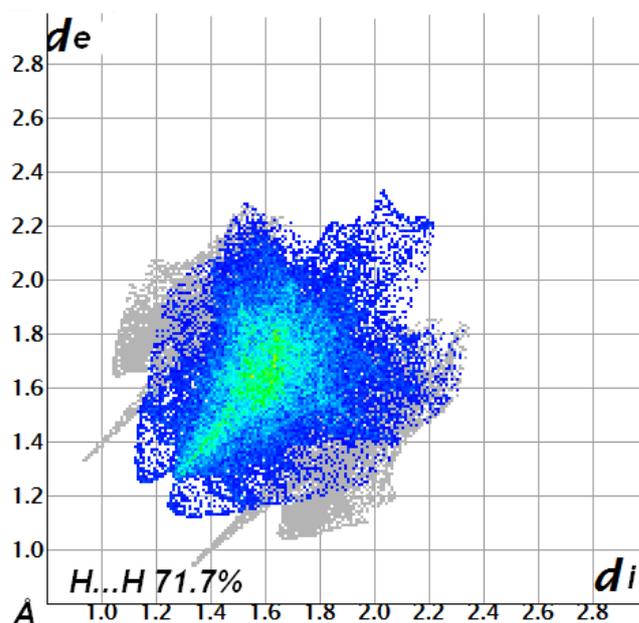
Figure IV.13 : (a) La surface de Hirshfeld représente d_e et (b) Shape index

Tableau .IV : 9 .La plus courte distance des contacts intermoléculaires

1	H22.....N6	-x,-1/2+y,1.5-z	2.369
2	C2..... H112	-x,-y,2-z	2.873
3	C3..... H61	x,1/2-y,-1/2+z	2.876
4	C4..... H61	x,1/2-y,-1/2+z	2.810



(b)



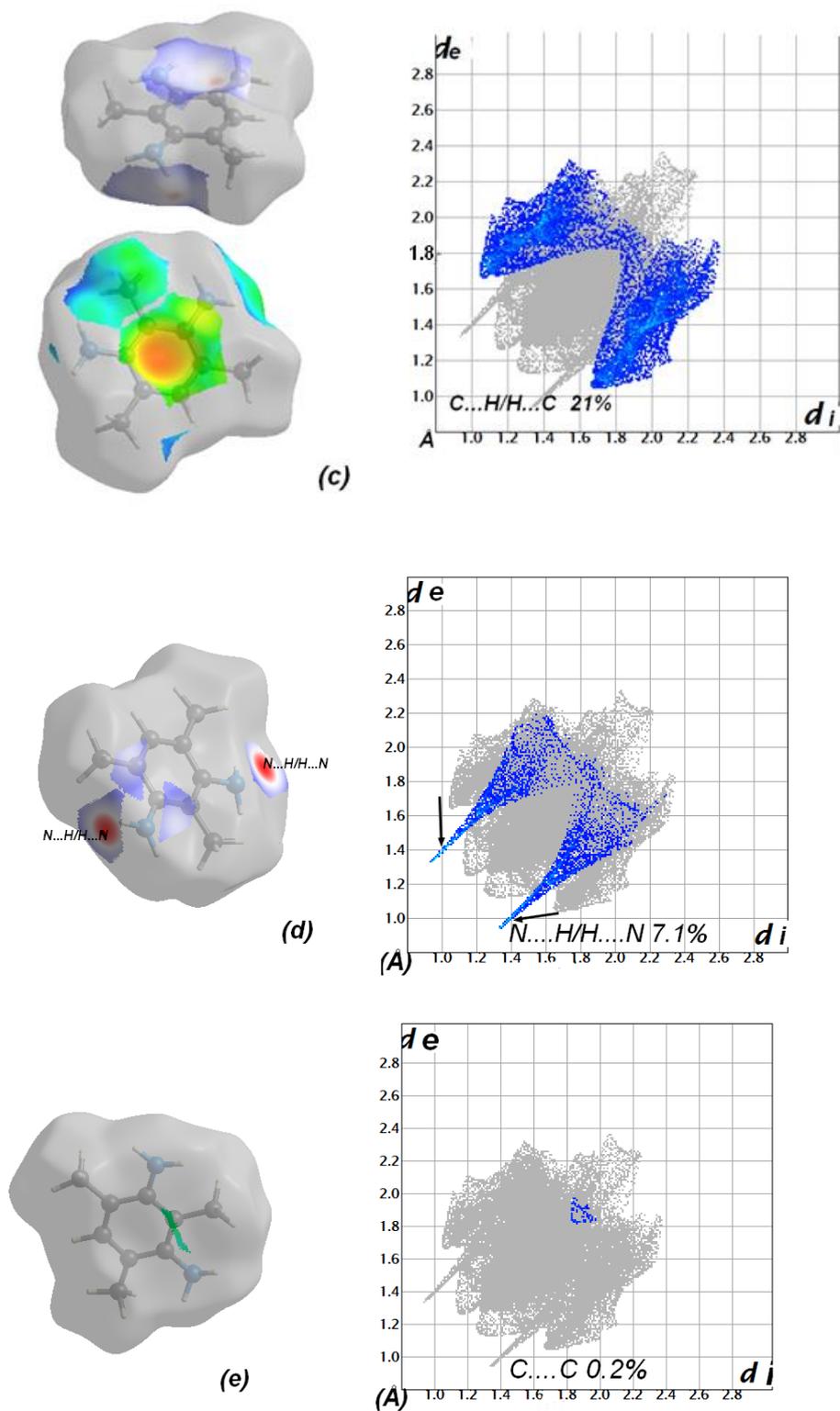


Figure IV.14 : Les empreintes digitales bidimensionnelles pour (DAM): (a) toutes les interactions sont délimitées, (b) H.... H, (c) C....H/H...C (mode de représentation d_{norm} et d_e), (d)N.....H/H...N, (e) C.....C.

IV.3. La spectroscopie infrarouge et Raman du diaminomesitylène(DAM)

Le spectre d'absorption infrarouge du diaminomésithylène a été réalisé à température ambiante, dans la gamme (400 et 4000 cm^{-1}). Le spectre Raman de ce composé a été obtenu avec un spectromètre de type Bruker Senterra à température ambiante au sein du laboratoire de cristallographie, Université des Frères Mentouri Constantine, ce qui a permis de repérer les bandes internes les plus intenses en IR et Raman. Le spectre IR du composé Diaminomésithylène montre des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans la molécule.

La spectroscopie optique (IR et Raman) doit permettre de mettre en évidence et de séparer les divers types de mouvement de la molécule dans la maille et des atomes individuels vibrant dans la molécule: chaque type de mouvement est en effet caractérisé par une fréquence propre et des propriétés de symétrie.

Ce travail sera repris dans le prochain chapitre où seront entrepris des calculs des modes normaux à partir de la mécanique quantique pour identifier et attribuer chacun des mouvements de la molécule.

Les spectres obtenus sont reproduits en partie dans les figures (IV.15, IV.16). Les données brutes collectées à partir des spectromètres sont analysées par le programme ORIGIN [102].

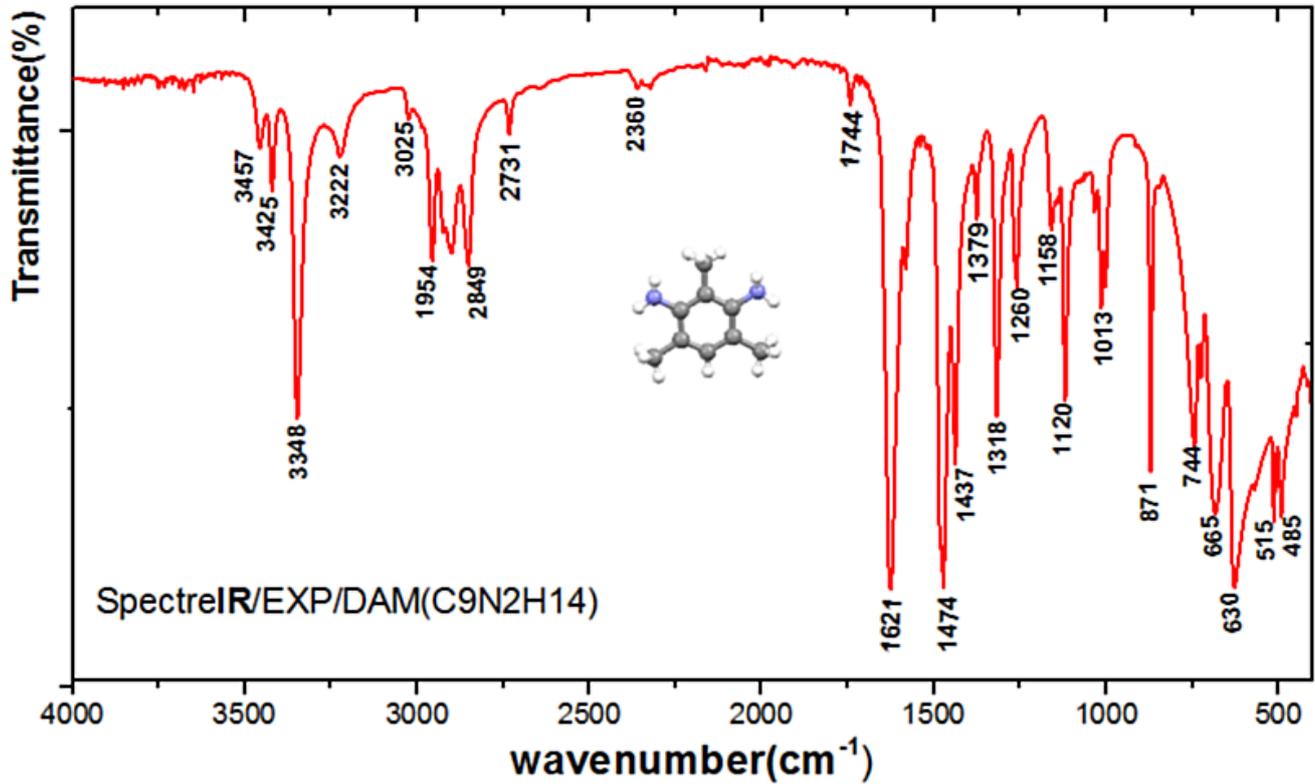


Figure IV.15 : Illustration de spectre expérimental IR de DAM à 293K

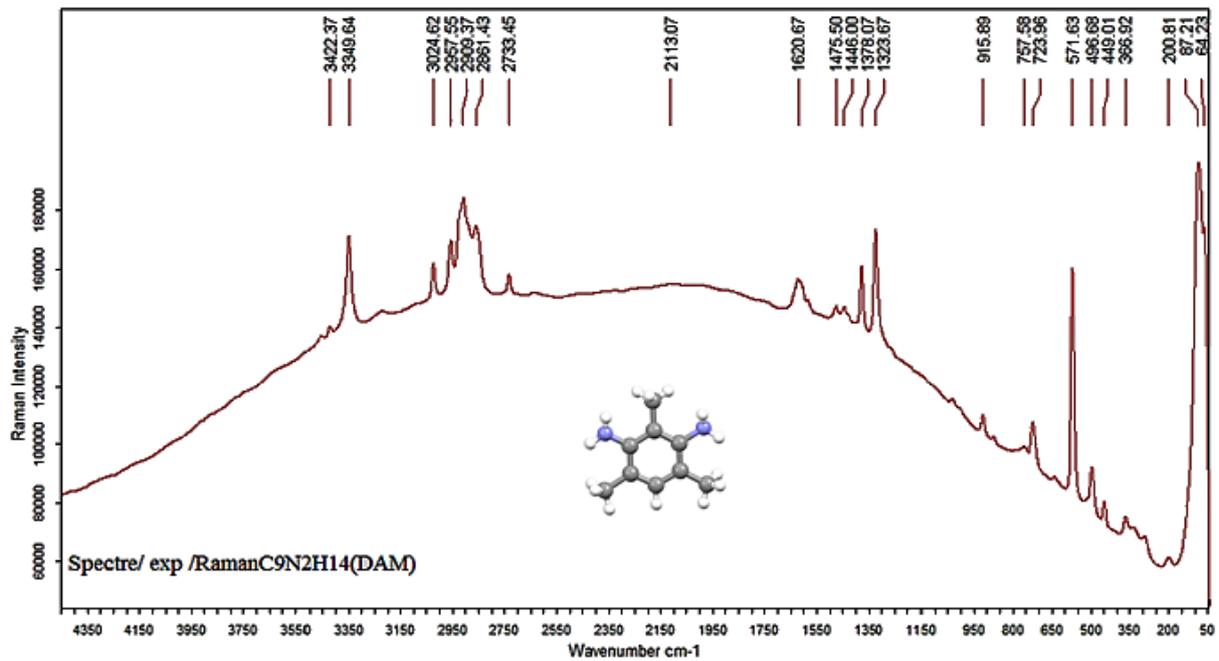


Figure IV.16 : Illustration du spectre expérimental Raman de DAM à 293K

IV.4. Spectres UV et propriétés optiques du diaminomésitylène(DAM)

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans l'éthanol à température ambiante à l'aide d'un appareil spectrophotomètre UV-Visible, à double faisceau « *Helios a-Unicam Spectronic* ». Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend de 200 à 400 nm, alors que celui du spectre visible est de 400 à 800 nm.

La spectroscopie d'absorption, conduisant expérimentalement à la détermination des longueurs d'ondes absorbées, permet ainsi d'obtenir la valeur d'écart ΔE entre niveaux électroniques et par conséquent des renseignements sur la structure électronique de l'édifice. Cette valeur permet d'évaluer le gap optique ΔE_g selon la formule :

$$\Delta E_g = \frac{hc}{\lambda_{\max}} = \frac{1240}{\lambda_{\max}} \quad Eq(IV.3)$$

Avec ΔE_g en eV, h (constante de Planck) = $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s ou $4,13 \cdot 10^{-15}$ eV, c (célérité) = 10^8 mS⁻¹. L'étude de la spectrophotométrie UV-visible du diaminomésitylène(DAM) a montré une seule bande d'absorption principale que l'on a attribuée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ de système aromatique, Figure IV.17(a). En utilisant la méthode de la dérivée seconde, figure IV.17(b) pour déterminer le gap optique correspondant à cette valeur ($\lambda_{\max}=306$ nm) dont qui est égale à 4.05 eV

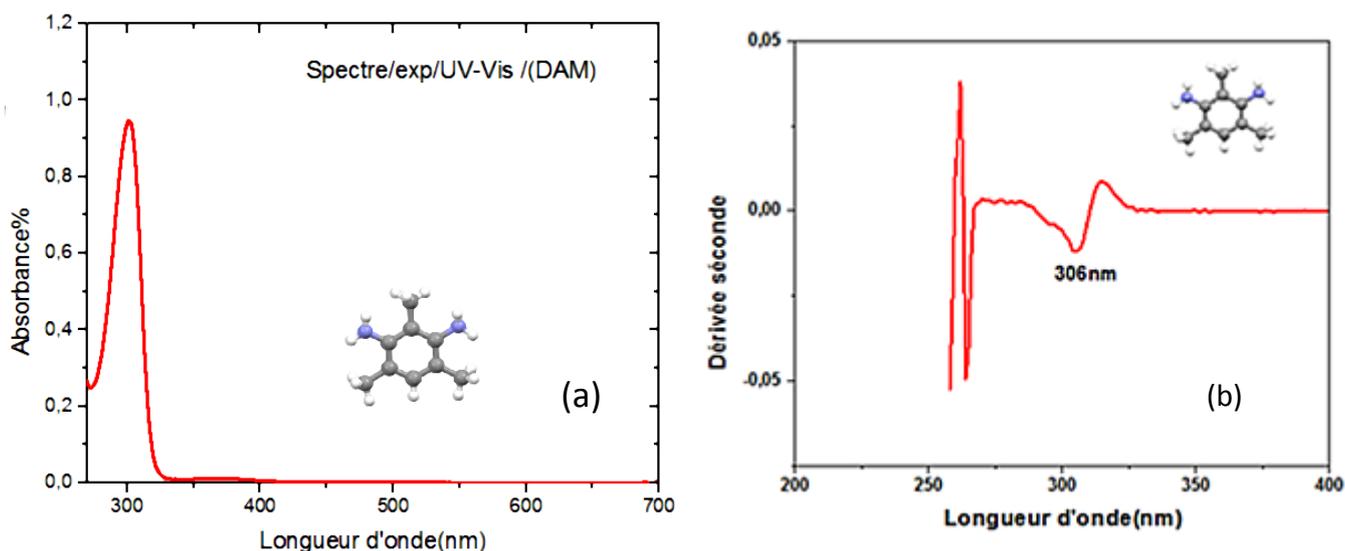


Figure IV.17 : (a) Spectre d'absorption UV-visible du DAM, (b) détermination de la longueur d'onde λ_{\max} avec la méthode de seconde dérivée.

La représentation schématique de l'orbitale moléculaire a été faite avec le sous-programme TONTO de Crystal Explorer. En s'aidant de la méthode de la DFT, la base STO - 3G et la fonctionnelle d'échange et corrélation Becke88-LYP, dans l'intervalle $[-0.02, 0.02]\text{Å}$, nous avons construit la Surface d'Orbital à 293K du diaminomesitylène à partir du fichier CIF correspondante à la transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. L'écart énergétique ou gap optique représente la différence énergétique entre les niveaux de l'orbitale HOMO (*highest occupied molecular orbital*) et celui de la LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), résultant de l'absorption.

La différence de niveaux d'énergie entre les deux (HOMO-LUMO) peut servir de mesure d'excitabilité de la molécule : plus la différence d'énergie est petite, plus la molécule peut être facilement excitée.

Dans le cas des composés organiques aromatiques (notre cas) qui contiennent des liaisons π conjuguées, le niveau HOMO contient les électrons π (électrons mobiles partagés par les atomes de la molécule, par opposition aux électrons σ , qui forment des liens rigides), tandis que le niveau LUMO contient les électrons π^* , c'est-à-dire les électrons π excités. Chez d'autres types de molécules, cela peut être d'autres électrons (σ , par exemple) qui forment les niveaux HOMO et LUMO.

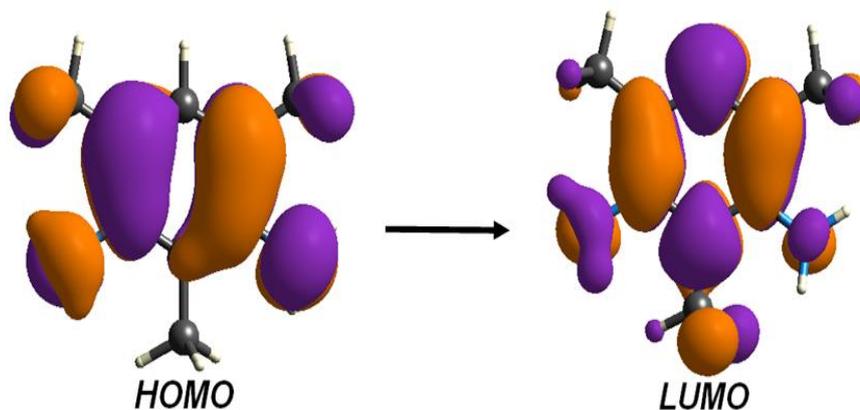


Figure IV.18 : La Surface Orbital illustre les orbitales responsables des principales transitions du DAM à 293K

IV.5.Conclusion

- Pour synthétiser le diaminomesitylène, nous avons substitué les deux dioxydes d'azote (NO₂) du dinitromésitylène (produit acheté au départ) par le groupement mésomère donneur amine (NH₂)
- La détermination de la structure cristalline du 2,4,6-triméthylbenzène-1,3-diamine connu comme, diaminomesitylène (DAM) est très précise à la température ambiante à partir de la diffraction des rayons X.
- A la différence des produits isotypes connus dans la littérature, le diiodomésitylène et le dibromomésitylène, qui appartiennent chacun au groupe d'espace P2₁/n avec Z=4, le diaminomesitylène(DAM) cristallise dans le groupe d'espace P2₁/c avec quatre molécules par maille.
- Le dinitromésitylène isotope du DAM cristallise dans le groupe d'espace P 2₁2₁2₁ avec toujours quatre molécules par maille élémentaire (Z = 4)
- L'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacements atomiques anisotropes du diaminomesitylène conduisent à R= 4.9% et Rw= 10.3 % avec un facteur de Goodness S= 0.88.
- La structure plane de la molécule constituant l'unité asymétrique est confirmée par la diffraction des rayons X comparée avec celles des produits iso types (produits benzéniques substitués par des halogènes et des méthyles) déjà trouvées dans la littérature.
- Le radical méthyle situé entre les deux amines se trouve légèrement perturbé par les interactions avec ces groupes NH₂ avec une différence de 0.8 (2)^o des angles Car- Car-CMe adjacents à la liaison C1-C11.
- Une différence significative est trouvée dans le méthyle entourée des deux NH₂ du DAM comparée au produit isotope le dibromomésitylène [0.1(2) ^o] :
- i/Dans le cas du dibromomésitylène le même méthyle est quasi libre alors qu'il est cerné par des atomes lourds dans notre cas les bromes toujours en position ortho.
- ii/Le groupement méthyle localisé entre ces deux bromes présente un désordre rotationnel à basse température (120K et 14K).

- iii/ Le désordre observé est traité en utilisant deux approches différentes à 14 K en considérant un modèle split-atomes c'est-à-dire six atomes d'hydrogènes au niveau du méthyle ou en utilisant une forme d'anneau spécial des paramètres de déplacement qui sont disponibles dans CRYSTALS.
- iv/Ce désordre n'est pas observé dans les produits isotypes à savoir le diaminomesitylène, le dinitromésitylène et le diiodomésitylène étudiés par notre groupe.
- L'empilement moléculaire se fait suivant le plus court axe cristallographique a comme déjà trouvé dans la littérature pour la plupart des produits iso types.
- La normale au plan moyen passant par les atomes de la molécule fait 72.90° , 54.92° et 35.42° respectivement avec les axes cristallographiques a, b et c.
- La cohésion moléculaire intra et inter couches est dictée par la force de contact avec deux types d'interaction entre hydrogène d'azote N2 et l'atome d'azote N6(N2—H22...N6i) et l'interaction entre les deux hydrogènes H61(N6—H61...Cgii), H112 (C11—H112...Cgiii) avec g le centre de gravité du cycle benzénique (C1...C6). Codes de symétrie : (i) $-x, y-1/2, -z+3/2$; (ii) $x, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $-x, -y, -z+2$.
- L'analyse de la surface de Hirshfeld explique clairement l'étude des interactions intermoléculaires dans le diaminomesitylène (DAM) à 293K, construites autour de l'unité asymétrique, qui permet d'analyser les empreintes digitales dans les environnements cristallins pour obtenir la contribution de divers contacts intermoléculaires. Les contacts de type N...H/H...N, C...H/H...C contribuent presque avec 30%, ce qui signifie que les liaisons hydrogène contribuent à la cohésion dans le produit.
- Les spectrogrammes expérimentaux IR et RAMAN du DAM ont été détaillés avec la partie des calculs théoriques (fonctionnelle B3LYP et la base TZP).
- Dans la mesure de la densité optique dans le domaine UV-visible, le spectre présente une bande centrée 306nm. Ces bandes peuvent être attribuées aux transitions à partir de l'état initial π du cycle benzène vers l'état excité π^* , avec un gap égal à 4.05 eV. Ceci peut expliquer la réaction avec la lumière de ce produit qui passe de la couleur transparente à la couleur violette.

CHAPITRE V

*ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU
DIBROMOMETHYLANILINE (DBMA) A 200K PAR
LA DIFFRACTION DES RAYONS X ET LA
SPECTROSCOPIE IR, RAMAN ET UV-VISIBLE.*

V.1.Détermination de la structure cristalline de dibromométhylaniline (DBMA) à 200 K par la diffraction des rayons X.

V.1.1.Préparation des monocristaux

Ce composé est acheté dans le commerce (Lancaster Synthesis), sa température de fusion est entre 347 et 349K. Il a été purifié par recristallisation dans une solution de (80% d'éthanol et 20% d'eau distillé). Les monocristaux incolores obtenus se présentent sous forme de petites aiguilles qui croissent suivant l'axe *a*, font plusieurs mm de longueur et se subliment à la température ordinaire.

V.1.2. Enregistrement des intensités

Les intensités des réflexions ont été enregistrées à 200K à l'aide d'un diffractomètre automatique Bruker APEX-II QUAZAR, diffractomètre de l'Institut Jean Lamour UMR Nancy, France en utilisant un détecteur bidimensionnel CCD, muni d'une anticathode en molybdène ($\lambda K\alpha = 0.71073\text{\AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $\omega/2\theta$. La collection des données a été menée sur un cristal transparent de dimensions $(0.12 \times 0.05 \times 0.04) \text{ mm}^3$. Une correction d'absorption de type semi empirique Multiscan a été faite à partir du programme multi-scan SADABS [103]. 1422 réflexions vérifiant la condition $[I > 2.0\sigma(I)]$ ont été retenues pour le calcul de la structure (Tableau V.1).

V.1.3. Détermination et affinement de la structure

Les cristaux du 2,6-dibromo-4-méthylaniline aussi connu comme dibromométhylaniline cristallisent dans le système orthorhombique. La structure a été résolue dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$. Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le Tableau (V.1).

Un fragment de la structure du composé a été proposé avec les méthodes directes par le programme SIR92 [15]. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique et à la fonction amine ont été placés par calcul géométrique et leurs positions sont fixées. Les 92 paramètres correspondent à 10 atomes, chacun avec 3 coordonnées, plus six (6) termes d'agitations thermiques, plus un facteur d'extinction secondaire en plus d'un facteur d'échelle. Pour résoudre de façon convenable la structure, nous avons considéré les réflexions dont l'intensité est supérieure ou égale à $2\sigma(I)$ avec 1422 réflexions observées.

L'affinement final de la structure est réalisé par la méthode des moindres carrées à l'aide du programme SHLEXL 97[16]. Le dernier cycle d'affinement des coordonnées des 17 atomes de l'unité asymétrique, les paramètres de déplacement anisotrope des atomes de carbone, azote et les paramètres de déplacement isotrope des atomes d'hydrogènes en tenant compte de l'extinction secondaire, a conduit aux facteurs de reliabilité non pondérés **R= 3%** et pondérés **Rw=7.2%**. avec une variance (goodness) estimée à **0.91**. A ce stade de l'affinement, une Fourier différence n'a pas révélé de résidus significatifs ($\Delta\rho_{\max}= 0.36 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ et $\Delta\rho_{\min}= -0.38 \text{ e } \text{Å}^{-3}$).

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3 [18], et Mercury [19].

Tableau V.1: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements du dibromométhylaniline (DBMA).

<i>Température ambiante 200K</i>	
<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	C7 H7 Br2 N
Masse molaire	264.96g/mol
Système cristallin et Groupe d'espace	Orthorhombique, $P2_12_12_1$
a (Å)	$a = 4.3773$ (7) Å
b (Å)	$b = 13.585$ (2) Å
c (Å)	$c = 14.057$ (3) Å
V (Å ³)	$V = 835.9$ (2) Å ³
Z	4
Nombre de réflexions pour la maille	7750
Forme du cristal	Aiguille
Taille du cristal (mm ³)	0.12 × 0.05 × 0.04 mm
Couleur du cristal	Incolore
Densité calculée (Mg m ⁻³)	2.105
F(000)	504
μ (mm ⁻¹)	$\mu = 9.62$
<i>Collecte des données</i>	
Radiation utilisée	Mo K α
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite horizontal
Diffractomètre	BrukerAPEX-IIQUAZAR
Méthode de collection des données	CCD

Correction d'absorption	multi-scanSADABS	(Bruker,2004)
Nombre de réflexions mesurées	7550	
Nombre de réflexions indépendantes	1715	
Réduction des données	EVALCCD	
Rint	0.061	
θ_{\min} (°)	2.1°	
θ_{\max} (°)	26.4°	
H	-5→5	
K	-15→16	
L	-17→17	
<i>Données de l'affinement</i>		
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes	
Affinement sur	F^2	
Nombre de réflexions utilisées	1715	
Nombre de paramètres affinés	92	
Critères sur les réflexions utilisées	1422réflexionsvérifiant la condition $I > 2\sigma(I)$	
l'emplacement du site d'hydrogène	inférieur à partir de sites voisins $w = 1/[\sigma^2(Fo^2) + (0.0409P)^2]$ avec $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$	
Facteur d'affinement R	0.030	
Facteur d'affinement pondéré $wR(F^2)$	0.072	
S	0.91	
(Δ/σ) max	0.001	
Paramètre de structure absolue	0.02 (2)	
$\Delta\rho_{\max}$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	0.36	
$\Delta\rho_{\min}$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	-0.38	

V.1.4. Description et discussion de l'unité asymétrique

La résolution de la structure du dibrométhylaniline (DBMA) a été faite en s'aidant de la chaîne de programme WINGX[14], SIR92[15] et SHELXL 97[16]. La structure moléculaire moyenne de symétrie $P2_12_12_1$ du dibrométhylaniline (DBMA) obtenue à partir de la diffraction des rayons X à 200K est représentée sur la Figure V.1, qui illustre les longueurs de liaison intramoléculaire et les angles de valence. Les atomes composant le cycle aromatique à six liaisons appartiennent tous au plan moyen de la molécule avec des écarts de $\pm 0.032 \text{ \AA}$ par rapport à ce dernier ce qui signifie une légère déformation du cycle benzénique. Le périmètre du cycle benzénique est 8.332 \AA .

L'analyse de la planéité de la molécule du dibrométhylaniline confirme une légère distorsion du plan moyen de la molécule en utilisant le sous-programme PLATON [20] et SHELEX Graphical [16]. Les atomes d'halogènes Br sortent légèrement du plan moyen de la molécule avec un angle dièdre Car-Car-Car-Br compris entre 0.3° et 1.3° . Une différence notable est aussi observée dans la déformation dans les angles Car-Car-Car-N qui est comprise entre 1.6° et 1.9° . Les deux liaisons N-H contenues dans le plan moyen de la molécule peuvent être à l'origine d'une forte interaction d'origine répulsive avec les deux bromes avec un écart de 2.8 \AA . Pour le diaminomésithylène (DAM) nous avons trouvé une seule liaison N-H éclipsée dans le plan moyen de la molécule et aussi la sortie hors du plan de la liaison C3-H31 et C5-H51 comprise respectivement entre $0.6^\circ, 1.6^\circ$ et $0.0^\circ, 1.3^\circ$. Toujours pour le DAM, toutes les liaisons carbone (méthyle) hydrogène du méthyle comprises entre les deux amines sont hors de ce plan moyen de la molécule. A la différence de ce qui est trouvé dans le DAM, le groupement méthyle du DBMA a une liaison contenue dans le plan moyen de la molécule. Même si les angles exocycliques Car-Car-Cme du DBMA ne présentent qu'un écart de 0.6° , il n'est observé aucun désordre réorientationnel comme il est constaté dans le méthyle du DBM contenu entre les deux bromes. Des mesures à basses températures en diffraction des neutrons ou des rayons X permettront de statuer sur les positions réelles des atomes d'hydrogène. (Tableau V.2). Les plus courtes liaisons Car-Car des valeurs $1.374(7) \text{ \AA}$. La longueur de la liaison carbone-Brome a été trouvée égale à $1.899(4) \text{ \AA}$, et la distance carbone (méthyle)-carbone (benzène) est de $1.508(6) \text{ \AA}$. Toutes ces valeurs correspondent aux valeurs habituellement trouvées dans la littérature (Tableau V.3).

Pour ce qui est des angles endocycliques du cycle $C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}$, les angles qui sont en face des deux Bromes marquent un accroissement par rapport au même angle endocycliques

de 7.7 (4) ° en face du NH₂. Dans le cas du dibromésithylène l'angle moyen mesuré C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}=123.51(1) ° en face aux bromes. Aussi les plus importants angles exocycliques C_{ar}-C_{ar}-N sont C₂-C₁-N₁ [124.5 (4) °] dû probablement à l'interaction des deux Bromes liés à C₂ et C₆. Les angles de liaison sont donnés dans le (Tableau V.4)

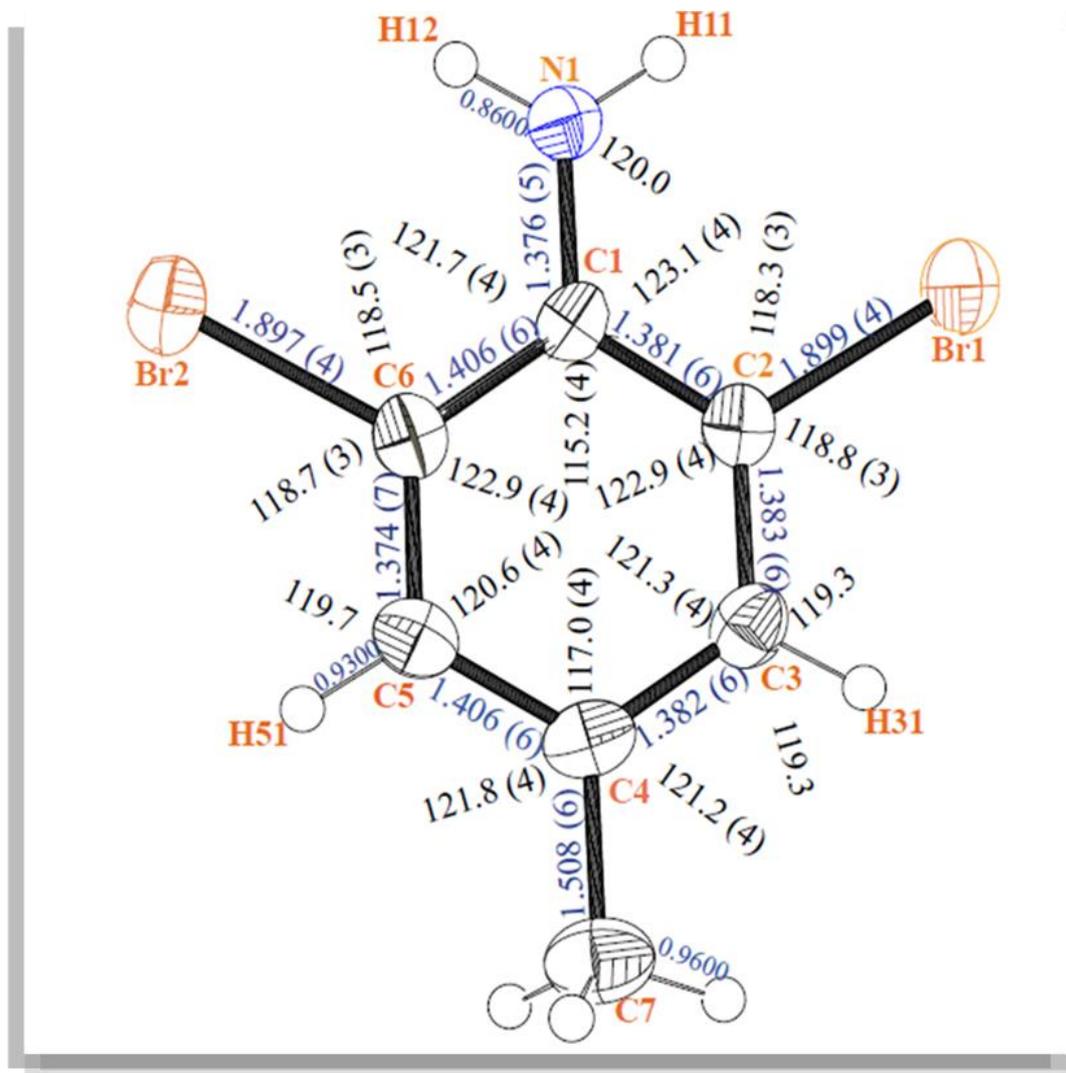


Figure V.1: Conformation moléculaire de la molécule du dibromométhylaniline à 200K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité.

Tableau V.2: Angle de torsion (°) des deux molécules du dibromométhylaniline trouvés par la diffraction des rayons X à 200K.

