

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

THÈSE

PRESENTEÉ POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

EN PHYSIQUE

SPECIALITÉ : CRISTALLOGRAPHIE

Thème

**Conformation et spectroscopie de molécules aromatiques assemblées dans
le cristal ou encagées dans des clathrates d'halogénotriazines**

Par

MEDJROUBI MOHAMED LARBI

Soutenu le : 26 / 11 / 2022

Devant le jury :

Président : B. BOUDINE Prof. Univ. Frères Mentouri Constantine 1

Rapporteur : A. BOUDJADA Prof. Univ. Frères Mentouri Constantine 1

Examineurs : C. BOUDAREN Prof. Univ. Frères Mentouri Constantine 1

M. ZAABAT Prof. Univ. Larbi Ben M'hidi. Oum El Bouaghi

L. BOUHDJAR MCA Univ. Akli Mohand Oulhaj de Bouira

A. BOUKAOU D MCA Univ. Yahia Fares de Médéa

La soutenance aura lieu à la salle de conférences de la
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie à 9h00

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Cristallographie à l'Université des frères Mentouri – Constantine1 en collaboration avec l'université de Rennes 1 sous la direction de Monsieur A. BOUDJADA.

En premier lieu, je tiens à remercier particulièrement Monsieur A. BOUDJADA Professeur à l'Université des frères Mentouri – Constantine1, qui a guidé ce travail par ses conseils avisés 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.

Je remercie aussi Feu 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.

Je remercie sincèrement Monsieur B. BOUDINE, Professeur à l'Université des frères Mentouri – Constantine1, qui a accepté la présidence du jury de thèse.

Je remercie Monsieur C. BOUDAREN, Professeur à l'Université des frères Mentouri – Constantine1 qui a aimablement accepté de siéger à ce jury.

Je remercie Monsieur M. ZAABAT Professeur à l'Université D'Oum El Bouaghi qui a bien voulu participer au jugement de mon travail.

Je remercie Monsieur L. BOUHDJAR Maître de conférences à l'université de Bouira, qui m'a fait l'honneur d'être l'un des examinateurs de mon travail.

Je remercie Monsieur A. BOUKAOUD Maître de conférences à l'université De Médéa, qui m'a fait l'honneur d'être l'un des examinateurs de mon travail.

Enfin, un grand merci à mes parents, à tous mes professeurs, à tous mes collègues et amis.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	7
----------------------------	---

Chapitre I : Techniques de caractérisation

1	Introduction.....	12
2	Interactions Rayons X matière.....	13
2.1	Diffraction des rayons X pour un cristal.....	13
2.2	Description du diffractomètre.....	16
2.3	Choix du monocristal et collecte des données.....	17
2.4	Analyse de l'intensité des taches de diffraction.....	17
2.5	Affinement de la structure.....	18
2.6	Analyse de surface Hirshfeld.....	19
3	Quelques notions sur la spectroscopie optique et neutronique.....	20
3.1	Origine des spectres IR.....	20
3.1.1	Principe de la spectroscopie IR.....	21
3.2	Origine des spectres Raman.....	23
3.2.1	Principe de la spectroscopie Raman.....	23
3.3	Diffusion inélastique de neutrons.....	28
3.3.1	Caractéristiques du neutron.....	28

Chapitre II : Aperçu sur les méthodes de mécanique quantique (DFT)

1	Introduction.....	30
2	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	32
2.1	Les approximations d'échange-corrélation.....	33
2.2	Présentation de quelques bases gaussiennes.....	35

Chapitre III : Rappel bibliographique de résolutions structurales de quelques composés aromatiques

1	Introduction.....	39
2	Rappels bibliographiques : structure de quelques cristaux aromatiques.....	39
2.1	La structure cristalline de quelques-uns de dérivés de benzène.....	41
2.1.1	La structure cristalline de 1, 4- dihalogéno-2, 3, 5, 6-tétraméthylbenzènes (DHD).....	41
2.1.2	La structure cristalline de 1, 3, 5- trihalogéno-2, 4, 6-triméthylbenzènes (THM).....	41
2.2	Structure des composés d'inclusion hôte-invité.....	43

Chapitre IV :

Détermination de la structure cristalline par diffraction de rayons X à 150K des différents composés étudiés

1	Introduction :.....	47
2	Détermination de la structure cristalline par diffractions de rayons X à 150K des différents composés étudiés :.....	48
2.1	Résolution structurale par DRX des dihalogènonitrotoluène (DHNT) à 150K.....	48
2.1.1	Résolution structurale du Dichloronitrotoluène (DCNT) à 150K	48
2.1.1.1	Croissance des cristaux :	48
2.1.1.2	Collecte des intensités	48
2.1.1.3	Affinement de la structure du DCNT	50
2.1.1.4	Description de la structure du DCNT	50
2.1.1.5	Analyse de la surface d' Hirshfeld du DCNT.....	57
2.1.2	Résolution structurale du Diiodonitrotoluène (DINT) à 150K.....	61
2.1.2.1	Elaboration du 2,6-diiodo-4-nitrotoluene (DINT) :.....	61
2.1.2.2	Structure cristalline du Diiodonitrotoluène (DINT) à 150 K :	62
2.1.2.3	Affinement de la structure du DINT :	64
2.1.2.4	Description de la structure du DINT	65
2.1.3	Résolution structurale du Dibromonitrotoluène (DBNT) à 150K	74
2.1.3.1	Croissance des cristaux :	74
2.1.3.2	Collecte des intensités	74
2.1.3.3	Affinement de la structure du DBNT :.....	76
2.1.3.4	Description de la structure du Dibromonitrotoluène	78
2.1.3.5	Description de la surface d'Hirshfeld du DBNT	87
2.2	Résolution structurale par DRX du 2,6-dibromo-4-nitrotoluène, tris-2.4.6-(bromo-phenoxy)-1.3.5-triazine et du Mesitylène, tris-2.4.6-(bromo-phenoxy)-1.3.5-triazine.....	90
2.2.1	Résolution structurale par DRX du 2,6-dibromo-4-nitrotoluène, tris-2.4.6-(bromo-phenoxy)-1.3.5-triazine (BrPOT+ DBNT) à 90K	90
2.2.1.1	Elaboration de l'encagement du dibromonitrotoluene (DBNT) dans du2,6-dibromo-4-nitrotoluène, tris-2.4.6-(bromo-phenoxy)-1.3.5-triazine (BrPOT+ DBNT)	90
2.2.1.2	Structure cristalline du complexe BrPOT + DBNT déterminée par diffraction des rayons X à 90 K.....	91
2.2.1.3	Description de la surface d'Hirshfeld du complexe BrPOT + DBNT.....	106
2.2.2	Résolution structurale par DRX du Mesitylène, tris-2.4.6-(bromo-phenoxy)-1.3.5-triazine (BrPot +TMB) à 150K	111
2.2.2.1	Elaboration des cristaux de l'inclusion méesitylène (TBM) dans le tris - 2.4.6-(bromo-phenoxy) -1.3.5-triazine (BrPot +TMB).....	111
2.2.2.2	Structure cristalline du complexe BrPOT + TMB déterminée par diffraction des rayons X à 150 K.....	111
2.2.2.3	Description de la surface d'Hirshfeld du BrPot +TMB.....	127
2.3	Résolution structurale par DRX du Tribromotoluène à 150K.....	131
2.3.1	Croissance des cristaux.....	131
2.3.2	Collecte des intensités	131
2.3.3	Détermination et affinement de la structure du TBT	133
2.3.4	Description et discussion de l'unité asymétrique	133
2.3.5	Description de la surface d'Hirshfeld du TBT	140

3	Effet tunnel des protons méthyliques du mésitylène piégés dans un tris-2.4.6- (bromo-phénoxy) - 1.3.5-triazine.....	144
3.1	Clivage par tunnel pour les protons méthyliques de molécules incarcérées dans les canaux d'une zéolite hôte ou dans des cages de p-tert-butylcalix-4-arène (TBCA).	145
3.2	Etude par INS du tunneling entre les niveaux de symétrie A et E de l'état fondamental des méthyles rotors à encombrement stérique pour le Mes-BrPOT.	146

Chapitre V : étude théorique (DFT) et spectroscopique (IR et Raman) de composés de type Dihalogénonitrotoluène et Tribromotoluène

1	Introduction.....	153
2	Etude théorique et spectroscopique des Dihalogénonitrotoluènes	153
2.1	Description de la conformation moléculaire du Dichloronitrotoluène (DCNT)	153
2.2	Etude spectroscopique et calculs des modes internes de vibration du DCNT	157
2.3	Description de la conformation moléculaire du Diiodonitrotoluène (DINT).....	169
2.4	Etude spectroscopique et calculs des modes internes de vibration du DINT	173
2.5	Description de la conformation moléculaire du Dibromonitrotoluène (DBNT)	184
2.6	Etude spectroscopique et calculs des modes internes de vibration du DBNT.....	187
2.7	Description de la conformation moléculaire du Tribromonitrotoluène (TBT).....	197
2.8	Etude spectroscopique et calculs des modes internes de vibration du TBT	200
	Conclusion Générale	212
	Références Bibliographiques	220

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les études de la structure cristalline de nombreuses molécules aromatiques poly-substituées ont montré qu'il y avait des interactions particulières entre les diverses molécules du cristal. Outre la classique liaison hydrogène, on a fait intervenir la liaison halogène, pour expliquer comment ces interactions peuvent intervenir pour orienter l'empilement moléculaire lors de la formation du cristal. En outre, elles se traduisent par des variations mesurables de la conformation moléculaire ainsi que de certaines propriétés spectroscopiques: fréquences de balancement d'atomes liés au cycle, forme et position des raies de résonance magnétique des protons, carbone 13, temps de relaxation spin-réseau, effet tunnel des méthyles, résonance quadripolaire des halogènes...

L'intérêt de limiter cette étude à des molécules possédant un cycle aromatique est d'une part de bénéficier de la présence d'un plan de symétrie lorsqu'on se limite aux substituants proposés : atomes d'halogènes, groupes simples tels CN, NO₂, NH₂. Ce plan rigide permet d'éviter d'avoir la possibilité d'isomères de conformation par rotation autour de liaisons simples, C-C par exemple. Les substitutions possibles sont très nombreuses et généralement aisées. L'obtention de monocristaux de taille macroscopique a été réalisée à de nombreuses occasions ce qui permet d'envisager des études spectroscopiques supplémentaires en fonction de l'orientation avec des monocristaux des produits purs.

La synthèse de diverses 2, 4, 6- tris (4-halogenophenoxy) -1, 3,5-triazines est aisée et est maîtrisée au laboratoire à l'université de Rennes1, les calixarènes sont des produits commerciaux accessibles, ces produits sont connus comme des hôtes qui emprisonnent facilement les benzènes ou naphthalènes substitués et donnent des matériaux bien cristallisés.

Les possibilités de calcul théorique actuelles notamment par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettent de calculer avec précision non seulement les conformations des molécules isolées, mais aussi de prendre en compte les perturbations dues à la présence de molécules voisines qu'elles soient identiques dans un cristal pur ou légèrement différentes dans des solutions solides ou encore qu'elles forment des cages ou des canaux qui emprisonnent les molécules aromatiques étudiées. A partir des conformations stables obtenues il est possible de réaliser le calcul des modes normaux de vibration et éventuellement de prendre en compte l'anharmonicité des mouvements.

Tous ces résultats permettent une attribution raisonnée de l'ensemble des données spectroscopiques : diffusion Raman, absorption infra-rouge, diffusion neutronique...

Les études des transitions entre niveaux du rotateur groupe méthyle sont bien maîtrisées grâce aux spectromètres neutroniques à diffusion en retour ainsi que la visualisation et la détermination de la densité de probabilité de présence pour les protons des méthyles par diffraction des neutrons sur monocristal.

Actuellement de nombreuses voies théoriques permettent des études précises de conformation moléculaire puis de prévoir les caractéristiques des diverses spectroscopies et en conséquence de les confronter aux résultats expérimentaux dans le cas des molécules que nous proposons.

À l'état solide, dans les composés halogéno- méthyl-benzène (HMB), l'encombrement stérique entre le groupement méthyle et les atomes d'halogène se traduit par de petites déformations hors du plan des atomes lourds. En dépit des faibles amplitudes de la déformation, l'impact sur le potentiel de rotation du groupement méthyle est considérable en raison de la contribution des atomes d'halogènes voisins sur les méthyles.

Notre groupe de Constantine en collaboration avec le laboratoire de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Equipe « Matière Condensée et Systèmes Electroactifs », UMR 6226 CNRS–Université de Rennes 1, s'intéresse à la compréhension du comportement du radical méthyle dans les molécules substituées par des halogènes et des méthyles.

La thèse a pour but d'étendre systématiquement des observations récentes indiquant que la conformation moléculaire et certains modes de vibration de benzènes et de ses dérivés poly-substitués, variaient fortement lorsque varie leur environnement. Les molécules retenues pour l'étude sont des benzènes avec pour substituants des méthyles plus des halogènes ou des groupes nitro... La conformation moléculaire précise sera établie par diffusion de rayons X ou neutrons dans divers environnements : cristal pur, solutions solides dans des benzènes hexa-halogénés, molécules dans des cages ou des canaux d'halogéno-triazines. Parallèlement seront effectués des calculs théoriques de DFT de la conformation moléculaire et des modes normaux de vibration. Ils seront confrontés aux spectres expérimentaux Raman, IR et de diffusion neutronique. Un examen particulier sera consacré à l'étude de l'évolution des modes de 'rotation gênée' et des transitions tunnel des groupes méthyles.

Les études ont été approfondies sur la structure des produits purs, mais peu de matériaux à l'état solide où les méthyles sont des rotors quasi libres ont été découverts. Les quelques exemples de produits engagés dans les calixarènes sont prometteurs. Depuis près de 15 ans il a été synthétisé des 2,4,6-triaryloxy-1,3,5-triazines et des 2,4,6-tris -4-(halogénophenoxy) 1,3,5-triazines soit pures soit dans la forme d'hôte libre soit ayant enclathratées des molécules aromatiques. Mais aucune étude complémentaire concernant la spectroscopie des molécules engagées n'a suivi. En particulier l'examen du comportement du rotateur quantique groupe méthyle n'a pas été abordé. Nous avons montré que les études des produits aromatiques engagés dans les calixarènes montrent que le méthyle y est un rotateur quasi libre contrairement à ce qu'il est dans le cristal du produit pur. Nos premiers essais de synthèse et d'étude spectroscopique de molécules enclathratées dans des triazines indiquent qu'ils sont des matériaux de choix pour étudier les effets de l'environnement sur la conformation moléculaire de ces molécules aromatiques et tout particulièrement sur le couplage de la toupie symétrique –groupe méthyle- avec le cycle aromatique et aussi l'environnement extérieur.

Ainsi l'un des objectifs de notre travail dans cette thèse est de déterminer d'une part : la structure cristalline du 2, 6-dichloro-4-nitrotoluène ou Dichloronitrotoluène (DCNT, $C_7H_5Cl_2NO_2$), 2, 6-diiodo-4-nitrotoluène ou Diiodonitrotoluène (DINT, $C_7H_5I_2NO_2$) 2, 6-dibromo-4-nitrotoluène ou Dibromonitrotoluène (DBNT, $C_7H_5Br_2NO_2$), où le toluène est en position doublement ortho avec deux bromes et en para avec le dioxyde d'azote, d'abord par la diffraction de rayons X à la température 150K .

D'autre part, faire la résolution de la structure cristalline par la diffraction des rayons X du 2, 4, 6-Tribromotoluène (TBT, $C_7H_5Br_3$) où le CH₃ est situé entre deux atomes de bromes à 150K.

Au sein de cette thèse il est présenté également une étude structurale du 2, 6-dibromo-4-nitrotoluène, tris-2, 4, 6-(bromo-phenoxy)-1, 3, 5-triazine (BrPOT+ DBNT) à 90K par diffraction des rayons X, la structure cristalline du Mesitylène, tris-2, 4, 6-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPot +TMB) à 150K ainsi que l'effet tunnel des protons méthyliques (CH₃) du mésitylène piégés dans un 2, 4, 6-tris -4-(bromophenoxy) 1,3,5-triazines (diffusion inélastique des neutrons INS).

Dans ce travail de thèse nous avons déterminé aussi les conformations moléculaires des Dihalogénonitrotoluènes (DCNT, DINT, DBNT) et Trihalogétoluène (TBT) cités plus

haut, en utilisant les méthodes de chimie quantique. Ces calculs sont élaborés avec des programmes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelles de corrélation et d'échange MPW1PW91 et le jeu de base Lanl2DZ.

En parallèle à ce travail, une étude des modes internes et la distribution de l'énergie potentielle (PED) du Dichloronitrotoluène (DCNT), Diiodonitrotoluène (DINT), Dibromonitrotoluène (DBNT) et Tribromonitrotoluène (TBT) ont été réalisées, en comparant les résultats expérimentaux spectroscopiques infrarouges et RAMAN et les études de la DFT des différentes molécules isolées des composés étudiés. Ces matériaux sont une bonne sonde pour tester la précision du modèle et les méthodes calculées utilisées pour l'interprétation des propriétés dynamiques mesurées par la spectroscopie expérimentales.

Ce travail s'articule autour de cinq chapitres :

Dans la première partie de cette thèse nous présentons des notions théoriques relatives :

À la détermination de structures à partir des rayons X, l'analyse de la surface d'Hirshfeld, la diffusion inélastique des neutrons, indispensables à la compréhension de ce travail.

À l'attribution des modes de vibration par la spectroscopie infrarouge et Raman

Le deuxième chapitre portera essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans le troisième chapitre nous présentons des rappels bibliographiques sur quelques produits aromatiques étudiés par notre groupe en collaboration avec l'université de Rennes 1.

Au sein du quatrième et dernier chapitre nous présenterons successivement les résultats expérimentaux, le calcul de la chimie théorique de la structure des composés étudiés et une comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés.

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

Chapitre I :
Techniques de caractérisation

1 Introduction

La lumière appartient à la famille de rayonnement électromagnétique, elle est la seule à être visible. Elle est capable d'interagir avec la matière. Plus précisément, au niveau microscopique, les photons qui composent la lumière peuvent interagir avec les atomes qui constituent la matière. Tous les autres membres, rayonnements basse fréquence et radiofréquences, infrarouge, ultraviolet, X, gamma, nous sont invisibles.

Ce qui différencie les différentes ondes électromagnétiques, c'est leur gamme de fréquences ou de longueurs d'onde, ainsi que l'énergie que transporte chaque photon [1]. En les classant sur un spectre électromagnétique, c'est-à-dire des plus basses fréquences aux plus hautes fréquences, on trouve :

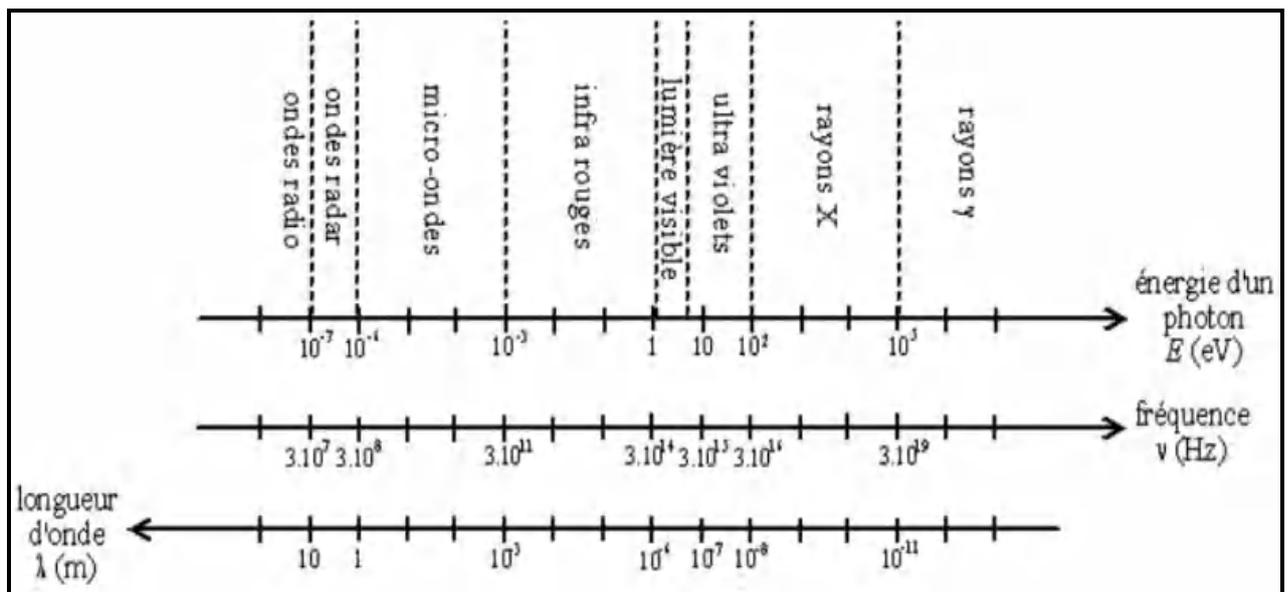


Figure I.1: Spectre des ondes électromagnétiques

Il est présenté dans ce qui suit un aperçu des techniques utilisées pour caractériser nos produits organiques.

2 Interactions Rayons X matière

Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen [2], qui leur donna le nom habituel de l'inconnue en mathématiques X. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) (figure I.1). Puisque la longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de grandeur des distance interatomique (quelque A°), les interférences des rayons diffusées vont être alternativement constructives ou destructives. Comme tous les rayonnements, les RX peuvent être absorbés par la matière qu'ils traversent, on dit qu'ils sont atténués. Ils sont utilisés notamment en médecine pour les radiographies, dans l'industrie (contrôle des bagages dans le transport aérien), et dans la recherche pour l'étude de la matière (rayonnement synchrotron).

Une grande partie de la matière solide (métaux, oxydes, minéraux, sels...) est sous forme cristalline. D'autres substances comme les verres, ainsi que les liquides, les gaz et les plasmas ont une structure amorphe. Le domaine de la cristallographie était limité à l'étude géométrique des cristaux.

2.1 Diffraction des rayons X pour un cristal

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse commune utilisée en science des matériaux pour déterminer les structures des cristaux. Elle retrace les chemins des rayons X par les cristaux pour sonder la structure [3]. Il existe deux principales techniques de diffraction de rayons X : La technique de poudre détermine les phases et la pureté d'une espèce cristalline et la diffraction du monocristal identifie les atomes dans un cristal les paramètres de maille, la qualité cristalline ainsi que leurs densités électroniques, les longueurs et les angles de liaison. Elle permet aussi de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins.

La diffraction des rayonnements est en effet le meilleur outil pour la détermination de l'arrangement des atomes et des molécules dans les matériaux solides, cristallisés ou amorphes, liquides et gazeux.

Les photons X diffusés de manière élastique seront collectés par un détecteur avec une intensité maximale pour les plans cristallins en incidence de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{I-1})$$

Où :

λ : Est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident

d_{hkl} : La distance inter réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h, k et l

θ : L'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans, et n un entier

n : L'ordre de diffraction

La diffraction de la lumière par un réseau a lieu si la longueur d'onde du rayonnement et le pas du réseau sont du même ordre de grandeur. La propriété caractéristique de la matière cristallisée est d'être la répétition d'un motif atomique par les translations d'un réseau triplement périodique. Elle doit donc pouvoir diffracter les rayonnements dont la longueur d'onde est de l'ordre des distances interatomiques dans la matière.

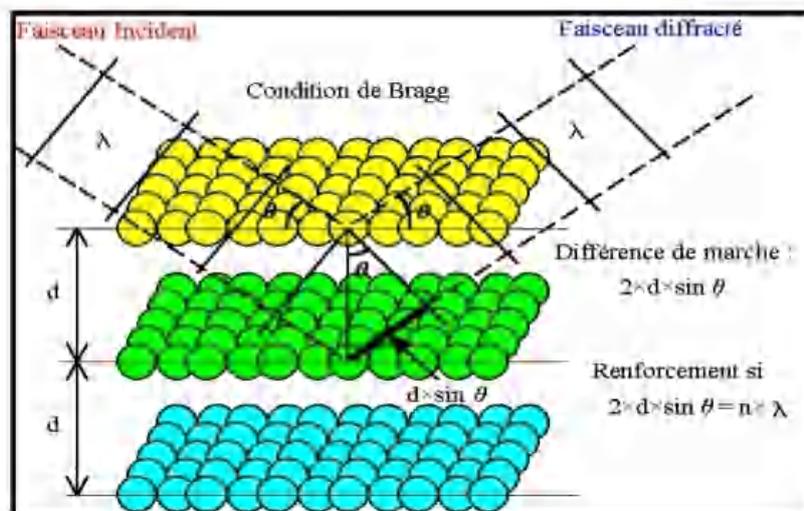
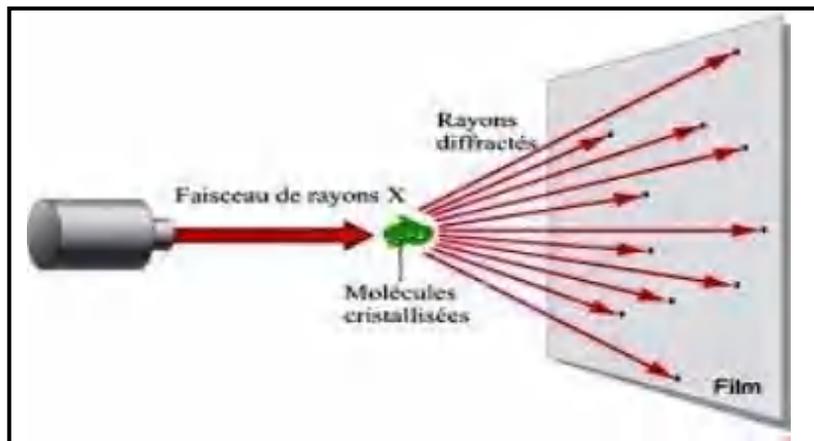


Figure I.2: Représentation d'une diffraction de rayons X [4].

Le diagramme suivant résume les différentes étapes mises en œuvre dans une analyse de diffraction des rayons X sur monocristal.

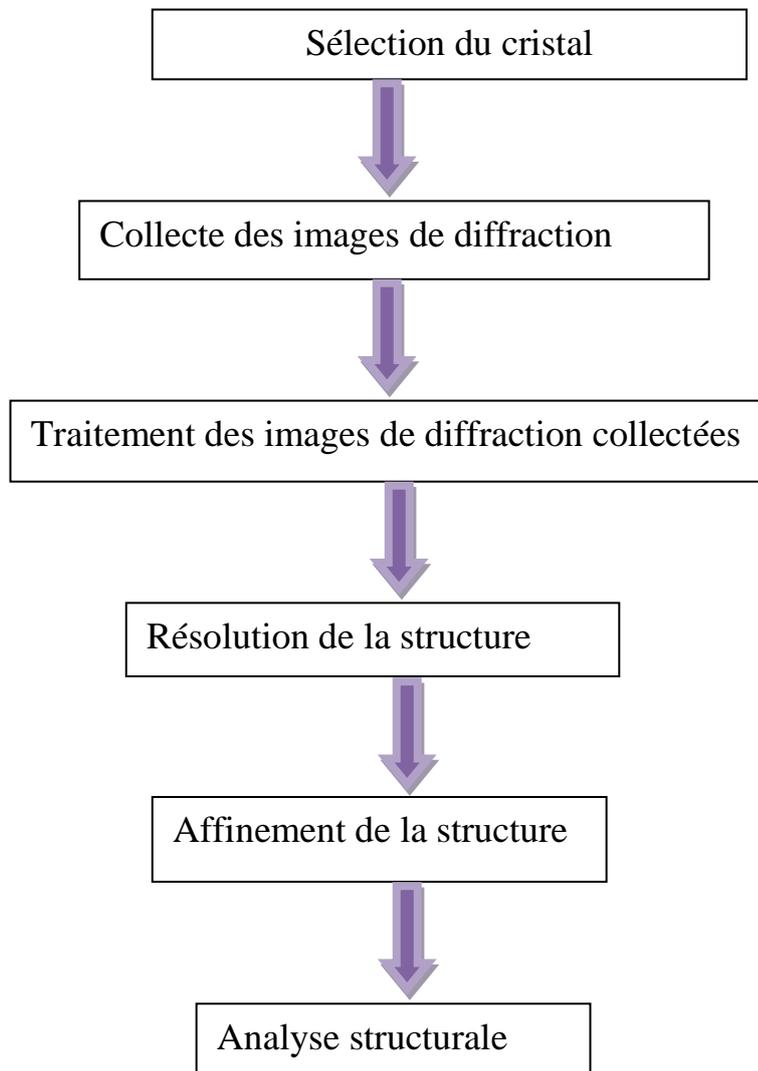


Figure I.3: Diagramme résumant les principales étapes de détermination de la structure d'un composé à partir d'une analyse de DRX sur monocristal.

La mesure des angles de Bragg permet de déterminer la maille cristalline mais pour obtenir la nature et la position des atomes dans la maille il faut utiliser les intensités diffractées.

Le traitement numérique des positions observées des taches de diffraction et de leurs intensités permet de déterminer la nature du système cristallin (a , b , c , α , β , γ), de l'intensité des différentes taches lumineuses, on déduit le module du facteur de structure ce qui permet de remonter à la structure du motif de diffraction. Il faut donc enregistrer un grand nombre de taches pour couvrir au maximum l'ensemble des directions de diffraction.

2.2 Description du diffractomètre

La recherche en chimie, physique, cristallographie et biologie disposent, depuis longtemps et de plus en plus, d'équipements spécialisés permettant l'identification, l'analyse, la détermination de la structure cristalline et de la microstructure des matériaux de toutes sortes. Grâce à l'avancée technologique moderne, qui a introduit la diffractométrie, la diffraction permet la détermination des structures nouvellement élaborées.

Les diffractomètres pour monocristaux ont pour but essentiel la détermination des structures cristallines inconnues de nouveaux matériaux dans la mesure où l'on peut isoler des monocristaux de taille convenable (>0.05 mm).

Un diffractomètre à quatre cercles permet de mesurer l'intensité diffractée à partir des différents plans réticulaires d'un cristal. Il est constitué d'une source de rayons X fixe, d'un goniomètre KAPPA, dont la fonction est d'amener chaque plan en position de diffraction et d'un détecteur (ponctuel ou bidimensionnel) qui permettent d'enregistrer des portions entières de l'espace réciproque. Il présente plusieurs possibilités de mouvement angulaire du monocristal : 3 dans les premiers modèles (CAD3 NONIUS par exemple) et 4 dans les modèles actuels (KAPPA-CCD NONIUS-BRÜKER). Ces 4 mouvements (θ χ ψ ω) permettent au cristal de prendre pratiquement n'importe quelle orientation (figure I.4).

Cet appareil est équipé d'un système à basse température : le CRYOSTREAM COOLER OXFORD 600 (100 à 373K) et d'un système haute température GAS BLOWER GSB 1300 permettant de travailler à des températures allant jusqu'à 1200K [5].

Notons que sur le Kappa CCD, le détecteur CCD [6] est motorisé: Il est possible de le rapprocher ou de l'éloigner du cristal en fonction notamment de la résolution souhaitée ($25\text{mm} < D_x < 165\text{mm}$). Le cristal doit être intégralement irradié par le faisceau des rayons X.

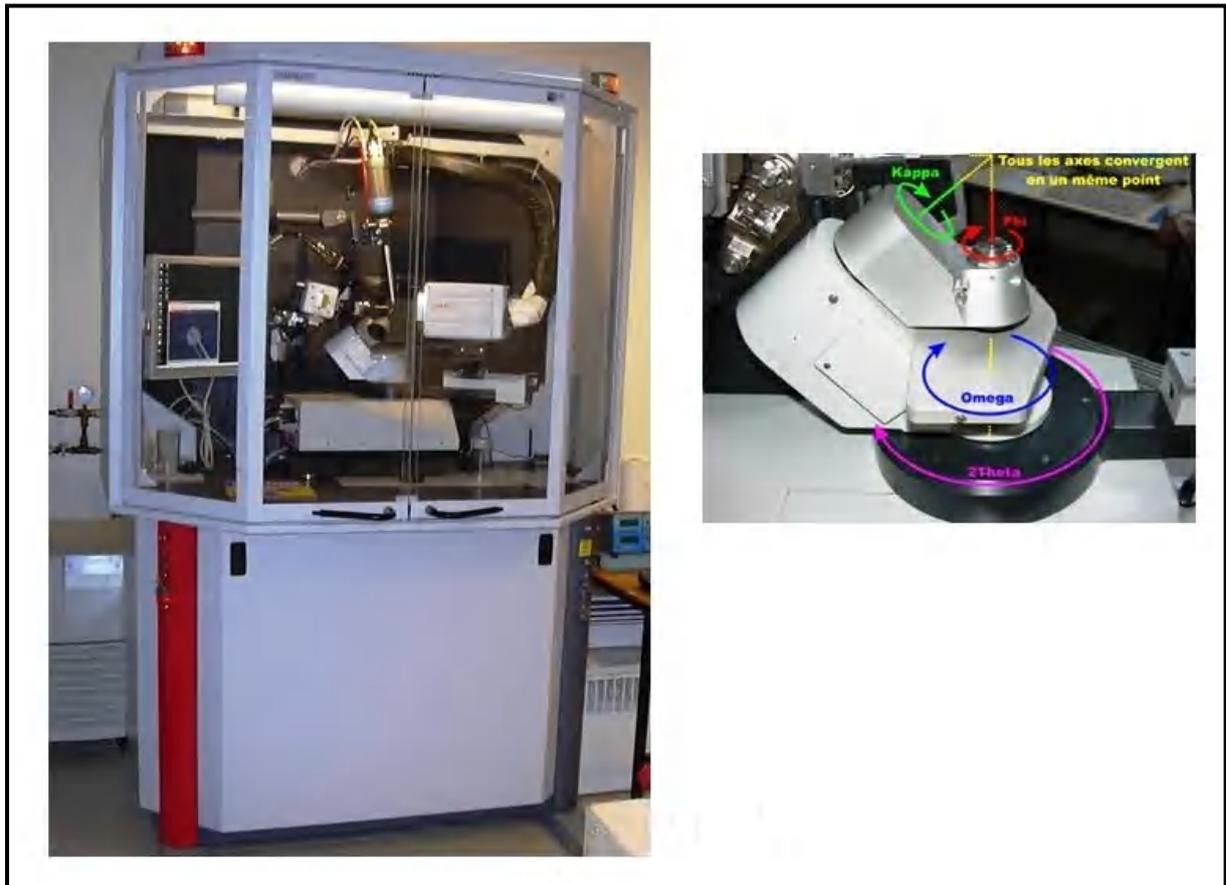


Figure I.4: Diffractomètre à quatre cercles

2.3 Choix du monocristal et collecte des données

La première étape consiste à choisir un monocristal de bonne qualité à l'aide d'un microscope (généralement sous lumière polarisée pour évaluer sa qualité). Le cristal sélectionné est monté sur le diffractomètre. L'ensemble est fixé sur une tête goniométrique, ce qui va permettre de faire tourner le cristal dans les 3 dimensions et ainsi faire varier l'angle θ .

2.4 Analyse de l'intensité des taches de diffraction

L'intensité du signal lumineux diffracté est importante à analyser. En effet, elle dépend de la nature des atomes et de leurs positions suivant le facteur de structure :

$$F_{hkl} = \sum_{\text{atomes } j} f_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (\text{I-2})$$

Avec :

x_j, y_j, z_j : Les coordonnées de l'atome j dans la maille

B_j : Le facteur d'agitation thermique.

$f_j(\sin\theta/\lambda)$: Le facteur de forme de l'atome j .

Le facteur $f_j(\sin\theta/\lambda)$ varie en fonction de l'angle de Bragg θ ; il est égal au numéro atomique Z de l'atome lorsque le faisceau de rayons X n'est pas dévié ($\theta = 0$), quand θ augmente, il diminue, du fait de la perte de cohérence entre les ondes diffusées par différentes portions de l'atome.

Grâce à la mesure de toutes les intensités diffractées par un monocristal, il est possible de trouver la forme et la symétrie de la maille (groupe d'espace) ainsi que la position des atomes dans la maille.

Dans notre travail de thèse, Les mesures de diffraction des rayons X sur des cristaux moléculaires organiques de petite taille ont été réalisées sur un diffractomètre à quatre cercles de type APEX II Bruker [7]. La structure cristalline de ces composés a été résolue par le biais de l'interface *WinGX* [8] à partir des méthodes directes grâce au programme SIR 2005 [9], puis les affinements des facteurs de structure, les positions atomique et paramètres de déplacements atomiques isotropes et anisotropes, ont été menés par affinements des moindres carrés avec le programme SHELXL [10] et CRYSTALS [11]. Les représentations structurales sont réalisées à l'aide du programme Cameron [12], Mercury [13] et Platon [14].

2.5 Affinement de la structure

Les affinements des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotropiques et anisotropies [15] sont réalisés par la méthode de moindres carrés en minimisant l'expression:

$$\sum w (|F_o| - K|F_c|)^2 \quad (\text{I-3})$$

Où :

L'indice 0 ou c indique que le facteur de structure est observé ou calculé et w désigne le poids statistique que l'on attribue à l'observation F_o .

- Pondération : La pondération attribuée à la réflexion mesurée dépend de la précision de la mesure et fournit un schéma fiable pour l'attribution directe des poids empiriques lors de l'affinement par moindres carrés quand les erreurs sont fonction de F_o .

- Facteurs d'accord : Les quantités minimisées au cours de l'affinement sont le résidu R_w (pondéré) et R (non pondéré).

$$R_w = \left[\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{1/2} \quad (\text{I-4})$$

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \quad (\text{I-5})$$

- Facteur de qualité S: L'accord entre le modèle choisi et la structure réelle est évalué par le facteur S (Goodness of fit) ou qualité:

$$GOF = \left[\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{n - m} \right]^{1/2} \quad (\text{I-6})$$

Avec :

- m : nombre de paramètres dans l'affinement
- n : nombre de réflexions dans l'affinement

2.6 Analyse de surface Hirshfeld

La surface Hirshfeld représente une propriété caractéristique de chaque molécule appartenant à une structure cristalline. Elle est construite à partir de la distribution électronique, calculée comme la somme des densités électroniques à répartition sphérique des atomes [16,17]. L'identification des contacts étroits est rendue possible via la distance de contact normalisée (d_{norm}) relative aux distances de la surface au noyau le plus proche à

l'intérieur et à l'extérieur de la surface (respectivement d_i et d_e) et les rayons de van der Waals (vdW) de l'atome donné par l'équation ci-dessous. Ils sont affichés graphiquement en utilisant un jeu de couleurs rouge-bleu-blanc : les régions rouges représentent des contacts plus proches et une valeur négative de d_{norm} , les régions bleues représentent des contacts plus longs et une valeur de d_{norm} positive, et les régions blanches représentent une distance de contacts qui correspond exactement à la séparation de van der Waals avec une valeur d_{norm} égale à zéro.

Du fait que la surface Hirshfeld dépend de l'environnement moléculaire, il existe pour une seule molécule plusieurs surfaces en fonction de la structure cristalline à laquelle elle fait partie.

3 Quelques notions sur la spectroscopie optique et neutronique

La spectroscopie, ou spectrométrie, est l'étude expérimentale du spectre d'un phénomène physique, c'est-à-dire de sa décomposition sur une échelle d'énergie, ou toute autre grandeur se ramenant à une énergie (fréquence, longueur d'onde, etc.).

La spectroscopie est un ensemble de techniques expérimentales qui étudie l'absorption, l'émission ou la diffusion de la lumière par un échantillon. Le terme spectroscopie rassemble en outre l'absorption, l'émission ou la diffusion par un échantillon des neutrons ou des électrons. Du point de vue expérimental, la spectroscopie utilise des instruments qui permettent de disperser la lumière et, de manière générale, tous les rayonnements électromagnétiques. Parmi ces techniques il y a la spectroscopie IR et Raman qui se sont imposées depuis longtemps. Elles permettent d'identifier la composition chimique des substances et de les quantifier.

La diffusion inélastique des neutrons, une des branches de la spectroscopie de vibration permet la caractérisation d'échantillons et des applications en analyse qualitative ou quantitative.

3.1 *Origine des spectres IR*

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel.

Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. C'est une technique qui permet d'analyser des solides, des liquides ou des gaz.

Dans le domaine infrarouge (IR), les photons ont des énergies comprises entre 1 et 10^{-3} eV, ce qui correspond aux énergies d'excitation des modes de vibration et de rotation moléculaires. Le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. L'énergie apportée par les photons à ces longueurs d'onde modifie les énergies de vibrations et de rotation. L'énergie électrique est inchangée. La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est partagée en trois domaines : le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14 000 à 4000 cm^{-1} (l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400 cm^{-1} et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10 cm^{-1}).

3.1.1 Principe de la spectroscopie IR

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Pour qu'il y ait une absorption IR, il doit y avoir une variation du moment dipolaire de la molécule. Ainsi, les liaisons polaires pourvues d'un fort moment dipolaire, comme O-H, N-H, C-H, ... présenteront une forte absorption dans l'infrarouge. Ce n'est que sous cette condition que le champ alternatif du rayonnement interagira avec la molécule et provoquera un changement d'amplitude du mouvement considéré.

Les molécules diatomiques symétriques (O_2 , N_2 ...) n'absorbent pas l'infrarouge. La grande diversité des molécules ne permet pas de classer leurs spectres aussi facilement que ceux, en petit nombre, des atomes. Cependant, l'expérience montre qu'ils ont des bandes caractéristiques des groupes d'atomes qui les constituent, ce qui est très utile pour déterminer leur structure. Cette spectroscopie est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations sur les interactions inter- et/ou intra-moléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière...

Pour caractériser nos produits organiques, nous avons utilisé un spectromètre IR à transformée de Fourier de type Jasco (FT/IR-6300) (figure I.5). Les spectres sont mesurés en passant un faisceau de lumière infra-rouge à travers l'échantillon pour déterminer combien d'énergie était absorbée à chaque longueur d'onde. Le domaine infra-rouge utilisé en analyse organique est compris entre 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} (soit des longueurs d'onde de 2,5 μm à

25 μm). L'énergie apportée par les photons à ces longueurs d'onde modifie les énergies de vibrations et de rotation.



Figure I.5: Spectromètre à transformée de Fourier de type Jasco (FT/IR-6300) utilisé dans ce travail (Laboratoire de Cristallographie, Université Constantine1, Algérie).

➤ **Constitution d'un spectroscope IR à transformée de Fourier (FTIR)**

- **Source IR**
- **Interféromètre de Michelson**
- **Echantillon**
- **Détecteur**
- **l'enregistreur**

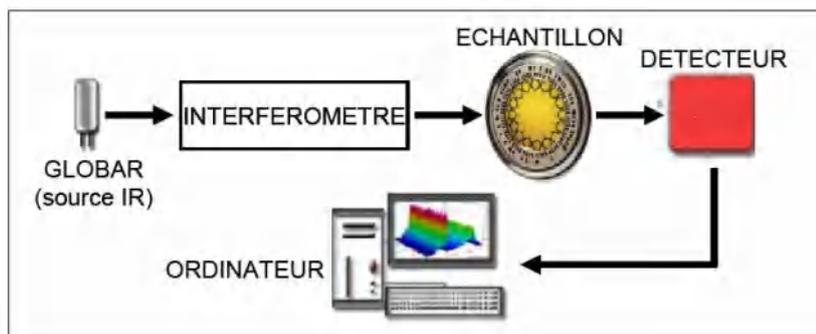


Figure I.6: Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.

Le spectromètre à transformée de Fourier est basé sur un interféromètre de Michelson [18]. Lors de l'acquisition du spectre, un miroir mobile coulisse régulièrement conduisant à une figure d'interférence qui est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche p (figure I.6).

3.2 Origine des spectres Raman

La spectroscopie Raman exploite un effet qui tient son nom d'un physicien indien, Sir Raman, qui, le premier en 1928 [19, 20], mit en évidence ce phénomène. L'origine des spectres Raman est différente de celle des spectres infrarouges. La diffusion est issue de l'interaction lumière-matière et résulte des vibrations moléculaires et cristallines.

Dans le cadre de la Spectroscopie Raman on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation très faibles en comparaison avec celles des photons incidents (lasers UV, vert 530 nm, rouge 630 nm et IR 800-2000 nm).

Comme la spectroscopie infra rouge (IR), la spectroscopie Raman permet d'accéder aux niveaux vibrationnels et rotationnels des molécules. Les mouvements de rotation et de vibration entraînent une perturbation du nuage électronique et par suite une variation de la polarisabilité moléculaire.

Les progrès réalisés depuis les années 1980 pour la spectroscopie IR, les années 1990 pour la spectroscopie Raman, ont rendu plus aisée leur utilisation. Elles sont aujourd'hui reconnues comme particulièrement efficaces pour l'analyse au laboratoire.

3.2.1 Principe de la spectroscopie Raman

Lorsqu'on soumet un milieu (gaz, liquide, solide) à une onde électromagnétique monochromatique, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est diffusée (figure I.7).

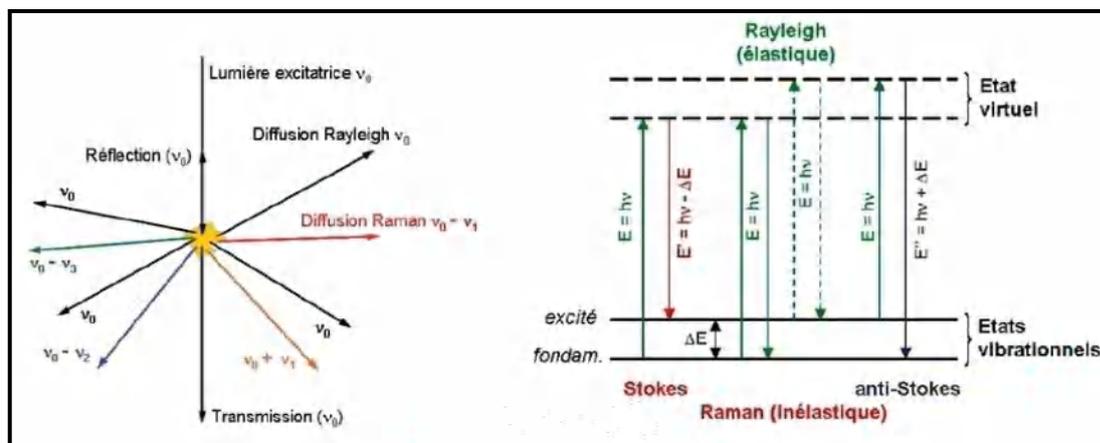


Figure I.7: Principe de l'effet Raman.

La spectroscopie Raman, repose sur un effet de diffusion de la lumière. Le rayonnement incident de fréquence ν est très grand par rapport à la transition vibrationnelle ν_0 (figure I.8).

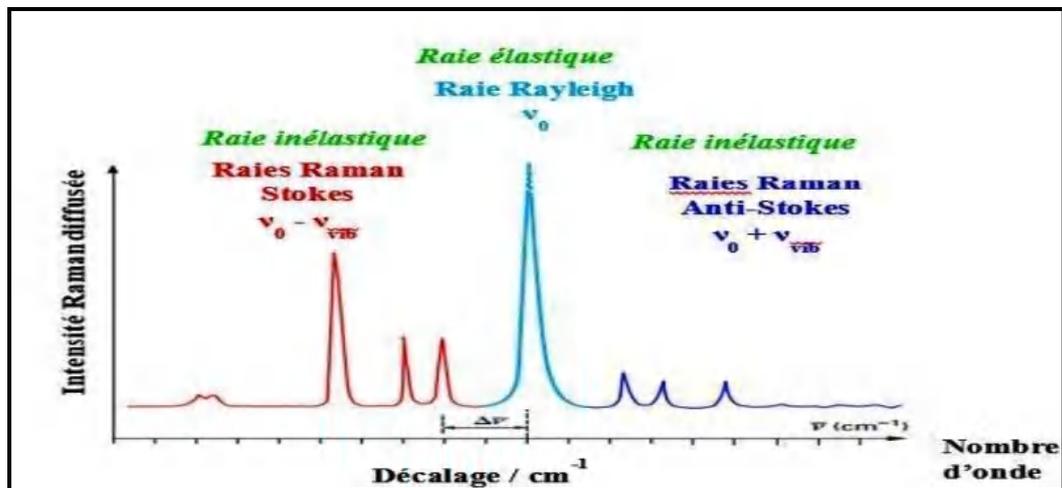


Figure I.8: Spectre Raman

Sur un spectre de diffusion, on distingue trois parties :

- $\nu = \nu_0$: Un maximum d'intensité correspondant au spectre Rayleigh.
- $\nu > \nu_0$: Un ou plusieurs maxima (s) d'intensité correspondant (s) au spectre Raman anti-Stokes.
- $\nu < \nu_0$: Un ou plusieurs maxima (s) d'intensité correspondant (s) au spectre Raman Stokes.

L'appréhension du phénomène de diffusion Raman fait intervenir la polarisabilité de l'échantillon α . 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 :

$$P_{ij} = \int \Psi_i \cdot \vec{p} \cdot \Psi_j dQ \quad (\text{I-7})$$

$$\vec{p} = \vec{\alpha} \vec{E} \quad (\text{I-8})$$

Où :

- Ψ la fonction d'onde.
- Q sont les coordonnées normales.
- $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire induit.
- $\vec{\alpha}$ la polarisabilité qui est une grandeur tensorielle.
- \vec{E}_0 le vecteur champ électrique, il est associé à l'onde incidente (faisceau laser).

Le système étant soumis au champ électrique \vec{E}_0 de fréquence ν , on peut alors écrire le

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \vec{E} = \vec{\alpha} \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (\text{I-9})$$

Avec :

$$\vec{E} = E_0 \vec{e} \cos(2\pi\nu t) \quad (\text{I-10})$$

Où :

- E_0 est l'amplitude maximale.
- ν est la fréquence du laser.

Lors de la vibration moléculaire de fréquence ν_v , la coordonnée normale de vibration varie selon la relation :

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (\text{I-11})$$

Au cours d'une vibration moléculaire ν_v , le nuage électronique est périodiquement déformé en fonction de la distance des atomes induisant un changement de la polarisabilité moléculaire.

Pour une vibration de faible amplitude, α est une fonction linéaire de q :

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q} \right)_0 q_0 + \dots \quad (\text{I-12})$$

Avec :

- q_0 est l'amplitude de vibration maximale.
- 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 :

$$\vec{p} = \vec{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t) + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q}\right)_0 \frac{q_0 \vec{E}_0}{2} [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t)] \quad \text{I-13}$$

Dans cette expression, on retrouve les trois composantes de la lumière diffusée par une molécule ayant une transition vibrationnelle ν . 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 (figure I.8).

Pour des faibles valeurs du module du champ électrique, on peut considérer qu'il y a proportionnalité entre le module de P et le module de E .

En pratique, les raies Raman Stokes sont beaucoup plus intenses que les raies Raman anti-Stokes. Pour obtenir une diffusion anti-Stokes, il faut être sûr que la molécule se trouve dans un état d'énergie vibrationnel excité. Le rapport des intensités des raies Stokes et anti-Stokes s'écrit sous la forme [21].

$$\frac{I_{anti-stokes}}{I_{stokes}} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_k}{\nu_0 - \nu_k}\right) \exp\left(-\frac{h\nu_k}{KT}\right) \quad \text{I-14}$$

Où K est la constante de Boltzmann et T est la température. En conséquence, dans une expérience de spectroscopie Raman, seule la diffusion Stokes est détectée, car elle est plus intense à la température ambiante.

Les spectres Raman sont mesurés en excitant un échantillon à l'aide d'un faisceau laser de haute intensité, la lumière diffusée résultante étant passée à travers un spectromètre.

Le décalage Raman est la différence d'énergie entre la lumière incidente et la lumière diffusée. Dans le spectre résultant, l'axe vertical est l'intensité de la lumière diffusée et l'axe horizontal est le nombre d'onde du décalage Raman (cm^{-1}) (figure I.8).

Pour caractériser nos produits organiques, nous avons utilisé un spectromètre type Bruker Senterra à température ambiante figure I.9.

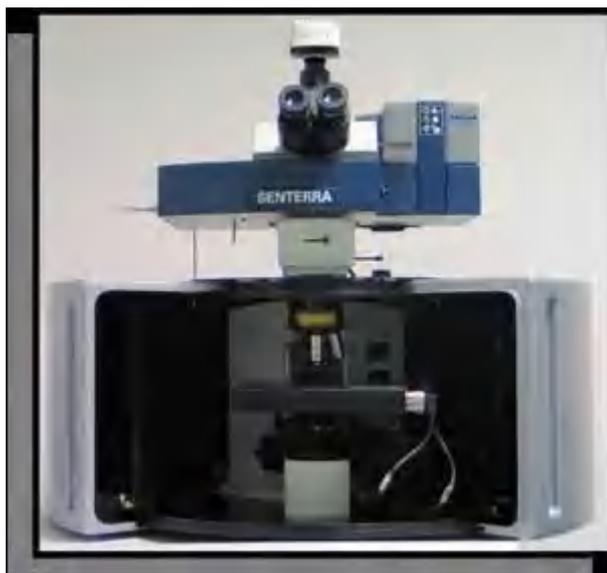


Figure I.9: Spectromètre Raman (Bruker Senterra)

Il est important de mentionner que les microscopes FT Raman qui ont été développés dans les dix dernières années ont perdu un peu de leur intérêt dû à la mauvaise sensibilité des détecteurs PIR et à la limite de résolution spatiale à 5 microns (laser PIR) [22]. Par contre, les microscopes Raman conventionnel de beaucoup plus petite taille qu'il y a une dizaine d'années reviennent en force avec les avantages du détecteur CCD, des filtres holographiques, de l'accessoire Co focal couplé à un système fibre optique et des possibilités d'utilisation de plusieurs longueurs d'ondes excitatrices (réduction de la taille des lasers sources) sur le même banc optique.

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

La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge (absorption, réflexion ou émission) font que certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge et d'autres seulement actives en Raman (règle d'exclusion mutuelle), d'autres le seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule il faut utiliser les deux techniques.

3.3 Diffusion inélastique de neutrons

L'utilisation du rayonnement neutronique a, lui aussi, de nombreuses applications dans l'étude de la matière condensée. Le neutron est une particule qui présente des caractéristiques très spécifiques par rapport aux autres rayonnements et autour duquel de nombreuses techniques instrumentales ont été développées.

3.3.1 Caractéristiques du neutron

Le neutron est une particule de charge électrique nulle, de masse $m = 1,6710^{-24}$ g, de rayon $r_0 = 610^{-16}$ m et de spin 1/2 auquel est associé un moment magnétique $= -1,9$ N (magnéton nucléaire).

Dans le cas des expériences de diffusion sur la matière, on utilisera les propriétés ondulatoires du neutron. Les propriétés du neutron telle que la vitesse v , l'énergie cinétique E , la longueur d'onde de Broglie, le vecteur d'onde k sont reliées par les relations suivantes :

$$\hbar k = mv, E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m\lambda^2} \quad (\text{I-15})$$

Où:

m est la masse du neutron et h est la constante de Planck. Considérons des neutrons dont l'énergie cinétique est de 26 MeV, c'est-à-dire qu'ils ont été thermalisés à la température ambiante. Elle donne accès aux mouvements atomiques et moléculaires sur des distances de quelques angströms à quelques dizaines de nanomètres, sur des échelles temporelles de quelques dixièmes de picoseconde à la microseconde.

La diffusion inélastique de neutrons, une des branches de la spectroscopie de vibration. Elle permet à ce titre la caractérisation d'échantillons et des applications en analyse qualitative ou quantitative.

Chapitre II :
Aperçu sur les méthodes de mécanique
quantique (DFT)

1 Introduction

La chimie quantique consiste en l'utilisation des méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrodinger indépendante du temps en résolvant l'équation aux valeurs propres et vecteurs propres $H\psi = E\psi$ [23], où H est l'hamiltonien non relativiste, E l'énergie totale et ψ la fonction d'onde du système. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrodinger sont la géométrie moléculaire, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, il sera donc possible de déterminer toutes les informations du système étudié [24].

Lorsqu'on approche de façon théorique un système moléculaire, deux types de méthodes sont employés. Le premier type de méthode, dite de mécanique moléculaire, permet l'optimisation de la structure des molécules mais ne décrit pas le nuage électronique. Le second type fait intervenir, de façon plus ou moins complexe, les électrons du système étudié et inclut les méthodes semi-empiriques, celles de type Hartree-Fock (HF), Post-HF (appelées ab-initio) ainsi que celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Pour un système d'atomes à n électrons l'hamiltonien dans le repère de centre de masse du système s'écrit [25]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_N + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{V}_{N-N} + \mathbf{V}_{e-N} \quad (\text{II-1})$$

Dans laquelle les termes T_e , T_N , V_{e-e} , V_{N-N} et V_{e-N} correspondent respectivement à :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta k \quad : \text{est l'énergie cinétique des noyaux} \quad (\text{II-2})$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta i \quad : \text{est l'énergie cinétique des électrons} \quad (\text{II-3})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{Interaction répulsive (électron-électron)} \quad (\text{II-4})$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad \text{Interaction répulsive (noyau-noyau)} \quad (\text{II-5})$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,k \neq i} U_{ik} = - \sum_{i,k \neq i} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad \text{Interaction attractive noyaux -électron} \quad (\text{II-6})$$

Où :

e : charge de l'électron

m : masse de l'électron

M : masses de noyau

r_i, r_j : positions des électrons (i) et (j) respectivement

R_k, R_l : positions des noyaux (k) et (l) respectivement

Toutefois, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable en fonction de la nature de ces propriétés. Cette équation ne peut en effet pas être résolue de manière exacte pour les systèmes moléculaire. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. La résolution exacte d'un tel hamiltonien est hors de portée de toutes les méthodes numériques. Il faut donc ajouter des approximations supplémentaires à celle de Born-Oppenheimer et les méthodes se scindent en deux catégories Hartree- Fock ou la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT).

Approximation Hartree-Fock (HF)

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. La fonction d'onde d'un système à n électrons s'écrit sous la forme [26] :

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = \psi_1(x_1) * \psi_2(x_2) * \psi_3(x_3) * \dots * \psi_n(x_n) \quad (\text{II-7})$$

La fonction d'onde Ψ est appelée « produit de Hartree ». La répulsion coulombienne est considérée comme un effet moyen. D'où le nom de cette approximation: principe du champ moyen. La fonction d'onde totale est le produit de fonctions mono-électronique et

chaque fonction mono-électronique est elle même le produit d'une fonction de spin-orbital. Une solution numérique des équations de HF conduisant à l'obtention d'orbitales atomiques est possible pour les atomes à cause de leur symétrie sphérique (le champ de potentiel étant considéré comme sphérique); cependant sa résolution pour des systèmes poly atomiques requiert des développements supplémentaires. La résolution de l'équation de Hartree-Fock se fait par une procédure itérative dite : procédure du champ auto-cohérent ou SCF (Self Consistant Field) [27]. La minimisation de l'énergie est effectuée par la méthode SCF, tout en respectant la contrainte d'ortho normalité des orbitales.

2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. Elle a été à l'origine principalement développée par Walter Kohn pour le calcul de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer [28]. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

En 1964, Hohenberg et Kohn [29] ont défini un théorème qui démontre que l'énergie d'un système, dans son état fondamental, est complètement déterminé par sa densité électronique $\rho(r)$. Par contre, il n'y a pas de forme analytique connue permettant de relier l'énergie à la densité électronique.

Les méthodes de la DFT se sont popularisées après que Kohn et Sham [30] aient proposé un développement faisant intervenir la notion d'orbitale. L'idée sous-jacente de Kohn-Sham était de séparer l'énergie cinétique en deux parties, l'une pouvant être calculée exactement, T_S , et l'autre apparaissant comme une petite correction à apporter à l'énergie.

Dans ce deuxième terme, apparaît alors la corrélation électronique. L'énergie totale DFT s'écrit alors :

$$E_{DFT}[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + E_{Ne}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II-8})$$

Avec:

$$T_S[\rho(r)] = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla \psi_i|^2 d^3r$$

: Est l'énergie cinétique des électrons n'interagissant pas entre eux.

$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2$: C'est la densité électronique totale représentée à l'aide des orbitales mono électroniques et N le nombre d'électrons dans le système.

$E_{Ne}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ion} d\vec{r}^3$: Terme d'attraction entre le nucléon et l'électron.

$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}^3 d\vec{r}'^3$: Terme d'interaction coulombienne des électrons entre eux.

Par analogie à la théorie HF, les électrons sont traités comme des particules indépendantes se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons ; cependant, cette fois la corrélation électronique est incluse à l'aide d'une fonctionnelle d'échange-corrélation.

2.1 Les approximations d'échange-corrélation

Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont désignées dans GAUSSIAN par un groupe de lettres (souvent les initiales des auteurs) dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange et la deuxième celle de la corrélation

- **L'approximation de la densité locale (LDA)**

Fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron elle est considérée comme le 1^{er} degré d'approximation de l'énergie d'échange et corrélation

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{II-9})$$

Son extension aux systèmes sans contrainte de spin (unrestricted) prend le nom de LSD (Local Spin Density). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités α et β sous la forme :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) dV \quad (\text{II-10})$$

L'approximation de ce terme établie par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [31] a obtenu le plus de succès. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calcul Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [32].

Les mots-clés correspondant dans Gaussian est SVWN (échange : Slater ; corrélation : Vosko, Wilk, Nusair) et SVWN5.

La méthode LDA a tendance à sous estimer le terme d'échange alors qu'elle surestime le terme de corrélation, la compensation entre ces deux termes donne au final d'assez bon résultat. Néanmoins elle ne décrit pas bien les systèmes où la densité varie brusquement.

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

L'approximation du gradient généralisé (GGA) est considérée comme le 2^{me} degré d'approximation pour corriger les défauts de la LDA en implémentant une dépendance au gradient de $\rho(\mathbf{r})$ au terme d'échange-corrélation. Dans ce cadre, la fonctionnelle décrivant l'échange-corrélation ne dépend plus uniquement de la densité électronique mais aussi des dérivées de la densité. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA:

$$E_{XC}^{GGA} = \int \mathcal{E}_{XC}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) dV \quad (\text{II-11})$$

Avec: \mathcal{E}_{XC}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [33] et de Perdew et Wang (PW91) [34]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [35], de Lee, Yang et Parr (LYP) [36] et de Perdew et Wang (PW91) [34]. Le terme de fonctionnelle PW91 se réfère en fait à la fonctionnelle BPW91 associant B88 à PW91.

- **Fonctionnelles hybrides**

Une troisième classe de fonctionnelles (très utilisées de nos jours) est ce qu'on appelle les fonctionnelles hybrides : on ajoute un certain pourcentage de l'énergie d'échange Hartree-Fock à EXGGA, EXHF étant calculable de manière exacte et le pourcentage étant empirique.

La fonctionnelle hybride actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [37]. Pour la partie échange, elle contient les fonctionnelles d'échange locale, d'échange de Becke et d'échange HF, mais on rencontre aussi B3PW91, B3LYP (le 3 signifiant trois paramètres) ou encore PBE. Pour la partie corrélation elle utilise les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr. L'énergie totale d'échange corrélation de B3LYP peut être représentée par l'équation suivante [38] :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (\text{II-12})$$

Où :

- a_0 , a_x et a_c sont des coefficients constants définis empiriquement fixant le poids de chaque terme (0.2 ; 0.72 et 0.81 respectivement). Ils peuvent également être considérés comme des paramètres variationnels.
- Les indices x et c désignent l'énergie d'échange et de corrélation respectivement.
- LDA et GGA désignent les termes énergétiques calculées par la DFT.
- HF désigne la contribution calculée par la théorie HF.

2.2 Présentation de quelques bases gaussiennes

Le choix de la base d'orbitales utilisée pour un calcul est le deuxième paramètre ayant une influence sur les résultats et sur le temps de calcul, le premier étant la méthode utilisée (DFT, Hartree-Fock, post Hartree-Fock...).

Il existe un grand nombre de bases de gaussienne possibles. Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople & al [39,40]. La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée « base minimale ». 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 résultats obtenus sont moins coûteux en temps de calcul mais restent insuffisants pour la recherche et les comparaisons avec les analyses expérimentales.

Les orbitales de valence y sont représentées par deux contractions, une de M gaussiennes proches du noyau et une de L gaussiennes plus loin du noyau (L est toujours inférieure à M), le G signifiant que les primitives sont des gaussiennes. La base 6-31G est un exemple très connu de cette famille. Le fait que les orbitales de valence soient représentées par deux contractions vaut à ces bases le nom de double-zêta ; on rencontre aussi des bases triple-zeta comme la base 6-311G.

Les bases DZ et TZ sont usuellement utilisées sur des systèmes de l'ordre de 10 à 20 atomes.

Une autre famille de bases de bonne qualité est celle de Dunning. Elles sont codées cc-PVDZ, cc-PVTZ, cc-PVQZ, cc-PV5Z, cc-PV6Z.

Où :

cc signifie corrélation consistant.

PV pour Polarisation Valence.

XZ pour Double, Triple, Quadruple ... Zêta.

Pour une plus grande flexibilité on peut encore rajouter des fonctions de polarisation. 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** ou 6-31G (p,d) signifie qu'un jeu de fonctions **p** a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutées aux autres atomes .

Les nombreux travaux réalisés ces dernières années, montrent que les calculs basés sur la DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de divers systèmes, particulièrement les systèmes moléculaires complexes relativement gros, contenant plusieurs centaines d'électrons (systèmes métalliques, ioniques, organométalliques...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels

d'ionisation...). De plus, elle permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock.

Utilisant ces méthodes de calcul, John Pople développe, en 1970, un programme informatique, GAUSSIAN, qui permet de calculer la forme des molécules, la longueur des liaisons chimiques et l'angle entre ces dernières. Ce programme est ensuite amélioré progressivement et, en 1992, la théorie de Walter Kohn y est intégrée. Différentes approches de la chimie quantique ont été ajoutées depuis 1992 à ce programme, notamment celle des fonctions de densité de Walter Kohn.

Dans cette thèse, nous avons utilisé la chaîne de programme GAUSSIAN 09 [41] et des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour **déterminer** les conformations probables adoptées par la molécule isolée des produits aromatiques de type $C_7H_5X_2$ ($X = Cl, Br, I$). Le programme permet également d'obtenir en plus du calcul d'optimisation de prédire les modes normaux de vibrations internes de ces composés.

Chapitre III :
Rappel bibliographique de résolutions
structurales de quelques composés
aromatiques

1 Introduction

Au dix-neuvième siècle, un grand nombre de composés isolés à étudier était constitué par la classe des composés aromatiques. Le premier terme de la série, porte le nom de benzène (C₆H₆).

Les dérivés du benzène sont nommés en faisant précéder le mot benzène par le préfixe du substituant mais certains composés ont des noms usuels par exemple : toluène, durène,.... Pour les benzènes poly substitués, comme les halogénures benzylique (Cl, I, Br, F, At), le système numéroté est utilisé.

Les benzènes hexa substitués avec un même substituant donnent l'image d'un noyau aromatique hexagonal. Les substituants 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.

Dans notre groupe, nous nous intéressons à l'examen de la structure cristalline, la conformation moléculaire et au comportement spectroscopique de certains de ces dérivés hexasubstitués du benzène. L'étude des Dihalogénonitrotoluènes, Trihalogénonitrotoluènes et des complexes encagés, constitueront l'essentiel de ce travail de thèse, ceci dans le but de comprendre le comportement du radical méthyle.

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 X ou aux neutrons.

2 Rappels bibliographiques : structure de quelques cristaux aromatiques

Ce n'est qu'avec la mécanique quantique, que la structure du benzène trouva sa place dans une théorie électronique unifiée. La structure étudiée par rayons X, montre que le benzène a une structure hexagonale régulière, la longueur des liaisons C-C est de (1.40Å) et

celle d'une double liaison (1.33\AA). L'aromaticité du benzène vient du faible recouvrement des orbitaux π .

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 (6\AA^2) donne une imprécision sur la structure déterminée. Les résultats retrouvés en 1964 par Bacon & al [42] à partir de la diffraction des neutrons à 138 K et 218 K confirment la forte agitation thermique avec la localisation des atomes d'hydrogène. En 1953, Andrew [43] a montré que le benzène exécute des sauts de $2\pi/6$ dans son plan moyen moléculaire, à partir de la RMN.

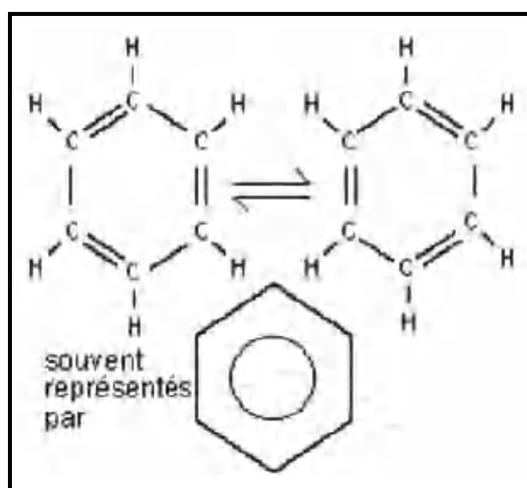


Figure III.1: La structure de Benzène

Les cristaux de benzènes hexasubstitués présentent souvent une tendance à un empilement de molécules parallèles entre elles et appartiennent généralement aux systèmes monoclinique ou triclinique avec des groupes d'espace P-1, P21/m, P21/c.

Eveno et al 1966 [44] ont observé dans le cas des benzènes hexasubstitués du type $C_6XY(CH_3)_6-Y$ où X est un halogène la diminution du facteur ΔH^2 lorsque la température passe de 100 à 300K. Cette variation indique des sauts réorientationnels de $2\pi/3$ ou π et de $2\pi/6$ dans le plan moléculaire.

2.1 La structure cristalline de quelques-uns de dérivés de benzène

Des travaux de notre groupe dirigés par le Professeur A. Boudjada de l'université de Constantine 1 et du groupe de Rennes (Pr. J.Meinnel) de l'Université de Rennes 1 France ont porté sur le benzène hexa substitués par des halogènes et des méthyles.

2.1.1 La structure cristalline de 1, 4- dihalogéno-2, 3, 5, 6-tétraméthylbenzènes (DHD)

Notre groupe (2008) [45] a montré à partir de la diffraction des rayons X à 293 K que la structure du 1, 4 - dibromo-2, 3, 5, 6-tétraméthylbenzènes ou dibromodurène (DBD) cristallise dans le système monoclinique (P21/m) avec deux molécules par maille et les paramètres :

$$a= 8.9379 (3) \text{ \AA} \quad b= 7.373(3) \text{ \AA} \quad c= 9.3217 (4) \text{ \AA} \quad \beta= 118.873 \text{ }^\circ$$

La structure cristalline de ce composé à 293K présente un désordre réorientationnel qui se manifeste par des sauts de $2\pi/3$ de la molécule dans son plan moléculaire autour de l'axe C3 perpendiculaire à ce plan moyen et passant par son centre. Ce désordre est similaire à celui déjà observé dans des produits isotopes tels que le dichlorodurène appelé communément (DCD) [46] et le diiododurène (DID) [47]. Ces deux produits présentent des structures isotopes avec des désordres réorientationnels d'origine dynamique et cristallisent respectivement dans les groupes d'espace P21/a et Z=2 pour le DCD et P-1 et Z=8 pour le DID.

2.1.2 La structure cristalline de 1, 3, 5- trihalogéno-2, 4, 6-triméthylbenzènes (THM)

Des travaux sur des produits trihalogénomésithylènes (THM), tels que le trichloromésithylène [TCM], le tribromomésithylène [TBM] et le triiodomésithylène [TIM] ont fait l'objet d'étude intensive par le Professeur J. Meinnel de l'université de Rennes 1 en collaboration avec notre groupe 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, I). Les trois composés, le TIM, le TBM et le TCM présentent des molécules hautement symétriques mais cristallisent dans le groupe d'espace de basse symétrie.