N1—C1—C2—C3	178.1 (4)	C3—C4—C5—C6	1.3 (7)
C7—C1—C2—C3	0.7 (6)	C7—C4—C5—C6	-178.0 (4)
N1—C1—C2—Br1	-1.0 (6)	C4—C5—C6—C1	0.0 (8)
C7—C1—C2—Br1	-178.4 (3)	C4—C5—C6—Br2	-178.7 (3)
C1—C2—C3—C4	0.6 (7)	N1—C1—C6—C6	-178.4 (4)
Br1—C2—C3—C4	179.7 (4)	C2—C1—C6—C5	-1.0 (7)
C2—C3—C4—C5	-1.6 (7)	N1—C1—C6—Br2	0.3 (6)
C2—C3—C4—C7	177.8 (4)	C2—C1—C6—Br2	177.7 (3)

Tableau V.3: Longueurs de liaison inter-atomique en (Å) du dibromométhylaniline trouvée

Br1—C2	1.899 (4)	C3—H31	0.9300
Br2—C6	1.897 (4)	C4—C6	1.406 (6)
N1—C1	1.376 (5)	C4—C7	1.508 (6)
N1—H11	0.8600	C7—H71	0.9600
N1—H12	0.8600	C7—H72	0.9600
C1—C2	1.381 (6)	C7—H73	0.9600
C1—C6	1.406 (6)	C5—C6	1.374 (7)
C2—C3	1.383 (6)	C5—H51	0.9300
C3—C4	1.382 (6)		

Tableau V.4: Angle de liaison en (°) à partir de la diffraction des rayons X à 200K.

C1—N1—H11	120.0	C5—C4—C7	121.8 (4)
C1—N1—H12	120.0	C4—C7—H71	109.5
H11—N1—H12	120.0	C4—C7—H72	109.5
N1—C1—C2	123.1 (4)	H71—C7—H72	109.5
N1—C1—C6	121.7 (4)	C4—C7—H73	109.5
C2—C1—C6	115.2 (4)	H71—C7—H73	109.5
C1—C2—C3	122.9 (4)	H72—C7—H73	109.5
C1—C2—Br1	118.3 (3)	C6—C5—C4	120.6 (4)
C3—C2—Br1	118.8 (3)	C6—C5—H51	119.7
C4—C3—C2	121.3 (4)	C4—C6—H51	119.7
C4—C3—H31	119.3	C5—C6—C1	122.9 (4)
C2—C3—H31	119.3	C5—C6—Br2	118.7 (3)
C3—C4—C5	117.0 (4)	C1—C6—Br2	118.5 (3)
C3—C4—C7	121.2 (4)		

L'analyse des résultats des coordonnées atomiques fractionnaires avec les facteurs de déplacement atomiques équivalents moyens ainsi que l'occupation de la molécule de l'unité asymétrique, montre que les facteurs de déplacement atomiques des atomes du cycle aromatique constituant l'unité asymétrique sont significativement faibles par rapport à ceux des atomes substituant avec de valeur moyen égales à $U_{eq} \approx 0.0300(10)\text{Å}^2$, et des valeurs égales à $U_{eq}=0.04493(17)\text{Å}^2$ pour les atomes substituant de Brome. Les valeurs des facteurs de déplacement atomiques des atomes d'azote de l'unité asymétrique sont nettement plus grandes comparées à celles des atomes du cycle.

Les plus grandes valeurs des facteurs de déplacement atomiques correspondent à celles des atomes du carbone de méthyle avec la valeurs $U_{eq}=0.0453(13)\text{Å}^2$ (Tableau V.5)

Tableau V.5: Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement atomiques

Atomes	X	Y	Z	U_{iso}^*/U_{eq}
Br1	0.30548 (13)	1.01850 (4)	0.09211 (4)	0.04493 (17)
Br2	0.50682 (12)	0.61062 (3)	0.14815 (3)	0.03748 (15)
N1	0.5657 (8)	0.8124 (3)	0.0511 (3)	0.0337 (10)
H11	0.5901	0.8644	0.0170	0.040*
H12	0.6494	0.7579	0.0341	0.040*
C1	0.3927 (9)	0.8165 (3)	0.1327 (3)	0.0258 (10)
C2	0.2518 (10)	0.9015 (3)	0.1641 (3)	0.0286 (10)
C3	0.0706 (10)	0.9046 (3)	0.2447 (3)	0.0332 (11)
H31	-0.0203	0.9638	0.2623	0.040*
C4	0.0220 (11)	0.8217 (3)	0.2996 (3)	0.0320 (10)
C5	0.1583 (11)	0.7337 (4)	0.2685 (3)	0.0318 (11)
H51	0.1276	0.6759	0.3027	0.038*
C6	0.3363 (11)	0.7322 (3)	0.1880 (3)	0.0290 (10)
C7	-0.1662 (12)	0.8263 (4)	0.3893 (4)	0.0453 (13)
H71	-0.0519	0.7986	0.4411	0.068*
H72	-0.3514	0.7895	0.3806	0.068*
H73	-0.2152	0.8936	0.4034	0.068*

Nous observons que les paramètres de déplacement atomiques anisotropes sont significativement différents pour chacun des substituant de même nature et que l'atome Br₁ est fortement agité suivant la diagonale de l'ellipsoïde de ($U_{11}= 0.0576 (3) \text{ \AA}^2$, $U_{22}= 0.0497 (3) \text{ \AA}^2$) (Tableau V.6). Le carbone du méthyle C7 présente une forte agitation thermique suivant l'axe $U_{22}= 0.057 (3) \text{ \AA}^2$ plus importante comparée aux autres valeurs diagonales de l'ellipsoïde thermique.

Tableau V.6: Paramètres de déplacement anisotrope (Å²)

Atomes	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Br1	0.0576 (3)	0.0275 (2)	0.0497 (3)	0.0005 (2)	0.0058 (3)	0.0014 (2)
Br2	0.0375 (3)	0.0280 (2)	0.0470 (3)	0.0052 (2)	-0.0026 (3)	-0.0001 (2)
N1	0.037 (3)	0.031 (2)	0.033 (2)	0.0005 (19)	0.0074 (18)	-0.0010 (18)
C1	0.0176 (19)	0.027 (2)	0.033 (3)	-0.0012 (17)	-0.0050 (19)	-0.007 (2)
C2	0.023 (2)	0.028 (2)	0.035 (3)	-0.0022 (19)	-0.0044 (19)	-0.0008 (19)
C3	0.028 (3)	0.029 (3)	0.042 (3)	-0.001 (2)	0.001 (2)	-0.006 (2)
C4	0.022 (2)	0.042 (3)	0.032 (2)	-0.005 (2)	-0.001 (2)	-0.008 (2)
C7	0.037 (3)	0.057 (3)	0.042 (3)	-0.010 (3)	0.005 (3)	-0.008 (3)
C5	0.030 (2)	0.038 (3)	0.028 (3)	-0.004 (2)	-0.003 (2)	0.002 (2)
C6	0.025 (2)	0.030 (2)	0.033 (2)	-0.002 (2)	-0.006 (2)	0.002 (2)

La normale au plan moyen passant par les atomes de la molécule fait 35.43°, 78.01° et 75.23° respectivement avec les axes cristallographiques *a*, *b* et *c*. Aussi la normale au plan moyen passant par les atomes de la molécule fait 32.94°, 16.57° respectivement avec les plans cristallographiques (110) et (111). (Figure V.2).

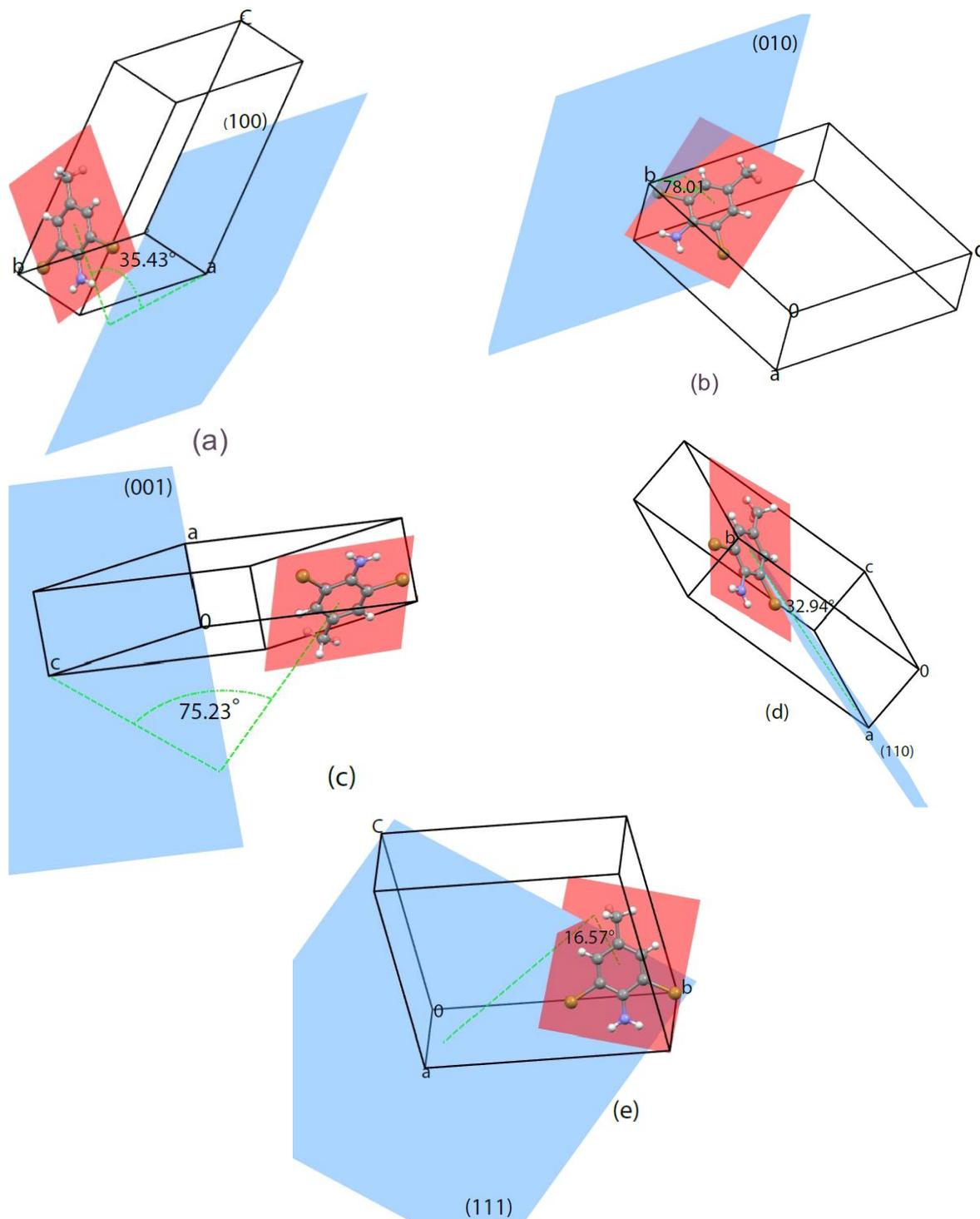


Figure V.2: Angle entre la normale du plan moyen de la molécule du dibromométhylaniline par rapport aux plans : (a) (100), (b) (010), (c) (001), (d) (110) et (e) (111)

V.1.5. Analyse structurale et empilement moléculaire du dibrométhylaniline (DBMA)

L'empilement des molécules se fait parallèlement entre elles suivant le plus court axe cristallographique a , figure.3(b). Les figures V.3 (a),(c) et (d) présentent respectivement le motif de la maille élémentaire du dibromométhylaniline et l'empilement selon les directions [100], [010] et [001]. Les figures V.4 (a), (b), (c) donnent des vues de l'empilement moléculaire du DBMA à 200K selon les trois directions [100], [010] et [001] et les figures V.5 représentent la projection de la structure de DBMA selon les plans : (e) (010), (f) (110) et (g) (011).

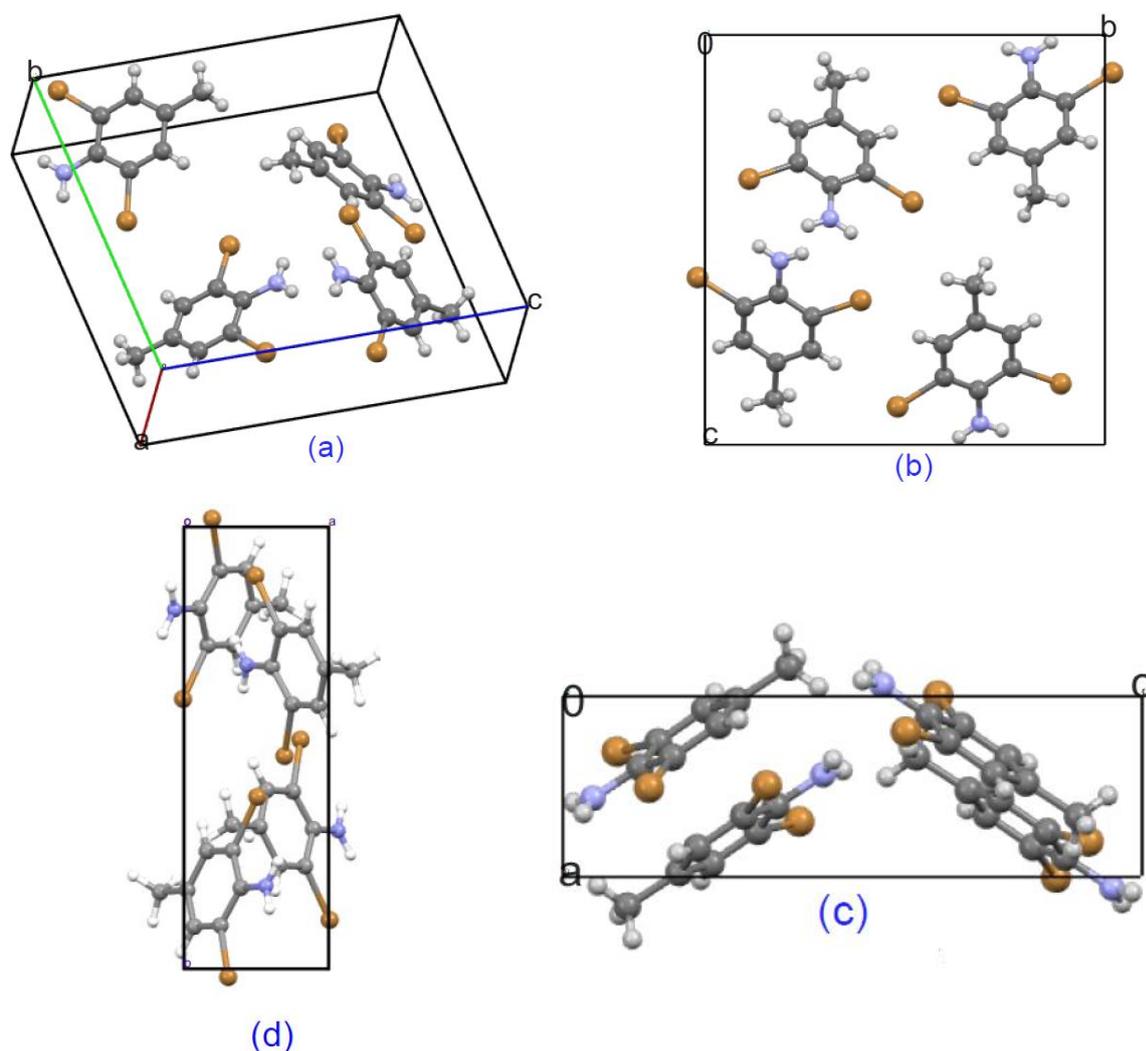


Figure V.3: (a) Représentation du motif de la maille de dibrométhylaniline (DBMA) ; (b),(c) et (d) respectivement la maille de DBMA suivant les directions : [100], [010] et [001] à 200k

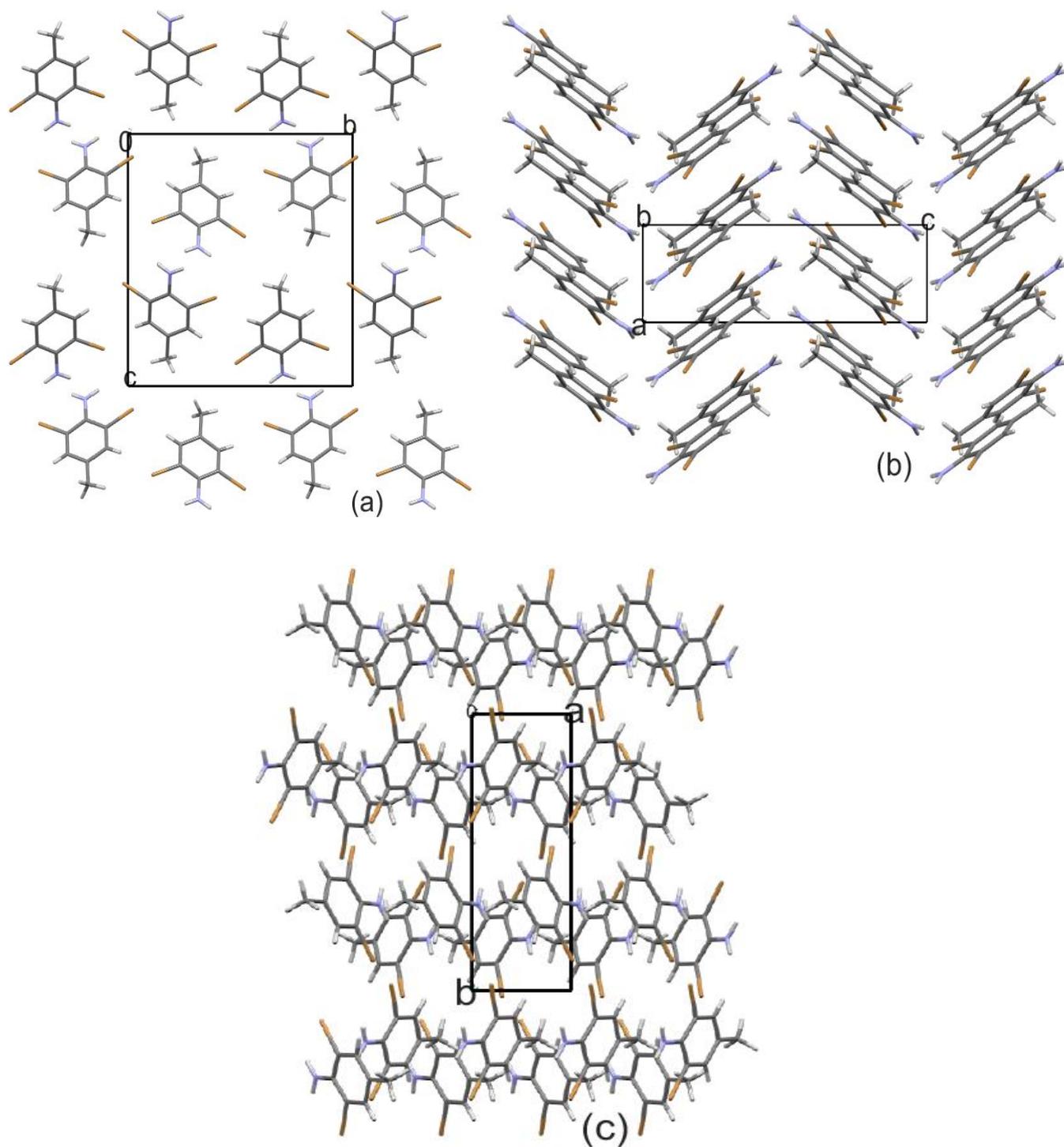


Figure V. 4: Vue de l'enchaînement moléculaire suivant les trois directions (a) [100], (b) [010] et (c) [001]

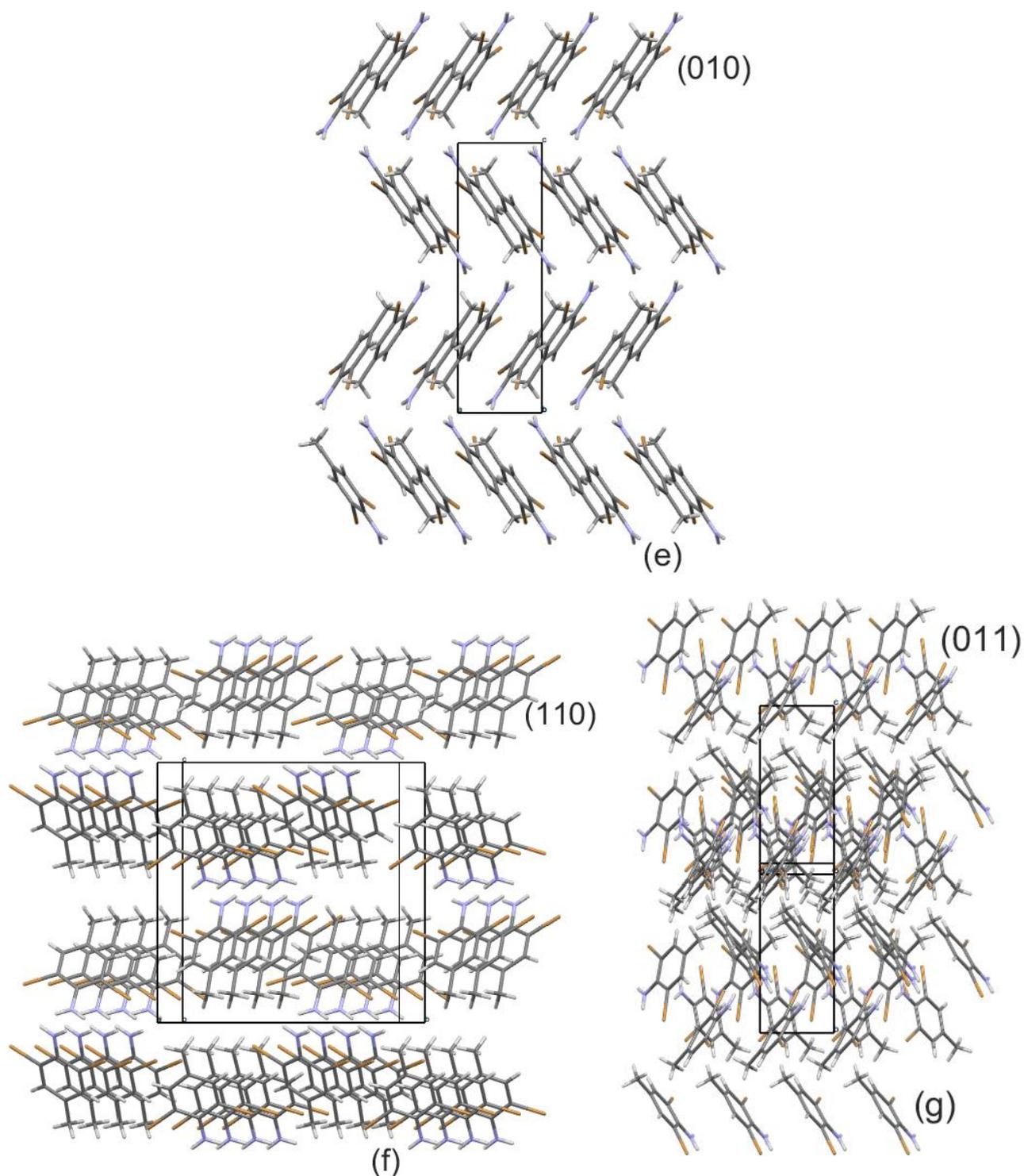


Figure V. 5: Projection de la structure du DBMA selon les plans : (e) (010) ; f) (110) et g) (011).

La cohésion moléculaire dans le cristal selon l'axe *a*, est en partie d'origine π - π . La séparation centroïde-centroïde est 4.3773 (7) Å. Le long de cette direction, les molécules interagissent entre elles par des interactions hydrogènes de type C_{me}-H...Car [C7-H72...C5=2.77Å. Cette interaction joue un rôle important dans la croissance du cristal sur la même couche, si on considère la prépondérance des distances de contact C_{me}-H...Car=2.77Å qui sont très voisines de la somme des rayons de Van Der Waals (vdW) (r_C+ r_H=2,90 Å) (Figure V6). L'empilement suivant l'axe c se fait en zig zag. La répétition de cet empilement moléculaire se fait avec une inclinaison le long de cet axe. L'angle entre les dimères voisins les uns par rapport aux autres le long de cet axe est 72.51°. L'environnement de la molécule du DBMA entourée par les plus proches voisines est illustré dans la figure(V.7).

Le composé étudié présente la liaison hydrogène de type N-H...N la plus importante entre deux dimères proches voisins représentant deux inter-couches moyennes. Cette distance de contact N1-H12.....N1=2.38Å (vdW) (r_N+ r_H=2,75 Å) correspondant à la plus grande interaction électrostatique qui assure la cohésion moléculaire dans le cristal du dibromométhylaniline. Nous rappelons que ce résultat important à savoir les distances de contact de type H.....N assurant la cohésion du cristal est semblable à ce qui a été déjà observé dans le diaminomésithylène. Le même atome d'azote présente des interactions faibles de type : N-H...Br [2.97Å], N1-H11....C1 [2.77Å] et N1-H11....H11 [2.40Å]. (Code de symétrie -1/2+x,1.5-y,-z)

Nous observons que les distances de contact intermoléculaires non hydrogène N.....Br=3.559Å (vdw) (r_N+ r_{Br}=3,4 Å), Br.....Car=3.67Å, Br.....Cm=3.88Å [distance Br...C de vdW 3.8 Å] et Br.....Br=3.946Å [distance Br...Br de v.d.W. 3.7 Å] sont plus grandes que les interactions de Van Der Waals, donc la structure cristalline du DBMA est stabilisée par les liaisons N-H...N.

Tableau. V.7: La géométrie de la liaison hydrogène (A, °).

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
N1—H12...N1i	0.86	2.38	3.119	144
codes de symétrie: (i) -1/2+x, 1.5-y,-z				

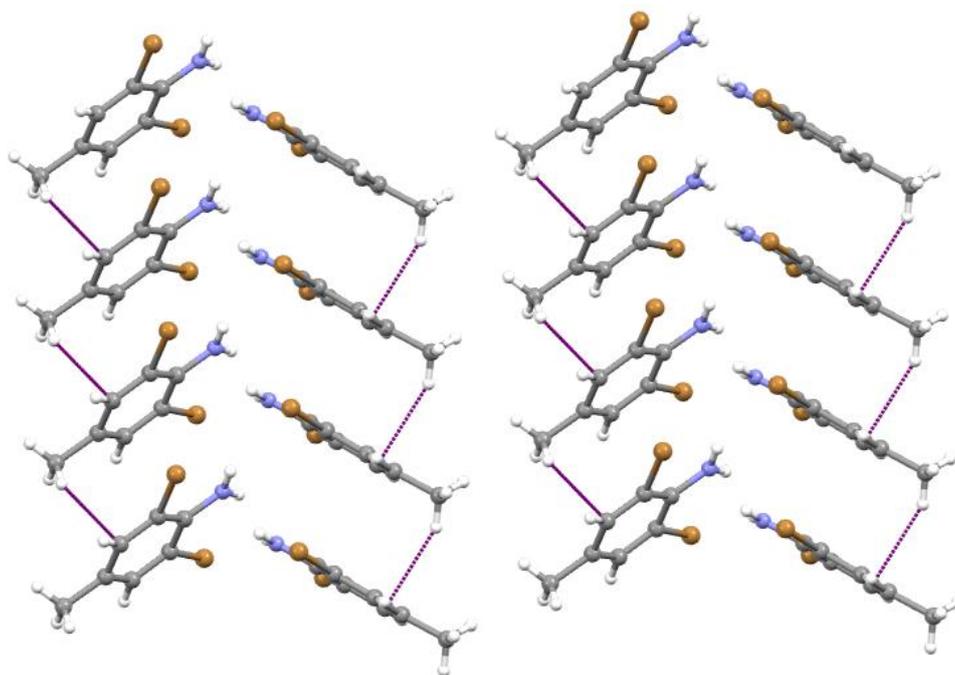


Figure V.6: Vue des interactions de type Cme-H...Car [C7-H72...C5=2.77Å]. Code de symétrie : [-1+x,y,z] selon le plan(001).

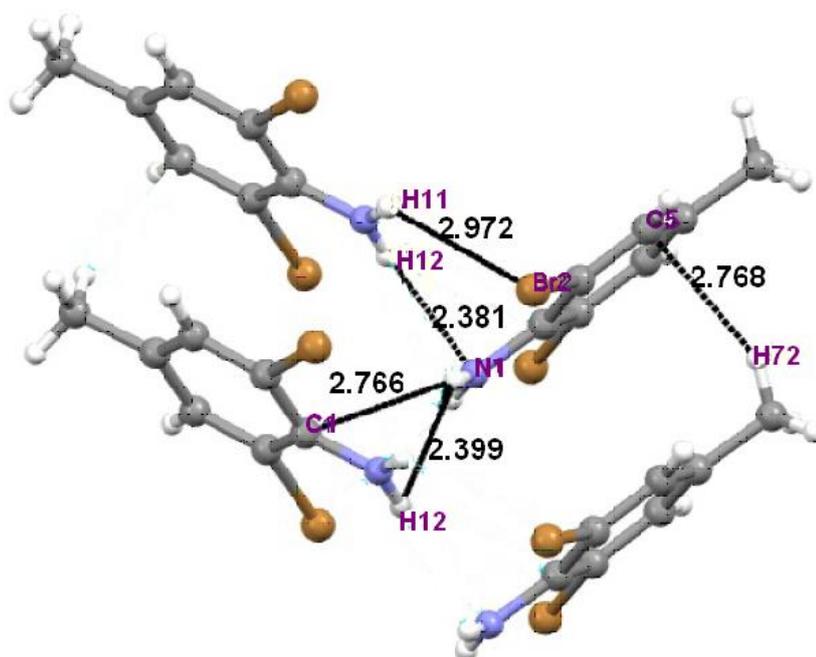


Figure V.7: Environnement de la molécule du DBMA entourée par les plus proches voisins.

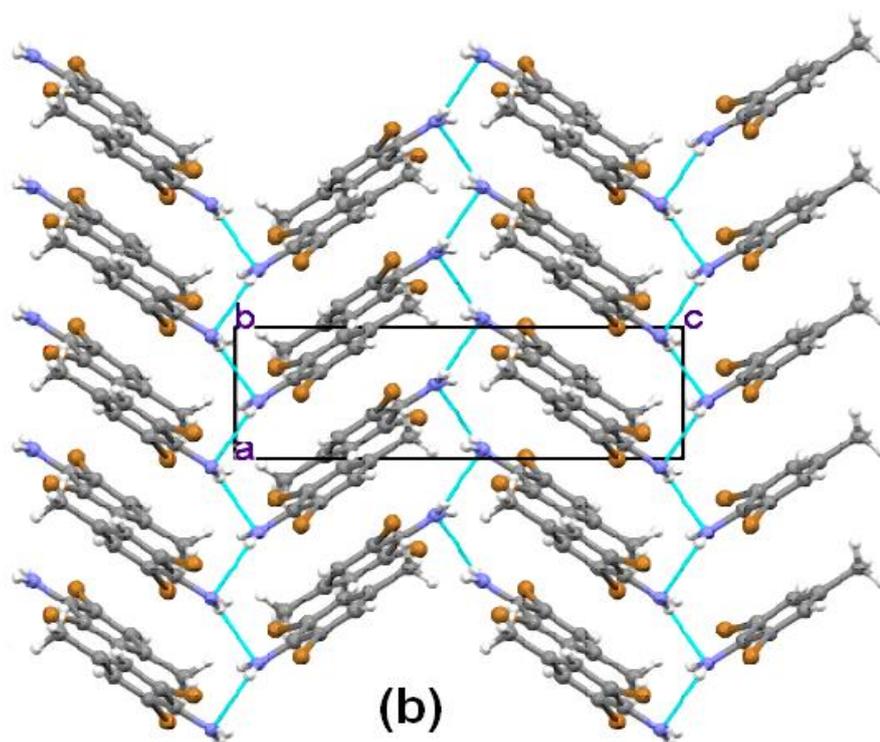
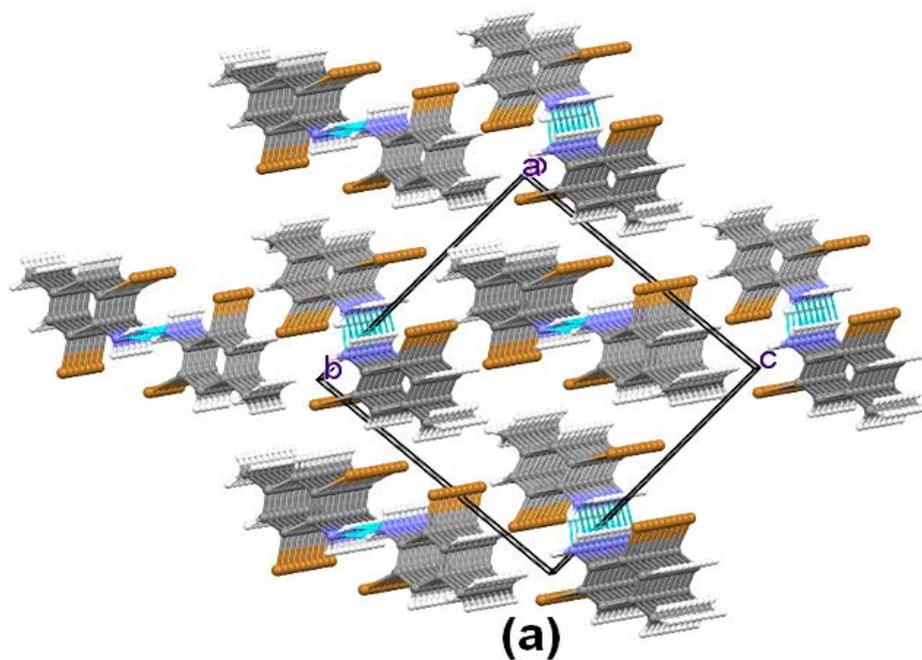


Figure V.8 : (a, b) : La géométrie d'interaction N1-H12...N1 suivant respectivement le plan *bc* et le plan *ac*.

V.2. Analyse des surfaces de Hirshfeld de DBMA à 200K

A l'aide du sous-programme TONTO[101] de Crystal Explorer en utilisant la méthode de Hartree-Fock avec la base STO-3G, nous avons créé la surface de Hirshfeld sur le potentiel électrostatique moléculaire allant de 0,08 a.u. (bleu) à -0,031 (rouge). Cette carte 3D du potentiel électrostatique moléculaire du DBMA est présentée dans les deux modes ; le mode transparent a révélé que les régions de potentiel négatif sont concentrées autour de l'atome d'azote et des bromes électronégatifs présents dans la molécule. On remarque que la plus intense zone négative est autour de l'atome N1 (accepteur). Les taches bleues montrent les régions de potentiel positif qui représentent les atomes d'hydrogènes d'amine (donneur) Figure V.9.(a, b).

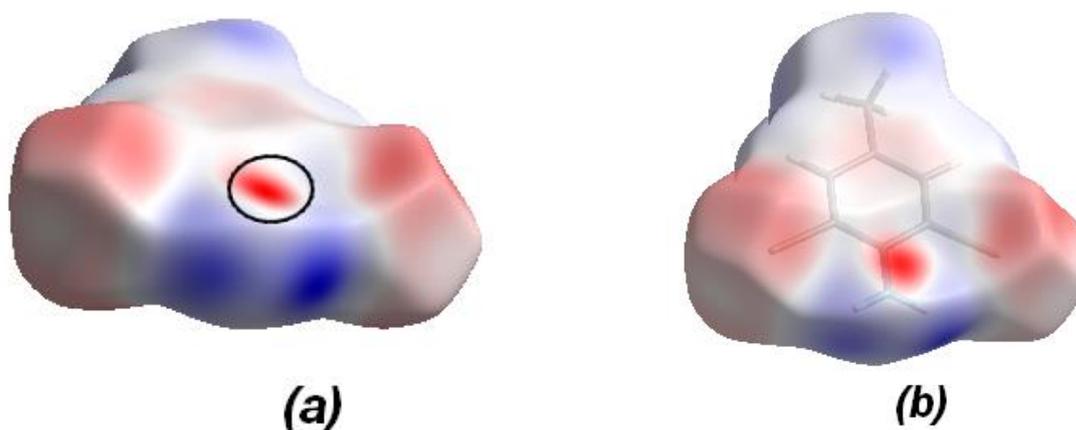


Figure V.9: La surface de Hirshfeld colorée selon *electrostatic potential* illustrant le potentiel électrostatique moléculaire du DBMA à 200K, respectivement non transparente et transparente.

L'examen du mode de représentation de d_{norm} de la Surface de Hirshfeld à basse température 200K construite en utilisant la distance de contact normalisée d_{norm} dans l'intervalle de 1.036 -0.290 a révélé la présence des taches rouges distribuées sur la Surface de Hirshfeld montrées par des cercles sur les figures V.10 (a,b). Ces taches permettent l'identification des contacts présents dans la structure. L'intensité de la couleur exhibe l'intensité des interactions intermoléculaires, ainsi les taches rouges vives représentent les plus fortes interactions du DBMA. La figure V.11 illustre l'environnement moléculaire entouré de la surface de Hirshfeld autour de l'unité asymétrique et permet de mettre en évidence les contacts ayant lieu entre les molécules.

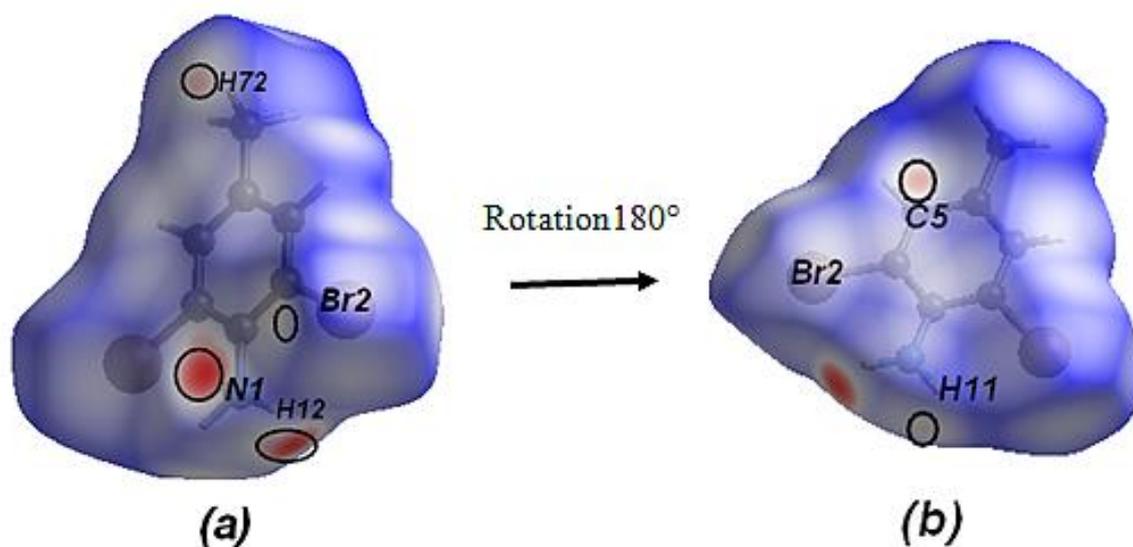


Figure V.10: (a) Représentation d_{norm} de la Surface de Hirshfeld du DBMA à 200K .(b) résultant d'une rotation de 180°

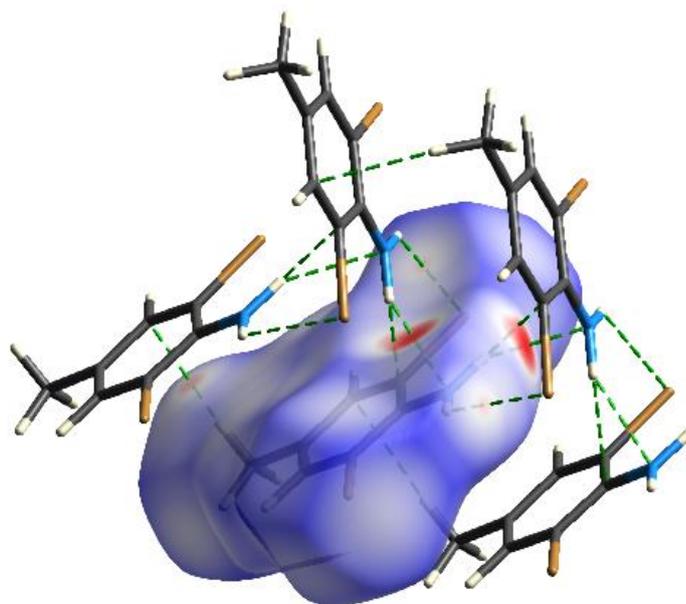


Figure V.11: Mode de représentation d_{norm} de la Surface de Hirshfeld visualisant l'environnement de la molécule avec les plus courtes distances du DBMA à 200K.

La figure V.12 ci- dessous représente la surface de Hirshfeld au mode **de** qui montrent les distances les plus courtes vers le noyau le plus proche à l'extérieur de la surface. Les taches oranges pâles plus intenses cartographiées sont identifiées par des flèches sur les deux côtés de la molécule, (figures V.12.(a) et (b)),et sont concentrées sur les atomes d'azote,

du brome Br2 et du carbone C5. Ces taches montrent la présence des donneurs et ou les accepteurs d'hydrogène et indiquent la présence des liaisons de type N-H...N, Br-H...N et C-H...C.

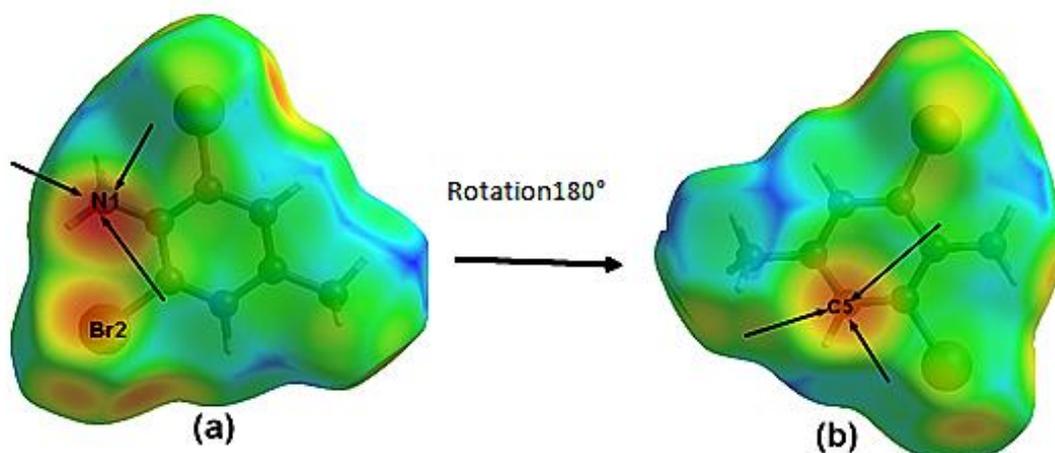


Figure V.12: Construction du mode de d_e de la Surface de Hirshfeld autour du DBMA à 200K sur les deux côtés de la molécule.

L'ensemble des cartes bidimensionnelles d'empreintes digitales résultant de la distribution des couples (d_e , d_i) montre les proportions et la nature des interactions données par le graphique 2D. Les contacts globaux et ceux délimités Br...H, H...H, H...C.N...H, C...C, Br...Br, C...Br, C...N, sont illustrés sur la figure V.13(a). Leurs contributions relatives à la surface sont quantifiées dans le tableau V.8

Tableau V.8: Pourcentage de contribution de différentes interactions intermoléculaires à la surface de Hirshfeld de (DBMA) à 200K.

contact	contribution%	contact	contribution%
Br....H/ H....Br	45,0	N....C/ C....N	1,6
Br....Br	3,2	H...H	26,2
Br....C/ C.... Br	2,2	H...C/C....H	16,1
N....H/H...N	1,7	C...C	3,9

Le graphique 2D (figure V.13.(b)), montre les paires (d_e , d_i) relatives des contacts résultant des atomes d'hydrogènes et Brome situés à la Surface de Hirshfeld qui présente la plus grande proportion (environ 45%). Ce graphique sous forme d'ailes avec deux extrémités

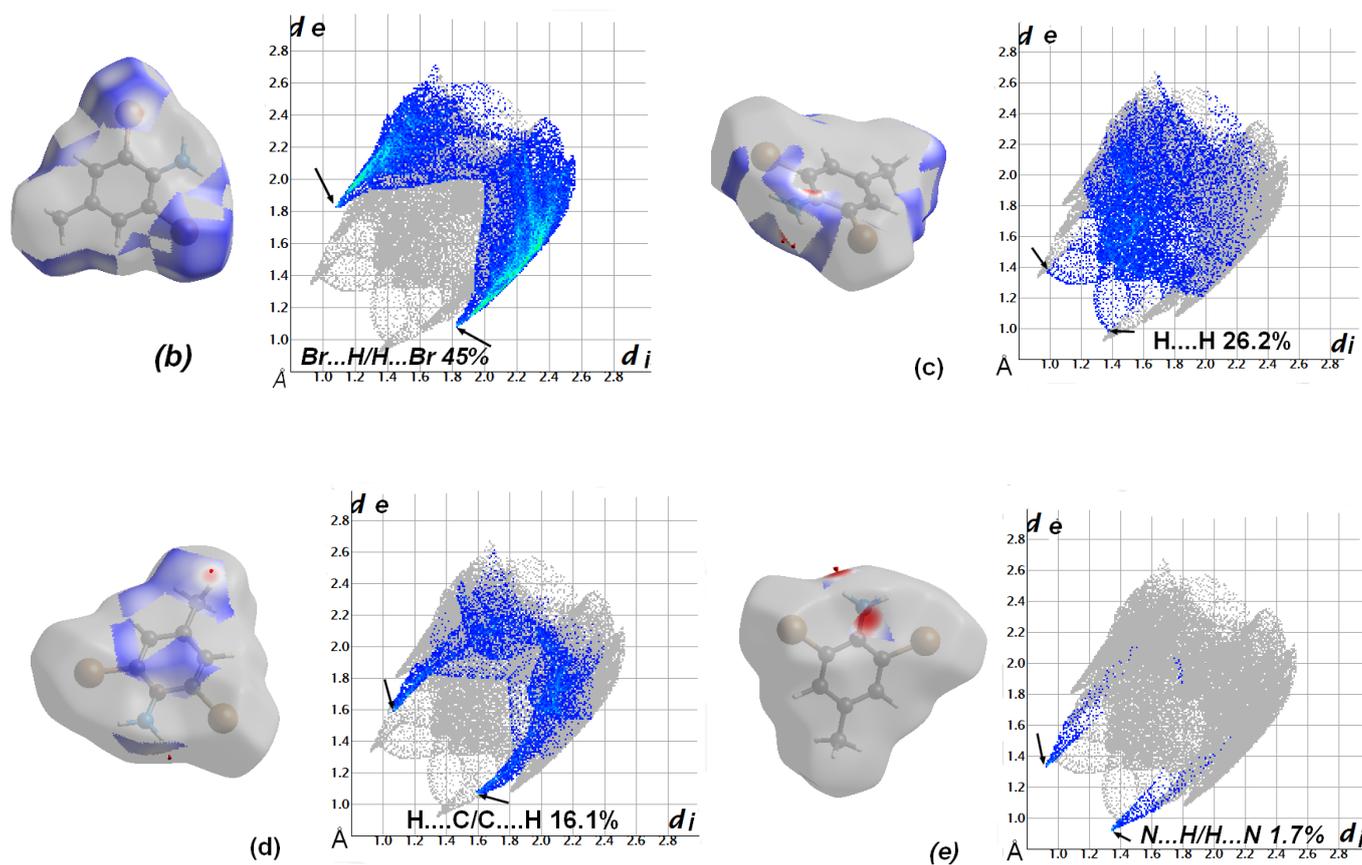
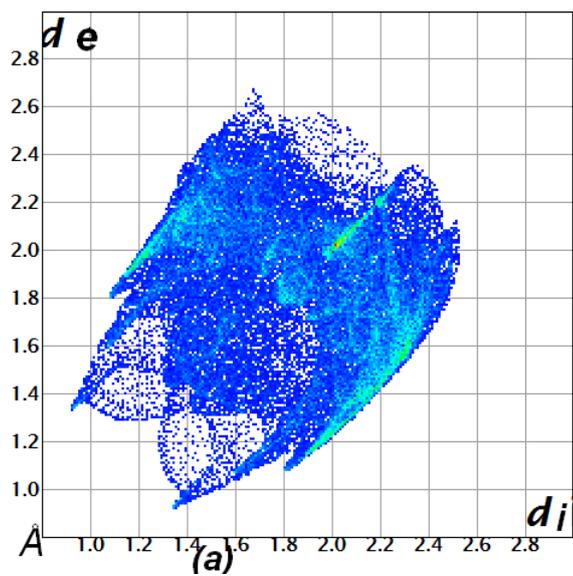
pointues des paires ($d_e=1.84$, $d_i=1.1$) Å et ($d_e=1.1$, $d_i=1.84$) Å, $d_e + d_i \sim 2.95$ Å dont les valeurs sont petites par rapport à la somme du rayon de van der Waals ($r_H+r_{Br}=3.15$ Å) correspond à la liaison N1-**H11**...**Br2**=2.97 Å code de symétrie $[-1/2+x, 1.5-y, -z]$.

Les interactions H...H représentées dans la figure V13(c) participent aux contributions des contacts de 26.2%. Les paires (d_e , d_i) avec un modèle distinct de deux extrémités sous forme d'arcs illustrées par des flèches avec une valeur minimale de $d_e+d_i=2.4$ Å égale la somme des rayons de van der Waals montre l'interaction faible de type N1-**H12**...**H12** (code de symétrie $[1/2+x, 1.5-y, -z]$).

L'empreinte digitale 2D pour la surface de Hirshfeld du DBMA de l'interaction H...C est montrée dans la figure.13(d) avec une participation de pourcentage environ de 16.1%. Cette figure est représentée sous forme de deux griffes avec une valeur minimale $d_e+d_i \sim 2,70$ Å (distance C...H de van der Waals. 2.90 Å), indique la liaison hydrogène intermoléculaire N1-**H12**...**C5** (code de symétrie $[1/2+x, 1.5-y, -z]$).

Le graphique 2D des contacts N...H/H...N participant à la surface de Hirshfeld avec une petite contribution de 1.7%, figure V13(e) sous forme de deux griffes symétriques courtes exhibe deux extrémités pointant vers les (d_e , d_i) de la somme $d_e+d_i \sim 2,35$ Å. Cette valeur $d_e+d_i \sim 2,35$ Å nettement inférieure à la somme des rayons de van der Waals ($r_H+r_N=2.75$ Å) traduit à la plus forte interaction des liaisons N1-**H12**.....**N1**.

Quant au reste des graphiques d'empreintes digitales pour la surface de Hirshfeld, figures V13 (f-l), ils décrivent les contacts C...C, Br...Br, C...Br, C...N. Toutefois, les points sont répartis à des distances (d_e , d_i) supérieures à leurs séparations respectives de van der Waals. Ceci est cohérent avec la répulsion entre les atomes ayant un potentiel négatif électrostatique dominant dans l'empilement moléculaire, où il y a absence d'interactions intermoléculaires spécifiques entre les chaînes de l'empilement moléculaires.



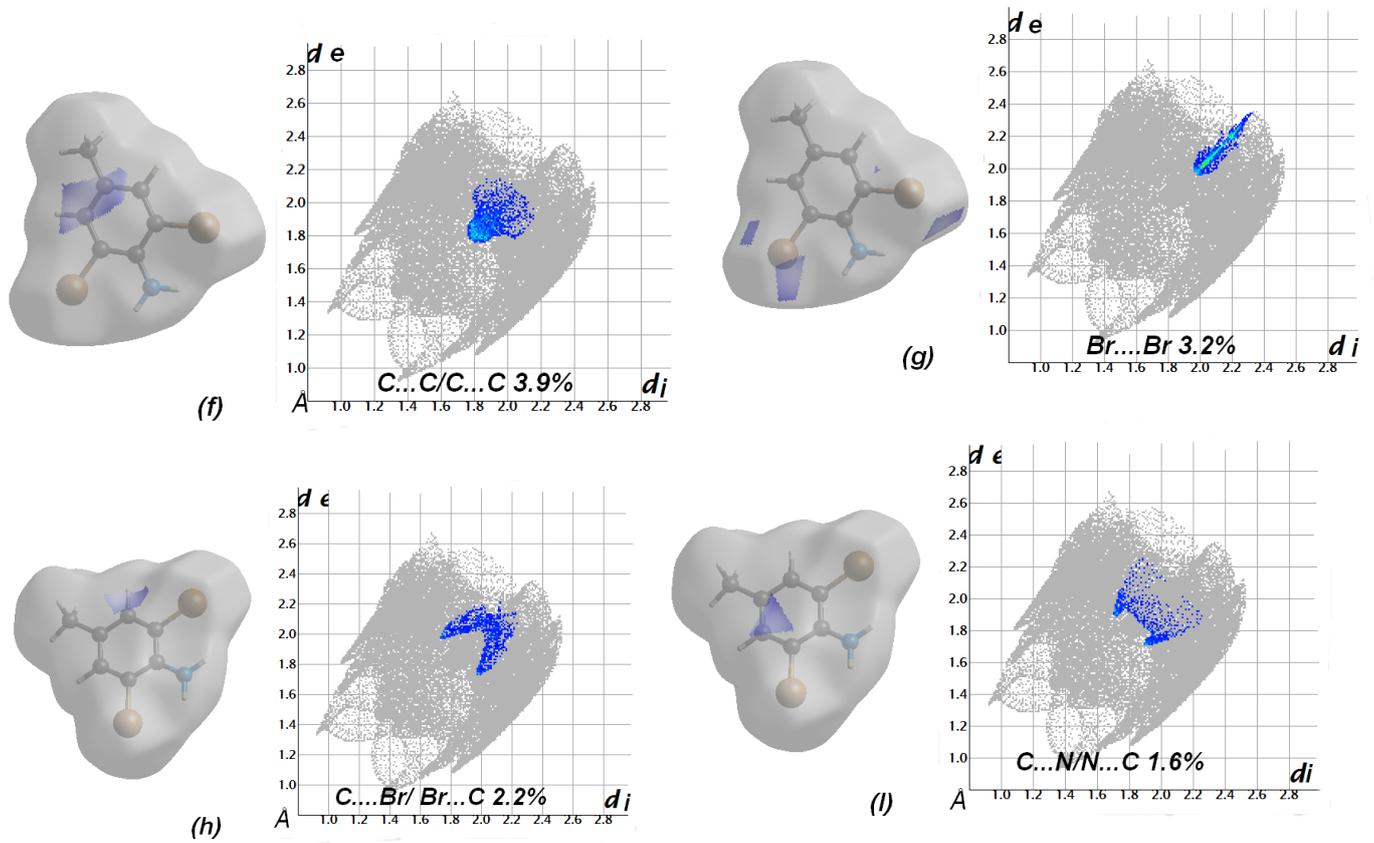


Figure V.13: Empreintes digitales présentant les points (d_e, d_i), dévoilant les proportions des différents contacts interatomiques du DBMA à 200K. Délimitées en (a) interaction globale, (b) $Br...H/H...Br$, (c) $H...H$, (d) $H...C/C...H$, (e) $N...H/H...N$, (f) $C...C$, (g) $Br...Br$, (h) $C...Br/Br...C$, (l) $C...N/N...C$.

V.3. La spectroscopie optique infrarouge et Raman du DBMA.

Le spectre infrarouge pour le dibrométhylaniline (DBMA) a été enregistré à température ambiante. L'analyse a été effectuée sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier dans la gamme (400 et 4000 cm^{-1}). Cette dernière sera particulièrement analysée dans ce travail, car c'est dans cette région qu'on trouve la plupart des modes de vibration interne des molécules organiques. Le spectre Raman de ce composé a été obtenu avec un spectromètre de type Bruker Senterra à température ambiante, ce qui a permis d'indiquer les bandes internes les plus intenses en IR et Raman.

Les spectres obtenus sont illustrés dans les figures (V.14 et V.15). Les données brutes collectées à partir des spectromètres sont analysées par le programme ORIGIN [102].

Le spectre IR du composé dibromométhylaniline montre des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans la molécule. Les bandes d'absorption associées aux vibrations d'élongation du groupement CH_3 et NH_2 sont trouvées dans la région 3400-2980 cm^{-1} , alors que les fréquences de vibrations d'élongation du squelette aromatique sont observées dans la gamme 1600 - 1000. cm^{-1} .

La spectroscopie optique (IR et Raman) doit permettre de mettre en évidence et de séparer les divers types de mouvements de la molécule dans la maille et des atomes individuels vibrant dans la molécule: chaque type de mouvement est en effet caractérisé par une fréquence propre et des propriétés de symétrie.

Ce travail sera repris dans le prochain chapitre où seront entrepris des calculs des modes normaux à partir de la mécanique quantique pour identifier et attribuer chacun des mouvements de la molécule.

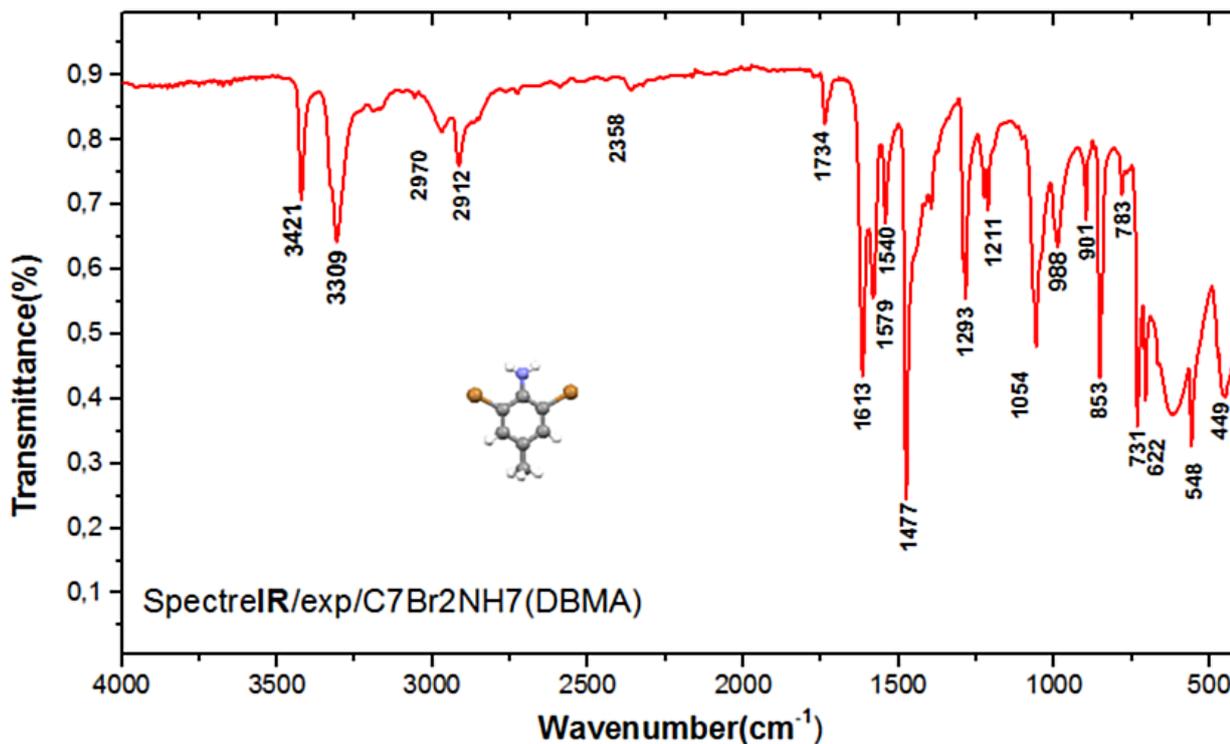


Figure V.14: Illustration du spectre expérimental IR de DBMA à 293K.

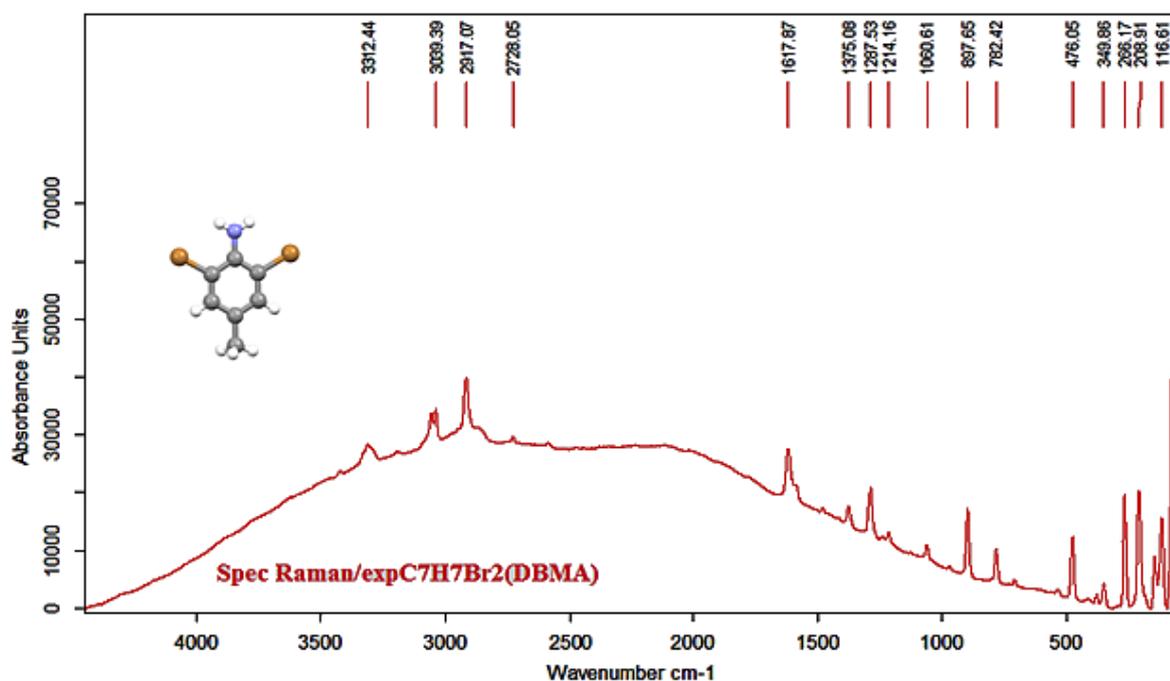


Figure V.15: Illustration du spectre expérimental Raman de DBMA à 293K

V.4. Spectres UV et propriétés optiques du dibrométhylaniline(DBMA)

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans l'éthanol en concentration 10^{-4} M à température ambiante à l'aide d'un appareil spectrophotomètre UV-Visible, à double faisceau « *Helios a-Unicam Spectronic* ». Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend de 200 à 400 nm, alors que celui du spectre visible est de 400 à 800 nm.

La spectroscopie d'absorption, conduisant expérimentalement à la détermination des longueurs d'ondes absorbées, permet ainsi d'obtenir la valeur d'écart ΔE entre niveaux électroniques et par conséquent des renseignements sur la structure électronique de l'édifice. Cette valeur permet d'évaluer le gap optique ΔE_g selon la formule:

$$\Delta E_g = \frac{hc}{\lambda_{\max}} = \frac{1240}{\lambda_{\max}}$$

Avec ΔE_g en eV, h (constante de Planck) = $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s ou $4,13 \cdot 10^{-15}$ eV, c (célérité) = 10^8 mS⁻¹. L'étude de la spectrophotométrie UV-visible du dibromométhylaniline(DBMA) a montré une bande d'absorption principale que l'on a attribuée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du système aromatique (figure V.16(a)). En utilisant la méthode de la dérivée seconde, figure V.16(b), on a pu déterminer λ_{\max} le gap optique correspondant à cette valeur qui est égale à **5.88** eV. La substitution de deux groupements méthyle par des atomes de bromes à partir du diaminomesitylène a vu le gap optique passer de 4.05eV (DAM) à 5.88 eV (DBMA).

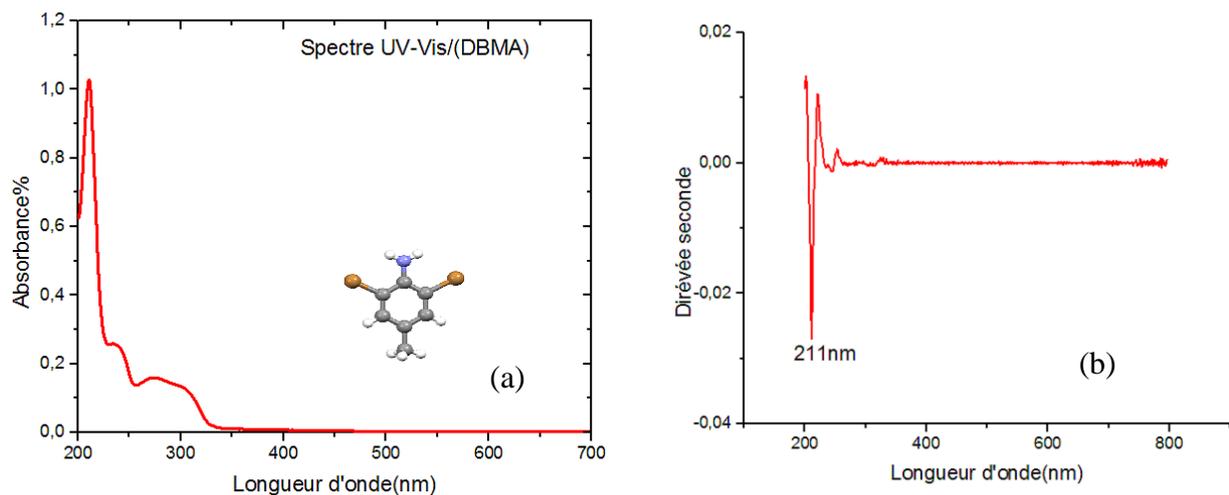


Figure V.16: (a) Spectre d'absorption UV-visible du DBMA, (b) détermination de la longueur d'onde λ_{\max} avec la méthode de seconde dérivée.

Grâce au programme Crystal Explorer et le sous-programme TONTO nous avons construit la Surface d'orbital qui donne l'architecture de la molécule à 200k du dibrométhylaniline à partir du fichier CIF suivant la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, dans l'intervalle $[-0.02, 0.02]$ Å avec la méthode de la DFT, la base STO -3G et la fonctionnelle d'échange et corrélation Becke88-LYP.

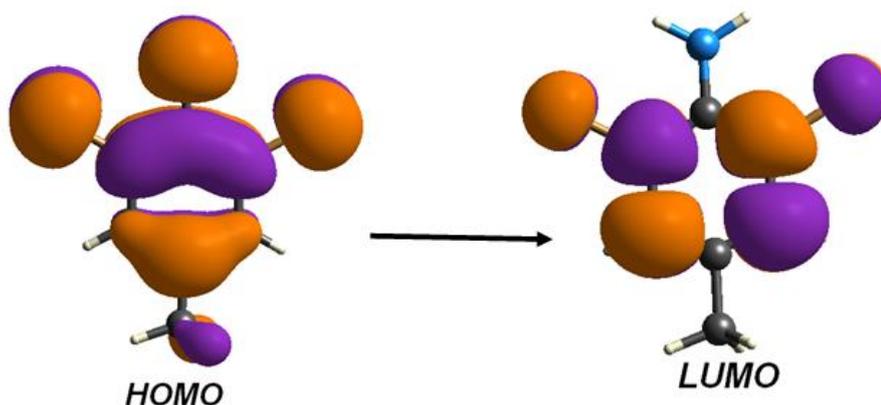


Figure V.17: La Surface Orbital montrant les Orbitales frontières responsables de la transition HOMO-LUMO du DBMA à 200k.

V.5. Conclusion

- Le 2,6 dibromo-4-méthylaniline aussi connu comme dibrométhylaniline cristallise dans le système orthorhombique.
- La conformation moléculaire moyenne dibrométhylaniline (DBMA) est obtenue à partir de la diffraction des rayons X à 200K.
- Le DBMA cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ avec $Z=4$. Comme le diaminomesitylène, aucun désordre n'est observé dans chacun de ces deux produits à la différence de ce qui est trouvé dans le DBM.
- La normale au plan moyen passant par les atomes de la molécule fait $35.43^\circ, 78.01^\circ$ et 75.23° respectivement avec les axes cristallographiques a , b et c .

- Les deux liaisons N-H contenues dans le plan moyen de la molécule peuvent être à l'origine d'une forte interaction d'origine répulsive avec les deux bromes avec un écart de 2.8 Å.
- A la différence de ce qui est trouvé dans le DAM, le groupement méthyle du DBMA a une liaison contenue dans le plan moyen de la molécule
- L'empilement des molécules du dibromométhylaniline se fait parallèlement entre elles suivant le plus court axe cristallographique a donc suivant la direction [100].
- La cohésion moléculaire dans le cristal selon l'axe a est en partie d'origine π - π , les molécules interagissent entre elles par des interactions de type N1-H12...N1.
- A partir des spectres IR et Raman expérimentaux du DBMA, nous avons étudié les modes de vibration interne et retrouvé de manière générale les fréquences calculées avec des écarts de quelques cm^{-1} qui seront détaillées dans le chapitre VI.
- L'analyse de la surface de Hirshfeld explique clairement l'étude des interactions intermoléculaires dans le dibromométhylaniline (DBMA) à 200K,
- Elle a permis de dresser une carte tridimensionnelle construite autour de l'unité asymétrique, pour analyser les empreintes digitales dans les environnements cristallins et déterminer la contribution de divers contacts intermoléculaires.
- Les contacts de type N...H/H...N, C...H/H...C, Br...H/H...Br et H...H contribuent presque avec 89%, ce qui démontrent que les liaisons hydrogène sont responsable de la cohésion dans le dibromométhylaniline.
- L'exploitation du spectre UV-visible montre une bande centrée à 211 nm. Cette bande peut être attribuée aux transitions de l'état initial π du cycle benzène à l'état excité π^* , avec un gap égale à 5.88 eV.
- Les spectres optiques expérimentaux seront amplement discutés et détaillés par comparaison aux résultats calculés dans le dernier chapitre.

PARTIE III

*LES CALCULS THÉORIQUES
COMPARÉS AUX RÉSULTATS
EXPÉRIMENTAUX*

Avant propos

Les amines aromatiques comme l'aniline et ses dérivés présentent d'énormes applications dans les domaines des sciences chimiques, biologiques, pharmaceutiques et des matériaux. La caractérisation spectroscopique des dérivés de l'aniline dans les états fondamentaux et excités attire une attention considérable pour mieux comprendre leurs propriétés moléculaires et leurs réactions chimiques [104]. Pour cela, nous avons enrichi l'étude expérimentale par des études théoriques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT en s'aidant de la chaîne de programme ADF (Amsterdam Density Functional en anglais). [105], dans lesquelles nous avons effectué des calculs pour déterminer la conformation moléculaire du diaminomésithylène DAM et le dibromométhylaniline DBMA.

Les calculs de la mécanique quantique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont capables de trouver très précisément des conformations moléculaires et alors peuvent fournir un certain nombre de propriétés spectroscopiques telles que les fréquences de phonons (modes externes ou modes de réseau) et les fréquences des modes internes moléculaires [106] [107].

Dans nos calculs de chimie quantique nous avons utilisé les fonctionnelles de d'échange corrélation « B3LYP » [Echange de Becke avec la corrélation LYP] , « BP86 » [Becke - Perdew] et la fonctionnelle « mPBE » [Perdew-Burke-Ernzerhof] pour les calculs de spectre Raman du diaminomesitylène dans la chaîne de programme ADF. Ce programme permet ainsi de générer des bases de très haute qualité quand la situation le requiert et qui sont suffisamment étendues pour déterminer les conformations moléculaires des deux produits, nous avons exploité la base « TZP » [Triple zéta et une fonction de polarisation]. Les coefficients de corrélation trouvés dans les calculs de longueurs et angles de liaison à partir de la fonctionnelle B3LYP et la base TZP sont respectivement de $R^2=0.983$ et $R^2=0.935$ par rapport à l'expérience pour le diaminomesitylène (DAM). Les résultats des calculs de la fonctionnelle BP86 et la même base présentent une régression $y=1.954x+0.053$ (avec le coefficient $R^2 = 0.993$) et de $y=1.967x+4.023$ (avec le coefficient $R^2 = 0.971$) par rapport aux résultats expérimentaux du dibromométhylaniline (DBMA) toujours respectivement pour les longueurs et les angles de liaison.