- **Le 1, 3, 5-trichloro-2, 4, 6-triméthylbenzène (trichloromésitylène ou TCM)**

La structure du trichloromésitylène (TCM) a été résolue à partir de la diffraction des rayons X à 297K par M. Tazi (1990) [48]. Ce composé cristallise dans le système triclinique avec les données expérimentales suivant:

Le groupe spatial est : P-1, $Z=2$

$$a=7.738(6) \text{ \AA} \quad b=8.842(4) \text{ \AA} \quad c=8.880(3) \text{ \AA}$$

$$\alpha=59.74(3)^\circ \quad \beta=66.51(5)^\circ \quad \gamma=73.04(4)^\circ$$

M. Tazi a montré que les molécules sont ordonnées et les centres de symétrie de la maille cristalline sont situés entre deux molécules et l'empilement des molécules se fait selon l'axe a . L'agitation thermique est significativement différente pour chacun des substituants de même nature d'une même molécule.

Les études théoriques faites à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur le trichloromésitylène (TCM) ont conduit à la conformation C3h identique à la structure expérimentale trouvée à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante.

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

Mani [49], Meinnel et al [50] ont obtenu à 293K ainsi qu'à 14K à partir de la diffraction des neutrons, une structure ordonnée cristallisant dans le système P-1 avec deux molécules par maille.

Avec :

$$a = 7.60 (2) \text{ \AA}, b = 9.01(2) \text{ \AA}, c = 9.01 (2) \text{ \AA},$$

$$\alpha= 59.99 (2)^\circ, \beta= 67.27(2)^\circ, \gamma=72.54(2)^\circ \text{ à } 14 \text{ K.}$$

$$a = 7.81(1) \text{ \AA}, b = 9.12(1) \text{ \AA}, c = 9.15(1) \text{ \AA},$$

$$\alpha = 59.78 (2)^\circ, \beta=67.95 (2)^\circ, \gamma = 73.21 (2)^\circ \text{ à } 293 \text{ K.}$$

L'empilement des molécules se fait comme dans le TCM selon l'axe a , dont les centres de gravité sont distants de 0.43 Å par rapport à l'axe a ce qui donne un empilement en Zig-Zag.

Les calculs de conformation moléculaires à partir de DFT trouvent une conformation C_{3h} identique à celle trouvée à partir de la diffraction des neutrons à basse température.

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

La structure cristalline du TIM a été résolue par A. Boudjada & al (2002) [51]. Elle 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.

Ce composé cristallise dans le système triclinique avec deux molécules par maille.

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. Aucun désordre n'a été décelé dans la gamme de température 0 - 300K. Dans tous les cas l'axe a est très court indiquant que les molécules sont empilées suivant cette direction.

Les études entreprises par la DFT sur le triiodomésitylène (TIM) proposent deux conformations possibles. Une conformation de symétrie C_{3h} et une conformation de symétrie C_s plus proche de la conformation expérimentale trouvée à basse température à partir de la diffraction des neutrons.

À l'état solide des composés d'halogéno- méthyl-benzène (HMB), l'encombrement stérique entre le groupe méthyle et les atomes d'halogène, se traduit par petites déformations hors plan des atomes lourds. En dépit des faibles amplitudes de la déformation, l'impact sur le potentiel de rotation du groupe méthyle est considérable en raison de la contribution de l'atome d'halogène voisin sur les groupements méthyle.

2.2 Structure des composés d'inclusion hôte-invité

Les composés d'inclusion hôte-invité constituent une contribution significative au domaine en plein essor de l'ingénierie des cristaux et de la chimie supramoléculaire, car ils

sont importants pour des raisons à la fois fondamentales et utilitaires [52]. Ils peuvent servir de modèles pour comprendre des phénomènes complexes tels que l'évolution de la chiralité, la nucléation, la cristallisation, et la liaison ligand-récepteur. Ces matériaux creux et poreux ont des applications dans les catalyseurs sur mesure, le magnétisme, les matériaux électrooptiques et optiques non linéaires, la séparation chimique, les dispositifs de stockage de gaz et l'administration ciblée de médicaments [53]. Les structures hôtes assemblées à partir d'échafaudages trigonaux [54] et tétraédriques [55] sont connues pour inclure des molécules neutres et des invités dans les vides hexagonaux ou sphériques.

Le 2, 4, 6-tris(4-halophénoxy)- 1, 3, 5-triazine, en abrégé X-POT, est un bloc de construction trigonal polyvalent pour la construction de cadres hôtes hexagonaux., les molécules cage [56] s'assemblent de manière reproductible [57] pour former des cavités hexagonales qui incluent des molécules hôtes aromatiques. Sur la base des structures de canaux de Cl-POT , BrPot et IPot [58].

La structure de la couche hexagonale des atomes hôtes dans les dérivés chloro, bromo et iodo de la 2, 4, 6-tris (4-halophénoxy)-1, 3, 5-triazine, X-POT (X= Cl, Br et I), est stabilisée par un cycle cyclique et coopératif de trimères halogènes.

La distance X...X est d'environ 3,5 Å dans les produits d'inclusion de canaux iso structuraux de Cl-POT et Br-POT, tandis que I...I est d'environ 3,8 Å dans les structures en cage d'I-POT avec des invités aromatiques et hydrophobes figure III.2

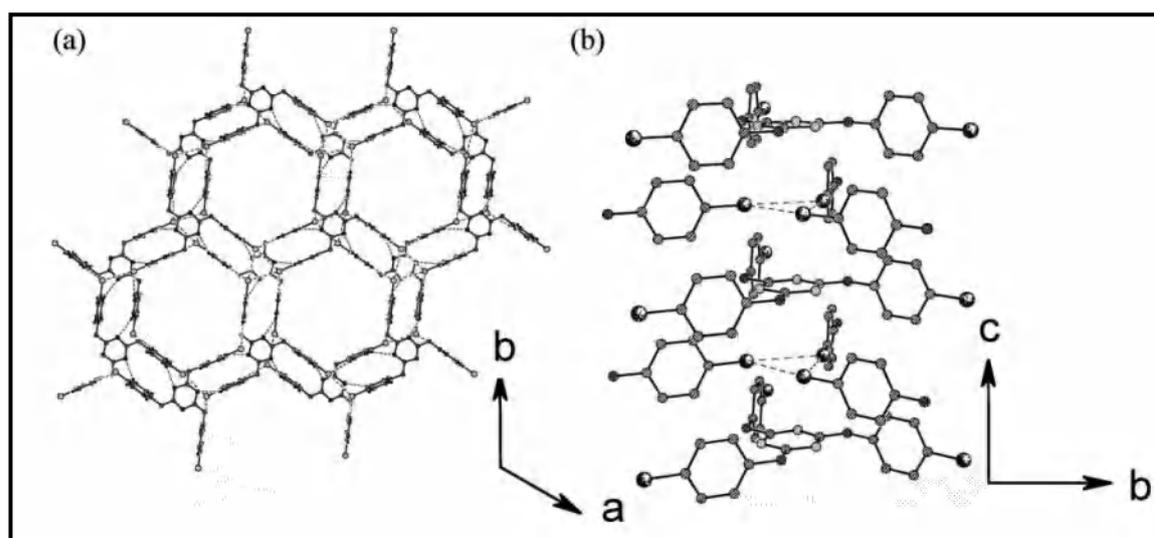


Figure III.2 : (a) Couche en nid d'abeille de Cl-POT pour montrer la molécule de triazine et le synthon trimère halogène aux nœuds. Les cavités hexagonales ont un diamètre d'environ 12 Å.

(b) L'empilement de la molécule de triazine et du synthon trimère le long de l'axe c produit la structure du canal. Les molécules invitées et les atomes H ne sont pas représentés pour plus de clarté.

La figure III.2 montre le prototype de structure de canal hexagonal de Cl-POT dans le groupe d'espace $P63/m$. L'alternance des molécules Cl-POT et du synthon trimère chloro qui stabilise la structure de la couche en nid d'abeilles dans le plan ab .

L'empilement de ces unités structurales le long de l'axe c forme des canaux (diamètre des pores 12 Å, surface 105 Å²), qui sont remplis de molécules invitées. L'analyse d'environ 20 complexes hôtes invités étudiés jusqu'à présent montre que la structure de l'adduit est contrôlée par la nature de l'halogène X sur l'hôte triazine et les groupes fonctionnels sur la molécule invitée.

Parmi les structures hôtes assemblées via des liaisons hydrogène faibles et des interactions intermoléculaires rapportées dans la littérature récente [59] l'hôte X-POT présente une architecture de canal ou de cage robuste en fonction de l'atome d'halogène.

Les atomes hôtes sont capables de s'enrouler autour de l'invité d'une structure à canal ouvert. L'atome d'halogène pilote le type d'architecture hôte : Cl-POT en routine donne l'architecture du canal et I-POT favorise le réseau de cage, alors que Br-POT forme les deux types de structures en fonction de l'invité.

Dans notre cas nous avons entrepris l'étude de la structure cristalline du 2, 6-dibromo-4-nitrotoluène, tris-2, 4, 6-(bromo-phenoxy)-1, 3, 5-triazine (BrPOT+ DBNT) à 90K par diffraction des rayons X ainsi que la structure cristalline du Mesitylène, tris-2, 4, 6-(bromo-phenoxy) -1, 3, 5-triazine (BrPot +TMB) à 150K.

Nous avons aussi déterminé la structure cristalline par diffraction des rayons X à 150 K des composés suivants : 2, 6-dichloro-4-nitrotoluène (C₇H₅Cl₂NO₂), 2, 6-diiodo-4-nitrotoluène (DINT, C₇H₅I₂NO₂) 2, 6-dibromo-4-nitrotoluène (C₇H₅Br₂NO₂), 2, 4, 6-tribromotoluène (C₇ H₅ Br₃), en plus de la présentation d'une étude spectroscopique de ces produits, jumelée à leurs conformations moléculaires par la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Les résultats sont détaillés et discutés dans le quatrième chapitre.

Chapitre IV :
Détermination de la structure cristalline
par diffraction de rayons X à 150K des
différents composés étudiés

1 Introduction :

Dans les molécules de trihalogéno-mésitylène, par exemple le 1, 3,5-tribromo-2, 4,6-triméthylbenzène [60], chaque groupement méthyle est symétriquement entouré de deux halogènes, les trois potentiels gênant la rotation du groupement méthyle, sont assez grands et différents car ils sont principalement dus à des interactions intramoléculaires. La question est de savoir si la même chose est vraie pour les composés dans ce travail de thèse.

À l'état solide, dans les composés halogéno- méthyl-benzène (HMB), l'encombrement stérique entre le groupement méthyle et les atomes d'halogène se traduit par de petites déformations hors du plan des atomes lourds. En dépit des faibles amplitudes de la déformation, l'impact sur le potentiel de rotation du groupement méthyle est considérable en raison de la contribution des atomes d'halogènes voisins sur les méthyles.

Notre groupe de Constantine en collaboration avec le laboratoire de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Equipe « Matière Condensée et Systèmes Electroactifs ». UMR 6226 CNRS–Université de Rennes 1, s'intéresse à la compréhension du comportement du radical méthyle dans les molécules substituées par des halogènes et des méthyles.

Le travail présenté dans ce manuscrit se veut une continuité d'une série de travaux entrepris depuis de nombreuses années par des membres de notre laboratoire qui a porté sur des molécules hautement symétrique comme les trihalogénomesitylènes, les dihalogénomesitylènes, les durène, les halogénodurènes... où les halogènes étudiés sont le brome, le chlore et l'iode.

Afin de mieux identifier le comportement de ce radical CH_3 , il est présenté dans cette partie du travail une étude expérimentale portant sur la détermination de la structure cristalline de plusieurs composés de la famille des [Dichloronitrotoluène (DCNT), Diiodonitrotoluène (DINT), Dibromonitrotoluène (DBNT)] et de trihalogéno-toluène Tribromotoluène (TBT) à différentes températures.

Pour mieux cerner le comportement intime du groupement méthyle avec son environnement nous avons d'abord déterminé les structures cristallines à partir de la diffraction des rayons X de chacun de ces composés dans leur état pur avant de reprendre ce travail en leur soumettant un environnement différent c'est à dire en les encageant. Dans notre cas nous avons choisi d'emprisonner nos molécules dans des cages d'halogéno-triazines plus précisément les bromo et les chloro triazines. Les conformations moléculaires précises seront

établies par diffraction de rayons X dans divers environnements : cristal pur et molécules emprisonnées dans des cages ou des canaux d'halogéno-triazines.

2 Détermination de la structure cristalline par diffractions de rayons X à 150K des différents composés étudiés :

2.1 Résolution structurale par DRX des dihalogénonitrotoluène (DHNT) à 150K

2.1.1 Résolution structurale du Dichloronitrotoluène (DCNT) à 150K

2.1.1.1 Croissance des cristaux :

Le composé 2,6-dichloro-4-nitrotoluène ($C_7H_5Cl_2NO_2$) est disponible dans le commerce et a été recristallisé dans une solution d'éthanol. Les monocristaux obtenus sont incolores et en forme d'aiguilles de plusieurs mm de longueur et ayant une section de quelques centièmes de mm².

L'examen des monocristaux au microscope polarisant et aux rayons X a révélé que les cristaux obtenus à partir de solutions sont généralement maclés et il a fallu en conséquence examiner un grand nombre de cristaux pour trouver des monocristaux vraiment uniques.

2.1.1.2 Collecte des intensités

L'enregistrement des intensités des raies diffractées à partir des rayons X à 150K par un monocristal de dimension 0.26 x 0.15 x 0.05 mm a été effectué avec un diffractomètre de type Bruker APEXII [7] du centre de diffractométrie de l'université de Rennes1 (France) en utilisant un détecteur bidimensionnelle CCD. Dans le (tableau IV.1) sont rassemblées les données expérimentales se rapportant au cristal, la collecte des données des intensités relatives aux facteurs de structure observés et les paramètres utilisés dans l'affinement.

Tableau IV.1 : Résumé des données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline Dichloronitrotoluène à 150K.

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₇ H ₅ Cl ₂ NO ₂
Masse molaire	206.02
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> (Å)	3.8145 (3)
<i>b</i> (Å)	12.4829 (10)
<i>c</i> (Å)	17.4438 (15)
Z	4
Taille du cristal (mm)	0.26 × 0.15 × 0.05
V (Å ³)	830.60 (12))
Densité calculée (Mg m ⁻³)	1.647
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	2377
Forme du cristal	Aiguille
Couleur du cristal	Transparent
F(000)	416
μ mm ⁻¹	0.73
Collecte des données	
Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoKα (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	Bruker APEXII
Méthode de collection de données	CCD
Correction d'absorption	Multi-scan
Nombre de réflexions mesurées	4472
Nombre de réflexions indépendantes	1879
<i>R</i> _{int} %	0.028
Θ _{min} (°)	2.9
Θ _{max} (°)	27.6
<i>h</i>	-3 → <i>h</i> → 4
<i>k</i>	-16 → <i>k</i> → 15
<i>l</i>	-19 → <i>l</i> → 22
Données de l'affinement	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F ²
Nombre de réflexions utilisées	1879
Nombre de paramètres affinés	110
Critère sur les réflexions utilisées	I ≥ 2σ _(I)
Traitement des hydrogènes	Paramètres contraints
Facteur d'affinement R%	3.0
Facteur d'affinement pondéré Rw%	6.6
S	1.07
(Δ/σ) max	0.001
Δρmax (eÅ ⁻³)	0.23
Δρmin (eÅ ⁻³)	-0.19
Résolution de la structure	SIR2003 [9]
Affinement de la structure	SHELXL [10], PLATON [14] et WINGX [8]
Représentation graphique	CAMERON [12] et MERCURY [13]

2.1.1.3 Affinement de la structure du DCNT

Les affinements de la structure ont été faits avec les méthodes de moindres carrés à l'aide du programme SHELXL2013 [10]. Ils ont porté sur 110 paramètres, chaque atome (Chlore, carbone, azote et oxygène) avec 3 coordonnées puis 6 termes de déplacement atomique et un facteur d'échelle.

Les 1879 réflexions observées dont les intensités satisfont à $I \geq 2\sigma(I)$ ont été conservées pour la suite des affinements et affectées d'un poids unitaire $w=1$ au début de l'affinement et d'un poids $w = 1 / (1+wF_0)$ après affinement du facteur d'échelle. Plusieurs cycles d'affinement des coordonnées atomiques et des paramètres de déplacements atomiques isotropes des 12 atomes de l'unité asymétrique sans les atomes d'hydrogènes ont été réalisés.

Une fois toutes positions des atomes non hydrogène affinées, on introduit dans l'affinement les coordonnées des atomes d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène sont introduits dans leurs positions idéales en utilisant le programme hydro et sont entraînés au cours de leurs affinements par les atomes de carbone avec lesquels ils sont liés en 'riding'. Un dernier cycle d'affinement des coordonnées des 17 atomes de l'unité asymétrique donne les paramètres d'affinement suivant :

$$R = 3.00 \%$$

$$R_w = 6.60 \%$$

$$S = 1.07$$

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 révélé de résidus significatifs ($\Delta\rho_{\max} = 0.23 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ et $\Delta\rho_{\min} = -0.19 \text{ e } \text{Å}^{-3}$).

2.1.1.4 Description de la structure du DCNT

La résolution de la structure du $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_2$ [nom systématique : 2,6-dichloro-1-méthyl-4-nitrobenzène] a été faite en s'aidant de la chaîne de programmes SHELXL2013 [10] et SIR2003 [7]. Les résultats obtenus montrent que le **DCNT** cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ avec 4 molécules par maille (figure IV.2) et ne présente aucun désordre.

Les paramètres cristallographiques relatifs du composé étudié sont : $a = 3.8145(3) \text{ Å}$, $b = 12.4829(10) \text{ Å}$, $c = 12.4829(10) \text{ Å}$ et un paramètre de configuration absolue (Flack

parameter) égale $-0.03(5)$. La structure moléculaire du DCNT est illustrée dans la figure IV.1.

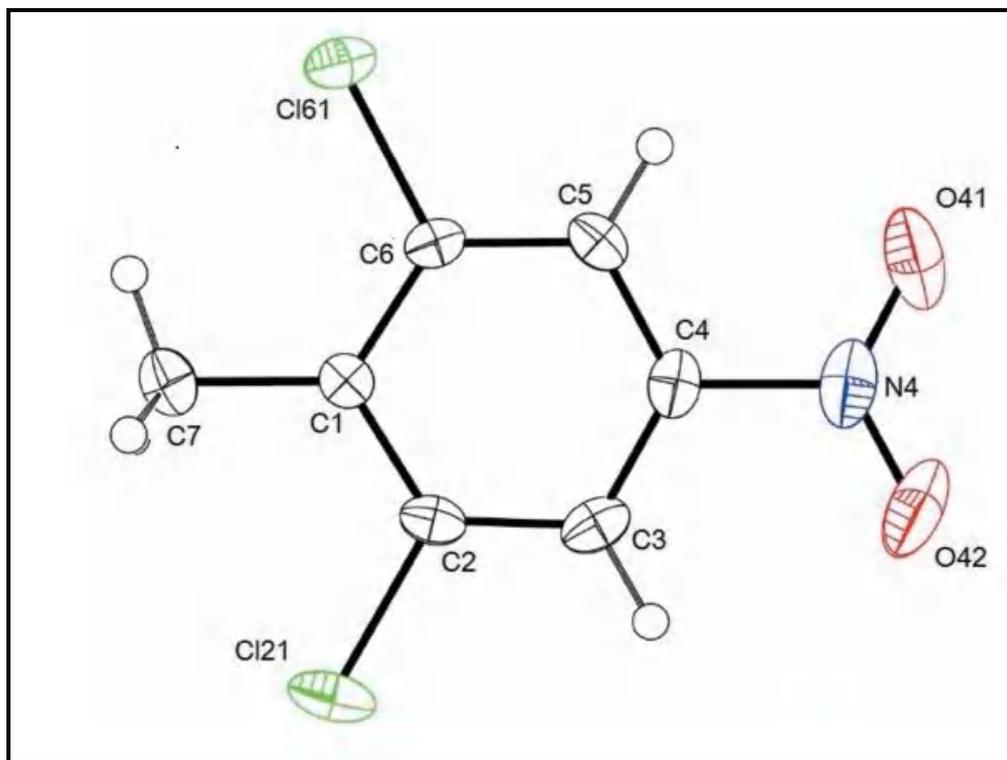


Figure IV.1 : Conformation moléculaire du DCNT à 150K avec des ellipsoïdes de déplacements atomiques tracés à 50% de probabilité

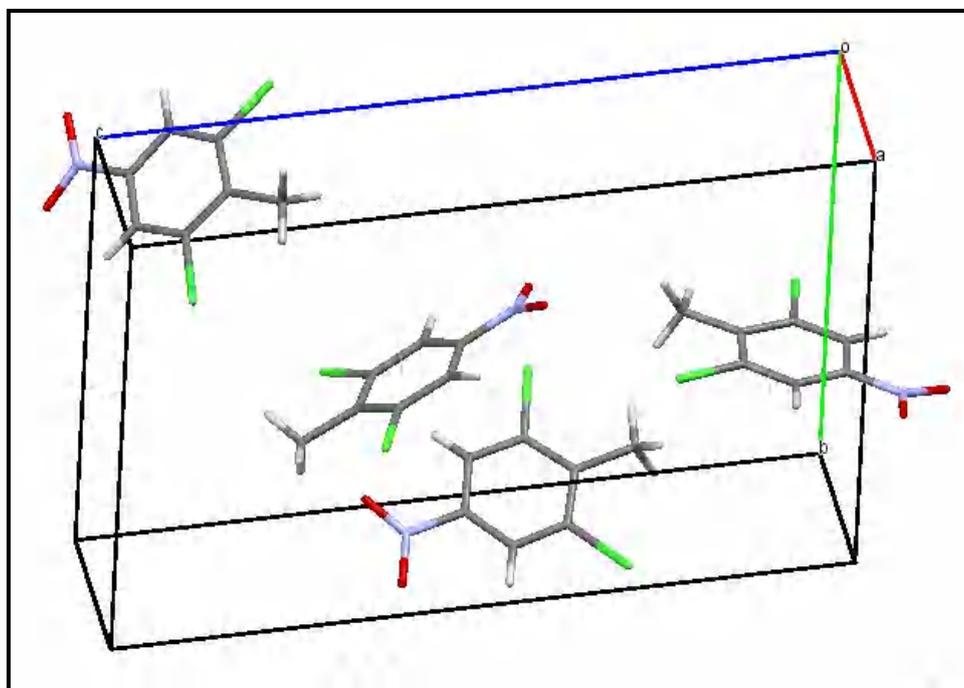


Figure IV.2 : Vue de l'unité asymétrique de la molécule du Dichloronitrotoluène

Dans la molécule du DCNT, Les plus courtes longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$ du cycle aromatique sont adjacentes à la liaison $C_{ar}-N$ et correspondent à $C3-C4=1.381(4)$ Å et $C4-C5=1.378(3)$ Å. Aussi les résultats obtenus à partir de la diffraction des rayons X trouvent que les plus longues longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$ sont situées de part et d'autre de la liaison $C_{ar}-C_{me}$ et attenante à la liaison $C_{ar}-Cl$ et valent $C1-C2=1.399(3)$ Å et $C1-C6=1.396(3)$ Å. On note également que les longueurs de liaison $C_{ar}-Cl$ diffèrent légèrement l'une de l'autre et valent respectivement $C2-Cl_{21}=1.735(2)$ Å et $C6-Cl_{61}=1.741(2)$ Å. La liaison $C_{ar}-C_{me}$ correspond aux valeurs trouvées dans la littérature (tableau IV.4).

Le méthyle compris entre les deux halogènes présentent une liaison hydrogène contenu dans le plan moyen de la molécule et orientée vers Cl_{61} avec un angle dièdre $C6-C1-C7-H7A=0.95^\circ$. Les plus grands angles exo cycliques $C6-C1-C7=122.9(2)^\circ$ et $C1-C6-Cl_{61}=119.87(18)^\circ$ (tableau IV.5) sont situés du même côté de la liaison éclipsée $C7-H7A$ ce qui signifie une grande interaction d'origine stérique entre l'halogène Cl_{61} et l'hydrogène $H7A$ contenu dans le plan moyen de la molécule. Le groupe nitro $N4/O41/O42$ est incliné vers le cycle benzénique d'un angle de $9.8^\circ(3)$.

L'exploitation des résultats de la DRX indique également, que l'atome du méthyle C_{me} , les atomes de Cl et l'atome N du substituant nitro sont tous extrêmement contenus dans le plan moyen du cycle benzénique avec des écarts respectifs de : $0,028(3)$ Å pour C_7 , $-0.016(1)$ Å pour Cl_{21} , $0.007(1)$ Å pour Cl_{61} et $-0.017(3)$ Å pour N_4 .

Tableau IV.2 : Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement atomiques du DCNT à 150 °k

C₇H₅Cl₂NO₂				
Atomes	x	y	z	<i>U</i>_{iso}*/<i>U</i>_{eq}
Cl₂₁	0.9157 (2)	0.39246 (5)	0.72626 (4)	0.0367 (2)
Cl₆₁	0.36788 (19)	0.75690 (4)	0.60731 (4)	0.03019 (17)
O₄₁	0.3055 (7)	0.4621 (2)	0.40010 (12)	0.0573 (7)
O₄₂	0.6101 (8)	0.32613 (16)	0.43872 (12)	0.0550 (7)
N₄	0.4803 (7)	0.41449 (19)	0.44804 (14)	0.0377 (6)
C₁	0.6402 (7)	0.57082 (18)	0.66257 (13)	0.0192 (5)
C₂	0.7342 (7)	0.46378 (18)	0.65064 (14)	0.0225 (5)
C₃	0.6879 (7)	0.41103 (18)	0.58177 (15)	0.0256 (6)
H₃	0.7561	0.3384	0.5755	0.031*
C₄	0.5384 (7)	0.4682 (2)	0.52239 (14)	0.0248 (6)

C5	0.4406 (7)	0.57402 (19)	0.52939 (14)	0.0226 (5)
H5	0.3402	0.6119	0.4875	0.027*
C6	0.4937 (6)	0.62324 (17)	0.59953 (14)	0.0195 (5)
C7	0.6911 (7)	0.6243 (2)	0.73951 (14)	0.0285 (6)
H7A	0.6030	0.6980	0.7371	0.043*
H7B	0.9411	0.6252	0.7524	0.043*
H7C	0.5621	0.5845	0.7789	0.043*

Tableau IV.3 : Paramètres de déplacement anisotropes en (\AA^2)

C₇H₅Cl₂NO₂						
Atomes	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cl21	0.0325 (4)	0.0369 (3)	0.0408 (4)	0.0052 (3)	-0.0004 (3)	0.0215 (3)
Cl61	0.0322 (4)	0.0211 (3)	0.0372 (3)	0.0057 (3)	0.0049 (3)	0.0043 (2)
O41	0.0589 (17)	0.0823 (17)	0.0307 (11)	-0.0038 (15)	-0.0097 (12)	-0.0140 (11)
O42	0.0769 (18)	0.0380 (11)	0.0502 (13)	-0.0141 (14)	0.0164 (15)	-0.0218 (10)
N4	0.0402 (16)	0.0421 (14)	0.0308 (13)	-0.0149 (12)	0.0094 (12)	-0.0116 (11)
C1	0.0140 (12)	0.0228 (10)	0.0208 (10)	-0.0033 (10)	0.0023 (11)	0.0020 (8)
C2	0.0174 (13)	0.0235 (11)	0.0264 (12)	-0.0010 (10)	0.0024 (11)	0.0093 (10)
C3	0.0220 (14)	0.0182 (11)	0.0366 (13)	-0.0021 (11)	0.0089 (12)	0.0016 (10)
C4	0.0237 (14)	0.0278 (12)	0.0229 (12)	-0.0085 (11)	0.0066 (11)	-0.0043 (10)
C5	0.0173 (13)	0.0305 (12)	0.0200 (11)	-0.0027 (11)	0.0010 (11)	0.0061 (9)
C6	0.0154 (12)	0.0170 (10)	0.0261 (12)	-0.0013 (9)	0.0065 (10)	0.0030 (9)
C7	0.0252 (14)	0.0370 (14)	0.0232 (12)	-0.0024 (12)	0.0000 (11)	0.0001 (10)

Tableau IV.4 : Longueurs de liaison en(\AA) du DCNT obtenues par la DRX à 150°K

C₇H₅Cl₂NO₂	
Longueurs	Valeurs(\AA)
Cl21—C2	1.735 (2)
Cl61—C6	1.741 (2)
O41—N4	1.224 (3)
O42—N4	1.220 (3)
N4—C4	1.477 (3)
C1—C6	1.396 (3)
C1—C2	1.399 (3)
C1—C7	1.512 (3)

C2—C3	1.381 (3)
C3—C4	1.381 (4)
C3—H3	0.9500
C4—C5	1.378 (3)
C5—C6	1.384 (3)
C5—H5	0.9500
C7—H7A	0.9800
C7—H7B	0.9800
C7—H7C	0.9800

Tableau IV.5 : Angles de liaison en (°) du DCNT obtenues par la DRX à 150°K

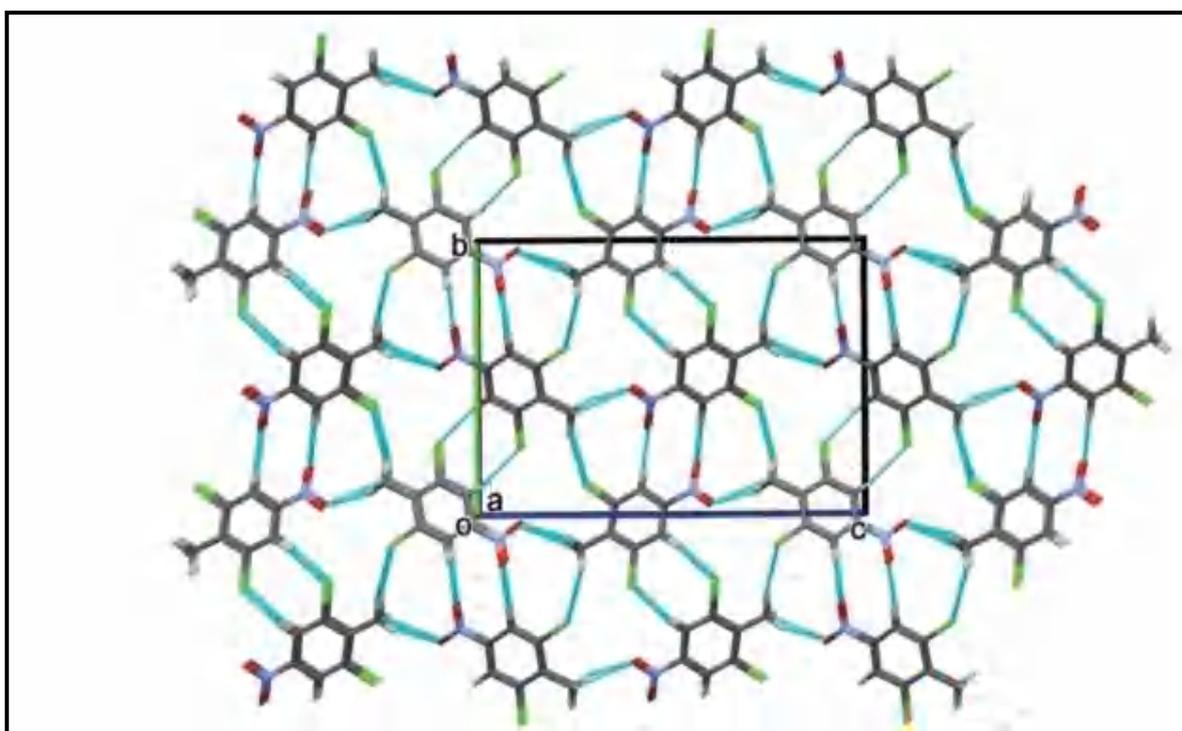
C₇H₅Cl₂NO₂	
Angles	Valeurs(°)
O42—N4—O41	124.7 (2)
O42—N4—C4	117.8 (3)
O41—N4—C4	117.5 (2)
C6—C1—C2	115.7 (2)
C6—C1—C7	122.9 (2)
C2—C1—C7	121.4 (2)
C3—C2—C1	123.5 (2)
C3—C2—Cl21	117.87 (18)
C1—C2—Cl21	118.63 (19)
C2—C3—C4	117.3 (2)
C2—C3—H3	121.4
C4—C3—H3	121.4
C5—C4—C3	122.7 (2)
C5—C4—N4	118.2 (2)
C3—C4—N4	119.0 (2)
C4—C5—C6	117.7 (2)
C4—C5—H5	121.2
C6—C5—H5	121.2
C5—C6—C1	123.1 (2)
C5—C6—Cl61	116.99 (18)
C1—C6—Cl61	119.87 (18)
C1—C7—H7A	109.5
C1—C7—H7B	109.5
H7A—C7—H7B	109.5
C1—C7—H7C	109.5
H7A—C7—H7C	109.5
H7B—C7—H7C	109.5

Tableau IV.6 : Angles de torsion en (°) du DCNT obtenues par la DRX à 150°K

C₇H₅Cl₂NO₂			
Angles	Valeurs(°)	Angles	Valeurs(°)
C6—C1—C2—C3	-0.1 (4)	O42—N4—C4—C3	-9.8 (4)
C7—C1—C2—C3	179.0 (3)	O41—N4—C4—C3	170.3 (3)
C6—C1—C2—Cl21	-179.59 (19)	C3—C4—C5—C6	-0.6 (4)
C7—C1—C2—Cl21	-0.5 (3)	N4—C4—C5—C6	179.5 (2)
C1—C2—C3—C4	-0.4 (4)	C4—C5—C6—C1	0.0 (4)
Cl21—C2—C3—C4	179.05 (19)	C4—C5—C6—Cl61	-179.92 (19)
C2—C3—C4—C5	0.8 (4)	C2—C1—C6—C5	0.3 (4)
C2—C3—C4—N4	-179.3 (2)	C7—C1—C6—C5	-178.8 (2)
O42—N4—C4—C5	170.1 (3)	C2—C1—C6—Cl61	-179.73 (18)
O41—N4—C4—C5	-9.8 (4)	C7—C1—C6—Cl61	1.2 (4)

Les figures IV.2-IV.5 représente une vue de l'unité asymétrique ainsi que l'empilement moléculaire du DCNT selon les trois axes cristallographiques *a*, *b*, *c*.

D'après la résolution structurale de ce composé nous avons constaté que l'empilement moléculaire se fait selon la direction la plus courte [100] ce qui correspond à l'axe cristallographique *a* (tableau IV.1). Les molécules sont liées par des interactions hydrogènes du type C—H...Cl et C—H...O et forment des couches parallèles au plan (*ab*) .



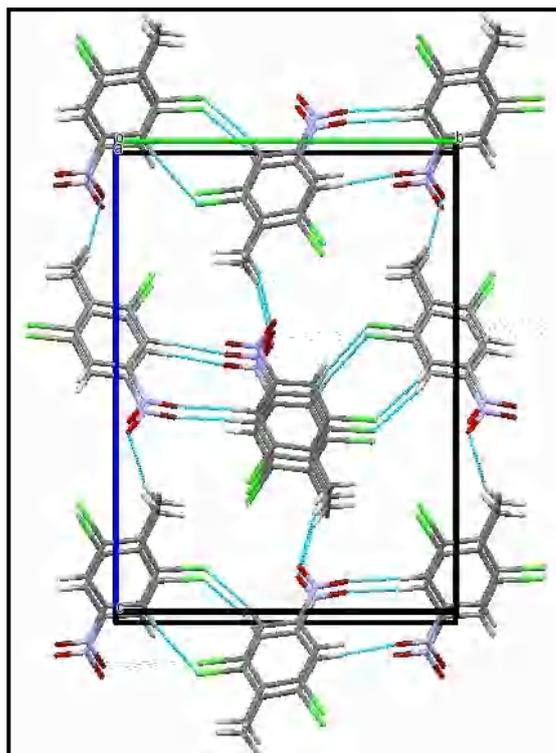
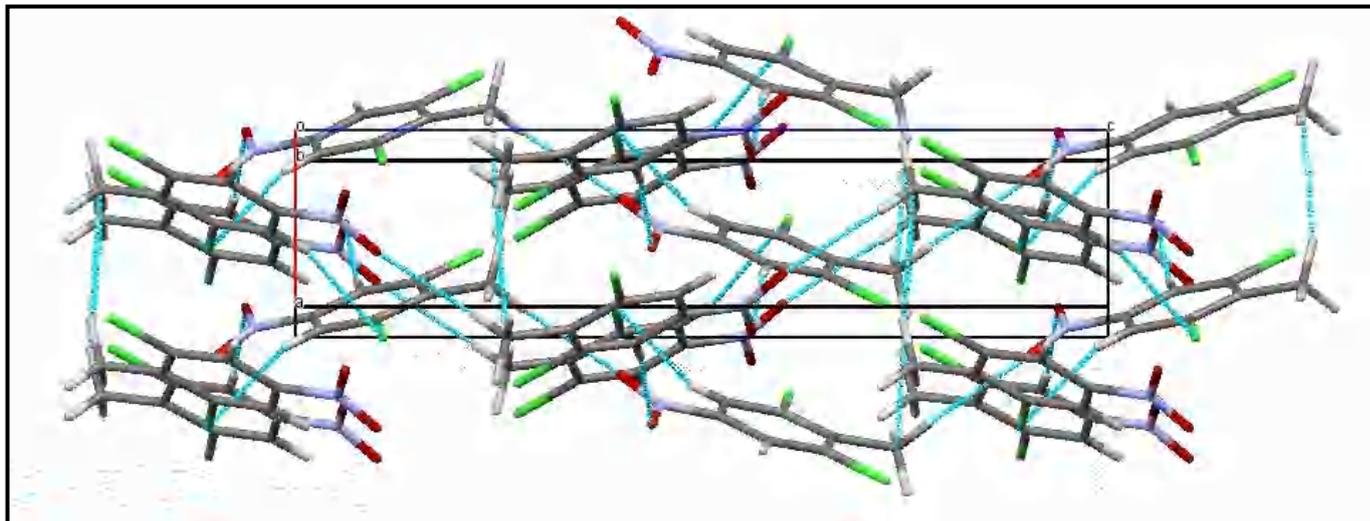


Figure IV.3 : Diagramme d'empilement moléculaire du DCNT selon l'axe cristallographique a obtenue par la diffraction des rayons X à 150 K.



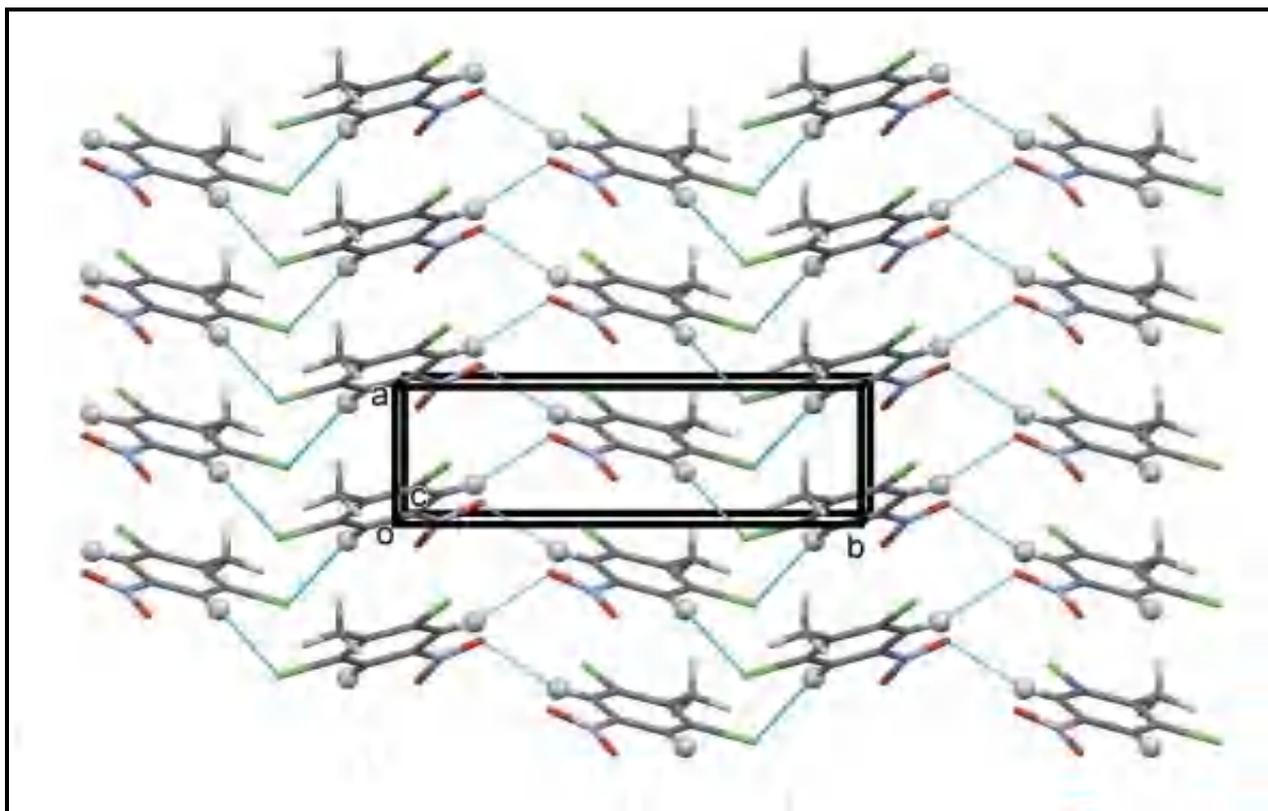


Figure IV.5 : Diagramme d'empilement moléculaire du DCNT selon l'axe cristallographique *c* obtenue par la diffraction des rayons X à 150 K.

2.1.1.5 Analyse de la surface d' Hirshfeld du DCNT

L'analyse de surface Hirshfeld a été réalisée pour identifier les types et les régions d'interactions intermoléculaires faibles et les proportions de ces interactions [61]. La surface moléculaire de Hirshfeld dans la structure cristalline est construite à partir de la distribution électronique, calculée comme la somme des densités électroniques à répartition sphérique des atomes [16], [17].

- L'identification des contacts étroits est rendue possible via la distance de contact normalisée (d_{norm}) relative aux distances de la surface au noyau le plus proche à l'intérieur et à l'extérieur de la surface (respectivement d_i et d_e) et les rayons de van der Waals (vdW) de l'atome donné par l'équation suivante :

$$d_{norm} \equiv \frac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} + \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}} \quad \text{IV...1}$$

Où :

r_i^{vdw} et r_e^{vdw} sont les rayons de van der Waals des atomes appropriés internes et externes à la surface, respectivement.

Les surfaces de Hirshfeld cartographiées sur la d_{norm} utilisent la fonction des distances normalisées d_e et d_i , où d_e et d_i sont les distances entre un point donné de la surface et l'atome le plus proche à l'extérieur et à l'intérieur, respectivement

Les contacts sont affichés graphiquement en utilisant un jeu de couleurs rouge-bleu-blanc : les régions rouges représentent des contacts plus proches et une valeur négative de d_{norm} ; les régions bleues représentent des contacts plus longs et une valeur de d_{norm} positive ; et les régions blanches représentent une distance de contacts qui correspond exactement à la séparation de van der Waals avec une valeur d_{norm} égale à zéro. (figure IV.6).

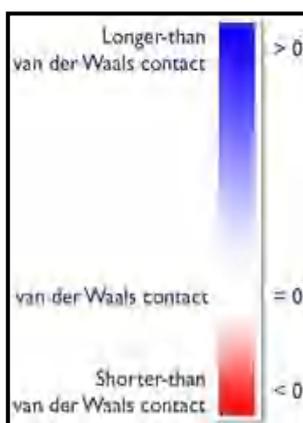


Figure IV.6 : Couleurs adaptées à d_{norm} dans la surface de Hirshfeld

- Les projections 2D de la surface Hirshfeld prennent en compte tous les contacts intermoléculaires en même temps et donnent un résumé quantitatif de la nature et du type de contacts intermoléculaires subis par les molécules dans le cristal d'après l'aire des surfaces.
- 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).

La représentation de la surface d'Hirshfeld du Dichloronitrotoluène nous a permis de mettre en évidence les liaisons hydrogènes et les interactions intermoléculaires de la structure cristalline de ce composé.

La surface d'Hirshfeld du DCNT cartographiée sur le potentiel moléculaire électrostatique a été tracée à l'aide du sous-programme TONTO [62] de Crystal Explorer 17 [63], en utilisant la méthode de Hartree-Fock avec la base standard STO-3G sur la gamme 0,005 u.a. avec un potentiel électrostatique allant de 0,055u.a. (bleu) à -0,056 u.a. (rouge) figure IV.7-a.

La distance normalisée d_{norm} rapportée à la surface d'Hirshfeld est illustrée dans la figure IV.7-b, elle est générée à l'aide du programme Crystal Explorer 17[63], en utilisant une résolution de surface standard avec une échelle de couleur fixe de -0.195 u.a (rouge) à 1.221u.a (bleu).

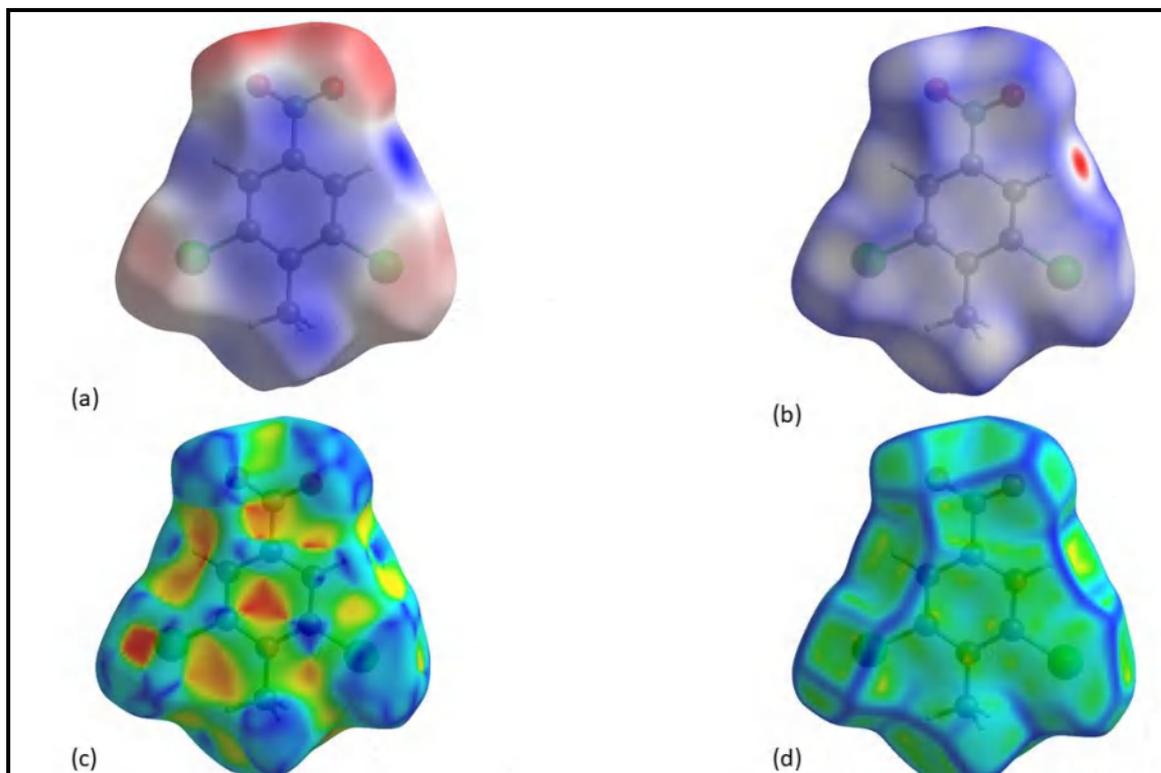


Figure IV.7 : (a) potentiel électrostatique ; (b) d_{norm} ; (c) shape-index ; (d) curvedness cartographiés sur la surface d'Hirshfeld du DCNT.

Les zones rouges correspondent aux contacts rapprochés de type H...Cl et H...O qui sont dus aux liaisons hydrogène C-H...Cl et C-H...O. Les zones blanches indiquent des interactions de type H...H marquant les endroits où la distance séparant les atomes voisins se rapproche de la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés. Les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux (figure IV.8).

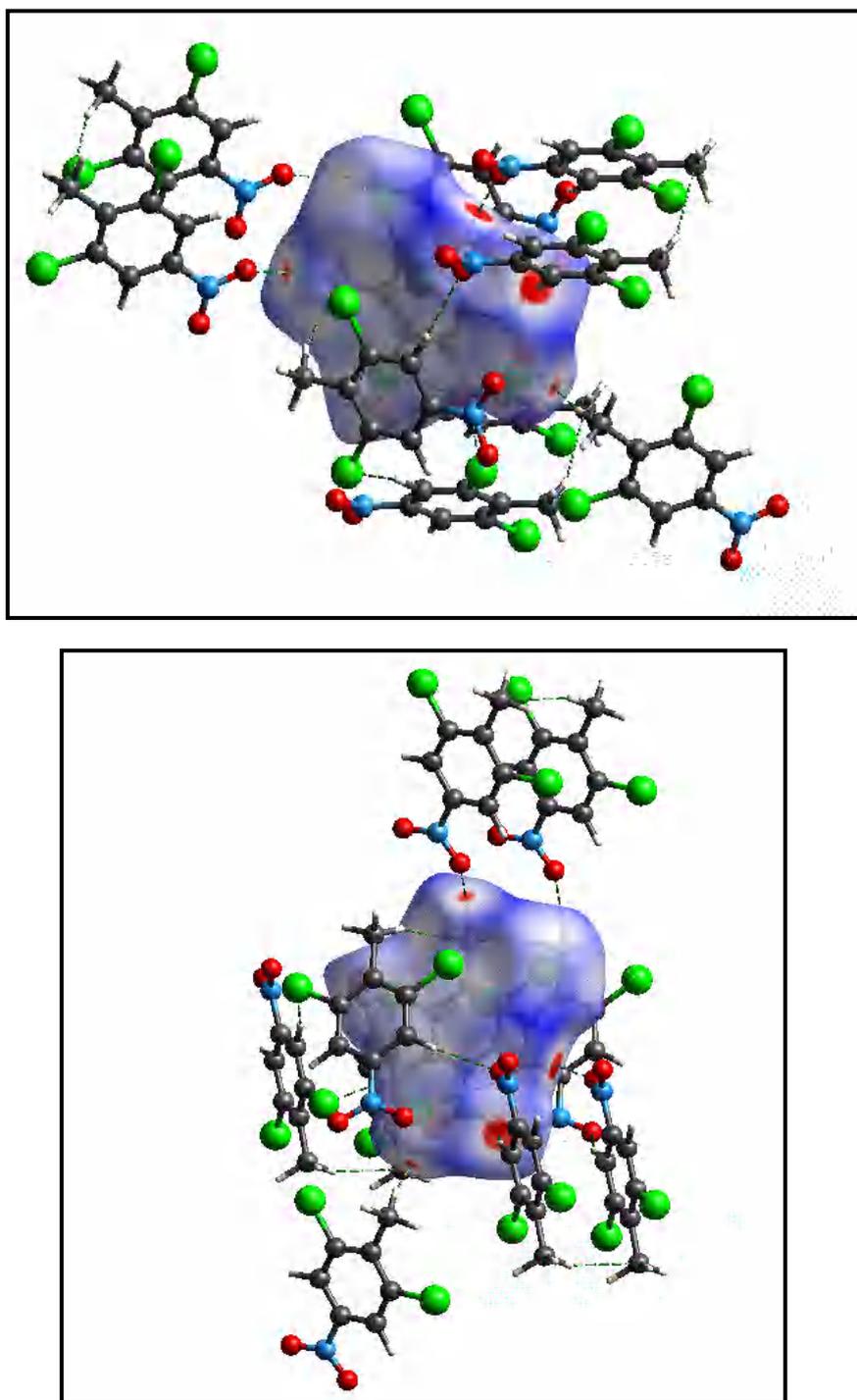


Figure IV.8 : Contacts intermoléculaires de la surface d'Hirshfeld du DCNT.

Les projections 2D des points (d_i , d_e) de la surface Hirshfeld de la structure étudiée permettent de mettre en évidence les atomes participant à des contacts rapprochés. La figure IV.9 illustre la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld. Ces données sont caractéristiques des liaisons de type : Cl...H/H...Cl, O...H/H...O, H...H, C...H/H...C, Cl...Cl, C...C, Cl...O/O...Cl, C...Cl/Cl...C.

Les contacts entre les atomes d'hydrogènes et les atomes de chlores d'une part et les atomes d'oxygène d'autre part, représentent la contribution la plus importante de la surface d'Hirshfeld totale avec un pourcentage de participation égale à 52.9%. Les autres contacts intermoléculaires qui assurent le reste des interactions totalisent une part de 47.1% (figure IV.9).

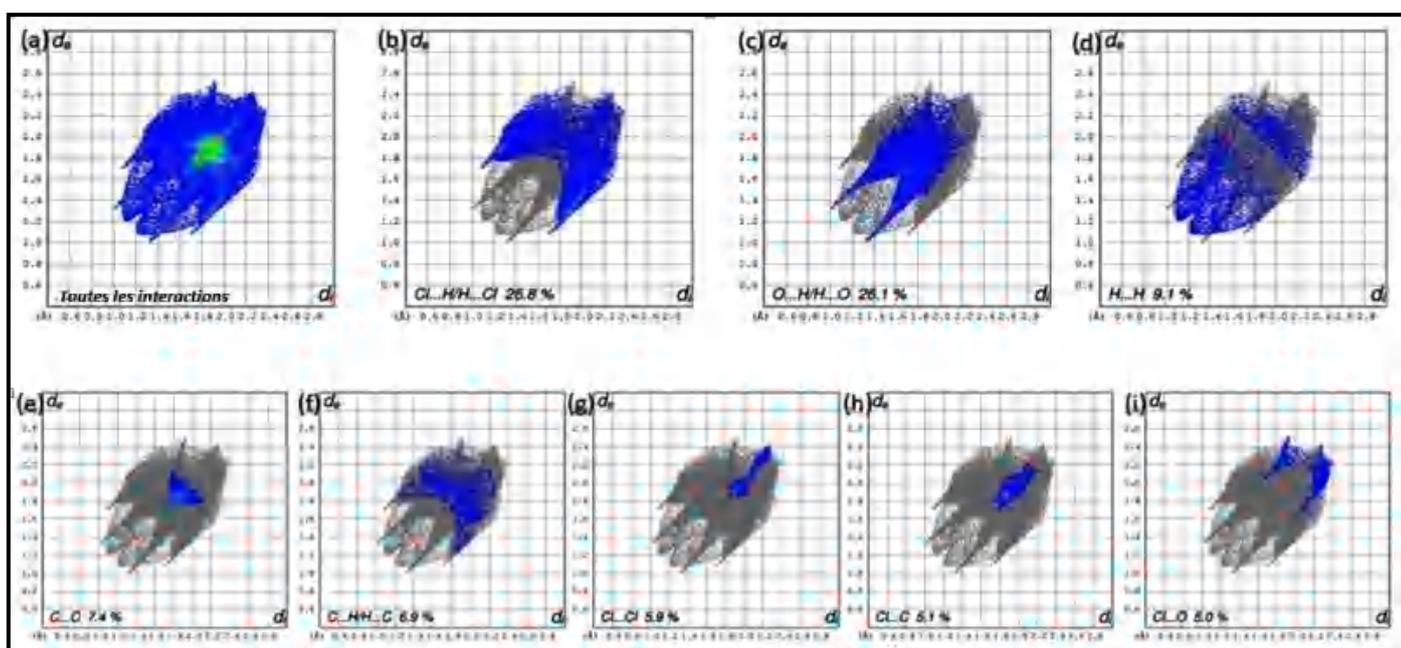


Figure IV.9 : Illustration schématique des projections 2D des contacts de la surface d'Hirshfeld du DCNT.

2.1.2 Résolution structurale du Diidonitrotoluène (DINT) à 150K

2.1.2.1 Elaboration du 2,6-diiodo-4-nitrotoluène (DINT) :

Les cristaux du 2,6-diiodo-4-nitrotoluène (DINT, $C_7H_5I_2NO_2$) ont été élaborés en solution [64], par la suspension du 4-nitrotoluène $C_7H_7NO_2$ (0,68 g, 5 mmol, 0% en excès) dans 90% (v/v) de H_2SO_4 (10ml) et de $NaIO_4$ (0.59g, 2.75mmol) et du KI (1.37g, 8.25mmol), à un intervalle de température allant de 298 à 303 K.

La solution iodée intermédiaire contenant les ions I^+ a été ajoutée goutte à goutte de façon lente avec une agitation de 45 min, puis une autre à 75 min, tout en maintenant la même température.

La solution finale a été versée dans de l'eau glacée (masse 300g) en prenant soin de bien mélanger la mixture. Le produit solide brut obtenu, a été recristallisé dans de l'éthanol (27ml) par évaporation lente, afin d'obtenir des cristaux prismiques incolores de 2,6-diiodo-4-nitrotoluène purs d'une masse de 1.50g et un rendement de 77%.

2.1.2.2 Structure cristalline du Diiodonitrotoluène (DINT) à 150 K :

La structure cristalline du DINT a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. La résolution de la structure a été réalisée à l'aide du programme SIR 2004 [9]. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement et d'affinement sont présentées dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Résumé des données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline du Diiodonitrotoluène à 150K

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₇ H ₅ I ₂ NO ₂
Masse molaire	388.92
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	4.3815 (2)
<i>b</i> (Å)	15.3348 (6)
<i>c</i> (Å)	14.5894 (6)
β (°)	96.588 (1)
Z	4
V (Å ³)	973.78 (7)
Taille du cristal (mm)	0.29 × 0.13 × 0.06
Densité calculée (Mg m ⁻³)	2.653
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	3615
Forme du cristal	Prisme
Couleur du cristal	Transparent
F(000)	704
μ mm ⁻¹	6.42
Collecte des données	
Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoK α (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	Bruker APEXII
Méthode de collection de données	CCD
Correction d'absorption	Multi-scan
Nombre de réflexions mesurées	4104
Nombre de réflexions indépendantes	2244
R_{int} %	0.022
θ_{min} (°)	2.7
θ_{max} (°)	27.5
<i>h</i>	-5 → <i>h</i> → 5
<i>k</i>	-19 → <i>k</i> → 19
<i>l</i>	0 → <i>l</i> → 18
Données de l'affinement	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F ²
Nombre de réflexions utilisées	2244
Nombre de paramètres affinés	110
Critère sur les réflexions utilisées	$I \geq 2 \sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Paramètres contraints
Facteur d'affinement R%	2.4
Facteur d'affinement pondéré Rw%	4.6
S	0.98
(Δ/σ) max	0.001
$\Delta\rho_{max}$ (eÅ ⁻³)	0.65
$\Delta\rho_{min}$ (eÅ ⁻³)	-0.55
Résolution de la structure	SIR 2004 [9]
Affinement de la structure	SHELXL [10]
	WINGX [8]
	MERCURY [13]
Représentation graphique	ORTEP-3

2.1.2.3 Affinement de la structure du DINT :

Les affinements de la structure ont été faits avec les méthodes de moindres carrés à l'aide du programme SHELXL [10]. Ils ont porté sur 110 paramètres, chaque atome (Iode, carbone, azote et oxygène) avec 3 coordonnées puis 6 termes de déplacement atomique et un facteur d'échelle.

Les coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres d'agitation thermique isotropes et anisotropes sont présentés dans les tableaux IV.8 et IV.9.

Une fois toutes les positions des atomes non hydrogène affinées, on introduit dans l'affinement les coordonnées des atomes d'hydrogène, tout en faisant un dernier cycle d'affinement des coordonnées des 17 atomes de l'unité asymétrique donnant les paramètres d'affinement suivant :

$$R = 2.4 \%$$

$$R_w = 4.60 \%$$

$$S = 0.98$$

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 révélé de résidus significatifs ($\Delta\rho_{\max} = 0.65 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ et $\Delta\rho_{\min} = -0.55 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$).

Tableau IV.8 : Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement atomiques du DINT à 150 °k

C₇H₅I₂NO₂				
Atomes	x	y	Z	U_{iso}*/U_{eq}
I2	0.49927 (5)	0.16308 (2)	0.43507 (2)	0.02865 (8)
I1	0.61809 (6)	-0.09049 (2)	0.11508 (2)	0.03239 (8)
O2	1.0610 (7)	0.31383 (17)	0.16120 (19)	0.0439 (7)
O1	1.2265 (6)	0.21412 (17)	0.07502 (18)	0.0383 (6)
N1	1.0741 (6)	0.2380 (2)	0.1357 (2)	0.0270 (7)
C4	0.9021 (7)	0.1719 (2)	0.1809 (2)	0.0213 (7)
C5	0.7967 (7)	0.1926 (2)	0.2637 (2)	0.0226 (7)
C7	0.4089 (8)	-0.0220 (2)	0.3155 (3)	0.0311 (8)
C3	0.8521 (7)	0.0917 (2)	0.1389 (2)	0.0248 (8)
C6	0.6400 (7)	0.1288 (2)	0.3069 (2)	0.0223 (7)
C1	0.5769 (7)	0.0462 (2)	0.2676 (2)	0.0238 (8)
C2	0.6870 (7)	0.0302 (2)	0.1830 (2)	0.0243 (8)

H5	0.830322	0.248772	0.290300	0.027*
H3	0.927896	0.078917	0.081954	0.030*
H7A	0.556153	-0.056139	0.356537	0.047*
H7B	0.298926	-0.060732	0.269445	0.047*
H7C	0.261494	0.006076	0.351681	0.047*

Tableau IV.9 : Paramètres de déplacement anisotropes en (\AA^2)

C₇H₅I₂NO₂						
Atomes	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
I2	0.02982 (13)	0.03671 (15)	0.02075 (13)	0.00201 (11)	0.00862 (10)	-0.00039 (10)
I1	0.03450 (14)	0.02883 (14)	0.03341 (16)	-0.00032 (11)	0.00206 (11)	-0.00721 (11)
O2	0.0607 (19)	0.0330 (15)	0.0414 (18)	-0.0150 (14)	0.0212 (15)	-0.0067 (13)
O1	0.0426 (16)	0.0438 (16)	0.0318 (16)	0.0010 (13)	0.0189 (13)	0.0059 (13)
N1	0.0268 (15)	0.0334 (17)	0.0210 (16)	-0.0023 (14)	0.0039 (13)	0.0026 (14)
C4	0.0170 (16)	0.0263 (18)	0.0206 (18)	0.0018 (14)	0.0014 (13)	0.0045 (14)
C5	0.0216 (17)	0.0259 (18)	0.0200 (18)	0.0007 (14)	0.0009 (14)	0.0011 (15)
C7	0.0290 (19)	0.030 (2)	0.035 (2)	-0.0010 (17)	0.0083 (16)	0.0031 (17)
C3	0.0226 (17)	0.0310 (19)	0.0204 (19)	0.0045 (15)	0.0010 (14)	-0.0018 (15)
C6	0.0185 (16)	0.0330 (19)	0.0148 (18)	0.0066 (15)	-0.0007 (14)	0.0009 (15)
C1	0.0200 (16)	0.0279 (19)	0.0229 (19)	0.0055 (15)	-0.0003 (14)	0.0034 (15)
C2	0.0224 (17)	0.0233 (18)	0.026 (2)	0.0011 (15)	-0.0015 (15)	-0.0029 (15)

2.1.2.4 Description de la structure du DINT

Le Diidonitrotoluène cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/c$) avec $Z = 4$ figure IV.11, et les paramètres de maille suivant : $a = 4.3815$ (2) \AA , $b = 15.3348$ (6) \AA , $c = 14.5894$ (6), $\beta(^{\circ}) = 96.588$ (1) (tableau IV.7).

La conformation moléculaire moyenne à 150K du DINT de symétrie $P2_1/c$ est illustrée dans la figure IV.10 où le groupement méthyle présente une liaison hydrogène C_m-H7A perpendiculaire (89.99°) au plan moyen du cycle aromatique, chose qui n'a pas été observée dans le composé étudié précédemment en l'occurrence le DCNT. A 150K, comme pour ce même composé le DCNT, aucun désordre n'a été constaté lors de l'affinement structural du DINT.

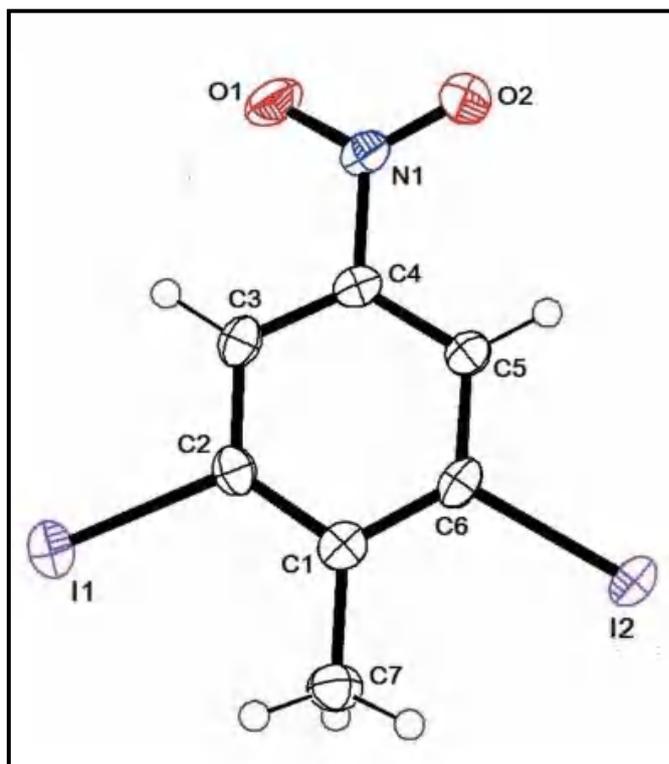


Figure IV.10 : Conformation moléculaire du 2,6-diiodo-4-nitrotoluène (DINT) à 150K avec des ellipsoïdes de déplacement atomique tracés à 50% de probabilité

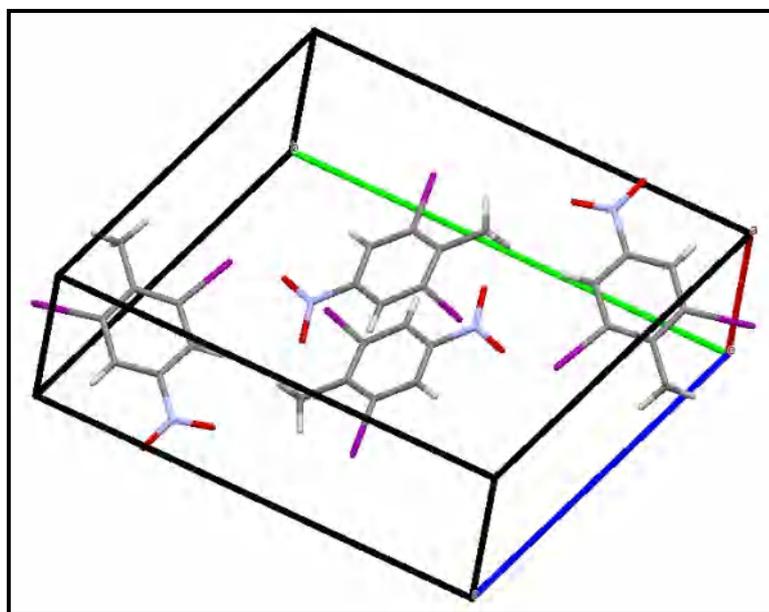


Figure IV.11 : Vue de la maille cristalline du Diiodonitrotoluène (DINT) obtenue par la DRX à 150K.

Les atomes du cycle aromatique, ainsi que l'ensemble des substituants sont tous contenus dans le plan moyen des molécules avec des déviations de : 0.001(1) Å pour l'atome de carbone méthyle, 0.097(3) Å et -0.097(3) Å pour les deux atomes d'iode ainsi qu'une

déviations de -0.011 \AA pour l'atome d'azote, en revanche les deux atomes d'oxygène sont situés de part et d'autre du plan moyen de la molécule enregistrent des écarts de $0.293(3) \text{ \AA}$ et $-0.283(3)$. Cette planéité de la molécule est rencontrée dans des composés isotypes tels que le DCNT.

Dans le cristal du DINT, les molécules sont assemblées en colonnes le long de la plus courte direction cristallographique $[100]$ (figure IV.12). Selon cette direction les molécules interagissent entre elles par des interactions intermoléculaires du type O...I, avec une distance $I2...O1 = 3.12(1) \text{ \AA}$ [symétrie : $x - 1, -y + 1/2, z + 1/2$], conduisant à la formation de chaînes dans la direction $[2 0 -1]$, Fig. IV.11. L'empilement moléculaire du cristal du DINT selon les deux autres directions cristallographiques $[010]$ et $[001]$ est représenté respectivement dans les figures IV.13 et IV.14.

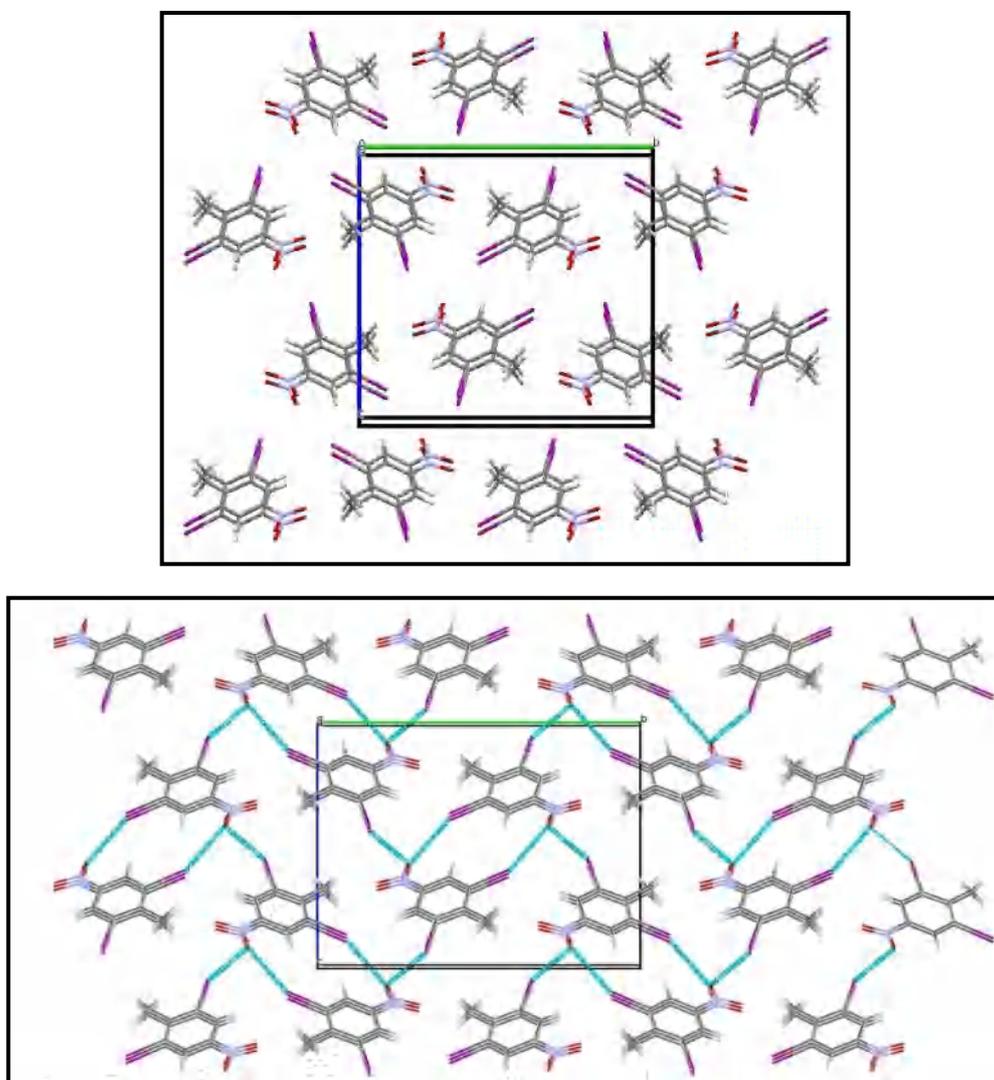


Figure IV.12 : L'empilement moléculaire dans le cristal du DINT selon la direction $[100]$.