Après l'optimisation géométrique, nous avons effectué les calculs de spectre IR et Raman, avec les mêmes fonctionnelles sauf pour les calculs de spectre Raman du diaminomesitylène en utilisant la fonctionnelles mPBE. Il y a un bon accord entre les valeurs

expérimentales à température ambiante IR, Raman et les résultats calculés pour les fréquences correspondantes aux modes normaux. La conjugaison des résultats obtenus à partir de la chimie quantique (DFT) et les spectres expérimentaux (température ambiante) a permis l'attribution des différents modes de vibration de la molécule et leurs effets sur le reste de la molécule. La région (400-4000 cm^{-1}) sera analysée dans ce travail, car c'est dans cette région qu'on trouve la plupart des modes de vibration interne de ces molécules. Notre étude porte aussi sur les modes de torsion (0-200 cm^{-1}) des rotors (mouvement de rotation des méthyles) faiblement gênés qui sont fréquemment rencontrés dans les benzènes substitués (dans la partie théorique).

Pour pouvoir observer toutes les fréquences obtenues à partir de la DFT, des expériences à basse température sont nécessaires en spectroscopie IR, Raman et la diffusion inélastique des neutrons et la spectroscopie IR lointain.

Les longueurs d'onde des transitions optiques des deux composés et la représentation des orbitales frontières responsables des transferts de charge sont calculées dans le cadre de l'approximation TD-DFT.

Les résultats des calculs théoriques obtenus à partir de la chimie quantique seront comparés aux résultats expérimentaux. Constamment en développement, ces composés ont fait et font l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques.

CHAPITRE VI

***CONFORMATION MOLECULAIRE DU
DIAMINOMESITYLENE (DAM) ET LA
SPECTROSCOPIE IR, RAMAN ET UV-VISIBLE
CALCULÉE A PARTIR DE LA DFT COMPARÉES
AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX.***

VI.1. Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT du DAM.

La conformation du diaminomésitylène(DAM) a été calculée à partir de la fonctionnelle B3LYP avec la base TZP, elle donne une géométrie de symétrie C_s . Cette géométrie de la molécule du diaminomésitylène correspond bien à la conformation la plus stable avec une énergie de liaison $E = -6.188207031353431$ hartree (-168.3897) eV. Elle est donc retenue pour décrire la géométrie moléculaire. La polarité de la molécule du diaminomésitylène trouvée à partir de ces calculs théoriques est 1.96080042 Debyes. Les paramètres géométriques trouvés par les calculs de la DFT sont rassemblés dans le tableau (VI.1). La conformation moléculaire du diaminomésitylène C_s est illustrée dans la (figure VI.1), avec les longueurs et les angles de liaison interatomiques.

L'exploitation des résultats obtenus par le calcul théorique à partir de la fonctionnelle B3LYP et la base TZP propose les écarts de 0.7° et 3.7° pour les méthyles, 0.4° et 2.2° , pour les amines et entre 0.8° et 2.2° pour les angles de torsion du cycle aromatique Car-Car-Car-Car, ces valeurs sont très proches des valeurs expérimentales de la diffraction des rayons X.

Les deux liaisons $C_{Me}-H$ des méthyles entourant Car-H sont orientées d'une part et d'une autre du plan moyen de la molécule $C4-C3-C31-H311=-0.4^\circ$, $C4-C5-C51-H513=0.4^\circ$. Ce résultat est trouvé dans la partie expérimentale mais avec un écart plus important par rapport à ce plan (Chapitre IV). C'est la même chose pour la liaison $C_{ar}-H$ contenue dans le plan du cycle benzénique de la molécule du DAM avec un angle dièdre $C2-C3-C4-H41=180.1^\circ$. A la différence de l'expérience, le méthyle compris entre les deux amines présente une liaison hydrogène perpendiculaire au plan moyen de la molécule avec un angle dièdre $C2-C1-C11-H112=90.5^\circ$, ce qui a été déjà observé dans le triiodomésitylène (TIM) [91] et le dinitromésitylène [97]. Le périmètre du cycle aromatique trouvé à partir de cette fonctionnelle est 8.408 \AA et de $8.364(3) \text{ \AA}$ pour l'expérience. Les longueurs de liaison Car-N = 1.408 \AA et la distance moyenne Car- C_{Me} = 1.510 \AA sont en accord avec celles répertoriées dans la littérature. Les plus courtes longueurs de liaison du cycle aromatique sont adjacentes à la liaison Car-H et correspondent à $C4-C5=1.391 \text{ \AA}$.

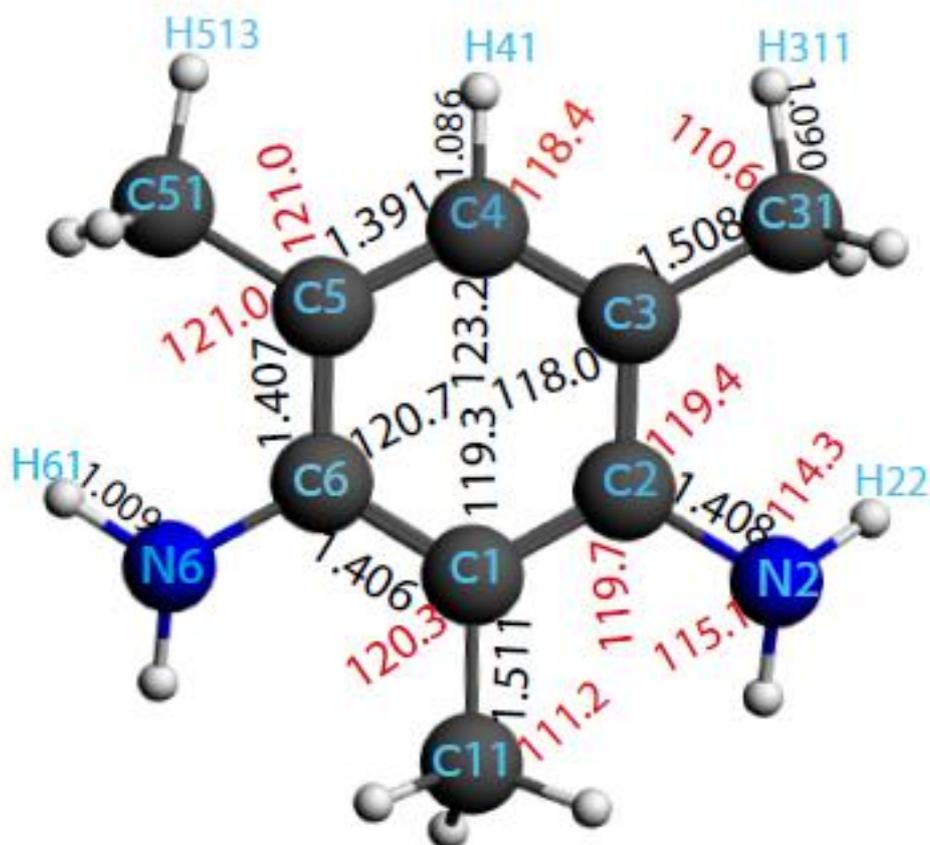


Figure VI .1 : Conformation moléculaire de la molécule du diaminomésitylène (symétrie C_s) obtenue à partir de la DFT (B3LYP, TZP).

Les valeurs des angles exo cycliques $C_{ar}-C_{ar}-C_{Me}$ orientés vers les NH_2 sont de 121.0° , comparés aux valeurs expérimentales, sont légèrement plus grandes, elles sont de $121.2^\circ(2)$ et $121.8^\circ(2)$. Les angles $C_{ar}-C_{ar}-H$ adjacents à la liaison $C_{ar}-H$ font chacun 118.4° avec une différence de $\pm 1.3^\circ$ par rapport à l'expérience pour l'angle situé en face la liaison la plus déclinée $C_{Me}-H$. Comme déjà observé dans les résultats de la diffraction des rayons X, les plus grands angles endo cyclique sont observés en face la liaison $C_{ar}-H$ ($C_3-C_4-C_5$)= 123.2° avec une différence de 0.5° entre l'expérience et les calculs théoriques. Les angles endocycliques en face les deux éléments accepteurs NH_2 ont augmenté de 0.7° par rapport à 120° alors que les angles en face l'élément donneur méthyle ont diminué de 2° par rapport à $2\pi/3$ l'angle du cycle benzénique considéré comme un hexagone régulier.

Tableau VI.1: Paramètres géométriques du (DAM) à partir de la DFT (B3LYP, TZP)

Symétrie Cs	Paramètres	DFT/B3LYP/TZP
Longueurs de liaison (Å)	N2—C2	1.408
	N6—C6	1.408
	C1—C2	1.406
	C1—C6	1.406
	C1—C11	1.511
	C2—C3	1.407
	C3—C4	1.391
	C3—C31	1.508
	C4—C5	1.391
	C5—C6	1.407
	C5—C51	1.508
	C4—H41	1.086
	N2—H21	1.009
	N2—H22	1.009
	N6—H61	1.009
	N6—H62	1.009
	C11—H111	1.091
	C11—H112	1.097
	C11—H113	1.091
	C31—H312	1.097
	C31—H311	1.090
	C31—H313	1.095
	C51—H511	1.095
C51—H512	1.097	
C51—H513	1.090	
Angles de valences (°)	C2—C1—C6	119.3
	C2—C1—C11	120.3
	C6—C1—C11	120.3
	C1—C2—N2	119.7
	C1—C2—C3	120.7
	N2—C2—C3	119.4
	C2—C3—C4	118.0
	C2—C3—C31	121.0
	C4—C3—C31	121.0
	C3—C4—C5	123.2
	C4—C5—C6	118.0
	C4—C5—C51	121.0
	C6—C5—C51	121.0
	N6—C6—C5	119.4
	N6—C6—C1	119.7
	C5—C6—C1	120.7
C3—C4—H41	118.4	

	C5—C4—H41	118.4
	C1—C11—H111	111.2
	C1—C11—H112	112.8
	H111—C11—H113	106.5
	H111—C11—H112	107.5
	H21—N2—H22	110.6
	C2—N2—H21	115.1
	H61—N6—H62	110.6
	C3—C31—H313	112.0
	H311—C31—H313	107.5
	C5—C51—H511	112.1
	C5—C51—H512	112.2
	C1—C11—H113	111.2
	C3—C31—H311	110.6
	H112—C11—H113	107.5
	C3—C31—H312	112.2
	H311—C31—H312	107.1
	H511—C51—H512	107.2
	C5—C51—H513	110.6
	H511—C51—H513	107.5
	H512—C51—H513	107.1
Angles de torsion(°)	C1-C2-C3-C4	1.0
	C1-C2-C3-C31	181.2
	C2-C3-C4-C5	0.8
	C2-C3-C4-H41	180.1
	C31-C3-C4-C5	180.7
	C3-C4-C5-C6	359.2
	C3-C4-C5-C51	179.3
	C4-C5-C6-N6	182.2
	C4-C5-C6-C1	359.0
	C51-C5-C6-N6	2.0
	C51-C5-C6-C1	178.8
	C2-C1-C6-N6	179.6
	C2-C1-C6-C5	2.8
	C11-C1-C6-N6	0.5
	C11-C1-C6-C5	183.7
	N2-C2-C3-C4	177.8
	N2-C2-C3-C31	358.0
	C6-C1-C2-N2	180.4
	C6-C1-C2-C3	357.2
	C11-C1-C2-N2	359.5
	C11-C1-C2-C3	176.3
	C31-C3-C4-H41	359.9
	C4-C3-C31-H311	359.6
	C6-C5-C51-H513	180.6
	C4-C5-C51-H513	0.42
	C2-C3-C31-H311	179.4
	C2-C1-C11-H111	211.3
	C2-C1-C11-H112	90.5

	C2-C1-C11-H113	329.7
	C4-C5-C51-H511	120.3
	C4-C5-C51-H512	240.9
	C4-C5-C51-H513	0.4
	H22-N2-C2-C3	20.5
	H21-N2-C2-C3	150.0
	H61-N6-C6-C1	339.5
	H62-N6-C6-C1	210.0
	C2-C3-C31-H312	298.9
	C2-C3-C31-H313	59.5

VI.2. Comparaison des résultats calculés à partir de la DFT de la conformation moléculaire avec les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X du diaminomésithylène (DAM).

Nous avons exploité les méthodes de la chimie quantique basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour la molécule isolée, pour estimer l'importance relative aux interactions inter moléculaires avec l'étude complète de l'influence du choix de la fonctionnelle et la base sur les géométries et les fréquences de vibration, et la diffraction des rayons X dans la partie expérimentale pour les interactions inter moléculaires et intra moléculaires. La géométrie optimisée est comparée à celle de la structure caractérisée expérimentalement par diffraction des rayons X sur monocristal.

Les tableaux VI.2, VI.3 et les figures VI.2, VI.3 résument, de manière générale, les accords entre les valeurs obtenues expérimentalement (angles et longueurs de liaisons) et celles calculées par la DFT. L'équation (1.VI) de la valeur absolue de l'erreur relative a été utilisée pour calculer l'accord entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques.

$$Ecart(\%) = \left| \frac{Val_{exp} - val_{thé}}{val_{exp}} \right| \times 100 \quad Eq(1.IV)$$

La fonctionnelle B3LYP présente la plus grande stabilité. Cette conformation a trouvé des valeurs sur les angles de valence et des longueurs de liaison très proches des résultats expérimentaux.

Les longueurs de liaison autres que les liaisons des atomes d'hydrogènes où ils ne sont pas pris en compte, obtenues par la fonctionnelle B3LYP et la base TZP, sont proches des valeurs expérimentales avec un écart moyen de l'ordre de 0.48%, avec les valeurs expérimentales. Nous notons un bon accord des résultats théoriques des longueurs de liaison

Car-C_{Me} .C5-C51 qui présentent un bon accord avec l'expérience. L'écart le plus important avec l'expérience est (1.29%) pour la liaison N2-C2.

Concernant les angles de liaison (les atomes d'hydrogène non compris), l'écart moyen entre les résultats du calcul obtenu à partir de la fonctionnelle B3LYP (TZP) et la diffraction des rayons X est d'ordre de 0.30 % par rapport à l'expérience, donc la fonctionnelle B3LYP et la base TZP donne un bon accord avec l'expérience pour les angles de liaison.

Tableau VI.2 : Ecart des longueurs de liaison calculées à partir de la DFT (B3LYP, TZP) et celles obtenues par la diffraction des rayons X à 293K

Distances de liaison (Å)	Expérimentales	Théoriques	
		(B3LYP/TZP)	ECART(%)
N2-C2	1,390	1,408	1,29
C1-C2	1,396	1,406	0,72
C1-C6	1,396	1,406	0,72
C3-C4	1,384	1,391	0,51
C4-C5	1,384	1,391	0,51
C5-C6	1,401	1,407	0,43
N6-C6	1,414	1,408	0,42
C2-C3	1,403	1,407	0,29
C1-C11	1,507	1,511	0,27
C3-C31	1,510	1,508	0,13
C5-C51	1,508	1,508	0,00
Ecart moyen			0.48

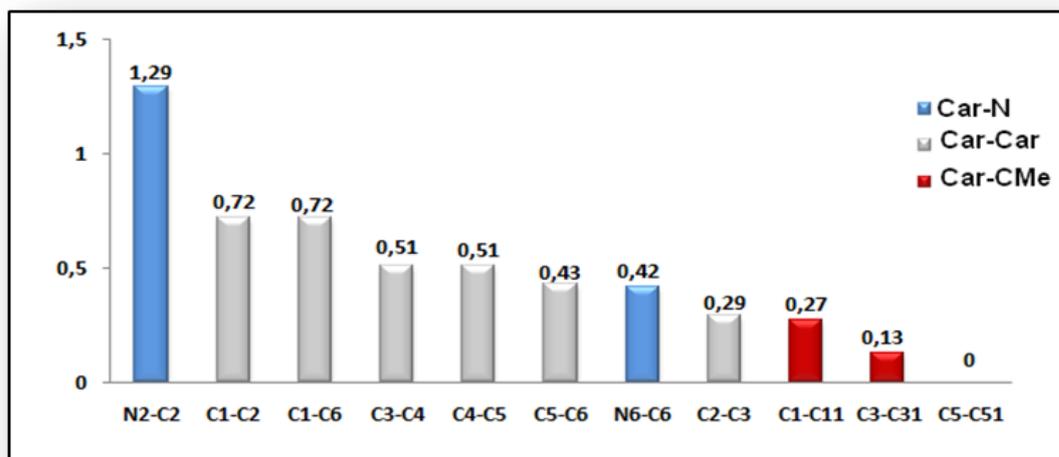


Figure VI.2: Histogramme des valeurs absolues des erreurs relatives entre les résultats expérimentaux et théoriques (B3LYP/TZP) pour les longueurs de liaison

Tableau VI.3: Ecart entre les angles de liaison calculés à partir de la DFT (B3LYP, TZP) et ceux obtenus par la diffraction des rayons X à 293K

ANGLE (°)	Expérimentales	Théoriques		Ecart (%)
		B3LYP/TZP		
C6-C5-C51	121,8	121,0		0,66
N2-C2-C3	120,0	119,4		0,50
C4-C5-C6	117,5	118,0		0,43
C2-C1-C11	119,8	120,3		0,42
C3-C4-C5	123,7	123,2		0,40
N6-C6-C5	119,0	119,4		0,34
C2-C1-C6	119,7	119,3		0,33
N6-C6-C1	120,1	119,7		0,33
C2-C3-C4	117,7	118,0		0,25
C6-C1-C11	120,6	120,3		0,25
C4-C5-C51	120,7	121,0		0,25
C1-C2-N2	119,5	119,7		0,17
C1-C2-C3	120,5	120,7		0,17
C2-C3-C31	121,2	121,0		0,17
C5-C6-C1	120,8	120,7		0,08
C4-C3-C31	121,1	121,0		0,08
Ecart moyen				0,30

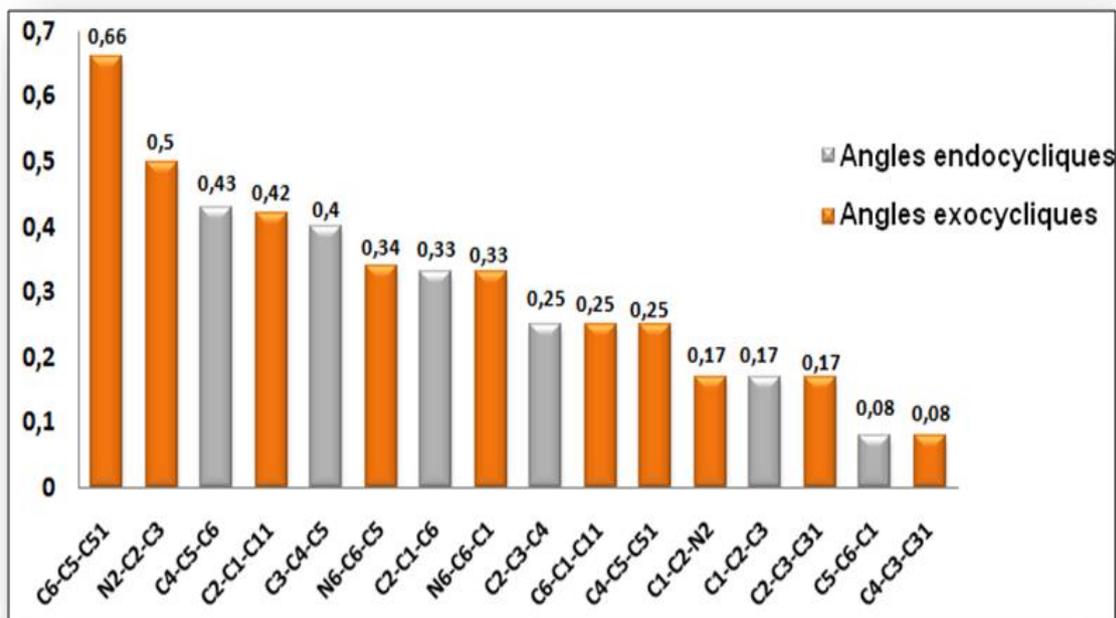


Figure VI.3: Histogramme des valeurs absolues des erreurs relatives entre les résultats expérimentaux et théoriques (B3LYP/TZP) pour les angles de liaison du (DAM)

L'étude de corrélation linéaire entre les résultats expérimentaux et théoriques, est représentée dans les figures (VI.4, VI.5). Les courbes de corrélation sont faites en utilisant la méthode des moindres carrés que nous avons présentée dans le chapitre II, dont les conditions d'optimisation de géométrie sont la fonctionnelle GGA-BLYP(TZP). On constate que de manière générale, on obtient une très bonne correspondance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales pour les longueurs de liaison, le coefficient de corrélation égalant 0.983 (nous avons pris les trois chiffres après la virgule pour les longueurs de liaison) Néanmoins le coefficient de corrélation pour les angles de liaison $R^2 = 0.935$ est moins bon que celui des longueurs de liaison.

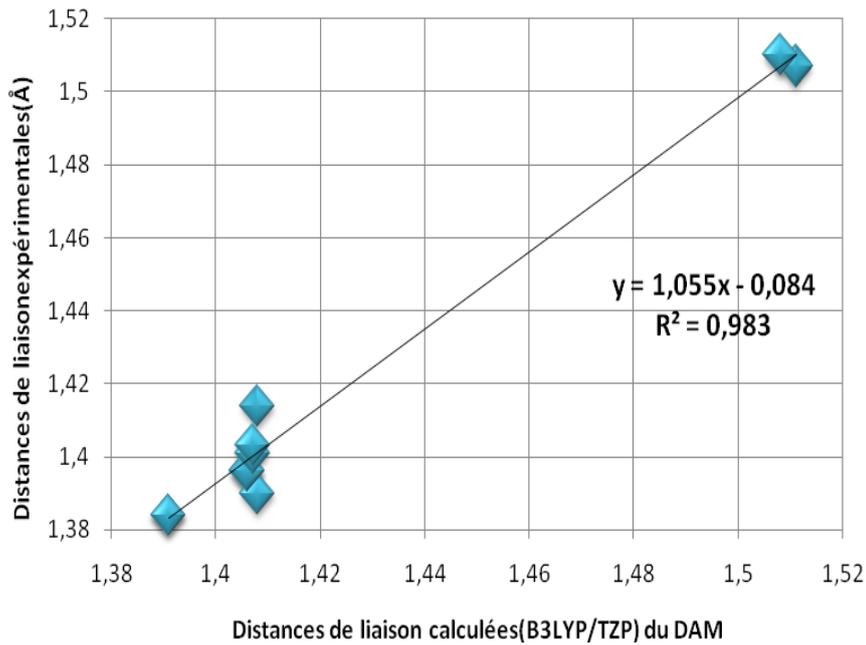


Figure VI.4: Courbe de corrélation des distances de liaison DFT (B3LYP/TZP)/expérience du DAM

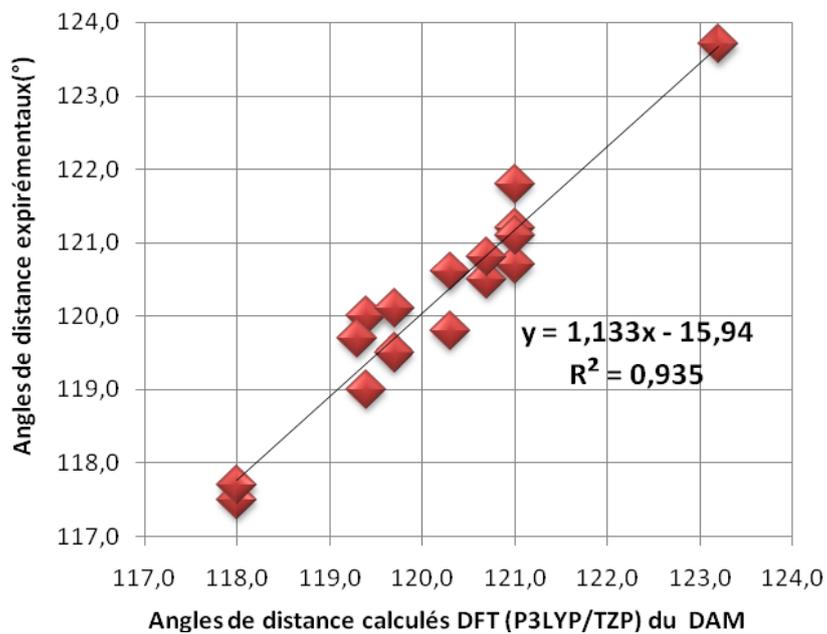


Figure VI.5 : Courbe de corrélation des angles de liaison DFT (B3LYP/TZP)/expérience du DAM

VI.3. Modes internes calculés à partir de la (DFT) de la molécule du DAM comparés aux résultats expérimentaux de la spectroscopie IR, Raman.

Un calcul théorique basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la fonctionnelle B3LYP (TZP) a donné une conformation moléculaire optimale Cs en bon accord avec l'expérimental (la structure obtenue à partir de la diffraction des rayons X).

Les résultats cristallographiques de la structure obtenue à partir de la diffraction des rayons X, nous ont aidés dans le choix des fonctionnelles et des jeux de base utilisés lors de l'optimisation moléculaire et puis dans les calculs des fréquences de symétrie relatifs aux modes internes à partir de la DFT. Le spectre expérimental nous a aidés de retrouver de manière générale les fréquences calculées avec des écarts de quelques cm^{-1} , dans les calculs théoriques on a utilisé la fonctionnelle B3LYP (TZP) pour les calculs de l'infrarouge et la fonctionnelle mPBE (TZP) pour calculer l'intensité Raman. Les écarts trouvés à partir de l'expérience de quelques cm^{-1} sont acceptables comparés à ce qui est généralement admis dans la littérature. Ces écarts peuvent être améliorés si des enregistrements sont faits à basse température (5-20 K). L'analyse et l'attribution des résultats de calcul des différents modes de vibration seront complétées par d'autres résultats expérimentaux à basse température (INS diffusion inélastique des neutrons).

Pour la comparaison visuelle, les spectres FT-IR et Raman observés et simulés du DAM plus les modes normaux sélectionnés ont été représentés dans une échelle de fréquences communes aux Figures VII 6-9, respectivement.

Afin de comprendre les excitations décelées dans la spectroscopie Raman et IR, il faut pouvoir faire la comparaison avec des composés similaires et les résultats obtenus à partir des calculs de la mécanique quantique DFT. La description de ces mouvements est présentée dans les paragraphes suivants VI.3.1. Le traitement des attributions de ces fréquences de vibrations calculées et comparées aux résultats expérimentaux sont faits en s'aidant des logiciels ADF.

Dans l'ensemble, les vibrations internes se divisent en deux catégories principales: La première correspond aux vibrations de déformation (bending), déformations planes des angles et les déformations des angles de torsion hors du plan.

La deuxième catégorie correspond aux vibrations d'élongation (étirement) ou de valence (variation des longueurs de liaison symétrique ou asymétrique). Elles sont rassemblées dans le tableau suivant. VI.4

Tableau VI.4: Les différents types de modes de vibration moléculaire

La dénomination des modes de vibration moléculaire

Symbole	Mode de vibration
	<i>Vibrations de déformation (bending)</i>
δ	Déformation symétrique dans le plan (scissoring)
γ_{r}	Déformation asymétrique dans le plan (rocking)
ω	Déformation symétrique hors du plan (wagging)
τ	Déformation asymétrique hors du plan (twisting)
	<i>Vibrations d'élongation (stretching)</i>
ν_{s}	Elongation symétrique
ν_{as}	Elongation asymétrique

Dans le cas des produits benzéniques, on remarque aussi la déformation des cycles aromatiques comme respiration (breating), (butterfly) ou autres déformations.

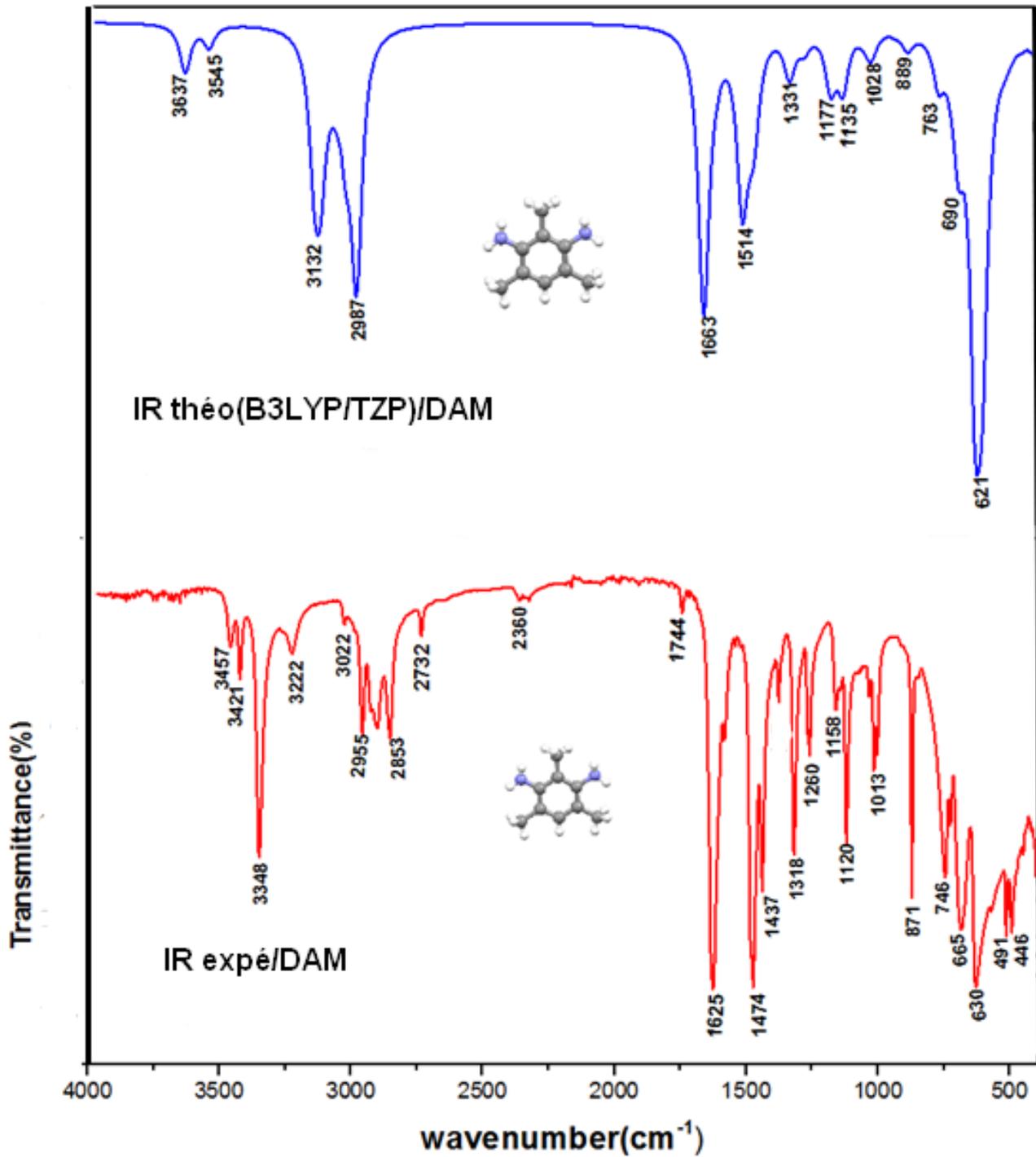


Figure VI.6 : Comparaison du spectre IR expérimental de DAM avec le spectre calculé à partir de la DFT : (en rouge) spectre observé à 293 K, (bleu) spectre calculé avec B3LYP/TZP

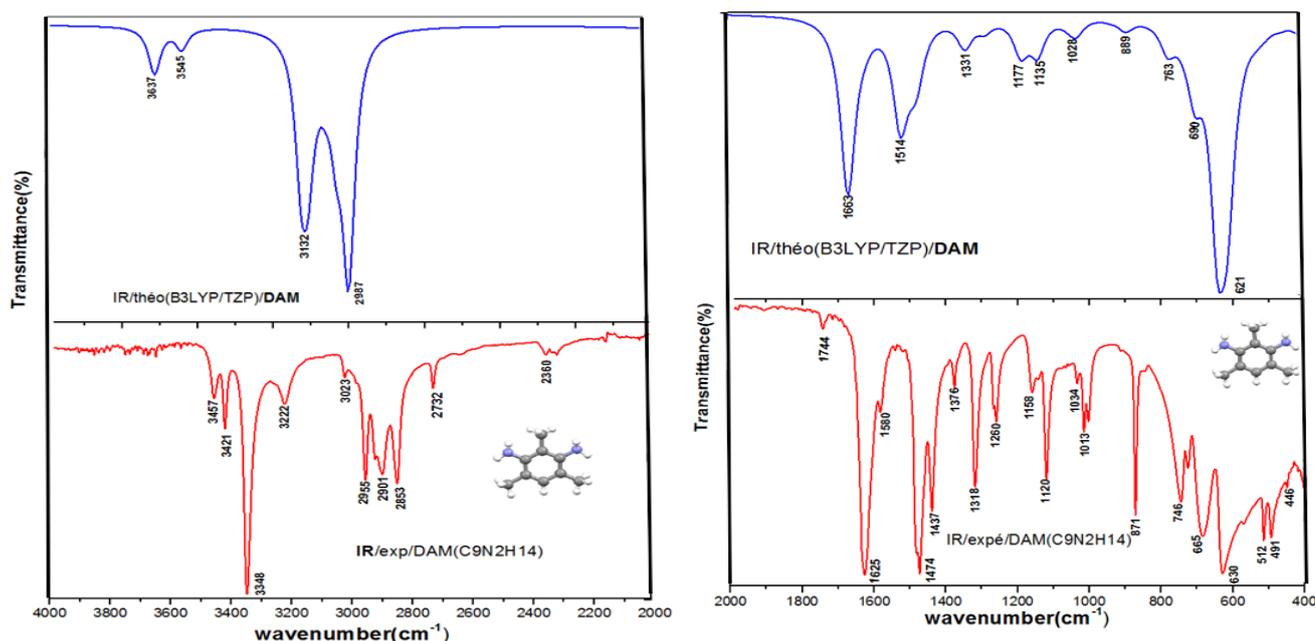


Figure VI.7: Les spectres expérimentaux et simulés IR séparés dans les deux gammes $400\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ et $2000\text{-}4000\text{cm}^{-1}$.

Parmi les $3N-6$ modes normaux trouvés à partir des calculs théoriques qui correspondent à 69 fréquences et appartenant au groupe ponctuel C_s $\Gamma_{(3N-6)} = 37AA + 32AAA$, 32 modes sont de symétrie AAA et les 37 autres restants appartiennent à la symétrie AA. Les coordonnées de symétrie locales, sont définies en termes internes coordonnées de valence suivant la recommandation IUPAC [108].

L'analyse spectrale vibratoire est réalisée sur la base des vibrations caractéristiques du groupe amine, le cycle benzénique, la liaison Car-H et le groupe méthyle. Les nombres d'ondes calculées, leurs intensités IR et Raman correspondant à différents modes sont répertoriés dans le tableau 5.VI ainsi que les affectations détaillées.