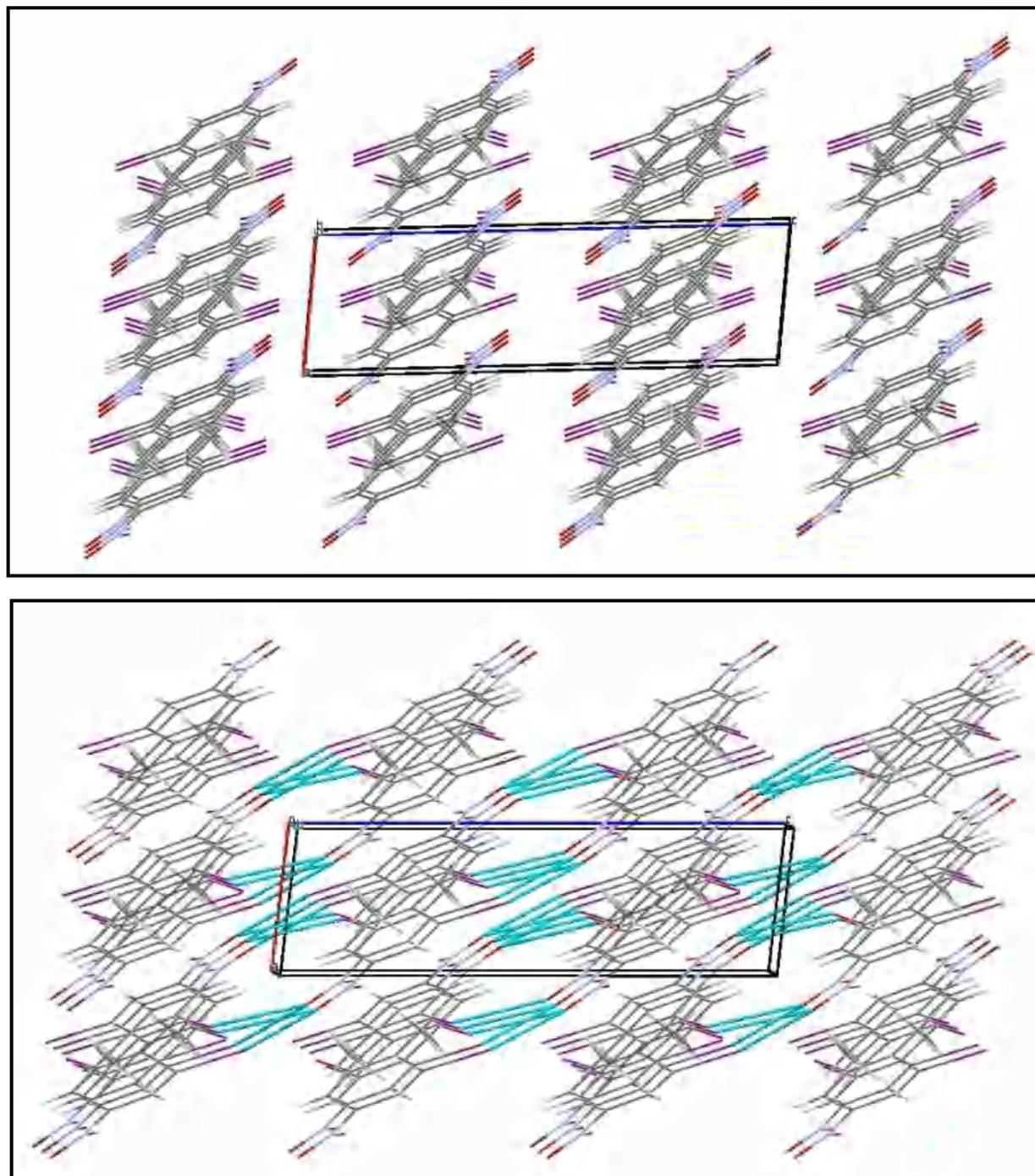


Figure IV.13 : L'empilement moléculaire dans le cristal du DINT selon la direction [010].

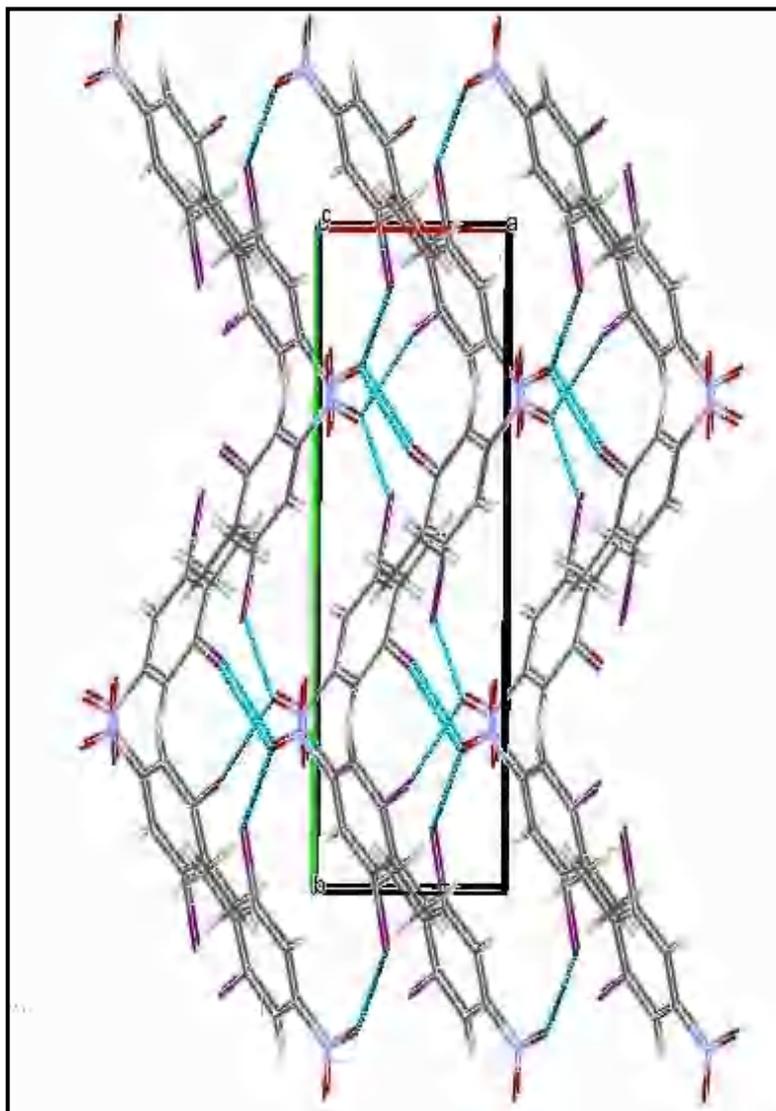


Figure IV.14 : L'empilement moléculaire dans le cristal du DINT selon la direction [001].

La conformation de la molécule du Diiodonitrotoluène est principalement caractérisée par la distorsion significative des angles endocycliques du cycle benzénique : $116. (5)^\circ$ en face de l'atome du groupement méthyle contre $122.4(3)^\circ$ en moyenne pour les angles en face des atomes d'iode. Un écart de l'ordre de 0.4° est constaté entre les angles exocycliques C3-C2-I1 ($115.7(3)^\circ$) et C5-C6-I2 ($116.1(3)^\circ$), ceci est probablement dû à l'attraction exercée par l'hydrogène H7A sur l'atome I2. Aucune différence n'est trouvée pour les deux angles exocycliques formée par la liaison C1—C7 (tableau IV.11). La moyenne des distances carbone-carbone du noyau aromatique est de $1.390 (5) \text{ \AA}$. Pour les substituants, la longueur de la liaison carbone-azote vaut $1.464 (4) \text{ \AA}$, la distance carbone-carbone méthyle s'élève à $1.497 (5) \text{ \AA}$ et la moyenne des distances carbone-iode est de $2.103(3) \text{ \AA}$ (tableau IV.10). Toutes ces valeurs correspondent à celles habituellement rencontrées dans la littérature.

Tableau IV.10 : Longueurs de liaison en(Å) du DINT obtenues par la DRX à 150°K

C₇H₅I₂NO₂	
Longueurs	Valeurs(Å)
I2—C6	2.101 (3)
I1—C2	2.105 (3)
O2—N1	1.224 (4)
O1—N1	1.224 (4)
N1—C4	1.464 (4)
C4—C5	1.378 (5)
C4—C3	1.381 (5)
C5—C6	1.388 (5)
C5—H5	0.9500
C7—C1	1.497 (5)
C7—H7A	0.9800
C7—H7B	0.9800
C7—H7C	0.9800
C3—C2	1.389 (5)
C3—H3	0.9500
C6—C1	1.404 (5)
C1—C2	1.398 (5)

Tableau IV.11 : Angles de liaison en (°) du DINT obtenues par la DRX à 150°K

C₇H₅I₂NO₂	
Angles	Valeurs(°)
O2—N1—O1	123.5 (3)
O2—N1—C4	118.4 (3)
O1—N1—C4	118.0 (3)
C5—C4—C3	122.8 (3)
C5—C4—N1	118.5 (3)
C3—C4—N1	118.7 (3)
C4—C5—C6	118.0 (3)
C4—C5—H5	121.0
C6—C5—H5	121.0
C1—C7—H7A	109.5
C1—C7—H7B	109.5

H7A—C7—H7B	109.5
C1—C7—H7C	109.5
H7A—C7—H7C	109.5
H7B—C7—H7C	109.5
C4—C3—C2	117.6 (3)
C4—C3—H3	121.2
C2—C3—H3	121.2
C5—C6—C1	122.3 (3)
C5—C6—I2	116.1 (2)
C1—C6—I2	121.7 (3)
C2—C1—C6	116.5 (3)
C2—C1—C7	121.8 (3)
C6—C1—C7	121.6 (3)
C3—C2—C1	122.7 (3)
C3—C2—I1	115.7 (3)
C1—C2—I1	121.6 (3)

Tableau IV.12: Angles de torsion en (°) du Diidonitrotoluène obtenues par la DRX à 150°K

C₇H₅I₂NO₂			
Angles	Valeurs(°)	Angles	Valeurs(°)
O2—N1—C4—C5	-15.8 (4)	C5—C6—C1—C2	1.5 (5)
O1—N1—C4—C5	163.4 (3)	I2—C6—C1—C2	-178.8 (2)
O2—N1—C4—C3	164.2 (3)	C5—C6—C1—C7	179.7 (3)
O1—N1—C4—C3	-16.7 (4)	I2—C6—C1—C7	-0.6 (4)
C3—C4—C5—C6	1.5 (5)	C4—C3—C2—C1	-1.2 (5)
N1—C4—C5—C6	-178.6 (3)	C4—C3—C2—I1	179.8 (2)
C5—C4—C3—C2	0.3 (5)	C6—C1—C2—C3	0.3 (5)
N1—C4—C3—C2	-179.7 (3)	C7—C1—C2—C3	-177.8 (3)
C4—C5—C6—C1	-2.4 (5)	C6—C1—C2—I1	179.2 (2)
C4—C5—C6—I2	177.9 (2)	C7—C1—C2—I1	IV.2 (4)

IV.2.1.2.5. Description de la surface d'Hirshfeld du DINT

L'étude de la surface d'Hirshfeld de la structure cristalline du DINT a révélé les types des interactions intermoléculaires qui participent à l'édification du cristal.

En utilisant le même sous-programme TONTO [62] de Crystal Explorer 17 [63], et la même méthode Hartree-Fock avec la base standard STO-3G sur la gamme -0,005 u.a, nous avons pu tracer la cartographie du potentiel électrostatique de la surface d'Hirshfeld.

L'intervalle de ce potentiel est compris entre -0.071 u.a. (rouge) et 0.041 u.a. (bleu). Cette carte 3D du potentiel moléculaire électrostatique du DINT, a révélé que les régions négatives sont concentrées autour des atomes d'azote et d'oxygène figure IV.15-a. Les illustrations de la surface d'Hirshfeld projetée d'un coté sur l'indice de forme et de l'autre sur la courbure, sont représentées dans les figures (IV.15-c et IV.15-d).

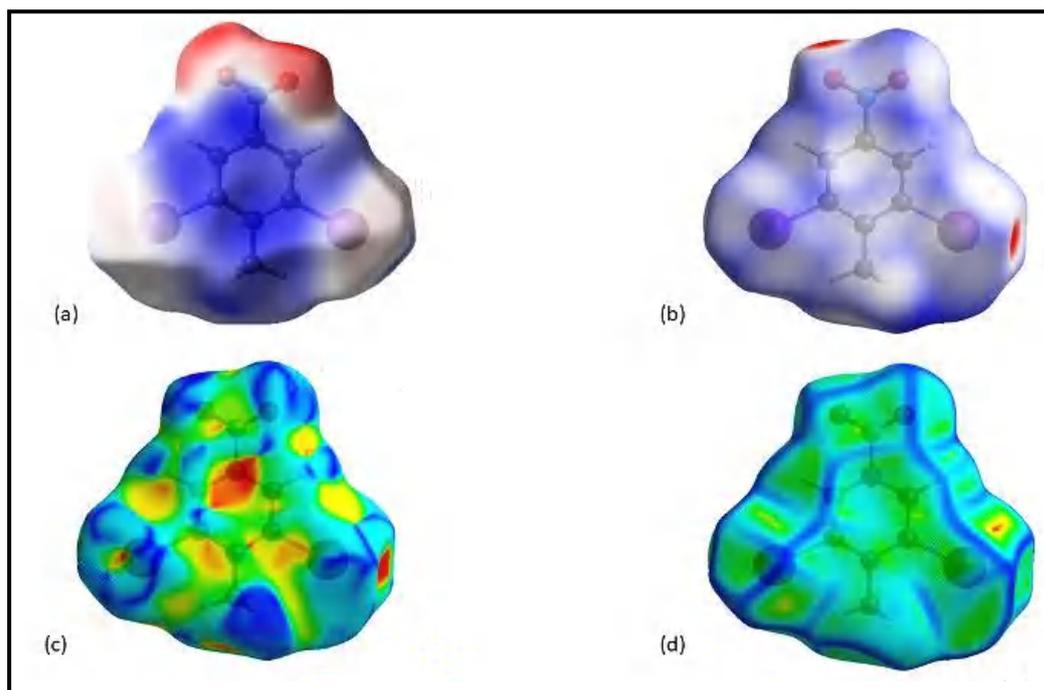


Figure IV.15 : (a) potentiel électrostatique ; (b) d_{norm} ; (c) shape-index ; (d) curvedness cartographiés sur La surface d'Hirshfeld du DINT.

Afin d'évaluer quantitativement et identifier les interactions intermoléculaires, nous avons calculé la distance de contact normalisée d_{norm} de la surface d'Hirshfeld cartographié sur une plage allant de -0.230 u.a. (rouge) et 1.465 u.a (bleu) (figure IV.15-b.).

Nous avons également obtenu les projections 2D des contacts pour l'unité asymétrique du Diiodonitrotoluène figures IV.16 et IV.17.

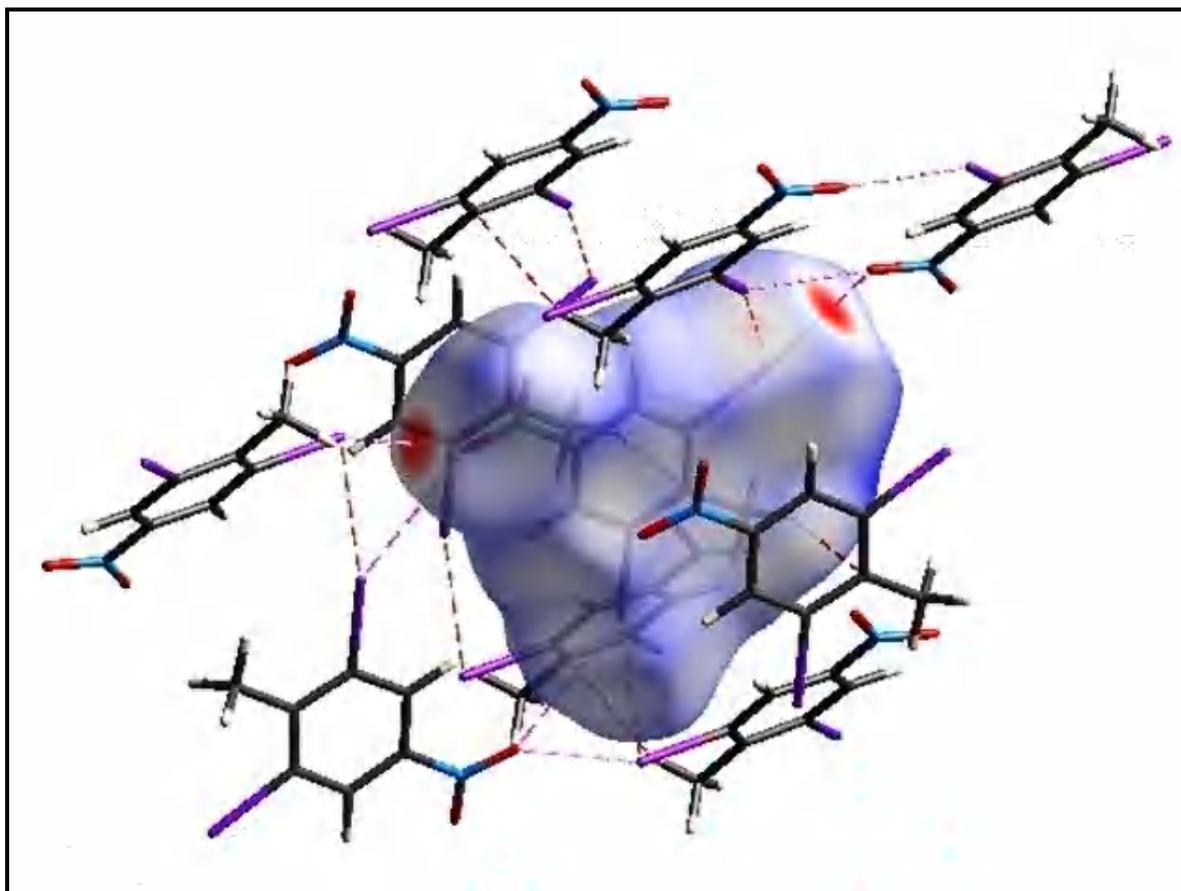


Figure IV.16 : Contacts intermoléculaires de la surface d’Hirshfeld du DINT.

Comme le montre la figure IV.16, outre les régions bleues qui reflètent les distances les plus longues synonymes de contacts faibles, on note l’existence de zones rouges foncées sur ces surfaces, révélant la présence de contacts de type I...H/H...I et I...O/O...I. Les pourcentages de ces contacts sont rassemblés au niveau de la figure IV.17.

Ce constat est conforme aux résultats de l’étude de la surface d’Hirshfeld du composé précédent : le DCNT, c’est-à-dire que les contacts intermoléculaires qui entrent en compétition pour assurer la cohésion du cristal sont des interactions d’origine halogènes ...hydrogène ou halogène ...oxygène.

L’interaction I...I largement plus faible que l’interaction I...O/O...I, contribue avec un pourcentage de 4.8% dans l’ensemble des pourcentages des interactions présentes dans le cristal du DINT, illustrant l’égalité avec la somme des rayons de van der Waals avec $d_e+d_i = 3.8 \text{ \AA}$.

L’empreinte digitale de l’interaction C...H/H...C se compose de deux pics symétriques avec $d_e+d_i = 2.8 \text{ \AA}$, cette distance est presque égal à la somme des rayons de van der Waals.

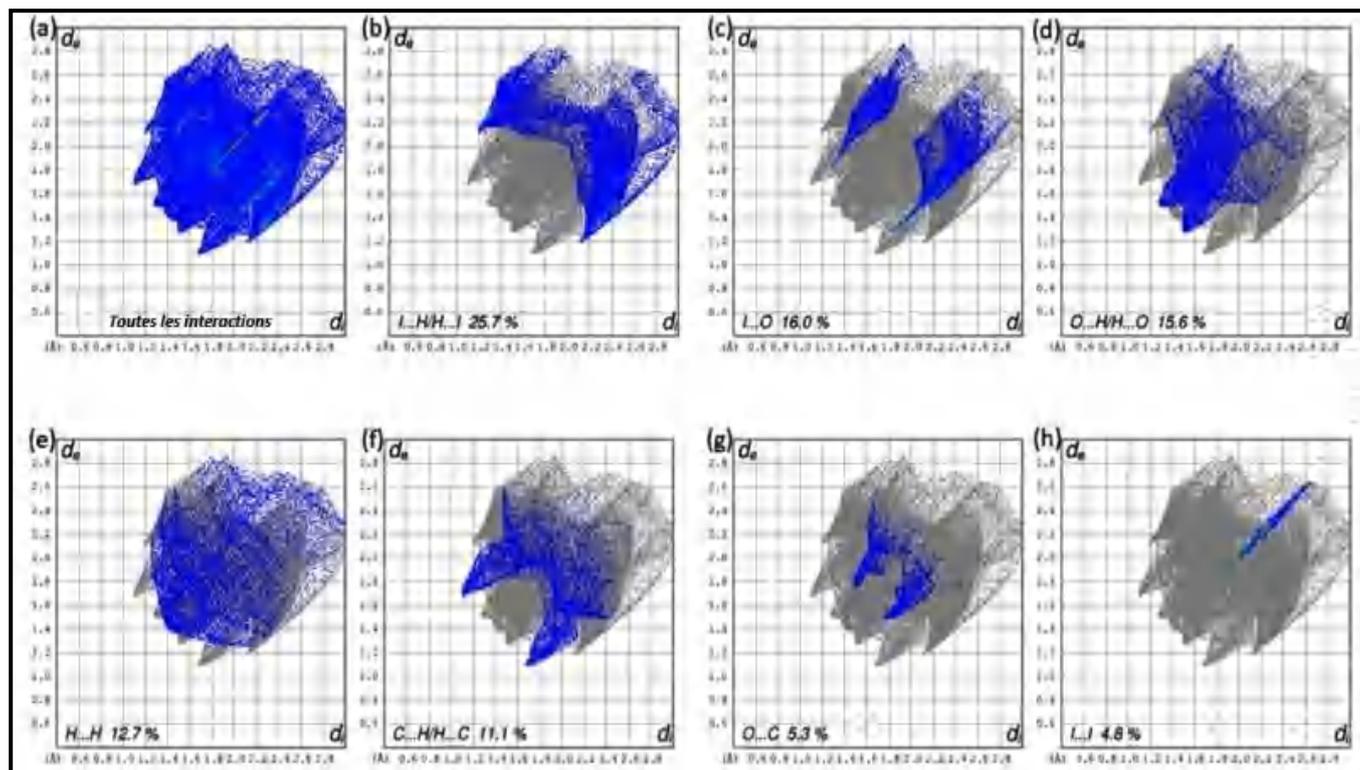


Figure IV.17 : Projection 2D de la surface d'Hirshfeld des contacts intermoléculaires du DINT.

2.1.3 Résolution structurale du Dibromonitrotoluène (DBNT) à 150K

2.1.3.1 Croissance des cristaux :

Le composé 2,6-dibromo-4-nitrotoluène ($C_7H_5Br_2NO_2$) est disponible dans le commerce (Sigma-Aldrich), il a été recristallisé dans de l'éthanol. Les monocristaux obtenus sont incolores et en forme d'aiguilles de plusieurs mm de longueur et ayant une section de quelques centièmes de mm^2 .

L'examen des monocristaux au microscope polarisant a révélé que les cristaux obtenus à partir de solutions sont généralement jumelés.

2.1.3.2 Collecte des intensités

Nous avons déterminé la structure cristalline du DBNT à $T = 150 K$ par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données expérimentales se rapportant au cristal ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont résumées dans le tableau IV.13

Tableau IV.13 : Résumé des données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline du Dibromonitrotoluène à 150 K

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₇ H ₅ Br ₂ NO ₂
Masse molaire	294.93
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> ⁻ 1
<i>a</i> (Å)	8.755 (5)
<i>b</i> (Å)	11.8839 (5)
<i>c</i> (Å)	10.897 (5)
α (°)	91.324 (5)
β (°)	90.517 (5)
γ (°)	103.216(5)
Z	4
Taille du cristal (mm)	0.34 × 0.21 × 0.12
V (Å ³)	885.1 (8)
Densité calculée (Mg m ⁻³)	2.213
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	3096
Forme du cristal	Bloque
Couleur du cristal	Transparent
F(000)	560
μ mm ⁻¹	9.12
Collecte des données	
Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoK α (Å)	0.71069
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	Bruker APEXII
Méthode de collection de données	CCD
Correction d'absorption	Multi-scan
Nombre de réflexions mesurées	8470
Nombre de réflexions indépendantes	4040
<i>R</i> _{int} %	0.031
Θ _{min} (°)	1.9
Θ _{max} (°)	27.5
<i>h</i>	-11 → <i>h</i> → 9
<i>k</i>	-11 → <i>k</i> → 12
<i>l</i>	-13 → <i>l</i> → 14
Données de l'affinement	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F ²
Nombre de réflexions utilisées	3064
Nombre de paramètres affinés	218
Critère sur les réflexions utilisées	$I \geq 3 \sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Paramètres contraints
Polynôme de Chebychev avec 3 paramètres	12.2, 14.7, 6.04
Facteur d'affinement R%	2.9
Facteur d'affinement pondéré <i>R</i> _w %	5.3
S	0.85
(Δ / σ) max	0.001
$\Delta\rho$ max (eÅ ⁻³)	0.63
$\Delta\rho$ min (eÅ ⁻³)	-0.48
Résolution de la structure	SIR2003 [9]
Affinement de la structure	SHELIXL [10]
Représentation graphique	MERCURY [13] et ORTEP [8]

2.1.3.3 Affinement de la structure du DBNT :

La structure cristalline du DBNT a été résolue à partir du programme SIR2003 [9], puis les affinements des facteurs de structure ont été menés par affinements des moindres carrés avec le programme CRYSTALS 2003 [11] et ont porté sur 218 paramètres, Une fois toutes les positions des atomes non hydrogène affinées, on introduits dans L'affinement, les coordonnées des atomes dihydrogène. Ces derniers sont introduits dans leurs positions idéales en utilisant le programme hydro et sont entraînés au cours de leurs affinements par les atomes de carbone avec lesquels ils sont liés en "riding".

Un dernier cycle d'affinement des coordonnées atomiques, des paramètres de déplacement atomiques anisotropes, (sans tenir compte des paramètres des déplacements isotropes des atomes dihydrogènes et de leurs positions atomiques) et de l'extinction du paramètre dans le calcul du facteur de structure, a conduit aux résultats finaux rassemblés dans les tableaux IV.14 et IV.15. Ainsi l'analyse d'une dernière synthèse de Fourier différence n'a pas révélé de résidus significatifs ($\Delta\rho_{\max}= 0.63 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ et $\Delta\rho_{\min}= -0.48 \text{ e } \text{Å}^{-3}$).

Tableau IV.14 : Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement atomiques à 150 K

C₇H₅Br₂NO₂					
Atomes	x	y	Z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occupation
Br21	0.73115 (5)	0.09978 (5)	0.53248 (4)	0.0289	1.0000
C2	0.8164 (4)	0.2686 (4)	0.4435 (3)	0.0187	1.0000
C3	0.7672 (5)	0.3919 (4)	0.4745 (3)	0.0224	1.0000
C4	0.8284 (5)	0.5151 (4)	0.4102 (4)	0.0217	1.0000
N4	0.7810 (4)	0.6497 (4)	0.4438 (3)	0.0303	1.0000
O41	0.8408 (4)	0.7582 (3)	0.3882 (3)	0.0405	1.0000
O42	0.6863 (5)	0.6461 (4)	0.5250 (3)	0.0474	1.0000
C5	0.9344 (5)	0.5165 (4)	0.3171 (4)	0.0221	1.0000
C6	0.9806 (4)	0.3910 (4)	0.2894 (3)	0.0197	1.0000
C1	0.9253 (4)	0.2614 (4)	0.3505 (3)	0.0173	1.0000
C7	0.9797 (5)	0.1263 (4)	0.3212 (4)	0.0236	1.0000
Br61	1.12679 (6)	0.39735 (5)	0.16074 (4)	0.0344	1.0000
Br661	0.45446 (5)	0.18993 (4)	0.27224 (4)	0.0245	1.0000
C66	0.5718 (4)	0.0850 (4)	0.1767 (3)	0.0185	1.0000

C55	0.5606 (4)	-0.0581 (4)	0.2075 (4)	0.0208	1.0000
C44	0.6430 (5)	-0.1374 (4)	0.1372 (4)	0.0206	1.0000
N44	0.6302 (4)	-0.2905 (3)	0.1650 (3)	0.0250	1.0000
O441	0.5369 (4)	-0.3445 (3)	0.2432 (3)	0.0360	1.0000
O442	0.7129 (4)	-0.3558 (3)	0.1075 (3)	0.0410	1.0000
C33	0.7364 (4)	-0.0797 (4)	0.0402 (3)	0.0194	1.0000
C22	0.7452 (4)	0.0633 (4)	0.0139 (3)	0.0180	1.0000
C11	0.6644 (4)	0.1508 (4)	0.0807 (3)	0.0173	1.0000
C8	0.6755 (5)	0.3058 (4)	0.0494 (4)	0.0281	1.0000
Br221	0.87104 (5)	0.13891 (4)	-0.12061 (4)	0.0275	1.0000
H31	0.6928	0.3923	0.5387	0.0500*	1.0000
H51	0.9747	0.6023	0.2728	0.0500*	1.0000
H551	0.4975	-0.1004	0.2747	0.0500*	1.0000
H331	0.7932	-0.1369	-0.0070	0.0500*	1.0000
H81	0.7431	0.3316	-0.0181	0.0500*	0.5000
H82	0.7156	0.3672	0.1185	0.0500*	0.5000
H83	0.5738	0.3198	0.0285	0.0500*	0.5000
H84	0.6130	0.3477	0.1045	0.0500*	0.5000
H85	0.7816	0.3590	0.0564	0.0500*	0.5000
H86	0.6385	0.3118	-0.0323	0.0500*	0.5000
H71	1.0530	0.1427	0.2558	0.0500*	0.5000
H72	1.0291	0.0972	0.3913	0.0500*	0.5000
H73	0.8926	0.0505	0.2965	0.0500*	0.5000
H74	0.9288	0.0504	0.3723	0.0500*	0.5000
H75	1.0905	0.1428	0.3337	0.0500*	0.5000
H76	0.9558	0.0976	0.2372	0.0500*	0.5000

Tableau IV.15 : Paramètres de déplacement anisotropes en (Å²)

C₇H₅Br₂NO₂						
Atomes	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Br21	0.0327 (2)	0.0265 (2)	0.0289 (2)	0.00771 (17)	0.01083 (17)	0.01296 (17)
C2	0.0211 (18)	0.0186 (18)	0.0155 (17)	0.0026 (14)	-0.0028 (14)	0.0031 (14)
C3	0.027 (2)	0.025 (2)	0.0169 (18)	0.0095 (16)	0.0003 (15)	-0.0027 (15)
C4	0.0235 (19)	0.0186 (19)	0.025 (2)	0.0095 (15)	-0.0067 (15)	-0.0047 (15)
N4	0.037 (2)	0.0242 (19)	0.033 (2)	0.0169 (16)	-0.0093 (17)	-0.0098 (15)
O41	0.052 (2)	0.0189 (16)	0.053 (2)	0.0135 (15)	-0.0124 (17)	-0.0046 (14)
O42	0.063 (2)	0.042 (2)	0.045 (2)	0.0311 (19)	0.0102 (18)	-0.0090 (16)
C5	0.026 (2)	0.0133 (17)	0.026 (2)	0.0026 (15)	-0.0017 (16)	0.0039 (15)
C6	0.0215 (19)	0.0189 (18)	0.0179 (18)	0.0030 (14)	0.0012 (14)	-0.0014 (14)
C1	0.0169 (17)	0.0166 (17)	0.0190 (17)	0.0055 (13)	-0.0024 (14)	-0.0023 (14)
C7	0.026 (2)	0.0174 (19)	0.029 (2)	0.0090 (15)	0.0044 (16)	-0.0022 (15)
Br61	0.0379 (3)	0.0332 (2)	0.0347 (2)	0.01147 (19)	0.0199 (2)	0.01220 (19)
Br661	0.0240 (2)	0.0237 (2)	0.0281 (2)	0.01057 (16)	0.00368 (16)	-0.00436 (15)
C66	0.0188 (17)	0.0168 (18)	0.0198 (18)	0.0044 (14)	-0.0006 (14)	-0.0067 (14)
C55	0.0204 (18)	0.0208 (19)	0.0211 (19)	0.0043 (15)	-0.0023 (15)	0.0036 (15)
C44	0.0239 (19)	0.0131 (17)	0.025 (2)	0.0059 (14)	-0.0058 (15)	0.0019 (14)
N44	0.0322 (19)	0.0147 (16)	0.0287 (18)	0.0071 (14)	-0.0044 (15)	0.0028 (13)
O441	0.0384 (18)	0.0256 (16)	0.0425 (19)	0.0024 (13)	0.0040 (15)	0.0169 (14)
O442	0.062 (2)	0.0196 (15)	0.048 (2)	0.0205 (15)	0.0084 (17)	0.0045 (14)
C33	0.0173 (17)	0.0191 (18)	0.0225 (19)	0.0061 (14)	-0.0047 (14)	-0.0011 (15)
C22	0.0181 (17)	0.0155 (17)	0.0182 (18)	-0.0010 (14)	0.0014 (14)	0.0024 (14)
C11	0.0191 (17)	0.0107 (16)	0.0212 (18)	0.0019 (13)	-0.0043 (14)	-0.0007 (13)
C8	0.029 (2)	0.0190 (19)	0.036 (2)	0.0057 (17)	0.0023 (18)	0.0027 (17)
Br221	0.0310 (2)	0.0247 (2)	0.0265 (2)	0.00517 (16)	0.01052 (17)	0.00595 (16)

2.1.3.4 Description de la structure du Dibromonitrotoluène

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X montrent que le **DBNT** cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ avec deux molécules indépendantes A et B dans l'unité asymétrique (figure IV.18), et les paramètres cristallographiques suivants : $a=8.755(5)$ Å, $b=11.8839(5)$ Å, $c=10.897(5)$ Å, $\alpha(^{\circ})=91.324(5)^{\circ}$, $\beta=90.517(5)^{\circ}$, $\gamma=103.216(5)^{\circ}$ et $Z=4$ (figure IV.19).

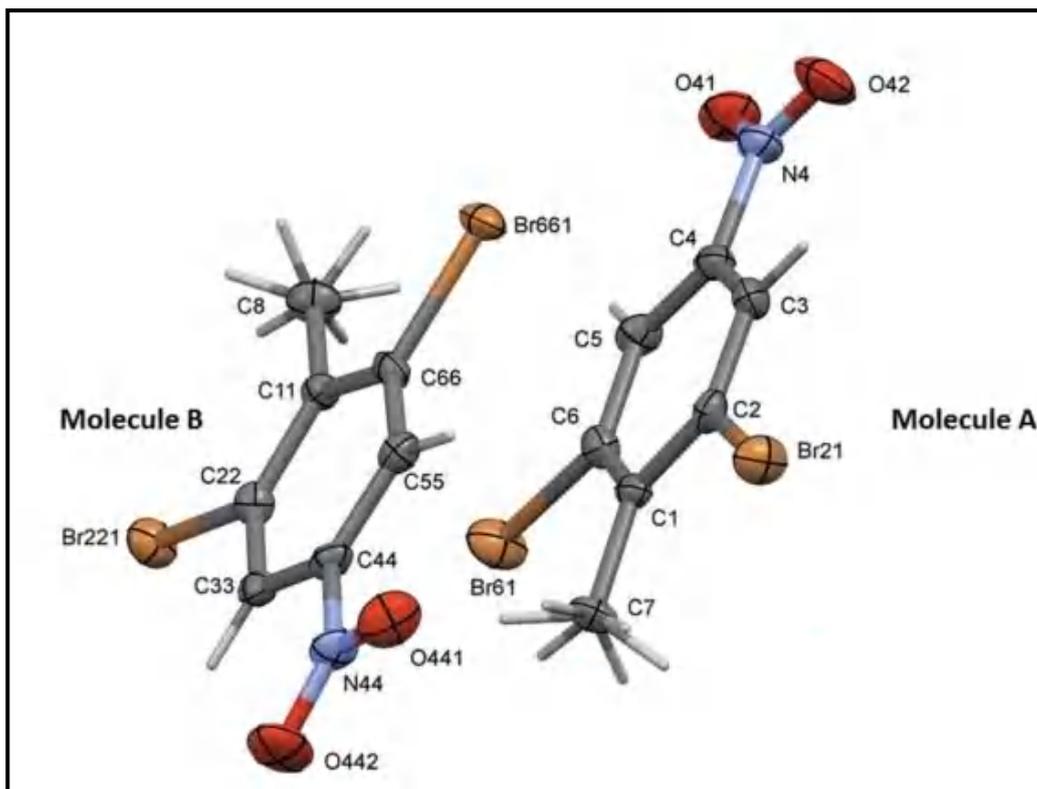


Figure IV.18 : Structure cristalline des deux molécules indépendantes A et B du 2,6-dibromo-4-nitrotoluène (DBNT) à 150K, avec des ellipsoïdes de déplacement atomique tracés à 50% de probabilité.

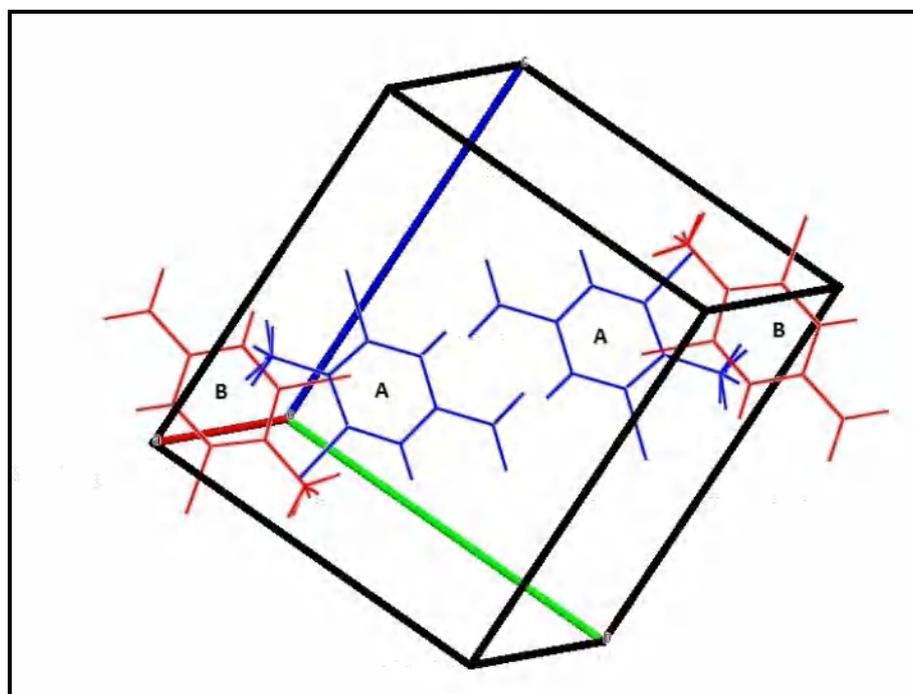


Figure IV.19 Vue de la maille cristalline du Diiodonitrotoluène (DBNT) obtenue par la DRX à 150K.

Les conformations des deux molécules indépendantes A et B formant l'unité asymétrique, sont similaires, comme le montre le chevauchement moléculaire de la molécule B inversé sur la molécule A (figure IV.20). Contrairement aux deux produits étudiés plus haut le DCNT et le DINT, les hydrogènes du groupement méthyle du Dibromonitrotoluène présentent un désordre dynamique induisant la présence d'un rotateur méthyle dans les molécules A et B.

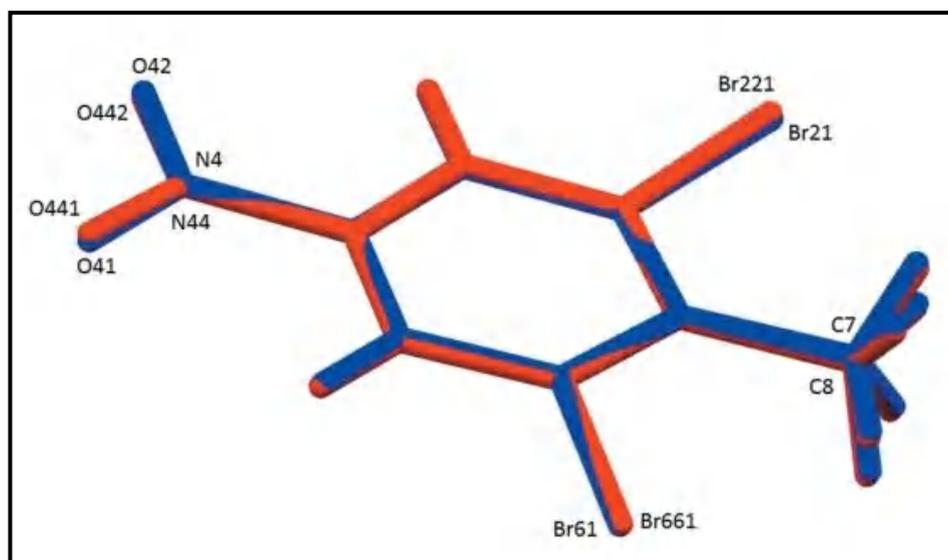


Figure IV.20 : Vue de la superposition et du chevauchement des deux molécules indépendantes **A** en bleue et **B** en rouge.

Le groupe nitro (N4 / O41 / O42) est incliné vers le cycle benzénique C1—C6 de 2,5 (5) ° dans la molécule A, l'angle correspondant est de 5,9 (4) ° dans la molécule B. Dans la molécule A, l'atome du méthyle C7 est déplacé du cycle benzénique par 0,038 (4) Å, tandis que les atomes de Br se trouvent presque dans le plan du noyau benzénique [les écarts sont de 0,009 (1) Å pour l'atome Br61 et 0,012 (1) Å pour l'atome Br21]. Dans la molécule B, le contraire est observé ; l'atome du méthyle C8 est situé dans le plan moyen du cycle aromatique avec un écart = 0,003 (4) Å, cependant les atomes Br661 et Br221 sont écartés de 0,032 (1) et 0,025 (1) Å, respectivement. Dans un composé très similaire au DBNT, le méthyle 3,5-dibromo-4-méthylbenzoate (C₉H₈Br₂O₂), la situation est légèrement différente ; l'atome de méthyle C s'écarte du cycle benzénique de 0,026 (3) Å, tandis que les deux atomes de Br s'écartent de 0,006 (1) et 0,067 (1) Å [65].

En ce qui concerne les angles de liaison, dans la molécule A, l'angle endocyclique C-C(CH₃)-C (C2-C1-C6) a une valeur égale à 114,7 (3) °, tandis que les angles endocycliques C-(Br)-C sont C1-C6-C5 = 123,6 (3) ° et C1-C2-C3 = 123,7 (3) °.

Dans la molécule B, l'angle endocyclique C-C(CH₃)-C (C22-C11-C66) est égal à 116,2 (3) °, tandis que les angles endocycliques C-C(Br)-C en outre C11- C66-C55 = 122,9 (3) ° et C11-C22-C33 = 123,0 (3) °.

Ce résultat est retrouvé dans le 1,3,5-tribromo-2,4,6-triméthyl- benzène [60] et le méthyl du 3,5-dibromo-4-méthylbenzoate [65], où les angles endocycliques C-C(CH₃)-C sont en moyenne d'environ 115,1° et les angles endocycliques C-C(Br)-C font en moyenne environ 124,5°.

Tableau IV.16 : Longueurs de liaison en(Å) du Dibromonitrotoluène obtenues par la DRX à 150°K

C₇H₅Br₂NO₂			
Longueurs	Valeurs(Å)	Longueurs	Valeurs(Å)
Br21—C2	1.904 (4)	Br661—C66	1.892 (4)
C2—C3	1.377 (5)	C66—C55	1.395 (5)
C2—C1	1.408 (5)	C66—C11	1.398 (5)
C3—C4	1.384 (6)	C55—C44	1.382 (5)
C3—H31	0.961	C55—H551	0.961
C4—N4	1.476 (5)	C44—N44	1.476 (5)
C4—C5	1.380 (6)	C44—C33	1.387 (5)
N4—O41	1.224 (5)	N44—O441	1.225 (5)
N4—O42	1.213 (5)	N44—O442	1.225 (5)
C5—C6	1.376 (5)	C33—C22	1.385 (5)
C5—H51	0.957	C33—H331	0.962
C6—C1	1.406 (5)	C22—C11	1.406 (5)
C6—Br61	1.899 (4)	C22—Br221	1.897 (4)
C1—C7	1.501 (5)	C11—C8	1.506 (5)
C7—H71	0.955	C8—H81	0.949
C7—H72	0.952	C8—H82	0.955
C7—H73	0.955	C8—H83	0.956
C7—H74	0.953	C8—H84	0.956
C7—H75	0.954	C8—H85	0.953
C7—H76	0.957	C8—H86	0.952

Tableau IV.17 : Angles de liaison en (°) du Dibromonitrotoluène obtenues par la DRX à 150°K

C₇H₅Br₂NO₂			
Angles	Valeurs(°)	Angles	Valeurs(°)
Br21—C2—C3	117.4 (3)	Br661—C66—C55	116.6 (3)
Br21—C2—C1	118.9 (3)	Br661—C66—C11	120.5 (3)
C3—C2—C1	123.7 (3)	C55—C66—C11	122.9 (3)
C2—C3—C4	117.9 (4)	C66—C55—C44	117.5 (3)
C2—C3—H31	121.1	C66—C55—H551	121.3
C4—C3—H31	121.1	C44—C55—H551	121.2
C3—C4—N4	119.0 (4)	C55—C44—N44	118.9 (3)
C3—C4—C5	122.0 (3)	C55—C44—C33	122.8 (3)
N4—C4—C5	119.0 (4)	N44—C44—C33	118.3 (3)
C4—N4—O41	117.6 (4)	C44—N44—O441	118.1 (3)
C4—N4—O42	118.1 (4)	C44—N44—O442	117.8 (3)
O41—N4—O42	124.3 (4)	O441—N44—O442	124.1 (3)
C4—C5—C6	118.2 (3)	C44—C33—C22	117.7 (3)
C4—C5—H51	121.0	C44—C33—H331	121.2
C6—C5—H51	120.8	C22—C33—H331	121.1
C5—C6—C1	123.6 (3)	C33—C22—C11	123.0 (3)
C5—C6—Br61	116.9 (3)	C33—C22—Br221	116.9 (3)
C1—C6—Br61	119.5 (3)	C11—C22—Br221	120.2 (3)
C2—C1—C6	114.7 (3)	C22—C11—C66	116.2 (3)
C2—C1—C7	122.4 (3)	C22—C11—C8	121.8 (3)
C6—C1—C7	122.9 (3)	C66—C11—C8	122.0 (3)
C1—C7—H71	109.9	C11—C8—H81	110.3
C1—C7—H72	110.3	C11—C8—H82	109.9
H71—C7—H72	108.9	H81—C8—H82	109.1
C1—C7—H73	110.1	C11—C8—H83	110.0
H71—C7—H73	108.7	H81—C8—H83	109.0
H72—C7—H73	108.9	H82—C8—H83	108.5
C1—C7—H74	110.3	C11—C8—H84	109.9
H71—C7—H74	139.8	H81—C8—H84	139.9
H72—C7—H74	57.0	H82—C8—H84	55.2
H73—C7—H74	55.1	H83—C8—H84	56.4
C1—C7—H75	110.1	C11—C8—H85	110.1
H71—C7—H75	56.8	H81—C8—H85	55.6

H72—C7—H75	55.3	H82—C8—H85	56.8
H73—C7—H75	139.8	H83—C8—H85	139.9
H74—C7—H75	109.1	H84—C8—H85	108.8
C1—C7—H76	109.9	C11—C8—H86	110.2
H71—C7—H76	54.8	H81—C8—H86	56.7
H72—C7—H76	139.8	H82—C8—H86	139.9
H73—C7—H76	57.0	H83—C8—H86	55.5
H74—C7—H76	108.9	H84—C8—H86	108.8
H75—C7—H76	108.5	H85—C8—H86	109.1

Tableau IV.18 : Angles de torsion en (°) du Dibromonitrotoluène obtenues par la DRX à 150°K

C₇H₅Br₂NO₂			
Angles	Valeurs(°)	Angles	Valeurs(°)
Br21-C2-C3-C4	-179.9(3)	Br661-C66-C55-C44	178.7(3)
Br21-C2-C3-H31	0.1	Br661-C66-C55-H551	-0.9
C1-C2-C3-C4	0.1(6)	C11-C66-C55-C44	-1.4(6)
C1-C2-C3-H31	-179.9	C11-C66-C55-H551	179.0
Br21-C2-C1-C6	179.5(3)	Br661-C66-C11-C22	-179.0(3)
Br21-C2-C1-C7	-1.6(5)	Br661-C66-C11-C8	0.2(5)
C3-C2-C1-C6	-0.5(5)	C55-C66-C11-C22	1.1(5)
C3-C2-C1-C7	178.4(4)	C55-C66-C11-C8	-179.7(4)
C2-C3-C4-N4	-178.3(3)	C66-C55-C44-N44	-178.3(3)
C2-C3-C4-C5	0.5(6)	C66-C55-C44-C33	1.0(6)
H31-C3-C4-N4	1.6	H551-C55-C44-N44	1.3
H31-C3-C4-C5	-179.5	H551-C55-C44-C33	-179.4
C3-C4-N4-O41	177.6(4)	C55-C44-N44-O441	5.8(5)
C3-C4-N4-O42	-1.9(6)	C55-C44-N44-O442	-174.8(4)
C5-C4-N4-O41	-1.3(6)	C33-C44-N44-O441	-173.5(4)
C5-C4-N4-O42	179.2(4)	C33-C44-N44-O442	5.9(5)
C3-C4-C5-C6	-0.7(6)	C55-C44-C33-C22	-0.3(6)
C3-C4-C5-H51	179.2	C55-C44-C33-H331	179.6
N4-C4-C5-C6	178.2(4)	N44-C44-C33-C22	178.9(3)
N4-C4-C5-H51	-1.9	N44-C44-C33-H331	-1.2
C4-C5-C6-C1	0.2(6)	C44-C33-C22-C11	0.0(5)
C4-C5-C6-Br61	-180.0(3)	C44-C33-C22-Br221	-179.1(3)
H51-C5-C6-C1	-179.7	H331-C33-C22-C11	-179.9
H51-C5-C6-Br61	0.1	H331-C33-C22-Br221	1.1
C5-C6-C1-C2	0.4(5)	C33-C22-C11-C66	-0.4(5)
C5-C6-C1-C7	-178.5(4)	C33-C22-C11-C8	-179.6(3)
Br61-C6-C1-C2	-179.5(3)	Br221-C22-C11-C66	178.7(3)
Br61-C6-C1-C7	1.7(5)	Br221-C22-C11-C8	-0.6(5)
C2-C1-C7-H71	180.0	C66-C11-C8-H81	-179.8
C2-C1-C7-H72	-59.9	C66-C11-C8-H82	59.8
C2-C1-C7-H73	60.3	C66-C11-C8-H83	-59.5
C2-C1-C7-H74	1.2	C66-C11-C8-H84	0.8
C2-C1-C7-H75	-119.3	C66-C11-C8-H85	120.6
C2-C1-C7-H76	121.3	C66-C11-C8-H86	-119.0
C6-C1-C7-H71	-1.2	C22-C11-C8-H81	-0.6
C6-C1-C7-H72	118.8	C22-C11-C8-H82	-121.0
C6-C1-C7-H73	-120.9	C22-C11-C8-H83	119.6
C6-C1-C7-H74	-180.0	C22-C11-C8-H84	-180.0
C6-C1-C7-H75	59.5	C22-C11-C8-H85	-60.2
C6-C1-C7-H76	-59.9	C22-C11-C8-H86	60.2

Dans le cristal du DBNT, les molécules s'empilent en couches parallèles à (101) et sont liées par de faibles interactions $\pi - \pi$ [distances intercentroïdes $Cg1 \dots Cg1^i = 3,564$ (3) Å entre molécules de type A (représentées en bleu) avec un code de symétrie(i) = $-x+1, -y, -z$, et $Cg2 \dots Cg2^{ii} = 3.662$ (3) Å entre les molécules de type B (représentées en rouge) avec un code de symétrie(ii) = $-x+2, -y+1, -z+ 1$]. Dans Les molécules de type A, la distance séparant les plans inter couches est égale à 3,4396 (15) Å, d'où un glissement de 0,932 Å ce qui signifie que ces molécules-là de type A, ne sont pas complètement à l'aplomb. Ce même constat est observé pour les molécules de type B, en effet les plans inter couches s'éloignent les uns des autres d'une distance de 3.3875 (16) Å avec un glissement de 1.391 Å.

Dans le cristal du DBNT, la plus courte distance de contact est observée entre les atomes de brome et d'oxygènes Br...O dans les deux type de molécules A et B avec une valeur de 3.101(4) Å [Br661... O42ⁱⁱⁱ ; symétrie code (iii) : $-x + 1, -y + 1, -z + 1$].

Les molécules B sont liées par des liaisons hydrogène C-H...Br, formant des chaînes le long de la direction [101] ;(Figure IV.21-23). Les molécules A s'alignent également le long de cette même direction et sont liées par des liaisons hydrogènes de la même nature que celles impliquant les molécules de type B. Des interactions intermoléculaires entre les halogènes de brome Br...Br participent également à la cohésion du cristal (Figure IV.24).

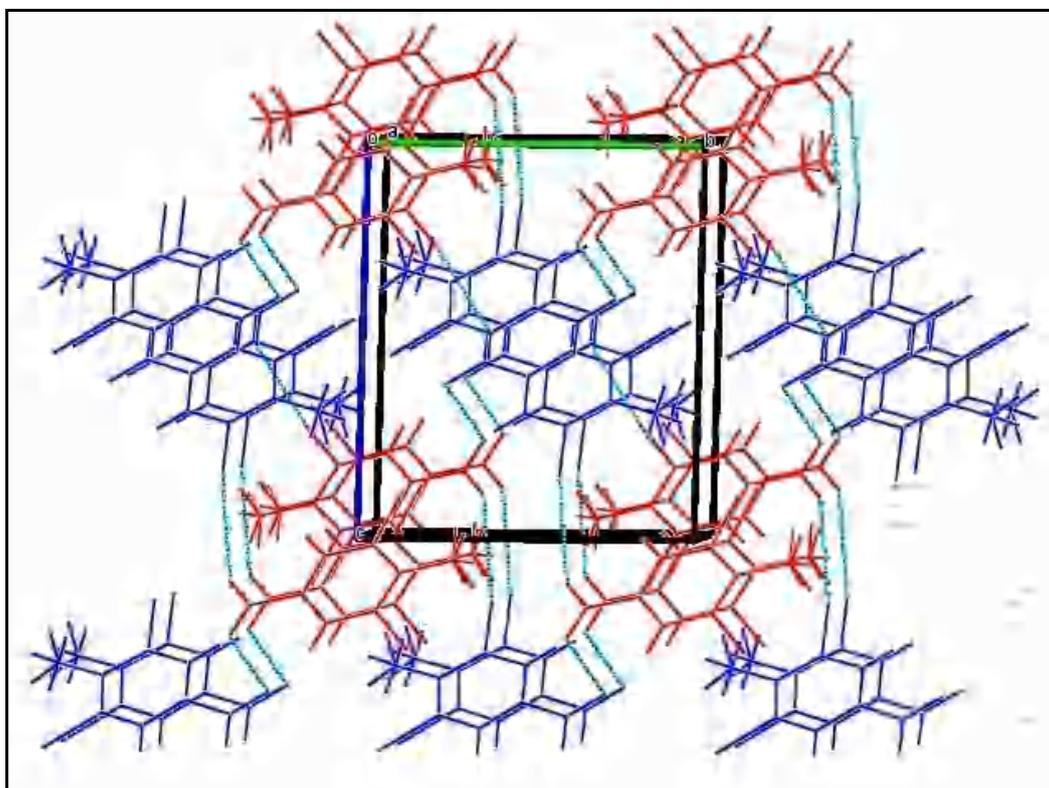


Figure IV.21 : L'empilement moléculaire dans le cristal du DBNT selon la direction [100].

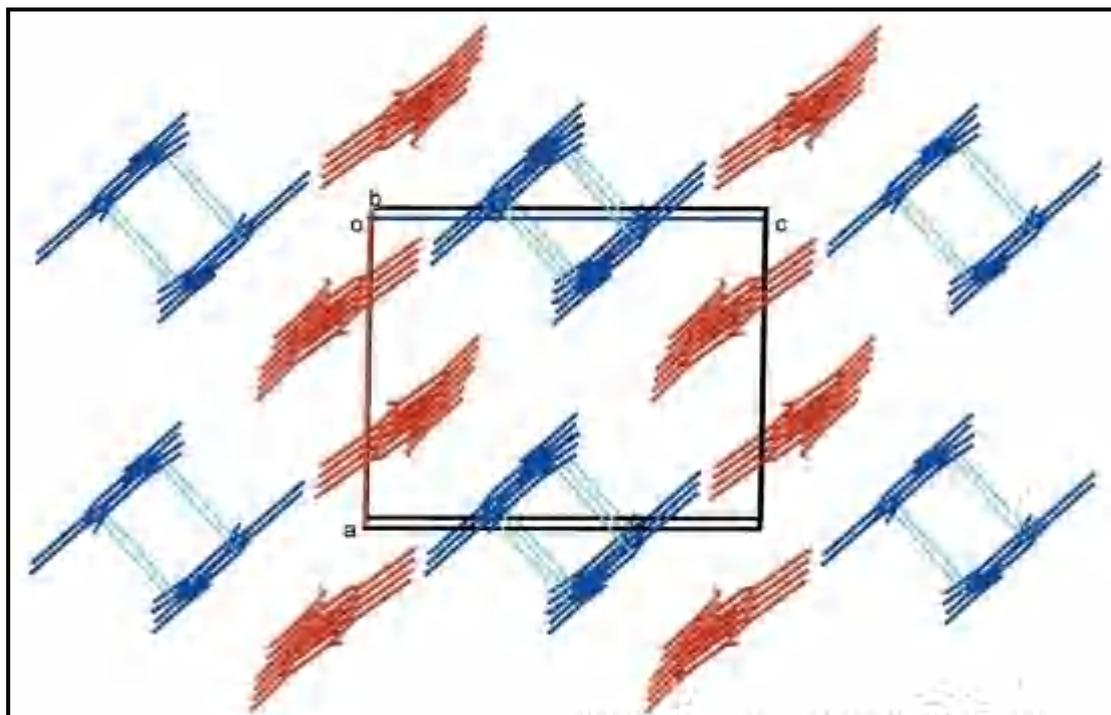


Figure IV.22 : L'empilement moléculaire dans le cristal du DBNT selon la direction [010].

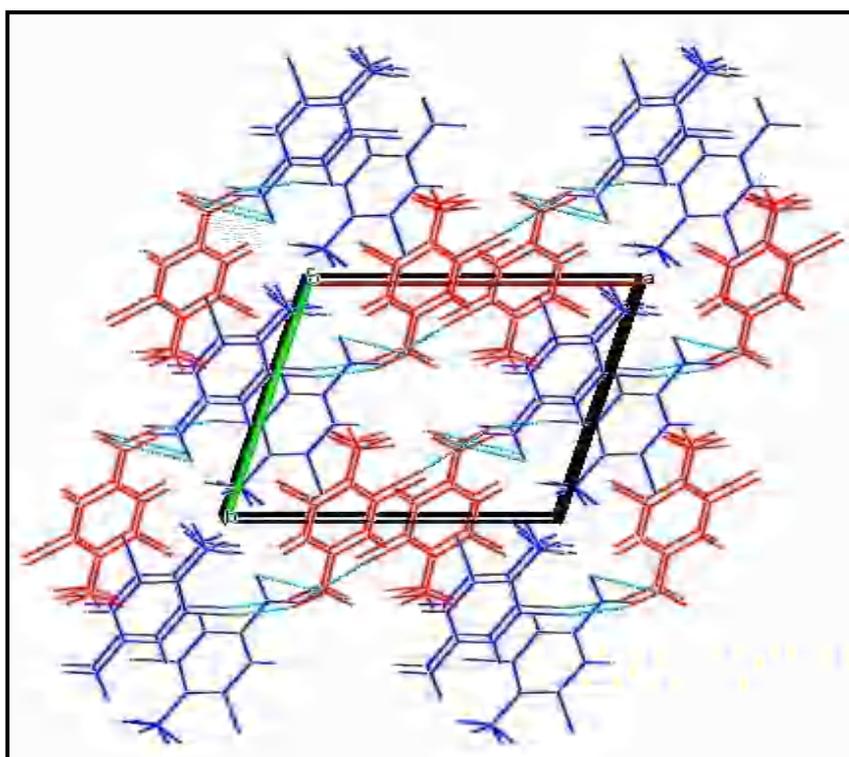


Figure IV.23 : L'empilement moléculaire dans le cristal du DBNT selon la direction [001].

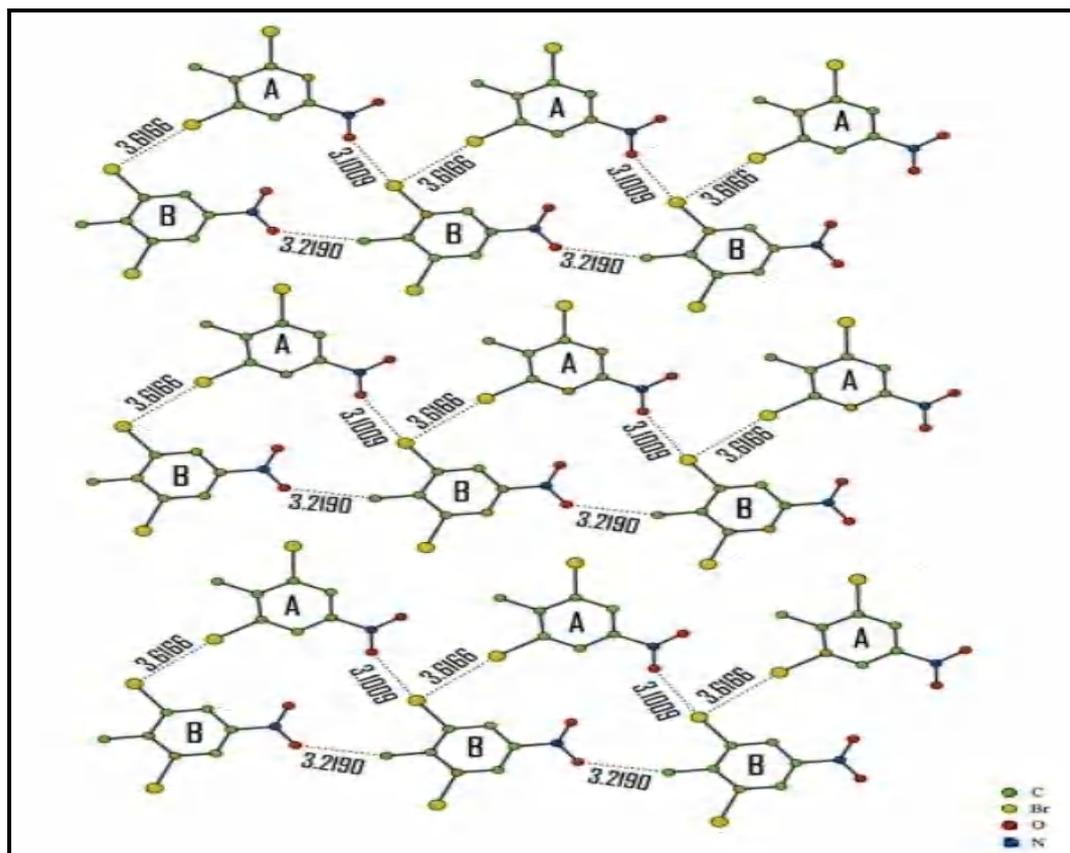


Figure IV.24 : Interactions intermoléculaires de type Br...Br et Br...O dans le cristal du DBNT.

2.1.3.5 Description de la surface d'Hirshfeld du DBNT

Afin de déterminer la surface d'Hirshfeld du Dibromonitrotoluène, nous avons utilisé le même sous-programme TONTO [62] de Crystal Explorer 17 [63], et la même méthode Hartree-Fock avec la base standard STO-3G sur la gamme -0,005 u.a avec un potentiel électrostatique allant de 0,051 u.a. (bleu) à -0,237 u.a. (rouge) (Figure IV.25-a), cela nous a permis de mettre en évidence les liaisons hydrogènes et les interactions intermoléculaires de la structure cristalline de ce composé.

Les taches rouges les plus foncées sur la surface d'Hirshfeld indiquent les interactions intermoléculaires Br...O qui impliquent les atomes de Brome et d'oxygène du groupe nitro. Les taches rouges pâles au niveau des atomes d'hydrogène H et de Brome sont dus à la présence d'interactions C-H...Br et Br...Br relativement faibles (Figure IV.26-a et b).

Pour examiner l'influence de l'empilement moléculaire $\pi - \pi$, une analyse de la surface de Hirshfeld cartographiée sur Shape index peut être instructive. Les interactions $\pi - \pi$ sont indiquées par l'apparition de petites régions bleues entourant des points rouges vifs dans les cycles de benzènes (Figure IV.25-b).

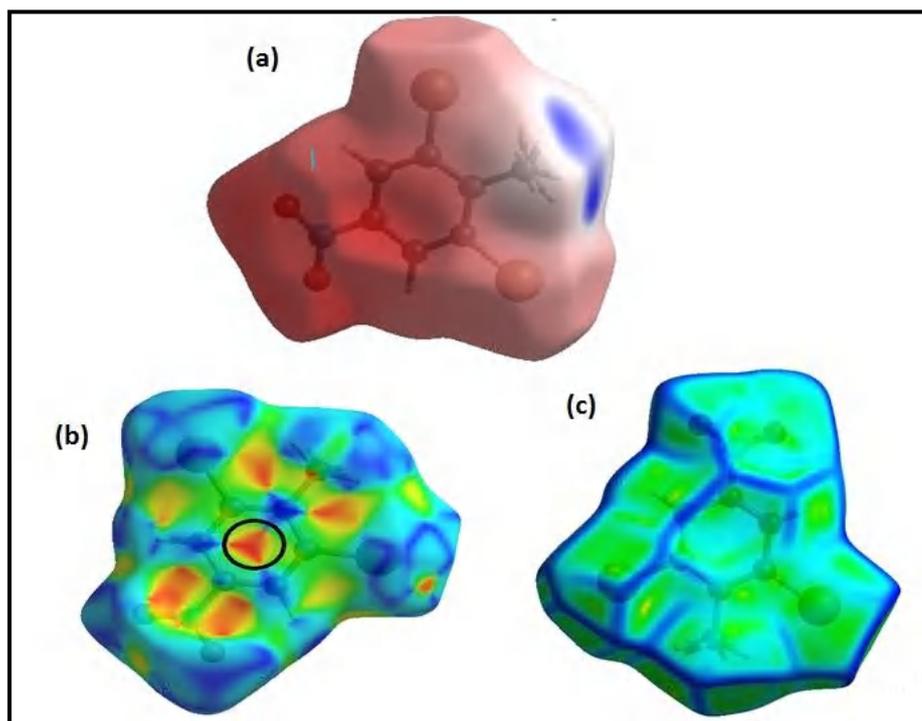


Figure IV.25 : Vues de la surface d'Hirshfeld du DBNT cartographiée sur : a) potentiel électrostatique calculé ; b) : Shape index et c) : Curvedness

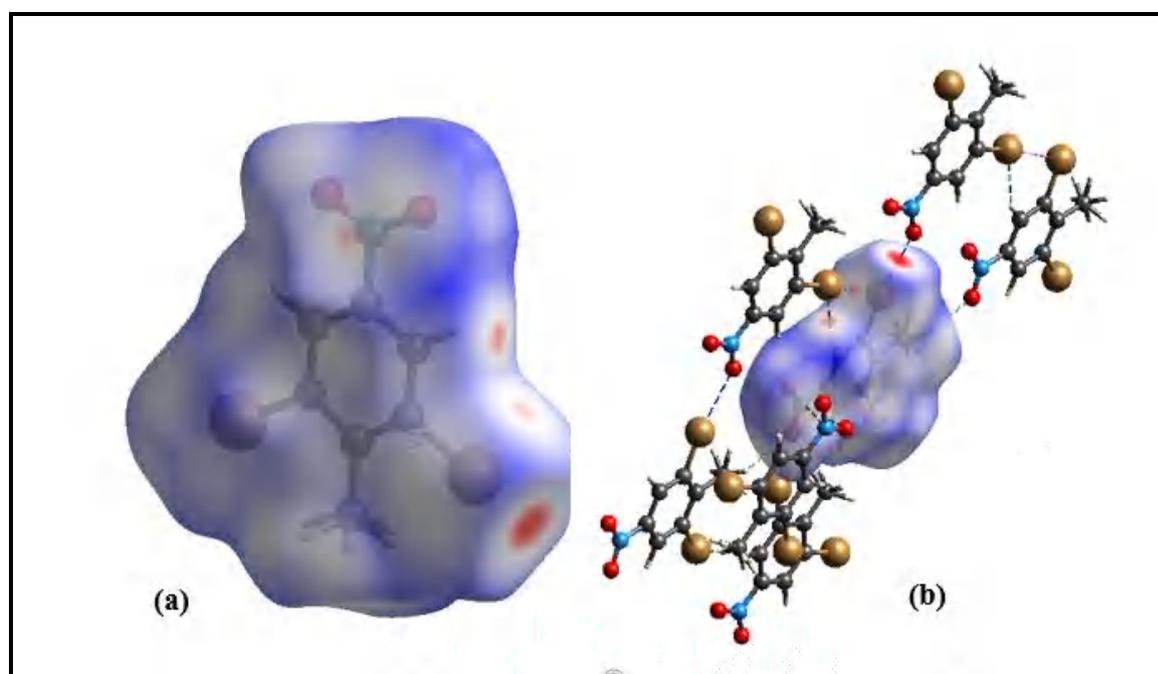


Figure IV.26: (a) : Vue de la surface de Hirshfeld illustrée sur d_{norm} ; (b) : l'environnement moléculaire avec les plus courtes distances du DBNT.

Les projections 2D des points (d_i , d_e) de la surface Hirshfeld de la structure étudiée, mettent en exergue les atomes participant à des contacts rapprochés. L'analyse d'empreintes digitales, montrent que les contributions les plus importantes pour la molécule du DBNT proviennent des contacts $H \cdots Br/Br \cdots H$ (28.3%), suivis de $O \cdots H / H \cdots O$ (22,4 %), $C \cdots H / H \cdots C$ (12,6%), les contacts $H \cdots H$ (8.7%), $Br \cdots O / O \cdots Br$ (7.9%), $C \cdots C$ (5.4 %) et $Br \cdots Br$ (5.0%) sont les plus faibles, d'autres contacts montrent une contribution inférieure à 2.5%. Les pourcentages de ces contacts sont rassemblés au niveau de la figure IV.27.

D'après cette même figure (Figure IV.27), les contacts $Br \cdots O / O \cdots Br$ (figure IV.27-f) entre les atomes d'oxygène à l'extérieur de la surface et les atomes de brome à l'intérieur de la surface, avec deux pointes asymétriques en haut, en bas à gauche et à droite, sont plus petites que la somme de rayons de Van Der Waals des atomes d'oxygène et du brome ($d_e + d_i \sim 3.1 \text{ \AA}$). Les contacts $Br \cdots H / H \cdots Br$ (figure IV.27-b) ont une paire d'ailes avec des pointes valant de $+d_i \sim 2,85 \text{ \AA}$. Les interactions $Br \cdots Br$ apparaissent comme un seul pic court avec une valeur de $+d_i \sim 3.6 \text{ \AA}$ (figure IV.27-h). L'interaction $\pi - \pi$ entre les anneaux de benzène $C_{ar}-C_{ar}$ est aussi considérée comme un pic avec une valeur de $+d_i \sim 3,6 \text{ \AA}$ (figure IV.27-g).

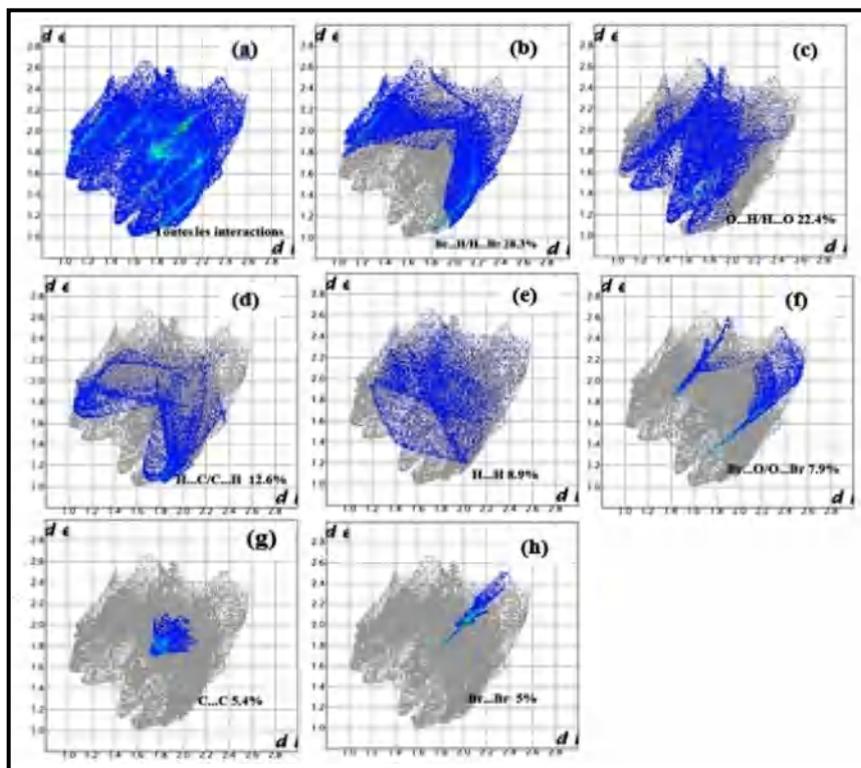


Figure IV.27: Les empreintes digitales bidimensionnelles pour (a) toutes les interactions, et délimités en (b) $Br \cdots H/H \cdots Br$, (c) $O \cdots H / H \cdots O$, (d) $C \cdots H / H \cdots C$, (e) $H \cdots H$, (f) $Br \cdots O / O \cdots Br$, (g) $C \cdots C$ et (h) $Br \cdots Br$

2.2 Résolution structurale par DRX du 2,6-dibromo-4-nitrotoluène, tris-2.4.6-(bromo-phenoxy)-1.3.5-triazine et du Mesitylène, tris-2.4.6-(bromo-phenoxy)-1.3.5-triazine

Les composés d'inclusion hôte-invité ont de plus en plus d'applications dans les catalyseurs, le stockage de gaz, les matériaux optiques non linéaires, l'administration de médicaments, etc. Leur intérêt est de pouvoir utiliser les propriétés intrinsèques de la molécule invitée isolée car elle a moins d'interactions avec l'environnement que dans le cristal du matériau pur.

Le but de cette partie du travail de thèse est d'étudier des composés d'inclusion avec des cages de symétrie trois ou six dans lesquelles peuvent être emprisonnées des molécules de benzène poly-substituées avec également une symétrie trois ou six. Depuis quelques années, un système hôte hexagonal basé sur la symétrie trigonale de la 1, 3,5-triazine a été conçu et il a été montré qu'il est capable d'inclure des molécules uniques de mésitylène, dihalogénonitrotoluène, trihalogénomesitylènes et hexahalogénobenzènes [66] dans leurs cavités hexagonales. Cela permet d'étudier des molécules à plusieurs atomes lourds pour lesquelles il est difficile d'obtenir les spectres rotationnels à l'état gazeux.

2.2.1 Résolution structurale par DRX du 2,6-dibromo-4-nitrotoluène, tris-2.4.6-(bromo-phenoxy)-1.3.5-triazine (BrPOT+ DBNT) à 90K

2.2.1.1 Elaboration de l'encagement du dibromonitrotoluène (DBNT) dans du 2,6-dibromo-4-nitrotoluène, tris-2.4.6-(bromo-phenoxy)-1.3.5-triazine (BrPOT+ DBNT)

Tout d'abord, nous avons synthétisé comme matériau hôte plusieurs grammes du BrPOT et de l'analogie iodo-phénoxy (IPOT) en utilisant le procédé décrit par [67].

Le BrPOT a été préparé en chauffant un excès de 4-bromo- phénol (35 mmol) avec du chlorure cyanurique (10mmol) à 200° pendant 5 h. Après refroidissement, le résidu brut a été extrait avec de l'éthanol bouillant et recristallisé dans du chloroforme, donnant le produit final $C_{21}H_{12}N_3O_3Br_3$ sous forme de poudre. Cette poudre a ensuite été dissoute dans un excès de Dibromonitrotoluène à 50° C et le produit final $C_{21}H_{12}N_3O_3Br_3 \cdot C_7H_5Br_2NO_2$ (BrPOT + DBNT) a été obtenu sous forme de petits cristaux.

2.2.1.2 Structure cristalline du complexe BrPOT + DBNT déterminée par diffraction des rayons X à 90 K.

L'enregistrement des intensités des raies diffractées à partir des rayons X à 90K par un monocristal transparent sous forme de prisme, a été effectué avec un diffractomètre de type Bruker APEXII [7] et un détecteur bidimensionnelle CCD.

Dans le (tableau IV.19) sont rassemblés les données expérimentales se rapportant au complexe BrPOT + DBNT, la collecte des données des intensités relatives aux facteurs de structure observés et les paramètres utilisés dans l'affinement. La résolution a été faite à l'aide du programme SIR 2003 [9] et les affinements de la structure ont été effectués avec le progiciel SHELIXL [10], Ils ont porté sur 380 paramètres, chaque atome (Brome, carbone, azote et oxygène) avec 3 coordonnées puis 6 termes de déplacement atomique et un facteur d'échelle.

Un dernier cycle d'affinement des coordonnées atomiques, des paramètres de déplacement atomiques anisotropes, et du paramètre d'extinction dans le calcul du facteur de structure a conduit aux résultats finaux rassemblés dans le (tableau IV.19). Ainsi l'analyse d'une dernière synthèse de Fourier différence n'a pas révélé de résidus significatifs ($\Delta\rho_{\max} = 1.23 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ et $\Delta\rho_{\min} = -1.36 \text{ e } \text{Å}^{-3}$). Les atomes d'hydrogène sont introduits dans leurs positions idéales en utilisant le programme hydro et sont entraînés au cours de leurs affinements par les atomes de carbone avec lesquels ils sont liés en "riding" ($R = 2.80 \%$, $R_w = 6.30 \%$, $S = 1.03$).

Tableau IV.19 : Résumé des données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline du DBNT- BrPot à 90K

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₂₁ H ₁₂ Br ₃ N ₃ O ₃ -C ₇ H ₅ Br ₂ NO ₂
Masse molaire	889.01
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> (Å)	15.7478 (5)
<i>b</i> (Å)	6.9785 (2)
<i>c</i> (Å)	26.2761 (8)
β (°)	90.199 (2)
Z	4
V (Å ³)	2887.62 (15)
Densité calculée (Mg m ⁻³)	2.045
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	9969
Forme du cristal	Prisme
Couleur du cristal	Transparent
F(000)	1712
μ mm ⁻¹	7.01
Collecte des données	
Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoK α (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	Bruker APEXII
Méthode de collection de données	CCD
Correction d'absorption	Multi-scan
Nombre de réflexions mesurées	32944
Nombre de réflexions indépendantes	8706
<i>R</i> _{int} %	0.034
θ _{min} (°)	3.0
θ _{max} (°)	30.5
<i>h</i>	-22 \rightarrow <i>h</i> \rightarrow 22
<i>k</i>	-9 \rightarrow <i>k</i> \rightarrow 9
<i>l</i>	-37 \rightarrow <i>l</i> \rightarrow 37
Données de l'affinement	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F ²
Nombre de réflexions utilisées	8706
Nombre de paramètres affinés	380
Critère sur les réflexions utilisées	$I \geq 2 \sigma_{(I)}$
Traitement des hydrogènes	Paramètres contraints
Facteur d'affinement R%	2.8
Facteur d'affinement pondéré Rw%	6.1
S	1.03
(Δ/σ) max	0.002
$\Delta\rho$ max (e ^Å ⁻³)	1.23
$\Delta\rho$ min (e ^Å ⁻³)	-1.36
Résolution de la structure	SIR2003 [9]
Affinement de la structure	SHELIXL [10]
Représentation graphique	MERCURY [13] ORTEP [8]

D'après le tableau IV.19, nous avons constaté que le composé cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$) avec 4 molécules par maille (figure IV.29) et les paramètres suivants :

$$a = 15.7478 (5) \text{ \AA}, b = 6.9785 (2) \text{ \AA}, c = 26.2761 (8) \text{ \AA}, \beta = 90.199 (2)^\circ.$$

Les positions atomiques et les paramètres d'agitation thermique isotropes et anisotropes sont présentés dans les tableaux IV.20 et IV 21.

Tableau IV.20 : Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement atomiques du Dibromnitrotoluène engagé dans une cage moléculaire du type 2, 4,6-tris (4-bromophphenoxy) -1, 3,5-triazine à 90 K

C₂₁H₁₂Br₃N₃O₃-C₇H₅Br₂NO₂				
Atomes	X	y	z	U_{iso}*/U_{eq}
C1	-0.07560 (13)	0.2735 (3)	0.15142 (8)	0.0094 (4)
C2	0.06313 (13)	0.2613 (3)	0.13804 (8)	0.0094 (4)
C3	0.01307 (13)	0.2748 (3)	0.21657 (8)	0.0102 (4)
C4	-0.22553 (13)	0.2779 (3)	0.16099 (8)	0.0115 (4)
C5	-0.27868 (14)	0.1194 (3)	0.15899 (8)	0.0140 (4)
H5	-0.2641	0.0111	0.1389	0.017*
C6	-0.35367 (13)	0.1213 (3)	0.18684 (8)	0.0136 (4)
H6	-0.3909	0.0142	0.1863	0.016*
C7	-0.37319 (13)	0.2820 (3)	0.21538 (8)	0.0112 (4)
C8	-0.32047 (14)	0.4418 (3)	0.21716 (8)	0.0137 (4)
H8	-0.3355	0.5508	0.2369	0.016*
C9	-0.24509 (14)	0.4389 (3)	0.18943 (8)	0.0138 (4)
H9	-0.2077	0.5458	0.19	0.017*
C10	0.11847 (13)	0.2479 (3)	0.05496 (7)	0.0108 (4)
C11	0.11575 (14)	0.0717 (3)	0.03090 (8)	0.0145 (4)
H11	0.1191	-0.0434	0.0501	0.017*
C12	0.10805 (14)	0.0656 (3)	-0.02185 (8)	0.0140 (4)
H12	0.1059	-0.0535	-0.0393	0.017*
C13	0.10358 (13)	0.2370 (3)	-0.04836 (8)	0.0112 (4)
C14	0.10669 (14)	0.4142 (3)	-0.02418 (8)	0.0140 (4)
H14	0.1036	0.5297	-0.0433	0.017*
C15	0.11436 (14)	0.4187 (3)	0.02864 (8)	0.0141 (4)
H15	0.1167	0.5374	0.0463	0.017*
C16	0.10611 (13)	0.2800 (3)	0.28676 (8)	0.0112 (4)
C17	0.15738 (13)	0.4400 (3)	0.28228 (8)	0.0136 (4)

H17	0.137	0.5518	0.2656	0.016*
C18	0.23931 (14)	0.4351 (3)	0.30250 (8)	0.0133 (4)
H18	0.2756	0.5434	0.3	0.016*
C19	0.26685 (13)	0.2684 (3)	0.32643 (8)	0.0112 (4)
C20	0.21497 (14)	0.1093 (3)	0.33181 (8)	0.0146 (4)
H20	0.2349	-0.0021	0.3489	0.018*
C21	0.13279 (14)	0.1162 (3)	0.31161 (8)	0.0140 (4)
H21	0.0958	0.0095	0.3149	0.017*
C22	-0.52497 (16)	0.2157 (3)	0.04288 (10)	0.0197 (5)
C23	-0.57490 (15)	0.2525 (3)	-0.00082 (11)	0.0219 (5)
C24	-0.52997 (15)	0.2879 (3)	-0.04551 (10)	0.0186 (5)
C25	-0.44240 (15)	0.2883 (3)	-0.04820 (9)	0.0153 (4)
H25	-0.414	0.3132	-0.0793	0.018*
C26	-0.39760 (14)	0.2512 (3)	-0.00396 (9)	0.0137 (4)
C27	-0.43719 (15)	0.2147 (3)	0.04194 (9)	0.0167 (4)
H27	-0.4051	0.1898	0.0719	0.02*
C28	-0.67051 (17)	0.2534 (4)	0.00095 (15)	0.0410 (8)
H28A	-0.6923	0.3565	-0.0208	0.061*
H28B	-0.6892	0.2743	0.036	0.061*
H28C	-0.6922	0.13	-0.0112	0.061*
N1	-0.06834 (11)	0.2787 (2)	0.20152 (7)	0.0104 (3)
N2	-0.01338 (11)	0.2668 (2)	0.11673 (7)	0.0101 (3)
N3	0.08184 (11)	0.2641 (2)	0.18772 (6)	0.0101 (3)
N4	-0.30424 (12)	0.2516 (3)	-0.00576 (8)	0.0167 (4)
O1	-0.15316 (9)	0.2742 (2)	0.12976 (5)	0.0120 (3)
O2	0.13193 (9)	0.2524 (2)	0.10824 (5)	0.0120 (3)
O3	0.02240 (9)	0.2825 (2)	0.26756 (5)	0.0113 (3)
O4	-0.27040 (11)	0.2693 (3)	-0.04747 (7)	0.0255 (4)
O5	-0.26483 (11)	0.2344 (3)	0.03431 (7)	0.0256 (4)
Br1	-0.47443 (2)	0.28311 (3)	0.25451 (2)	0.01204 (5)
Br2	0.09244 (2)	0.22883 (3)	-0.12038 (2)	0.01211 (5)
Br3	0.38021 (2)	0.25728 (3)	0.35102 (2)	0.01147 (5)
Br4	-0.57722 (2)	0.16410 (4)	0.10640 (2)	0.03222 (7)
Br5	-0.58934 (2)	0.34100 (4)	-0.10719 (2)	0.03117 (7)

Tableau IV.21: Paramètres de déplacement anisotropes du Dibromnitrotoluène encagé dans cages moléculaire du type 2, 4,6-tris (4-bromophphenoxy) -1, 3,5-triazine en (\AA^2)

C₂₁H₁₂Br₃N₃O₃-C₇H₅Br₂NO₂						
Atomes	U¹¹	U²²	U³³	U¹²	U¹³	U²³
C1	0.0104 (9)	0.0080 (9)	0.0099 (9)	0.0001 (7)	-0.0005 (7)	0.0002 (7)
C2	0.0102 (9)	0.0083 (9)	0.0095 (9)	0.0006 (7)	0.0012 (7)	-0.0001 (7)
C3	0.0124 (9)	0.0082 (9)	0.0100 (9)	-0.0007 (7)	-0.0013 (7)	0.0006 (7)
C4	0.0085 (9)	0.0177 (10)	0.0084 (9)	0.0007 (8)	-0.0004 (7)	0.0021 (8)
C5	0.0126 (10)	0.0146 (10)	0.0149 (10)	-0.0005 (8)	0.0013 (8)	-0.0028 (8)
C6	0.0121 (10)	0.0144 (10)	0.0144 (10)	-0.0024 (8)	0.0016 (8)	-0.0010 (8)
C7	0.0085 (9)	0.0152 (10)	0.0099 (9)	0.0005 (7)	0.0017 (7)	0.0005 (8)
C8	0.0150 (10)	0.0146 (10)	0.0114 (10)	-0.0004 (8)	0.0010 (8)	-0.0021 (8)
C9	0.0126 (10)	0.0151 (10)	0.0137 (10)	-0.0029 (8)	0.0008 (8)	-0.0007 (8)
C10	0.0073 (9)	0.0179 (10)	0.0072 (9)	-0.0003 (8)	0.0008 (7)	-0.0006 (8)
C11	0.0179 (11)	0.0128 (10)	0.0129 (10)	0.0006 (8)	0.0006 (8)	0.0020 (8)
C12	0.0187 (11)	0.0121 (10)	0.0112 (10)	0.0004 (8)	0.0005 (8)	-0.0010 (8)
C13	0.0088 (9)	0.0163 (10)	0.0086 (9)	0.0000 (8)	-0.0003 (7)	0.0013 (8)
C14	0.0178 (11)	0.0120 (10)	0.0123 (10)	0.0016 (8)	0.0000 (8)	0.0018 (8)
C15	0.0184 (11)	0.0133 (10)	0.0106 (10)	-0.0009 (8)	0.0012 (8)	-0.0034 (8)
C16	0.0095 (9)	0.0170 (10)	0.0070 (9)	0.0013 (8)	-0.0001 (7)	-0.0018 (8)
C17	0.0142 (10)	0.0144 (10)	0.0122 (10)	-0.0001 (8)	-0.0011 (8)	0.0031 (8)
C18	0.0147 (10)	0.0132 (10)	0.0121 (10)	-0.0021 (8)	0.0017 (8)	0.0008 (8)
C19	0.0087 (9)	0.0167 (10)	0.0083 (9)	0.0013 (8)	-0.0012 (7)	-0.0017 (8)
C20	0.0144 (10)	0.0137 (10)	0.0158 (10)	0.0006 (8)	-0.0028 (8)	0.0020 (8)
C21	0.0141 (10)	0.0156 (10)	0.0125 (10)	-0.0036 (8)	-0.0008 (8)	0.0013 (8)
C22	0.0230 (12)	0.0106 (10)	0.0254 (12)	-0.0029 (9)	0.0105 (9)	-0.0046 (9)
C23	0.0148 (11)	0.0128 (11)	0.0380 (14)	0.0000 (9)	0.0015 (10)	-0.0091 (10)
C24	0.0198 (11)	0.0096 (10)	0.0263 (12)	0.0015 (8)	-0.0065 (9)	-0.0050 (9)
C25	0.0198 (11)	0.0091 (9)	0.0170 (11)	-0.0015 (8)	-0.0008 (8)	-0.0004 (8)
C26	0.0126 (10)	0.0094 (10)	0.0191 (11)	0.0001 (8)	0.0013 (8)	-0.0010 (8)
C27	0.0218 (11)	0.0110 (10)	0.0175 (11)	0.0020 (8)	0.0025 (9)	-0.0002 (8)
C28	0.0130 (12)	0.0325 (16)	0.078 (2)	0.0007 (11)	0.0017 (14)	-0.0141 (16)
N1	0.0114 (8)	0.0110 (8)	0.0087 (8)	0.0000 (6)	0.0012 (6)	0.0000 (6)
N2	0.0098 (8)	0.0112 (8)	0.0094 (8)	-0.0004 (6)	0.0009 (6)	-0.0001 (6)
N3	0.0097 (8)	0.0123 (8)	0.0082 (8)	-0.0001 (6)	-0.0001 (6)	0.0000 (6)

N4	0.0147 (9)	0.0152 (9)	0.0203 (10)	0.0019 (7)	0.0000 (7)	-0.0010 (8)
O1	0.0080 (7)	0.0201 (8)	0.0080 (7)	0.0000 (6)	0.0006 (5)	-0.0007 (6)
O2	0.0091 (7)	0.0196 (8)	0.0073 (7)	0.0002 (6)	0.0018 (5)	-0.0008 (6)
O3	0.0081 (7)	0.0187 (7)	0.0070 (6)	0.0008 (6)	-0.0010 (5)	0.0002 (6)
O4	0.0183 (9)	0.0333 (10)	0.0249 (9)	-0.0028 (7)	0.0072 (7)	0.0017 (8)
O5	0.0203 (9)	0.0315 (10)	0.0249 (9)	0.0035 (7)	-0.0067 (7)	-0.0009 (8)
Br1	0.00973 (9)	0.01509 (10)	0.01131 (9)	-0.00031 (7)	0.00236 (7)	0.00010 (8)
Br2	0.01378 (10)	0.01449 (10)	0.00805 (9)	-0.00024 (8)	-0.00046 (7)	0.00013 (7)
Br3	0.00935 (9)	0.01451 (10)	0.01053 (9)	0.00039 (7)	-0.00094 (7)	-0.00072 (7)
Br4	0.04067 (16)	0.02172 (13)	0.03445 (15)	-0.00446 (11)	0.02495 (12)	-0.00742 (11)
Br5	0.03355 (15)	0.02149 (13)	0.03830 (16)	0.00360 (11)	-0.02292 (12)	-0.00656 (11)

La structure moléculaire obtenue du complexe BrPOT + DBNT est illustrée dans la figure IV.28. L'exploitation des résultats de la diffraction des rayons X, indique que le complexe BrPOT (hôte) + DBNT (encagé) cristallise dans le système monoclinique ($P2_1/n$) avec une molécule dans l'unité asymétrique (figure IV.28), alors que la détermination de structure du produit encagé (DBNT) toujours par DRX, a montré que ce composé d'inclusion cristallise dans le système triclinique ($P\bar{1}$) avec deux molécules indépendantes et superposées dans l'unité asymétrique (figure IV.18 et IV.19).

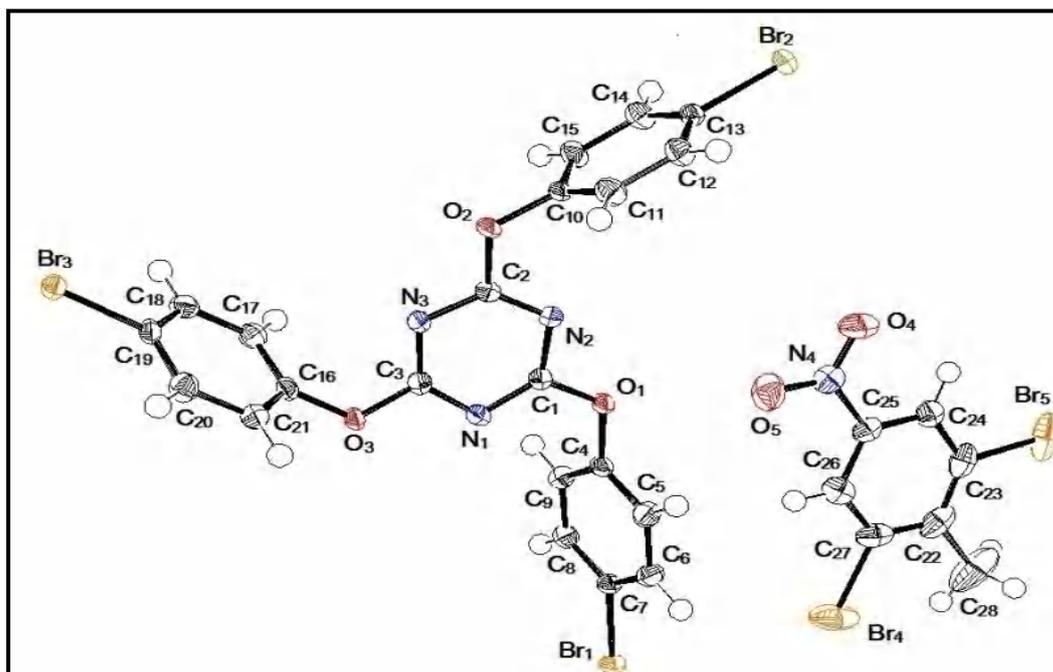


Figure IV.28 : Structure cristalline du BrPOT + DBNT ($C_{21}H_{12}N_3O_3Br_3-C_7H_5Br_2NO_2$) à 90K, avec des ellipsoïdes de déplacements atomiques tracés à 50% de probabilité.

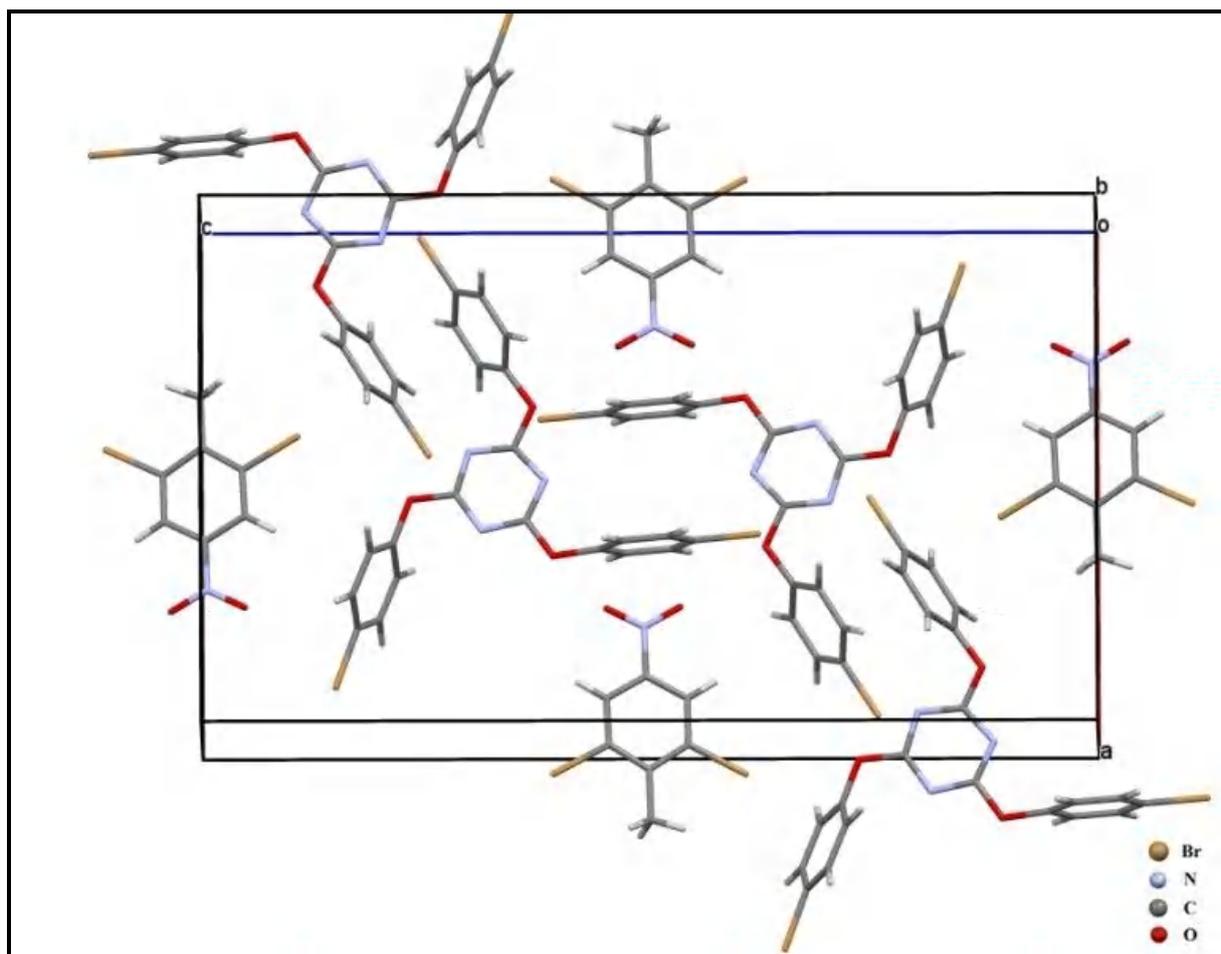


Figure IV.29 : Vue de la maille cristalline du complexe BrPOT + DBNT obtenue par la DRX à 90K.

Selon les tableaux IV.20 et IV 21, nous observons que les paramètres d'agitation thermique anisotropes, sont légèrement différents et inférieurs à 1 \AA^2 avec un taux d'occupation égale à 1, cela concerne les atomes de brome (Br1, Br2, Br3 pour BrPOT (hôte) et Br4, Br5 composant le DBNT (encagé)).

Ceci est également valable pour les atomes de carbone des cycles benzéniques du complexe BrPOT + DBNT, ce qui prouve que ce dernier ne présente aucun désordre à 90K, contrairement au produit encagé (DBNT) étudiés plus haut, les hydrogènes du groupement méthyle présentent un désordre dynamique induisant la présence d'un rotateur méthyle dans les deux molécules superposées de l'unité asymétrique.

L'exploitation des résultats concernant les longueurs et les angles de liaison, ne présente pas différences significatives observées par rapport à la littérature (tableaux IV.22 - 24).

Tableau IV.22: Longueurs de liaison en (Å) du Dibromnitrotoluène engagé dans le 2, 4,6-tris (4-bromophphenoxy) -1, 3,5-triazine obtenues par la DRX à 90K

C₂₁H₁₂Br₃N₃O₃-C₇H₅Br₂NO₂			
Longueurs	Valeurs(Å)	Longueurs	Valeurs(Å)
C1—N1	1.322 (3)	C14—H14	0.95
C1—N2	1.341 (3)	C15—H15	0.95
C1—O1	1.346 (2)	C16—C21	1.381 (3)
C2—N2	1.327 (3)	C16—C17	1.383 (3)
C2—N3	1.337 (3)	C16—O3	1.410 (2)
C2—O2	1.341 (2)	C17—C18	1.394 (3)
C3—N3	1.326 (3)	C17—H17	0.95
C3—N1	1.341 (3)	C18—C19	1.391 (3)
C3—O3	1.348 (2)	C18—H18	0.95
C4—C9	1.385 (3)	C19—C20	1.386 (3)
C4—C5	1.388 (3)	C19—Br3	1.898 (2)
C4—O1	1.407 (2)	C20—C21	1.398 (3)
C5—C6	1.391 (3)	C20—H20	0.95
C5—H5	0.95	C21—H21	0.95
C6—C7	1.384 (3)	C22—C27	1.383 (3)
C6—H6	0.95	C22—C23	1.413 (4)
C7—C8	1.391 (3)	C22—Br4	1.898 (2)
C7—Br1	1.900 (2)	C23—C24	1.395 (4)
C8—C9	1.395 (3)	C23—C28	1.507 (3)
C8—H8	0.95	C24—C25	1.381 (3)
C9—H9	0.95	C24—Br5	1.905 (2)
C10—C15	1.379 (3)	C25—C26	1.382 (3)
C10—C11	1.383 (3)	C25—H25	0.95
C10—O2	1.416 (2)	C26—C27	1.383 (3)
C11—C12	1.392 (3)	C26—N4	1.471 (3)
C11—H11	0.95	C27—H27	0.95
C12—C13	1.386 (3)	C28—H28A	0.98
C12—H12	0.95	C28—H28B	0.98
C13—C14	1.392 (3)	C28—H28C	0.98
C13—Br2	1.901 (2)	N4—O5	1.226 (3)
C14—C15	1.393 (3)	N4—O4	1.227 (3)

Tableau IV.23 : Angles de liaison en (°) du Dibromonitrotoluène encagé dans le 2, 4,6-tris (4-bromophenoxy) -1, 3,5-triazine, obtenues par la DRX à 90K.

C₂₁H₁₂Br₃N₃O₃-C₇H₅Br₂NO₂			
Angles	Valeurs(°)	Angles	Valeurs(°)
N1—C1—N2	128.09 (19)	C16—C17—C18	119.2 (2)
N1—C1—O1	119.77 (18)	C16—C17—H17	120.4
N2—C1—O1	112.14 (17)	C18—C17—H17	120.4
N2—C2—N3	127.44 (19)	C19—C18—C17	118.6 (2)
N2—C2—O2	119.28 (18)	C19—C18—H18	120.7
N3—C2—O2	113.27 (17)	C17—C18—H18	120.7
N3—C3—N1	127.92 (19)	C20—C19—C18	122.22 (19)
N3—C3—O3	118.94 (18)	C20—C19—Br3	119.12 (16)
N1—C3—O3	113.14 (18)	C18—C19—Br3	118.65 (16)
C9—C4—C5	122.1 (2)	C19—C20—C21	118.6 (2)
C9—C4—O1	120.78 (19)	C19—C20—H20	120.7
C5—C4—O1	116.94 (18)	C21—C20—H20	120.7
C4—C5—C6	119.0 (2)	C16—C21—C20	119.2 (2)
C4—C5—H5	120.5	C16—C21—H21	120.4
C6—C5—H5	120.5	C20—C21—H21	120.4
C7—C6—C5	118.9 (2)	C27—C22—C23	122.7 (2)
C7—C6—H6	120.5	C27—C22—Br4	116.84 (19)
C5—C6—H6	120.5	C23—C22—Br4	120.49 (18)
C6—C7—C8	122.29 (19)	C24—C23—C22	115.7 (2)
C6—C7—Br1	119.01 (16)	C24—C23—C28	122.4 (3)
C8—C7—Br1	118.69 (16)	C22—C23—C28	121.9 (3)
C7—C8—C9	118.6 (2)	C25—C24—C23	123.6 (2)
C7—C8—H8	120.7	C25—C24—Br5	116.31 (19)
C9—C8—H8	120.7	C23—C24—Br5	120.12 (18)
C4—C9—C8	119.0 (2)	C24—C25—C26	117.6 (2)
C4—C9—H9	120.5	C24—C25—H25	121.2
C8—C9—H9	120.5	C26—C25—H25	121.2
C15—C10—C11	122.52 (19)	C27—C26—C25	122.5 (2)
C15—C10—O2	118.88 (18)	C27—C26—N4	118.8 (2)
C11—C10—O2	118.45 (18)	C25—C26—N4	118.7 (2)

C10—C11—C12	119.0 (2)	C26—C27—C22	117.9 (2)
C10—C11—H11	120.5	C26—C27—H27	121
C12—C11—H11	120.5	C22—C27—H27	121
C13—C12—C11	118.6 (2)	C23—C28—H28A	109.5
C13—C12—H12	120.7	C23—C28—H28B	109.5
C11—C12—H12	120.7	H28A—C28—H28B	109.5
C12—C13—C14	122.43 (19)	C23—C28—H28C	109.5
C12—C13—Br2	118.62 (16)	H28A—C28—H28C	109.5
C14—C13—Br2	118.95 (16)	H28B—C28—H28C	109.5
C13—C14—C15	118.5 (2)	C1—N1—C3	111.88 (18)
C13—C14—H14	120.7	C2—N2—C1	112.25 (17)
C15—C14—H14	120.7	C3—N3—C2	112.41 (17)
C10—C15—C14	119.0 (2)	O5—N4—O4	123.8 (2)
C10—C15—H15	120.5	O5—N4—C26	118.37 (19)
C14—C15—H15	120.5	O4—N4—C26	117.79 (19)
C21—C16—C17	122.12 (19)	C1—O1—C4	119.29 (16)
C21—C16—O3	117.49 (19)	C2—O2—C10	117.41 (16)
C17—C16—O3	120.34 (18)	C3—O3—C16	116.97 (16)

Tableau IV.24 : Angles de torsion en (°) du Dibromonitrotoluène encagé dans le du type 2, 4,6-tris (4-bromophenoxy) -1, 3,5-triazine obtenues par la DRX à 90K.

C₂₁H₁₂Br₃N₃O₃-C₇H₅Br₂NO₂			
Angles	Valeurs(°)	Angles	Valeurs(°)
C9—C4—C5—C6	-0.6 (3)	C28—C23—C24—Br5	0.3 (3)
O1—C4—C5—C6	-176.14 (18)	C23—C24—C25—C26	0.1 (3)
C4—C5—C6—C7	0.4 (3)	Br5—C24—C25—C26	179.67 (15)
C5—C6—C7—C8	0.1 (3)	C24—C25—C26—C27	-0.1 (3)
C5—C6—C7—Br1	-178.76 (16)	C24—C25—C26—N4	-179.76 (19)
C6—C7—C8—C9	-0.5 (3)	C25—C26—C27—C22	0.1 (3)
Br1—C7—C8—C9	178.40 (16)	N4—C26—C27—C22	179.76 (19)
C5—C4—C9—C8	0.3 (3)	C23—C22—C27—C26	-0.1 (3)
O1—C4—C9—C8	175.60 (18)	Br4—C22—C27—C26	179.74 (16)
C7—C8—C9—C4	0.3 (3)	N2—C1—N1—C3	-0.6 (3)
C15—C10—C11—C12	-0.4 (3)	O1—C1—N1—C3	179.24 (18)
O2—C10—C11—C12	-175.89 (19)	N3—C3—N1—C1	-1.0 (3)

C10—C11—C12—C13	0.1 (3)	O3—C3—N1—C1	179.19 (17)
C11—C12—C13—C14	0.1 (3)	N3—C2—N2—C1	-0.8 (3)
C11—C12—C13—Br2	-179.66 (16)	O2—C2—N2—C1	179.39 (17)
C12—C13—C14—C15	-0.2 (3)	N1—C1—N2—C2	1.4 (3)
Br2—C13—C14—C15	179.63 (16)	O1—C1—N2—C2	-178.43 (17)
C11—C10—C15—C14	0.4 (3)	N1—C3—N3—C2	1.5 (3)
O2—C10—C15—C14	175.85 (18)	O3—C3—N3—C2	-178.75 (17)
C13—C14—C15—C10	-0.1 (3)	N2—C2—N3—C3	-0.4 (3)
C21—C16—C17—C18	1.4 (3)	O2—C2—N3—C3	179.36 (17)
O3—C16—C17—C18	178.71 (18)	C27—C26—N4—O5	-5.6 (3)
C16—C17—C18—C19	0.2 (3)	C25—C26—N4—O5	174.04 (19)
C17—C18—C19—C20	-1.5 (3)	C27—C26—N4—O4	174.4 (2)
C17—C18—C19—Br3	176.97 (16)	C25—C26—N4—O4	-5.9 (3)
C18—C19—C20—C21	1.2 (3)	N1—C1—O1—C4	-0.9 (3)
Br3—C19—C20—C21	-177.28 (16)	N2—C1—O1—C4	179.01 (17)
C17—C16—C21—C20	-1.7 (3)	C9—C4—O1—C1	68.7 (3)
O3—C16—C21—C20	-179.10 (18)	C5—C4—O1—C1	-115.7 (2)
C19—C20—C21—C16	0.4 (3)	N2—C2—O2—C10	-0.5 (3)
C27—C22—C23—C24	0.1 (3)	N3—C2—O2—C10	179.69 (17)
Br4—C22—C23—C24	-179.74 (16)	C15—C10—O2—C2	89.6 (2)
C27—C22—C23—C28	-179.9 (2)	C11—C10—O2—C2	-94.8 (2)
Br4—C22—C23—C28	0.3 (3)	N3—C3—O3—C16	0.5 (3)
C22—C23—C24—C25	-0.1 (3)	N1—C3—O3—C16	-179.68 (17)
C28—C23—C24—C25	179.9 (2)	C21—C16—O3—C3	-109.1 (2)
C22—C23—C24—Br5	-179.65 (16)	C17—C16—O3—C3	73.4 (2)

La figure IV.30 montre une vue de la molécule du complexe BrPOT + DBNT entourée par les proches voisins.

La figure IV.31 illustre l'empilement moléculaire du complexe BrPOT + DBNT selon les trois axes cristallographiques *a*, *b* et *c*. Cet empilement se fait selon l'axe cristallographique le plus court en l'occurrence dans notre cas l'axe *b*, par contre dans le cristal du DBNT (produit d'inclusion sans la cage BrPOT), les molécules s'empilent selon l'axe cristallographique *a* (figure IV.21).

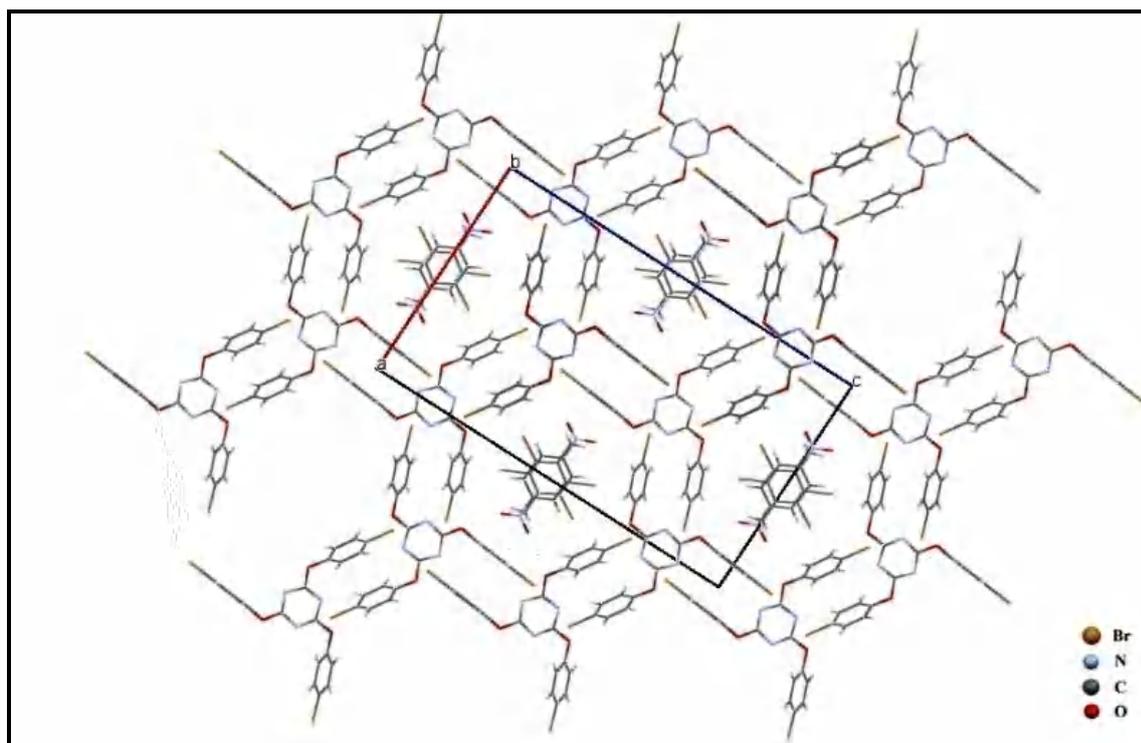
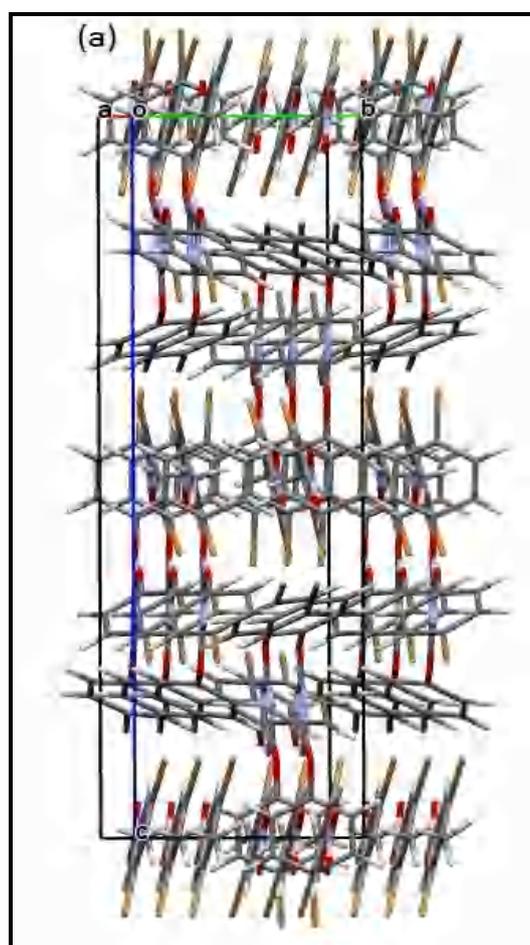


Figure IV.30 : Vue de la molécule du complexe BrPOT + DBNT obtenue par la DRX à 90K entourée par les proches voisins.



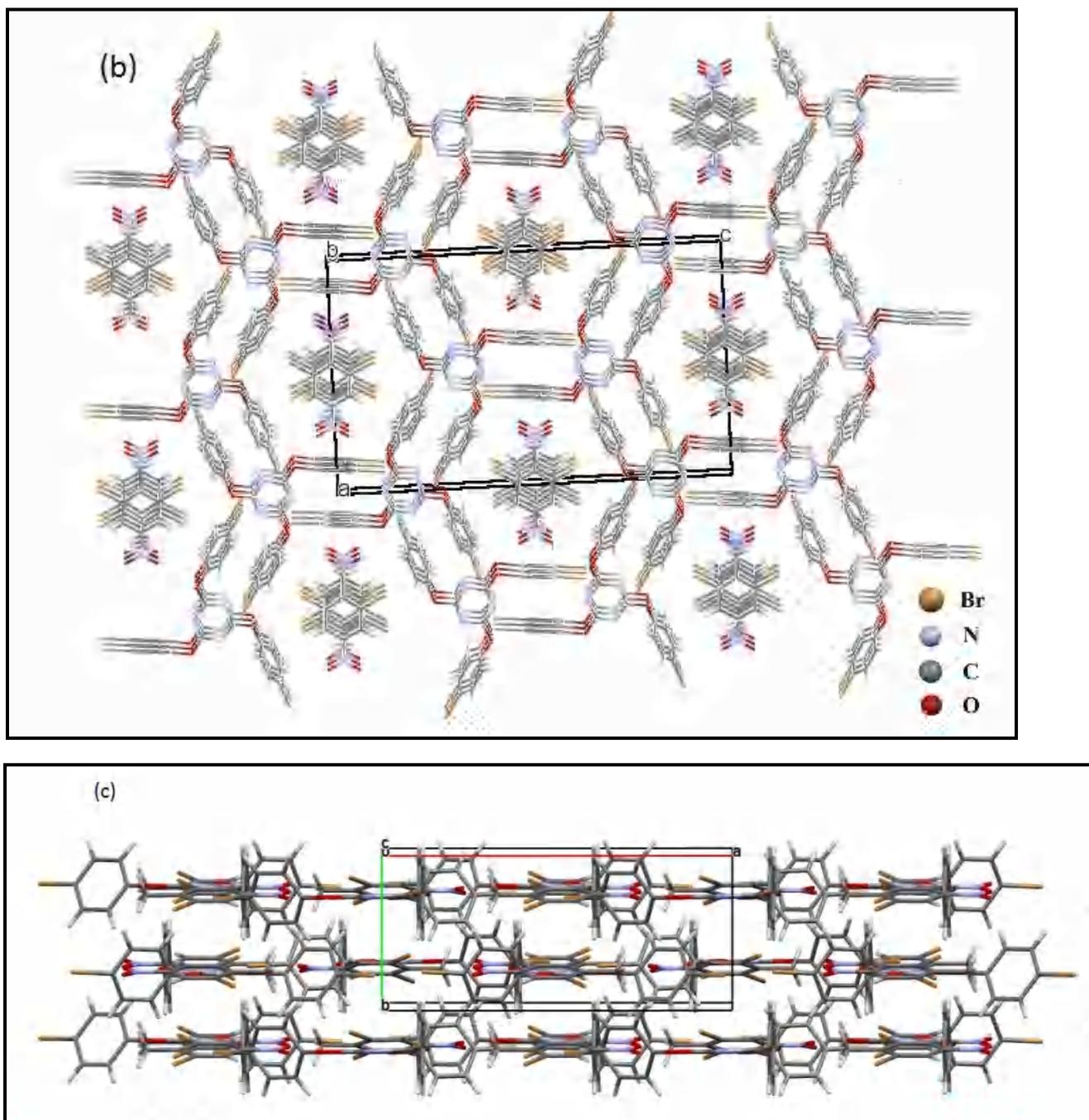


Figure IV.31 : Empilement moléculaire du complexe BrPOT + DBNT selon les trois axes cristallographiques a , b et c .

En considérant l'empilement moléculaire suivant la direction $[010]$, il apparaît que la croissance cristalline du complexe BrPOT + DBNT se fait sous forme de couches qui sont parallèles, donnant naissance à des canaux (figures IV.31). La figure IV.32 rassemble les différents types d'interactions intermoléculaires existantes dans le complexe BrPOT + DBNT.

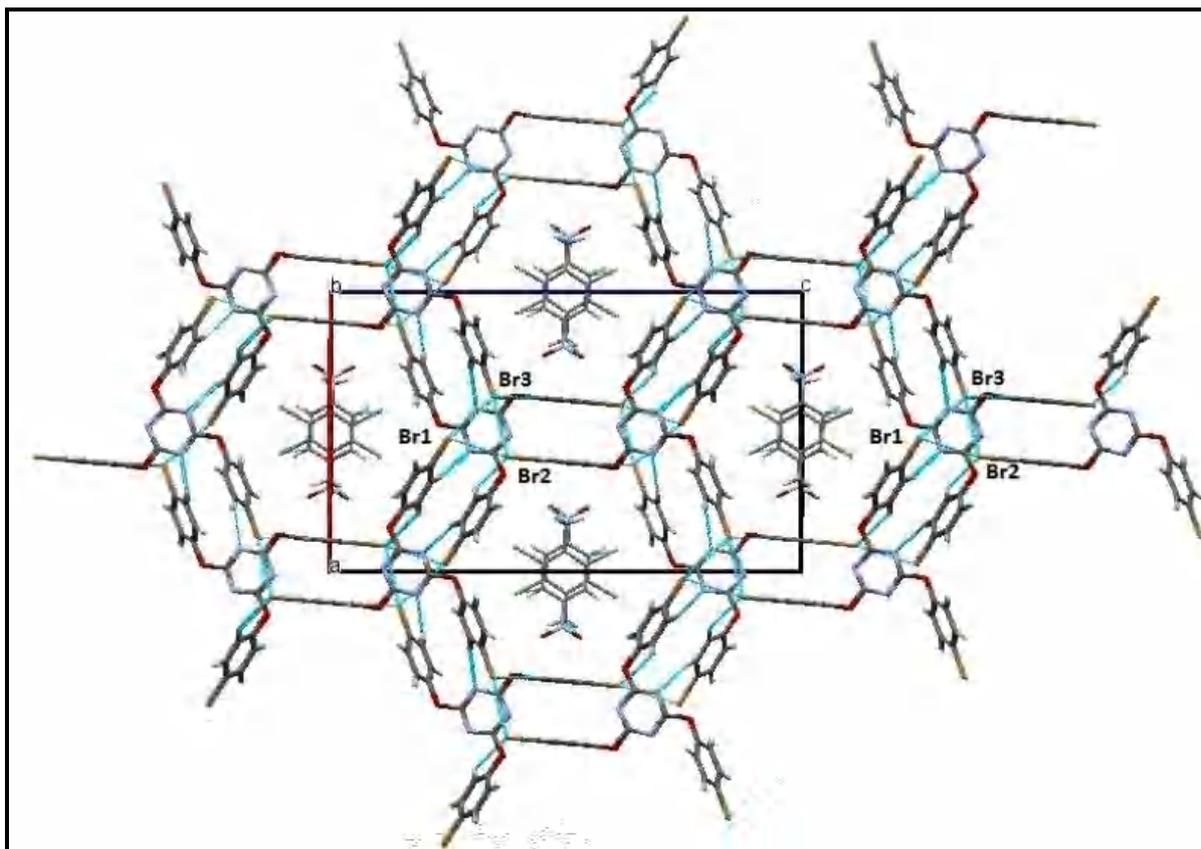
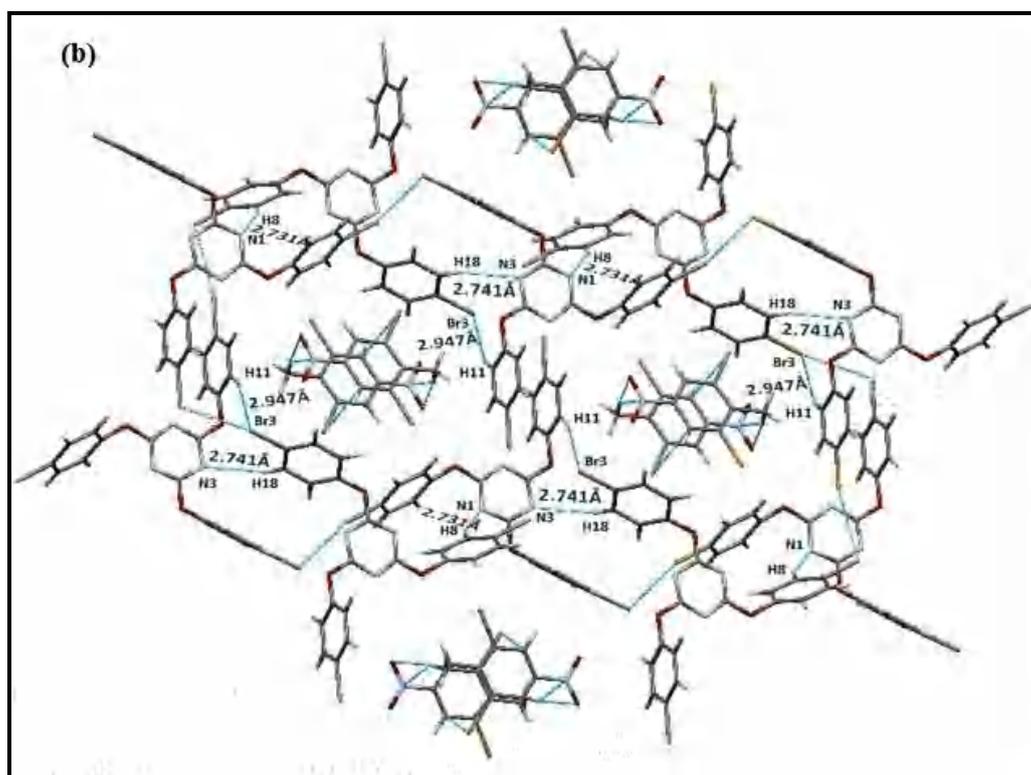
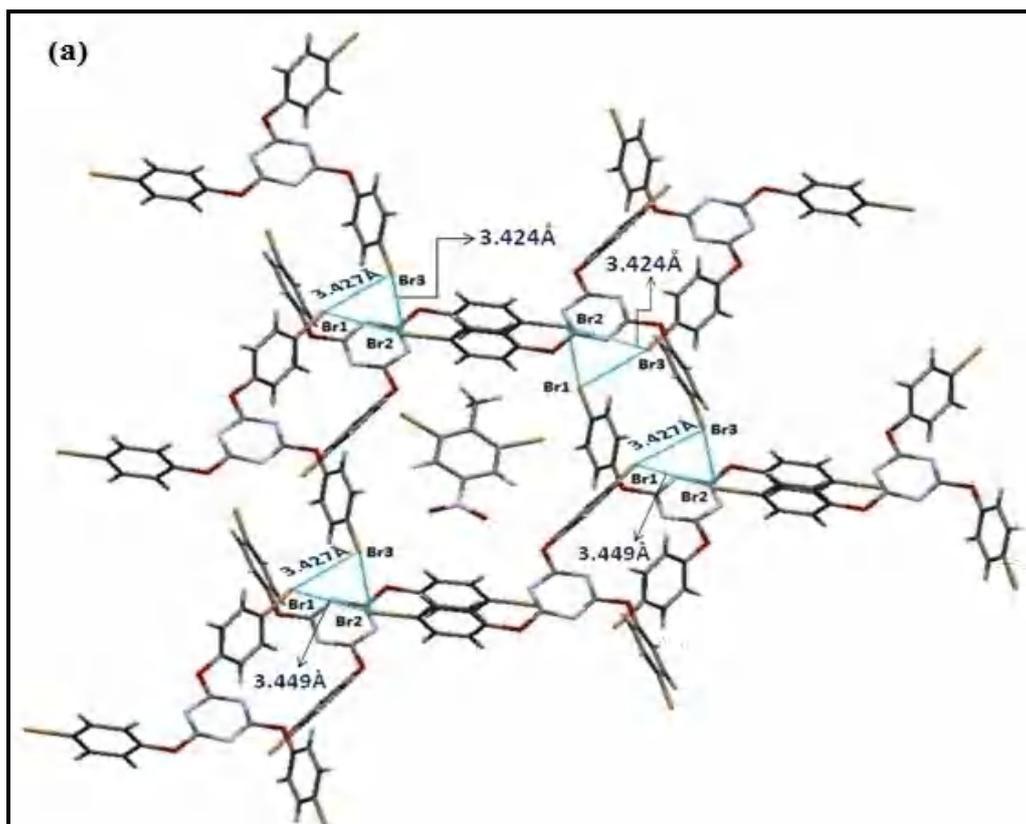


Figure IV.32 : Ensemble des contacts intermoléculaires du complexe BrPOT + DBNT

Le long de l'axe de l'empilement [010], les molécules interagissent entre elles par des interactions intermoléculaires du type : Br...Br, N...H, Br...C, Br...H et O...H avec des distances Br3...Br1= 3.427(1) Å [symétrie : 1+x, y, z], Br2...Br3= 3.424 (1) Å [symétrie : 1/2+x, 1/2- y, -1/2+ z], Br1...Br2= 3.449 (1) Å [symétrie : 1/2+x, 1/2- y, 1/2+z] (figure IV.33-a), N1...H8= 2.731 (1) Å [symétrie: 1/2- x, -1/2+ y, 1/2 -z] , N3...H18= 2.741 (1) Å [symétrie : 3/2- x, -1/2+ y, [symétrie : 1/2- x, -1/2+ y, 1/2 -z], N3...H18= 2.741 (1) Å [symétrie : 3/2- x, -1/2+ y, 1/2 -z], N4...H28C = 2.701 (1) Å [symétrie: 1+ x, y, 1+z] (figure IV.33-b), Br4...C25= 3.522 (1) Å [symétrie : 1+ x, y, 1+z], Br3...H11= 2.947 (1) Å [symétrie : 1/2-x, 1/2+y, 1/2 -z], O5...H28C= 2.700 (1) Å [symétrie : 1+x, y, 1+z] (figure IV.33-c).



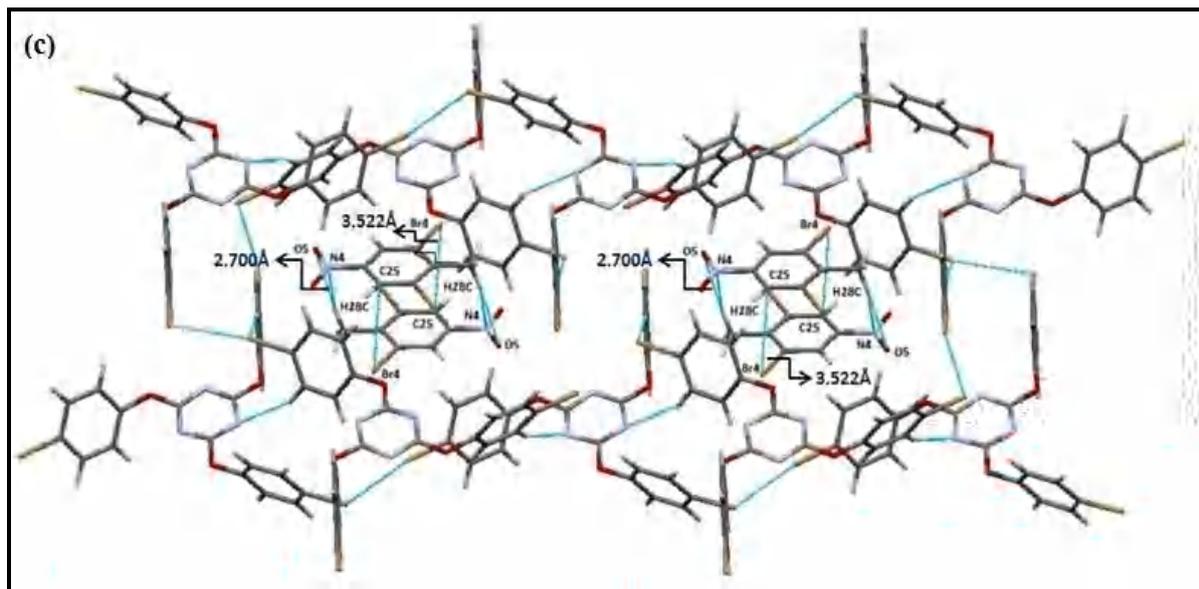


Figure IV.33 : Interaction intermoléculaires : a) type Br...Br du BrPOT ; b) type Br...H, N...H du BrPOT et c) type Br...C, O... H, N...H du DBNT.

2.2.1.3 Description de la surface d'Hirshfeld du complexe BrPOT + DBNT.

Une analyse de la surface d'Hirshfeld des empreintes digitales bidimensionnelles associées, a été réalisée à l'aide du logiciel CrystalExplorer17 [63] pour l'identification des interactions intermoléculaires présentes dans le complexe BrPOT + DBNT (figure IV.34).

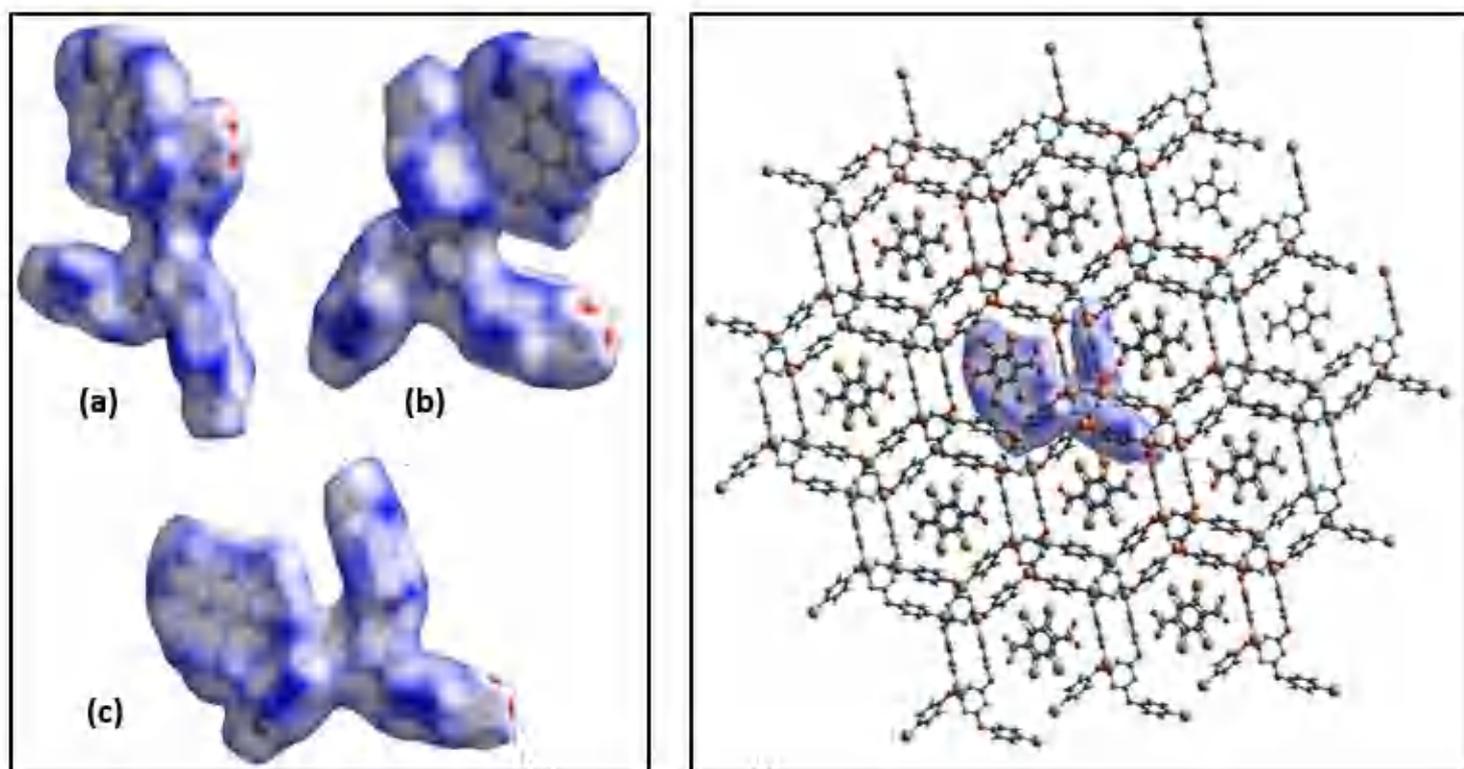


Figure IV.34 : Vue de la surface de Hirshfeld illustrée sur d_{norm} du complexe BrPOT + DBNT

Les figure IV.34-a et IV.34-b illustrent les faces avant et arrière de la surface de Hirshfeld tridimensionnelles de ce complexe tracées sur d_{norme} dans la gamme de -0,149 à 1,156 au.

Le potentiel électrostatique, montre la complémentarité de la zone électropositive (bleu) près de l'atome d'hydrogène du substituant et de la zone électronégative rouge entourant le voisinage des atomes d'oxygène d'azote et des bromes. Ce potentiel électrostatique se situe dans l'intervalle [-0.237 (rouge), 0.051(bleu)] u.a (figure IV.35-a).

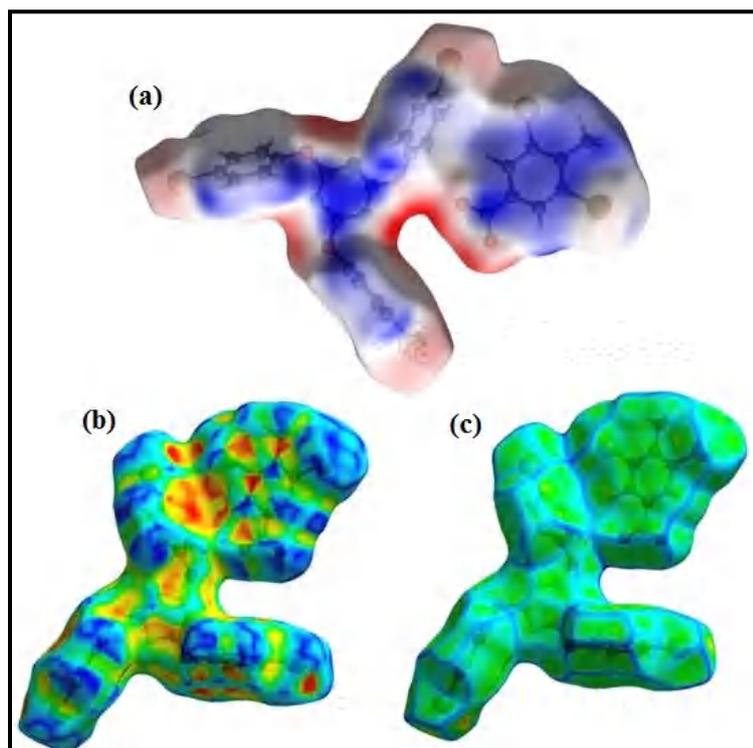


Figure IV.35 : Vues de la surface d'Hirshfeld du complexe BrPOT + DBNT cartographiée sur a) : potentiel électrostatique calculé ; b) : Shape index (interactions $\pi - \pi$ et C-H... π) et c) : Curvedness.

Selon cette figure, il est constaté que les interactions intermoléculaires Br...Br apparaissent sous forme de taches rouge clair, cela signifie que cette interaction participe faiblement dans la cohésion du cristal. Les taches rouges foncées mettent en évidence les contacts interatomiques, incluant les liaisons hydrogènes H...Br/Br...H, qui constituent d'une manière significative la cage hôte (BrPOT) entourant la molécule du produit d'inclusion (DBNT).

Les triangles rouges et bleus proéminents dans la carte de Shape Index, confirment que les interactions $\pi \dots \pi$ et C-H... π sont pris en considération pour assurer l'empilement moléculaire de la molécule engagée (figure IV.35-b).

La figure IV.36 illustre l'environnement moléculaire entouré par la surface de Hirshfeld autour de l'unité asymétrique et fait ressortir les contacts qui se produisent entre les molécules du complexe BrPOT + DBNT.

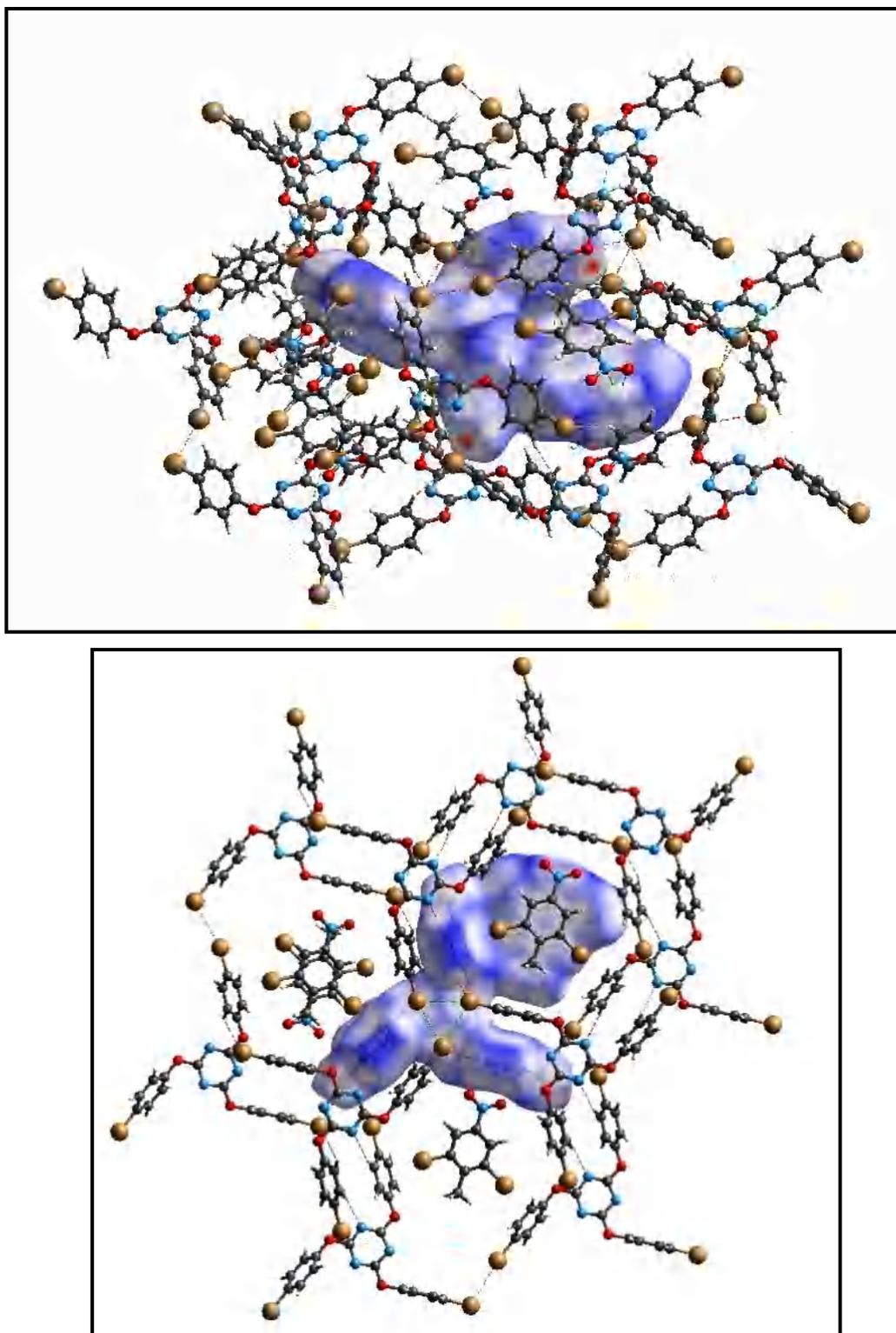


Figure IV.36 : L'environnement moléculaire avec les plus courtes distances du complexe BrPOT + DBNT.