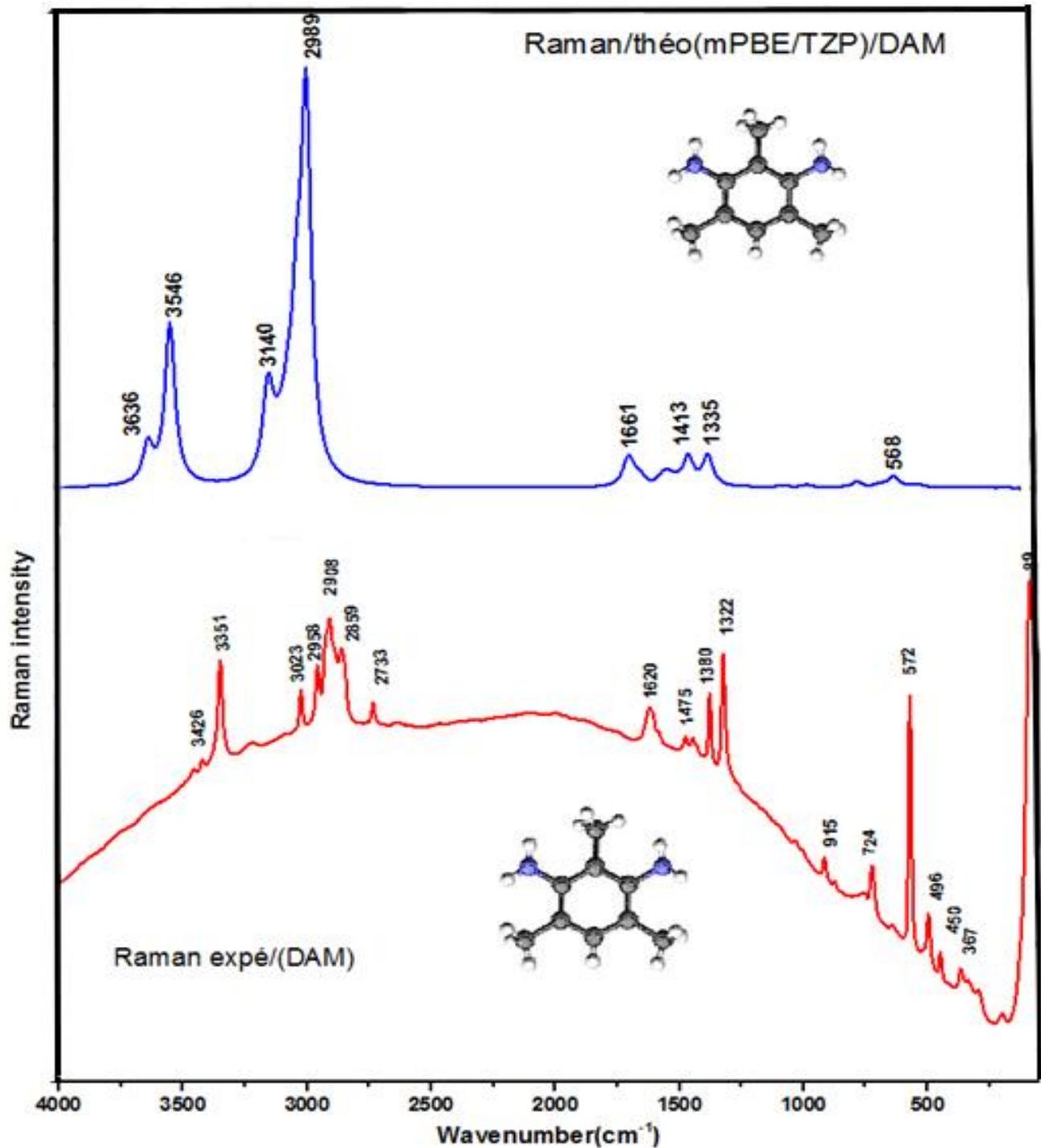


Figure VI.8 : Comparaison du spectre IR expérimental observé à 293 K(rouge) de DAM avec le spectre calculé (en bleu) à partir de DFT mBPE/TZP.

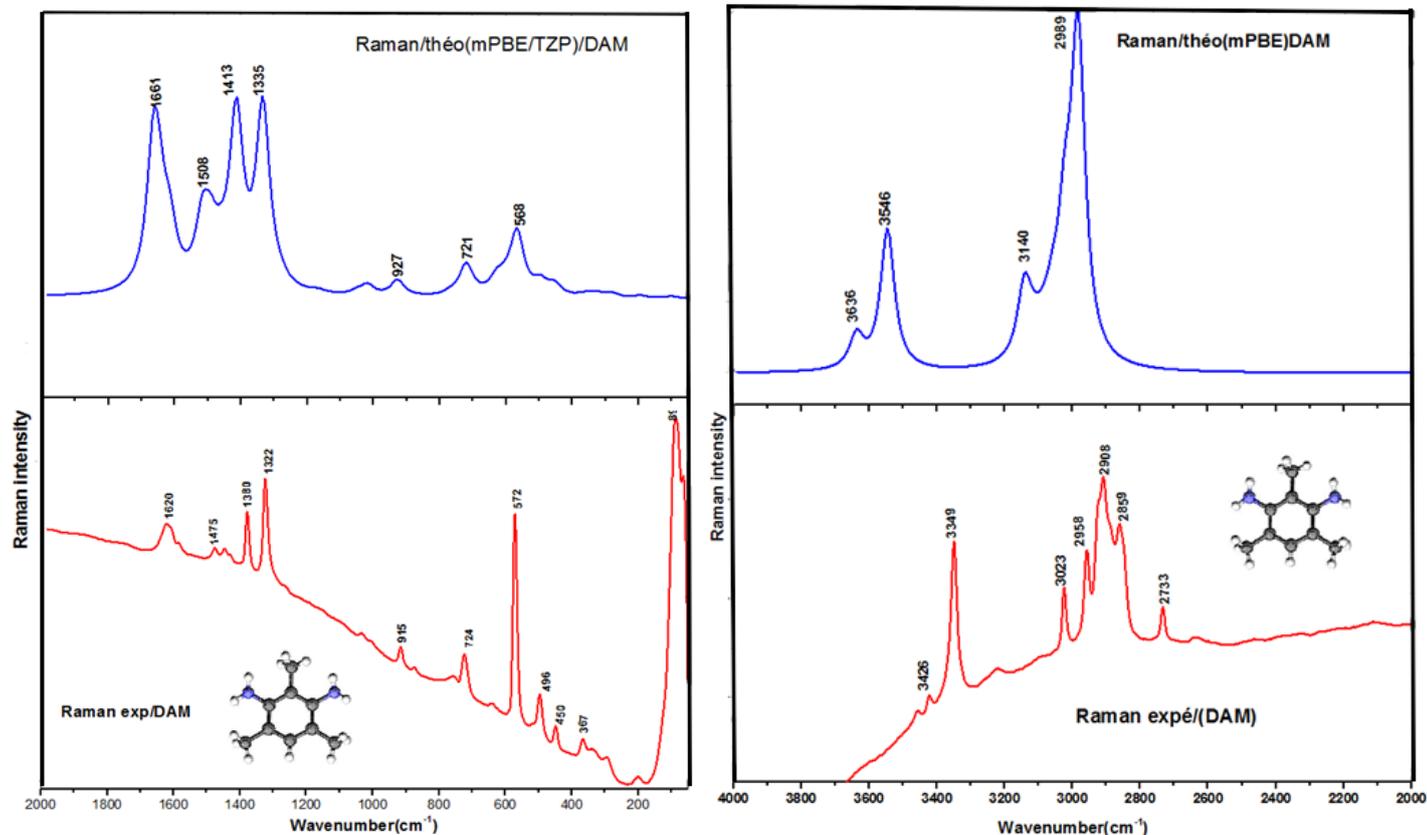


Figure VI.9 : Le spectre Raman expérimental et mPBE / (TZP) du dibromométhylaniline dans les gammes 50 à 2000cm^{-1} et 2000 à 4000cm^{-1}

Au cours de l'exploitation des résultats des calculs (DFT) et ceux obtenus expérimentalement (IR, Raman), nous avons séparé les fréquences de vibration dans le plan et hors du plan de la molécule. Dans la gamme de fréquences (400 cm^{-1} , 4000 cm^{-1}) expérimentales obtenues à partir des spectres infra rouge et de ($50\text{-}4000$) cm^{-1} du spectre Raman du DAM. Les figures VI.10 et VI.11 illustrent tous les différents modes de vibration dans et hors du plan correspondants la symétrie AA et AAA respectivement.

Tableau VI.5: Comparaison entre les fréquences calculées à partir de la DFT et les résultats expérimentaux observés en IR et Raman de diaminométhylène avec les attributions des modes normaux de la molécule.

Diaminomésithylène (DAM)/(C _s)							
N°.	Sym.	(Cal.)			(Exp.)		Nature(Attribution)
		ν(cm ⁻¹)	Intensités		ν(cm ⁻¹)		
			IR B3LYP (TZP)	Raman mPBE (TZP)	IR	Raman	
1	AAA	98	0.69	0.82		89	CH3 rocking
2	AAA	118	0.06	0.21			NH2 , Car-Cm wagging and CH3 rocking
3	AA	139	0.07	0.19			CH3 rocking ,NH2 and CH3
4	AA	170	0.02	6.32			CH3(Cm-H) deformation
5	AAA	188	0.21	0.05			CH3 rocking
6	AA	198	0.19	0.07			CH3 rocking
7	AA	279	22.66	1.41			NH2 (N-H) wagging
8	AAA	281	2.26	0.09			N-H, Car-Cm rocking and CH3 deformation
9	AA	302	0.48	0.81			Car-CH3 rocking
10	AAA	318	0.57	0.22			Car-CH3 and Car- NH2 rocking
11	AA	335	12.46	1.38			N-H twisting, Car-H and ring bending
12	AAA	366	3.43	1.01		367	CH3 , N-H and ring twisting
13	AA	371	20.90	0.08			NH2 rocking, ring bending
14	AAA	406	4.56	0.12			Cm-H ,NH2 rocking
15	AAA	455	4.37	4.52	446	450	Car-H rocking and ring stretching deformation
16	AA	496	5.74	5.19	491	496	ring breathing
17	AA	521	8.37	0.03			Car-Cm wagging , Car-H and ring bending
18	AA	567	5.07	25.43		572	Car-Cm Stretching, and ring breathing
19	AAA	589	4.93	0.96			CH3,Car-NH2,Car-H and ring rocking
20	AAA	602	175.00	3.11			N-H wagging and ring bending
21	AA	629	206.53	5.94	630		N-H butterfly , and ring bending
22	AAA	692	66.90	0.35	665		NH2 wagging and ring twisting
23	AA	721	7.60	13.03		724	N-H wagging and ring breathing deformation
24	AA	768	30.29	1.09	746		NH2,CH3 wagging and ring bending

CHAPITRE VI ***CONFORMATION MOLECULAIRE DU DIAMINOMESITYLENE (DAM) ET LA SPECTROSCOPIE IR, RAMAN ET UV-VISIBLE CALCULÉE A PARTIR DE LA DFT COMPARÉES AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX.***

25	AAA	849	0.01	0.07			Car-H,N-H, Cm-H wagging and ring twisting
26	AA	886	12.73	0.10	851		Cm-H rocking and Car-H wagging
27	AA	928	1.80	6.59		915	CH ₃ , NH ₂ rocking and Car-Cm deformation
28	AAA	1014	2.73	0.10			C11H ₃ ,NH ₂ rocking,Car-Cm stretching and ring deformation
29	AA	1018	0.02	4.19			CH ₃ ,NH ₂ rocking , Car-Cm stretching and ring deformation
30	AAA	1028	17.34	0.06	1034		CH ₃ ,NH ₂ and Car-H rocking
31	AA	1049	2.04	1.28			C11H ₃ rocking and Cm-H torsion
32	AAA	1056	0.00	0.02			Cm-H, rocking
33	AA	1059	1.15	1.11			CH ₃ ,Car-H bending
34	AAA	1133	38.19	0.04	1120		Cm-H ,Car-H,C-N wagging and ring deformation
35	AA	1166	2.89	1.01	1158		NH ₂ rocking , Car-C11 stretching and ring deformation
36	AAA	1180	37.04	0.15			NH ₂ ,C11-H ₃ rocking, and Car-H, ring wagging
37	AA	1279	9.09	0.93	1260		CH ₃ umbrella, Car - Cm ,Car-N stretching and ring deformation
38	AAA	1282	3.06	0.68			Car-H rocking, bending N-H and ring deformation
39	AA	1333	21.44	72.02	1318		N-H rocking and Ring breathing
40	AAA	1342	10.72	3.26	1376	1380	NH ₂ ,Car-H rocking and Ring ip deformation
41	AA	1411	0.02	12.55			CH ₃ umbrella and Car-Cm
42	AA	1415	0.03	38.19			CH ₃ umbrella deformation
43	AAA	1415	0.03	20.17	1437		CH ₃ umbrella deformation
44	AA	1460	5.79	6.87			Cm-H scissoring, N-H bending and Ring deformation
45	AAA	1472	52.21	1.46	1474	1475	Cm-H scissoring and Car-H , ring rocking
46	AAA	1490	0.05	5.37			CH ₃ wagging
47	AA	1491	13.54	9.23			CH ₃ scissoring
48	AAA	1502	3.80	2.41			CH ₃ scissoring
49	AA	1515	15.07	12.10			CH ₃ scissoring and N-H wagging
50	AAA	1517	74.55	1.08			CH ₃ twisting, Car-H wagging
51	AA	1518	18.49	10.62			CH ₃ scissoring
52	AA	1615	9.69	20.22	1580	1620	Cm-H, NH ₂ rocking and ring deformation

53	AAA	1645	1.12	20.00	1620		NH2 scissoring ,Car-H rocking ring deformation
54	AAA	1662	147.60	38.86			NH2 scissoring, wagging Car-H
55	AA	1665	48.89	19.29			NH2 scissoring
56	AA	2982	101.16	87.30	2955		Cm-H stretching
57	AA	2985	19.80	499.49	2958		Cm-H stretching
58	AA	2990	50.15	330.40			Cm-H stretching
59	AAA	3026	6.68	238.96	3023	3023	Cm-H stretching
60	AA	3027	48.96	68.50			Cm-H stretching
61	AA	3062	19.37	110.74			Cm-H stretching
62	AAA	3092	8.21	48.38			Cm-H stretching
63	AAA	3098	1.09	3.64			Cm-H stretching
64	AA	3122	77.84	42.76			Cm-H, Car-H stretching
65	AA	3145	84.26	198.68			Cm-H, Car-H stretching
66	AAA	3546	12.13	44			N-H stretching
67	AA	3547	3.08	347.79			N-H stretching
68	AA	3637	24.63	57.34			N-H stretching
69	AAA	3637	8.86	35.44			N-H stretching

VI.3. 1. Mouvement dans et hors du plan du squelette de la molécule du DAM.

➤ *Vibrations du groupement méthyle CH₃ et Car-Cm*

Dans de nombreux cas, les niveaux torsionnels des groupements méthyles dans les produits aromatiques ont des énergies de transition entre le niveau fondamental et le premier état excité situées dans le domaine de fréquence 20-200cm⁻¹. Ce domaine de fréquence chevauche en partie avec la zone des modes du réseau (50-200 cm⁻¹) et d'autre part, la partie basse fréquence (20-200 cm⁻¹) qui correspond à des vibrations internes ‘hors du plan’

Nous remarquons que les mouvement des groupement méthyle sont trouvés dans 50 modes de vibration des deux catégories de symétrie AA et AAA qui mentionnés dans le tableau VI.5, divisés en mouvements d'étirement (stretching) de la liaison C-H du groupement CH₃ se font autour de 2982-3145cm⁻¹, ces modes possèdent des intensités de fréquences significatives, elles sont attribuées aux modes n° (56-65) voir figures (VI.10 et VI.11) . Les mouvements de balancement (rocking) ont une fréquence voisine de 1018-1056 cm⁻¹ , le mode le plus intense n°30 (1028 cm⁻¹) est observé à 1034 cm⁻¹ . Les modes de flexion symétriques sont calculés dans la gamme 1411-1415 cm⁻¹(umbrella deformation), les modes n° 41, 42, 43 calculés comme une excitation intense à 1415 cm⁻¹ en Raman sont observés à

1437 cm^{-1} . Les modes de flexion asymétriques, les modes dans le plan n°44, 47, 49 et 51 et les autres modes hors du plan sont situés à 1474 cm^{-1} en IR et à 1475 en Raman. La bande de balancement Car-Cm est située à (281-318) cm^{-1} avec une faible densité. Les modes n°18, 35, 37, 41 représentent l'élongation des liaisons Car-Cm dans le plan observé à 572, 1158, 1260 cm^{-1} .

➤ **Mouvement des groupes amines NH₂ et Car-N**

Les fréquences du groupe amine apparaissent autour de 3500-3300 cm^{-1} pour l'étirement N-H, 1700-1600 cm^{-1} pour le cisaillement et 1150-900 cm^{-1} pour les déformations de balancement [109]. Dans le DAM, l'asymétrie et la symétrie des modes d'étirement calculés du groupe NH₂ hors et dans le plan sont assignés dans la gamme 3546-3637 cm^{-1} (n°66-69). Le mode le plus intense correspond au mode n°68. Ces modes sont illustrés dans les figures VI.10 et VI.11). Les modes de cisaillement calculés sont situés dans la gamme 1645-1665 cm^{-1} , le mode le plus intense n°54 est observé dans IR à 1620 cm^{-1} . Le mouvement de balancement (rocking) est localisé dans la gamme des fréquences 928-1028 cm^{-1} . Ce mouvement est observé à la fréquence 915 cm^{-1} en Raman et à 1034 cm^{-1} en IR. Le balancement hors du plan d'amine symétrique (wagging) présent dans la gamme calculée 602,886 cm^{-1} avec de fortes intensités dans l'infrarouge, ce mode est observé dans les fréquences 630,665 cm^{-1} de IR et 724 cm^{-1} voir (mode n°20-26).

Trois modes de vibration des liaisons Car-N calculés respectivement à (496, 1260) cm^{-1} (n° 16, 37), expérimentalement ils sont situés à 496 cm^{-1} en Raman et 1260 cm^{-1} en IR le premier balancement (rocking) et le deuxième mode élongation.

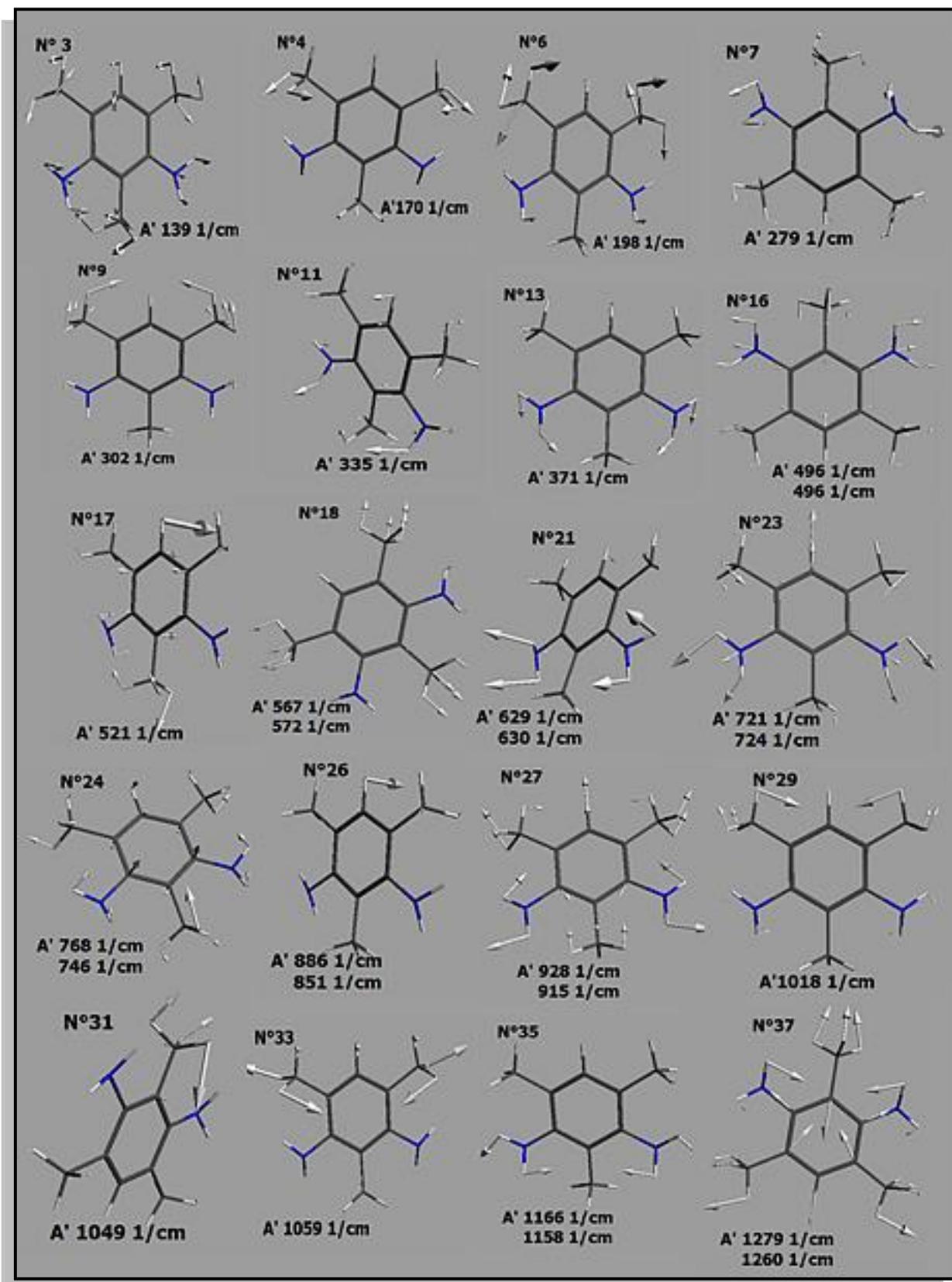
➤ **Mouvement de liaison Car-H.**

Nous avons remarqué deux types de mouvements 'balancement' (wagging) de la liaison C-H est situé dans les raies 335, 521 cm^{-1} et 886 cm^{-1} correspondant à la fréquence observée 851 cm^{-1} dans l'infrarouge (figure VI.10, mode n°11, 17 et 26), le deuxième mouvement c'est le mouvement d'élongation (stretching) dans les deux raies 3122, 3145 cm^{-1} mode n°64 et 65, figure VI.10.

➤ **Mouvement du cycle benzénique**

Plusieurs modes de vibrations du cycle aromatique sont trouvés par les calculs DFT. Nous avons pris en considération les fréquences trouvées uniquement à partir de l'expérience et

retrouvées en partie par les calculs ou les modes les plus intenses. La gamme 455cm^{-1} correspond à l'élongation (stretching) du noyau hors du plan, est trouvée dans l'expérimental dans les fréquences IR et Raman ($446\text{-}450\text{ cm}^{-1}$) respectivement hors du plan. La respiration (breathing) du noyau benzénique dans les modes AA ($496,567\text{ et }721\text{ cm}^{-1}$) est observée à $496,572\text{ et }724\text{ cm}^{-1}$ dans le Raman. Les modes de déformation (bending) du cycle aromatique (wagging, twisting et torsion) calculés dans la catégorie de symétrie AA à ($768,886,1166,1333\text{ cm}^{-1}$) et observés dans les fréquences ($746,851,1158,1318\text{ cm}^{-1}$) respectivement et situées aux raies ($602,692,1133,1180,1342,1472,1645$) dans la symétrie AAA apparaissent à ($665,746,851,1158,1376,1474,1020\text{ cm}^{-1}$) en IR.



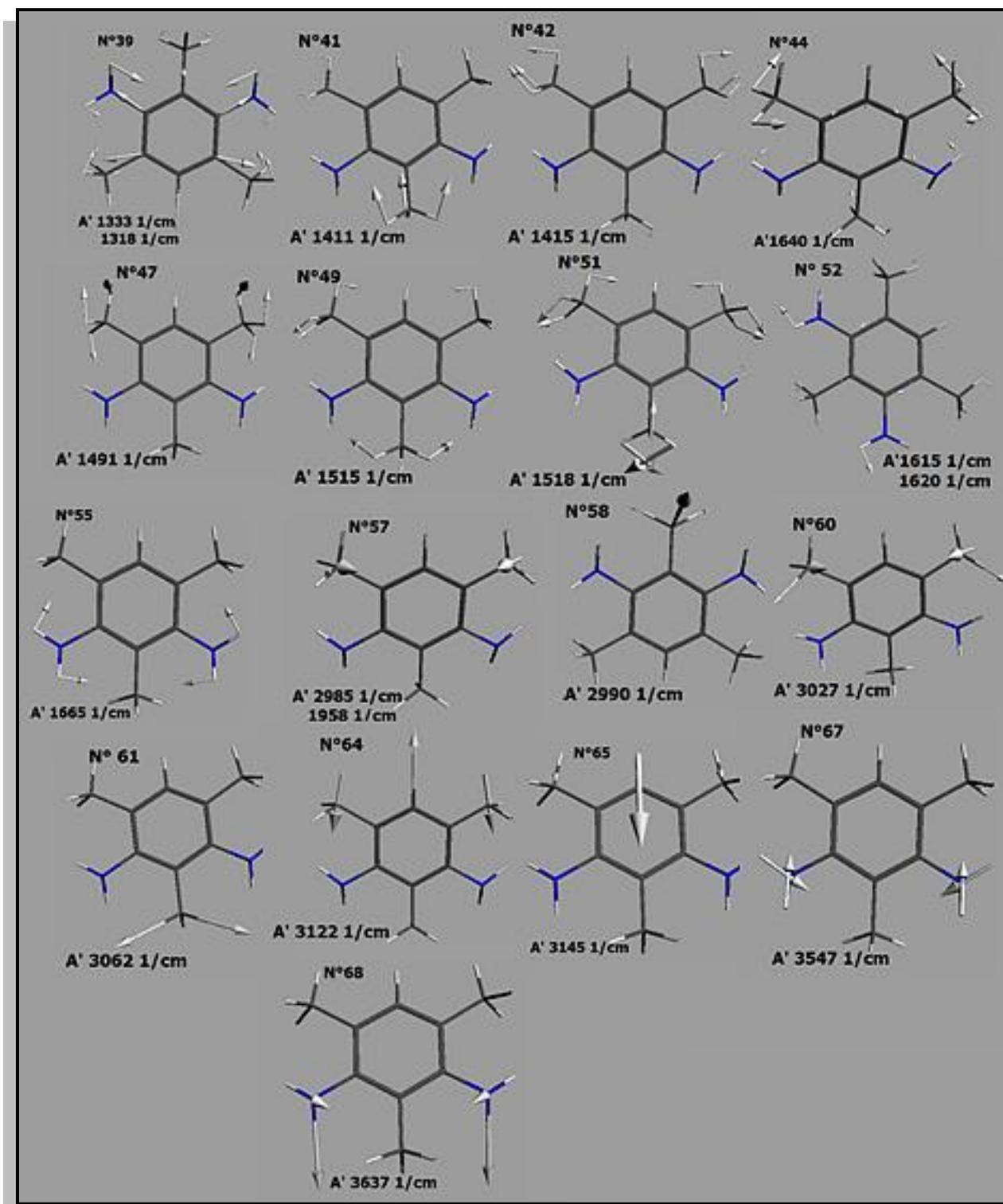
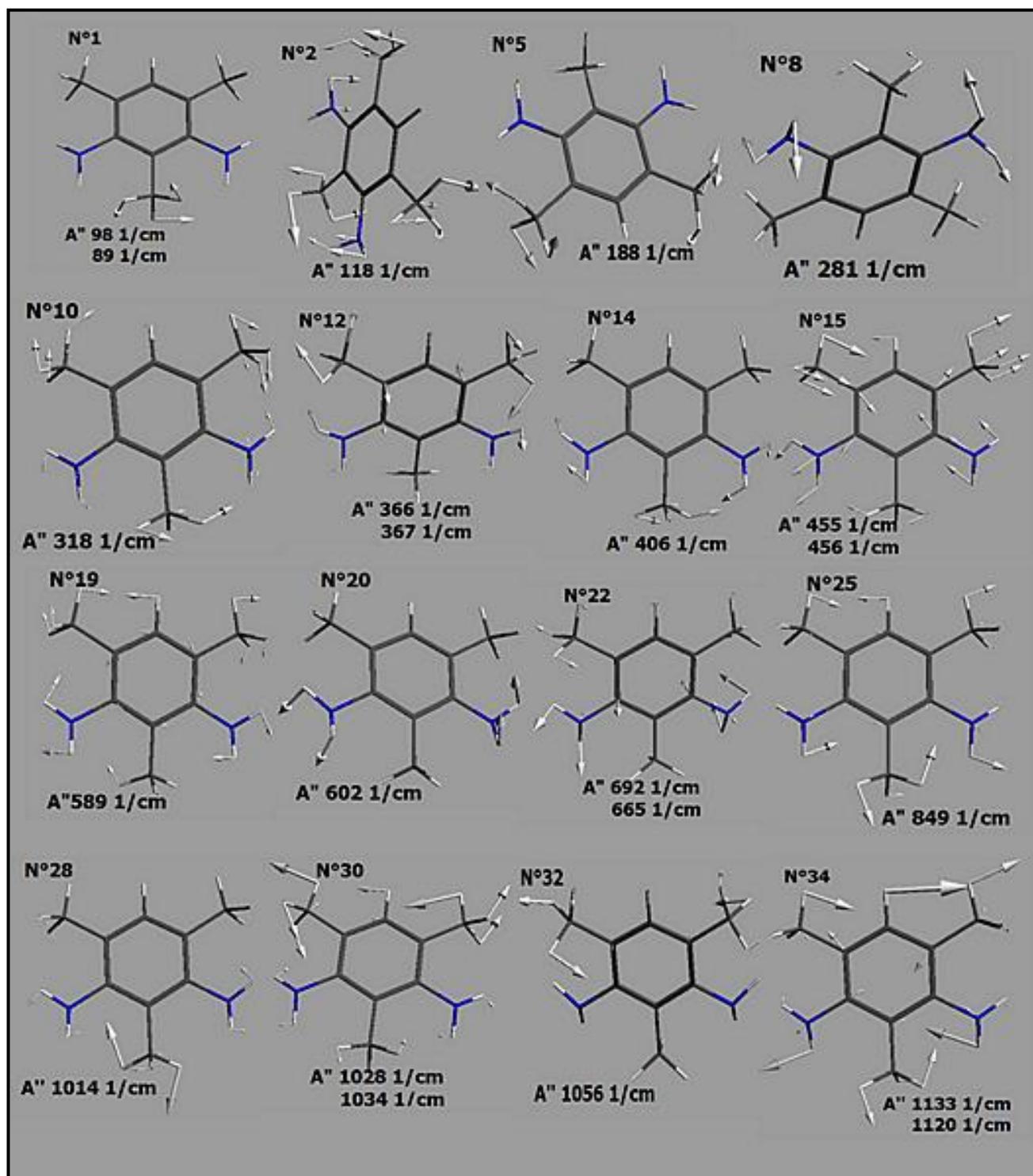


Figure VI.10 : Illustration de 37 mouvements de vibrations (spécifiés par les symétries AA) de la molécule du DAM obtenus par la B3LYP/TZP.



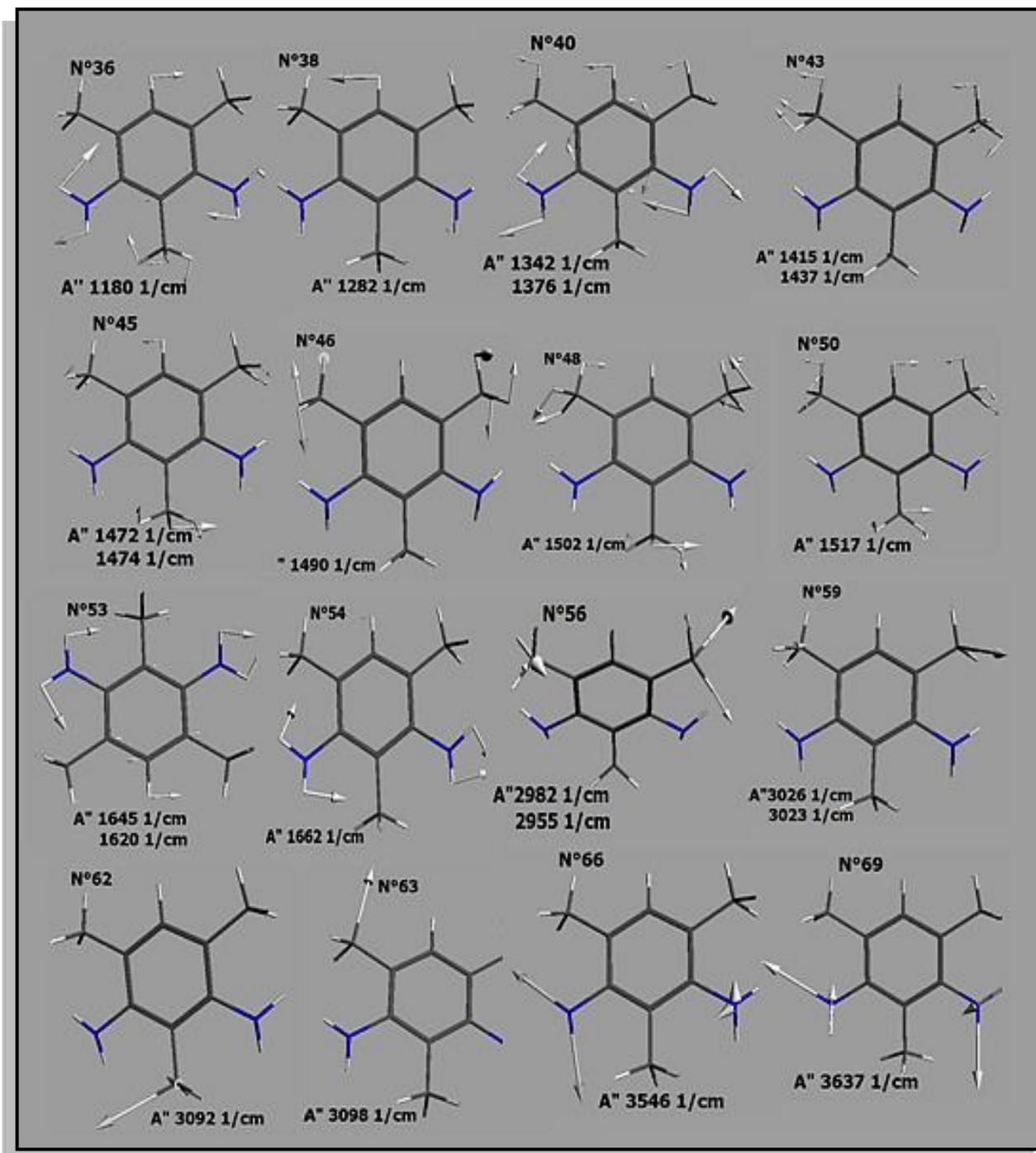


Figure VI.11 : Illustration de 32 mouvements (symétries AAA) de la molécule du DAM obtenus par la B3LYP/TZP.

VI.4. Les calculs théoriques d'absorption UV-visible à partir de la TD (DFT) comparés aux résultats expérimentaux de la molécule du DAM

Le spectre d'absorption électronique calculé du DAM en phase gazeuse avec TD-DFT en utilisant les géométries B3LYP / TZP est représenté dans la Figure VI.12. Les calculs trouvent quatre bandes à 217, 230, 266 et 283 nm alors que deux bandes ont été observées expérimentalement à 265 et 306 nm. Par conséquent, la longueur d'onde de la bande principale théorique à 266 nm.

Nous avons attribué les principales transitions électroniques les plus intenses dans la bande principale du spectre UV-Vis en termes d'orbitales de frontières moléculaires (Figure VI.13). Les analyses orbitales de frontières moléculaires sont également utiles pour estimer plusieurs caractéristiques moléculaires telles que la réactivité chimique, la stabilité cinétique et le site d'attaque électrophile [110].

Les principales transitions avec le pourcentage de chacune d'elle (%) et les valeurs de la force de l'oscillateur (f) sont représentées sur le tableau VI.6 et sont imagées dans la figure VI.13. Nous constatons qu'il y a toujours une transition importante dans chaque bande (pourcentage très grand par rapport aux autres). La bande la plus intense apparaît à $\lambda = 266$ nm (0.045), elle est de nature HOMO/ LUMO+1. L'orbitale HOMO a un caractère π distribué sur toute la molécule et l'orbitale LUMO+1 a un caractère π^* localisé au centre caractérisant un transfert de charge intra moléculaire.