Les tracés d'empreintes digitales en deux dimensions sont illustrés sur la figure IV.37, d'après l'analyse de la surface d'Hirshfeld, la plus importante contribution des interactions intermoléculaires, est celle qui se manifeste entre les atomes d'hydrogènes et ceux des bromes (H... Br) appartenant aux molécules hôtes Br POT, avec un pourcentage de 21,9% par rapport au total des interactions interatomiques. La distance normalisée des contacts H... Br a une forme de pair d'ailes pointues et égale à $d_e + d_i \approx 2.85 \text{ \AA}$ (figure IV.37-a).

L'empreinte digitale de l'interaction O...H/H...O, forme de grandes pointes symétriquement pointues au bas de la parcelle, et occupant 16,7 % du total des contributions avec deux paires de pics adjacents $d_e + d_i \approx 2.85 \text{ \AA}$ (figure IV.37-b). la participation des contacts du type C...H/H...C s'élève à 16.7% du total des interactions avec des pointes $d_e + d_i \approx 2.80 \text{ \AA}$ (figure IV.37-c), cela traduit l'implication des atomes qui forment les interactions C—H... π , résultat d'un court contact interatomique entre les molécules encagées du DBNT, afin d'assurer l'empilement moléculaire de ce produit d'inclusion dans le complexe BrPOT + DBNT .

Les interactions conventionnelles par liaison hydrogène, H...H et N...H/H...N, représentent respectivement 13,8% et 8,1% des interactions intermoléculaires du complexe BrPOT + DBNT, elles sont illustrées dans les figures IV.37-d et IV.37-f. Le tracé des empreintes digitales bidimensionnelles (figure IV.37-e), représente les contacts entre les atomes de carbone et de brome (C25...Br4) du composé d'inclusion DBNT, avec un ratio de 8.3% du total des interactions interatomiques. Ce graphique se décline sous forme de deux paires d'extrémités pointues $d_e + d_i \approx 3,4 \text{ \AA}$, cette valeur est inférieure à la somme des rayons de Van Der Waals ($r_C + r_{Br} = 3.6 \text{ \AA}$). Il existe également des interactions $\pi... \pi$ entre les molécules du composé d'inclusion DBNT avec un pourcentage de 3.8% de l'ensemble des contacts (figure IV.37-h).

Les contacts Br...Br (BrPOT), qui ne représentent que 4,5% de la surface de Hirshfeld (figure IV.37-g), sont affichés sur le tracé des empreintes digitales sous la forme d'une pointe de plume d'aile avec $d_e + d_i \approx 3,4 \text{ \AA}$, cette distance diffère d'environ $0,3 \text{ \AA}$ de la somme des rayons de van der Waals.

Le reste des contacts intermoléculaires du type Br... N /N... Br, Br...O/O... Br et C...O/O...C sont illustrés respectivement dans les figures IV.37-i, IV.37-j, IV.37-k et participent faiblement au total des contributions, comparés aux autres interactions intermoléculaires.

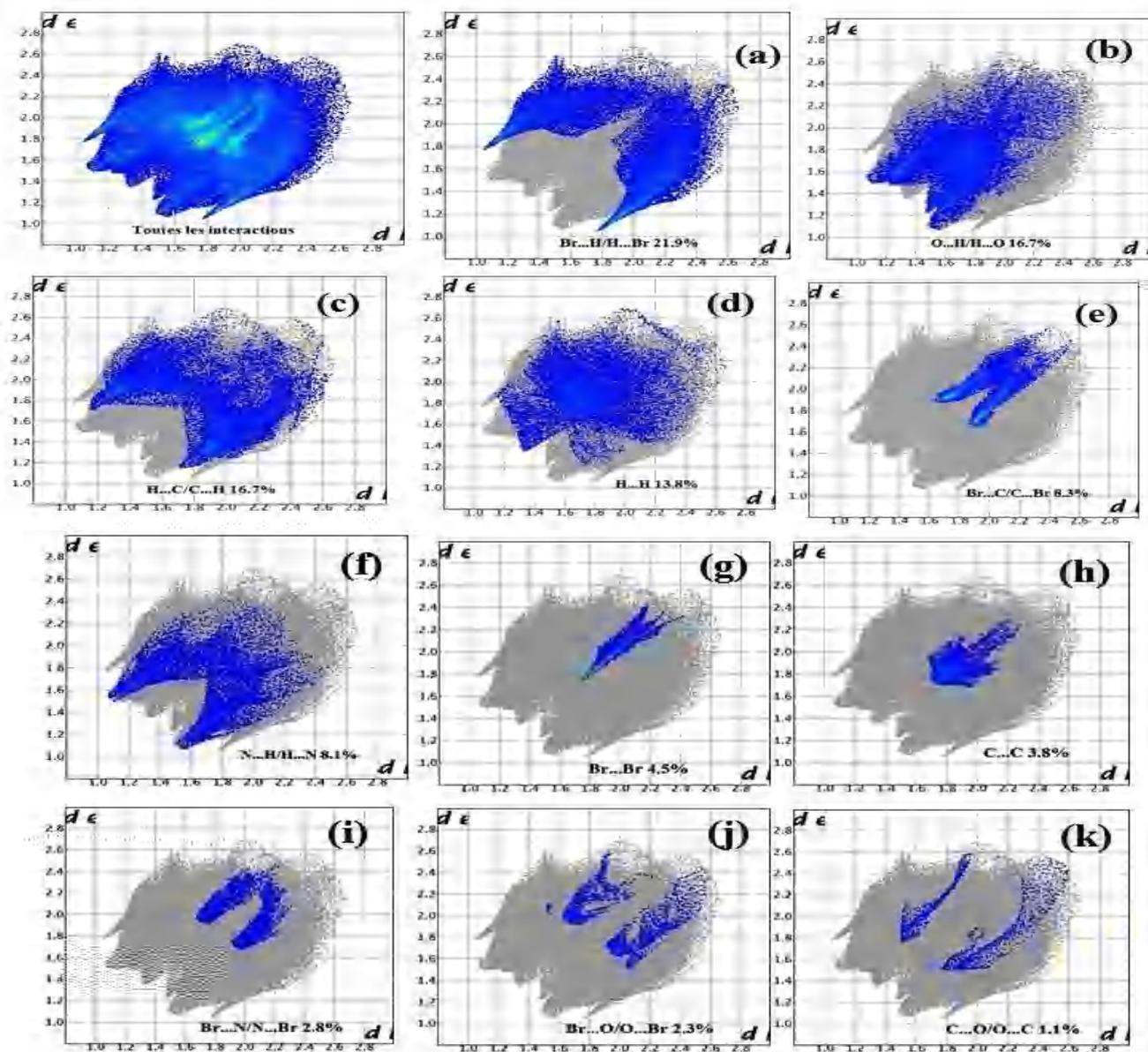


Figure IV.37: Empreintes digitales bidimensionnelles de tous les contacts intermoléculaires particulièrement les contacts du type : (a) Br...H/H... Br, (b) H...O/O...H, (c) C...H/H...C, (d) H...H, (e) C... Br / Br ...C, (f) N...H/H...N, (g) Br... Br, (h) C...C, (i) Br...N/N... Br, (j) Br...O/O...Br, (k) C...O/O... C.

Sur la base des résultats obtenus pour la description de la structure cristalline du complexe BrPOT + DBNT à partir de la diffraction des rayons X à 90K et l'analyse de la surface d'Hirshfeld, nous constatons qu'aucun désordre n'a été observé d'une part, et d'autre part il n'existe aucune interaction intermoléculaire entre le produit d'inclusion le DBNT et le produit hôte BrPOT, cela signifie que le DBNT est totalement libre au sein de la cage moléculaire.

2.2.2 Résolution structurale par DRX du Mesitylène, tris-2.4.6-(bromo-phenoxy)-1.3.5-triazine (BrPot +TMB) à 150K

2.2.2.1 *Elaboration des cristaux de l'inclusion mésitylène (TMB) dans le tris - 2.4.6-(bromo-phenoxy) -1.3.5-triazine (BrPot +TMB)*

Le BrPOT a été préparé en chauffant un excès de 4-bromo- phénol (35 mmol) avec du chlorure cyanurique (10mmol) à 200° pendant 5 h. Après refroidissement, le résidu brut a été extrait avec de l'éthanol bouillant et recristallisé dans du chloroforme, donnant le produit final $C_{21}H_{12}N_3O_3Br_3$ sous forme de poudre. Cette poudre a ensuite été dissoute dans un excès de mésitylène à 50° C et le produit final $C_{21}H_{12}N_3O_3Br_3 \cdot C_9H_{12}$ (BrPOT + TMB) a été obtenu sous forme de petits cristaux par une lente évaporation de l'excès de mésitylène à température ambiante [66].

2.2.2.2 *Structure cristalline du complexe BrPOT + TMB déterminée par diffraction des rayons X à 150 K.*

Jetti (1999) [68] a montré qu'à partir de la diffraction des rayons X à température ambiante (294 K), que le complexe BrPOT + TMB cristallise dans le système hexagonal, groupe d'espace $P6_3/m$ avec les paramètres suivants : $a = b = 15.573(2) \text{ \AA}$, $c = 7.042(14) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$, $Z = 2$ et un facteur d'affinement $R = 16,90 \%$. Nous avons repris l'étude cristallographique cette fois –ci à la température de 150K.

De petits monocristaux sous forme de prisme adaptées à la diffraction des rayons X ont été cultivés à partir d'une solution de BrPOT dans du Mesitylène (TMB). Les intensités ont été enregistrées et collectées en utilisant un diffractomètre de type Bruker APEXII et un détecteur bidimensionnelle CCD.

Dans le (tableau IV.25) sont rassemblés les données expérimentales se rapportant au complexe BrPOT + TMB, la collecte des données des intensités relatives aux facteurs de structure observés et les paramètres utilisés. La résolution a été faite à l'aide du programme SIR 92 [9] et les affinements de la structure ont été effectués avec le progiciel SHELIXL 2015[10], Ils ont porté sur 355 paramètres.

Notre affinement a été fait en utilisant comme base de départ, le modèle proposé par Jetti [68] et Nangia [67]. L'enregistrement des intensités a révélé que le complexe BrPOT + TMB cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1$ ($x, y, z ; -x, y+1/2, -z$) avec les paramètres suivants : $a = 15.384(9) \text{ \AA}$, $b = 6.973(4) \text{ \AA}$, $c = 15.532 (10) \text{ \AA}$, $\beta = 118.952 (19)$ et $Z = 2$ (tableau IV.25)

Tableau IV.25 : Résumé des données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline du complexe BrPot⁺ TMB à 150K à 150K.

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₂₁ H ₁₂ Br ₃ N ₃ O ₃ ·C ₉ H ₁₂
Masse molaire	714.25
Système cristallin	Monoclinic
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> (Å)	15.384 (9)
<i>b</i> (Å)	6.973 (4)
<i>c</i> (Å)	15.532 (10)
β (°)	118.952 (19)
Z	2
V (Å ³)	1457.9 (15)
Densité calculée (Mg m ⁻³)	1.627
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	8671
Forme du cristal	Prisme
Couleur du cristal	Transparent
F(000)	708
μ mm ⁻¹	4.19
Collecte des données	
Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoK α (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	Bruker APEXII
Méthode de collection de données	CCD
Correction d'absorption	Multi-scan (SADABS; Bruker, 2006)
Nombre de réflexions mesurées	3616
Nombre de réflexions indépendantes	3616
<i>R</i> _{int} %	0.082
θ _{min} (°)	28.1
θ _{max} (°)	1.5
<i>h</i>	-19 → <i>h</i> → 17
<i>k</i>	-0 → <i>k</i> → 9
<i>l</i>	-0 → <i>l</i> → 20
Données de l'affinement	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F ²
Nombre de réflexions utilisées	3616
Nombre de paramètres affinés	355
Critère sur les réflexions utilisées	$I \geq 2 \sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Paramètres contraints
Facteur d'affinement R%	6.3
Facteur d'affinement pondéré R _w %	19.4
S	1.03
(Δ/σ) max	0.001
$\Delta\rho$ max(eÅ ⁻³)	1.33
$\Delta\rho$ min(eÅ ⁻³)	-1.20
Résolution de la structure	SIR92 [9]
Affinement de la structure	SHELIXL [10]
Représentation graphique	MERCURY [13] ORTEP [8]

L'analyse d'une dernière synthèse de Fourier différence n'a pas révélé de résidus significatifs ($\Delta\rho_{\max} = 1.33 \text{ e \AA}^{-3}$ et $\Delta\rho_{\min} = -1.20 \text{ e \AA}^{-3}$). Les atomes d'hydrogène sont introduits dans leurs positions idéales en utilisant le programme hydro et sont entraînés au cours de leurs affinements par les atomes de carbone avec lesquels ils sont liés en 'riding' ($R = 6.30 \%$, $R_w = 19.40 \%$, $S = 1.03$). La structure moléculaire résolue par diffraction des rayons X du complexe BrPOT + TMB est illustrée dans la figure IV.38.

L'exploitation des résultats de la diffraction des rayons X, indique que le complexe BrPOT (hôte) + TMB (encagé) cristallise dans le système monoclinique ($P2_1$) avec deux molécules dans l'unité asymétrique ainsi que dans la maille cristalline (figure IV.39).

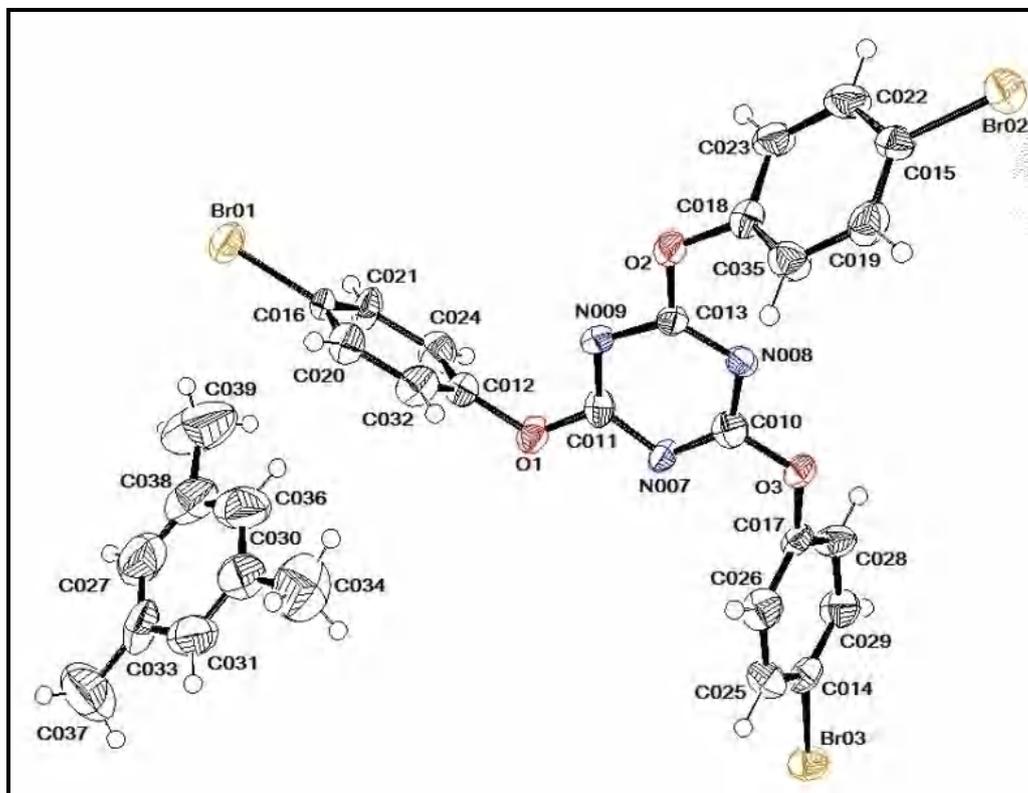


Figure IV.38 : Structure cristalline du complexe BrPOT + TMB à 150K, avec des ellipsoïdes de déplacements atomiques tracés à 50% de probabilité.

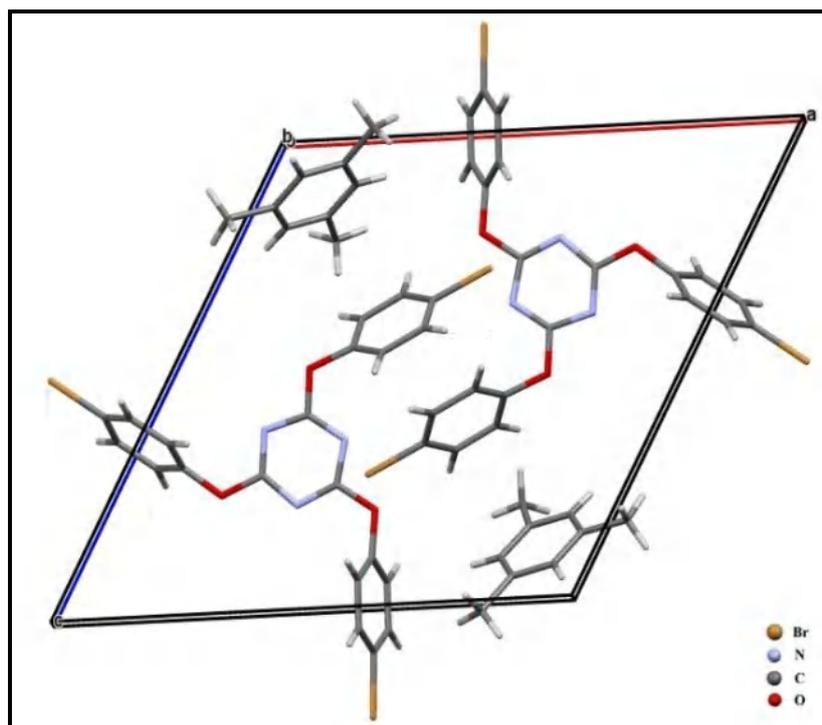


Figure IV.39 : Vue du complexe BrPOT + TMB au sein de l'unité asymétrique obtenue par la DRX à 150K.

Les tableaux IV.26 et IV 27, résument respectivement l'ensemble des coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres de déplacement atomiques du complexe BrPOT + TMB. Selon ces tableaux, il est observé que les paramètres de déplacement ne présentent aucune agitation thermique significative.

Tableau IV.26 : Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement atomiques du Mesitylène engagé dans le 2, 4,6-tris (4-bromophenoxy) -1, 3,5-triazine à 150 K.

C₂₁H₁₂Br₃N₃O₃-C₉H₁₂				
Atomes	X	y	z	<i>U</i>_{iso}*/<i>U</i>_{eq}
Br01	1.23689 (6)	0.6992 (3)	0.52279 (7)	0.0443 (3)
Br02	0.48116 (7)	0.6914 (2)	0.71606 (7)	0.0439 (3)
Br03	0.28352 (6)	0.6953 (3)	-0.23014 (6)	0.0434 (3)
O2	0.7396 (4)	0.711 (2)	0.5217 (4)	0.0358 (15)
O3	0.4769 (4)	0.693 (2)	0.2131 (4)	0.0401 (15)
O1	0.7917 (4)	0.7041 (19)	0.2590 (4)	0.0365 (13)
N007	0.6343 (4)	0.697 (2)	0.2308 (4)	0.0294 (14)
N008	0.6026 (5)	0.696 (2)	0.3664 (5)	0.0297 (14)
N009	0.7700 (4)	0.703 (2)	0.3949 (5)	0.0319 (15)
C010	0.5766 (6)	0.695 (3)	0.2711 (6)	0.0356 (19)

C011	0.7317 (5)	0.701 (2)	0.2987 (6)	0.0298 (17)
C012	0.8950 (6)	0.709 (3)	0.3232 (6)	0.035 (2)
C013	0.6993 (5)	0.702 (3)	0.4229 (6)	0.0301 (17)
C014	0.3447 (6)	0.696 (3)	-0.0903 (6)	0.0347 (19)
C015	0.5624 (6)	0.698 (3)	0.6549 (6)	0.0357 (18)
C016	1.0970 (5)	0.705 (3)	0.4399 (5)	0.0304 (17)
C017	0.4377 (6)	0.689 (2)	0.1111 (6)	0.0298 (19)
C018	0.6744 (6)	0.714 (3)	0.5622 (6)	0.032 (2)
C019	0.5519 (8)	0.8531 (17)	0.5945 (8)	0.045 (3)
H019	0.5077	0.9519	0.5853	0.054*
C020	1.0437 (9)	0.8652 (15)	0.4324 (9)	0.037 (3)
H020	1.0759	0.9753	0.467	0.044*
C021	1.0508 (8)	0.5438 (19)	0.3872 (10)	0.044 (3)
H021	1.0878	0.4352	0.3916	0.053*
C022	0.6286 (8)	0.5534 (19)	0.6714 (8)	0.049 (3)
H022	0.6354	0.4529	0.7135	0.058*
C023	0.6854 (8)	0.5591 (19)	0.6241 (8)	0.046 (3)
H023	0.7302	0.4614	0.6335	0.055*
C024	0.9476 (9)	0.544 (2)	0.3267 (9)	0.048 (3)
H024	0.9149	0.4359	0.2898	0.058*
C025	0.3949 (9)	0.8555 (15)	-0.0403 (8)	0.039 (3)
H025	0.3974	0.9639	-0.0739	0.047*
C026	0.4433 (9)	0.8529 (18)	0.0642 (9)	0.045 (3)
H026	0.4781	0.9597	0.1003	0.054*
C027	1.1833 (12)	0.836 (3)	0.0964 (15)	0.093 (6)
H027	1.2296	0.7775	0.0828	0.112*
C028	0.3865 (8)	0.5359 (17)	0.0594 (8)	0.042 (3)
H028	0.3828	0.4279	0.0926	0.051*
C029	0.3384 (9)	0.5346 (19)	-0.0432 (9)	0.048 (3)
H029	0.3032	0.4275	-0.0785	0.058*
C030	1.0453 (11)	1.013 (3)	0.1387 (11)	0.076 (5)
C031	1.0706 (11)	1.093 (2)	0.0740 (11)	0.072 (4)
H031	1.0406	1.2079	0.0431	0.086*
C032	0.9438 (9)	0.8652 (16)	0.3748 (9)	0.042 (3)
H032	0.9081	0.9756	0.3708	0.05*

C033	1.1409 (9)	1.008 (3)	0.0525 (12)	0.075 (5)
C034	0.9669 (13)	1.109 (3)	0.1592 (15)	0.106 (7)
H03A	0.9877	1.2368	0.1827	0.16*
H03B	0.9599	1.0361	0.208	0.16*
H03C	0.9044	1.1126	0.0996	0.16*
C035	0.6115 (8)	0.8558 (16)	0.5466 (8)	0.043 (3)
H035	0.606	0.9565	0.505	0.051*
C036	1.0870 (14)	0.835 (3)	0.1806 (12)	0.088 (6)
H036	1.0678	0.7741	0.2219	0.106*
C037	1.1673 (17)	1.103 (3)	-0.0189 (17)	0.112 (7)
H03D	1.1989	1.0111	-0.0408	0.169*
H03E	1.2118	1.2077	0.0131	0.169*
H03F	1.108	1.1498	-0.0744	0.169*
C038	1.1568 (13)	0.752 (2)	0.1606 (14)	0.077 (5)
C039	1.1943 (19)	0.562 (4)	0.2110 (18)	0.144 (10)
H03G	1.2289	0.5808	0.2809	0.216*
H03H	1.2387	0.5074	0.1906	0.216*
H03I	1.1392	0.477	0.1935	0.216*

Tableau IV.27 : Paramètres de déplacement anisotropes du Mesitylène engagé dans encagé dans le 2, 4,6-tris (4-bromophenoxy) -1, 3,5-triazine à 150 °k en (\AA^2).

C₂₁H₁₂Br₃N₃O₃-C₉H₁₂						
Atomes	<i>U</i>¹¹	<i>U</i>²²	<i>U</i>³³	<i>U</i>¹²	<i>U</i>¹³	<i>U</i>²³
Br01	0.0288 (4)	0.0450 (6)	0.0493 (5)	0.0015 (9)	0.0111 (4)	0.0015 (10)
Br02	0.0460 (5)	0.0459 (6)	0.0461 (5)	-0.0009 (10)	0.0273 (4)	0.0008 (10)
Br03	0.0451 (5)	0.0447 (5)	0.0320 (4)	-0.0010 (10)	0.0120 (4)	-0.0012 (9)
O2	0.026 (3)	0.049 (4)	0.028 (3)	-0.003 (5)	0.010 (2)	-0.001 (5)
O3	0.023 (3)	0.060 (4)	0.027 (3)	-0.006 (6)	0.004 (2)	0.004 (6)
O1	0.027 (3)	0.047 (4)	0.031 (3)	-0.005 (6)	0.010 (2)	-0.007 (6)
N007	0.019 (3)	0.042 (4)	0.023 (3)	0.004 (7)	0.008 (2)	-0.003 (7)
N008	0.030 (3)	0.033 (4)	0.025 (3)	-0.006 (7)	0.013 (3)	0.002 (7)
N009	0.027 (3)	0.036 (4)	0.030 (3)	0.007 (7)	0.011 (3)	0.010 (7)
C010	0.038 (4)	0.026 (4)	0.039 (4)	-0.008 (8)	0.015 (4)	-0.004 (9)
C011	0.028 (4)	0.027 (4)	0.036 (4)	-0.007 (8)	0.016 (3)	-0.011 (8)
C012	0.030 (4)	0.038 (5)	0.037 (4)	0.002 (8)	0.016 (3)	0.004 (9)

C013	0.027 (4)	0.026 (4)	0.033 (4)	0.002 (8)	0.012 (3)	0.009 (8)
C014	0.028 (4)	0.036 (5)	0.037 (4)	0.008 (9)	0.012 (3)	-0.006 (9)
C015	0.038 (4)	0.040 (5)	0.028 (4)	0.001 (10)	0.015 (3)	0.002 (9)
C016	0.019 (3)	0.041 (5)	0.028 (4)	-0.004 (8)	0.009 (3)	0.003 (8)
C017	0.022 (3)	0.027 (5)	0.034 (4)	0.005 (7)	0.008 (3)	0.002 (7)
C018	0.028 (4)	0.034 (6)	0.028 (4)	-0.004 (7)	0.011 (3)	-0.013 (7)
C019	0.037 (6)	0.039 (6)	0.057 (7)	0.010 (5)	0.021 (5)	0.005 (6)
C020	0.039 (6)	0.022 (5)	0.048 (7)	-0.004 (5)	0.019 (5)	-0.009 (5)
C021	0.021 (5)	0.044 (7)	0.063 (8)	0.006 (5)	0.017 (5)	0.000 (7)
C022	0.054 (7)	0.049 (7)	0.045 (6)	0.019 (6)	0.025 (6)	0.021 (6)
C023	0.043 (6)	0.054 (7)	0.039 (6)	0.018 (6)	0.019 (5)	0.014 (6)
C024	0.048 (7)	0.049 (7)	0.043 (7)	-0.016 (6)	0.018 (6)	-0.012 (6)
C025	0.053 (7)	0.021 (5)	0.047 (6)	-0.007 (5)	0.027 (6)	-0.003 (5)
C026	0.042 (6)	0.041 (6)	0.041 (6)	-0.010 (6)	0.011 (5)	-0.012 (5)
C027	0.057 (9)	0.089 (13)	0.112 (14)	0.015 (10)	0.024 (10)	0.017 (12)
C028	0.045 (6)	0.031 (6)	0.037 (6)	-0.004 (6)	0.008 (5)	0.004 (5)
C029	0.045 (7)	0.044 (7)	0.045 (7)	-0.008 (6)	0.014 (6)	-0.003 (6)
C030	0.065 (9)	0.096 (13)	0.056 (9)	-0.007 (9)	0.021 (7)	0.006 (9)
C031	0.072 (9)	0.060 (9)	0.059 (9)	-0.003 (8)	0.012 (7)	0.010 (7)
C032	0.045 (6)	0.022 (5)	0.052 (7)	0.008 (5)	0.019 (6)	-0.003 (5)
C033	0.031 (6)	0.093 (12)	0.092 (11)	0.000 (8)	0.024 (7)	-0.004 (10)
C034	0.094 (13)	0.137 (18)	0.108 (15)	0.010 (12)	0.064 (12)	-0.019 (13)
C035	0.051 (6)	0.033 (6)	0.050 (7)	0.004 (6)	0.028 (5)	0.009 (5)
C036	0.096 (13)	0.081 (12)	0.055 (9)	-0.015 (11)	0.010 (9)	0.009 (9)
C037	0.125 (16)	0.111 (15)	0.137 (18)	-0.006 (13)	0.092 (15)	0.023 (14)
C038	0.070 (9)	0.041 (10)	0.081 (10)	0.005 (7)	0.006 (8)	-0.003 (7)
C039	0.14 (2)	0.093 (16)	0.118 (19)	0.028 (16)	0.000 (15)	0.015 (15)

Les longueurs, les angles de liaison et les angles de torsion du complexe BrPOT + TMB sont similaires à ceux cités dans la littérature (tableaux IV.28 - 30).

Tableau IV.28 : Longueurs de liaison en(Å) du Mesitylene engagé dans le 2, 4,6-tris (4-bromophenoxy) -1, 3,5-triazine obtenues par la DRX à 150K

C₂₁H₁₂Br₃N₃O₃-C₉H₁₂			
Longueurs	Valeurs(Å)	Longueurs	Valeurs(Å)
Br01—C016	1.900 (7)	C022—C023	1.388 (16)

Br02—C015	1.901 (8)	C022—H022	0.93
Br03—C014	1.904 (8)	C023—H023	0.93
O2—C013	1.350 (10)	C024—H024	0.93
O2—C018	1.418 (10)	C025—C026	1.421 (16)
O3—C010	1.352 (10)	C025—H025	0.93
O3—C017	1.396 (10)	C026—H026	0.93
O1—C011	1.337 (10)	C027—C033	1.38 (2)
O1—C012	1.409 (9)	C027—C038	1.38 (3)
N007—C010	1.310 (11)	C027—H027	0.93
N007—C011	1.352 (9)	C028—C029	1.394 (16)
N008—C013	1.312 (10)	C028—H028	0.93
N008—C010	1.333 (11)	C029—H029	0.93
N009—C011	1.314 (11)	C030—C031	1.36 (2)
N009—C013	1.354 (10)	C030—C036	1.40 (2)
C012—C032	1.347 (19)	C030—C034	1.54 (2)
C012—C024	1.39 (2)	C031—C033	1.41 (2)
C014—C025	1.362 (17)	C031—H031	0.93
C014—C029	1.371 (19)	C032—H032	0.93
C015—C022	1.366 (18)	C033—C037	1.51 (2)
C015—C019	1.390 (18)	C034—H03A	0.96
C016—C020	1.354 (19)	C034—H03B	0.96
C016—C021	1.372 (19)	C034—H03C	0.96
C017—C028	1.337 (18)	C035—H035	0.93
C017—C026	1.383 (19)	C036—C038	1.38 (3)
C018—C035	1.322 (17)	C036—H036	0.93
C018—C023	1.400 (19)	C037—H03D	0.96
C019—C035	1.433 (16)	C037—H03E	0.96
C019—H019	0.93	C037—H03F	0.96
C020—C032	1.353 (17)	C038—C039	1.50 (3)
C020—H020	0.93	C039—H03G	0.96
C021—C024	1.400 (16)	C039—H03H	0.96
C021—H021	0.93	C039—H03I	0.96

Tableau IV.29 : Angles de liaison en (°) du Mesitylene engagé dans le 2, 4,6-tris (4-bromophenoxy) -1, 3,5-triazine obtenues par la DRX à 150K

C₂₁H₁₂Br₃N₃O₃-C₉H₁₂			
Angles	Valeurs(°)	Angles	Valeurs(°)
C013—O2—C018	118.0 (6)	C026—C025—H025	120.7
C010—O3—C017	119.0 (6)	C017—C026—C025	118.7 (10)
C011—O1—C012	117.8 (6)	C017—C026—H026	120.6
C010—N007—C011	112.3 (7)	C025—C026—H026	120.6
C013—N008—C010	112.1 (7)	C033—C027—C038	119.7 (18)
C011—N009—C013	112.2 (6)	C033—C027—H027	120.2
N007—C010—N008	128.5 (7)	C038—C027—H027	120.2
N007—C010—O3	119.5 (7)	C017—C028—C029	121.6 (12)
N008—C010—O3	112.0 (7)	C017—C028—H028	119.2
N009—C011—O1	119.7 (7)	C029—C028—H028	119.2
N009—C011—N007	127.2 (7)	C014—C029—C028	118.0 (11)
O1—C011—N007	113.2 (7)	C014—C029—H029	121
C032—C012—C024	120.0 (8)	C028—C029—H029	121
C032—C012—O1	123.6 (14)	C031—C030—C036	118.6 (18)
C024—C012—O1	116.3 (14)	C031—C030—C034	120.3 (18)
N008—C013—O2	120.7 (7)	C036—C030—C034	121.0 (18)
N008—C013—N009	127.8 (7)	C030—C031—C033	121.7 (16)
O2—C013—N009	111.5 (6)	C030—C031—H031	119.1
C025—C014—C029	122.2 (9)	C033—C031—H031	119.1
C025—C014—Br03	118.9 (10)	C012—C032—C020	121.4 (11)
C029—C014—Br03	118.9 (10)	C012—C032—H032	119.3
C022—C015—C019	122.2 (9)	C020—C032—H032	119.3
C022—C015—Br02	119.9 (10)	C027—C033—C031	119.0 (17)
C019—C015—Br02	117.9 (10)	C027—C033—C037	120.9 (17)
C020—C016—C021	120.5 (8)	C031—C033—C037	120.0 (17)
C020—C016—Br01	121.1 (11)	C030—C034—H03A	109.5
C021—C016—Br01	118.3 (11)	C030—C034—H03B	109.5
C028—C017—C026	120.8 (9)	H03A—C034—H03B	109.5
C028—C017—O3	120.2 (13)	C030—C034—H03C	109.5
C026—C017—O3	118.6 (13)	H03A—C034—H03C	109.5
C035—C018—C023	122.5 (9)	H03B—C034—H03C	109.5

C035—C018—O2	122.6 (14)	C018—C035—C019	119.3 (11)
C023—C018—O2	114.8 (12)	C018—C035—H035	120.3
C015—C019—C035	117.9 (10)	C019—C035—H035	120.3
C015—C019—H019	121.1	C038—C036—C030	119.9 (17)
C035—C019—H019	121.1	C038—C036—H036	120
C032—C020—C016	120.2 (10)	C030—C036—H036	120
C032—C020—H020	119.9	C033—C037—H03D	109.5
C016—C020—H020	119.9	C033—C037—H03E	109.5
C016—C021—C024	119.5 (11)	H03D—C037—H03E	109.5
C016—C021—H021	120.2	C033—C037—H03F	109.5
C024—C021—H021	120.2	H03D—C037—H03F	109.5
C015—C022—C023	118.9 (11)	H03E—C037—H03F	109.5
C015—C022—H022	120.6	C027—C038—C036	121.0 (15)
C023—C022—H022	120.6	C027—C038—C039	125 (2)
C022—C023—C018	119.2 (10)	C036—C038—C039	113 (2)
C022—C023—H023	120.4	C038—C039—H03G	109.5
C018—C023—H023	120.4	C038—C039—H03H	109.5
C012—C024—C021	118.3 (11)	H03G—C039—H03H	109.5
C012—C024—H024	120.9	C038—C039—H03I	109.5
C021—C024—H024	120.9	H03G—C039—H03I	109.5
C014—C025—C026	118.7 (10)	H03H—C039—H03I	109.5
C014—C025—H025	120.7		

Tableau IV.30 : Angles de torsion en (°) du Mesitylene encagé dans encagé dans le 2, 4,6-tris (4-bromophenoxy) -1, 3,5-triazine obtenues par la DRX à 150K

C₂₁H₁₂Br₃N₃O₃-C₉H₁₂			
Angles	Valeurs(°)	Angles	Valeurs(°)
C011—N007—C010—N008	0 (3)	C035—C018—C023—C022	-0.1 (18)
C011—N007—C010—O3	179.7 (17)	O2—C018—C023—C022	176.7 (10)
C013—N008—C010—N007	0 (2)	C032—C012—C024—C021	2.0 (19)
C013—N008—C010—O3	-179.1 (16)	O1—C012—C024—C021	178.0 (11)
C017—O3—C010—N007	1 (3)	C016—C021—C024—C012	-0.7 (19)
C017—O3—C010—N008	-179.2 (14)	C029—C014—C025—C026	0.8 (18)
C013—N009—C011—O1	179.0 (16)	Br03—C014—C025—C026	-177.8 (9)
C013—N009—C011—N007	0 (3)	C028—C017—C026—C025	-1.0 (18)

C012—O1—C011—N009	1 (2)	O3—C017—C026—C025	-173.8 (10)
C012—O1—C011—N007	179.6 (16)	C014—C025—C026—C017	0.0 (18)
C010—N007—C011—N009	-1 (3)	C026—C017—C028—C029	1.2 (19)
C010—N007—C011—O1	-179.6 (14)	O3—C017—C028—C029	173.9 (11)
C011—O1—C012—C032	-73.7 (18)	C025—C014—C029—C028	-0.7 (18)
C011—O1—C012—C024	110.5 (14)	Br03—C014—C029—C028	178.0 (9)
C010—N008—C013—O2	177.4 (17)	C017—C028—C029—C014	-0.3 (19)
C010—N008—C013—N009	-1 (3)	C036—C030—C031—C033	-3 (2)
C018—O2—C013—N008	1 (2)	C034—C030—C031—C033	-179.1 (15)
C018—O2—C013—N009	179.2 (15)	C024—C012—C032—C020	-1 (2)
C011—N009—C013—N008	1 (3)	O1—C012—C032—C020	-177.1 (11)
C011—N009—C013—O2	-177.8 (14)	C016—C020—C032—C012	0 (2)
C010—O3—C017—C028	114.7 (15)	C038—C027—C033—C031	0 (2)
C010—O3—C017—C026	-72.5 (18)	C038—C027—C033—C037	-179.2 (18)
C013—O2—C018—C035	-64.8 (19)	C030—C031—C033—C027	2 (2)
C013—O2—C018—C023	118.5 (14)	C030—C031—C033—C037	-179.5 (17)
C022—C015—C019—C035	1.6 (17)	C023—C018—C035—C019	0.0 (17)
Br02—C015—C019—C035	-178.6 (9)	O2—C018—C035—C019	-176.5 (10)
C021—C016—C020—C032	1.9 (19)	C015—C019—C035—C018	-0.7 (17)
Br01—C016—C020—C032	-178.4 (10)	C031—C030—C036—C038	4 (2)
C020—C016—C021—C024	-1.3 (19)	C034—C030—C036—C038	179.5 (15)
Br01—C016—C021—C024	179.0 (9)	C033—C027—C038—C036	1 (3)
C019—C015—C022—C023	-1.7 (18)	C033—C027—C038—C039	177.9 (17)
Br02—C015—C022—C023	178.5 (9)	C030—C036—C038—C027	-3 (2)
C015—C022—C023—C018	0.9 (18)	C030—C036—C038—C039	-180.0 (16)

La figure IV.40 montre une vue de la molécule du complexe BrPOT + TMB entourée par les proches voisins.

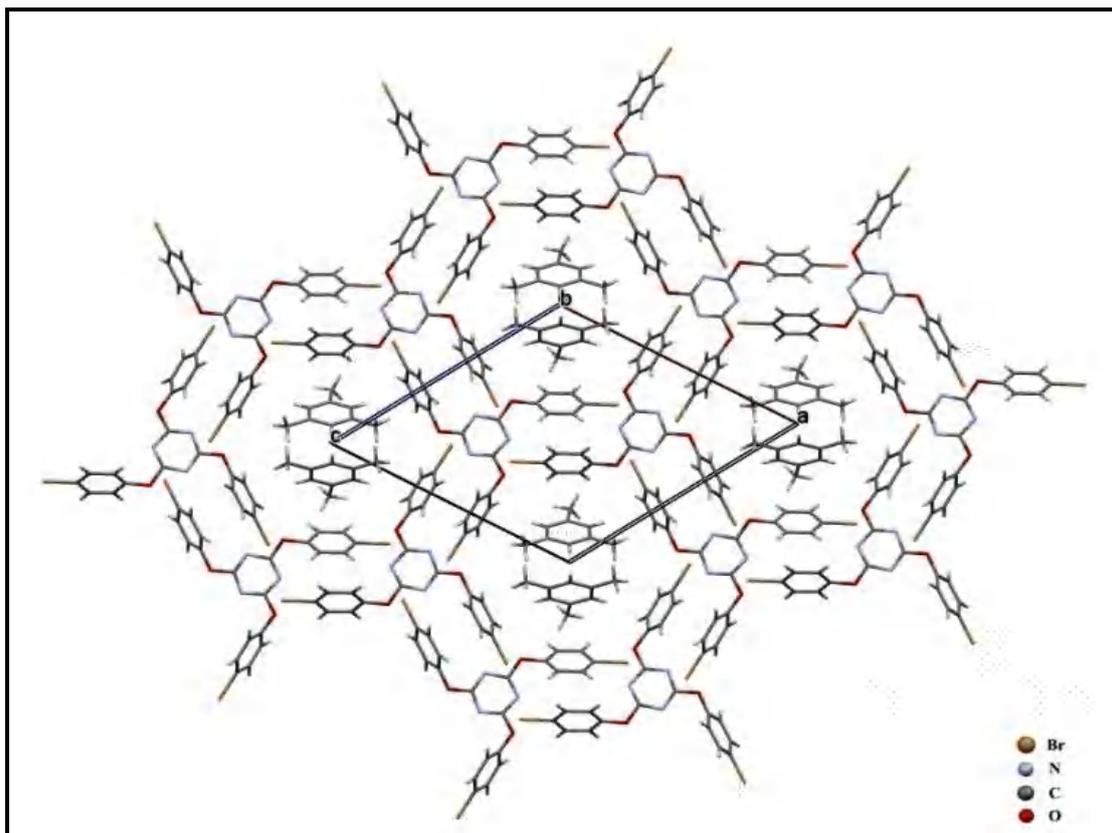


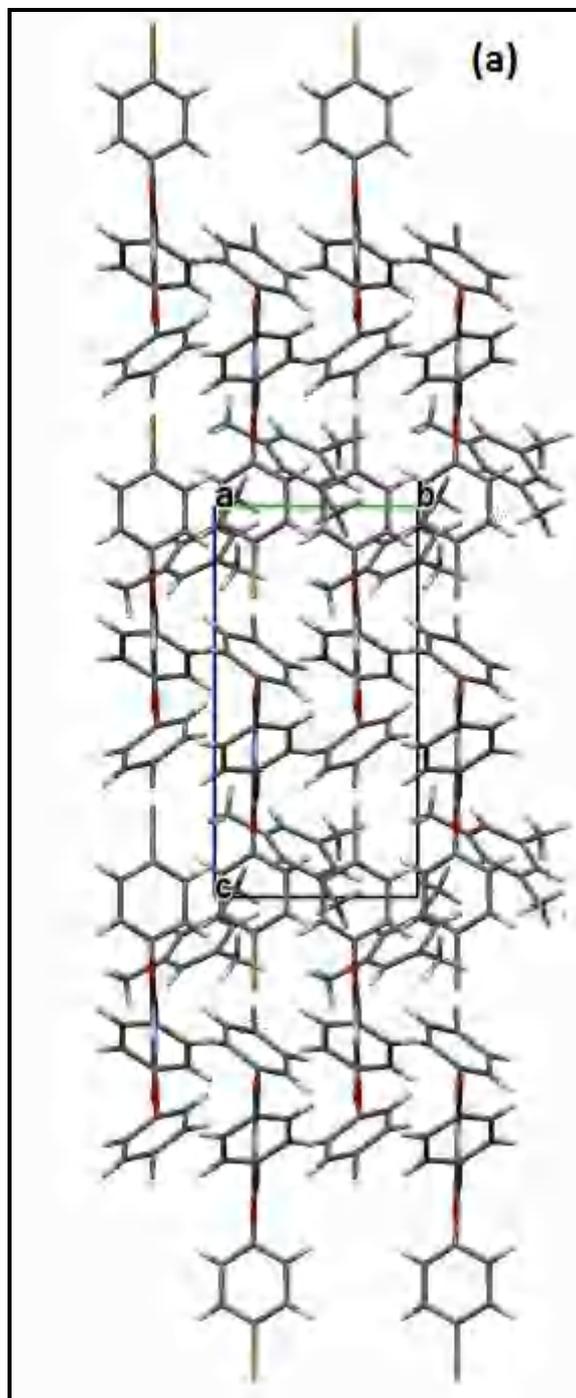
Figure IV.40 : Vue du complexe BrPOT + TMB obtenue par la DRX à 150K entourée par les proches voisins

L'empilement moléculaire du complexe BrPOT+TMB selon les trois axes cristallographiques *a*, *b* et *c*, est illustré dans la figure IV.41.

Il est constaté que l'inclusion du mésitylène (TMB) n'influe pas sur la direction et le sens de l'empilement moléculaire. Il se fait selon l'axe cristallographique le plus court, l'axe *b*. Les molécules du mésitylène sont situées aux sommets d'un losange à l'intérieur d'un canal formé par la molécule hôte. Le périmètre (8.33 Å) du cycle aromatique du mésitylène reste inchangé après son inclusion dans le BrPot (tableau IV.28). Le facteur de corrélation entre les longueurs de liaison de la molécule du DBNT avant et après inclusion dans la molécule hôte est de 0.9991.

L'empilement est légèrement différent de celui trouvé dans l'inclusion du Tribromobenzène (TBB) dans le BrPOT [69]. En effet dans le cas du complexe BrPOT+TBB, l'hôte a conservé sa symétrie hexagonale, les canaux étaient alignés le long de l'axe cristallographique *c*, les plans des molécules hôtes étant perpendiculaires à *c*.

Dans notre cas, celui du BrPOT+TMB, il y a une petite déformation des canaux menant à la cellule monoclinique. Les cycles phényle adjacents substitués par un brome sont parallèles (figure IV.41-b).



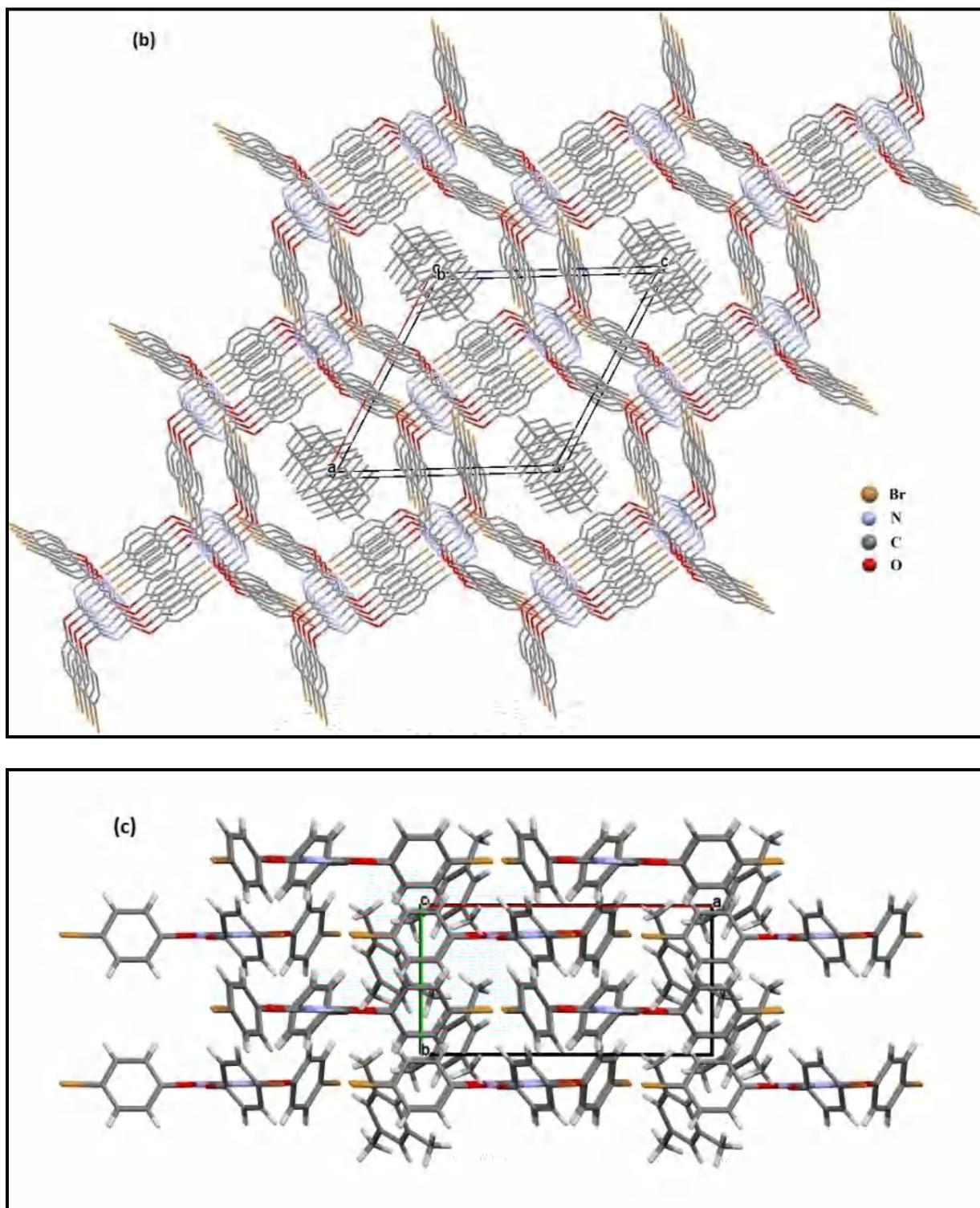


Figure IV.41 : Empilement moléculaire du complexe BrPOT+ TMB selon les trois axes cristallographiques *a*, *b* et *c*.

Les normales aux anneaux de mésitylène font alternativement un angle de $\pm 58,7$ degrés avec le double axe de symétrie *b*. L'atome de carbone dans chaque groupe méthyle d'une molécule Mes est à une distance comprise entre 3.8 et 4.4 Å de trois atomes de carbone

dans un «bras» de cycle benzénique d'une molécule BrPOT, c'est-à-dire proche du maximum d'énergie d'interaction entre deux atomes de carbone pour le modèle uni d'interactions (figure IV.42). Dans le complexe BrPOT+TMB, la cohésion du cristal est assurée par interaction intermoléculaire du type Br...Br ($\text{Br02}\dots\text{Br01} = 3.495 (1) \text{ \AA}$ [symétrie : $-1+x, y, z$]) (figure IV.43).

En utilisant les paramètres UNI, l'énergie d'interaction d'un groupe Me avec un cycle benzénique de l'hôte est à peu près de 2 kJ/mole, tandis que les interactions entre une molécule de BrPOT et les trois molécules de BrPOT adjacentes sont respectivement de -55.2, -56.2 et -57.0 kJoules /mole. Ceci est une indication de la faible énergie de cohésion du mésitylène invité par rapport à celle entre les molécules hôtes du réseau cristallin.

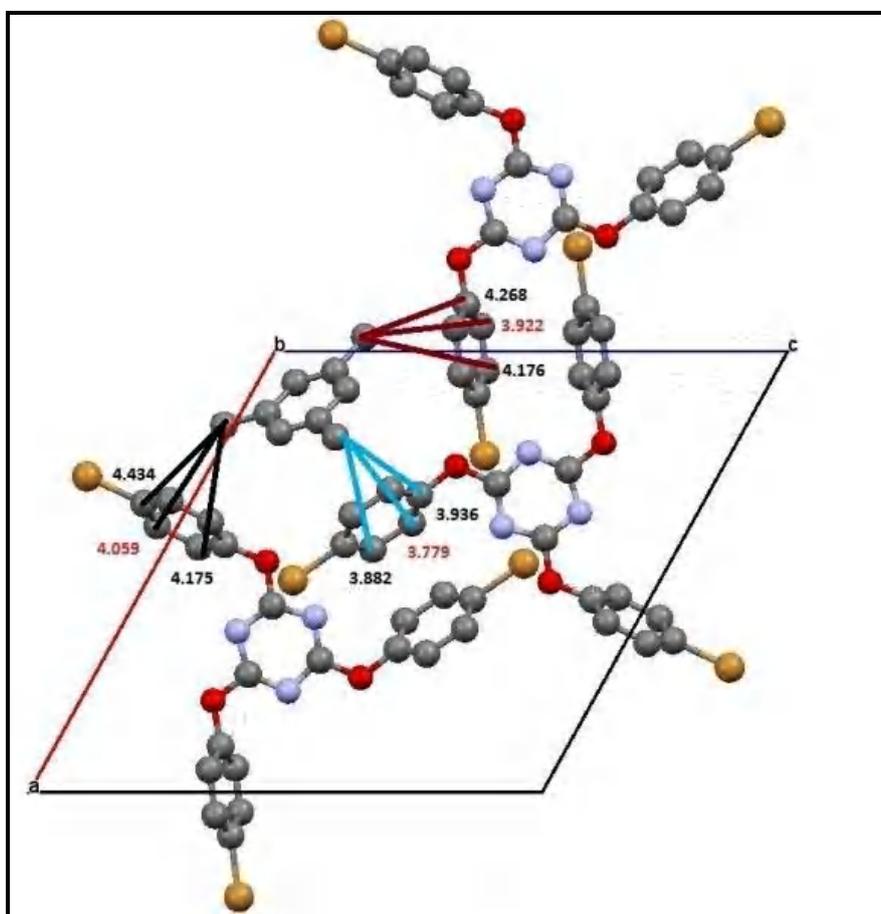


Figure IV.42 : Interaction intermoléculaire ente le carbone du groupement méthyle du composé d'inclusion (TMB) et les carbones du cycle aromatique de la cage hôte (BrPOT).

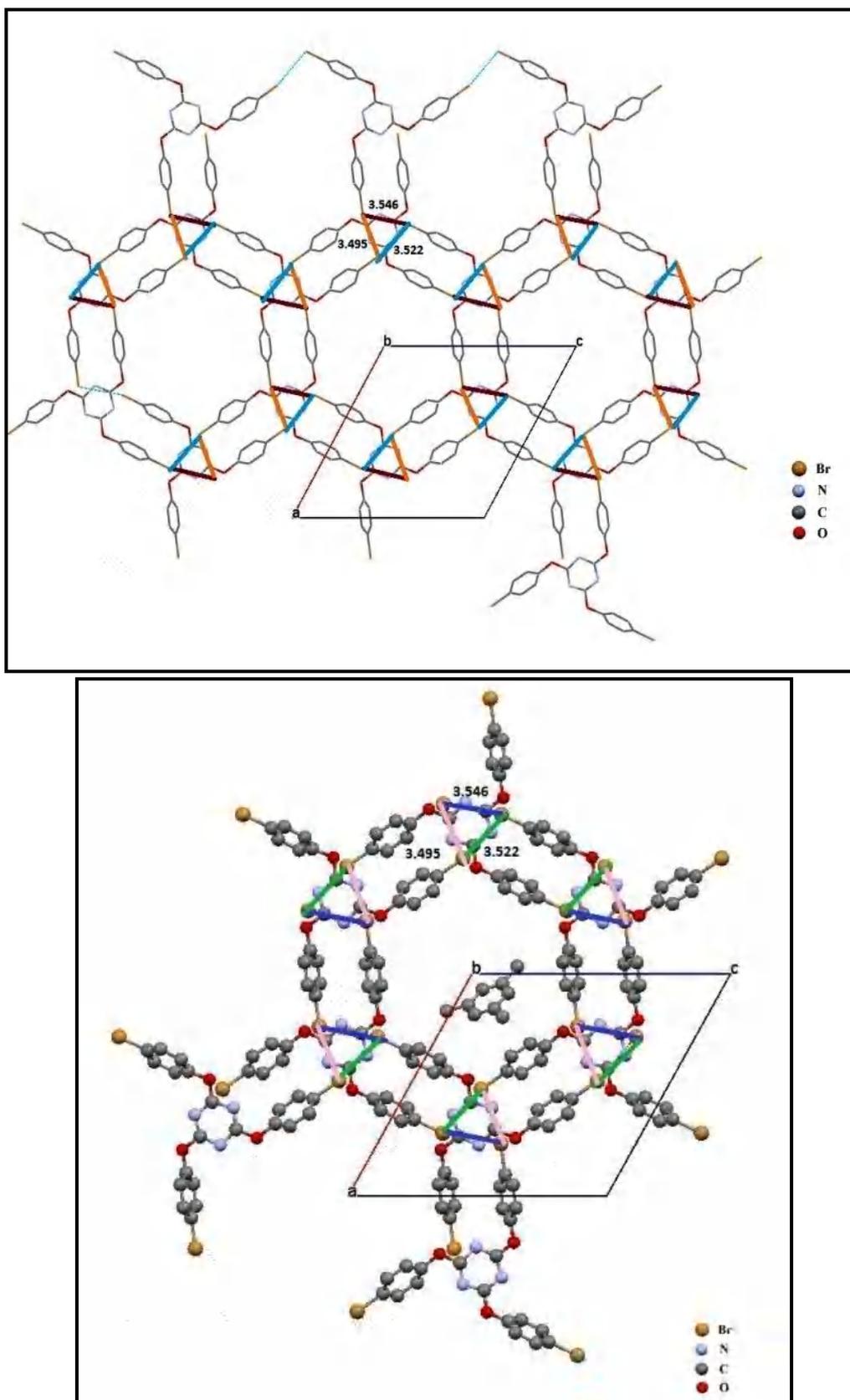


Figure IV.43 : Interaction intermoléculaire du type Br...Br dans le complexe BrPOT + TMB

2.2.2.3 Description de la surface d'Hirshfeld du BrPot + TMB

Pour l'identification des interactions intermoléculaires présentes dans le complexe BrPOT + TMB (figure IV.44), nous avons utilisé le même programme *CrystalExplorer17* [63] afin de faire une analyse de la surface d'Hirshfeld des empreintes digitales.

Les faces de la surface de Hirshfeld tridimensionnelles de ce complexe tracées sur d_{norme} dans la gamme de -0,111 à 1,264 au, sont illustrées au niveau des figures IV.44-a, IV.44-b et IV.44-c.

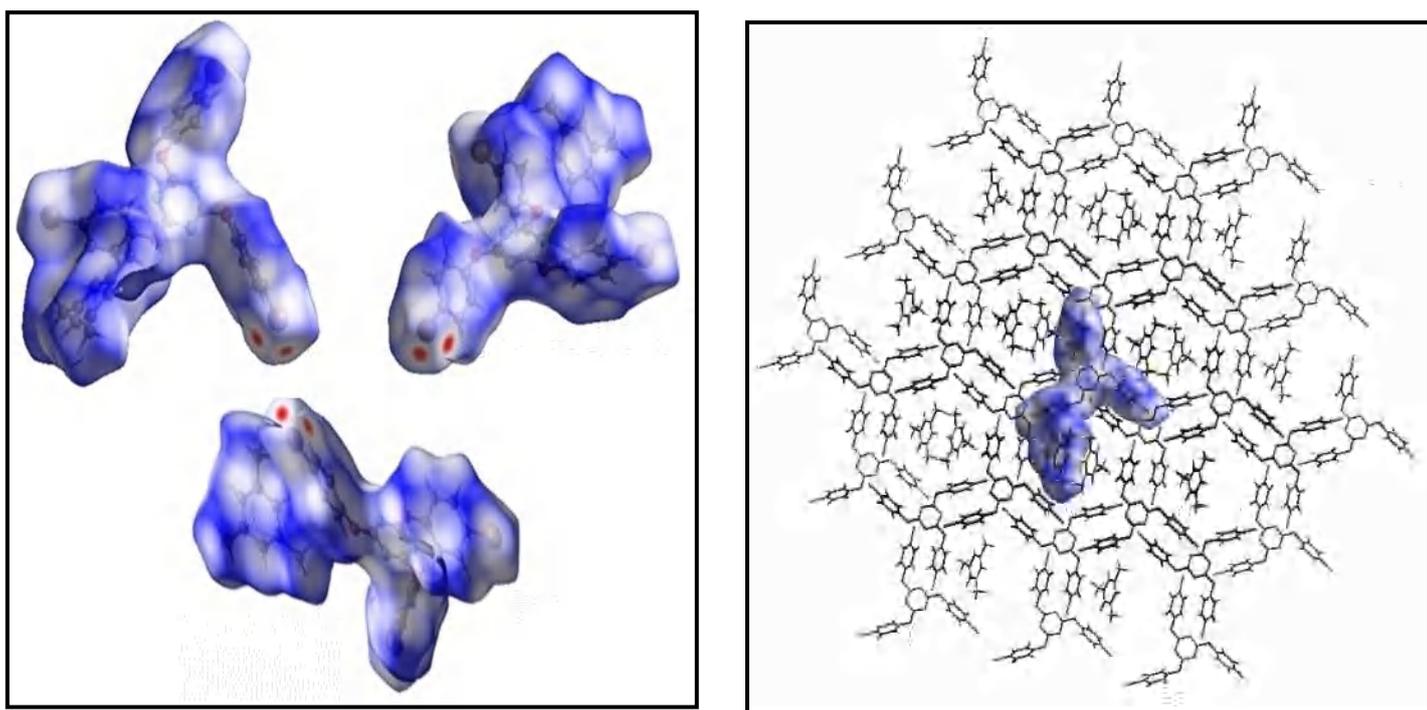


Figure IV.44 : Vue de la surface de Hirshfeld illustrée sur d_{norm} du complexe BrPOT + TMB.

En utilisant le même sous-programme TONTO [62] de Crystal Explorer 17 [63], et la même méthode Hartree-Fock avec la base standard STO-3G sur la gamme -0,005 u.a, nous avons pu tracer la cartographie du potentiel électrostatique de la surface d'Hirshfeld.

L'intervalle de ce potentiel est compris entre -0.076 u.a. (rouge) et 0.043 u.a. (bleu). Cette carte 3D du potentiel moléculaire électrostatique du complexe BrPOT + TMB, a révélé que les régions négatives (rouges foncées) sont concentrées autour des atomes de bromes de la cage hôte (BrPOT) ainsi que les atomes de carbone (rouges claires) du cycle aromatique de la molécule d'inclusion (TMB) figure IV.45-a. Les illustrations de la surface d'Hirshfeld projetée d'un côté sur l'indice de forme et de l'autre sur la courbure, sont représentées dans les figures IV.45-b et IV.45-c.

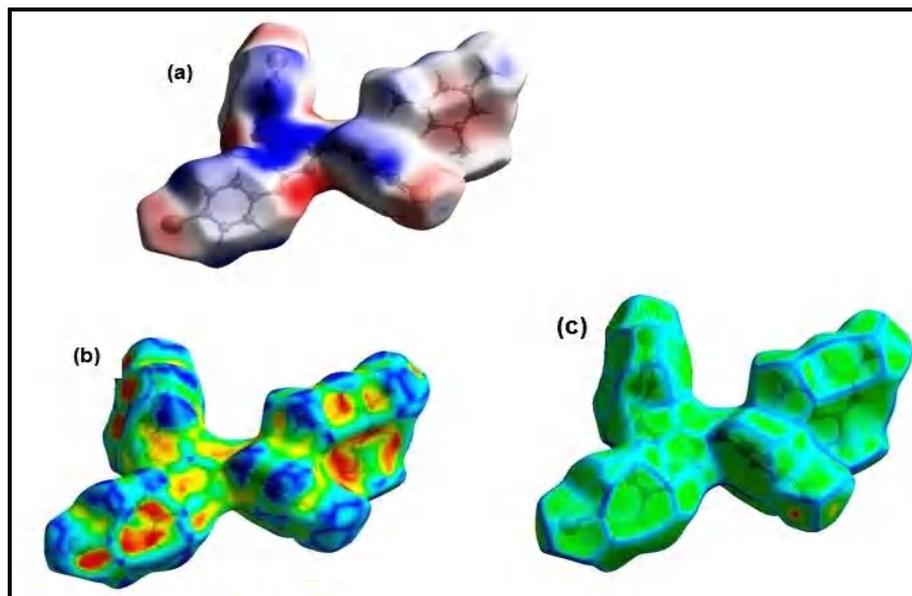


Figure IV.45 : Vues de la surface d'Hirshfeld du complexe BrPOT + TMB cartographiée sur a) : potentiel électrostatique calculé ; b) : Shape index et c) : Curvedness

Les projections 2D des points (di, de) de la surface Hirshfeld de la structure étudiée permettent de montrer les atomes participant à des contacts rapprochés. Les pourcentages de ces contacts sont rassemblés au niveau de la figure IV.47. Ces données sont caractéristiques des liaisons de type : H...H, C...H/H...C, O...H/H...O, N...H/H...N, Br...Br, C...Br/Br...C Br...N/N... Br, Br...H/H... Br, Br...O/O... Br, C...C.

Les plus importantes contributions des interactions intermoléculaires, sont celles qui se manifestent entre les atomes d'hydrogènes H...H et les atomes d'hydrogène et de carbone (C...H/H...C), avec des pourcentages respectifs de 35,0% et 24,4 % par rapport au total des interactions interatomiques. Ces deux courts contacts interatomiques assurent l'empilement moléculaire de ce complexe BrPOT + TMB.

Les contacts intermoléculaires du type : Br...Br, C...Br/Br...C forment des pointes faibles orientées vers le bas de la parcelle et occupent respectivement 4,3% et 3,9% du total des interactions intermoléculaires.

Le tracé des empreintes digitales bidimensionnelles (figure IV.47-c et IV.47-d), représentent les interactions conventionnelles par liaison hydrogène avec les atomes d'oxygène et d'azote, avec des pourcentages respectifs de 8,7% et 6,7% du total des interactions interatomiques.

Le reste des contacts intermoléculaires sont illustrés respectivement dans les figures IV.47-g, IV.47-h, IV.47-i, IV.47-j. Ces contacts sont du type : Br... N /N...Br, Br...H/H...Br, Br...O/O... Br, C...C et participent de façon faible à l'ensemble des contributions.

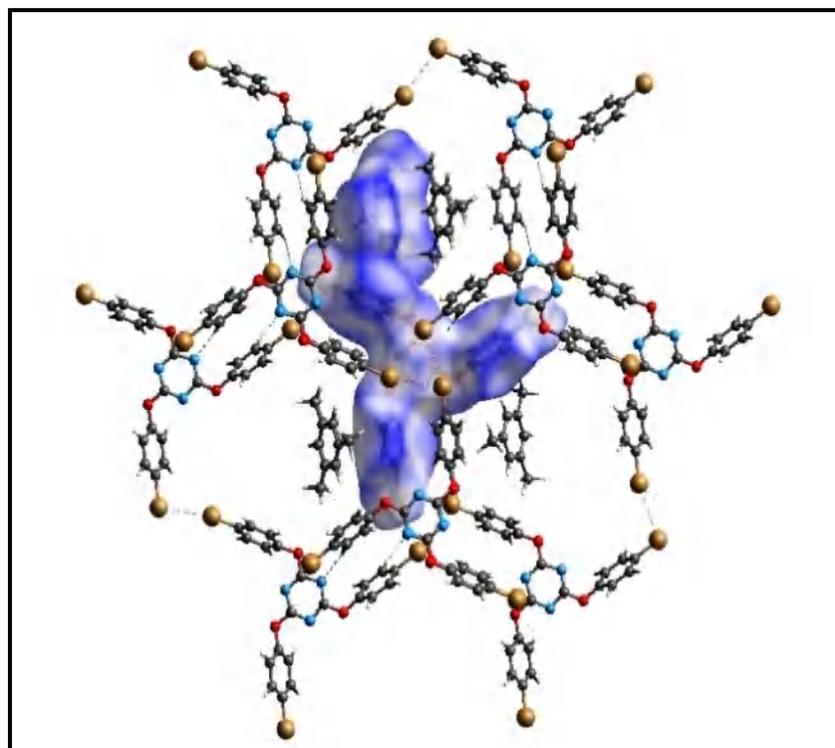
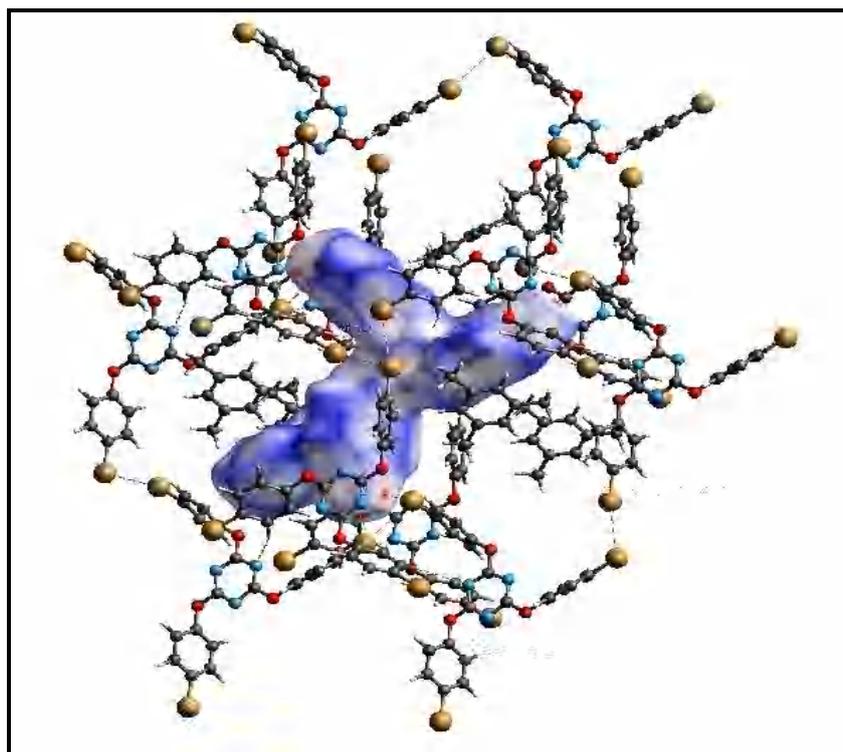


Figure IV.46 : L'environnement moléculaire avec les plus courtes distances du complexe BrPOT + TMB.

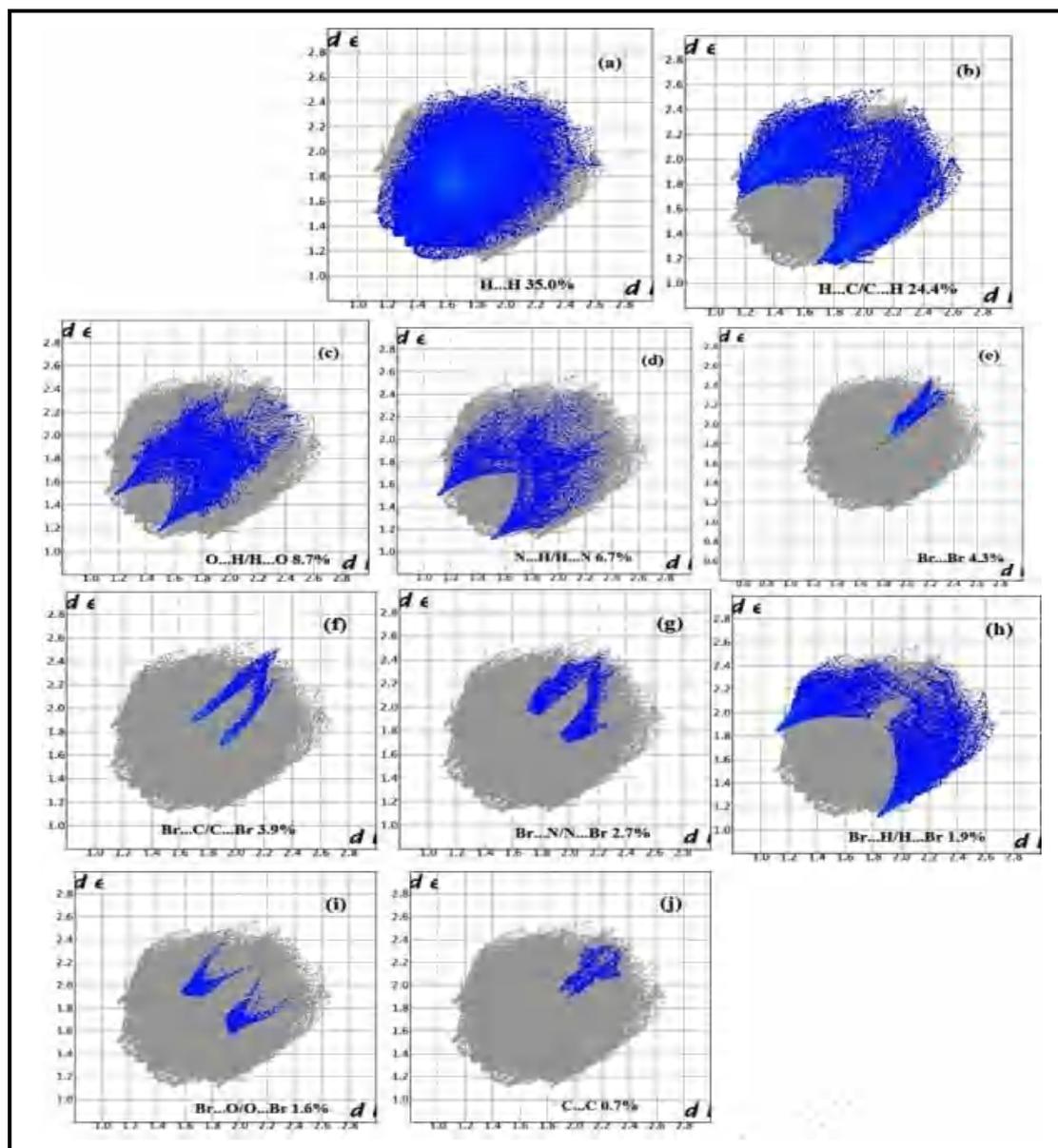


Figure IV.47 : Illustration schématique des projections 2D des contacts de la surface D'Hirshfeld du complexe BrPOT + TMB (a) H...H, (b) H...C/C...H, (c) O...H/H...O, (d) N...H/H...N, (e) Br ...Br, (f) Br...C/C... Br, (g) Br...N/N... Br, (h) Br...H/H... Br, (i) Br...O/O...Br, (j) C...C.