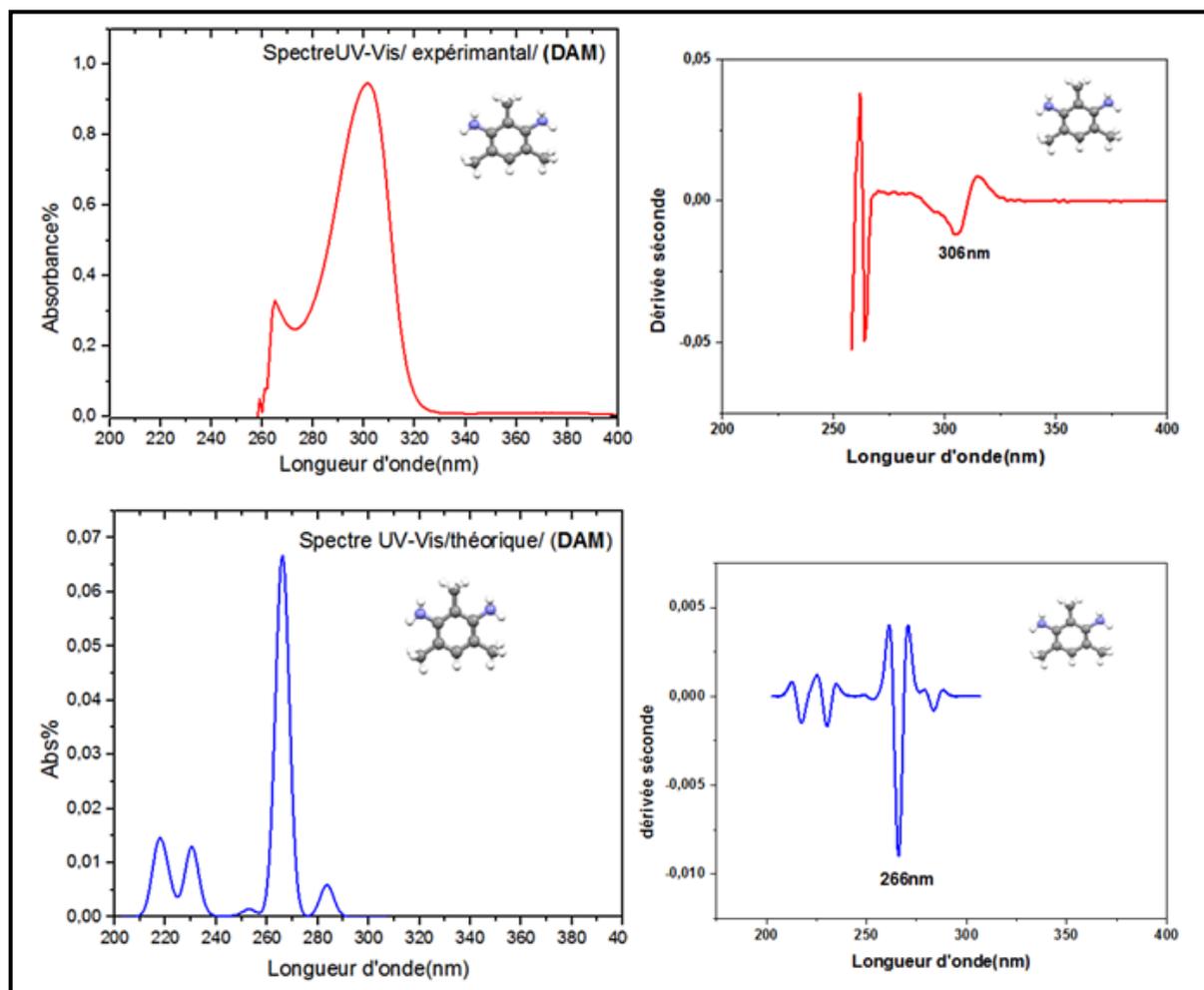


Figure VI.12 : Les spectres d'absorption électronique UV-Vis calculés du DAM en phase gazeuse comparés avec les spectres expérimentaux.

Tableau VI.6: Les valeurs principales des transitions dans la bande la plus intense.

λ (nm)	Transitions	F	%
266	HOMO \longrightarrow LUMO+1	0.045	79.5
	HOMO-1 \longrightarrow LUMO+4		18.9
265	HOMO \longrightarrow LUMO+2	0.022	82.7
	HOMO-1 \longrightarrow LUMO		15.7

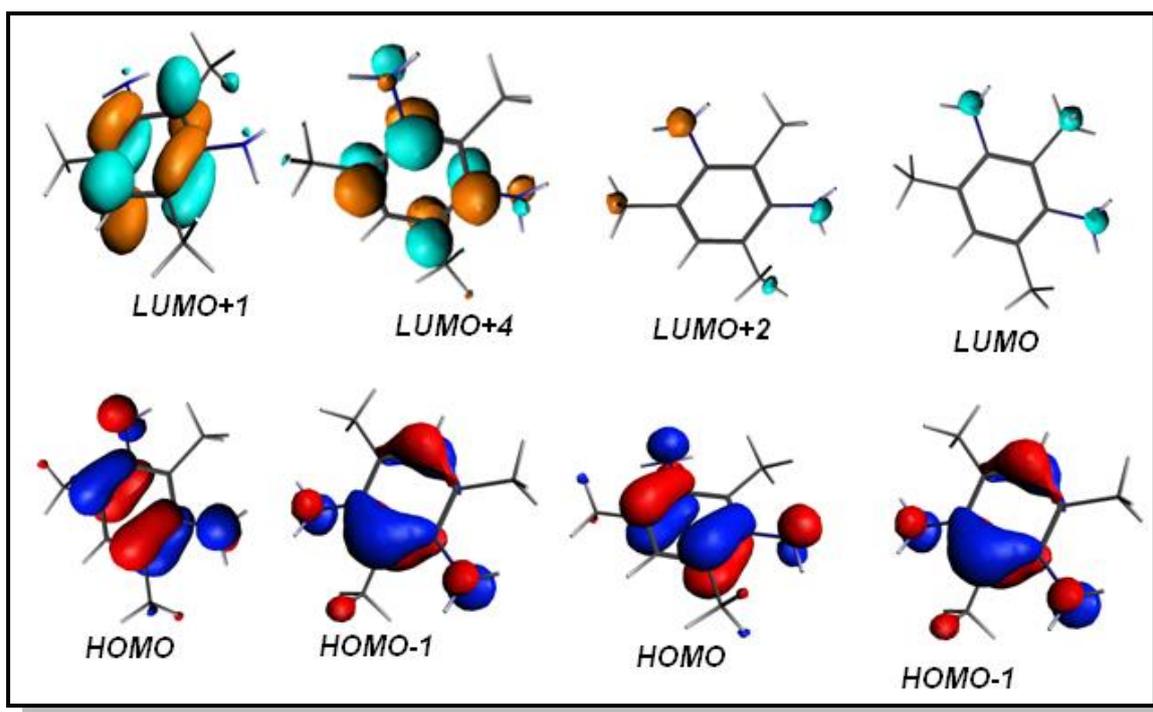


Figure VI.13 : Orbitales frontières responsables des transitions principales HOMO/LUMO+1, HOMO-1/LUMO+4, HOMO/LUMO+2, HOMO-1/LUMO.

Nous résumons dans le tableau VI.7 les valeurs des gaps calculés selon les deux méthodes théoriques, à partir des énergies des orbitales frontières, du spectre d'absorption calculé, et à partir du spectre UV-visible expérimental. Nous pouvons également déterminer le gap optique à partir des diagrammes d'absorption calculés par TD-DFT, en tenant compte

de la bande la plus intense. En utilisant la relation $\Delta E_g = \frac{hc}{\lambda_{\max}} = \frac{1240}{\lambda_{\max}}$ où

λ_{\max} : La longueur d'onde représente la dérivée seconde du spectre UV-vi

Le gap calculé à partir du spectre théorique est (Gap (4.66 eV) avec un écart de 15% à l'expérience (4.05 eV).

Tableau VI.7 : Les valeurs des gaps par les deux méthodes expérimentaux et théorique.

Théorique (OF)(ev)			UV-visible Théorique TDB3LYP/TZP		UV-vis expérimental	
$-\epsilon_{\text{HOMO}}$	$-\epsilon_{\text{LUMO}}$	gap(ev)	$\lambda(\text{nm})$	gap (eV)	$\lambda(\text{nm})$	gap (eV)
5.07	0.019	5.05ev	266	4.66	306	4.05

VI. Conclusion

La conformation du diaminomésithylène(DAM) a été calculée à partir de la fonctionnelle B3LYP avec la base TZP en s'aide de programme ADF, elle donne une géométrie de symétrie la plus basse C_s .

- Les deux liaisons $C_{\text{Me}}\text{-H}$ des méthyles entourant Car-H sont orientées d'une part et d'une autre du plan moyen de la molécule $C4\text{-}C3\text{-}C31\text{-}H311 = -0.4^\circ$, $C4\text{-}C5\text{-}C51\text{-}H513 = 0.4^\circ$.
- En différence de l'expérience, le méthyle compris entre les deux amines présente une liaison hydrogène perpendiculaire au plan moyen de la molécule avec un angle dièdre $C2\text{-}C1\text{-}C11\text{-}H112 = 90.5^\circ$, ce qui a été déjà observé dans le triiodomésithylène (TIM) [91] et le dinitromésitylène [97].
- Un écart de l'ordre 0.30 % (coefficient de corrélation $R^2 = 0.983$) est trouvé entre les angles de liaisons calculés (B3LYP) et expérimentales. Et 0.48 % est observé dans les valeurs des longueurs des liaisons calculées et observé expérimentales (coefficient de corrélation lainière $R^2 = 0.935$).
- Les fréquences de vibration du diaminomésithylène IR et Raman ont été calculées avec la DFT à l'aide de la fonctionnelle B3LYP et mPBE respectivement et le jeu de base TZP.
- Les données spectroscopiques ont été caractérisées et comparées avec celles fournies par les expériences (Raman et IR).
- Les calculs de spectroscopie IR ont permis l'identification des différents modes de vibration des différents mouvements de la molécule isolée.

- L'attribution des 69 modes de vibration de la molécule a montré à partir des fréquences obtenues expérimentalement et des calculs théoriques des écarts importants d'où l'importance de faire des manipulations à basses températures.
- La conjugaison des résultats obtenus à partir de la chimie quantique (DFT) et les spectres expérimentaux (température ambiante) a permis l'attribution des différents modes de vibration des différentes parties du squelette de la molécule et leurs effets sur le reste de la molécule.
- Dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dépendant du temps (TD-DFT) et avec la fonctionnelle B3LYP et la base TZP Après optimisation de la géométrie de la molécule, nous avons déterminé leur structure électronique pour caractériser les bandes optiques calculées et comparé avec les bandes observées et, tout en identifiant les états responsables de ces transitions.
- Le gap est calculé à partir des spectres. Les résultats obtenus montrent que le gap théorique (4.66eV) est en bon accord avec le gap trouvé à partir de l'expérience (4.05eV).

CHAPITRE VII

*CONFORMATION MOLECULAIRE DU
DIBROMOMETHYLANILINE (DBMA) ET LA
SPECTROSCOPIE IR, RAMAN ET UV-VISIBLE
CALCULÉE A PARTIR DE LA DFT COMPARÉES
AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX.*

VII.1. Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT du dibromométhylaniline (DBMA).

La conformation du dibromométhylaniline (DBMA) a été calculée à partir de la fonctionnelle BP86 avec la base TZP. La géométrie la plus stable pour la molécule du DBMA correspond à la symétrie C₁ à une énergie de liaison $E = -3.619144164776285$ hartree (-98.4819) eV. La polarité de la molécule du dibromométhylaniline trouvée à partir de ces calculs théoriques est 0.98592155 Debyes. Les résultats du calcul d'optimisation de la géométrie moléculaire selon l'approximation GGA(BP86) et les bases TZP, sont regroupés dans le tableau VII.1. Dans la (figure VII.1), sont représentés les longueurs et les angles de liaison.

Le calcul théorique confirme une légère distorsion du plan moyen de la molécule trouvée dans l'expérience de la diffraction des rayons X à 200K avec une distorsion de 4° dans la liaison Car-N et de 1.3° pour la liaison Car-Br. A la différence de la diffraction des rayons X, le méthyle présente une liaison hydrogène contenue dans le plan moyen de la molécule et orientée vers H51 avec un angle dièdre C3-C4-C7-H71=179.4°.

Les valeurs moyennes des longueurs de liaison Car-Car égal 1.401 Å, Car-Br=1.934 Å, C4-C7= 1.516 Å et C1-N1=1.381 Å, ces valeurs sont très proches de celles prévues dans la littérature. Le périmètre des longueurs de liaisons moyennes du cycle aromatique Car-Car est 8.410 Å. Un écart de l'ordre de 0.2° est trouvé entre les angles C2-C1-N1 et C6-C1-N1 et de 0.1° entre l'angle C1-C2-Br1 et l'angle C1-C6-Br2 de l'autre côté. Les plus grands angles exocycliques Car-Car-H des atomes d'hydrogène H31 et H51 sont situés en face le méthyle variant à cause de l'effet de répulsion entre les atomes H31, H51 et H71. L'interaction d'origine certainement répulsive se manifeste aussi par la grande ouverture de l'angle exocyclique C2-C1-N1= 122.6° et l'angle C6-C1-N1=122.8° en position identique de l'autre côté de l'amine, avec un écart de 0.5° et 1.1° par rapport à l'expérience pour l'angle situé respectivement en face la liaison C2-Br1 et C6-Br2.

Comme déjà observé dans les résultats de la diffraction des rayons X, les angles endocycliques en face les deux éléments bromes sont augmentés de 3.2° et 3.3° [2.9° expérience] par rapport à 120° alors que les angles en face les éléments donneurs méthyle et amine sont diminués de 2.2° et 3.4° [3.0, 4.8 expérience] respectivement par rapport à $2\pi/3$, l'angle du cycle benzénique considéré comme un hexagone régulier.

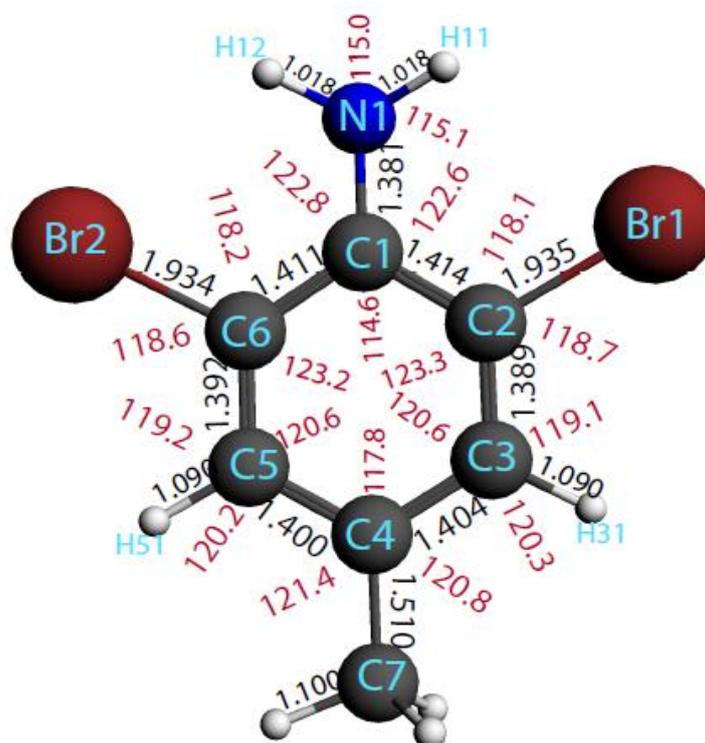


Figure VII .1: Géométrie optimisée de la molécule du dibromométhylaniline obtenue à partir de la DFT (BP86, TZP) en utilisant la symétrie C1.

Tableau VII.1: Paramètres géométriques du (DBMA) à partir de la DFT (BP86, TZP)

Symétrie C1	Paramètres	DFT/BP86/TZP
Longueurs de liaison (Å)	N1—C1	1.381
	Br1— C2	1.935
	Br2— C6	1.933
	C1—C2	1.414
	C1—C6	1.411
	C2—C3	1.389
	C3—C4	1.404
	C4—C7	1.510
	C4—C5	1.401
	C5—C6	1.392
	N1—H11	1.018
	N1—H12	1.018
	C3—H31	1.090
	C5—H51	1.090

	C7—H111	1.100	
	C7—H112	1.100	
	C7—H113	1.100	
Angles de valences (°)	C1—C2—C3	123.3	
	C2—C3—C4	120.6	
	C3—C5—C5	117.8	
	C4—C5—C6	120.6	
	C5—C6—C1	123.2	
	C6—C1—C2	114.6	
	N1—C1—C2	122.6	
	N1—C1—C6	121.8	
	C1—C2—Br1	118.1	
	C1—C6—Br2	118.2	
	Br1—C2—C3	118.7	
	Br2—C6—C5	118.6	
	Br1—C2—C1	118.1	
	Br2—C6—C1	118.2	
	C3—C4—C7	120.8	
	C5—C4—C7	121.4	
	C2—C3—H31	119.1	
	C4—C2—H31	120.3	
	C6—C5—H51	119.2	
	C4—C5—H51	120.2	
	C1—N1—H11	115.1	
	C1—N1—H12	115.1	
	H11—N1—H12	115.0	
	C4—C7—H71	111.1	
	C4—C7—H72	111.4	
	C4—C7—H73	111.3	
	C71—C7—H72	107.8	
	C71—C7—H73	107.8	
	C72—C7—H73	107.3	
	Angles de torsion(°)	C1-C2-C3-C4	359.8
		C2-C3-C4-C5	359.6
		C3-C4-C5-C6	0.4
C4-C5-C6- C1		0.2	
C5-C6- C1-C2		359.2	
C6- C1-C2-C3		0.8	
N1-C1-C2-C3		183.4	
N1-C1-C6-C5		176.6	

N1-C2-C3-Br1	3.9
N1-C6-C5-Br2	356.0
Br1-C2-C3-C4	179.2
Br1-C2-C1-C6	181.3
Br2-C6-C5-C4	180.8
Br2-C6-C1-C2	178.7
C2-C3-C4-C7	179.8
C6-C5-C4-C7	180.2
C1-C2-C3-H31	180.0
C5-C4-C3-H31	179.4
C3-C4-C5-H51	180.6
C1-C6-C5-H51	180.0
C2-C1-N1-H11	337.1
C6-C1-N1-H11	160.0
C2-C1-N1-H12	199.8
C6-C1-N1-H12	22.7
C3-C4-C7-H71	179.4
C5-C4-C7-H71	359.6
C3-C4-C7-H72	59.2
C5-C4-C7-H72	239.4
C3-C4-C7-H73	299.5
C5-C4-C7-H73	119.7

VII.2. Comparaison des résultats calculés à partir de la DFT de la conformation moléculaire avec les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X du dibromométhylaniline (DBMA).

Toutes les valeurs concernant l'optimisation géométrique de la conformation moléculaire obtenues par les calculs de la DFT et les résultats de la diffraction des rayons X sont rassemblés dans les tableaux VII.2 et VII.3 (les atomes d'hydrogène non compris).

Le tableau VII.2 montre d'une manière générale que les longueurs de liaison autres que les liaisons C-H par la fonctionnelle BP86 sont très voisines des valeurs expérimentales d'un écart moyen de l'ordre de 1.07% avec les valeurs expérimentales. On observe un bon accord avec l'expérience pour les liaisons C4—C7, C6—C1 et N1-C1. Le plus grand écart des longueurs de distances marqué pour la longueur de liaison Car-Car, [C1—C2 = 2.39%] Figure.VII.2.

Tableau VII.2 : Longueurs de liaison obtenues par la DFT (BP86, TZP) et les résultats de la diffraction des rayons X à 200K pour la molécule dibrométhylaniline(DBMA)

Distances de liaison (Å)	Expérimentales	Théoriques		Ecart%
		PB86/TZP		
N1—C1	1,376	1,381		0,36
Br1—C2	1,899	1,935		1,90
Br2—C6	1,897	1,933		1,90
C1—C2	1,381	1,414		2,39
C2—C3	1,383	1,389		0,43
C3—C4	1,382	1,404		1,59
C4—C5	1,406	1,401		0,36
C5—C6	1,374	1,392		1,31
C6—C1	1,406	1,411		0,36
C4—C7	1,508	1,510		0,13
Ecart moyen				1,07

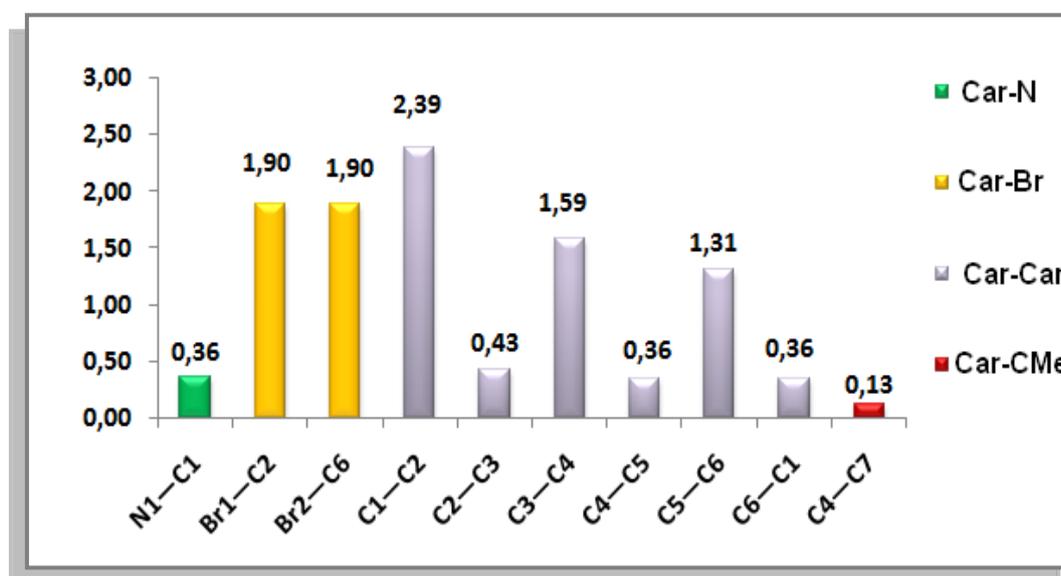


Figure VII .2: Histogramme d'écarts entre les résultats expérimentaux et théoriques (BP86/TZP) pour les distances de liaison du (DBMA)

Concernant les écarts obtenus pour les valeurs des angles de liaison sauf les angles de liaison des atomes d'hydrogène (Tableau VII.3, Figure.VII.3), on remarque une très bonne concordance avec l'expérience d'un écart global de 0.29% comparées à celles obtenues à partir de la diffraction des rayons X. Les angles endocycliques présentent d'une manière générale les plus grands écarts des calculs par rapport aux résultats expérimentaux et qui sont observés dans les angles endocycliques C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}. [C3-C4-C5 (0.68%)] à l'exception de l'angle C6-C5-C4, qui ne présente aucun écart 0.0% entre la valeur expérimentale et celle calculée. Les légers écarts qui existent entre les valeurs expérimentales moyennes et celles obtenues à partir de la DFT peuvent être attribués aux interactions intermoléculaires.

Tableaux VII.3: Angles de liaison calculés (BP86/ TZP) et ceux obtenus par la diffraction des rayons X à 200 K.

Angles de liaison (°)	Expérimentales	Théoriques	Ecart%
		PB86/TZP	
N1-C1-C6	121,7	121,8	0,08
C5-C4-C7	121,8	121,4	0,33
C2-C1-C6	115,2	114,6	0,52
C3-C4-C5	117,0	117,8	0,68
C4-C3-C2	121,3	120,6	0,58
C1-C6-Br2	118,5	118,2	0,25
C1-C2-Br1	118,3	118,1	0,17
C1-C2-C3	122,9	123,3	0,33
C5-C6-C1	122,9	123,2	0,24
N1-C1-C2	123,1	122,6	0,41
C3-C4-C7	121,2	120,8	0,33
C5-C6-Br2	118,7	118,6	0,08
C6-C5-C4	120,6	120,6	0,00
C3-C2-Br1	118,8	118,7	0,08
Ecart moyen			0,29

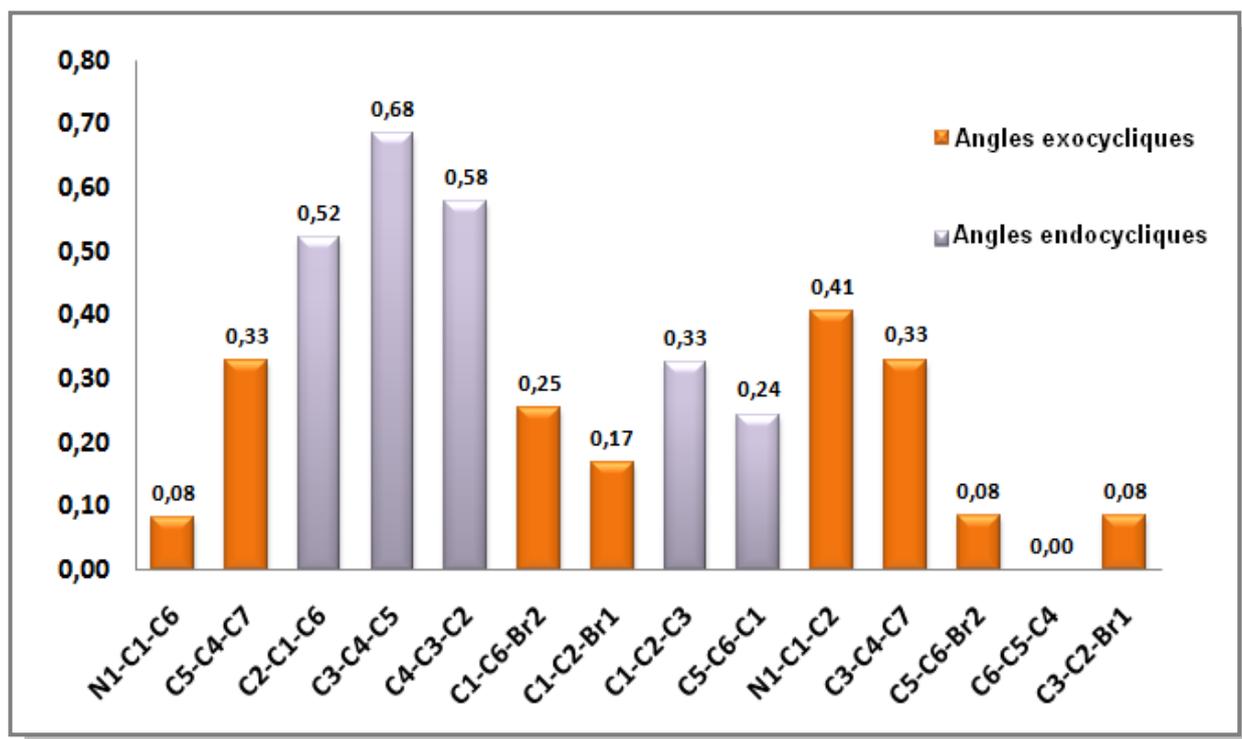


Figure VII.3: Histogramme écarts entre les résultats expérimentaux et théoriques (BP86/TZP) pour les angles de liaison du (DBMA)

L'étude de corrélation linéaire a résulté une bonne adéquation sur les deux graphes des longueurs et les angles de liaisons avec la fonctionnelle GGA-BP86 et la base TZP. Pour les distances de liaison, nous avons une régression $y=0.459x+0.053$ (avec le coefficient $R^2 = 0.997$) et nous avons obtenu une régression $y= 0.967x+4.023$ (l'indice de corrélation $R^2 = 0.971$) pour les angles de liaison. On constate que d'une manière générale, on obtient une très bonne correspondance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales, les figures VII.4, VII.5 ci-dessous représentent les courbes de corrélation dans les conditions de calcul citées.

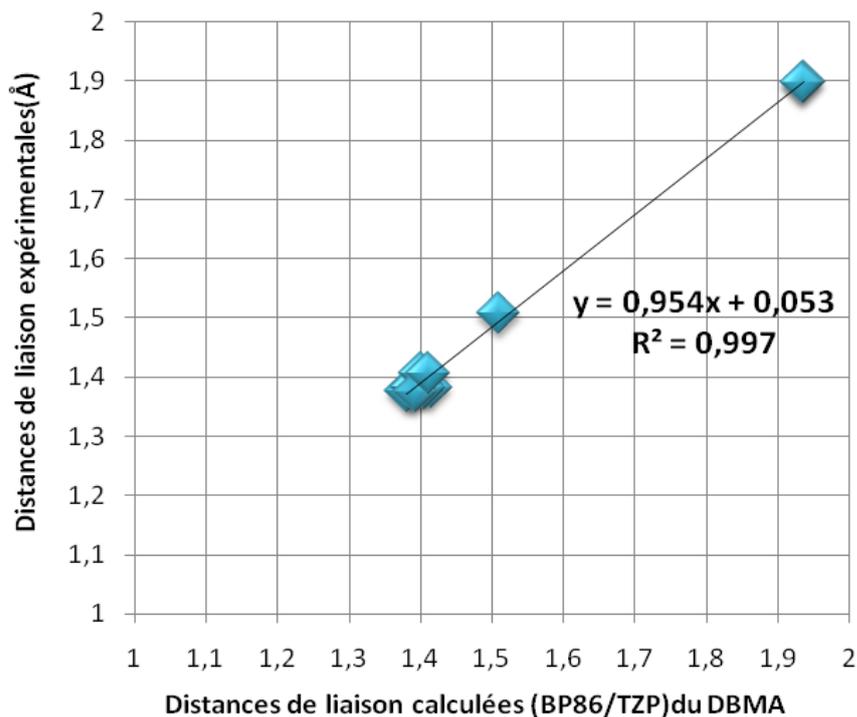


Figure VII.4: Courbe de corrélation des longueurs de liaison du DBMA, DFT BP86-TZP/expérience

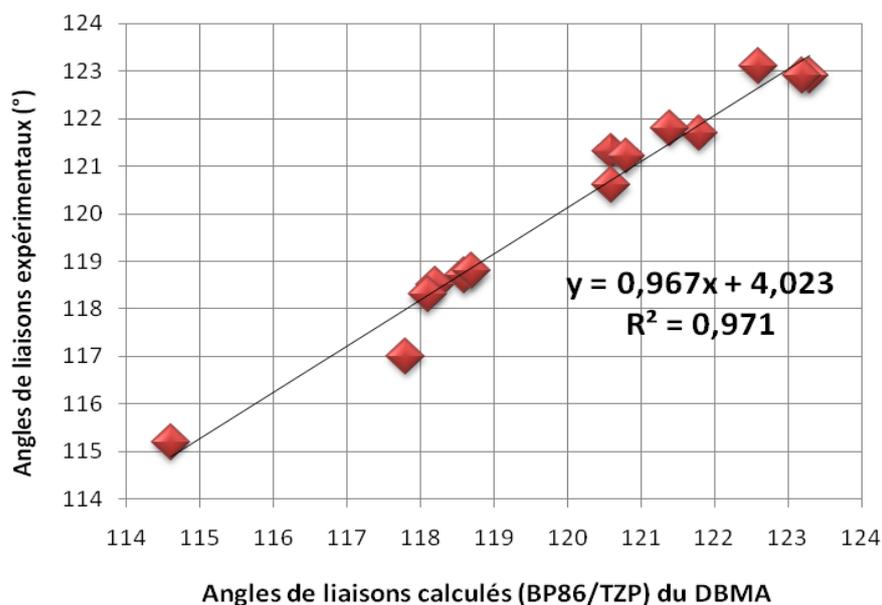


Figure VII.5: Courbe de corrélation des angles de liaison du DBMA, DFT BP86-TZP/expérience

VII.3. Modes internes calculés à partir de la (DFT) de la molécule du DBMA comparée aux résultats expérimentaux de la spectroscopie IR, Raman.

La caractérisation spectroscopique des dérivés de l'aniline dans les états fondamentaux et excités attire une attention considérable pour mieux comprendre leurs propriétés moléculaires et leurs réactions chimiques [111]. Nous avons présenté dans cette partie les calculs de fréquences avec la chaîne du programme ADF en utilisant la fonctionnelle BP86 combinée à la base TZP. Ces calculs sont menés en considérant que la molécule possède un groupe de symétrie C1. Les calculs théoriques de ces fréquences ont été faits après optimisation de la molécule. Les 45 modes normaux de DBMA sont décrits par la représentation irréductible $\Gamma_{3N-6} = 45A$ en concordance avec la symétrie C1. 22 modes de vibration sont actifs à la fois dans la diffusion Raman et l'absorption IR. Parmi toutes les valeurs de ces fréquences calculées, une seule fréquence est imaginaire, même son intensité est très faible de l'ordre de -27 cm^{-1} (Tableau VII.14). Ce mode correspondant à une fréquence négative traduit l'état métastable ou 'excité' de la molécule.

Les données spectrales des modes fondamentaux internes dans le DBMA, avec les types de vibrations qui leurs correspondent sont regroupées dans le tableau VII. 4. Dans la description de ces mouvements, nous avons pris en considération en premier lieu les fréquences trouvées à partir de l'expérience et retrouvées en partie par les calculs, en second lieu on s'est occupé du reste des modes de vibration retrouvés par la DFT (infrarouge et Raman). Les spectres obtenus sont reproduits en partie dans les figures VII.6, VII.7 des spectres IR et les figures VII.8, VII.9 des spectres Raman. A partir des spectres expérimentaux, nous avons retrouvé de manière générale les fréquences calculées avec des écarts de quelques cm^{-1} à partir des calculs théoriques en utilisant la fonctionnelle BP86 (TZP). Ces écarts sont dus à l'agitation thermique où sont animés les atomes à la température ambiante qui est la condition dans laquelle s'est déroulée notre manipulation. Les écarts trouvés à partir de l'expérience de quelques cm^{-1} sont acceptables comparés à ce qui est généralement admis dans la littérature. Ces écarts peuvent être améliorés si des enregistrements sont faits à basse température.

Les modes de vibration dans le plan du cycle aromatique sont spécifiés par les mouvements tangentiels et d'étirement (mouvements contenus dans le plan moyen de la

molécule) et les modes de vibration hors du plan mouvement de déformation de cycle aromatique et des liaisons Car-H, Car-Br (balancement hors du plan du cycle aromatique wagging ou torsion twisting)

Tableau VII.4: Comparaison entre les fréquences calculées à partir de la DFT et les résultats expérimentaux observés en IR et Raman de dibrométhylaniline avec les attributions des modes normaux de la molécule.

Dibrométhylaniline (DBMA)/(C ₁)						
Sym.	N°.	(Cal.) DFT		(Exp.)		Nature(Attribution)
		$\nu(\text{cm}^{-1})$	Intensités	$\nu(\text{cm}^{-1})$		
		IR BP86/TZP	Raman BP86/TZP	IR	Raman	
	1	-27	-0.20	0.00		CH3 Rocking
	2	83	0.16	0.74	89	C-N, ring out of plan(oop) aromatic Wagging
A	3	138	0.10	1.87	114	Car -Br, ring Wagging in plane (ip)aromatic
	4	148	4.16	0.34		Car-N,Car-Cm and ring oop aromatic Wagging
	5	187	0.25	2.30		Ring oop aromatic bending
	6	195	0.14	2.64	207	Car-CH3 (ip) aromatic Rocking
	7	252	0.40	7.35		Breathing ring
	8	277	5.82	0.27	264	Car-N wagging , ring ip aromatic wagging
	9	323	4.77	0.61	346	Car-Cm, Car-N wagging and ring out of plane(oop) aromatic twisting
	10	365	0.31	0.94		NH2 rocking and ring ip aromatic bending
	11	389	16.71	1.14		NH2 rocking
	12	465	4.13	13.24	449	Ring ip stretching
	13	471	0.12	0.13	477	Ring (oop) aromatic bending
	14	514	196.86	2.43		N-H Wagging ,ring oop aromatic bending
	15	518	11.99	0.67	548	N-H bending and Car-N , Car-H ,ring rocking
	16	588	13.56	0.17		Car-H,N-H wagging and ring out of plane(oop) aromatic twisting
	17	693	12.82	0.53		Car-H and ring out of plane(oop) aromatic twisting
	18	714	60.87	0.24	731	Ring stretching

19	771	8.12	16.53	783	781	Car-Cm, Car-N and ring in plane(ip) aromatic stretching
20	831	16.00	0.36			Car-H oop aromatic wagging and CH3 rocking
21	863	0.06	0.17	853		Car-H oop aromatic twisting
22	881	9.33	22.06	898	897	Car-N, Car- Cm stretching and ring breathing
23	983	17.09	0.94	989		Car-CH3 bending
24	1022	2.70	0.26			CH3 twisting, Car-H oop aromatic and ring bending
25	1037	8.15	9.93	1056		Car-H wagging and ring bending ip aromatic
26	1063	44.53	1.66		1059	NH2rocking,Car-H ip wagging
27	1191	10.07	3.72			Car-H, rocking, and ring stretching
28	1228	6.20	0.29	1212		NH2 , Car-H and Ring rocking
29	1284	13.54	22.87	1286	1284	Car-H rocking, Car-N stretching, and ring breathing
30	1323	17.34	13.51			CH3, NH2 rocking and ring ip aromatic bending
31	1368	0.50	25.11			CH3 umbrella deformation and Cm-Car stretching
32	1384	2.54	0.49		1377	Car-H rocking , CH3and ring ip bending
33	1441	6.56	8.91			CH3 bending
34	1450	29.39	8.52			CH3bending , Car-H and ip aromatic ring deformation
35	1465	102.45	8.16	1476		NH2 scissoring, Car-H rocking and Ring deformation
36	1524	26.13	3.74			CH3 bending, NH2,Car-H rocking , and Ring wagging
37	1559	92.16	5.02	1542		Car-H rocking, NH2 scissoring
38	1600	60.13	52.45	1580	1616	Car-H rocking, NH2 scissoring and Ring bending
39	2954	37.84	350.30	2971	2920	Cm-H stretching
40	3007	13.02	115.49			Cm-H stretching
41	3041	12.00	71.10		3036	Cm-H stretching
42	3112	0.88	65.35			Car-H stretching
43	3114	1.59	73.71			Car-H stretching
44	3438	18.88	145.23	3421		N-H stretching
45	3549	56.01	15.27			N-H stretching

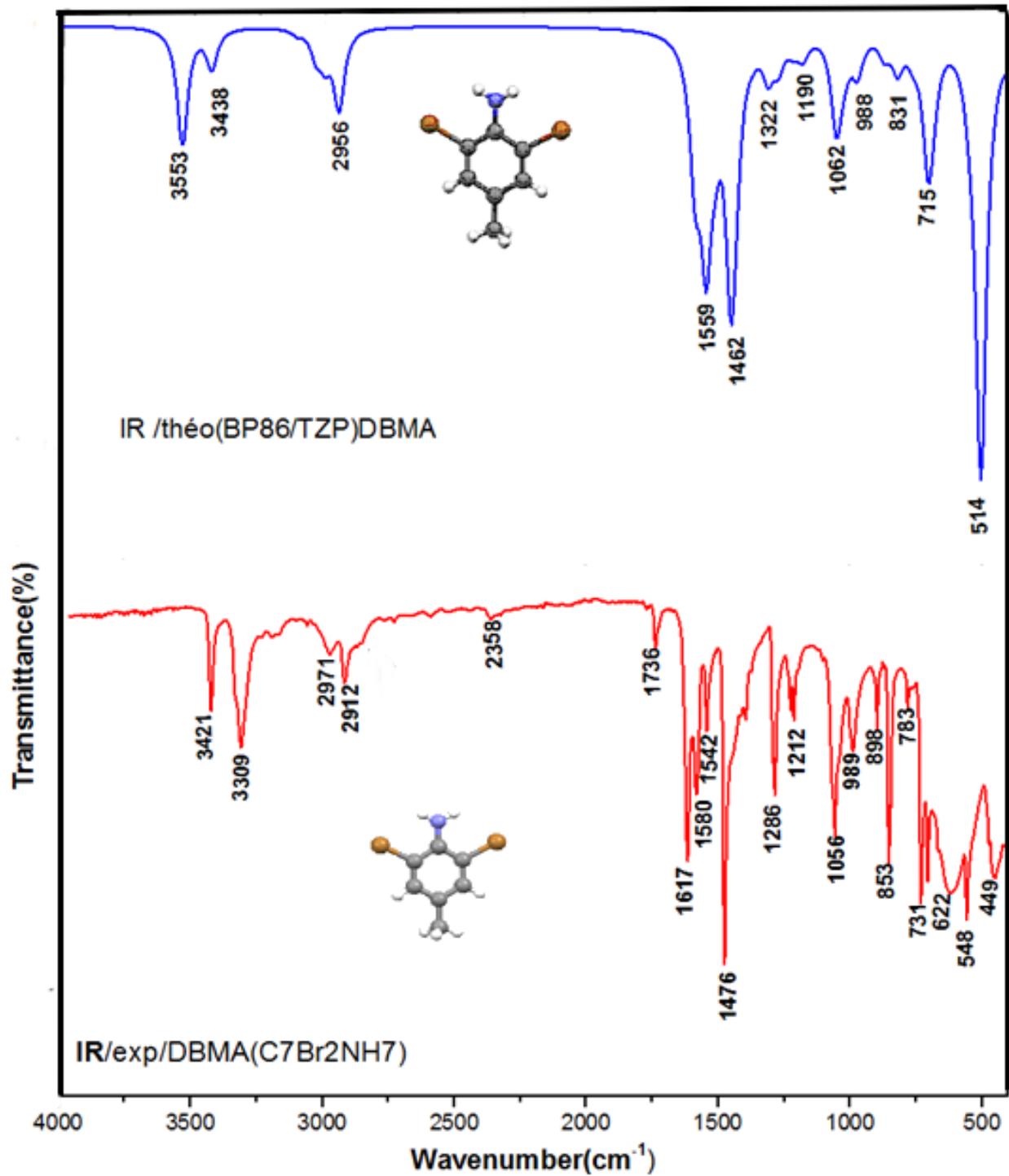


Figure VII.6: Illustration du spectre IR expérimental à 293K (rouge) et du spectre calculé (bleu) à partir de DFT avec BP86/TZP du DBMA

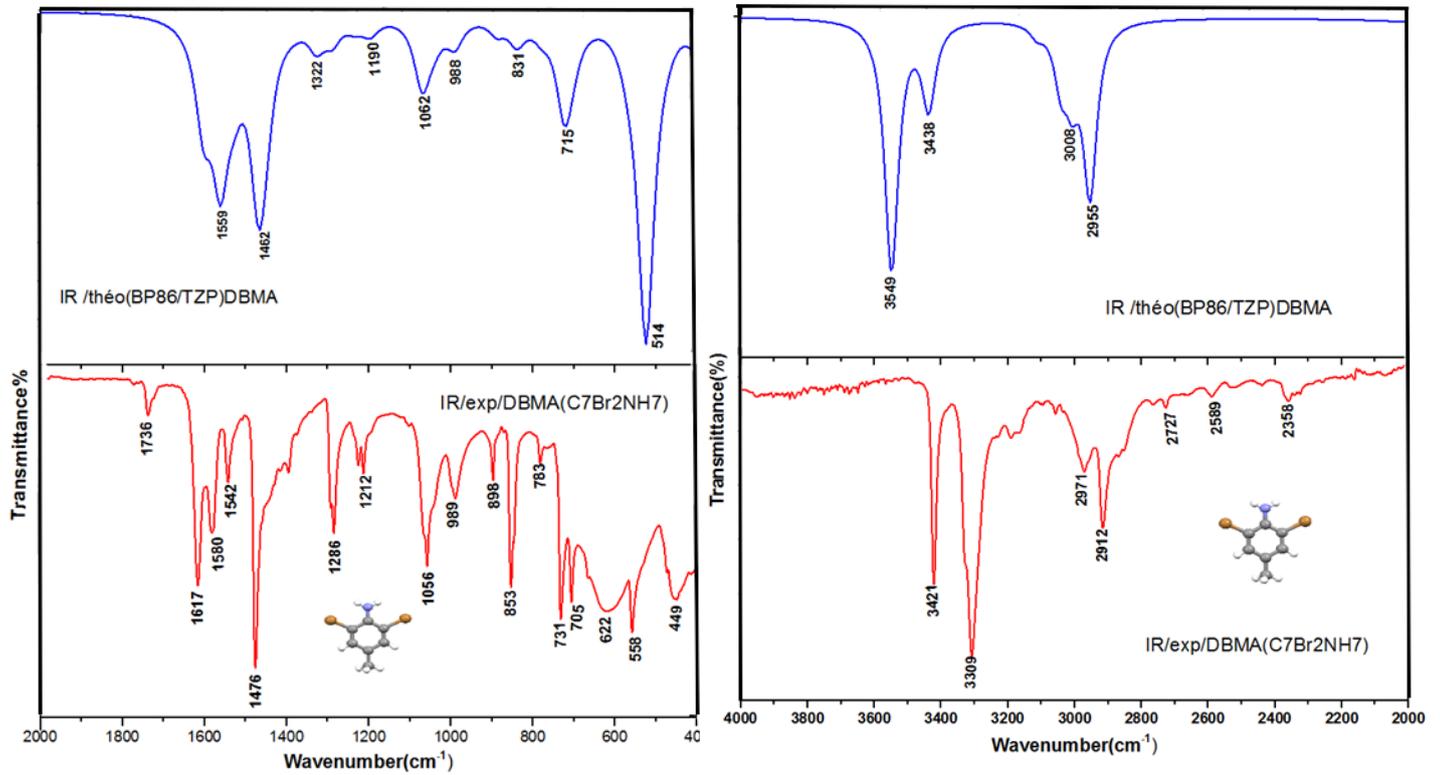


Figure VII.7 : Les spectres IR expérimentaux et théoriques BP86 / TZP du dibromométhylaniline (DBMA) de 400 à 2000cm⁻¹ et 2000à 4000cm⁻¹.

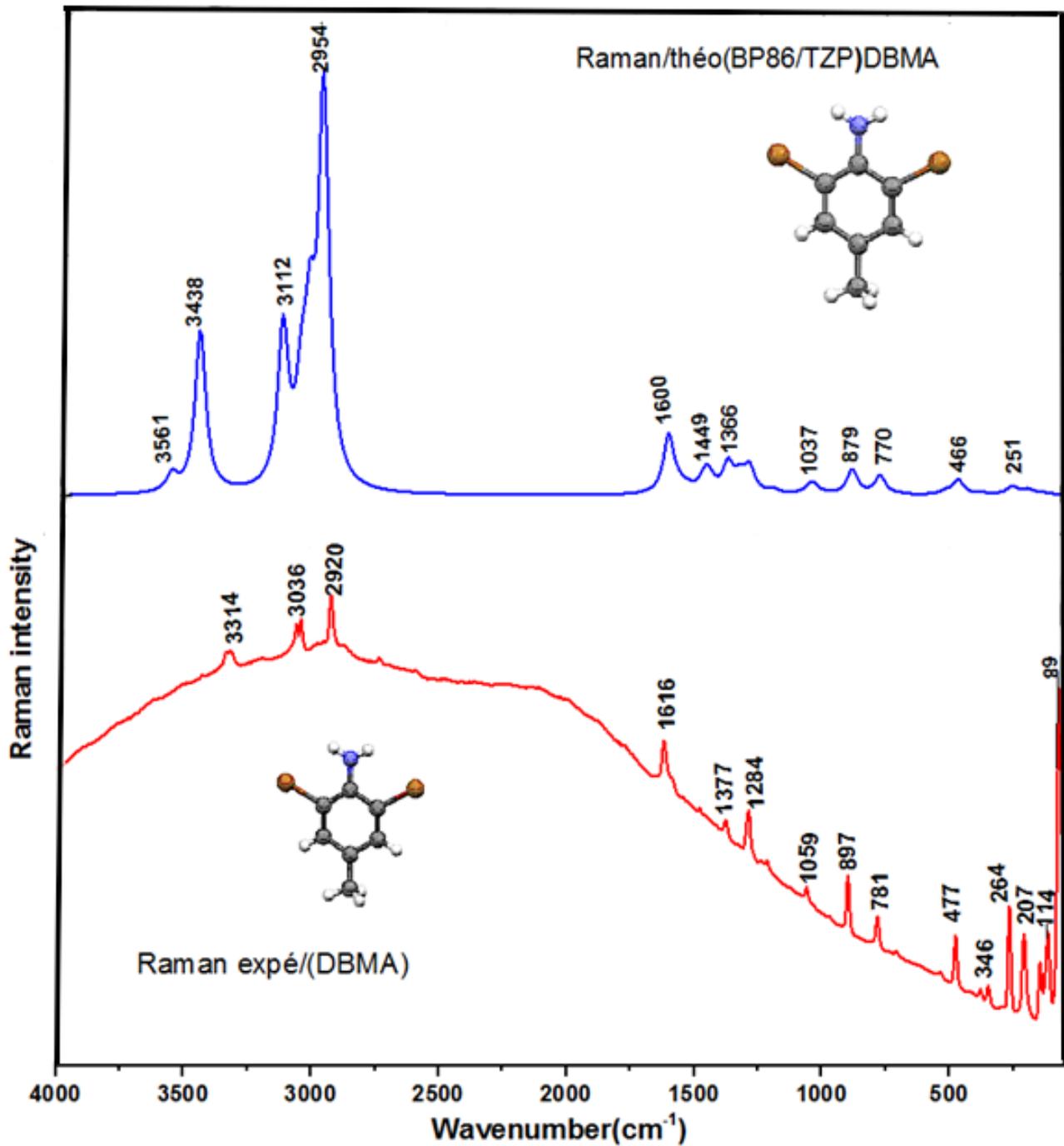


Figure VII.8: Illustration du spectre observé à 293 K (en rouge) et du spectre calculé (en bleu) à partir de la DFT du DBMA avec BP86/TZP

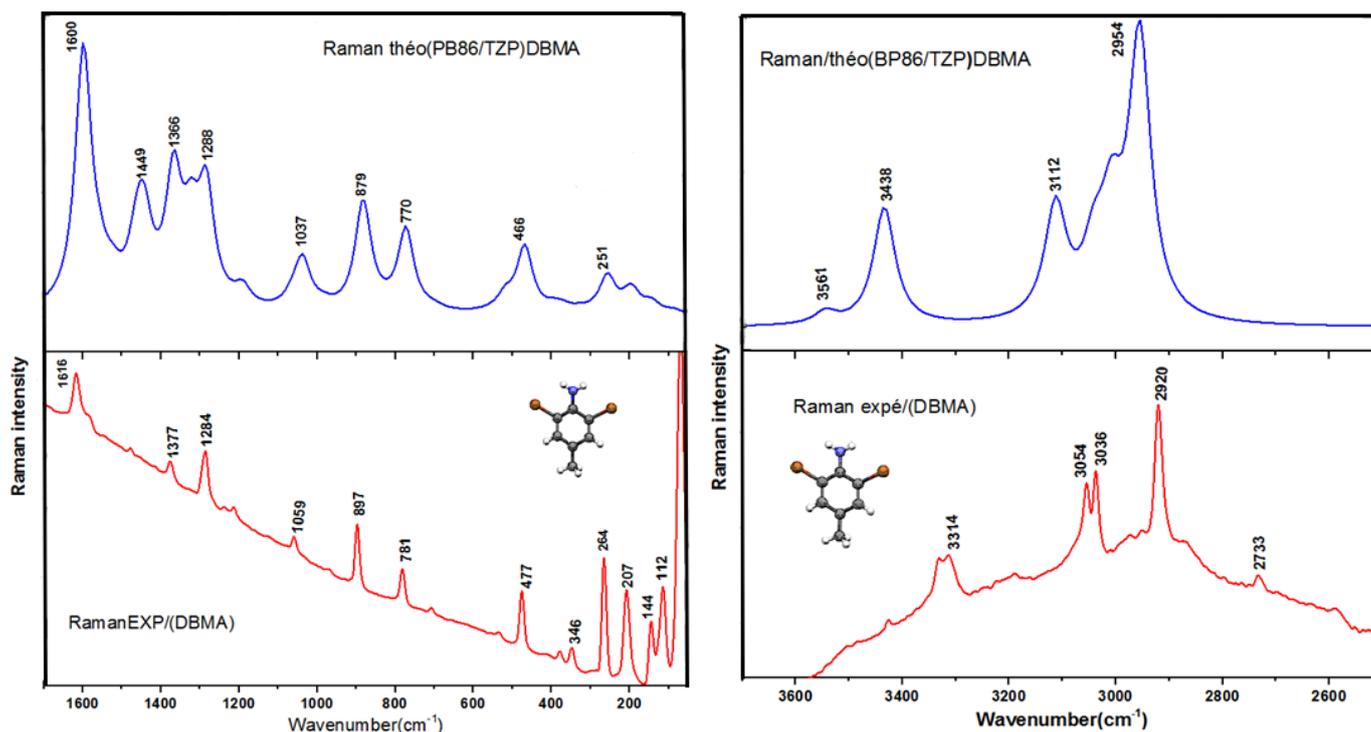


Figure VII.9 : Les spectres Raman expérimentaux et théoriques BP86 / TZP du dibromométhylaniline de 50 à 17000cm⁻¹ et 2500à 3700cm⁻¹

VII.3.1. Attribution et illustration de quelques modes normaux du DBMA obtenus à partir du spectre IR et Raman.

➤ Modes de vibration de l'amine NH₂ et Car-NH₂

Les fréquences calculées du groupe amine apparaissent autour de 3438-3549 cm⁻¹ pour l'élongation ou d'étirement (stretching ν) N-H symétrique et asymétrique respectivement, elles sont observées dans IR à (3421 cm⁻¹), voir les modes n°44,45 illustrés dans la figure 10.VII. La bande 1559-1600 cm⁻¹ pour le cisaillement est observée à 1542 et 1580 cm⁻¹ dans le spectre IR. Nous avons cité les modes calculés suivants qui correspondent à l'expérience s'ils sont présents (365, 389, 1063(1059), 1228(1212), 1323, 1524) cm⁻¹ pour le balancement (rocking) alors que les raies de balancement calculées hors du plan du groupe N-H (wagging) et situées à 514 cm⁻¹, possèdent la plus grande densité IR qui est de 588cm⁻¹ (n°14(figure VII.9), 16(figure VII.10)). Les vibrations C-N hors du plan de la molécule du DBMA (wagging) sont presque les mêmes à celles observées dans le m-méthylaniline [111], l'aniline [112] et le 2,6-dibromo-4-nitroaniline (2,6-DB4NA) et 2-(methylthio) aniline [113]; dans notre cas, elles apparaissent à 264 et 346 cm⁻¹ respectivement dans le spectre Raman.

Les modes n° 19, 21 et 29 calculés respectivement à (771, 881 et 1284) cm^{-1} sont situés à 781, 897 et 1286 cm^{-1} dans IR et ils représentent les modes d'étirement (ν CN) de la liaison C-N.

➤ **Modes de vibration de groupe CH₃ et Car-Cm**

Les mouvements d'étirement (stretching) calculés de la liaison C-H du groupement CH₃ se font autour de 2900 cm^{-1} , ils sont très intenses en Raman, et observés dans l'excitation de ce spectre à (2920, 3036 cm^{-1}); un seul mouvement apparaît dans IR et situé à 2971 cm^{-1} voir les modes (n°39, 40, 41 dans la figure VII.10). Les mouvements antisymétriques "rotation" (bending) qui se situent dans la gamme 1384-1450 et la raie 1524 cm^{-1} , sont imagés dans la (figure VII.10) (n°32, 33, 34 et 36), le mode 1384 cm^{-1} correspond à la bande située autour de 1377 cm^{-1} en Raman et les autres modes ne sont pas observés. Le mouvement de parapluie à environ de 1368 cm^{-1} . L'attribution de ces types de modes du groupement méthyle n'est faite que pour les fréquences IR ou Raman ayant des intensités significatives. Pour les modes de liaison Car-CH₃, nous avons constaté deux types de mode rocking C-Cm calculé à 195, 277 cm^{-1} qui est trouvé dans la gamme 207, 346 cm^{-1} en Raman et des mouvements d'élongation ont une fréquence située à 771, 881 cm^{-1} , ils sont observés en IR et Raman dans le plan de la molécule.

➤ **Modes de vibration des liaisons Car-H**

Les raies de mouvement de "rotation" (bending) de la liaison Car-H situées à 1191 cm^{-1} , 1228, 1284, 1384, 1465 cm^{-1} ont attribué les modes de balancement ou "rotation" (bending), ils sont observés en IR à (1212, 1286, 1476) cm^{-1} respectivement et 1286, 1377 cm^{-1} dans le spectre Raman. Les modes hors du plan de la molécule figurés n°5, 13, 21 sont calculés à 187, 471 et 883 cm^{-1} , ils présentent les mouvements torsion (twisting) et les modes n° 16, 17, 20 dans la figure VII.9 sont attribuées aux modes de balancement hors du plan (wagging), ils ne sont pas détectés dans les spectres expérimentaux. Les modes simulés d'élongation sont représentés dans la figure VII.10 n°42, 43 avec des raies IR intenses.

➤ **Modes de vibration du cycle aromatique**

Le cycle aromatique du dibromométhylaniline est évidemment déformé à partir d'un hexagone régulier, analogue aux observations sur l'aniline et ses autres dérivés [114, 115, 116]. Les modes vibrationnels du cycle aromatique et ses substituants dans et hors du plan moyen de la molécule, sont compris entre 200 et 1681 cm^{-1} et correspondent aux mouvements d'étirement (stretching) Car-Car, de respiration (breathing) Car-Car, (bending) Car-Br, Car-H et trigonal bending Car-Car-Car. Plusieurs modes de cycle aromatique sont

affectés par la substitution au cycle aromatique de l'aniline. La réduction des fréquences de ces modes par rapport à l'aniline est due aux variations de la constante de force, résultant principalement d'ajout de groupe méthyle à l'aniline et de différentes étendues de mélange entre le cycle et les groupes de substituants vibrationnels. Tous les modes de benzène avec les fréquences inférieures à 1650 cm^{-1} sont significativement associés aux vibrations NH, Car-H ou Car-N. Cela entraîne des décalages significatifs dans les fréquences de certains modes. Plusieurs modes du cycle aromatique sont affectés par la substitution au cycle aromatique de l'aniline. Les bandes calculées attribuées en 138, 148, 323, 465, 514, 714, 983, 1022 et 471,693,588 ,831 ,471 cm^{-1} dans plan et hors du plan respectivement correspondent aux déformations du cycle aromatique hors et dans le plan de la molécule.

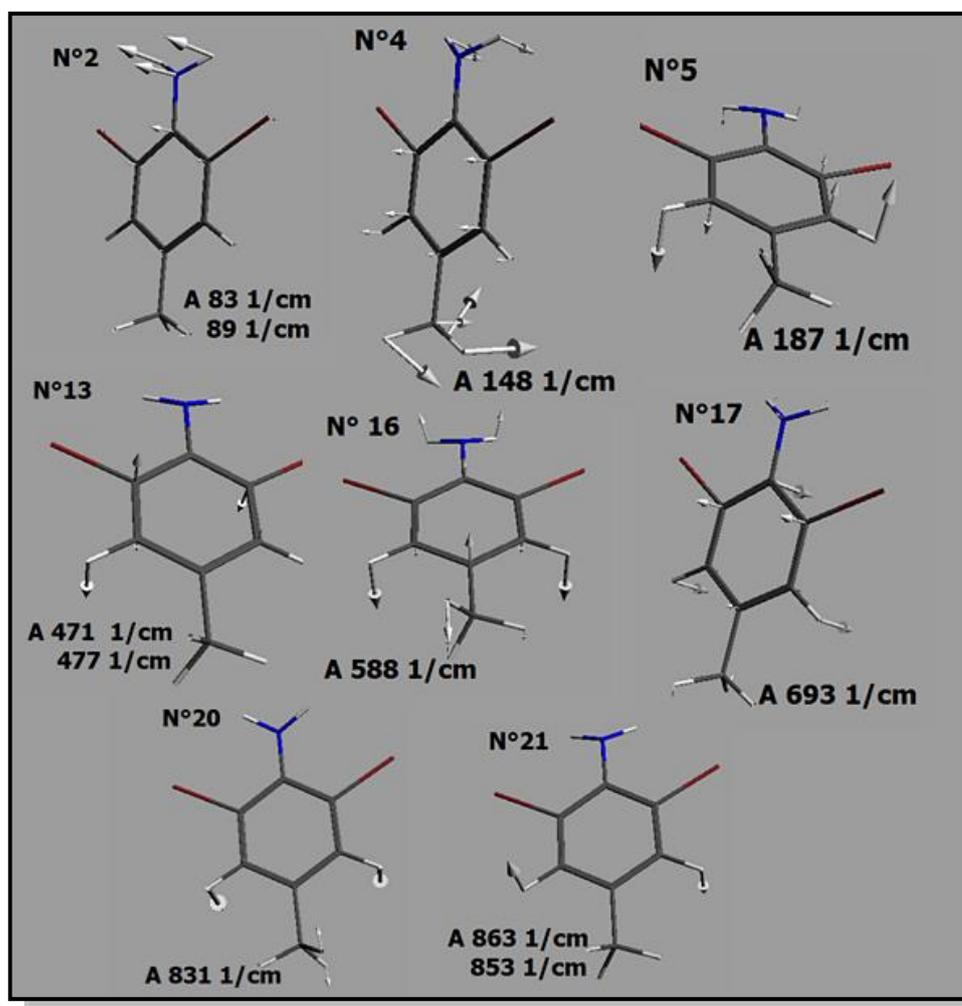
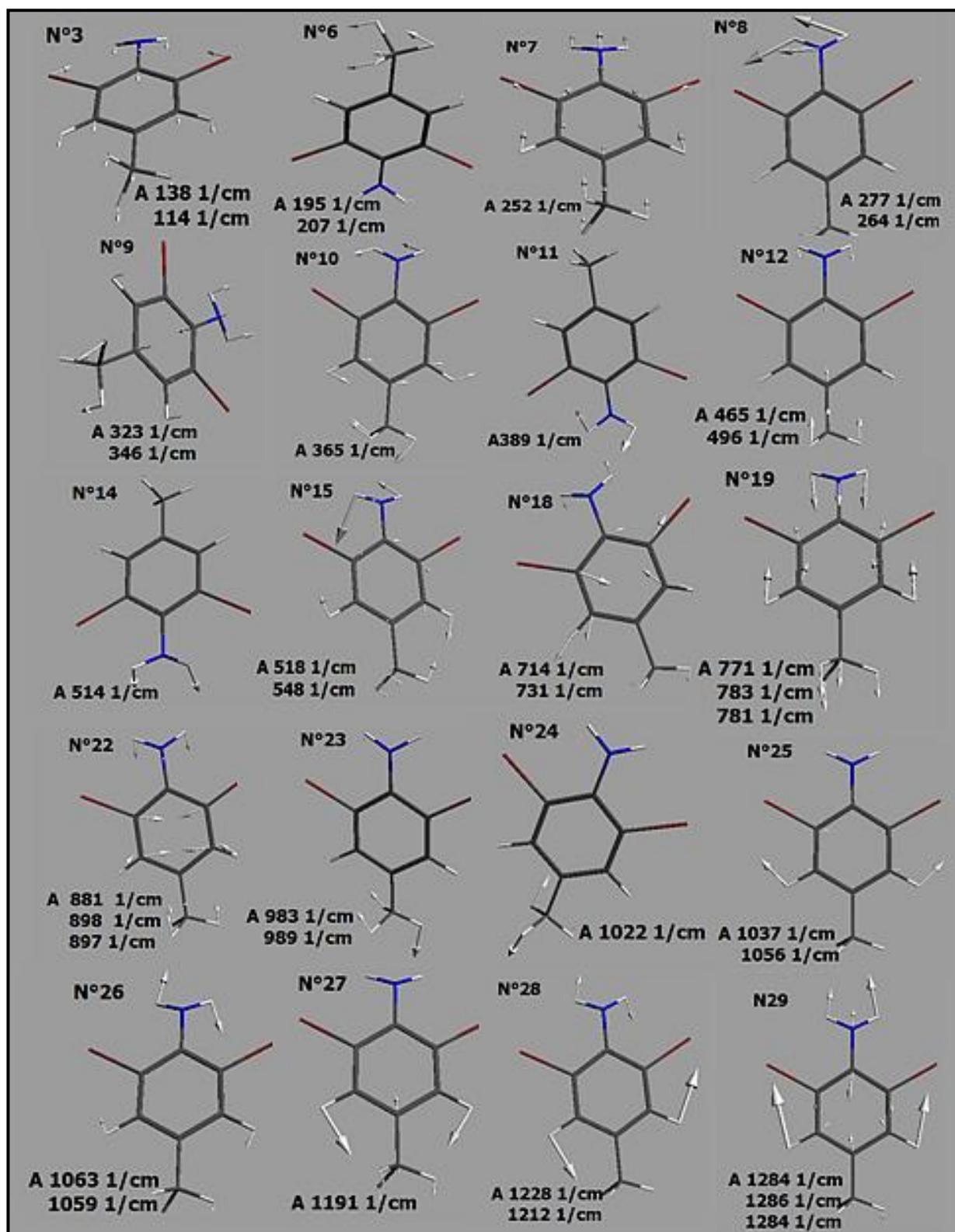


Figure VII.10: Vibrations hors du plan du cycle aromatique du DBMA



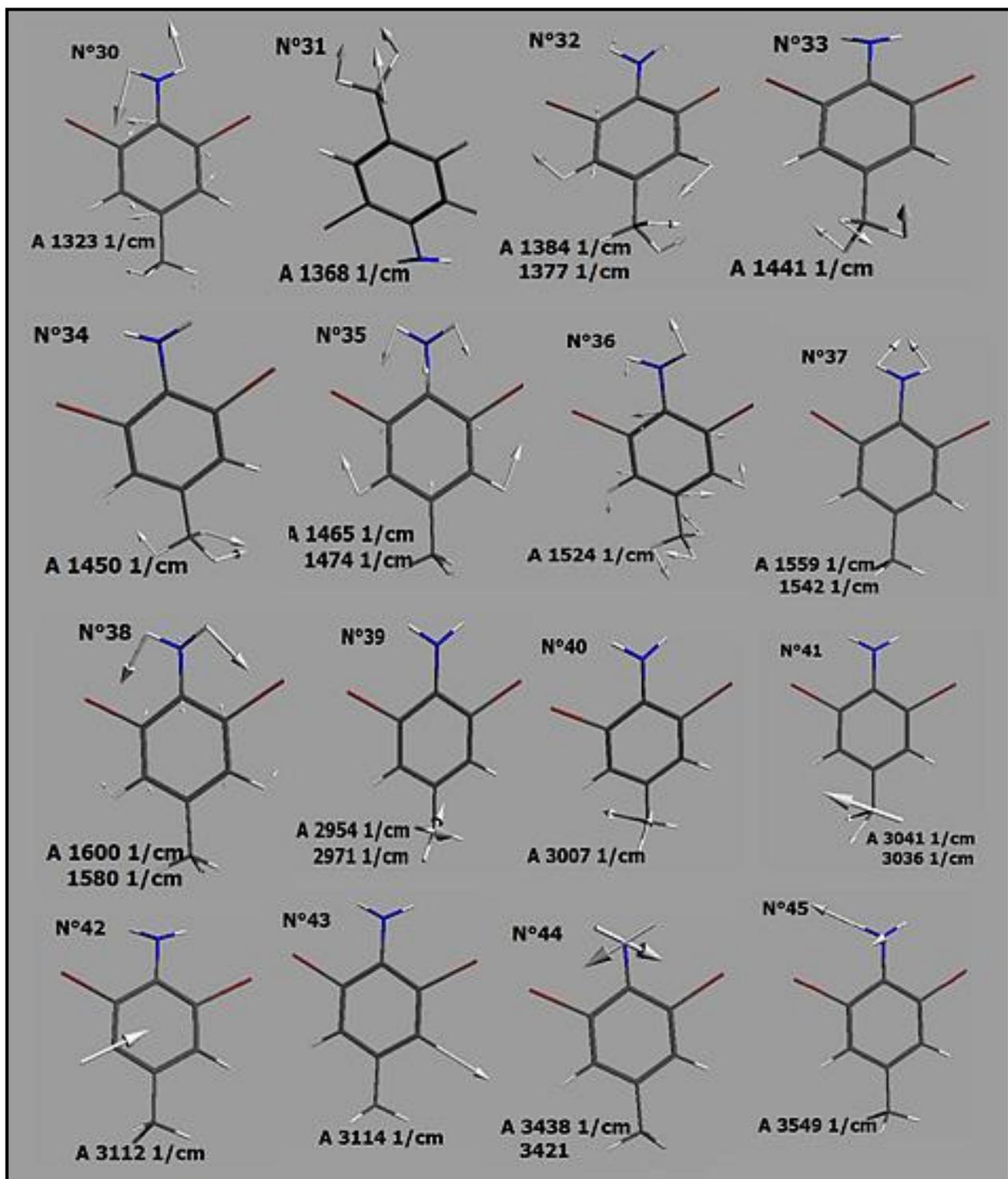


Figure VII.11: Modes de vibration dans le plan du cycle aromatique du DBMA

VII.4 Les calculs théoriques d'absorption UV-visible à partir de la TD (DFT) comparés aux résultats expérimentaux de la molécule du DBMA.

La longueur d'onde des transitions optiques du DBMA est calculée dans le cadre de l'approximation TD-DFT (BP86/TZP). Le spectre d'absorption calculé et expérimental avec son dérivé seconde est représenté sur la figure VI.12, le spectre calculé se compose de trois bandes principales ; celle d'absorption maximale est située à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 228 \text{ nm}$, on remarque que la bande la plus intense correspond à la valeur de longueur d'onde maximale (229nm, 0.2927). Les orbitaux HOMO/ LUMO (illustrés dans la figure VII.13). Les gaps calculés sont 5.44ev en bonne concordance avec l'expérimental. (5.88ev).

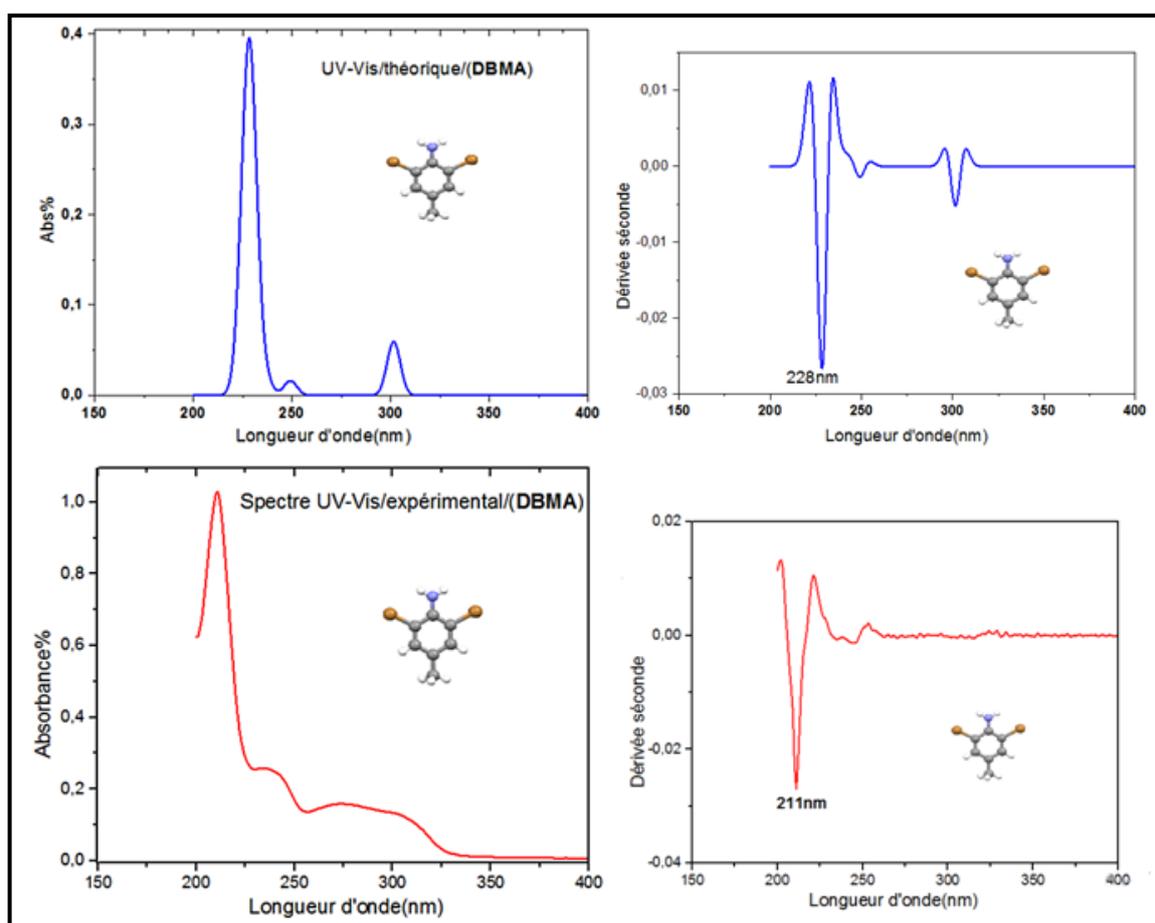


Figure VII.12 : Les spectres d'absorption électronique UV-Vis calculés du DBMA en phase gazeuse comparés avec le spectre expérimental.