2.3 Résolution structurale par DRX du Tribromotoluène à 150K

2.3.1 Croissance des cristaux

Le composé 2, 4,6-Tribromotoluene ($C_7 H_5 Br_3$) est disponible dans le commerce et a été recristallisé dans une solution d'éthanol. Les monocristaux obtenus sont incolores et en forme d'aiguilles de plusieurs mm de longueur. L'examen des monocristaux au microscope polarisant et aux rayons X a révélé que les cristaux obtenus à partir de solutions sont généralement jumelés comme pour le cas du composé étudié plus haut le dibromonitrotoluene (DBNT).

2.3.2 Collecte des intensités

L'enregistrement des données cristallographiques du TBT est fait à $T = 150K$ par la diffraction des rayons X sur monocristal. Les données expérimentales se rapportant au cristal ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont résumées dans le tableau IV.31

Tableau IV.31 : Résumé des données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline du TBT à 150K.

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₇ H ₅ Br ₃
Masse molaire	328.84
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
a(Å)	14.3484 (11)
b(Å)	3.9955 (3)
c(Å)	15.6975 (12)
β(°)	110.519 (2)
Z	4
V (Å ³)	842.83 (11)
Taille du cristal (mm)	0.34 × 0.21 × 0.12
Densité calculée (Mg m ⁻³)	2.592
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	2989
Forme du cristal	Prisme
Couleur du cristal	Transparent
F(000)	608
μ mm ⁻¹	14.28
Collecte des données	
Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoKα (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	Bruker APEXII
Méthode de collection de données	CCD
Correction d'absorption	Multi-scan
Nombre de réflexions mesurées	6197
Nombre de réflexions indépendantes	1928
R _{int} %	0.027
θ _{min} (°)	2.4
θ _{max} (°)	27.5
h	-18→h→18
k	-4→k→5
l	-18→l→20
Données de l'affinement	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F ²
Nombre de réflexions utilisées	1928
Nombre de paramètres affinés	93
Critère sur les réflexions utilisées	I ≥ 2 σ _(I)
Traitement des hydrogènes	Paramètres contraints
Facteur d'affinement R%	2.5
Facteur d'affinement pondéré Rw%	4.9
S	1.08
(Δ/σ) max	0.001
Δρmax(eÅ ⁻³)	0.70
Δρmin(eÅ ⁻³)	-0.65
Résolution de la structure	SIR 2004 [9]
Affinement de la structure	SHELIXL [10] WINGX [8]
Représentation graphique	MERCURY [13] ORTEP-3 [8]

2.3.3 Détermination et affinement de la structure du TBT

La structure cristalline du TBT a été résolue à partir des méthodes directes grâce au programme SIR2004 [9], puis les affinements des facteurs de structure ont été menés par affinements des moindres carrés avec le programme Shelx 2018/3 [10] et ont porté sur 93 paramètres, ces derniers correspondent à 10 atomes (les atomes de carbone et de brome), chacun avec 3 coordonnées, 6 paramètres de déplacements atomiques, un facteur d'extinction et un facteur d'échelle.

Une fois toutes les positions des atomes non hydrogène affinées, on introduit dans l'affinement, les coordonnées des atomes d'hydrogène. Ces derniers sont introduits dans leurs positions idéales en utilisant le programme hydro et sont entraînés au cours de leurs affinements par les atomes de carbone avec lesquels ils sont liés en "riding".

Un dernier cycle d'affinement des coordonnées atomiques, des paramètres de déplacement atomiques anisotropes, (sans tenir compte des paramètres des déplacements isotropes des atomes d'hydrogènes et de leur positions atomiques) et de l'extinction du paramètre dans le calcul du facteur de structure a conduit aux résultats finaux rassemblés dans le (Tableau IV.31). Ainsi l'analyse d'une dernière synthèse de Fourier différence n'a pas révélé de résidus significatifs ($\Delta\rho_{\max} = 0.42 \text{ e \AA}^{-3}$ et $\Delta\rho_{\min} = -0.29 \text{ e \AA}^{-3}$).

2.3.4 Description et discussion de l'unité asymétrique

Le TBT ($\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$) cristallise dans le système monoclinique (P 21/n) avec 4 molécules par maille et les paramètres :

$a = 14.3484(11) \text{ \AA}$, $b = 3.9955(3) \text{ \AA}$, $c = 15.6975(12)$, $\beta = 110.519(2)^\circ$ (Figure IV.48).

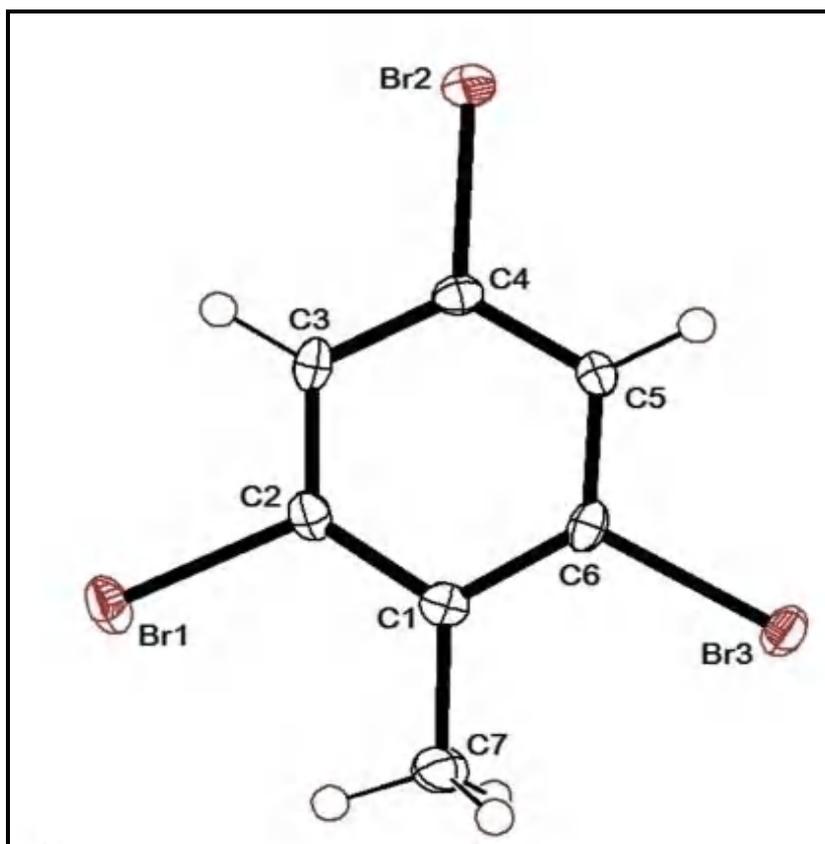


Figure IV.48 : Conformation moléculaire du 2, 4,6-tribromotoluène (TBT) à 150K avec des ellipsoïdes de déplacements atomiques tracés à 50% de probabilité.

Les positions atomiques et les paramètres d'agitation thermique isotropes et anisotropes sont présentés dans les tableaux IV.32-33.

Tableau IV.32 : Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement atomiques du TBT à 150 °k

Atomes	x	Y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Br1	0.68701 (2)	1.18762 (9)	0.84471 (2)	0.02351 (10)
Br2	0.36077 (2)	0.60522 (9)	0.90955 (2)	0.02044 (10)
Br3	0.35213 (2)	0.68698 (9)	0.55023 (2)	0.02088 (10)
C1	0.5156 (2)	0.9306 (8)	0.7029 (2)	0.0151 (7)
C2	0.5592 (2)	0.9823 (8)	0.7965 (2)	0.0165 (7)
C3	0.5158 (2)	0.8920 (8)	0.8588 (2)	0.0167 (7)
H3	0.548214	0.934507	0.921902	0.020*
C4	0.4234 (2)	0.7369 (8)	0.8266 (2)	0.0154 (7)
C5	0.3755 (2)	0.6790 (8)	0.7351 (2)	0.0148 (7)
H5	0.312062	0.574516	0.713540	0.018*
C6	0.4217 (2)	0.7759 (8)	0.6756 (2)	0.0156 (7)
C7	0.5638 (2)	1.0280 (9)	0.6357 (2)	0.0219 (8)

H7A	0.576650	0.826805	0.605878	0.033*
H7B	0.626764	1.142988	0.667500	0.033*
H7C	0.519404	1.177907	0.589887	0.033*

Tableau IV.33 : Paramètres de déplacement anisotropes en (\AA^2)

Atomes	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Br1	0.01425 (15)	0.0243 (2)	0.02664 (18)	-0.00447 (13)	0.00050 (13)	0.00205 (15)
Br2	0.02155 (16)	0.0246 (2)	0.01674 (16)	-0.00194 (14)	0.00871 (12)	0.00230 (14)
Br3	0.02070 (16)	0.0273 (2)	0.01272 (15)	-0.00059 (14)	0.00346 (12)	-0.00326 (14)
C1	0.0149 (14)	0.0130 (17)	0.0176 (15)	0.0034 (13)	0.0058 (12)	0.0028 (13)
C2	0.0139 (14)	0.0131 (17)	0.0191 (15)	-0.0009 (12)	0.0016 (12)	0.0024 (13)
C3	0.0176 (15)	0.0133 (17)	0.0146 (15)	0.0003 (13)	-0.0002 (12)	-0.0026 (13)
C4	0.0166 (14)	0.0153 (18)	0.0161 (15)	0.0033 (13)	0.0081 (12)	0.0007 (13)
C5	0.0123 (14)	0.0148 (17)	0.0163 (15)	-0.0015 (12)	0.0039 (12)	-0.0013 (13)
C6	0.0173 (14)	0.0134 (17)	0.0133 (14)	0.0030 (13)	0.0017 (12)	-0.0041 (13)
C7	0.0162 (15)	0.029 (2)	0.0213 (17)	0.0023 (14)	0.0074 (13)	0.0042 (15)

A partir des tableaux IV.32 et IV.33, nous observons que les paramètres de déplacement sont légèrement différents pour les atomes de brome. Ceci est valable également pour les atomes de carbone du cycle benzénique, ce qui prouve que la molécule du tribromotoluène ne présente aucun désordre à 150K (figure IV.49).

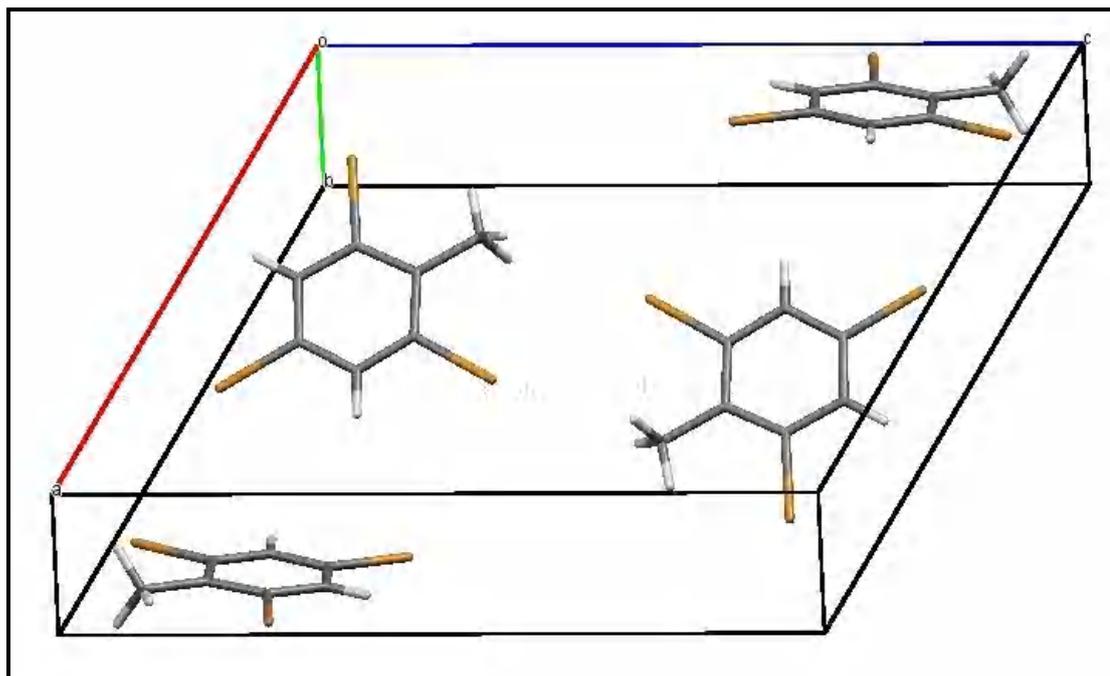


Figure IV.49 : Vue de l'unité asymétrique de la molécule du Tribromotoluène.

Les longueurs ainsi que les angles de liaisons sont présentés dans les tableaux IV.34 et IV.35.

Tableau IV.34 : Longueurs de liaison en (Å) du TBT obtenues par la DRX à 150°K

C₇H₅I₂NO₂	
Longueurs	Valeurs(Å)
Br1—C2	1.907 (3)
Br2—C4	1.898 (3)
Br3—C6	1.903 (3)
C1—C2	1.396 (4)
C1—C6	1.405 (4)
C1—C7	1.502 (4)
C2—C3	1.379 (5)
C3—C4	1.389 (4)
C3—H3	0.9500
C4—C5	1.377 (4)
C5—C6	1.376 (5)
C5—H5	0.9500
C7—H7A	0.9800
C7—H7B	0.9800
C7—H7C	0.9800

Tableau IV.35 : Angles de liaison en (°) du Tribromotoluène obtenues par la DRX à 150°K

C₇H₅I₂NO₂	
Angles	Valeurs(°)
C2—C1—C6	114.5 (3)
C2—C1—C7	123.6 (3)
C6—C1—C7	121.9 (3)
C3—C2—C1	124.1 (3)
C3—C2—Br1	116.2 (2)
C1—C2—Br1	119.7 (2)
C2—C3—C4	118.0 (3)
C2—C3—H3	121.0
C4—C3—H3	121.0
C5—C4—C3	121.2 (3)
C5—C4—Br2	119.1 (2)
C3—C4—Br2	119.7 (2)
C6—C5—C4	118.5 (3)
C6—C5—H5	120.8
C4—C5—H5	120.7
C5—C6—C1	123.7 (3)
C5—C6—Br3	116.5 (2)
C1—C6—Br3	119.8 (2)
C1—C7—H7A	109.5
C1—C7—H7B	109.5
H7A—C7—H7B	109.5
C1—C7—H7C	109.5
H7A—C7—H7C	109.5
H7B—C7—H7C	109.5

Tableau IV.36 : Angles de torsion en (°) du Tribromotoluène obtenues par la DRX à 150°K

C₇H₅I₂NO₂			
Angles	Valeurs(°)	Angles	Valeurs(°)
C6—C1—C2—C3	0.0 (5)	C3—C4—C5—C6	0.5 (5)
C7—C1—C2—C3	-179.6 (3)	Br2—C4—C5—C6	179.9 (2)
C6—C1—C2—Br1	179.7 (2)	C4—C5—C6—C1	0.2 (5)
C7—C1—C2—Br1	0.1 (5)	C4—C5—C6—Br3	179.7 (2)

C1—C2—C3—C4	0.7 (5)	C2—C1—C6—C5	-0.5 (5)
Br1—C2—C3—C4	-179.0 (2)	C7—C1—C6—C5	179.2 (3)
C2—C3—C4—C5	-0.9 (5)	C2—C1—C6—Br3	-179.9 (2)
C2—C3—C4—Br2	179.7 (2)	C7—C1—C6—Br3	-0.3 (4)

La longueur de liaison $C_{ar}-C_{me}$ est 1.502 (4) Å, la valeur moyenne des longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$ du noyau benzénique est de 1.387(4) Å alors que la moyenne des liaisons $C_{ar}-Br$ est de 1.903(3) Å. Toutes ces valeurs sont en accord avec ce qui est trouvé dans la littérature. La liaison adjacente à la liaison $C_{ar}-C_{me}$ ($C1-C6=1.405(4)$ Å) est la plus longue, ce constat est observé pour les composés isotypes étudiés précédemment.

Le méthyle CH_3 du tribromotoluène présente une liaison $C7-H7b$ contenu dans le plan moyen de la molécule et orienté vers l'atome Br1, ceci est aussi observé pour le composé du Dichloronitrotoluène.

Le méthyle CH_3 du tribromotoluène présente une liaison $C7-H7b$ contenu dans le plan moyen de la molécule et orientée vers l'atome Br1, ceci est aussi observé pour le composé du Dichloronitrotoluène. Le plus grand angle exocyclique $C_{ar}-C_{ar}-C_{me}$ ($C2-C1-C7=123.6(3)^\circ$) est situé du côté de la liaison $C_{me}-H$ coplanaire au plan moyen. Ceci s'explique par la forte interaction d'origine répulsive entre cette liaison coplanaire et l'halogène Br1.

Le plus petit angle endocyclique $C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}$ pointant vers l'halogène est celui en position para par rapport au méthyle avec une valeur de $123.3(3)^\circ$.

Dans la molécule du tribromotoluène, l'angle endocyclique en face du groupement méthyle a une valeur égale à $114.5(3)^\circ$, ce même angle prend respectivement une valeur égale à $114.7(3)^\circ$ pour le DBNT [70], $115.7(2)^\circ$ en ce qui concerne le DCNT [71] et $116.6(3)^\circ$ pour le composé DINT [64]. Cette différence dépend sensiblement de la nature des atomes d'halogène qui entourent les groupements méthyles de ces composés.

En ce qui concerne les angles exocycliques $C_{ar}-C_{ar}-Br$ situés du côté de la liaison $C_{ar}-C_{me}$, il est observé une égalité parfaite avec des valeurs respectives de $119.7(2)^\circ$ et $119.8(2)^\circ$, même si l'angle $C_{ar}-C_{ar}-C_{me}$ situé du côté de la liaison $C_{me}-H$ contenu dans le plan moyen de la molécule reste plus grand à cause de l'interaction de l'hydrogène H7 et Br1.

La planéité de la molécule constituant l'unité asymétrique de ce composé a été confirmée par la diffraction des rayons X, comme celles des autres produits isotypes présentés précédemment. L'atome C7 s'écarte du plan moyen de la molécule de $-0.005(1)$ Å, par contre les atomes de brome s'éloignent hors du plan moyen du cycle, respectivement avec les déviations suivantes : $0.003(3)$ pour les atomes Br3 et Br 1 et $-0.012(3)$ pour l'atome Br2.

Les figures IV.51-52-53 illustrent l'empilement moléculaire du TBT selon les trois axes cristallographiques a, b et c .

Dans la molécule du TBT, l'empilement moléculaire se fait suivant l'axe cristallographique le plus court b (figure IV. 52).la cohésion du cristal est assurée par l'interaction C—Br...H .Ce résultat consolide les constatations faites autour de l'empilement moléculaire des produits isotypes étudiés dans cette section de la thèse.

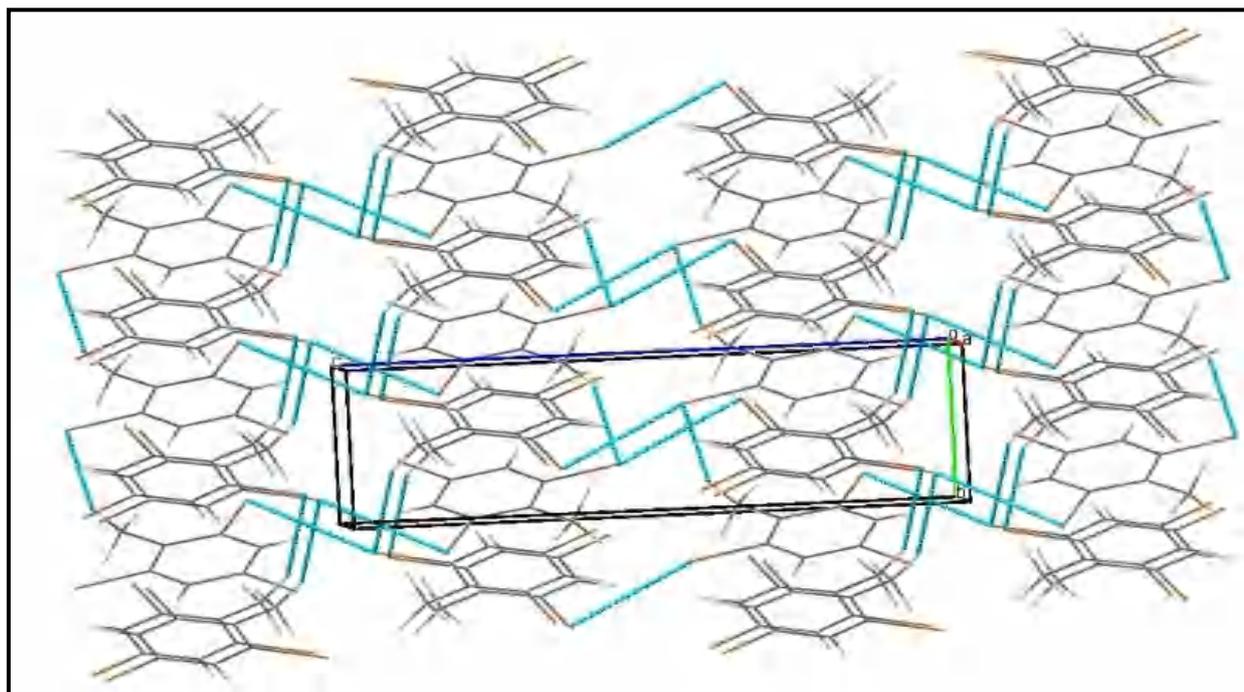


Figure IV.50 : Vue de l'empilement moléculaire du TBT selon l'axe a

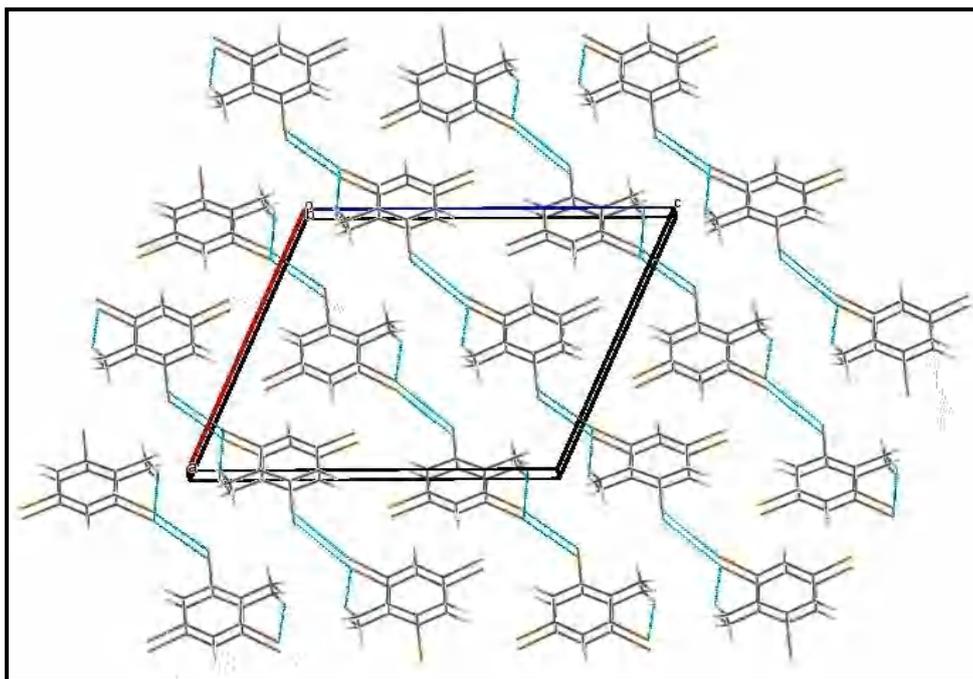


Figure IV.51 : Vue de l'empilement moléculaire du TBT selon l'axe b

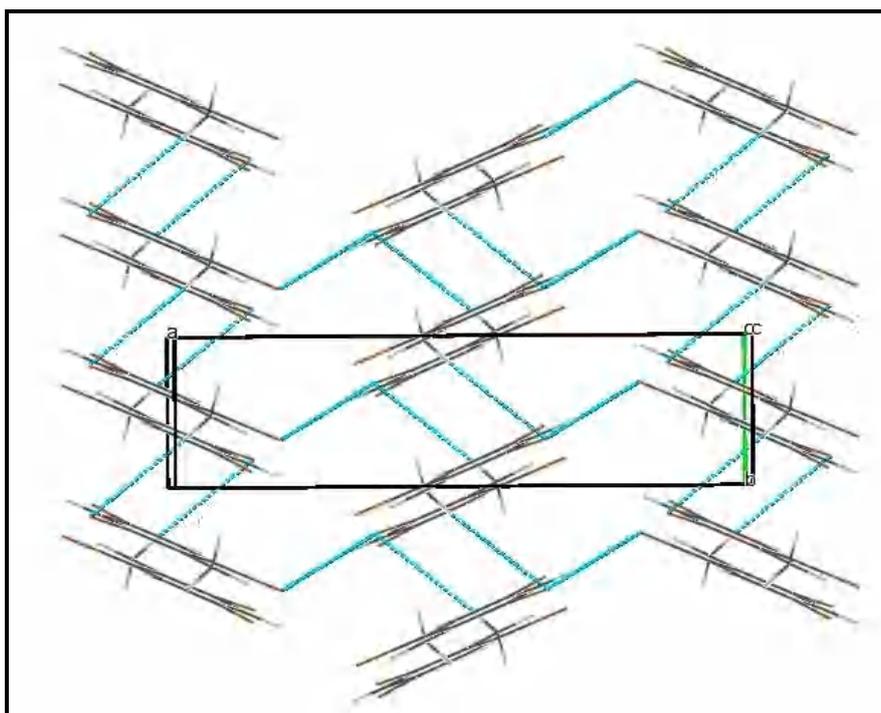


Figure IV.52 : Vue de l'empilement moléculaire du TBT selon l'axe c

2.3.5 Description de la surface d'Hirshfeld du TBT

Nous avons utilisé le même sous-programme TONTO [62] de Crystal Explorer 17 [63], et la même méthode Hartree-Fock avec la base standard STO-3G sur la gamme -0,005 pour déterminer les types des interactions intermoléculaires qui entrent en jeu pour la formation du cristal du Tribromotoluène (TBT). Ceci nous a permis de tracer la cartographie

du potentiel électrostatique de la surface d'Hirshfeld dans la gamme comprise entre -0.016 u.a. (rouge) et 0.036 u.a. (bleu) (figure IV.53 –a). Au sein de cet intervalle, nous avons pu constater que les régions rouges négatives sont majoritairement focalisées autour des atomes de bromes considérés comme accepteurs et correspondent aux contacts rapprochés H...Br avec une contribution de 42.7% (figure IV.55-b) de l'interaction intermoléculaire C7—H7C...Br3 (figure IV.54)

Les régions bleues représentent les contacts les plus longs et sont regroupés aux alentours des atomes d'hydrogènes du groupement méthyle (H7a, H7b et H7c) d'une part, et d'autre part tout autour des atomes d'hydrogène liés aux atomes carbone du cycle aromatique (H3 et H5) (figure IV.53 –a).

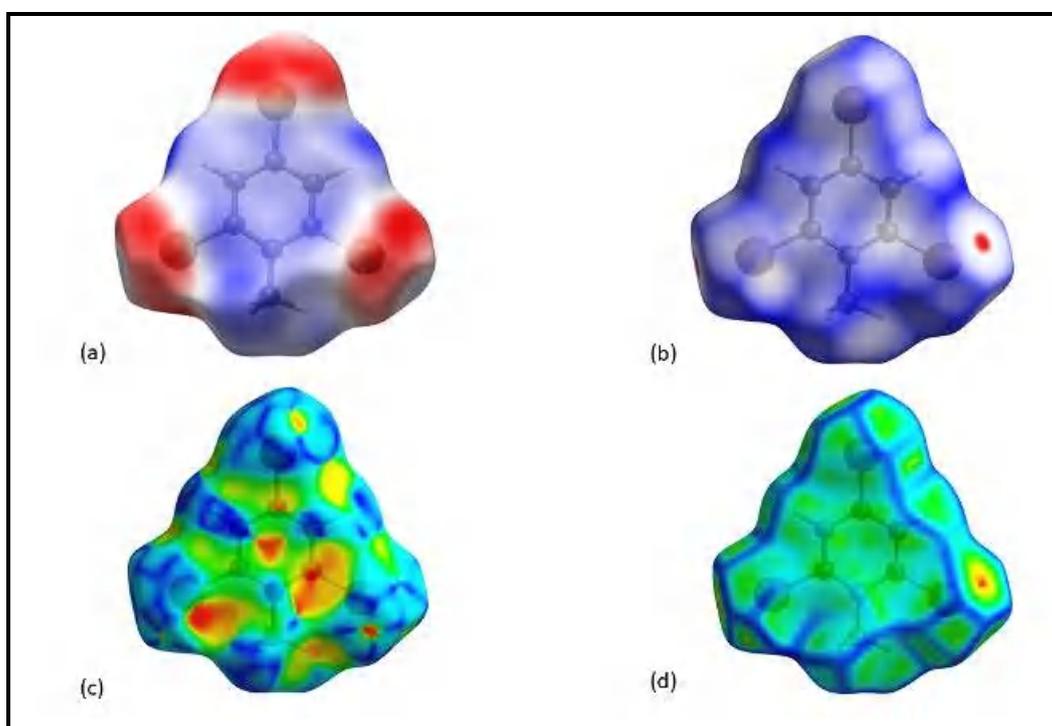


Figure IV.53 : (a) potentiel électrostatique ; (b) d_{norm} ; (c) shape-index ; (d) curvedness cartographiés sur La surface d'Hirshfeld du TBT.

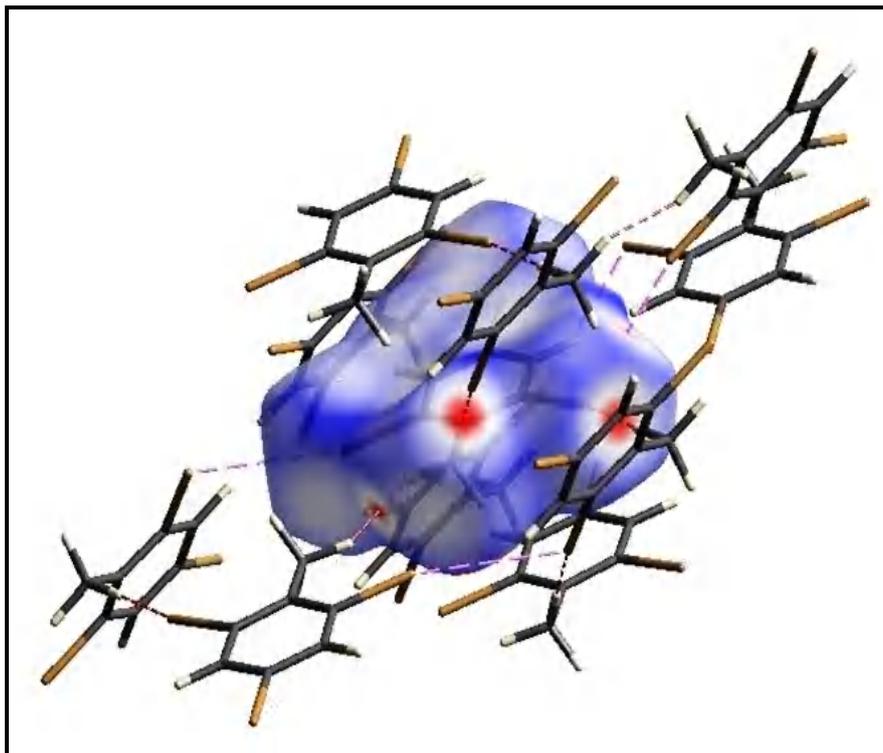


Figure IV.54 : L'environnement moléculaire avec les plus courtes distances du TBT.

La surface d'Hirshfeld rapportée à la distance normalisée d_{norm} est illustrée dans la figure IV.53 –b, elle est obtenue par le même programme Crystal Explorer 17 en utilisant une résolution de surface standard avec une échelle de couleur fixe de -0.155 u.a (rouge) à 1.980u.a (bleu).

Les interactions $\text{C—H}\dots\pi$ et $\text{H—C}\dots\pi$ apparaissent sous forme de paires de triangles rouges et bleus sur la surface d'Hirshfeld mappée avec la propriété shape-index. Ces paires de triangles sont identifiés sous forme de flèches illustrées au niveau de la figure IV.53 –c.

Les projections 2D des points (d_i , d_e) de la surface Hirshfeld de la structure étudiée permettent de montrer les atomes participant à des contacts rapprochés. Les pourcentages de ces contacts sont rassemblés au niveau de la figure IV.55. Ces données sont caractéristiques des liaisons de type : $\text{Br}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{Br}$, $\text{H}\dots\text{H}$, $\text{Br}\dots\text{Br}$, $\text{C}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{C}$, $\text{C}\dots\text{C}$, $\text{C}\dots\text{Br}/\text{Br}\dots\text{C}$.

L'empreinte digitale de l'interaction $\text{Br}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{Br}$ se compose de deux pics symétriques avec $d_e+d_i=3.0 \text{ \AA}$, cette distance est plus au moins égale à la somme des rayons de van der Waals (figure IV.55-b). Les distances de contacts intermoléculaires $\text{H}\dots\text{H}$ sont supérieures à la somme des rayons de van der Waals (figure IV.55-c) .Sur cette figure, ces contacts apparaissent sous forme de points dispersés, occupant la plus grande partie du graphique d'empreinte digitales propre à cette interaction.

L'interaction halogène –halogène ($\text{Br}\dots\text{Br}$) participe pour 17.4% à la surface totale d'Hirshfeld, ce qui dicte l'empilement intermoléculaire et assure la cohésion du cristal.

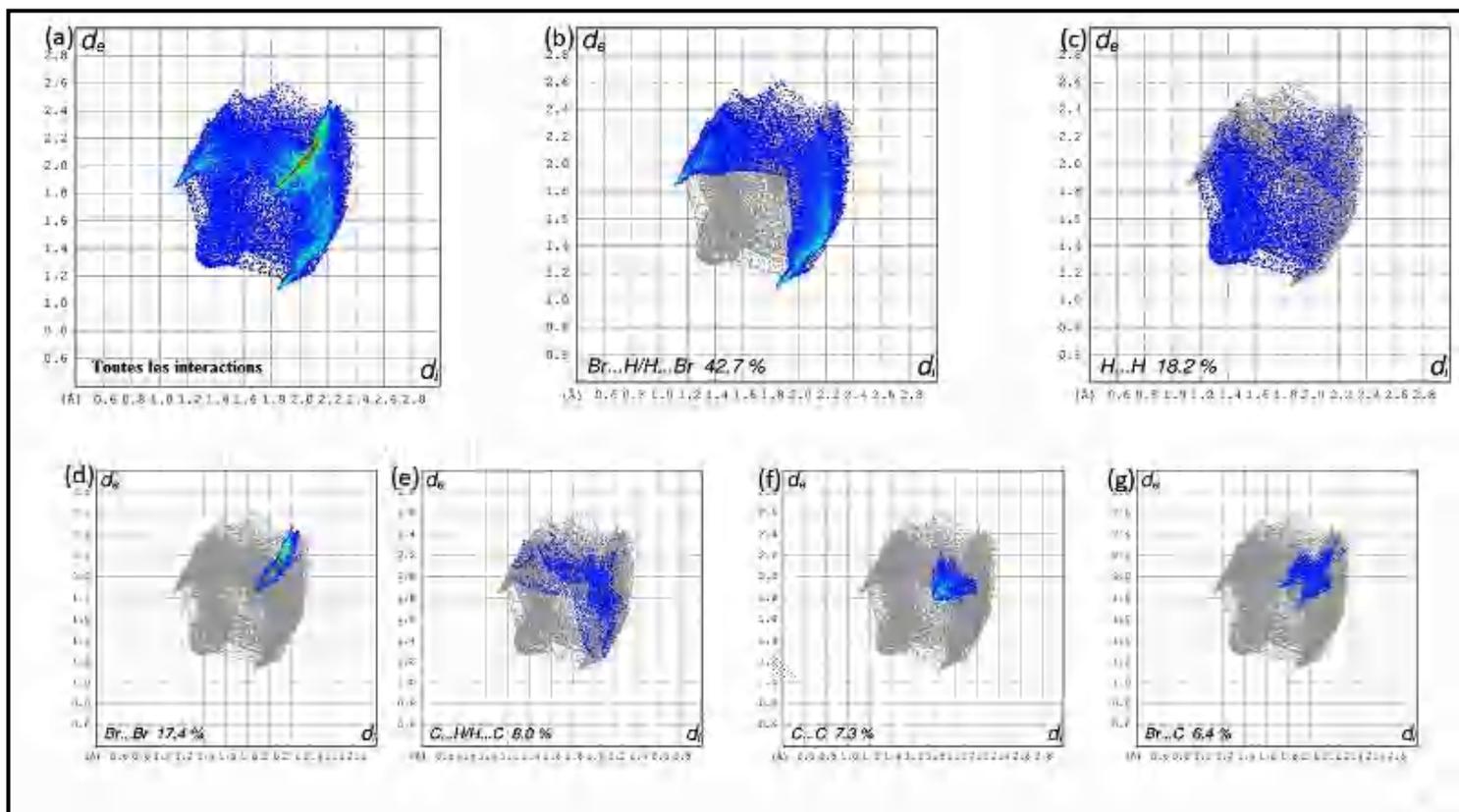


Figure IV.55 : Illustration schématique des projections 2D des contacts de la surface d’Hirshfeld du TBT.

L’étude de la surface d’Hirshfeld des produits d’inclusion, en ce cas : le Dichloronitrotoluène, le Diiodonitrotoluène, le Dibromonitrotoluène et le Tribromonitrotoluène, a montré que les contacts intermoléculaires compétitifs pour garantir l’empilement moléculaire de la structure cristalline de ces composés, sont de nature halogène –halogène, halogène –hydrogène et hydrogène –hydrogène. Ces interactions sont : O...H/H...O (DCNT, DINT et DBNT) ; Br...H/H... Br (DBNT et TBT) ; Cl...H/H...Cl (DCNT) ; I...H/H...I et I...O/O...I pour le DINT ; H...H et Br...Br pour le TBT.

3 Effet tunnel des protons méthyliques du mésitylène piégés dans un tris-2.4.6-(bromo-phénoxy) -1.3.5-triazine.

Pour évaluer l'interaction cage-hôte, il est important d'étudier une propriété de l'invité très sensible à l'environnement. C'est le cas du clivage de l'état fondamental du rotor du groupe méthyle qui est inversement proportionnel à l'exponentielle de la racine carrée du potentiel gênant sa «rotation» : $\hbar\omega_t \sim 2 B \exp - (V/B)^{1/2}$ [72, 73]. La constante de rotation $B = \hbar^2/2I$ est généralement prise égale à $655\mu\text{eV}$ (5.24 cm^{-1}). Pour optimiser les conditions expérimentales, il faut choisir comme hôte une molécule dont le groupement méthyle est un rotor quasi-libre. C'est le cas des molécules aromatiques plates dans lesquelles le groupement CH₃ est symétriquement entouré des mêmes substituants (FAMSS), par exemple toluène (TOL), 4-méthylpyridine (MP), paraxylène (PX), 2,6-difluoro ou 2,6-dichlorotoluène (dCIT) [74, 75]. Dans ces molécules, la symétrie des substitutions provoque un petit potentiel gênant d'ordre six dans lequel le tunneling est grandement facilité. Cela a été établi expérimentalement dans les années soixante lorsque a commencé une étude approfondie des spectres micro-ondes des molécules à l'état de vapeur [76-78] et a été confirmé dans les années quatre-vingt, dans des études approfondies de faisceaux supersoniques refroidis par jet et par ionisation multiphotonique [79], spectres de fluorescence dispersés [80-81] et spectroscopie de masse à temps de vol [82]. Ces travaux ont permis de déterminer des potentiels gênants V_6 de symétrie six et de faible magnitude dans la plage de 1 à 6 meV et par conséquent, des énergies tunnel autour de 600-650 μeV . Mais étrangement pour ces molécules à l'état solide les groupements méthyle montrent très rarement une rotation quasi libre par exemple le clivage tunnel n'est que de 28 μeV pour le TOL [83], 0,97 μeV pour le PX [84], 1,6 μeV pour le dCIT [84] et entre 7 et 20 μeV pour le mésitylène (Mes) en fonction des conditions de congélation Fig. 1, [85]. De telles valeurs indiquent que la partie principale du potentiel gênant a une symétrie triple et est supérieure à 20 meV.

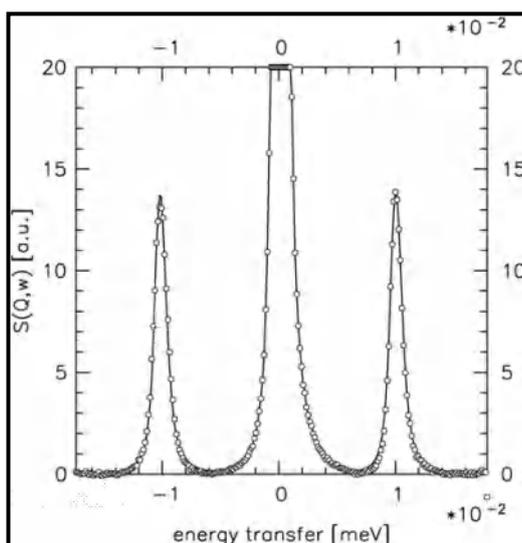


Figure IV.55 : Spectre INS de la phase I du mésitylène (après recuit à $T = 217$ K pendant 12 h) $T = 4,5$ K. $Q = 1,6 \text{ \AA}^{-1}$ d'après [85].

Tous ces résultats indiquent que l'interaction des groupes méthyle avec leur environnement moléculaire dans le cristal ajoute une part nouvelle et plus importante au potentiel gênant le tunnel méthylique dans la molécule isolée. Les seuls cas connus pour lesquels la division tunnel d'un groupe méthyle dans un cristal de FAMSS est supérieure à $300 \mu\text{eV}$ sont probablement le MP [86, 87], et les dichloro- et dibromo-mésitylènes (DCM et DBM) [88].

Notre objectif était de trouver de nouveaux composés binaires et dans lesquels le groupe méthyle se comporte comme un rotor quasi-libre, la molécule méthylée étant vaguement liée à un hôte moléculaire.

3.1 Clivage par tunnel pour les protons méthyliques de molécules incarcérées dans les canaux d'une zéolite hôte ou dans des cages de p-tert-butylcalix-4-arène (TBCA).

Puisque la capacité des zéolites à encapsuler diverses molécules organiques est connue depuis longtemps, mais en raison de la diversité des vides dans ces matériaux, il est difficile de définir la géométrie exacte des molécules hôtes par rapport à la cage moléculaire. Récemment [89] a étudié le tunneling de rotation du méthyle du p-xylène(PX) confiné dans une zéolite hôte bien cristallisée. La structure contient un système d'intersection de canaux linéaires se propageant le long de [010] et de canaux de pores sinusoidaux le long de [100]. Une chaîne de molécules de p-xylène (PX) est absorbée le long de canaux linéaires et une autre dans des canaux de forme sinusoidale. Quatre paires de maxima ont été observées dans le spectre INS à 226, 124, 40 et $10 \mu\text{eV}$ beaucoup plus grands que la valeur du tunnel dans le matériau pur. Ceci est cohérent avec le fait que le potentiel gênant la «rotation» du méthyle

est essentiellement dû à l'environnement, ici à la zéolithe hôte. Mais ce matériau hôte n'a pas une structure très régulière des vides pour les invités PX.

C'est dans les années 90 que les études INS, de molécules d'MP et PX [90-92] encagées dans du p-tert-butylcalix-4-arène (TBCA) ont donné la preuve que l'encapsulation dans de petites cages est capable de minimiser les interactions intermoléculaires sur les groupements méthyle. Dans le cas de l'inclusion PX, les spectres INS ont montré deux fortes excitations à $\pm 626 \mu\text{eV}$ [90] correspondant à l'énergie de transition entre les deux niveaux de l'état fondamental divisé. Par ailleurs, il a été observé quatre autres pics à 1,62, 1,85, 2,16 et 2,48 meV correspondant à des transitions entre les niveaux d'énergie excités d'un rotor soumis à un potentiel $V_6 = 6.5 \text{ meV}$. En effet, ce complexe TBCA cristallise dans le groupe spatial tétragonal P4/n et se caractérise, à température ambiante par un quadruple axe de symétrie traversant la cage formée par la molécule hôte, le double axe de symétrie des molécules invitées passant à travers les deux groupes méthyle est aligné le long de l'axe quadruple des cages. Les spectres INS des complexes TBCA avec Tol et MP [91, 92] montrent également une transition tunnel des protons CH₃ autour de 630 μeV , mais en plus il existe plusieurs autres excitations moins intenses aux énergies inférieures. Cette complexité est attribuée à un trouble dans la position des molécules invitées et par conséquent à une diversité des interactions des groupes méthyle avec l'environnement, de ce fait nous avons donc décidé d'étudier les molécules méthylées dans des cages de symétrie différente.

3.2 Etude par INS du tunneling entre les niveaux de symétrie A et E de l'état fondamental des méthyles rotors à encombrement stérique pour le Mes-BrPOT.

Une expérience préliminaire a été réalisée en utilisant le spectromètre à temps de vol TOFTOF à proximité du réacteur RMII à Garching. Il s'agissait de l'étude des protons méthyliques du MES piégés dans le BrPOT. Dans un premier temps, les hacheurs ont été choisis pour sélectionner des neutrons de 7 Å, pour cette longueur d'onde la résolution étant de 37 μeV au niveau du faisceau incident. A 4K, deux paires d'excitations tunneling apparaissent respectivement à 400 et 201 μeV et éventuellement une bosse légèrement en dessous de 100 μeV . Ces excitations étaient encore visibles à 8, 10 et 12 K à la même longueur d'onde, puis elles s'élargissent rapidement et se fusionnent dans une excitation quasi-élastique au-dessus de 30 K (figure IV.56).

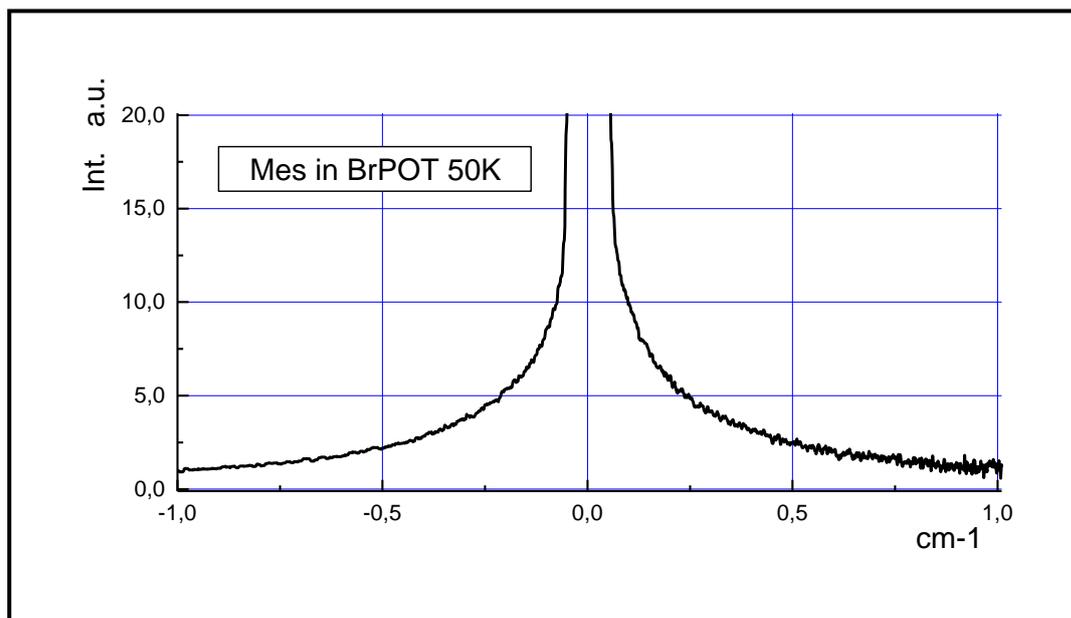


Figure IV.56 : Spectre INS sur TOFTOF à 50 K - Résolution $37 \mu\text{eV}$ pour le faisceau incident.

Des résultats plus précis ont été obtenus en utilisant une longueur d'onde de 9 \AA sur le spectromètre TOF IN5 à l'ILL, la résolution étant d'environ $17 \mu\text{eV}$ au faisceau incident. La figure IV.57 illustre entre 1.5 K et 15 K, la présence de trois paires d'excitations tunneling à 401, 202 et $58 \mu\text{eV}$. Chacun d'eux sera affecté à l'un des trois types différents de groupe méthyle avec les environnements qui l'entourent de la figure IV.42.

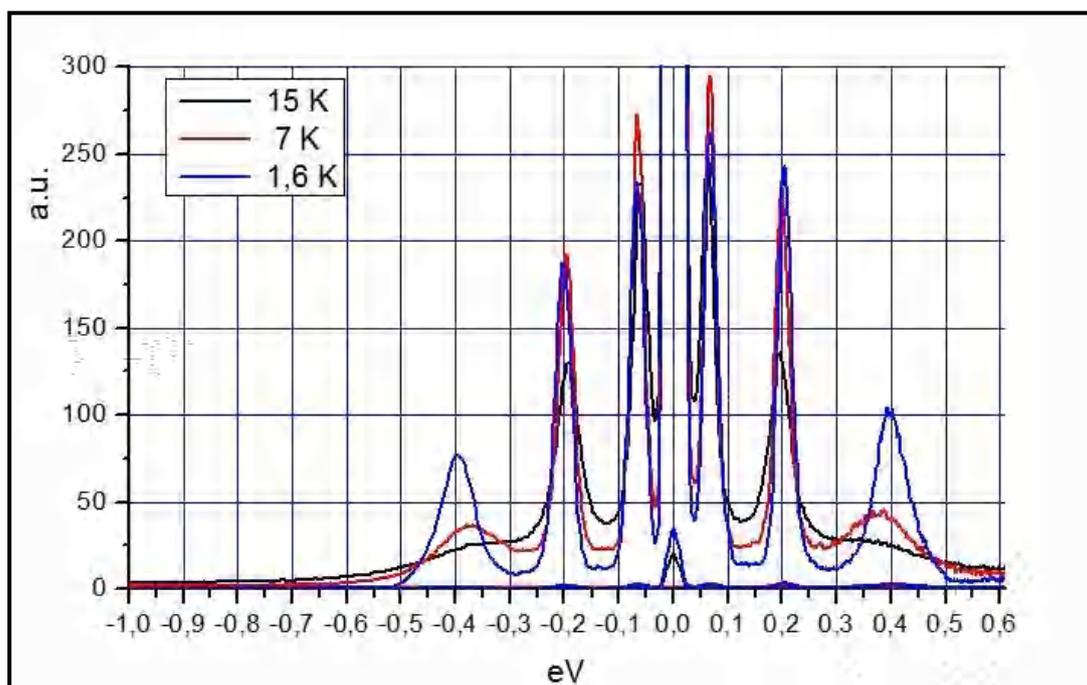


Figure IV.57 : Spectre INS à 1.6, 7.0 et 15 K sur IN5 à ILL. Longueur d'onde 9 \AA pour le faisceau incident

Les largeurs expérimentales à mi-hauteur sont de 120, 38 et 37 μeV , ce qui, compte tenu de la convolution avec un faisceau excitant gaussien, correspond à des largeurs de 75, 20 et <20 μeV .

Ensuite, une étude du décalage et de l'élargissement des excitations en fonction de la température a été réalisée pour les deux composés de 4 K à 50 K. Les figures IV.56 et IV.57 illustrent l'évolution de la forme de ces excitations en fonction de la température, il n'y a pratiquement aucun déplacement du maximum et aucune variation de l'intensité totale en dessous de 15 K. On peut ajouter que pour chaque excitation, la variation d'intensité est quasi linéaire en fonction de Q.

Après, il a été étudié les transitions entre les niveaux excités dans la plage de 1 à 6 meV. Sur TOFTOF, à 4 K, on a choisi une longueur d'onde neutronique de 3 Å correspondant à une résolution de 0,25 meV. La somme des spectres obtenus pour quatre valeurs moyennes différentes de l'impulsion : 1.1, 1.7, 2.3 et 2.9 Å⁻¹ est donnée sur la figure IV.58 : plusieurs maxima apparaissent et le problème est de les associer à une excitation spécifique de chaque type de méthyle. Une meilleure résolution est nécessaire pour l'analyse du pic large à 1.55 meV puis pour attribuer le potentiel gênant. Ceci a été obtenu en utilisant une longueur d'onde neutronique incidente de 4,8 Å, la résolution étant maintenant de 0.12 meV. On peut remarquer pour commencer que les transitions d'énergie entre les niveaux excités du méthyle ayant le plus grand état fondamental tunneling (0.40 meV) sont beaucoup plus petites que celles des deux autres.

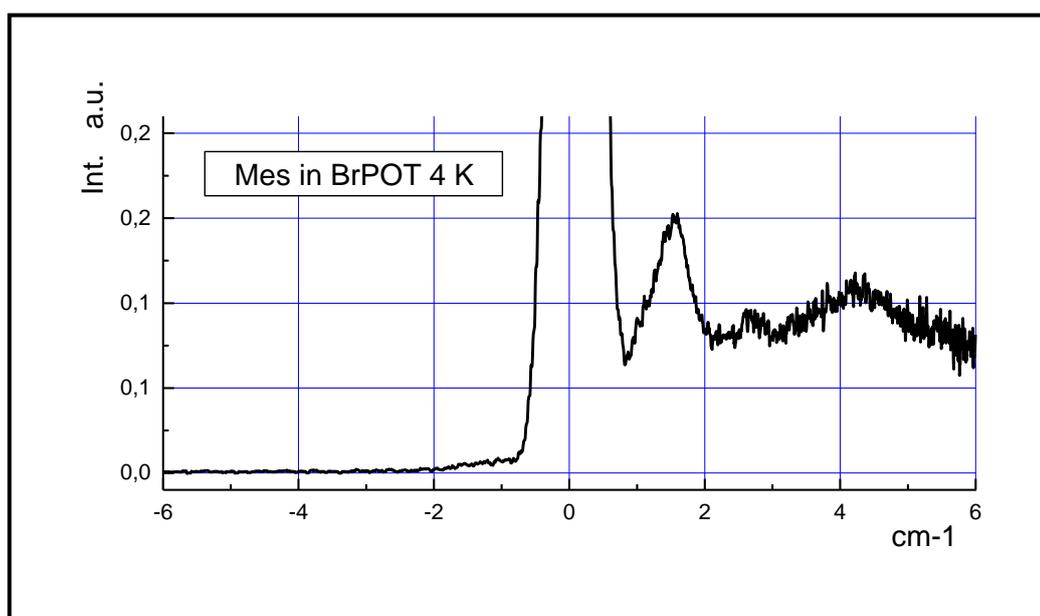


Figure IV.58 : Spectre INS à 4 K sur TOFTOF à Garching. Longueur d'onde 3 Å pour le faisceau incident, résolution 0.25 meV.

Une nouvelle série d'expériences INS a été menée sur TOF IN5 en utilisant des neutrons de 4.8 Å. A 1.6 K trois maxima de diffusion ont été clairement observés, ceux à 1.58 et 2.25 meV ont été attribués à des transitions de A_0 à E_1 et A_1 et celui à 1.17 meV à un saut de E_0 à E_1 . (figure IV.59).

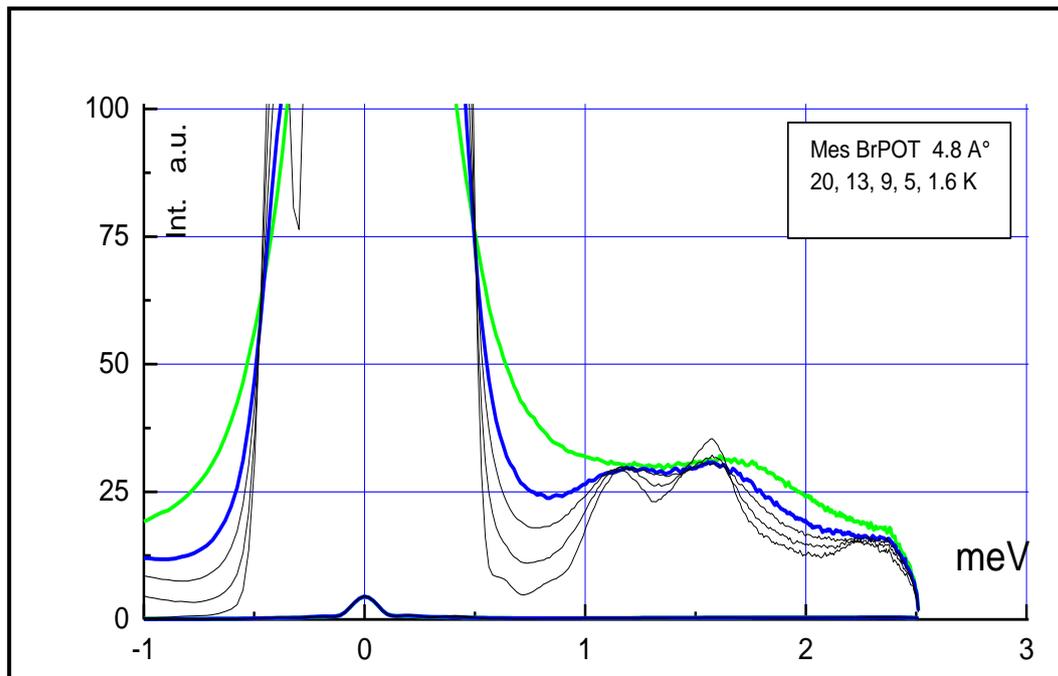


Figure IV.59 : Spectre INS sur TOF IN5 à ILL. Longueur d'onde 4.8 Å pour le faisceau incident, résolution 0.12 meV.

Le tableau IV.37 indique que de telles attributions sont en parfait accord avec un potentiel gênant V_6 égal à 22 meV de symétrie six avec une très faible contribution V_3 , dix fois plus petite et opposée en phase.

Tableau IV.37 : Comparaison entre les pics de perte d'énergie neutronique dans les spectres INS et les transitions calculées pour un potentiel gênant proposé.

1	Me n°		A0-E0	A0-E1	A0-A1	A2-A0	E0-E1	E0-A1
2	a	INS: IN5 – 1.6 K	0.400	1.58	2.25	/	1.17	/
3		$V_3=2, V_6=22, \Phi =180^\circ$	0.404	1.58	2.24	13.1	1.17	1.84
4	b	INS: IN5 – 1.6 K	0.203	3.7	4.4	/	3.5	4.2
5		$V_3=0, V_6=43, \Phi =0$	0.203	0.64	0.88	21.2	0.44	0.68
6		$V_3=9, V_6=13, \Phi =130^\circ$	0.209	3.9	4.7	11.1	3.7	4.5

7	c	IN5:1.6 K + TOFTOF:4.2K	0.068	~ 5.5	/	/	~ 5.5	/
8		V3=20, V6=13, $\Phi = 130^\circ$	0.073	5.8	6.3	13.8	5.7	6.2

La figure IV.60 illustre ces valeurs des «niveaux de rotation» du méthyle a dans ce potentiel et montre la large distribution de la densité de probabilité du proton (en rouge) sur un cercle de rayon 1.02 Å. Le tableau IV.37 indique les positions des potentiels gênants du Me b et Me c.

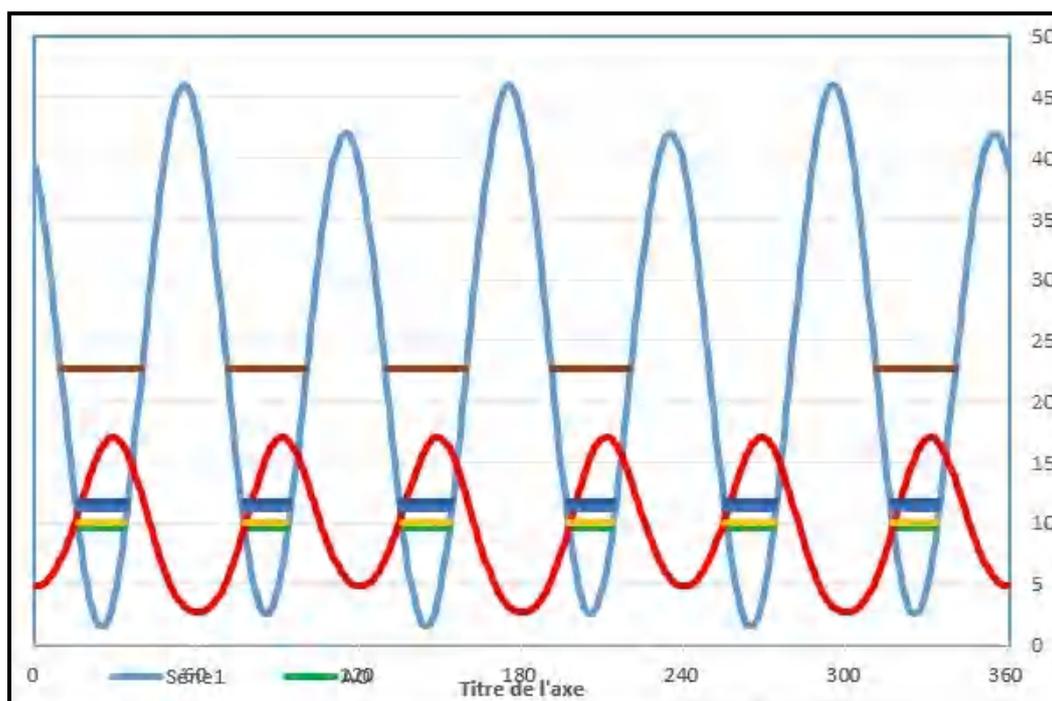


Figure IV.60 : Niveaux d'énergie «rotationnels» pour le méthyle **a** dans un potentiel principal $V_6 = 22 \text{ meV}$ avec une petite composante déphasée $V_3 = 2 \text{ meV}$.

Pour résumer, les trois groupes méthyle dans le mésitylène encagé sont soumis à des environnements différents et se comportent comme trois rotors différents, de plus ils n'interagissent pas. Le potentiel externe de la «rotation» des groupes méthyle pour les molécules de mésitylène situées dans les canaux de l'hôte BrPOT est presque totalement dû à l'interaction hôte-invité. Les spectres INS du Mes en cage dans BrPOT reflètent le potentiel vu localement par chaque groupe Me comme la peau de caméléon reflète l'environnement local. Toutes les transitions observées par INS entre les «niveaux de rotation» des groupes méthyle sont bien définies, c'est la preuve que les molécules de mésitylène ont une position bien définie dans les canaux de l'hôte BrPOT. Le fait que l'énergie des lignes INS ne varie pas dans la plage de température inférieure à 15 K indique que la position moyenne du Mes est très stable.

En conclusion, les canaux des cristaux de BrPOT sont capables d'encager des molécules aromatiques «discoïdes» comme le mésitylène. Dans les groupements méthyle entourés symétriquement par BrPOT, le potentiel gênant le tunneling du Me dépend fortement de la position du produit d'inclusion (TMB) à l'intérieur du canal BrPOT et également des fréquences du tunneling du Me. Ainsi les 3 groupes méthyle équivalents de la molécule isolée de mésitylène ont des comportements différents dans les canaux du BrPOT comme le caméléon dans un environnement multicolore.

Chapitre V :
Etude théorique (DFT) et spectroscopique
(IR et Raman) de composés de type
Dihalogénonitrotoluène et Tribromotoluène

1 Introduction

Aujourd'hui utilisé dans le monde entier, le programme GAUSSIAN a permis de faire entrer la chimie quantique dans les laboratoires de chimie, de biochimie, de physique ou de pharmacologie. Il révolutionné les méthodes de travail en permettant aux chercheurs de prévoir et de visualiser par le calcul et avec des images virtuelles comment peut évoluer une réaction chimique sans passer par l'expérience.

Dans cette partie du travail, nous avons utilisé les possibilités du programme GAUSSIAN 09 [93] et des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour déterminer les conformations moléculaires probables des molécules aromatiques substituées par des halogènes et des méthyles de type Dihalogénonitrotoluène ($C_7H_5NO_2X_2$ ($X=Cl, I, Br$)) et de type Trihalogétooluène ($C_7H_5X_3$ ($X=Br$)). Le programme permet également d'obtenir en plus du calcul d'optimisation, les modes normaux de vibrations internes de ces composés.

Dans nos calculs, nous avons utilisé la fonctionnelle d'échange et de corrélation MPW1PW91 dans la chaîne de programme GAUSSIAN 09 et le jeux de base lanl2DZ généralement bien adaptées pour les molécules organiques pouvant conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs des liaisons [94,95].

Nous avons effectué l'optimisation de la géométrie des différents composés, puis nous avons obtenus les spectres IR et Raman afin de confirmer l'absence des fréquences imaginaires.

Les résultats de calcul théorique obtenus à partir de la chimie quantique seront comparés aux résultats expérimentaux.

2 Etude théorique et spectroscopique des Dihalogénonitrotoluènes

2.1 Description de la conformation moléculaire du Dichloronitrotoluène (DCNT)

Nous avons réalisé une série de calculs par la méthode DFT pour déterminer les conformations moléculaires probables du Dichloronitrotoluène (DCNT). L'ensemble des calculs a été réalisé à l'aide du programme Gaussian 09 avec une fonctionnelle d'échange corrélation MPW1PW91 et la base lanl2DZ, qui peut conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs de liaisons. Les structures de départ ont été construites théoriquement grâce au programme GaussView [96].

Les calculs ont conduit après optimisation à la géométrie de symétrie C_s où le groupement CH_3 présente une seule liaison C-H éclipsée dans le plan du cycle aromatique et orienté vers l'un des deux atomes de chlore de même que pour l'expérience (figure V.1). La conformation moléculaire calculée correspond à une énergie minimale égale à -504.7614 u.a.

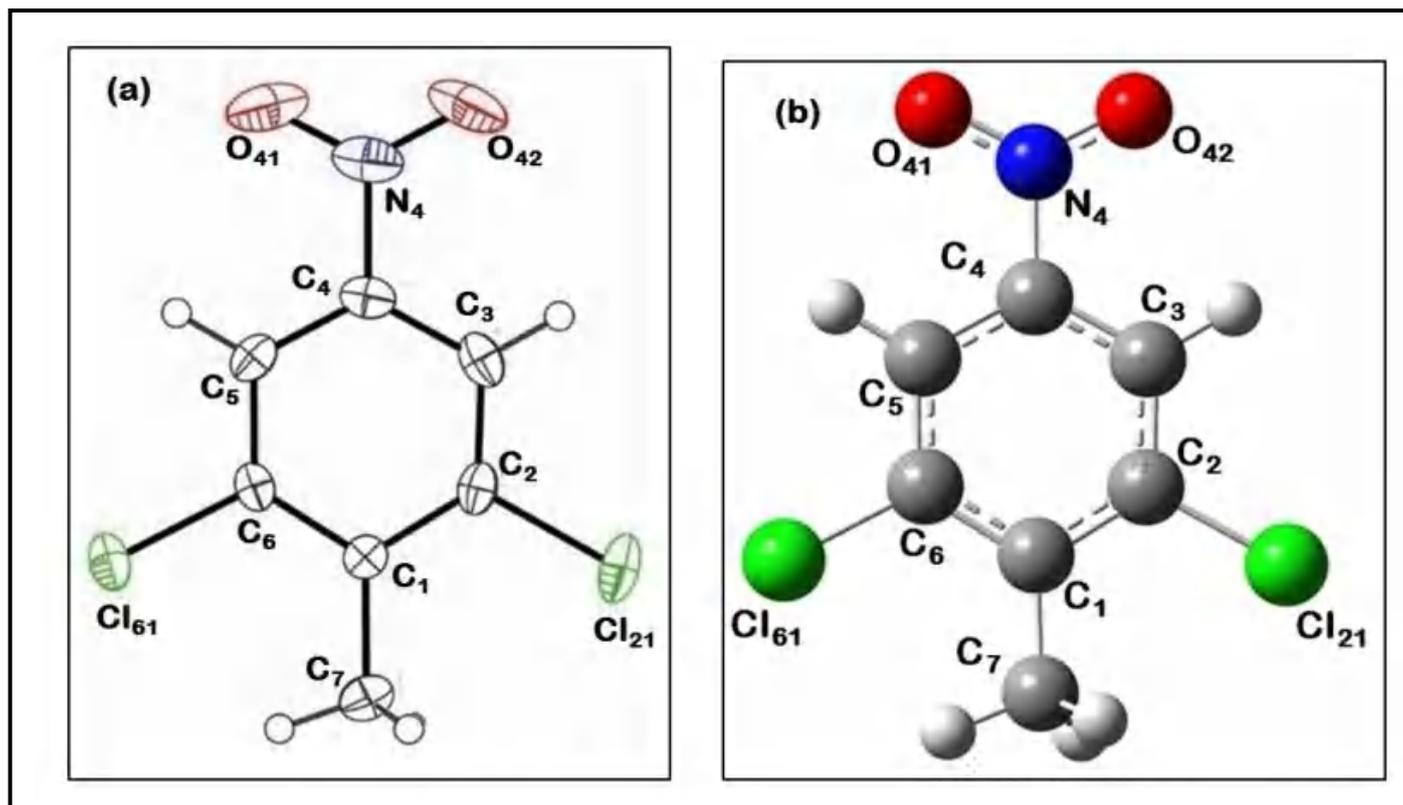


Figure V.1 : Conformation moléculaire de la molécule du DCNT obtenue à partir de : a) diffraction des rayons X ; b) théorie de la fonctionnelle de la densité (MPW1PW91/Land2DZ).

Dans les tableaux V.1 et V.2 sont rassemblés les principaux résultats obtenus à partir de la méthode de calcul théorique MPW1PW91/ Land2DZ.

Tableau V.1: Longueurs de liaison en (Å) calculées par (MPW1PW91/Lanl2DZ) et celles obtenues par la diffraction des rayons X à 150 K pour la molécule du DCNT.

C ₇ H ₅ Cl ₂ NO ₂ (DCNT)					
Longueurs de liaisons	Exp. (DRX)	Thé. (MPW1PW91 /lanl2DZ)	Longueurs de liaisons	Exp. (DRX)	Thé. (MPW1PW91 /lanl2DZ)
Cl ₂₁ —C ₂	1,735 (2)	1,734	C ₃ —C ₄	1,381	1,392
Cl ₆₁ —C ₆	1,741 (2)	1,736	C ₃ —H ₃	0,95	1,085
O ₄₁ —N ₄	1,224 (3)	1,224	C ₄ —C ₅	1,378	1,391
O ₄₂ —N ₄	1,220 (3)	1,224	C ₅ —C ₆	1,384	1,395
N ₄ —C ₄	1,477 (3)	1,470	C ₅ —H ₅	0,95	1,085
C ₁ —C ₆	1,396 (3)	1,408	C ₇ —H _{7A}	0,98	1,091
C ₁ —C ₂	1,399 (3)	1,410	C ₇ —H _{7B}	0,98	1,096
C ₁ —C ₇	1,512 (3)	1,501	C ₇ —H _{7C}	0,98	1,096
C ₂ —C ₃	1,381 (3)	1,392			

Tableau V.2 : Angles de liaison en (°) calculées par (MPW1PW91/Lanl2DZ) et celles obtenues par la diffraction des rayons X à 150 K pour la molécule du DCNT.

C ₇ H ₅ Cl ₂ NO ₂ (DCNT)					
Angles de liaison	Exp. (DRX)	Thé. (MPW1PW91/lanl2DZ)	Angles de liaison	Exp.	Thé. (MPW1PW91/lanl2DZ)
O42—N4—O41	124,7 (2)	125,21	H7B—C7—H7C	108,78	109,5
O42—N4—C4	117,8 (3)	117,37	C2—C3—C4	117,3 (2)	117,64
O41—N4—C4	117,5 (2)	117,42	C4—C3—H3	120,55	121,4
O42—N4—O41	124,7 (2)	125,21	C2—C3—H3	121,81	121,4
C5—C4—N4	118,2 (2)	118,83	C5—C6—C1	123,1 (2)	122,72
C3—C4—N4	119,0 (2)	118,84	C5—C6—Cl61	116,99 (18)	116,96
C5—C4—N4	118,2 (2)	118,83	C1—C6—Cl61	119,87 (18)	120,32
C4—C5—H5	120,36	121,2	C6—C1—C2	115,7 (2)	116,03
C6—C5—H5	121,58	121,2	C6—C1—C7	122,9 (2)	123,39
C1—C7—H7A	110,28	109,5	C2—C1—C7	121,4 (2)	120,57
C1—C7—H7B	111,66	109,5	C3—C2—C1	123,5 (2)	123,22
H7A—C7—H7B	108,79	109,5	C3—C2—Cl21	117,87 (18)	117,77
C1—C7—H7C	110,28	109,5	C1—C2—Cl21	118,63 (19)	119,01
H7A—C7—H7C	108,78	109,5			

D'après les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (MPW1PW91/ Land2DZ), il est observé que les valeurs moyennes des longueurs de liaison du cycle aromatique Car—Car et les liaisons Car—Cl sont respectivement de l'ordre de 1.398 Å et 1.735Å et sont très proches des résultats expérimentaux.

Les plus courtes longueurs de liaison Car—Car du cycle aromatique sont adjacentes à la liaison Car—N et correspondent à C3—C4 =1.392 Å et C4—C5 =1.391Å. Les valeurs de la longueur de liaison N—O sont identiques et valent 1.224 Å et sont contenues dans le plan. La liaison éclipsée C61-H611 éclipsée dans le plan moyen de la molécule est orientée vers le Cl61. La valeur de la longueur de liaison C7—H7a est de 1.091 Å. Elle est la plus courte par rapport aux autres longueurs de liaison des hydrogènes déclinées du méthyle.

Les résultats de calcul obtenus montrent aussi que le plus grand angle exocycliques C6-C1-C7= 123.39° autour de la liaison C1-C7 se trouve du côté de la liaison éclipsée C7—H7a. Ceci est dû peut être à la grande interaction d'origine stérique de l'atome d'hydrogène H7a contenu dans le plan moyen et l'halogène Cl61. Cette interaction d'origine certainement

répulsive se manifeste aussi par la grande ouverture de l'angle exo cyclique C1-C6-Cl61= 120.32° comparée à l'angle C1-C2- Cl21=119.01° en position identique de l'autre côté du méthyle. Les deux angles Car-Car-Cme adjacents au méthyle présentent une différence de 2.82°.

La géométrie la plus stable pour la molécule du DCNT ($C_7H_5NO_2Cl_2$) calculée avec la méthode MPW1PW91/ Lan2DZ confirme la planéité de la molécule généralement trouvée dans des produits isotypes de benzène substitué par des halogènes et des méthyles. Il faut noter que les calculs DFT sont réalisés sur une molécule isolée. La géométrie optimisée du DCNT par la méthode MPW1PW91/ Lan12DZ est comparée à celle de la structure cristalline déterminée par la diffraction des RX. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux V.1 et V.2.

Les calculs par la méthode MPW1PW91/Lan12DZ ont conduit à des résultats similaires dans les longueurs et les angles de liaisons par rapport à l'expérience avec un facteur de corrélation R^2 égale à 0.9979 pour les longueurs de liaisons et 0.9767 pour les angles de liaisons.(figures V.2 et V.3).

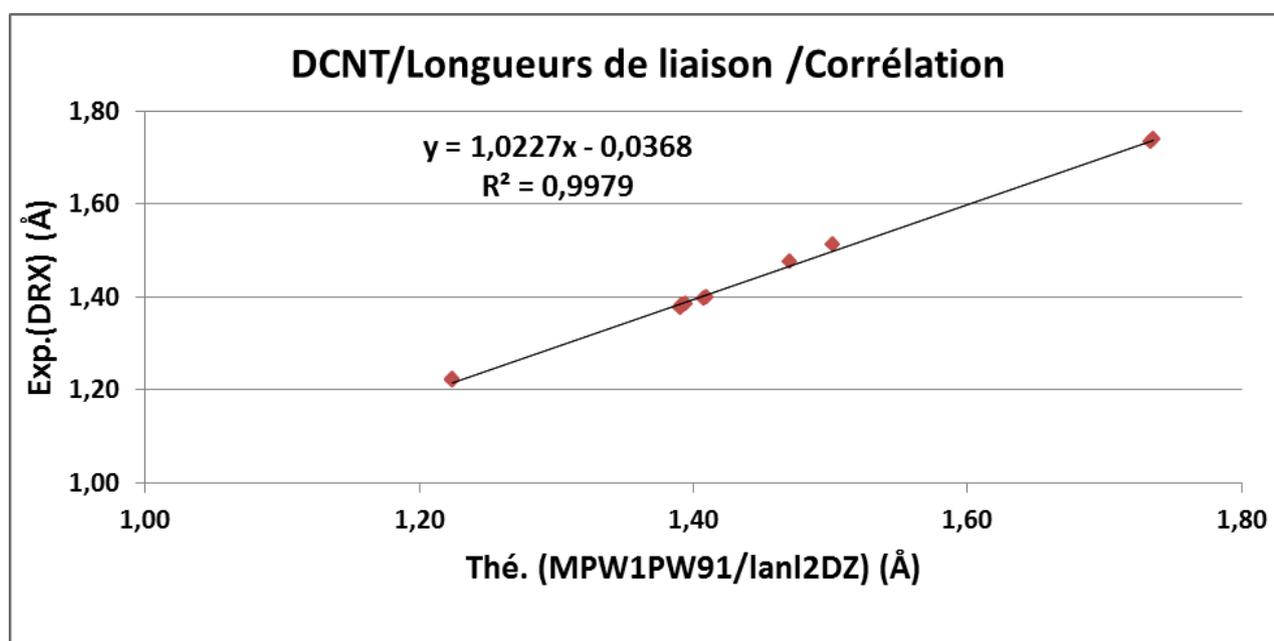


Figure V.2 : Facteur de corrélation R^2 (valeurs expérimentales /valeurs théoriques) des longueurs de liaisons de la molécule du DCNT.

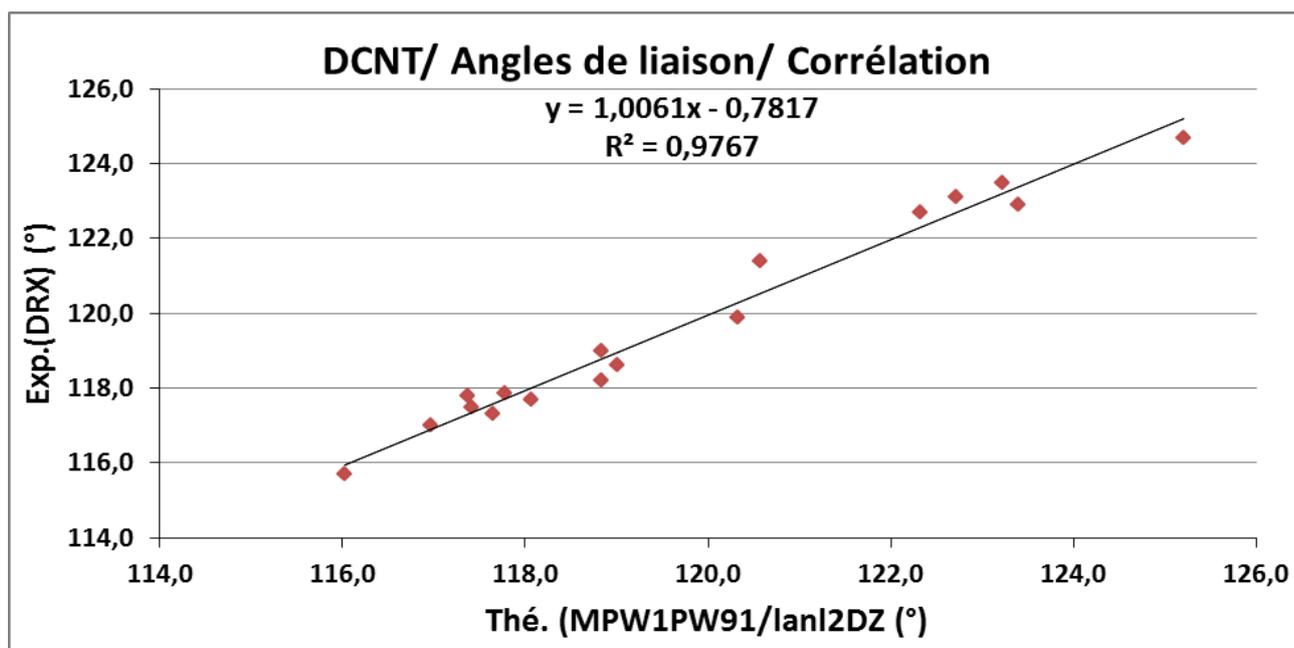


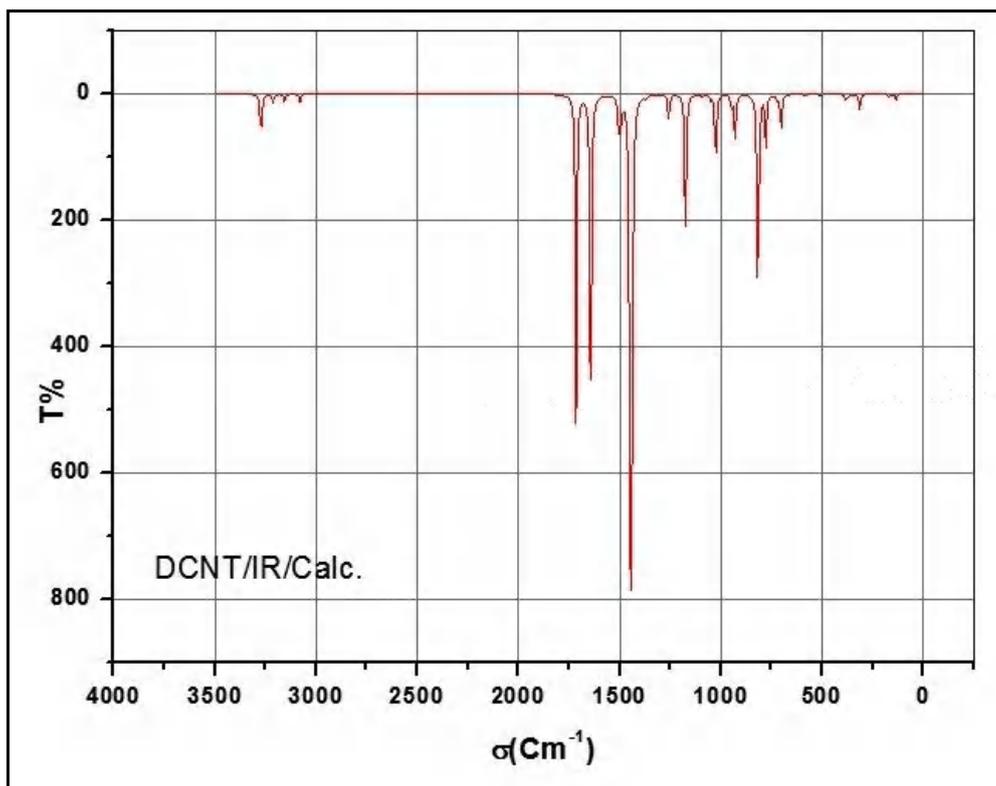
Figure V.3 : Facteur de corrélation R^2 (valeurs expérimentales /valeurs théoriques) des angles de liaisons de la molécule du DCNT.

2.2 Etude spectroscopique et calculs des modes internes de vibration du DCNT

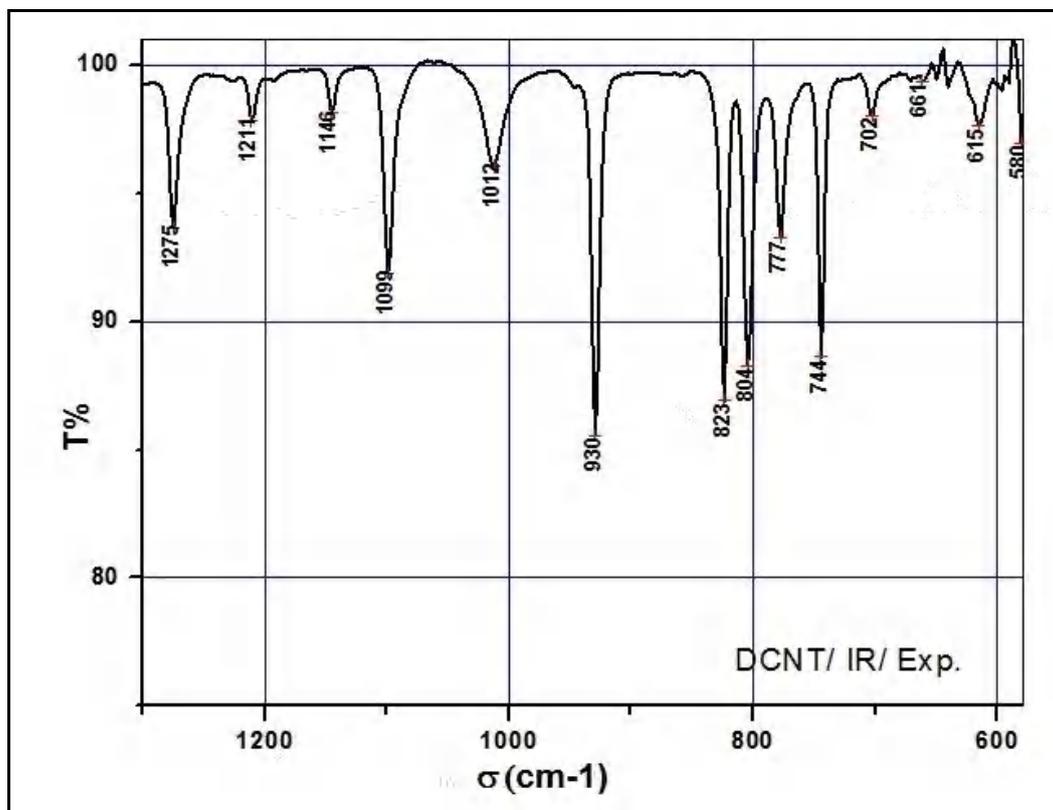
L'objectif recherché dans notre travail de la spectroscopie IR et Raman est de mettre en évidence et séparer les divers types de mouvement de la molécule. Les calculs théoriques de ces modes de vibration ont été faits après optimisation de la molécule à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ pour déterminer les $3n-6$ modes normaux du DCNT. Chaque type de mouvement est en effet caractérisé par une fréquence propre et des propriétés de symétrie.

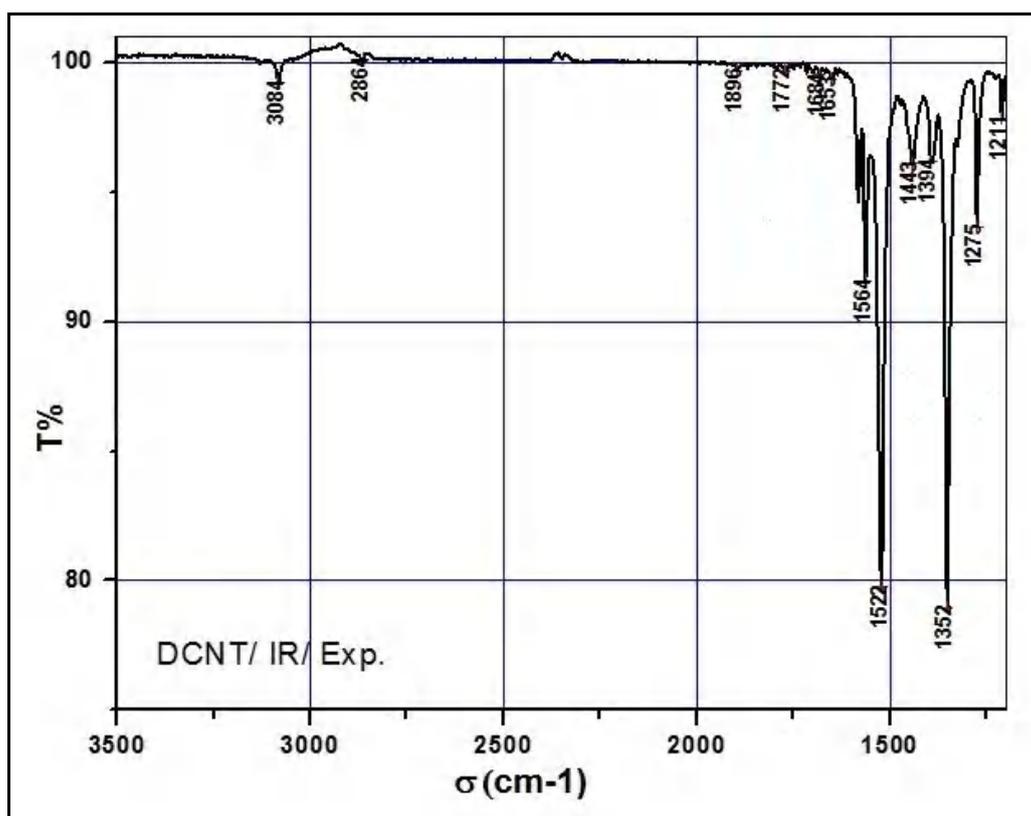
Les spectres expérimentaux IR et Raman ont été réalisés au sein du laboratoire de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Equipe « Matière Condensée et Systèmes Electroactifs ». UMR 6226 CNRS–Université de Rennes 1.

Les fréquences de vibration calculées sont comparées aux fréquences expérimentales afin d'examiner la validité des calculs DFT. Les Figures V.4 - V.7 présentent les spectres Raman et IR calculés avec la fonctionnelle MPW1PW91 et le jeu de base Lanl2DZ ainsi que les spectres expérimentaux enregistrés à la température ambiante.

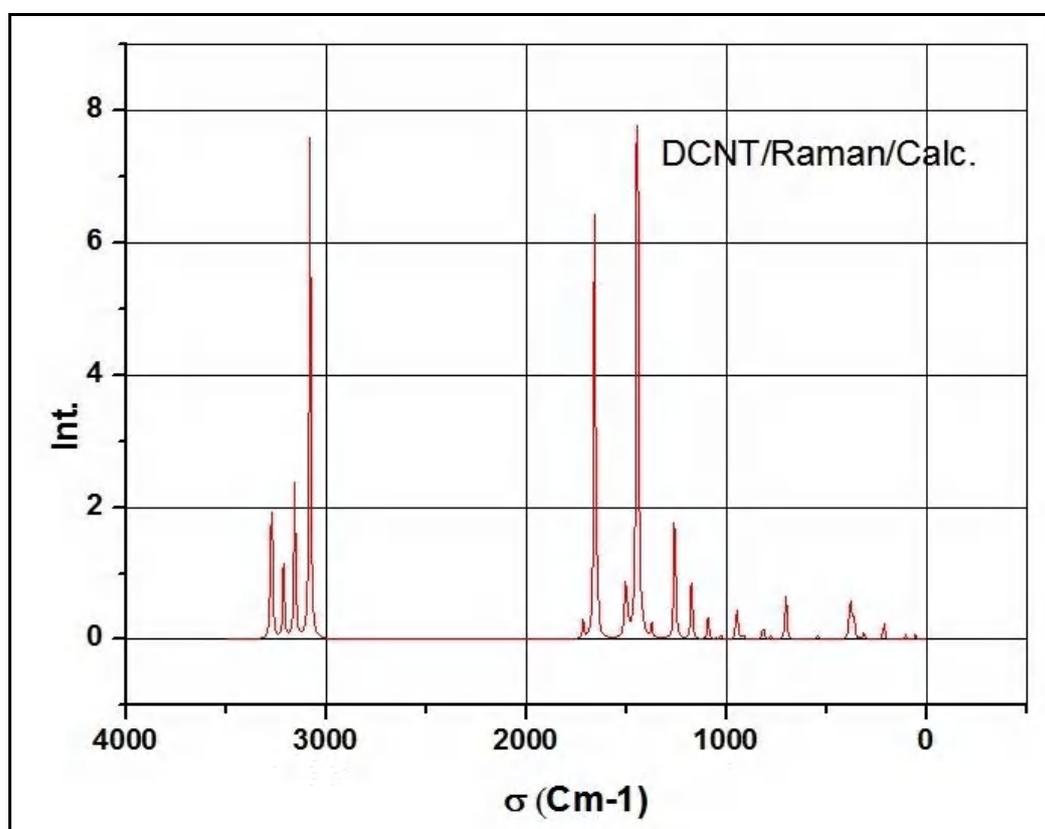


Figures V.4 : Spectre IR calculé par la DFT (MPW1PW91/Lan12DZ) du DCNT.

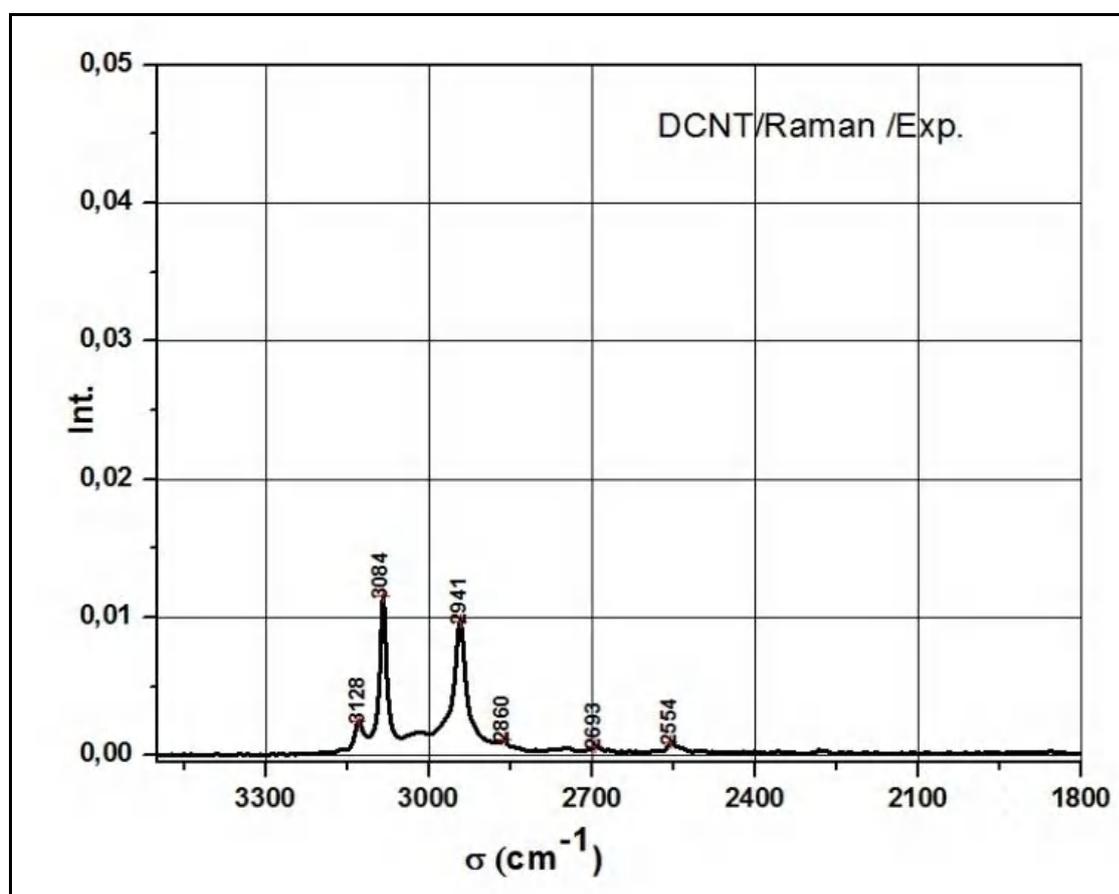
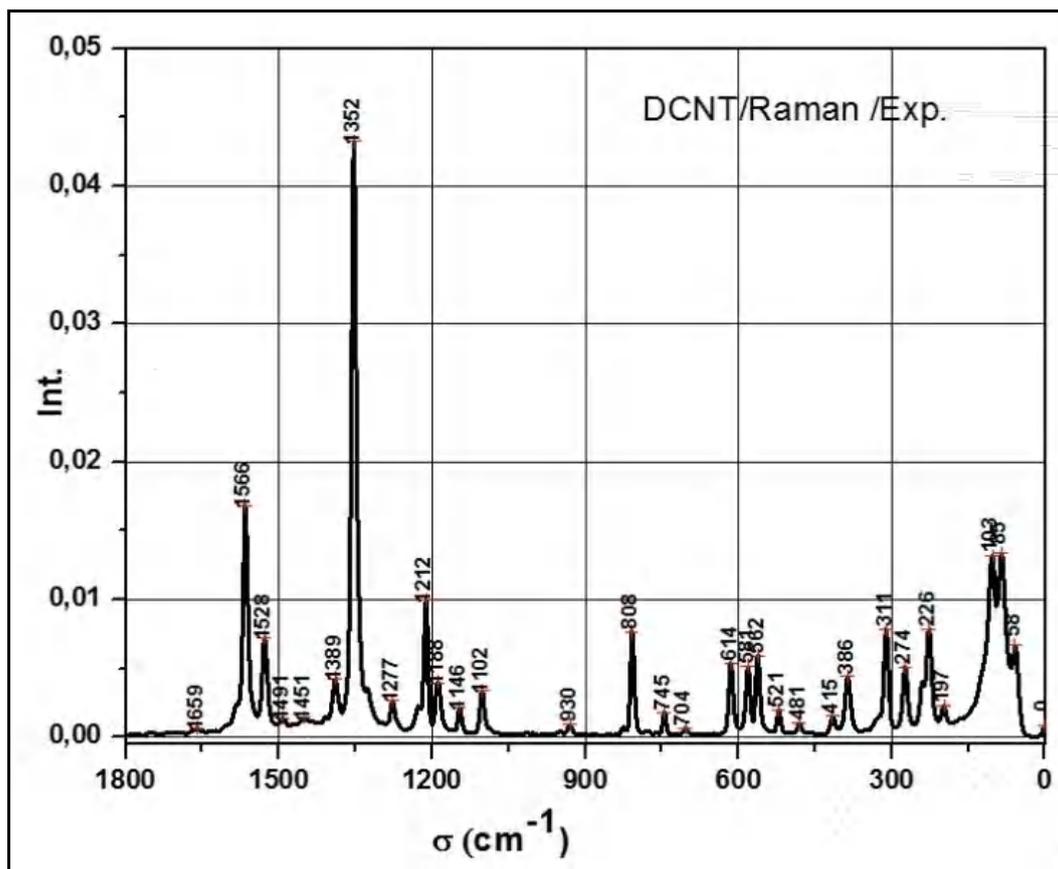




Figures V.5 : Spectre IR expérimental du DCNT.



Figures V.6 : Spectre Raman calculé par la DFT (MPW1PW91/Lan12DZ) du DCNT.



Figures V.7 : Spectre Raman expérimental du DCNT.

L'analyse et le traitement des données brutes collectées à partir du spectroscopie infrarouge sont traités à partir de la chaîne de programmes ORIGIN 8.6 [97].

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 méthode MPW1P91/ Lanl2DZ. 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 sont dus à l'agitation thermique dont sont animés les atomes à la température ambiante qui sont les conditions dans lesquelles s'est déroulée notre manipulation (figures V.4 - V.7).

Dans le tableau V.3 sont rassemblées les fréquences calculées des modes normaux IR et RAMAN des 45 modes de la molécule du Dichlornitrotoluène ainsi que les fréquences expérimentales.

Dans un premier calcul des fréquences, on a assumé l'approximation harmonique sans aucune mise à l'échelle. Les fréquences ainsi calculées sont plus grandes que celles observées. Ces calculs DFT prédisent aussi les spécificités quantitatives des lignes IR et Raman.

Il est essentiel de déterminer si les écarts entre théorie et expérience sont principalement dues à la négligence de l'anharmonicité du potentiel d'énergie dans les calculs.

Ainsi, nous avons calculé les fréquences anharmoniques (tableau V.3) en utilisant le code automatisé mis en œuvre dans Gaussian par Barone [93]. A partir de la géométrie optimisée, le programme calcule les troisième et quatrième dérivés semi-diagonales de l'énergie de formation et évalue ensuite les fréquences en utilisant la théorie de perturbation du deuxième ordre (mot clé : freq (anharmonique)).

Tableau V.3 : Fréquences IR et Raman calculées et expérimentales du DCNT.

DCNT							
Mode	ARM	ANH	EXP		IR ACT	RAMA ACT	RAM INT
			IR	RAM			
A'	3272	3147		3083	14	27	23
A'	3270	3143		3083	11	58	23
A''	3211	3057			4	34	14
A''	3156	3017			4	68	29
A''	3081	2973		2942	4	199	88

A'	1715	1679			151	5	6
A'	1658	1624		1565	0	127	159
A''	1642	1613	1520	1528	188	12	15
A''	1506	1452			13	12	17
A''	1499	1451	1443		12	8	12
A''	1489	1450	1394	1389	8	4	6
A''	1445	1415	1352	1353	371	228	348
A''	1435	1401			56	5	8
A''	1417	1370			2	4	6
A''	1372	1344			2	4	7
A'	1257	1235	1275	1277	16	42	78
A'	1210	1201			0	0	0
A'	1173	1155	1146	1146	80	18	37
A'	1089	1084	1099		2	7	16
A''	1049	1027			3	0	0
A''	1025	973	1012		41	1	3
A'	948	931			8	10	27
A''	929	900	930		26	0	0
A''	913	891			0	1	3
A'	819	802	823		77	2	7
A'	811	802	804	808	33	2	7
A''	778	763	744		24	1	3
A''	718	690			3	0	0
A'	702	693	702	703	20	13	52
A'	585	582			1	0	0
A''	546	534			0	1	6
A''	538	523			0	0	0
A'	508	494			1	0	0
A'	384	380		386	2	5	46
A'	376	375			2	8	76
A'	361	359			1	6	60
A''	315	311		311	7	1	12
A'	307	281			1	1	13
A''	219	214			0	1	22
A'	211	210		226	0	3	70
A'	169	169			2	0	0
A''	134	124			3	0	0
A''	105	79		103	0	1	78
A''	82	25			0	0	0
A''	55	46			0	1	260

Concernant les spectres Raman, le calcul de GAUSSIAN 09 ne donne pas les valeurs des intensités Raman mais plutôt les activités Raman S_i , et c'est pour cette raison que nous avons calculé les intensités afin de les comparer avec les intensités expérimentales. Les calculs des intensités sont faits en utilisant la relation suivante [97-101] :

$$I_i = \frac{f(\nu_0 - \nu_i)^4 S_i}{\nu_i [1 - \exp(-hc\nu_i/KT)]} \quad (V-1)$$

Où :

ν_0 est la fréquence excitatrice (exprimée en cm^{-1}), ν_i est la fréquence vibrationnelle de mode i ; h, c , et K sont les constantes universelles, et f est un facteur de normalisation commun pour toutes les intensités.

La molécule du DCNT possède 17 atomes, soit $3N-6= 45$ degrés de liberté et donc 45 modes propres de vibration moléculaire. Parmi les 45 modes de vibration de la molécule (tableau 5.11), 20 modes sont dans le plan et les 25 autres sont hors du plan. Les modes de vibration dans le plan sont spécifiés par la symétrie A' , c'est-à-dire les mouvements tangentiels et d'étirement (mouvements contenus dans le plan moyen de la molécule) et les modes de vibration hors du plan par A'' :

$$\Gamma_{3N-6} = 20A' + 25 A''$$

Pour mieux comprendre la dynamique moléculaire du composé, il est utile de visualiser les déformations individuelles des liaisons et des angles. Une première approche été obtenue sur la symétrie des modes de vibration et présentée dans le tableau V.3, et pour cela on a utilisé le logiciel Gauss View [96] pour visualiser les différentes déformations qui sont caractéristiques pour chaque fréquences.

Cette approche qualitative a été complétée par une estimation quantitative de la répartition (distribution) de l'énergie potentielle PED.

➤ Calcul de la distribution de l'énergie potentielle

On a obtenu la PED en utilisant le mot clé freq (inernal) dans Gaussian 09 [93]. Le tableau V.4 présente la contribution à la PED de chaque mode due aux déformations principales dans le plan (symétrie A') et hors du plan (symétrie A''). Ce tableau regroupe les

principales déformations ; le signe + indique les mouvements en phase, et le signe – montre le mouvement opposé, alors que les chiffres indiquent les pourcentages de chaque contribution à la PED.

Les symboles utilisés pour décrire les vibrations sont ceux proposés par Déce et al. [102], ces symboles sont nommés comme suit (figure V.8) :

- * t_n = étirement d'une liaison $C_{\text{aromatique}}-C_{\text{aromatique}}$ dans le cycle (stretching) ($n = 1-6$).
- * S_n = étirement d'une liaison $C_{\text{ar}}-X$ (stretching) ($n = 1-6$).
- * S_7 = étirement de la liaison N-O.
- * S_8 = étirement de la liaison N-O.
- * R_1 = étirement d'une liaison $C_{\text{me}}-H_n$ ($n=8$).
- * R_2 = étirement d'une liaison $C_{\text{me}}-H_n$ ($n=9$).
- * R_3 = étirement d'une liaison $C_{\text{me}}-H_n$ ($n=10$).
- * α = déformation des angles endocycliques $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}$ (respiration de l'angle du cycle ; bending).
- * β = déformation des angles exocycliques $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}-X$ ($X=Cl ; H$) (bending).
- * φ = déformation des angles exocycliques $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}-C_{\text{me}}$ et $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}-N$ (bending).
- * ε = déformation des angles exocycliques O-N-O (bending).
- * ω = déformation des angles exocycliques $C_{\text{ar}}-N-O$.
- * χ = déformation des angles exocycliques $C_{\text{ar}}-C_{\text{me}}-H$.
- * θ = déformation des angles exocycliques H- C_{me} - H.
- * δ = torsion du cycle $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}$.
- * σ = torsion autour de la liaison $C_{\text{ar}}-X$ ($X=Cl ; H$) : ($C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}-X$).
- * ψ = torsion du groupement NO_2 : ($C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}-N-O$).
- * γ = torsion du groupement CH_3 : ($C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}-C_{\text{me}}-H$).

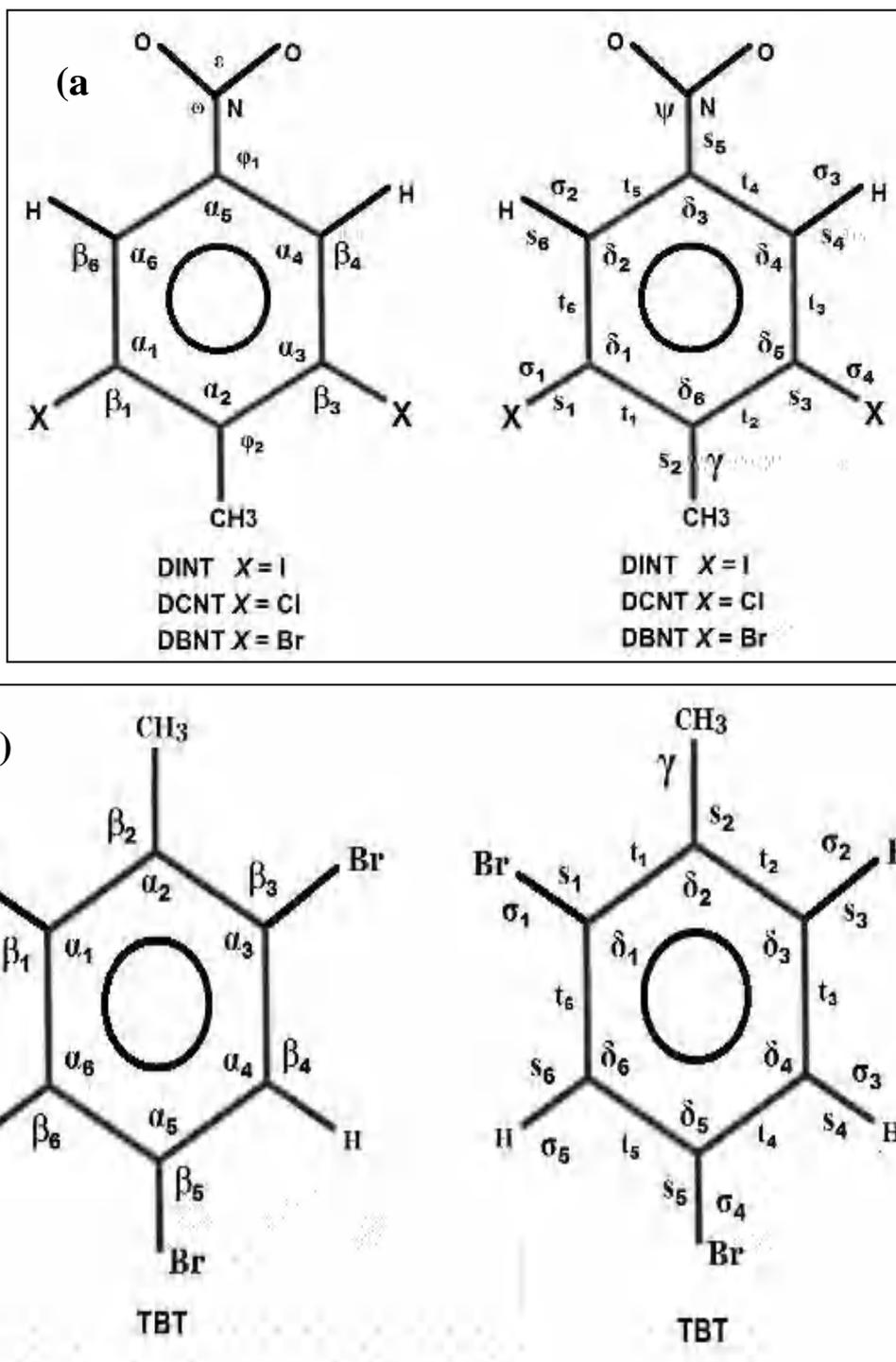


Figure V.8 : Notation géométrique utilisée pour décrire les vibrations de : a) la molécule du DXNT(X=Cl, Br, I) et b) la molécule du TBT.

Le tableau V.4 donne un panorama détaillé des mouvements de chaque mode. Ces mouvements sont complexes et difficiles à décrire en détail.

Tableau V.4 : Distribution de l'énergie potentielle du DCNT

PED du DCNT (C ₇ H ₅ Cl ₂ NO ₂):% en énergie						
Fréqu. [CM ⁻¹]	Sn [(C _{ar} —X) et (N—O)]; Rn (C _{me} —H) Stretching	t _n (C _{ar} —C _{ar}) Stretching	α (C _{ar} -C _{ar} -C _{ar}) ; ε (O-N-O) Bending	β [(C _{ar} -C _{ar} -X) X=Cl ; H] ; φ [(C _{ar} -C _{ar} -C _{me}) et (C _{ar} -C _{ar} -N)] Bending	χ (C _{ar} -C _{me} -H) ; θ (H-C _{me} - H) Bending	γ (CH ₃) ; ψ (NO ₂) σ (C _{ar} -X) (X=Cl ; H) ; δ (cycle)
3272	71S ₆					
3270	72S ₄					
3211*	48R ₁ -15R ₂ -15R ₃					8γ
3156*	38R ₂ -38R ₃					9γ
3081*	20R ₁ +34R ₂ +34R ₃					
1715	-15S ₇ +15S ₈	-6t ₅ +6t ₄		-13β ₅ +16 φ ₁		
1658		4t ₁ -8t ₆ +4t ₅ +4t ₄ -8t ₃ +4t ₂	-4α ₂ --4α ₅	-11β ₆ -11β ₄ -4 β ₁ -4 β ₃ +4φ ₂		
1642*	-4S ₇ -4S ₈	-6t ₁ +9t ₅ -9t ₄ +6t ₂		-5β ₅ -7β ₄ +5β ₂		
1506*	-5S ₂	-4t ₅ +5t ₂		-9β ₆ -11β ₄	-5θ ₁ -5θ ₂ +7θ ₃	16γ
1499*					5χ ₂ -5χ ₃ -18θ ₁ - 18θ ₂	49γ
1489*					5χ ₁ -7θ ₁ - 7θ ₂ +11θ ₃	24γ
1445*	-12S ₅ +11S ₇ +12S ₈		-9ε	9φ ₁		
1435*		5t ₆ -5t ₃		-9β ₆ -11β ₄	-5θ ₁ -θ ₂	13γ
1417*	-4S ₂				8χ ₁ +10χ ₃ +10χ ₂ -7θ ₁ -7θ ₂ +15θ ₃	13γ
1372*		6t ₆ +8t ₂ +5t ₅ - 6t ₄ +8t ₂				16γ
1257	-5S ₃ -6S ₅ -12S ₂ -5S ₁	8t ₃ +7t ₆ +4t ₁ +4t ₅		-13β ₆ -10β ₄		

1210				$-21\beta_6-23\beta_4$		11γ
1173	$5S_1+6S_5+5S_3$		$4\alpha_1+4\alpha_5-4\alpha_2$	$-11\beta_6-10\beta_4-4\varphi_1-4\varphi_5+4\varphi_2$		
1089	$5S_1-4S_3$	$4t_5+4t_4$	$5\alpha_1+5\alpha_3$	$-16\beta_6-15\beta_4-5\varphi_1-5\varphi_3$		
1049*					$10\chi_2-10\chi_3+4\theta_1-4\theta_2$	$30\gamma+5\delta_1+13\delta_6+5\delta_4+13\delta_5+7\sigma_1+7\sigma_4$
1025*					$13\chi_1-7\chi_2-7\chi_3+3\theta_2+3\theta_1-5\theta_3$	28γ
948	$5S_1+11S_5-6S_3$		$5\alpha_5+7\epsilon$	$-5\varphi_5-7\varphi_7$		
929*						$7\psi+19\delta_1+19\delta_2+22\delta_3+22\delta_4+9\sigma_1+14\sigma_2+17\sigma_3$
913*						$24\delta_1+3\delta_6+22\delta_2+20\delta_3+12\sigma_1+20\sigma_2+17\sigma_3$
819	$10S_1-11S_3$		$5\alpha_1-7\alpha_6-4\alpha_3$	$7\varphi_6-5\varphi_1++3\varphi_3$		6γ
811	$6S_1-7S_2$		$7\alpha_4-8\alpha_5+9\epsilon$	$-7\varphi_4+8\varphi_5-9\varphi_7$		4γ
778*						$30\psi+14\delta_1+15\delta_2+15\delta_3+13\delta_4+8\sigma_1+7\sigma_2+12\sigma_3$
718*						$20\gamma+11\delta_1+13\delta_6+9\delta_2+9\delta_3+11\delta_4+13\delta_5+6\sigma_1+5\sigma_3+6\sigma_4$
702	$-6S_1+7S_5-7S_3-11S_2$		$-3\alpha_1-4\alpha_3+7\alpha_2-8\epsilon$	$5\varphi_1+5\varphi_3-7\varphi_2+8\varphi_7$		
585				$16\beta_7+11\beta_1-13\beta_5-5\beta_6-5\beta_4-11\beta_3+10\beta_2$		6γ
546*						$14\gamma+16\delta_1+16\delta_6+9\delta_2+12\delta_3+14\delta_4+11\delta_5+13\sigma_1$
538*						$15\gamma+15\psi+8\delta_1+10\delta_6+15\delta_2+15\delta_3+7\delta_4+9\delta_5+11\sigma_1+8\sigma_2+7\sigma_3+9\sigma_4$
508	$5S_1+5S_3$		$-5\alpha_1+5\alpha_6-5\alpha_4+5\alpha_3$	$14\beta_2+11\beta_7+5\varphi_1-\varphi_6+5\varphi_4-5\varphi_3$		

384	$10S_1+9S_3$		$-7\alpha_1+5\alpha_5-6\alpha_3+10\alpha_2$	$7\varphi_1-5\varphi_5+6\varphi_3-10\varphi_2$		
376	$5S_1+7S_3$		$-4\alpha_6+5\alpha_4$	$10\beta_1-9\beta_3+7\beta_2+15\beta_7+4\varphi_6-5\varphi_4$		
361	$11S_5+5S_3+5S_3$		$5\alpha_6-8\alpha_5+5\alpha_4-4\alpha_2$	$-5\beta_3-4\varphi_6+8\varphi_5-5\varphi_4+4\varphi_2$		
315*						$23\gamma+7\psi+7\delta_1+16\delta_6+11\delta_2+6\delta_4+15\delta_5+12\delta_3++5\sigma_2+7\sigma_4+13\sigma_1$
307				$12\beta_1-6\beta_5-15\beta_3+24\beta_2$		
219*						$10\gamma+19\psi+17\delta_1+13\delta_6+13\delta_5+4\delta_2+5\delta_3+17\delta_4+19\sigma_1+9\sigma_4$
211				$29\beta_1-27\beta_3$		
169				$13\beta_1-27\beta_5-12\beta_3+8\beta_7$		
134*						$34\gamma+8\psi+6\delta_1+6\delta_6+10\delta_2+11\delta_3+7\delta_4+7\delta_5+11\sigma_1+6\sigma_4$
105*						60γ
82*						79γ
55*						63ψ

[3081, 3272] cm^{-1} : dans cet intervalle de fréquences, on constate que la molécule du DCNT vibre sous la forme d'un mouvement de type stretching, d'une part :

- Etirement de la liaison $C_{ar}-H$
- Etirement de la liaison $C_{me}-H$

Et d'autre part :

- mouvement de torsion du groupement méthyle.

[1025, 1715] cm^{-1} : dans cette portion de fréquences on observe que la molécule du DCNT adopte plusieurs types de mouvements de vibration de symétrie A' et A'' :

-Étirement de la liaison N-O (1715 cm^{-1}) ainsi que des liaisons $C_{ar}-C_{ar}$, en plus d'un mouvement de bending autour des angles $C_{ar}-C_{ar}-X$, $C_{ar}-C_{ar}-N$, $C_{ar}-C_{ar}-C_{me}$.

- Les fréquences de symétrie A'' : 1642 cm^{-1} , 1506 cm^{-1} , 1499 cm^{-1} , 1489 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} , 1417 cm^{-1} , 1372 cm^{-1} , 1049 cm^{-1} et 1025 cm^{-1} sont animées de mouvements d'étirement des liaisons N-O, $C_{ar}-C_{me}$, $C_{ar}-C_{ar}$, $C_{ar}-N$, $C_{ar}-Cl$, tout cela est associé à un mouvement de bending des angles exocycliques du groupement azote (ϵ), des angles exocycliques du groupement méthyle (χ , θ , ϕ) et des angles exocycliques de type $C_{ar}-C_{ar}-X$ (β). Dans cette gamme de fréquences de vibration on note aussi un mouvement de torsion du CH_3 (γ)

$[134, 948]\text{ cm}^{-1}$: dans cette fourchette de fréquences, la molécule du DCNT présente en plus des mouvements décrits précédemment, des vibrations de type torsion du cycle aromatique (δ) et de torsion autour de la liaison $C_{ar}-X$ (σ).

$[55, 105]\text{ cm}^{-1}$: A basses fréquences on trouve exclusivement des mouvements de torsion hors du plan du groupement méthyle (γ) et du groupement NO_2 (Tableau V.4). Dans cette gamme de fréquences, les modes de réseau sont indiscernables des modes internes.

2.3 Description de la conformation moléculaire du Diiodonitrotoluène (DINT)

De même que pour le composé précédent le Dichloronitrotoluène, nous avons effectué à l'aide de la chimie quantique par le biais de la DFT, des calculs afin d'obtenir les conformations possibles du Diiodonitrotoluène (DINT).

Le programme utilisé à cet effet est Gaussian09 avec la fonctionnelle d'échange et de corrélation MPWPW91 et la base lanl2DZ, cette association donne lieu à des prédictions d'une haute précision lors de l'optimisation géométrique des longueurs et angles de liaisons. Le programme Gauss View [96] est utilisé pour la visualisation des différents mouvements correspondants à chacun des 45 modes internes de la molécule.

Les résultats de calculs montrent que la géométrie est de symétrie C_s . La conformation moléculaire calculée répond à une énergie minimale de formation d'une valeur de -497.6205 u.a., le groupement méthyle du Diiodonitrotoluène présente une liaison C—H éclipsée dans plan moyen de la molécule et orientée vers l'un des atomes d'iode, ceci n'est pas trouvé dans l'expérience, où cette même liaison est perpendiculaire au plan moyen du cycle aromatique comme mentionné dans le chapitre IV (figure V.9).

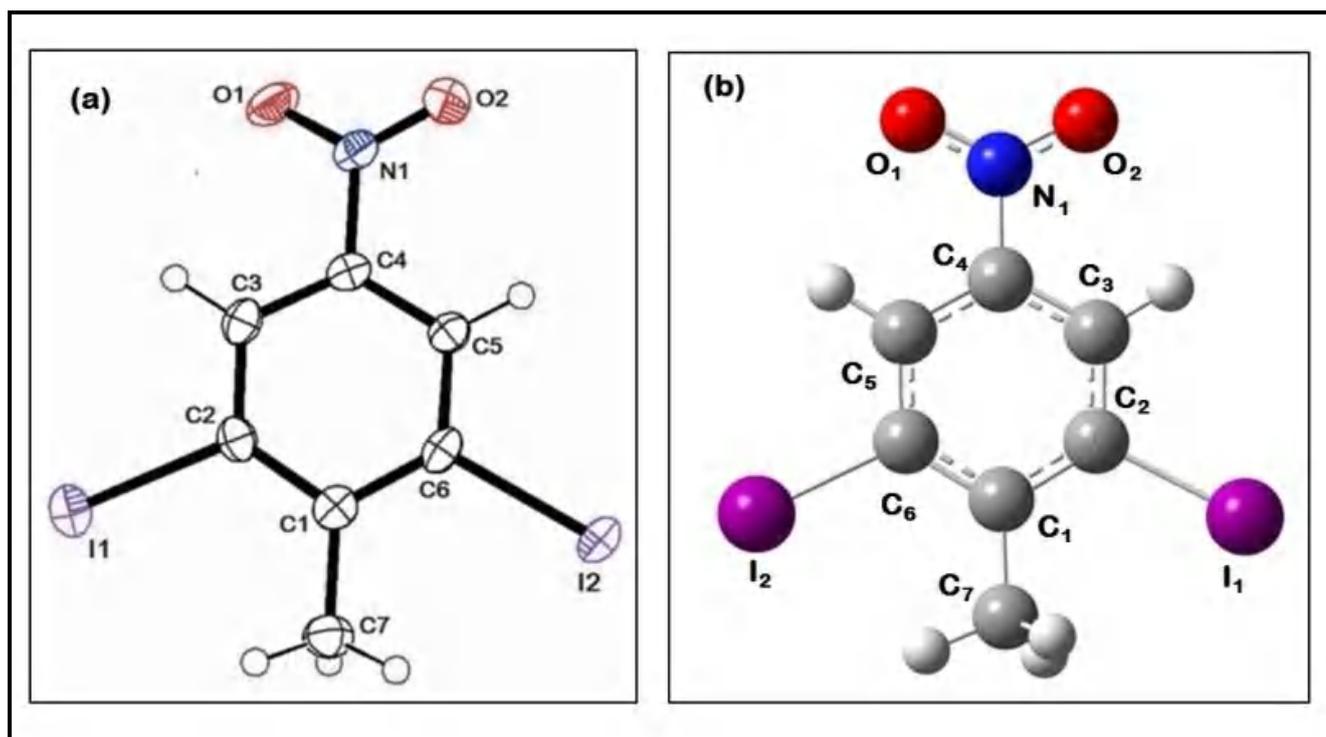


Figure V.9 : Conformation moléculaire de la molécule du DINT obtenue à partir de : a) diffraction des rayons X ; b) théorie de la fonctionnelle de la densité (MPW1PW91/Land2DZ).

Les résultats des calculs obtenus à partir de la chimie quantique (MPW1PW91/Land2DZ) sont joints au niveau des tableaux V.5 et V.6.

Tableau V.5 : Longueurs de liaison en (Å) calculées par (MPW1PW91/Lanl2DZ) et celles obtenues par la diffraction des rayons X à 150 K pour la molécule du DINT.

C ₇ H ₅ I ₂ NO ₂ (DINT)					
Longueurs de liaisons	Exp. (DRX)	Thé. (MPW1PW91 /lanl2DZ)	Longueurs de liaisons	Exp. (DRX)	Thé. (MPW1PW91 /lanl2DZ)
I2—C6	2.101 (3)	2.103	C3—C2	1.389 (5)	1.393
I1—C2	2.105 (3)	2.100	C6—C1	1.404 (5)	1.412
O2—N1	1.224 (4)	1.224	C1—C2	1.398 (6)	1.414
O1—N1	1.224 (4)	1.224	C5—H5	0.950	1.083
N1—C4	1.464 (4)	1.471	C3—H3	0.950	1.083
C4—C5	1.378 (5)	1.390	C7—H7A	0.980	1.089
C4—C3	1.381 (5)	1.392	C7—H7B	0.980	1.094
C5—C6	1.388 (5)	1.396	C7—H7C	0.980	1.094
C7—C1	1.497 (5)	1.501			

Tableau V.6 : Angles de liaison en (°) calculées par (MPW1PW91/Lanl2DZ) et celles obtenues par la diffraction des rayons X à 150 K pour la molécule du DINT.

C ₇ H ₅ I ₂ NO ₂ (DINT)					
Angles de liaison	Exp. (DRX)	Thé. (MPW1PW91/lanl2DZ)	Angles de liaison	Exp. (DRX)	Thé. (MPW1PW91/lanl2DZ)
O2—N1—O1	123.5 (3)	125.169	H7B—C7—H7C	109.5	107.097
O2—N1—C4	118.4 (3)	117.388	C4—C3—C2	117.6 (3)	118.381
O1—N1—C4	118.0 (3)	117.443	C4—C3—H3	121.2	119.448
C5—C4—C3	122.8 (3)	122.210	C2—C3—H3	121.2	122.171
C5—C4—N1	118.5 (3)	118.881	C5—C6—C1	122.3 (3)	122.851
C3—C4—N1	118.7 (3)	118.909	C5—C6—I2	116.1 (2)	116.527
C4—C5—C6	118.0 (3)	117.960	C1—C6—I2	121.7 (3)	120.662
C4—C5—H5	121.0	119.705	C6—C1—C2	116.5 (3)	116.252
C6—C5—H5	121.0	122.336	C6—C1—C7	121.6 (3)	120.705
C1—C7—H7A	109.5	111.797	C2—C1—C7	121.8 (3)	123.242
C1—C7—H7B	109.5	110.264	C3—C2—C1	122.7 (3)	122.346
H7A—C7—H7B	109.5	108.641	C3—C2—I1	115.7 (3)	115.626
C1—C7—H7C	109.5	110.262	C1—C2—I1	121.6 (3)	122.028
H7A—C7—H7C	109.5	108.642			

Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité en s'aidant de la fonctionnelle MPWPW91 et la base Lanl2DZ) ont permis de trouver des résultats très proches de ce qui est trouvé dans l'expérience.

Le périmètre du cycle aromatique obtenu à l'aide de la mécanique quantique a une valeur de 8,397Å, alors que celui obtenu expérimentalement est égal à 8,338Å. De façon générale les distances optimisées de la conformation du DINT sont en moyenne supérieures aux moyennes des distances expérimentales.

La moyenne des longueurs de liaisons du cycle aromatique Car—Car et les liaisons Car—I sont, respectivement, de l'ordre de 1,399Å et 2,101Å. La liaison C₇—H_{7A}, Eclipsée dans le plan moyen de la molécule, est la plus courte par rapport aux deux autres longueurs de liaison C₇—H_{7B}, C₇—H_{7C}, sa valeur est de 1,089Å, elle est orientée vers l'atome d'iode I₁. Les valeurs des longueurs de liaison N—O sont égales et valent 1,224Å, ce qui était le cas pour le composé précédent le DCNT. Les plus longues longueurs de liaison du cycle aromatique sont celles adjacentes au groupement CH₃ c'est-à-dire la liaison C₁—C₇. Ces liaisons sont égales à C₁—C₂=1,414Å, C₁—C₆ 1,412 Å. Comme pour le DCNT, les plus courtes longueurs de liaison se trouvent de part et d'autre de la liaison Car—N et correspondent à C₃—C₄=1,392 Å et C₄—C₅ 1,390 Å (tableau V.5).

On observe un bon accord avec l'expérience pour les longueurs de liaisons calculées par la méthode MPW1PW91/Lanl2DZ. Ce sont presque les mêmes écarts constatés dans les résultats d'optimisation de la conformation moléculaire du DCNT.

En ce qui concerne les angles de liaisons, on retrouve à peu près les mêmes caractéristiques décrites pour la molécule du DCNT, c'est-à-dire que le plus grand angle exocyclique C₂-C₁-C₇ avec une valeur de 123,24° est situé autour de la liaison C₁—C₇ du côté de la liaison éclipsée dans le plan moyen de la molécule. Cette dernière en l'occurrence la liaison éclipsée influence également la différence entre les angles exocycliques C₁-C₂-I₁ = 122,03° et C₁-C₆-I₂=20,66° à cause de la forte interaction répulsive entre l'atome d'hydrogène H_{7A} et l'atome d'iode I₁. La planéité de la molécule du DINT est corroborée par la géométrie la plus stable trouvée à partir du calcul de la mécanique quantique en utilisant la fonctionnelle MPWPW91 et le jeu de bas Lanl2DZ, ce qui est le cas des produits similaires. Ces résultats de calcul théoriques sont effectués sur une molécule isolée et sont comparée au bilan fourni par la diffraction des rayons X (tableaux V.5 et V.6).

On note un très bon accord entre les résultats théoriques et ceux obtenus par la cristallographie avec un facteur de corrélation R²= 0.997 pour les longueurs de liaison et R²= 0.9231 pour ce qui est des angles de liaison (figures V.10 et V.11).

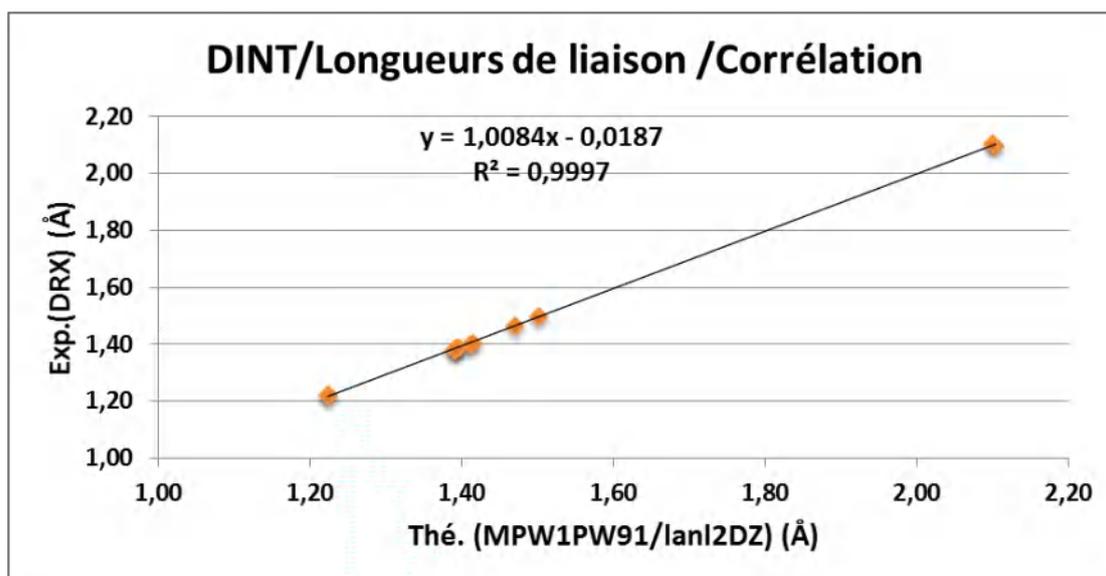


Figure V.10 : Facteur de corrélation R^2 (valeurs expérimentales /valeurs théoriques) des longueurs de liaisons de la molécule du DCNT.

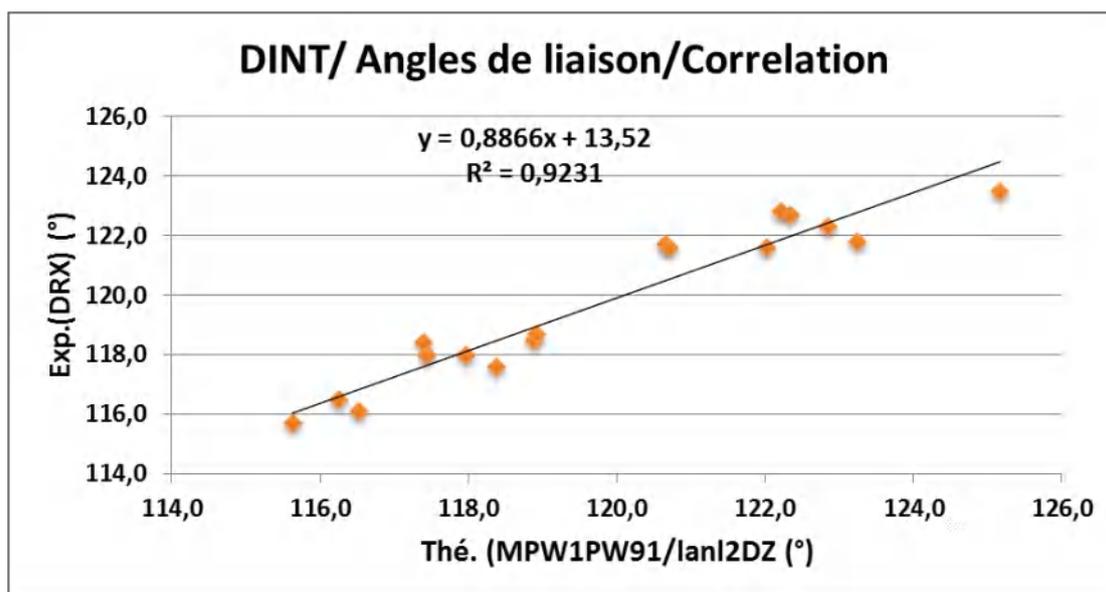


Figure V.11 : Facteur de corrélation R^2 (valeurs expérimentales /valeurs théoriques) des angles de liaisons de la molécule du DINT.

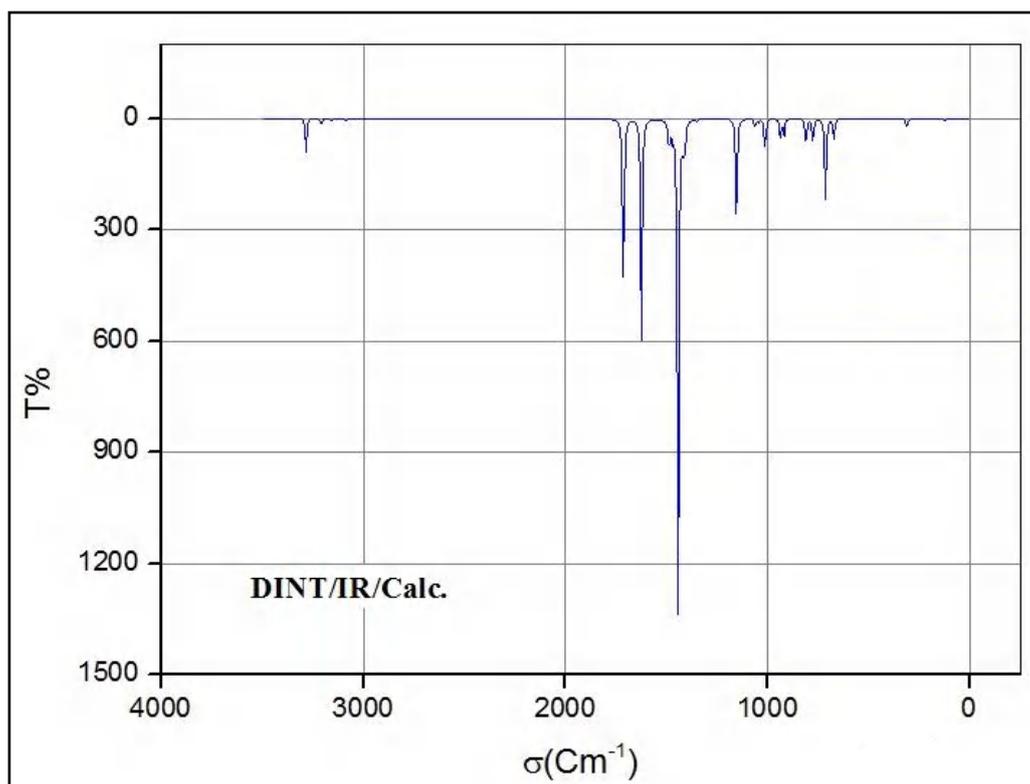
2.4 Etude spectroscopique et calculs des modes internes de vibration du DINT

La stabilité de conformation moléculaire du DINT obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et le jeu de base Lanl2DZ correspond à la plus basse énergie de formation, en conséquence, les calculs des modes normaux ont été entrepris à partir de cette fonctionnelle.

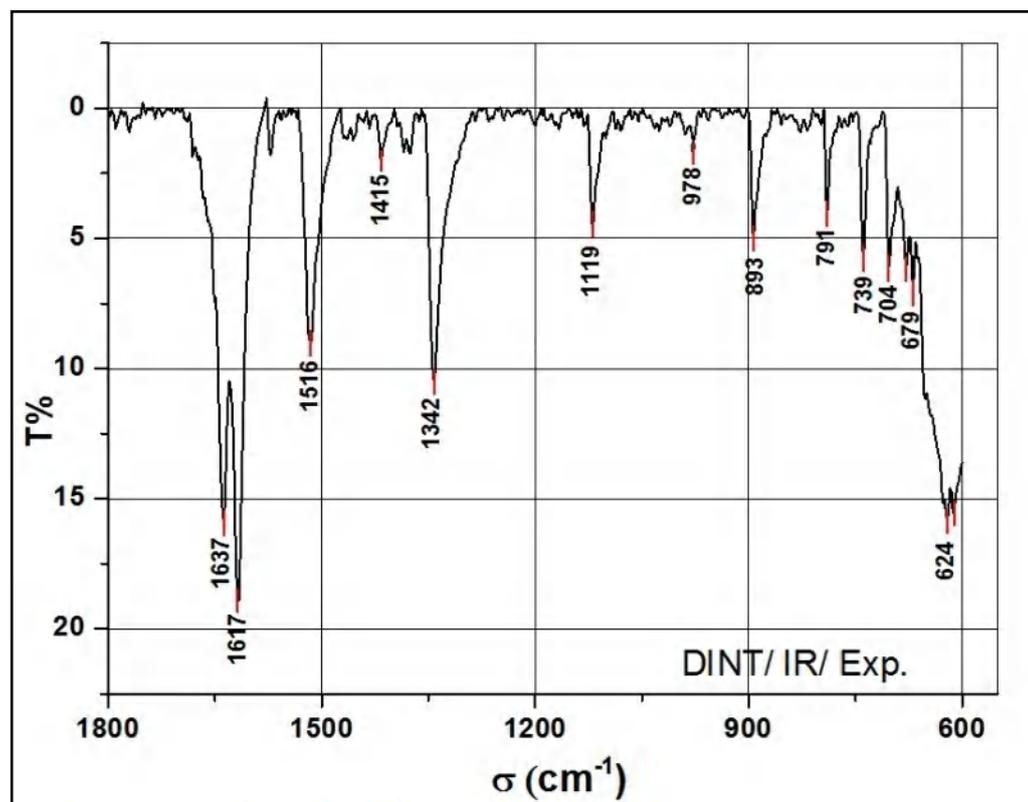
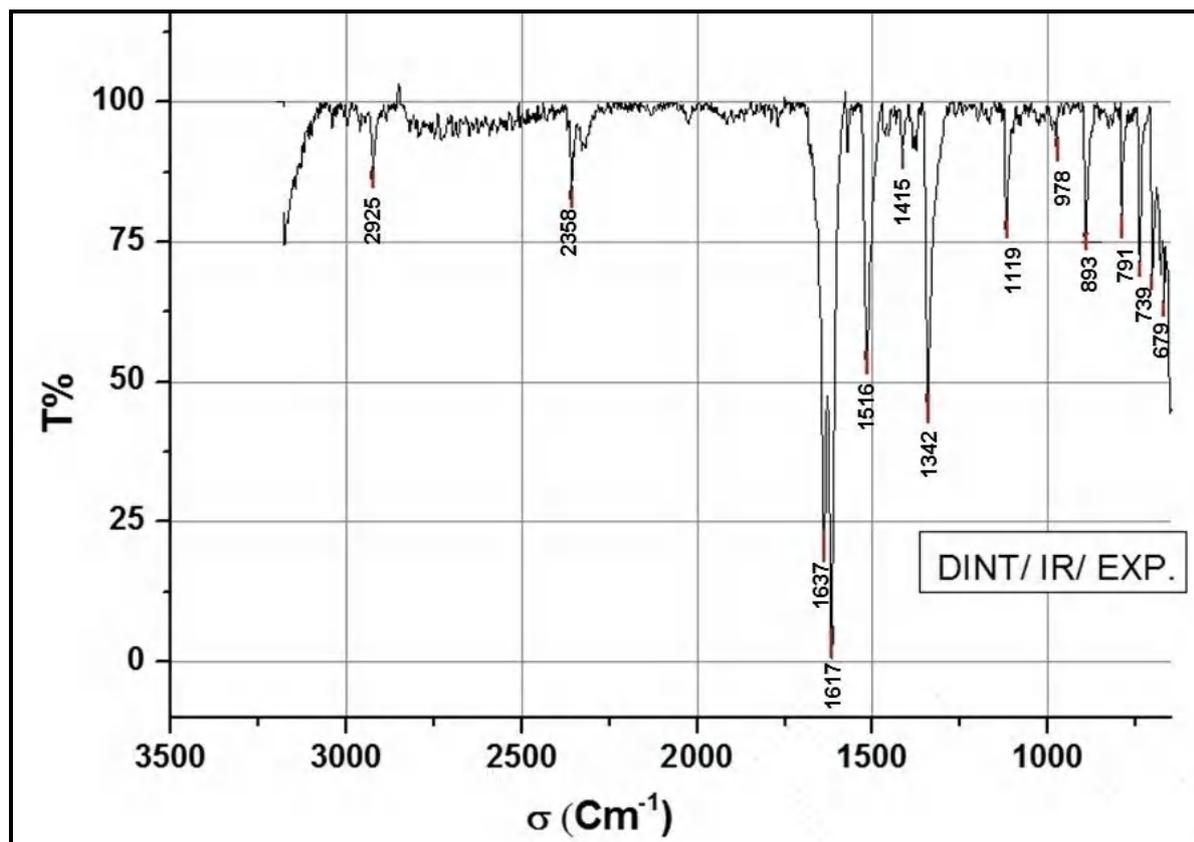
Les calculs théoriques des modes de vibration de la molécule du DINT ont été faits après optimisation dans l'optique de procéder à la séparation des différents types de mouvements dont serait animée la molécule du DINT. Cela a été possible à partir de la fonctionnelle MPWPW91 et la base LAN/2DZ. Chaque type de mouvement correspond à une fréquence et présente une symétrie précise.