Tableau VII.5 : Les valeurs des gaps calculés et observés.

Théorique (OF)(ev)			UV-visible Théorique TDBP86/TZP		UV-vis expérimental	
$-\epsilon_{\text{HOMO}}$	$-\epsilon_{\text{LUMO}}$	gap(ev)	$\lambda(\text{nm})$	gap (eV)	$\lambda(\text{nm})$	gap (eV)
5.362	1.879	3.48	228	5.44	211	5.88

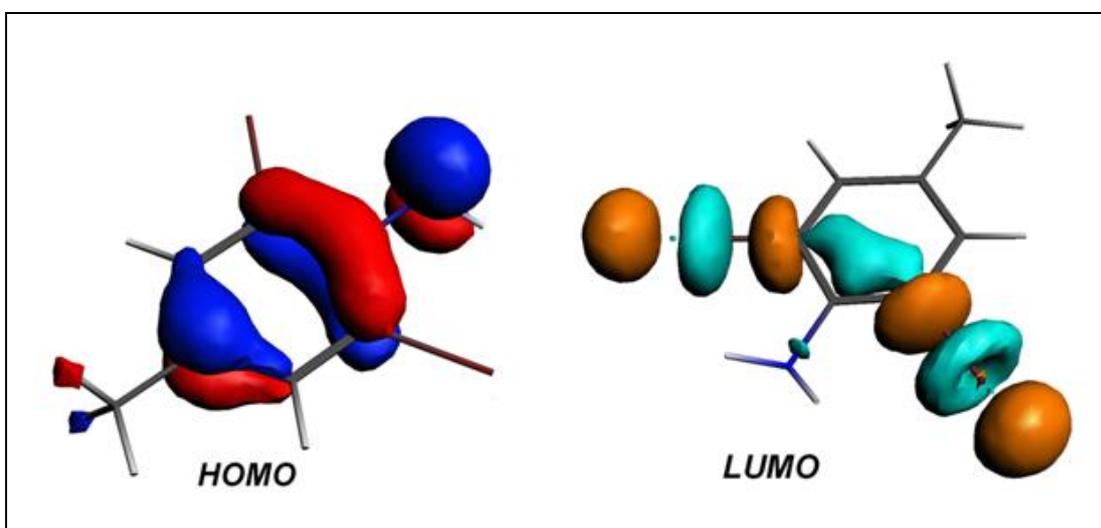


Figure VII.13 : Les parcelles des orbitaux HOMO/LUMO du DBMA

On remarque que la fonctionnelle B3LYP donne la plus grande valeur de gap énergétique entre la HOMO et LUMO, qui est égale à (5.05ev) pour le DAM par rapport à celle de la fonctionnelle BP86 qui donne un gap de (3.48 ev) du DBMA. Le gap théorique est plus élevé que le gap trouvé à partir de l'expérience, cette différence est certainement due au fait que les produits ne se trouvent pas dans les mêmes conditions de travail.

VII. Conclusion

A partir des méthodes de calcul basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, nous avons fait un calcul d'optimisation géométrique de la conformation de la molécule du dibrométhylaniline en utilisant la fonctionnelle BP86 et la base TZP pour aboutir à des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement à partir de la diffraction de rayon X. nous constatons :

- Le calcul théorique confirme une légère distorsion du plan moyen de la molécule trouvée dans l'expérience de la diffraction des rayons X à 200K avec une distorsion de 4° dans la liaison Car-N et de 1.3° pour la liaison Car-Br.
- Un écart de 1.07 % entre les longueurs de liaison calculées par la fonctionnelle PB86 et celles obtenues par l'expérience, le coefficient de corrélation liaisons est presque 1 ($R^2 = 0.997$)
- Un écart de 0.29 % entre les valeurs des angles de liaisons calculées et celles fournies par l'expérience. Le coefficient de corrélation linéaire est presque $R^2 = 0.971$.
- Néanmoins, l'optimisation de la conformation du DBMA obtenue à partir de la fonctionnelle BP86 et la base TZP correspond à la plus basse énergie de formation. Les résultats d'optimisation de cette fonctionnelle ont servi de base dans notre comparaison avec les résultats expérimentaux cristallographiques et spectroscopiques.
- Comme déjà observé dans les résultats de la diffraction des rayons X, les angles endocycliques en face les deux éléments bromes sont augmentés de 3.2° et 3.3° [2.9° expérience] par rapport à 120° alors que les angles en face les éléments donneurs méthyle et amine sont diminués de 2.2° et 3.4° [3.0, 4.8 expérience] respectivement par rapport à $2\pi/3$, l'angle du cycle benzénique considéré comme un hexagone régulier.
- Les calculs théoriques de spectroscopie IR et RAMAN ont permis de trouver et d'identifier les différents modes de vibration relatifs aux mouvements de la molécule.

- Il y a un bon accord entre les valeurs expérimentales IR, Raman et les résultats calculés pour les fréquences correspondantes aux 45 modes normaux dans le plan et hors du plan du cycle aromatique.
- Les écarts trouvés à partir de l'expérience de quelques cm^{-1} sont acceptables comparés à ce qui est généralement admis dans la littérature. Ces écarts peuvent être améliorés si des enregistrements sont faits à la basse température (5-20 K).
- Les spectres UV-Visibles sont obtenus par le calcul TD-BP86 et la base TZP, le gap optique est calculé à partir de la longueur d'onde qui représente la valeur de pic (λ_{max}) de seconde dérivée ΔE_{g} calculé : (gap (5.44eV)).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était d'accomplir une étude de détermination structurale de la conformation moléculaire et la spectroscopie IR, RAMAN et UV-visible de la famille des molécules aromatiques, d'une part grâce aux méthodes de diffraction des rayons X sur les monocristaux et l'étude expérimental spectroscopique IR, Raman et UV-visible, et d'autre part à partir des méthodes de calcul de chimie quantique. L'intérêt était alors de voir avec quelle précision on pouvait comparer les résultats obtenus à partir des calculs théoriques (DFT) avec celles obtenues expérimentalement pour les molécules du diaminomésitylène (DAM) et du dibromométhylaniline (DBMA).

Etude expérimentale cristallographique :

Au cours de ce travail, nous avons déterminé les structures cristallines du 2, 4, 6-triméthylbenzène - 1, 3 - diamine connu comme, diaminomésitylène (DAM) à température ambiante à partir de la diffraction des rayons X et le 2, 6 dibromo-4-méthylaniline aussi connu comme dibromométhylaniline(DBMA).

Le diaminomésitylène (DAM):

- L'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacement atomique anisotropes du diaminomésitylène a conduit à $R= 4.9\%$ et $R_w= 10.3 \%$ avec un facteur Goodness $S= 0.88$.
- A la différence des produits isotypes connus dans la littérature, le diiodomésitylène et le dibromomésitylène, qui appartiennent chacun au groupe d'espace $P2_1/n$ avec $Z=4$, le diaminomésitylène (DAM) cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec quatre molécules par maille. Le dinitromésitylène isotype du DAM cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ avec toujours quatre molécules par maille élémentaire ($Z = 4$)
- La structure plane de la molécule constituant l'unité asymétrique est confirmée par la diffraction des rayons X. Cette planéité vient confirmer celles des produits isotypes (produits benzéniques substitués par des halogènes et des méthyles) déjà trouvées dans la littérature.
- Le radical méthyle situé entre les deux amines se trouve légèrement perturbé par les interactions avec ces groupes NH_2 avec une différence de $0.8 (2)^\circ$ des angles $Car-Car-C_{me}$ adjacents à la liaison $C1-C11$:

- *i/ Dans le cas du dibromomésitylène le même méthyle est quasi libre alors qu'il est cerné par des atomes lourds dans notre cas, les bromes toujours en position ortho.*
- *ii/ Le groupement méthyle localisé entre ces deux bromes présente un désordre rotationnel à basse température (120K et 14K).*
- *iii/ Ce désordre n'est pas observé dans les produits isotypes à savoir le diaminomésitylène, le dinitromésitylène et le diiodomésitylène actuellement en cours d'étudié par notre groupe.*
- L'empilement moléculaire se fait suivant le plus court axe cristallographique a comme déjà trouvé dans la littérature pour la plupart des produits iso types.
- La cohésion moléculaire intra et inter couches est dictée par les forces de contact deux types d'interaction :
- Les forces de contact de type H...N soit entre l'hydrogène d'azote N2 et l'atome d'azote N6 (N2—H22...N6i) et L'interaction de type C-H... π soit entre les deux hydrogènes H61 (N6—H61...Cgii) et H112 (C11—H112...Cgiii) avec g le centre de gravité du cycle benzénique (C1...C6). (Codes de symétrie: (i) $-x, y-1/2, -z+3/2$; (ii) $x, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $-x, -y, -z+2$).
- L'analyse de la surface de Hirshfeld explique clairement l'étude des interactions intermoléculaires dans le diaminomésitylène (DAM) à 293K, construites autour de l'unité asymétrique, qui permet d'analyser les empreintes digitales dans les environnements cristallins pour obtenir la contribution de divers contacts intermoléculaires. Les contacts de type N...H/H...N, C...H/H...C contribuent presque avec 30%, ce qui signifie que les liaisons hydrogène contribuent à la cohésion dans le produit.

Le dibrométhylaniline

La structure cristalline du dibrométhylaniline (DBMA) est obtenue à partir de la diffraction des rayons X à 200K.

- Le DBMA cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ avec $Z=4$.
- L'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacement atomique anisotropes du dibromométhylaniline a conduit à $R= 3.0\%$ et $R_w= 7.2 \%$ avec un facteur Goodness $S= 0.91$.

- La planéité de la molécule du DBMA est confirmée comme il a été déjà observé dans le DAM, le DNM, le DBM... et les autres produits isotopes halogénométhylés du benzène.
- Aucun désordre n'est observé dans le DBMA ni dans le DAM à la différence de ce qui est trouvé dans le dibromomésitylène (DBM), et le diiodomésitylène (DIM) qui est en cours d'étude dans notre laboratoire.
- A la différence de ce qui est trouvé dans le DAM, le groupement méthyle du DBMA a une liaison contenue dans le plan moyen de la molécule. Même si les angles exocycliques Car-Car-Cme du DBMA ne présentent qu'un écart de 0.6° .
- L'empilement des molécules du dibromométhylaniline se fait parallèlement entre elles suivant le plus court axe cristallographique a.
- La cohésion moléculaire dans le cristal selon l'axe a est en partie d'origine π - π , les molécules interagissent entre elles par des interactions de type N1-H12...N.
- L'analyse de la surface de Hirshfeld a mis en relief les interactions intermoléculaires dans le dibromométhylaniline (DBMA) à 200K :
- Les contacts de type N...H/H...N, C...H/H...C, Br...H/H...Br et H...H contribuent presque avec 89% à la cohésion du cristal, ce qui démontrent que les liaisons hydrogène sont responsable de la cohésion dans le dibromométhylaniline.

Etude théorique :

A partir des méthodes de calcul basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, nous avons fait un calcul d'optimisation géométrique de la conformation de la molécule du diaminomésitylène et du dibromométhylaniline en utilisant deux fonctionnelles B3LYP, BP86 respectivement et la base TDZ pour aboutir à des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement à partir de la diffraction de rayon X.

Le diaminomésitylène :

La conformation moléculaire du diaminomésitylène(DAM) a été calculée à partir de la fonctionnelle B3LYP avec la base TZP en s'aidant du programme ADF en utilisant la symétrie C_s .

- Les deux liaisons CMe-H des méthyles entourant Car-H sont orientées de part et d'autre du plan moyen de la molécule $C4-C3-C31-H311=-0.4^\circ$, $C4-C5-C51-H513=0.4^\circ$.

- A la différence des calculs théoriques, l'expérience a montré que le méthyle compris entre les deux amines présente une liaison hydrogène perpendiculaire au plan moyen de la molécule avec un angle dièdre C2-C1-C11-H112=90.5°, ce qui a été déjà observé dans le triiodomésitylène (TIM) et le dinitromésitylène (DNM).
- Un écart de l'ordre 0.30 % (coefficient de corrélation $R^2=0.935$) est trouvé entre les angles de liaisons calculés (B3LYP) et expérimentales, et 0.48 % est observé entre les valeurs des longueurs des liaisons calculées et observées expérimentales (le coefficient de corrélation linéaire $R^2=0.983$).

Dibromométhylaniline

Ce travail est repris pour le dibromométhylaniline. Un calcul d'optimisation géométrique de la conformation de la molécule du dibromométhylaniline est entrepris en utilisant la fonctionnelle BP86 et la base TZP pour aboutir à des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement à partir de la diffraction de rayon X.

- Le calcul théorique confirme une légère distorsion du plan moyen de la molécule trouvée par la diffraction des rayons X à 200K avec une distorsion de 4° de la liaison Car-N et de 1.3° pour la liaison Car-Br par rapport au plan moyen.
- Un écart de 1.07 % entre les longueurs de liaison calculées par la fonctionnelle PB86 et celles obtenues par l'expérience, le coefficient de corrélation des liaisons est presque égal à l'unité ($R^2=0.997$).
- Un écart de 0.29 % entre les valeurs des angles de liaisons calculées et celles fournies par l'expérience et le coefficient de corrélation linéaire est $R^2=0.971$.
- Comme déjà observé dans les résultats de la diffraction des rayons X, les angles endocycliques en face des deux bromes sont augmentés de 3.2° et 3.3° [2.9° expérience] par rapport à 120° alors que les angles en face des éléments donneurs méthyle et amine sont diminués de 2.2° et 3.4° [3.0, 4.8 expérience] respectivement par rapport à $2\pi/3$, l'angle du cycle benzénique considéré comme un hexagone régulier.

Spectroscopie :

Après optimisation de la géométrie de la molécule du diaminomésitylène et le dibromométhylaniline en s'aidant de Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dépendant du temps (TD-DFT) et en utilisant la fonctionnelle B3LYP, BP86 respectivement et la base TZP, nous avons déterminé leurs structures électronique pour caractériser les bandes optiques calculées et comparé avec les bandes observées tout en identifiant les états responsables de ces transitions.

- La conjugaison des résultats obtenus à partir de la chimie quantique (DFT) et les spectres expérimentaux (température ambiante) a permis l'attribution des différents modes de vibration des différentes parties du squelette de la molécule et leurs effets sur le reste de la molécule.

Le dibromométhylaniline

Il y a un bon accord entre les valeurs expérimentales IR, Raman et les résultats calculés pour les fréquences correspondantes aux 45 modes normaux dans le plan et hors du plan du cycle aromatique.

- Le spectre d'absorption UV-visible, enregistré dans notre cas dans l'éthanol, a permis de déterminer deux paramètres qui sont la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{\max} =211nm et $\text{gap}=5.88\text{eV}$.
- L'exploitation du spectre UV-visible du DBMA montre une bande centrée à 228nm. Cette bande peut être attribuée aux transitions de l'état initial π du cycle benzène à l'état excité π^* .

Le diaminomesitylène

- Les fréquences de vibration IR et Raman du diaminomésitylène ont été calculées avec la DFT à l'aide de la fonctionnelle B3LYP et mPBE respectivement et le jeu de base TZP.
- L'attribution des 69 modes de vibration de la molécule a montré à partir des fréquences obtenues expérimentalement et des calculs théoriques des écarts parfois significatifs d'où l'importance de faire des manipulations à basses températures.
- De la mesure de la densité optique du (DAM) dans le domaine UV-visible, le spectre présente une bande centrée à 306nm. Ces bandes peuvent être attribuées aux transitions à partir de l'état initial π du cycle benzène vers l'état excité π^* , avec un gap égal à 4.05 eV est en bon accord avec le gap trouvé à partir du calcul (4.66) avec les longueurs d'onde associées respectives de 266nm. Ceci peut expliquer la réaction de la lumière avec ce produit (DAM) qui passe du transparent à la couleur noir.

Perspectives :

- ✚ *Des mesures à basses températures sur ces produits et des produits isotopes à partir de la DRX et de la diffraction des neutrons sont nécessaires pour mieux statuer sur le comportement du radical méthyle.*
- ✚ *Les écarts trouvés à partir de l'expérience de quelques cm^{-1} dans la mesure des fréquences du DBMA et du DAM sont acceptables comparés à ce qui est généralement admis dans la littérature. Ces écarts peuvent être améliorés si des enregistrements sont faits à la basse température.*

Références Bibliographiques

- [1]- CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England. Agilent (2014).
- [2]-Y. Jeannin, Résolution d'une structure cristalline par rayons X, technique d'ingénieur P1075-v2.(1998).
- [3]-J. de Meulenaer et H. Tompa, Acta Cryst., A19,1014-1018 (1965).
- [4]-H.D. Flack, Acta Cryst., A30,569(1974).
- [5]-A.C.T. North, D.C. Phillips et F.S. Mathews, Acta Cryst., A24,351-359(1968).
- [6]-H.D. Flack, J. Appl.Cryst., 8,520-521(1975).
- [7]-R.H. Blessing, Acta Cryst., A51,33-38(1995).
- [8]-N.Walker et D.stuart,Acta Cryst. , A39,158-166(1983).
- [9]-S. Parkin, B. Moezzi et H. Hope, J. Appl. Cryst., 28,53-56(1995).
- [10]-SHELXA, Suite of Programs for Crystal Structure Analysis (release 97-2). G.M. Sheldrick, University of Götting, Germany (1997).
- [11]-G.H. Stout et L.H. Jenson, X ray structure determination, a pratical guide, Macmillan Publishing Co., Inc. New York, Collier Macmillan publishers London (1968).
- [12]-J. Karle et H. Hauptman, Acta Cryst. A9,181 (1950).
- [13]-M. Evain, Diffraction Par Les Poudres, Faculté Des Sciences Et Des Techniques De Nantes, (1999-2000).
- [14]- L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 45, 849-854. (2012).
- [15]- M. C Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L Cascarano, C .Giacovazzo, G. Polidori, et R. J. Spagna, Appl. Cryst. 36, 1103 (2003).
- [16]- G. M. Sheldrick , Acta Cryst. A64, 112–122 (2008).
- [17]- P. W Betteridge, J. R.Carruthers, R. I. Cooper, K .Prout.,et D. J. Watkin, J. Appl. Cryst. 36, 1487. (2003).
- [18]- L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 45, 849-854. (2012).
- [19]- C. F Macrae, P. R Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P Shields, R Taylor, M. Towler, et J. van de Streek, J. Appl. Cryst. 39, 453-457(2006).
- [20]- A. L. Spek, Acta Cryst. D65, 148-155(2009).
- [21]- D.J.Watkin, C.K.Prout, J.R.Carruthers, P.W.Betteridge,R.I.Cooper, (CRYSTALS) Issue11, Chemical Crystallography Laboratory,Oxford, UK, (2002).
- [22]-E. Schrödinger, Ann. Physik, 79 361(1926), (b) Ibid, 79 489(1926).
- [23]- M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84 457(1927).
- [24]-D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 89(1928), (b) Ibid, 24 426(1928).
- [25]- V. Fock, Z. Physik, 61 126(1930).
- [26]- W. Pauli, Phys. Rev., 58 (1940) 719.
- [27]- (a)J. C. Slater, Phys. Rev., 34 1293(1929), (b) ibid, 35 509(1930), (c) ibid, 34 1293 (1959).
- [28]- T. Epstein, The variation Method In Quantum Chemistry, Academic Press: New-York, (1974).
- [29]- C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23 69(1951).
- [30]- J. L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Interéditions, Paris, (1989)
- [31]- (a) J. C. Slater, Phys. Rev., 36 57;(1930) (b) Ibid, 42 33(1930).
- [32]- (a) S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London), A200 542(1950); (b) S. F. Boys, F. Bernardi, Molec. Phys. 19 553(1970).
- [33]- T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys., 53 2823(1970).
- [34]- (a) W. J. Hehre, R. F. Stewart, J.A. Pople, J. Chem. Phys, 2657(1969); (b) J.S.

- Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. 102 939(1980).
- [35]- W. J. Hehre, L. Radom, P. Schleyer, J. A. Pople, Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, New York, (1986).
- [36]- A. Szabo, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Macmillan, New-York, (1982).
- [37]- C. Moller, M. S. Plesset, Phys. Rev, 46 618(1934).
- [38]- L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc, 23 542(1927).
- [39]- E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 602(1927).
- [40]- P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26 376(1930).
- [41]- E. H. Lieb, Phys., 53 603(1981).
- [42]- E. H. Lieb, Rev. Mod. Phys., 53 603(1981).
- [43]- E. Wigner, Phys. Rev., 40 749(1932).
- [44]- C. F. Z. von Weisacker, Physik, 96 431(1935).
- [45]- R. G. Parr, W. Yang, Density Functionnal Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [46]- J. C. Slater, Phys. Rev., 81 385(1951).
- [47]- P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., B136 864(1964).
- [48]- R. G. Parr, W. Yang, The Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, (1989).
- [49]- R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory, Springer, Berlin, (1990).
- [50]- M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci., 76 6062(1979).
- [51]- E. H. Lieb, Int. J. Quantum Chem., 24 243(1983).
- [52]- W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., A140 1133(1965).
- [53]- J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev., B23 5048(1981).
- [54]- J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev., B45 13244(1992).
- [55]- S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys., 58 1200(1980).
- [56]- D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett, 45 566(1980).
- [57]- J. C. Slater, Quantum theory of molecules and solids, Vol 4. The self-consistent field for molecules and solids, McGraw-Hill, New York, (1974).
- [58]- W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, New York, (2001).
- [59]- (a) A. D. Becke, Phys. Rev., A38 3098(1988).; (b) A. D. Becke, J. Chem. Phys., 1078554(1997); (c) H. L. Schnider and A. D. Becke, J. Chem. Phys., 108 9624(1998).
- [60]- C. Adamo et V. Barone, J. Chem. Phys., 108 664(1998).
- [61]- J. P. Perdew, Phys. Rev., B33 8822(1986).
- [62]- C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev., B37 785(1988).
- [63]- A. D. Becke, J. Chem. Phys., 104 1040(1996).
- [64]- K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev., B 54 16533(1996).
- [65]- (a) E. I. Proynov, A. Vela, D. R. Salahub, Chem. Phys. Lett., 230 419(1994), (b) Ibid234 462(1995).
- [66]- E. I. Proynov, S. Sirois, D. R. Salahub, Int. J. Quant. Chem, 64 427(1997).
- [67]- E. Runge, E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett, 52 ,997,(1984).
- [68]- E. G. Cox, D. W. Cruickshank & J. A. Smith, Proc. Roy. Soc. London, A274 , 121 (1958).
- [69]- G. E. Bacon, N. A. Curray & S.A. Wilson, PROC. Roy. Soc London, A279, 98 (1964).
- [70]- E. R. Andrew & Eads, Proc. Roy. Soc. , London, 218, 537 (1953).
- [71]- D. André, R. Fourme et M. Renaud, Acta. Cryst. B27,2371 (1971).
- [72]- K. Lonsdalz, Proc. , Roy. , Soc. , London, A123 , 494 (1929).
- [73]- L. Pauling & L. O. Brockway, T. Amer. chem. soc., 59, 1223 (1937).
- [74]- L. O. Brockway & J. M. Robertson, J. Chem. Soc., n 1324 (1939).

- [75]- A. Tulinsky & J. G. White, *Acta Cryst.*, 11, 15-25 (1958).
- [76]- W. C. Hamilton, J. X. Edmons, A. Tippe & J. J. Rush, *Discuss. Faraday Soc.*, 48, 192-204 (1969).
- [77]- K. Lonsdale, *Proc. ROY. Soc*, A133, 536 (1931).
- [78]- J.M. Robertson, *Proc. Roy. Soc*, A141, 594 (1933).
- [79]- E. Prince, L.W. Schroeder et J.J Rush, *Acta Cryst.*, B29,184 (1973).
- [80]- J.L. Baudour, M. Sanquer, *Acta Cryst.*, B30, 2371 (1974).
- [81]- J. C. Messenger, J. Blot, C. R. A. S. Paris, 272,684 (1971).
- [82]- D. Britton, W. B. Gleson, *Acta Cryst.*, C59, 0439 (2003).
- [83]- N. Hamdouni, *Mémoire de Magister, Univ. Mentouri Constantine* (2008).
- [84]- G. Charbonneau, J. Baudour, J. C. Messenger, & J. Meinnel, *Acta Cryst.* 17, 780-781(1964).
- [85]- Y. Balcou, P. Gregoire, J. Meinnel, *J. Chem. Phys.*, 5, 536 (1965)
- [86]- Y. Balcou, J. Meinnel, *J. Chem. Phys.*, 1, 114 (1966).
- [87]- N. Hamdouni, *Thèse de doctorat en science de, Univ.Mentouri Constantine*, (2014).
- [88]- N. Hamdouni, O.Brihi, M. L. Medjroubi, J. Meinnel and A. Boudjada *Acta Cryst.* E68, 03391 (2012) .
- [89]- J. Meinnel, M. Mani, A. Cousson, F. Boudjada, W. Paulus, M. Jonshon, *Chem. Phys*, 165, 261 (2000).
- [90]- M. Tazi, J. Meinnel, M. Sanquer, M. Nusimovici, F. Tonnard, R. Carrie, *Acta Crystallogr., Sect. B* 51, 838 (1995).
- [91]- A. Boudjada, J. J. Meinnel, A. Boucekkine, O. Hernandez, M. T. Fernandez-Diaz, *J. Chem. Phys.*, 117, 10173 (2002)
- [92]- S. Ghanemi, O. Hernandez, A. Boudjada and J. Meinnel , 498,501*Acta Cryst*C65. (2009).
- [93]- S. Ghanemi, *Thèse de doctorat en science de, Univ.Mentouri Constantine*, (2013).
- [94]- S. L. Chaplot, G. J. McIntyre, A. Mierzejewski & G. S. Pawley, *Acta Cryst.*, B37, 1896-1900 (1981).
- [95]- M. L. Medjroubi, O. Jeannin, M. Fourmigué, A. Boudjada and J. Meinnel *IUCrData.* 1, x160621 (2016).
- [96]- O.Hernandez, A.Cousson, M.plazanet, M.Nierlich., J.Meinnel., *Acta. Cryst.* C59 (58) 445-450 (2002).
- [97]- O. Brihi, N. Hamdouni, A. Boudjada et J.Meinnel *Acta Cryst.* E71, 670–671(2015).
- [98]- A.Donimicano, A.Vaciago et C.Coulson, *Acta Cryst.* B31, 221(1975).
- [99]- Wolff, S. K., Grimwood, D. J.,McKinnon, J. J. Turner,M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. *CrystalExplorer, Version 3.0.University of Western Australia.* (2012).
- [100]-(a)R.H. Blessing, *Cryst. Rev* 1, 3-58 (1987). (b) R. H. Blessing and D. A. Langs, *J.Appl. Crystallogr.*, 20, 427-428 (1987).
- [101]- Spackman, M. A., McKinnon, J. J. & Jayatilaka, D.*CrystEngComm*, 10, 377– 388. (2008).
- [102]- Origin, Microsoft Software, INS One Rounthouse Palse Nothempton 1110160 USA.
- [103]- Area-Detector Absorption Correction; Siemens Industrial Automation, Inc.: Madison, WI, (1996).
- [104] A. Altun and K. Fevzioglu *Journal of Applied and Theoretical Physics Research JApl Theol* 1(1): 1-13 (2016).
- [105] G. Te Velte, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders et T. Ziegler, *J. Comp. Chem.* 22, 931 (2001).
- [106] R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University, New York, (1989).

- [107] J. K. Labanowski and J. W. Chemistry, Springer. Verlag New York, (1991).
- [108] Y. Morino, T. Shimanouchi, Pure Appl. Chem. 50 -1707. (1978)
- [109] G. Varsanyi, S. Szoke, Vibrational Spectra of Benzene Derivatives, Academic Press, New York, (1969).
- [110] I. Fleming. Frontier orbitals and organic chemistry reactions. John 45. Wiley & Sons; (1976).
- [111] A. Altun, K. Gölcük, M. Kumru, J. Mol. Struct. (Theochem) 625 17. (2003).
- [112] M.E. Vaschetto, B.A. Retamal, A.P. Monkman, J. Mol. Struct.(Theochem) 468 (1999) 209.
- [113] V. Krishnakumar, V. Balachandran , Spectrochimica Acta Part A 61 1811–1819(2005).
- [114] A. Altun, K. Gölcük, M. Kumru. J. Mol. Str. (Theochem).; 637: 8. 155–169.(2003).
- [115] A. Altun, K. Gölcük, M. Kumru. J. Mol. Str. (Theochem).; 625: 9. 17–24.(2003).
- [116] A. Altun, N Aghatabay, M. Vib. Spectrosc.; 64: 68–77.(2013)

RESUME

Etude structurale cristalline et spectroscopique des produits benzéniques méthylés et halogéno-méthylés: diaminomésitylène-dibromométhylaniline

Dans le cadre de cette thèse, nous avons porté notre intérêt sur l'étude structurale et spectroscopique des produits benzéniques substitués par des méthyles et des halogènes et/ou amines diaminomésitylène (C₉ H₁₄ N₂) et le dibromométhylaniline (C₇ H₇ Br₂ N).

La structure du diaminomésitylène (DAM) a été résolue à partir de la diffraction des rayons X sur un monocristal à la température ambiante. Ce produit cristallise dans le groupe d'espace P2₁/c avec quatre molécules par maille, le dibromométhylaniline (DBMA) a été déterminé à basse température 200 K, il est orthorhombique (P2₁2₁2₁, z =4). L'empilement dans les deux molécules se fait suivant le plus court axe cristallographique *a*. L'analyse de la surface de Hirshfeld est générée par le programme CrysAl Explorer, elle fournit des informations sur les interactions existantes dans la structure des deux produits et aide à visionner et à comprendre son empilement cristallin

Parallèlement à l'étude expérimentale, nous avons fait des calculs théoriques de la conformation de la molécule isolée en utilisant les méthodes de la DFT (Density Functional Theory) très connues par leur précision. L'énergie de formation minimale de la molécule obtenue à partir de calculs théoriques donne une conformation moléculaire très proche à celle obtenue expérimentalement.

Des calculs d'optimisation de la conformation moléculaire en utilisant la chaîne de programme ADF ont conduit à des résultats très proches de l'expérience dans les longueurs et les angles de liaison. Les résultats des calculs des deux produits le DAM et le DBMA à partir de la fonctionnelle B3LYP et PB86 et le jeu des base (TZP) trouvent que la conformation est proche de la symétrie C_s et C₁ respectivement avec un bon accord comparé aux résultats de la diffraction des rayons X. Les calculs confirment la planéité de la molécule obtenue expérimentalement.

A température ambiante, nous avons pu attribuer la majorité des fréquences. Les résultats expérimentaux, ont montré un très bon accord avec les calculs de DFT pour les modes de vibration dans et hors plan de ces composés. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TDDFT, des études ont été effectuées pour calculer l'absorption optique afin de bien comprendre le phénomène d'excitation, comparé avec l'expérience

Mots clés : Structure Cristalline, Diffraction des rayons X, Surface de Hirshfeld, DFT, spectroscopie optique, modes internes.

ملخص

دراسة البنية البلورية و الطيفية للمركبات البنزينية الميثيلية والهالوجينوميثيلية - ديامينوميثيلان و ديبروموميثيل انيلين

يدخل هذا العمل في إطار الدراسات الخاصة بالبنية البلورية و تشكيل الجزيئات بالطريقة التجريبية (الأشعة السينية) وكذلك الدراسة الطيفية و بالمقارنة مع الدراسة باستعمال المحاكاة بطريقة نظرية دالية الكثافة لمركب عضوي عطري.

قمنا بدراسة مركبات عطرية المستبدلة بالجزر الميثيلي والهالوجان والأمين حيث قمنا بتحديد البنية البلورية للديامينوميثيلان (DAM) و الديبروموميثيل انيلين (DBMA) من خلال انعراج الأشعة السينية عند درجة الحرارة الغرفة 293 K بالنسبة للمركب الأول (DAM) والثاني عند 200K.

من خلال النتائج التجريبية لانعراج الأشعة السينية يتضح أن الديامينوميثيلان DAM يتبلور في النظام أحادي الميل في مجموعة الفضاء P21/C1 أما الديبروموميثيل انيلين (DBMA) فيتبلور في الفضاء P21212 في النظام المستقيم المعيني مع أربعة جزيئات في الخلية وتتم التعبئة وفق اقصر محور a لكلاهما. ان دراسة سطح هارشفالد Hirshfeld الثلاثية الأبعاد باستخدام Crystals Explorer تمكننا من التعمق والدراسة الجيدة للتفاعلات بين الجزيئات التي تضمن التركيبة البلورية.

بالموازاة، قمنا بحسابات اعتمادا على نظرية وظيفية الكثافة (DFT) وذلك لإيجاد الإمتثالات الجزيئية المحتملة للجزئين المدروسين معزولين تجريبيا نلاحظ أن بنية من ال DAM هي أكثر قربا إلى Cs بالنسبة للمركب DBMA هي قريبة إلى C1 والمتحصل عليهما بواسطة على الترتيب الوظيفية B3LYP و BP86 باستعمال القاعدة (TZP). تسمح أيضا طريقة نظرية وظيفية الكثافة DFT بحساب ترددات الاهتزازات، شدة الأشعة ما تحت الحمراء، ونشاطات ريمان و بالتالي مقارنتها مع النتائج التجريبية.

حسابات الكيمياء الكوانتية أعطت معلومات على مختلف أنماط الاهتزاز لهذا الإسناد توافقا كبيرا بين الترددات المحسوبة والملاحظة للمركبين سواء بالنسبة لأنماط الاهتزاز داخل المستوي أو خارجه. باستعمال وظيفية الكثافة المرتبطة بالزمن (TDDFT) تمكننا من حساب طول الموجة الامتصاص الأشعة فوق البنفسجية واستنتاج الفجوة البصرية لكلا المركبين ومقارنتهما بالنتائج التجريبية

الكلمات المفتاحية:

البنية البلورية سطوح هارشفالد ، انعراج الأشعة السينية، DFT، أطياف الأشعة ما تحت الحمراء و رامان ، أنماط الاهتزازات الامتصاص الأشعة فوق البنفسجية.

ABSTRACT

Crystalline and spectroscopic structural study of the methylated and halogeno-methylated benzene products: diaminomesitylene-dibromomethylaniline

Within the framework of this thesis, the main interest was to carry a structural and spectroscopic study of the benzene products constituted from methyl and halogens and /or amines diaminomesitylene $C_9H_{14}N_2$ and the dibromomethylaniline $C_7H_7Br_2$. The structure of the diaminomesitylene (DAM) was obtained from the diffraction of the X-ray on a monocrystal at room temperature. This product crystallizes in the group space $P2_1/c$ with four molecules per cell. Dibromomethylaniline (DBMA) has been studied at relatively low temperature 200k, and it has an orthorhombic structure $P2_12_12_1$, $Z=4$. The stacking in the two products is realized along the shortest axe crystallographic a . Hirschfield's surface analysis is generated through the Crystal Explorer program, providing information on the existing interactions in the structure of both products and helping to view and understand its crystalline stack. Hand in hand with the experimental investigation, we have made theoretical calculations on the conformation of the isolated molecule using the DFT (density functional theory) methods, which are well known by their precision. The energy of minimal formation of the molecule obtained on the basis of theoretical calculations results in a molecular conformation which is very close to that obtained by experiments. The optimization calculations of molecular conformation using the chain of ADF program also led to results that are very close to those obtained from the experiment, concerning the length and angles of connection. The computation results starting from functional calculus B3LYP, (BP86) and (TZP) revealed that the conformation of the DAM presents a symmetry C_s while that of DBMA presents a C_1 symmetry with a good agreement compared to the results of the X-ray diffraction. The calculations confirm the flatness of the molecule obtained in experiments, as we were able to attribute the majority of the frequencies. The experimental results, showed a very good agreement with DFT calculations for the mode of vibration in and out of the plan of these compounds. In the framework of the functional theory of time-dependent density TDDFT, studies have been carried out to calculate the optical absorption in order to better understand the excitation phenomenon, compared with the experiment.

Keywords: Crystalline structures, The X-ray Diffraction, Hirshfeld Surface, DFT, Optical Spectroscopy, Internal Modes.