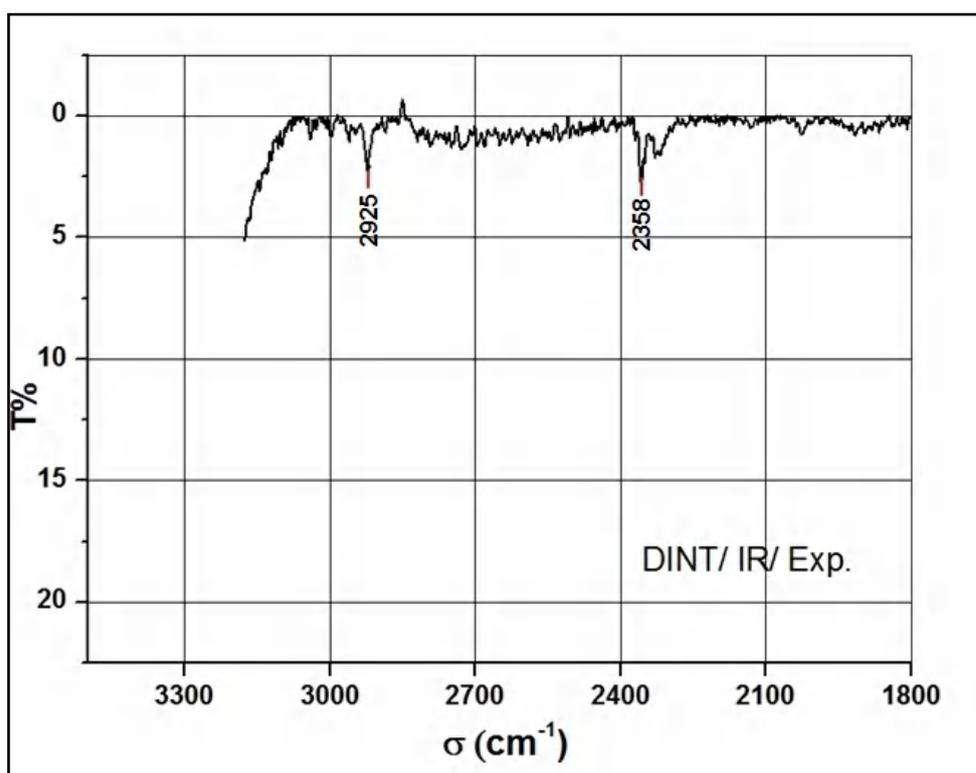
Les mesures des spectres IR et Raman ont été effectuées au sein de l'équipe MACSE UMR6226CNRS – Université de Rennes1- afin d'authentifier les résultats issus des calculs théoriques. Nous avons procédé à une comparaison des fréquences de vibration calculées et expérimentales, cela est illustré sur les figures V.12 -V.15 où est présenté les spectres IR et Raman de la molécule du DINT calculés à partir de la DFT (MPWPW91/LanL2DZ), ainsi que les spectres expérimentaux effectués à la température ambiante.

La chaîne de programme origine 8,6 [97] a été utilisée pour le traitement et l'analyse des données issues des spectromètres Raman et infrarouge.

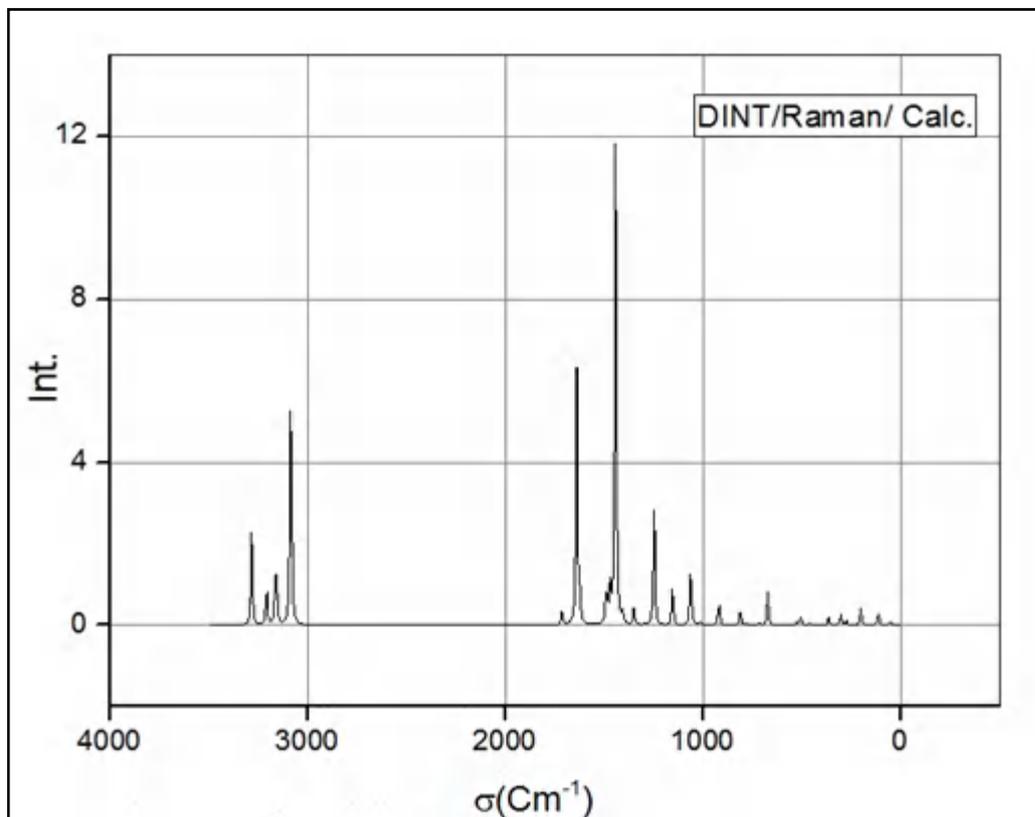


Figures V.12 : Spectre IR calculé par la DFT (MPW1PW91/Lan12DZ) du DINT.

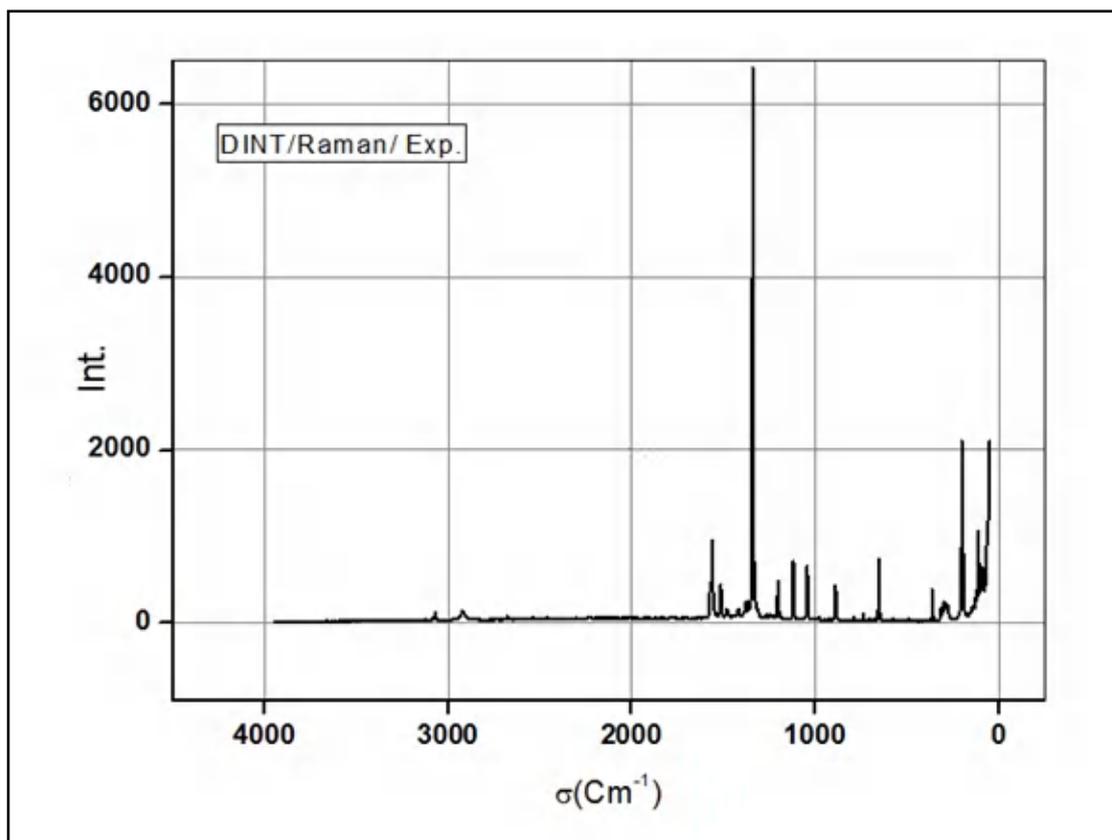




Figures V.13 : Spectre IR expérimental du DINT.



Figures V.14 : Spectre Raman calculé par la DFT (MPW1PW91/Lanl2DZ) du DINT.



Figures V.15 : Spectre IR expérimental du DINT.

Des écarts de quelques centimètres sont à signaler entre les fréquences tirées des spectres expérimentaux et les fréquences calculées en utilisant la méthode DFT (MPWPW91/Lan12DZ). Ce léger décalage dans les valeurs des fréquences est peut être dû à l'agitation thermique qui stimule les atomes de la molécule à la température ambiante. Les fréquences expérimentales et les fréquences calculées des modes normaux IR et Raman au nombre de 45 de la molécule du DINT, sont rapportées dans le tableau V.7.

Tableau V.7 : Fréquences IR et Raman calculées et expérimentales du DINT.

M	AR	ANHAR	IR	RAMAN ACT	RAMAN INT	FREQ EXP	
						IR	RAMAN
A'	3280	3283	12	25	10		
A'	3279	3282	10	37	14		
A'	3205	3208	7	28	11		
A''	3155	3160	3	56	24		3071

A'	3084	3085	3	175	77	2925	2917
A'	1715	1713	149	7	8	1637	1561
A'	1643	1639	1	118	150		
A'	1625	1624	177	13	17	1617	
A'	1506	1489	18	13	19		
A''	1502	1482	12	7	10		
A'	1476	1469	2	10	15		
A'	1443	1443	392	211	322	1516	1515
A'	1433	1417	18	2	3	1415	
A'	1419	1408	38	2	3	1342	
A'	1351	1349	1	8	13		1341
A'	1251	1246	0	46	86		1203
A'	1228	1215	0	0	0		
A'	1159	1153	84	18	37	1119	1121
A'	1066	1062	9	26	60		1094
A''	1055	1046	4	1	2		
A'	1019	1013	30	2	5	978	
A''	945	936	19	0	0	893	
A''	936	925	0	2	5		
A'	919	918	13	7	20		880
A'	811	810	25	7	23	791	
A''	778	775	22	1	3	739	
A'	716	714	63	0	0	704	
A''	710	707	4	0	0		
A'	672	671	15	12	51	679	652
A'	570	567	1	0	0		

A''	527	525	0	1	6		
A''	509	506	0	4	25		
A'	464	462	0	1	7		
A'	365	364	1	3	30		360
A''	314	312	9	1	12		311
A'	304	302	1	4	52		
A'	275	274	1	2	31		299
A'	202	202	0	6	151		201
A''	187	187	0	1	29		
A''	131	124	1	0	0		
A'	124	123	1	1	58		126
A''	115	113	0	1	67		
A'	111	111	0	3	213		109
A''	62	61	0	0	0		
A''	52	52	0	2	577		

De même que pour le DCNT nous avons entrepris le calcul des fréquences anharmoniques dans le but de tenir compte de l'anharmonicité du potentiel d'énergie d'où une meilleure approche des résultats expérimentaux. Cela a été possible en usant du code automatisé implémenté par Barone dans Gaussian 09 [93]. En plus des activités Raman données par la DFT, les intensités Raman ont été calculées par Gaussian 09 par le biais de l'équation (V-1) [97-101] pour compléter notre étude spectroscopique de la molécule du DINT.

La molécule du DINT possède 17 atomes soit $3 \cdot 6 = 45$ degrés de liberté c'est-à-dire 45 modes propres de vibration moléculaire (tableau V.7) 30 modes sont dans le plan (A') et 15 autres sont hors du plan (A'').

Afin de mettre en lumière et mieux visualiser la dynamique moléculaire de la molécule du DINT, nous avons fait également, comme pour le composé précédent DCNT, une estimation quantitative de la distribution de l'énergie potentielle PED. Le tableau V.8 illustre

la contribution à la PED pour chaque mode de vibration. Les symboliques et les signes sont les mêmes que pour le composé précédent, en l'occurrence, le signe + indique que les mouvements sont en phase et le signe – que les mouvements sont à l'opposé, tandis que les chiffres montrent les pourcentages de chaque contribution à la PED.

Tableau V.8 : Distribution de l'énergie potentielle du DINT

PED du DINT (C ₇ H ₅ I ₂ NO ₂) :% en énergie						
Fréqu. [CM ⁻¹]	Sn [(C _{ar} —X) et (N—O)] ; Rn (C _{me} —H) Stretching	t _n (C _{ar} —C _{ar}) Stretching	α (C _{ar} -C _{ar} - C _{ar}) ; ε (O-N-O) ω(C _a - N-O) Bending	β [(Car-Car-X) X=I ; H] ; φ [(C _{ar} -C _{ar} -C _{me}) et (C _{ar} -C _{ar} -N)] Bending	χ (C _{ar} -C _{me} -H) ; θ (H-Cme- H) Bending	γ (CH ₃) ; ψ (NO ₂) σ (Car -X) (X=I ; H) ; δ (cycle)
3280	-29S6-47S4					
3279	47S6-29S4					
3205	48R1-16R2- 15R3					
3155*	38R2-38R3					
3084	21R1+34R2+3 4R3					
1715	-16S7+16S8	-t5+-t4	-17ω	14φ1		
1643		8t6-5t5+8t3		12β6+12β4- 4φ2		
1625		-6t1+10t5- 10t4		-7β4+5φ2		
1506					-6χ1+8θ1+8θ2- 25γ	-25γ
1502*					-5χ3+5χ2+17θ2- 18θ1	-50γ
1476		4t1		-10β6+8β4+4β3	-4θ1-4θ2+7θ3	-16γ
1443	10S5-10S7- 10S8+4S2				5θ3	-8γ
1433		-4t3+5t6		-11β4+7β6+4φ2	-7θ2- 6θ3+5χ1+7χ2+7 χ3	3γ

1419		$-4t_6+5t_3$		$9\beta_4-11\beta_6$	$-11\theta_3-3\theta_2-3\theta_1+6\chi_3+6\chi_1+6\chi_2$	14γ
1351		$-6t_6+9t_1+5t_5-6t_4+6t_3-9t_2$		$-7\varphi_2$	$5\theta_3-4\chi_1$	17γ
1251	$12S_2+4S_5$	$-6t_6-4t_1-7t_3$		$-14\beta_6-11\beta_4$		
1228		$-4t_3-4t_6$		$-21\beta_4+20\beta_6-7\varphi_2$	$-4\chi_1$	12γ
1159	$-4S_3-3S_1-9S_5$	$5t_5$	$-5\alpha_5$	$-15\beta_4-17\beta_6$		
1066	$5S_1+5S_3$		$6\alpha_1-5\alpha_6-6\alpha_4+6\alpha_3$	$-6\beta_1-6\beta_3+9\beta_4+9\beta_6$		
1055*					$-10\chi_2+10\chi_3+4\theta_2-4\theta_1$	$29\gamma+7\sigma_1-7\sigma_4-4\delta_2$
1019					$13\chi_1-7\chi_3-7\chi_2-5\theta_3-4\theta_1$	29γ
945*						$15\sigma_3+15\sigma_2-10\sigma_1-10\psi-6\delta_2-4\delta_1-10\delta_6$
936*						$18\sigma_3-20\sigma_2-11\delta_2-11\psi$
919	$-6S_1+9S_5$	$4t_5+4t_4$	$5\alpha_2-8\omega+8\epsilon$	$-5\varphi_2$		
811	$-9S_2$	$-4t_1-4t_2$	$6\alpha_6-10\alpha_5+5\alpha_4+10\epsilon-10\omega$	$10\varphi_1-6\beta_6-6\beta_4$		
778*						$-30\psi+11\delta_2-9\delta_1+6\delta_6+7\sigma_1-8\sigma_2$
716	$11S_1-10S_3$		$-7\alpha_6-7\alpha_3+7\alpha_1$	$8\beta_3+8\beta_6-7\beta_4-8\beta_1+6\varphi_1$		
710*						$20\gamma-11\delta_6-15\delta_2+7\delta_1+11\delta_3-7\delta_4+6\sigma_4-7\sigma_1+5\sigma_2$

672	6S1- 8S5+7S3+9S2		5 α 3- 8 α 2+7 ϵ -7 ω	-9 β 1-6 β 3+9 φ 2		
570						-15 ψ +17 γ - 21 σ 1+8 σ 2-7 σ 4- 6 δ 2+7 δ 1+5 δ 3
527*				- 9 β 1+4 β 6+9 β 3+14 φ 1-10 φ 2+18 ω		-5 γ
509*						15 γ - 13 δ 6+4 δ 2+7 δ 1- 7 δ 3+4 δ 4- 8 σ 1+6 σ 2-6 σ 3- 9 σ 4+6 σ 5
464	6S1-7S3			9 β 1-9 β 3+20 φ 2- 12 φ 1		8 γ
365	10S5		-9 α 5- 8 α 2+5 α 4	8 φ 2		
314*						19 γ +8 ψ +10 δ 2+5 δ 1-6 δ 3- 9 δ 4+5 σ 2-6 σ 4- 10 σ 5
304	-7S1+7S3			-11 β 1+12 β 3+14 φ 1 +7 φ 2+13 ω		
275	13S1-12S3		- 5 α 1+5 α 6+ 4 α 4+6 α 3	5 β 4- 10 β 3+9 β 1+12 φ 2		
202	18S1-19S3- 4S5		4 α 1+4 α 3- 6 α 2	-8 β 1+9 β 3+6 φ 2		
187*						15 γ -20 ψ +21 σ 1- 10 σ 4+6 σ 3- 7 δ 1+10 δ 3
131*						80 γ
124	5S3-5S1			-14 β 1+15 β 3+10 φ 1		8 γ
115*						58 γ
111	-7S1-8S3			-31 β -27 β 3		

62*						58 γ -8 σ 4
52*						65 ψ -5 δ 3-4 σ 3-4 σ 1+4 σ 1

[3084, 3280] cm^{-1} : on constate que le squelette de la molécule du DINT vibre sous la forme d'un mouvement de respiration dans son plan moyen. A la fréquence 3155 cm^{-1} , il y a un mouvement d'étirement dans le plan moyen de la molécule pour les liaisons $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ et $\text{C}_{\text{me}}-\text{H}$.

[1066, 1715] cm^{-1} : dans cette portion de fréquences on observe que la molécule du DINT adopte plusieurs types de mouvements de vibration de symétrie A' :

-Etirement de la liaison $\text{N}-\text{O}$ (1715 cm^{-1}) ainsi que des liaisons $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}$, en plus d'un mouvement de bending autour des angles $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{me}}$ et $\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}-\text{O}$.

-Etirement des liaisons $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}$ (1643 cm^{-1} et 1625 cm^{-1}) ainsi qu'un mouvement de bending autour des angles $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{me}}$ et $\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}-\text{O}$.

- Les fréquences de symétrie A' : 1506 cm^{-1} , 1476 cm^{-1} , 1443 cm^{-1} , 1433 cm^{-1} , 1419 cm^{-1} , 1351 cm^{-1} , 1251 cm^{-1} , 1228 cm^{-1} , 1159 cm^{-1} et 1066 cm^{-1} correspondent aux mouvements d'étirement des liaisons $\text{N}-\text{O}$, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}$, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}$, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{I}$, ainsi qu'un mouvement de bending des angles exocycliques du groupement méthyle (χ , θ , φ) et des angles exocycliques de type $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{X}$ (β). Dans cette gamme de fréquences de vibration on note aussi un mouvement de torsion du CH_3 (γ).

[936, 1055] cm^{-1} : en plus du mouvement de bending des angles exocycliques du groupement méthyle (χ , θ), on constate aussi des vibrations de type torsion du cycle aromatique (δ), de torsion autour de la liaison $\text{C}_{\text{ar}}-\text{X}$ (σ) et de torsion du groupement NO_2 (ψ).

[919, 202] cm^{-1} : dans cette gamme de fréquences, la molécule du DINT présente des mouvements d'étirements de type : $\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}$, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{I}$, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{me}}$, un mouvement de bending des angles exocycliques du groupement méthyle (χ , θ , φ) et des angles exocycliques de type $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{X}$ (β), un mouvement de bending des angles endocycliques du cycle aromatique (α), un mouvement de bending des angles $\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}-\text{O}$ et $\text{O}-\text{N}-\text{O}$, des vibrations de type torsion du cycle aromatique (δ), de torsion autour de la liaison $\text{C}_{\text{ar}}-\text{X}$ (σ) et torsion du groupement NO_2 (ψ),

[187, 52] cm^{-1} : A basses fréquences on trouve des mouvements de torsion hors du plan du groupement méthyle (γ) et du groupement NO_2 (ψ), du cycle aromatique (δ), de torsion autour de la liaison $\text{C}_{\text{ar}}-\text{X}$ (σ), ainsi qu'un mouvement de bending des angles exocyclique $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{X}$ (β) et un étirement des liaisons $\text{C}_{\text{ar}}-\text{I}$ (tableau V.8)

2.5 Description de la conformation moléculaire du Dibromonitrotoluène (DBNT)

Nous avons fait un calcul théorique basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin de déterminer les conformations de la molécule du DBNT en utilisant la même fonctionnelle MPW1PW91 et la même base Lanl2DZ. Ces calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne du programme GAUSSIAN 09. la géométrie la plus stable pour la molécule du DBNT correspond à une énergie minimale -501.1985 u.a. Dans la figure V.16 est illustrée la conformation moléculaire du DBNT obtenues à partir des calculs de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base LANL2DZ.

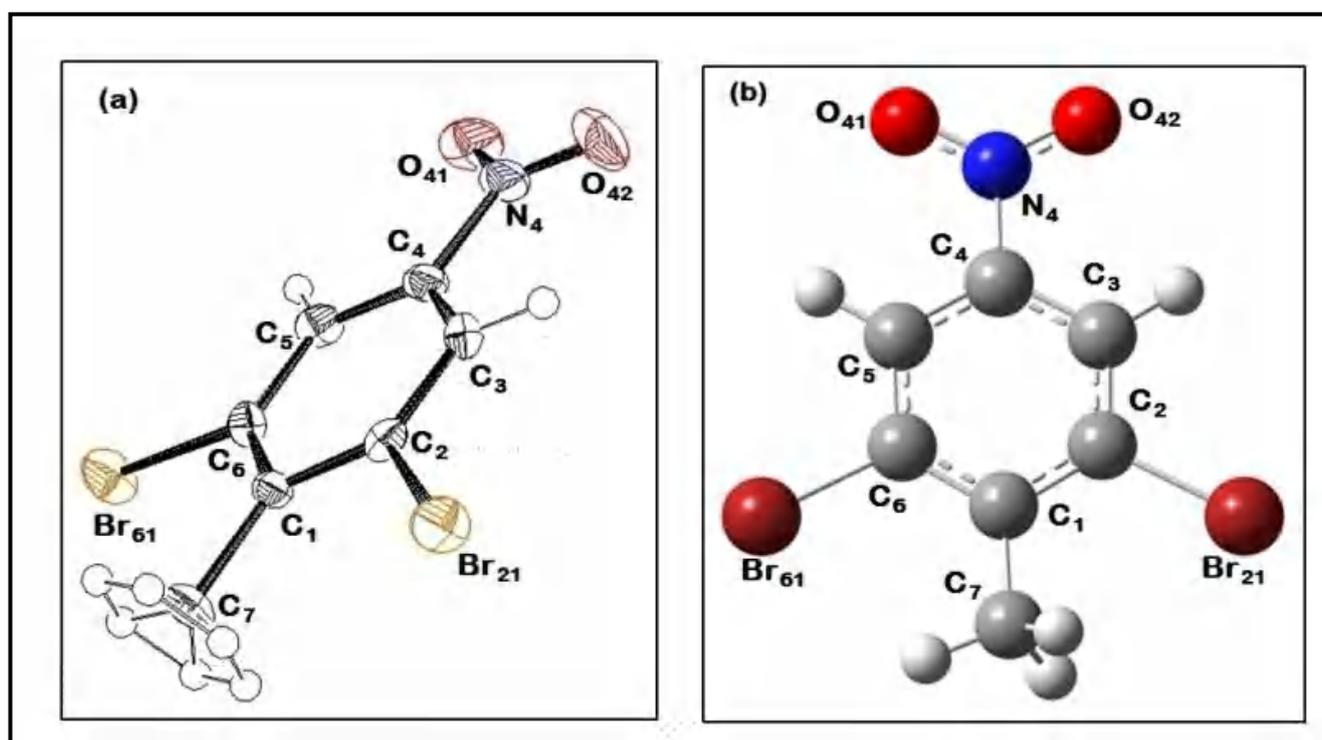


Figure V.16 : Conformation moléculaire de la molécule du DBNT obtenue à partir de : a) diffraction des rayons X ; b) théorie de la fonctionnelle de la densité (MPW1PW91/ Land2DZ).

Les paramètres géométriques trouvés par nos analyses des résultats de calcul sont donnés dans les (tableaux V.9 et V.10). La géométrie optimisée du DBNT par la DFT est comparée à celle de la structure cristalline déterminée par la diffraction des RX.

Tableau V.9 : Longueurs de liaison en (Å) calculées par (MPW1PW91/Lanl2DZ) et celles obtenues par la diffraction des rayons X à 150 K pour la molécule du DBNT.

C₇H₅Br₂NO₂ (DBNT)					
Longueurs de liaisons	Exp. (DRX)	Thé. (MPW1PW91 /lanl2DZ)	Longueurs de liaisons	Exp. (DRX)	Thé. (MPW1PW91 /lanl2DZ)
Br21—C2	1.904 (4)	1.904	C5—H51	0.957	1.083
C2—C3	1.377 (5)	1.390	C6—C1	1.406 (5)	1.408
C2—C1	1.408 (5)	1.410	C6—Br61	1.899 (4)	1.907
C3—C4	1.384 (6)	1.390	C1—C7	1.501 (5)	1.499
C3—H31	0.961	1.083	C7—H71	0.955	1.0945
C4—N4	1.476 (5)	1.471	C7—H72	0.952	1.089
C4—C5	1.380 (6)	1.389	C7—H73	0.955	1.095
N4—O41	1.224 (5)	1.224	C7—H74	0.953	
N4—O42	1.213 (5)	1.224	C7—H75	0.954	
C5—C6	1.376 (5)	1.393	C7—H76	0.957	

Tableau V.10 : Angles de liaison en (°) calculées par (MPW1PW91/Lanl2DZ) et celles obtenues par la diffraction des rayons X à 150 K pour la molécule du DBNT.

C₇H₅Br₂NO₂ (DBNT)					
Angles de liaison	Exp. (DRX)	Thé. (MPW1PW91 /lanl2DZ)	Angles de liaison	Exp. (DRX)	Thé. (MPW1PW91 /lanl2DZ)
Br21—C2—C3	117.4 (3)	117.2	C6—C5—H51	120.8	121.8
Br21—C2—C1	118.9 (3)	119.8	C5—C6—C1	123.6 (3)	122.7
C3—C2—C1	123.7 (3)	123.2	C5—C6—Br61	116.9 (3)	116.3
C2—C3—C4	117.9 (4)	117.8	C1—C6—Br61	119.5 (3)	121.1
C2—C3—H31	121.1	122.0	C2—C1—C6	114.7 (3)	115.9
C4—C3—H31	121.1	120.2	C2—C1—C7	122.4 (3)	120.6
C3—C4—N4	119.0 (4)	118.9	C6—C1—C7	122.9 (3)	123.4
C3—C4—C5	122.0 (3)	122.2	C1—C7—H71	109.9	110.3
N4—C4—C5	119.0 (4)	118.9	C1—C7—H72	110.3	111.7
C4—N4—O41	117.6 (4)	117.4	H71—C7—H72	108.9	108.7

C4—N4—O42	118.1 (4)	117.4	C1—C7—H73	110.1	110.3
O41—N4—O42	124.3 (4)	125.2	H71—C7—H73	108.7	106.1
C4—C5—C6	118.2 (3)	118.3	H72—C7—H73	108.9	108.7
C4—C5—H51	121.0	119.9			

D'après les résultats de calculs, nous observons que les plus courtes longueurs de liaison du cycle aromatiques sont adjacentes à la liaison Car—N et correspondent à C3—C4=1.390 Å et C4—C5=1.389 Å. Les valeurs des longueurs de liaisons N—O obtenues à partir des calculs de la mécanique quantique sont très proches des valeurs de la double liaison connues dans la littérature et contribuent par leurs natures d'orbitales électroniques π à la planéité de la molécule (tableau V.9).

L'exploitation des résultats obtenus confirme la planéité de la molécule généralement trouvée dans des produits iso types de benzène substitué par des halogènes et des méthyles. En effet, le méthyle compris entre les deux halogènes présentent une liaison hydrogène contenu dans le plan moyen de la molécule et orientée vers Br61 avec un angle dièdre C6-C1-C7-H72=0°. Les atomes d'oxygène du dioxyde d'azote sont tous contenus dans le plan moyen de la molécule du DBNT. Aucune différence significative n'est observée entre les angles adjacents à la liaison Car—N.

Les calculs par la méthode MPW1PW91/Lanl2DZ ont conduit à des résultats similaires dans les angles de liaison par rapport à l'expérience.

Dans le cristal, les molécules du DBNT présentent des distorsions nettement différentes autour des liaisons C4—N4 et C1—C7 qui joignent respectivement le radical NO₂ d'un côté et le groupement méthyle de l'autre. Les angles exocycliques Car-Car-Cme adjacents au radical méthyle calculés sont légèrement différents comparés aux résultats obtenus par la diffraction des rayons X .

La comparaison des longueurs et des angles de liaison, basée sur l'étude de la corrélation linéaire entre les résultats expérimentaux et théoriques, a conduit à des coefficients de corrélation, où l'accord obtenu pour les longueurs de liaison est de $R^2= 0.9991$ et de $R^2= 0.9133$ pour les angles de liaison (figures V.17 et V.18).

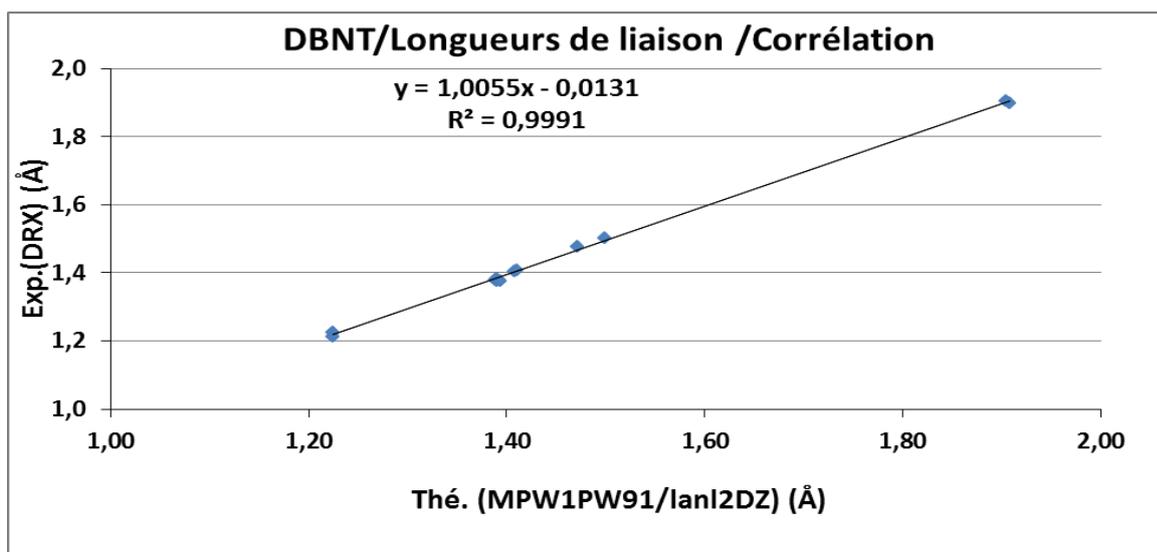


Figure V.17 : Facteur de corrélation R^2 (valeurs expérimentales /valeurs théoriques) des longueurs de liaisons de la molécule du DBNT.

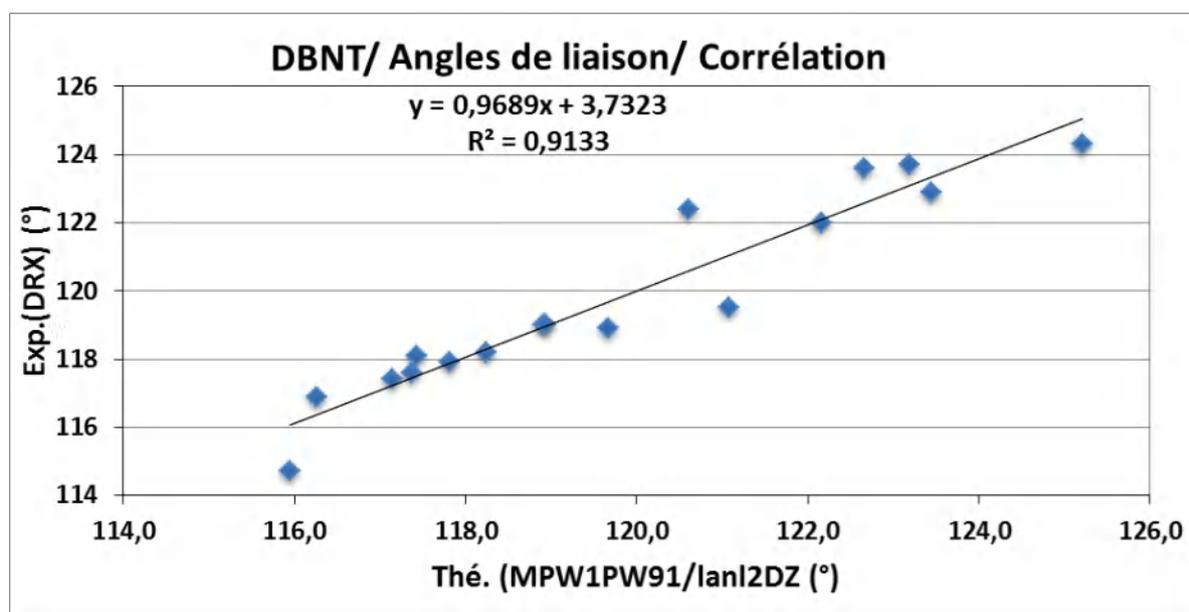
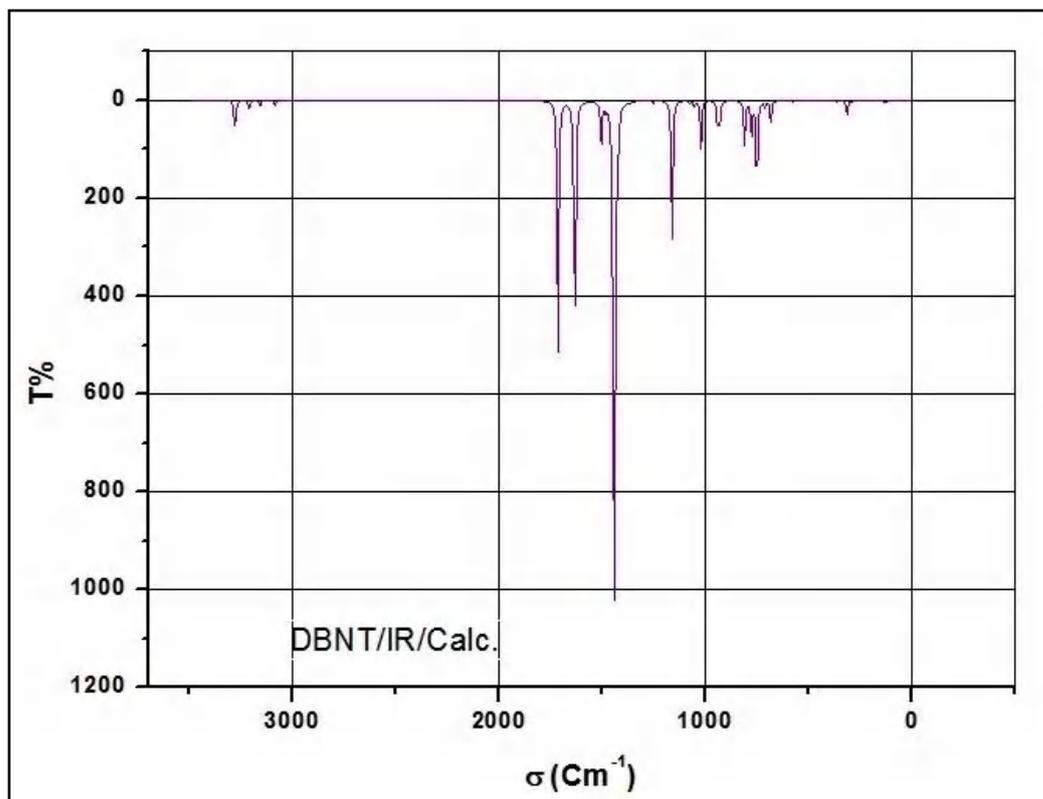


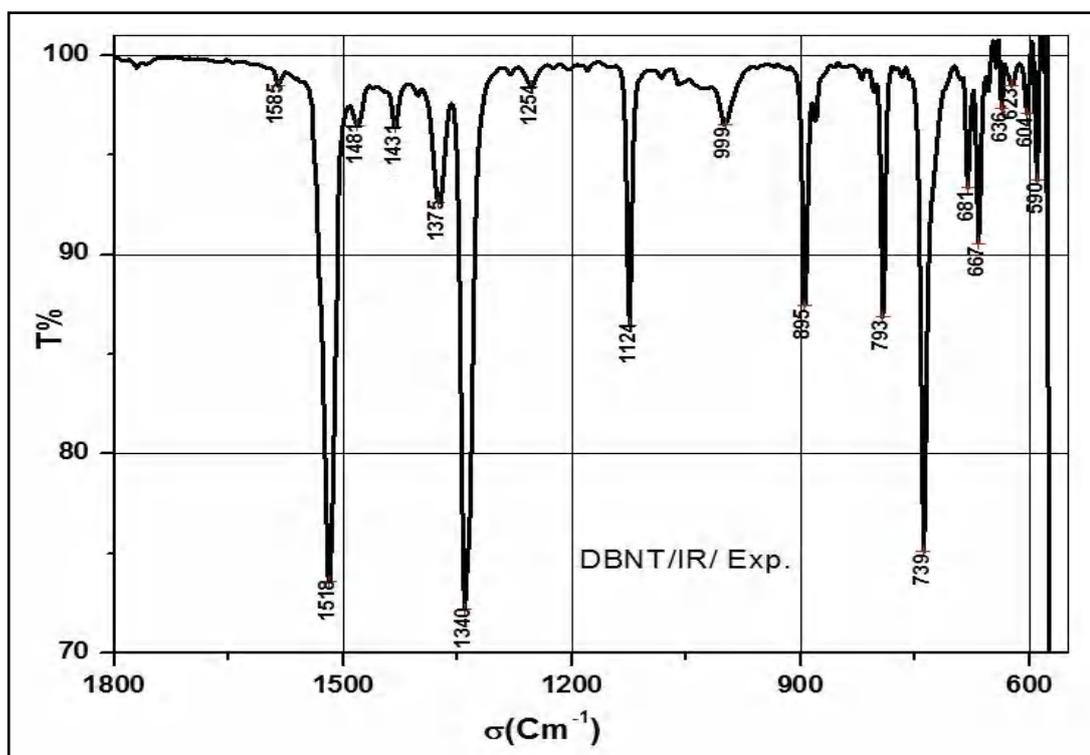
Figure V.18 : Facteur de corrélation R^2 (valeurs expérimentales /valeurs théoriques) des angles de liaisons de la molécule du DBNT.

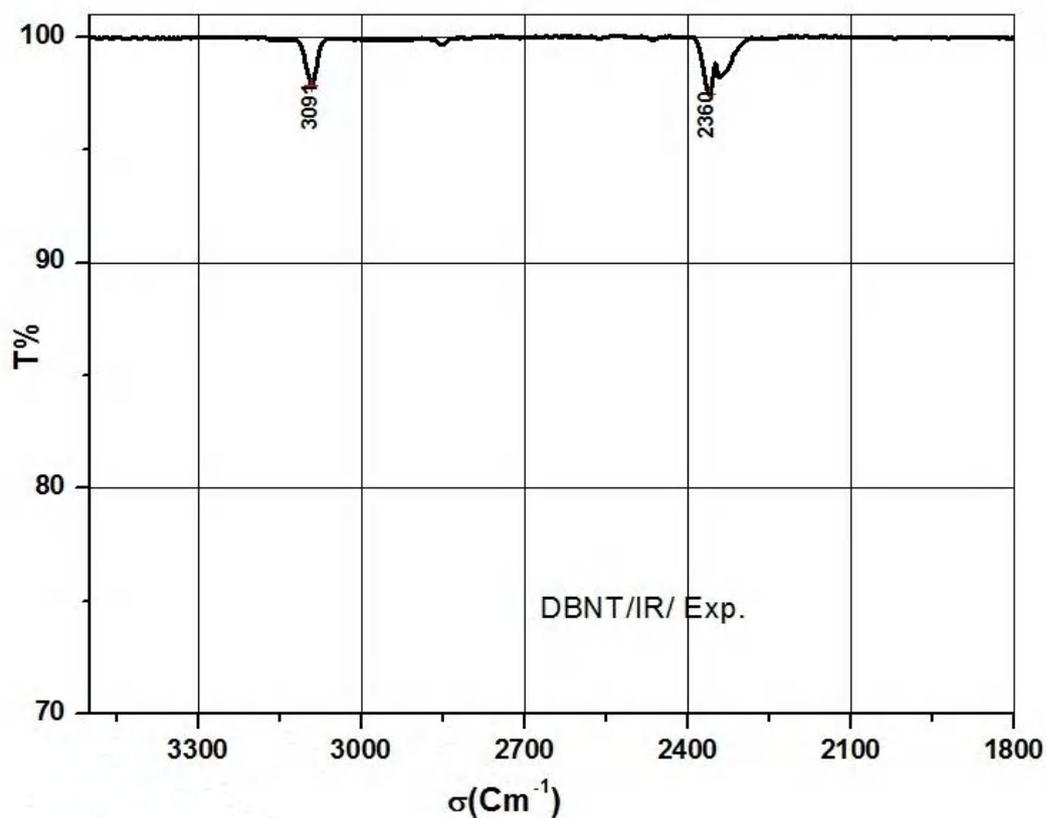
2.6 Etude spectroscopique et calculs des modes internes de vibration du DBNT

S'ajoute à cela, une étude comparative des modes internes du DBNT obtenus à partir de la DFT avec les résultats spectroscopiques expérimentaux infrarouges (IR) et Raman (figures V.19-V.22).

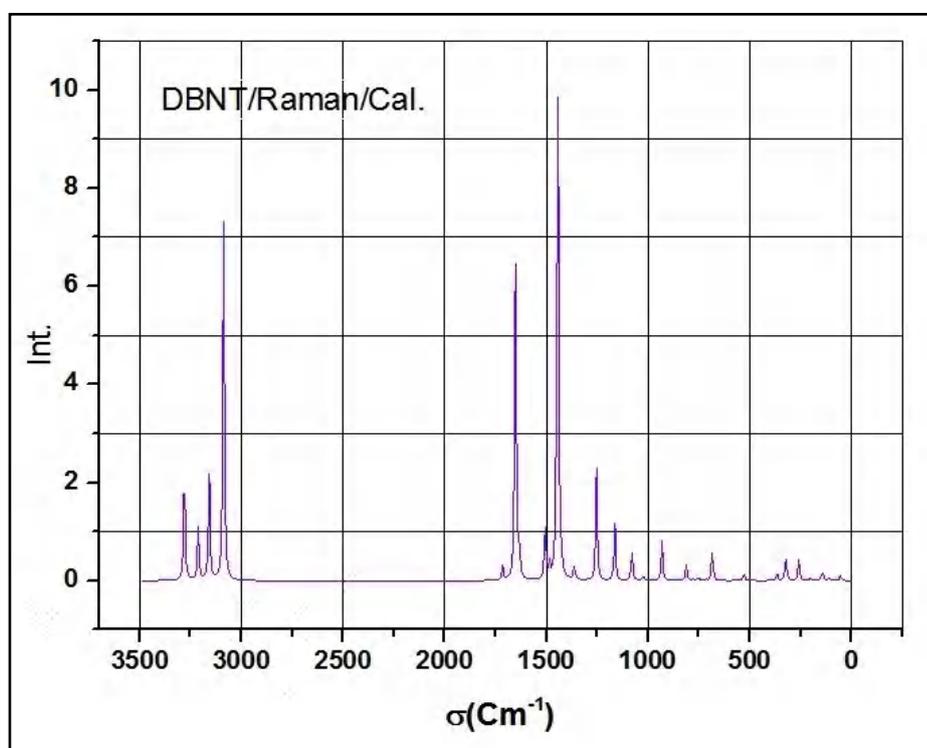


Figures V.19 : Spectre IR calculé par la DFT (MPW1PW91/Lan12DZ) du DBNT.

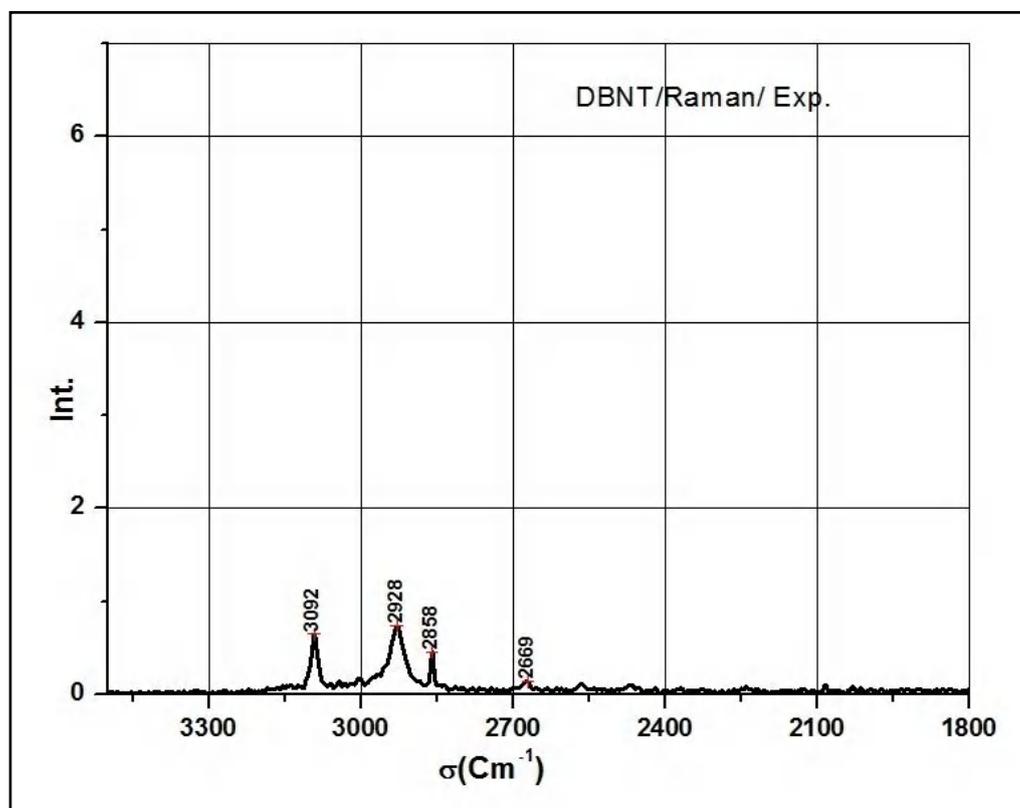
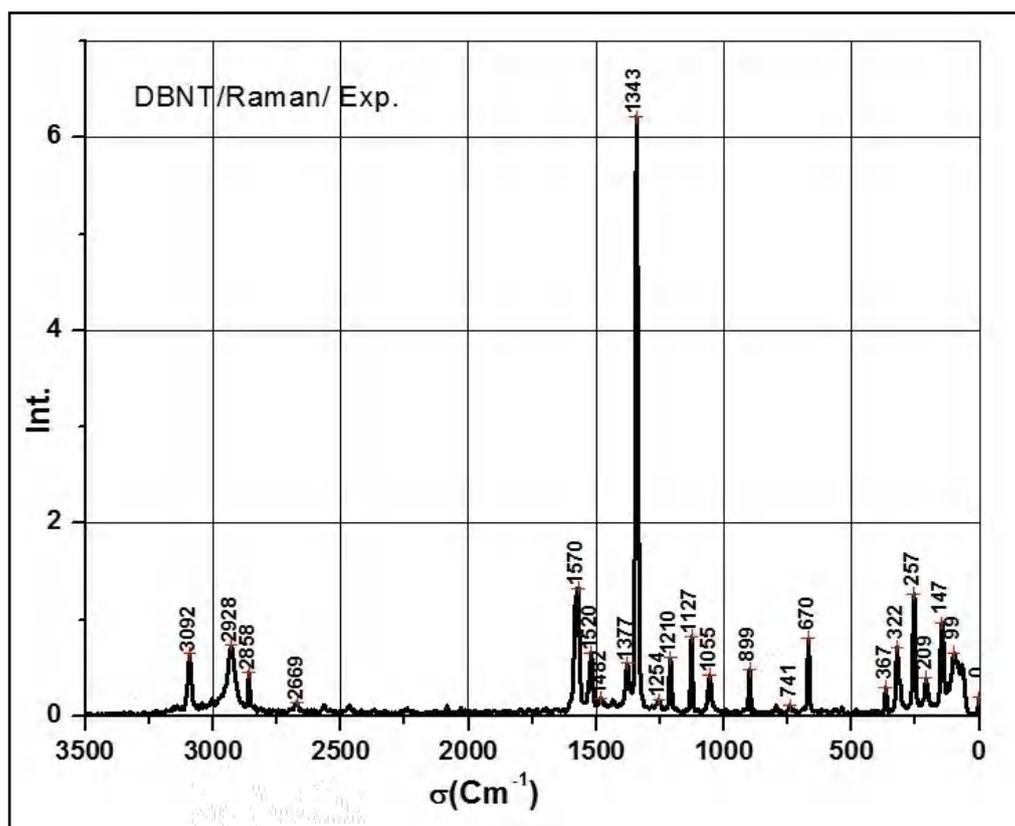




Figures V.20: Spectre IR expérimental du DBNT.



Figures V.21 : Spectre Raman calculé par la MPW1PW91/Lanl2DZ du DBNT.



Figures V.22 : Spectre Raman expérimental du DBNT.

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 méthode MPW1P91/ Lanl2DZ. Les écarts trouvés à partir de l'expérience de quelques cm^{-1} sont acceptables comparés à ce qui est généralement trouvé dans la littérature. Ces écarts sont dus à l'agitation thermique dont sont animés les atomes à la température ambiante qui sont les conditions dans lesquelles s'est déroulée notre manipulation.

L'objectif recherché dans notre travail de la spectroscopie IR et Raman est de mettre en évidence et séparer les divers types de mouvements de la molécule. Les calculs théoriques de ces modes de vibration ont été faits après optimisation de la molécule à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ pour déterminer les 3n-6 modes normaux du DBNT (45modes). Chaque type de mouvement est en effet caractérisé par une fréquence propre et des propriétés de symétrie (tableau V.11).

Tableau V.11 : Fréquences IR et Raman calculées et expérimentales du DBNT.

DBNT							
Mode	ARM	ANH	EXP		IR ACT	RAMA ACT	RAM INT
			IR	RAM			
A'	3281	3147		3090	12	32	14
A'	3280	3149		3090	11	43	15
A''	3212	3073			5	29	12
A''	3158	3020			4	63	26
A''	3087	2982		2928	3	187	83
A'	1716	1679			153	5	7
A''	1653	1598		1571	1	120	152
A''	1634	1597	1518		178	13	17
A''	1507	1453			16	13	18
A''	1504	1414			12	7	11
A''	1485	1423	1375	1378	4	5	10
A''	1444	1414	1340	1342	380	220	336
A''	1434	1387			26	2	1
A''	1425	1380			28	4	10
A''	1362	1331			1	6	10
A'	1253	1230	1254	1210	2	39	77
A'	1222	1198			0	0	0
A'	1163	1144	1124	1127	89	20	39
A'	1079	1072		1055	2	10	24
A''	1056	1025			3	0	1

A'	1023	970	999		31	1	4
A''	942	915			22	0	1
A'	931	913	895	899	11	10	29
A''	930	906			0	2	5
A'	812	801	791		26	5	16
A''	779	766			23	1	2
A'	752	744	739		66	1	5
A''	714	689			34	0	2
A'	684	676	667	669	16	10	69
A'	576	560			1	0	1
A''	533	522			0	1	5
A''	526	516			0	2	9
A'	478	462			0	0	1
A'	365	363			1	2	20
A'	324	323		323	2	6	78
A''	314	304			9	1	11
A'	291	282			1	0	2
A'	259	257		256	0	6	103
A''	201	197			0	1	27
A'	144	140		148	0	2	109
A'	140	138			1	1	29
A''	124	39			2	0	1
A''	109	-85			0	1	79
A''	71	-78			0	0	14
A''	54	51			0	2	433

De même que pour les deux produits étudiés plus haut, la molécule du DBNT possède 17 atomes, soit $3N-6= 45$ degrés de liberté et donc 45 modes propres de vibration moléculaire. Parmi les 45 modes de vibration de la molécule (tableau V.11), 20 modes sont dans le plan et les 25 autres sont hors du plan. Les modes de vibration dans le plan sont spécifiés par la symétrie A', 1c'est-à-dire les mouvements tangentiels et d'étirement (mouvements contenus dans le plan moyen de la molécule) et les modes de vibration hors du plan par A'' :

$$\Gamma_{3N-6} = 20A' + 25 A''$$

Tableau V.12 : Distribution de l'énergie potentielle du DBNT

PED du DBNT (C ₇ H ₅ Br ₂ NO ₂) :% en énergie.						
Fréq. [CM ⁻¹]	Sn [(C _{ar} -X) et (N-O)]; Rn (C _{me} -H) Stretching	t _n (C _{ar} -C _{ar}) Stretching	α (C _{ar} -C _{ar} - C _{ar}) ; ε (O-N-O) Bending	β [(C _{ar} -C _{ar} -X) X=Br; H] ; φ [(C _{ar} -C _{ar} -C _{me}) et (C _{ar} -C _{ar} -N)] Bending	χ (C _{ar} -C _{me} -H) ; θ (H-C _{me} - H) Bending	γ (CH ₃) ; ψ (NO ₂) σ (C _{ar} -X) (X=Br; H) ; δ (cycle)
3281	71S ₆					
3280	71s ₄					
3212*	48R ₁ -15R ₂ - 15R ₃					
3158*	38R ₂ -38R ₃					
3087*	21R ₁ +34R ₂ + 34R ₃					
1716	-15S ₇ +15S ₈			16β ₇ +13β ₅		
1653*		8t ₃ +8t ₆		10β ₆ +11β ₄		
1634*		9t ₅ -10t ₄				
1507*					20 γ	-5χ ₁ +6θ ₁ -8θ ₂ +6θ ₃
1504*					49 γ	-18θ ₁ +18θ ₂ + 5χ ₂ -5 χ ₃
1485*					21 γ	6θ ₁ +6θ ₂ -10θ ₃
1444*	12S ₅ - 11S ₈ +12S ₇		9ε	8β ₇		
1434*				9β ₆ +11β ₄		-6θ ₁ -6θ ₂
1425*					14 γ	-7χ ₁ -8χ ₂ - 8χ ₃ +5θ ₃ +5θ ₃ +13θ ₃
1362*		6t ₆ +8t ₁ +5t ₅ - 6t ₄ +6t ₃ -9t ₂			13γ	
1253	12S ₂			14β ₆ +11β ₄		

1222				$20\beta_6 + 22\beta_4$		
1163	$8S_5$			$13\beta_6 - 13\beta_4$		
1079	$5S_1 + 5S_3$			$12\beta_6 - 11\beta_4 - 6\beta_1 + 6\beta_3$		
1056*					$29\gamma + 13\delta_6 + 13\delta_5 + 6\sigma_1 + 7\sigma_4$	$-10\chi_2 + 10\chi_3 - 4\theta_1 + 4\theta_2$
1023					28γ	$7\chi_2 + 7\chi_3 - 13\chi_1$
942*					$19\delta_1 + 19\delta_2 + 20\delta_3 + 22\delta_4 + 10\sigma_1 + 15\sigma_2 + 17\sigma_3 + 11\psi$	
931	$10S_5 - 6S_3 - 6S_1$			$-7\beta_7$		
930*					$23\delta_1 + 23\delta_2 + 21\delta_3 + 12\sigma_1 + 20\sigma_2 + 17\sigma_3 + 10\psi$	
812	$9S_2$		$6\alpha_6 - 9\alpha_5 + 10\epsilon$	$-10\beta_7 + 6\beta_6$		
779*					$14\delta_1 + 16\delta_2 + 20\delta_3 + 12\delta_4 + 8\sigma_1 + 7\sigma_2 + 12\sigma_3 + 30\psi$	
752	$11S_1 - 11S_3$		$7\alpha_1 + 7\alpha_4 - 7\alpha_6 - 6\alpha_6$	$-7\beta_1$		
714*					$11\delta_1 + 13\delta_6 + 11\delta_4 + 4\delta_5 + 6\sigma_1 + 5\sigma_3 + 6\sigma_4$	
684	$-6S_1 + 8S_5 - 7S_3 - 10S_2$		$8\alpha_2 - 7\epsilon$			
576				$-10\beta_1 + 13\beta_5 - 10\beta_3 - 10\beta_2 + 17\beta_7$		
533*					$16\gamma + 11\sigma_1 + 7\sigma_2 + 5\sigma_3 + 5\sigma_4 + 14\psi + 15\delta_2 + 14\delta_3 + 9\delta_5 +$	
526*					$14\gamma + 13\delta_5 + 14\delta_4 + 13\delta_2 + 11\delta_6 + 13\delta_1 + 6\psi + 10\sigma_1 + 5\sigma_2 + 8\sigma_3 + 9\sigma_4$	

478	$6S_1 - 6S_3$			$-8\beta_1 - 8\beta_3 - 16\beta_2 - 11\beta_7$		
365	$-10S_5$		$8\alpha_2 + 9\alpha_5$	$9\beta_5$		
324	$9S_3 - 9S_1$		$5\alpha_1 + 5\alpha_3$	$-9\beta_1 - 9\beta_3 - 14\beta_7 - 10\beta_5$		
314*					$21\gamma + 16\delta_6 + 10\delta_2 + 9\delta_3 + 15\delta_5 + 6\sigma_1 + 10\sigma_2 + 7\sigma_4$	
291	$6S_1 - 6S_3$			$12\beta_1 - 13\beta_3 + 19\beta_2$		
259	$16S_1 + 17S_3$		$6\alpha_2$	$5\beta_1 - 5\beta_3$		
201*					$13\gamma + 20\psi + 15\delta_1 + 23\delta_6 + 12\delta_4 + 13\delta_5 + 4\delta_3 + 4\delta_2 + 7\sigma_1 + 6\sigma_3 + 9\sigma_4$	
144	$5S_1 + 4S_3$			$-25\beta_1 + 29\beta_3$		
140	$3S_1 - 5S_3$			$19\beta_1 + 12\beta_3 - 24\beta_5$		
124*					59γ	
109*					75γ	
71*					$64\gamma + 9\sigma_1 + 6\sigma_4$	
54*					$65\psi + 6\sigma_1 + 3\sigma_3 + 3\sigma_4$	

[3087, 3281] cm^{-1} : dans cet intervalle de fréquences, on constate que la molécule du DBNT présente un mouvement de stretching dans les liaisons $C_{ar}-H$ et $C_{me}-H$.

[1362, 1716] cm^{-1} : dans cette portion de fréquences on observe que la molécule du DBNT adopte plusieurs types de mouvements de vibration :

-Étirement de la liaison N—O (1716 cm^{-1}) en plus d'un mouvement de bending autour des angles $C_{ar}-N-O$ (ω) et $C_{ar}-C_{ar}-N$ ($\phi 1$).

-Étirement des liaisons $C_{ar}-C_{ar}$ (1653 cm^{-1} et 1634 cm^{-1}) ainsi qu'un mouvement de bending autour des angles $C_{ar}-C_{ar}-X$

- Les fréquences de symétrie A'' : 1507 cm^{-1} , 1504 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} font vibrer la molécule sous la forme d'un mouvement de torsion du groupement méthyle (γ), doublé d'un mouvement de bending des angles exocycliques du groupement méthyle (χ , θ).

Les fréquences toujours de symétrie A'' : 1444 cm^{-1} , 1434 cm^{-1} , 1425 cm^{-1} , 1362 cm^{-1} , correspondent aux mouvements d'étirement des liaisons N—O, $C_{ar}-C_{ar}$, $C_{ar}-N$, aussi il est constaté un mouvement de bending des angles exocycliques du groupement méthyle (χ , θ) et des angles exocycliques de type $C_{ar}-C_{ar}-X$ (β), ainsi qu'un mouvement de torsion du CH_3 (γ).

$[1079, 1253]\text{ cm}^{-1}$: en plus du mouvement de bending des angles exocycliques de type $C_{ar}-C_{ar}-X$ (β), on constate aussi des vibrations de type stretching au niveau des liaisons $C_{ar}-N$, $C_{ar}-Br$, $C_{ar}-C_{me}$.

$[942, 1056]\text{ cm}^{-1}$: dans cette gamme de fréquences, la molécule du DBNT présente des mouvements de torsion du cycle aromatique (δ), de torsion autour de la liaison $C_{ar}-X$ (σ) et de torsion du groupement NO_2 (ψ) et du groupement méthyle (γ).

$[259, 931]\text{ cm}^{-1}$: dans cet intervalle il est remarqué des mouvements d'étirements de type : $C_{ar}-N$, $C_{ar}-Br$, $C_{ar}-C_{me}$, un mouvement de bending des angles exocycliques du groupement méthyle ($\phi 2$) et du groupement azote ($\phi 1$).

On trouve également dans la même gamme de fréquences, un mouvement de bending : des angles exocycliques de type $C_{ar}-C_{ar}-X$ (β), des angles endocycliques du cycle aromatique (α), des angles $C_{ar}-N-O$ (ω) et $O-N-O$ (ε), en plus des vibrations de type torsion : du cycle aromatique (δ), de torsion autour de la liaison $C_{ar}-X$ (σ) et torsion du groupement NO_2 (ψ), Même s'il est difficile de discerner entre les modes internes et les modes de réseau dans cette gamme de fréquences $[140, 201]\text{ cm}^{-1}$: il est attribué à la molécule du DBNT un mouvement de type torsion : du cycle aromatique (δ), autour de la liaison $C_{ar}-X$ (σ) et du NO_2 (ψ). Pour les fréquences 144 et 140 cm^{-1} , il y a un mouvement d'étirement de la liaison $C_{ar}-Br$, un mouvement de bending du groupement azote ($\phi 1$) et des angles exocycliques de type $C_{ar}-C_{ar}-X$ (β).

[187, 52] cm^{-1} : A basses fréquences on trouve seulement des mouvements de torsion hors du plan du groupement méthyle (γ) et du groupement NO_2 (ψ), du cycle aromatique (δ), de torsion autour de la liaison $\text{C}_{\text{ar}}-\text{X}$ (σ). (Tableau V.12)

2.7 Description de la conformation moléculaire du Tribromonitrotoluène (TBT)

Après avoir effectué l'optimisation géométrique du Tribromonitrotoluène (TBT) à l'aide du programme Gaussian 09 avec la fonctionnelle MPW1PW91 et la base lan12DZ, nous avons calculé les fréquences IR et Raman. Les calculs n'ont donné aucune fréquence imaginaire. Les conformations de départ ont été construites théoriquement grâce au programme GaussView [96].

La géométrie la plus stable pour la molécule du TBT correspond à une énergie minimale -309.2850 u.a.

Les calculs ont conduit après optimisation à la géométrie de symétrie C_s où le groupement CH_3 présente une liaison $\text{C}-\text{H}$ éclipsée dans le plan du cycle aromatique et orienté vers Br_1 de même que pour l'expérience (figure V.23).

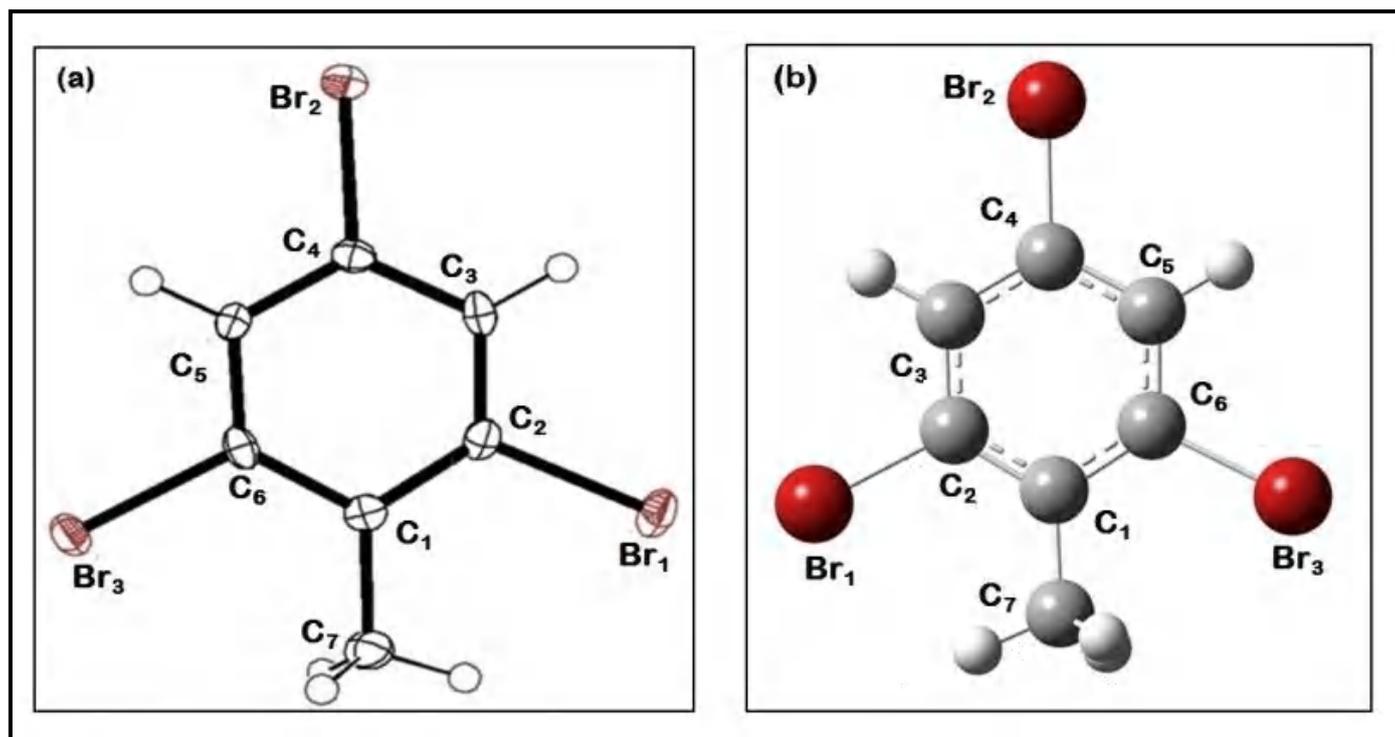


Figure V.23 : Conformation moléculaire de la molécule du TBT obtenue à partir de : a) diffraction des rayons X ; b) théorie de la fonctionnelle de la densité (MPW1PW91/Land2DZ).

Dans les tableaux V.13 et V.14 sont rassemblés les principaux résultats obtenus à partir de la méthode de calcul théorique MPW1PW91/ Lanl2DZ.

Tableau V.13 : Longueurs de liaison en (Å) calculées par (MPW1PW91/Lanl2DZ) et celles obtenues par la diffraction des rayons X à 150 K pour la molécule du TBT.

C₇H₅Br₃(TBT)					
Longueurs de liaisons	Exp. (DRX)	Thé. (MPW1PW91 /lanl2DZ)	Longueurs de liaisons	Exp. (DRX)	Thé. (MPW1PW91 /lanl2DZ)
Br2—C4	1.898 (3)	1.900	C1—C6	1.405 (4)	1.405
Br3—C6	1.903 (3)	1.907	C1—C7	1.502 (4)	1.501
Br1—C2	1.907 (3)	1.910	C5—H5	0.950	1.084
C4—C5	1.377 (4)	1.391	C3—H3	0.950	1.084
C4—C3	1.389 (4)	1.392	C7—H7A	0.980	1.089
C2—C3	1.379 (5)	1.393	C7—H7B	0.980	1.095
C2—C1	1.396 (4)	1.407	C7—H7C	0.980	1.095
C5—C6	1.376 (5)	1.396			

Tableau V.14 : Angles de liaison en (°) calculées par (MPW1PW91/Lanl2DZ) et celles obtenues par la diffraction des rayons X à 150 K pour la molécule du TBT.

C₇H₅Br₃ (TBT)					
Angles de liaison	Exp. (DRX)	Thé. (MPW1PW91/lanl2 DZ)	Angles de liaison	Exp. (DRX)	Thé. (MPW1PW91/lanl2DZ)
C5—C4—C3	121.2 (3)	120.92	C2—C3—C4	118.0 (3)	118.376
C5—C4—Br2	119.1 (2)	119.547	C2—C3—H3	121.0	120.665
C3—C4—Br2	119.7 (2)	119.531	C4—C3—H3	121.0	120.969
C3—C2—C1	124.1 (3)	123.590	C5—C6—C1	123.7 (3)	123.085
C3—C2—Br1	116.2 (2)	116.853	C5—C6—Br3	116.5 (2)	115.944
C1—C2—Br1	119.7 (2)	119.557	C1—C6—Br3	119.8 (2)	120.971
C6—C5—C4	118.5 (3)	118.791	C1—C7—H7A	109.5	111.547
C6—C5—H5	120.8	120.450	C1—C7—H7B	109.5	110.445
C4—C5—H5	120.7	120.759	H7A—C7—H7B	109.5	108.578
C2—C1—C6	114.5 (3)	115.238	C1—C7—H7C	109.5	110.445
C2—C1—C7	123.6 (3)	123.792	H7A—C7—H7C	109.5	108.578
C6—C1—C7	121.9 (3)	120.970	H7B—C7—H7C	109.5	107.115

De façon générale, les longueurs de liaison obtenues après optimisation de la conformation du TBT sont en moyenne supérieures aux moyennes des valeurs expérimentales.

On observe que les valeurs moyennes obtenue par la DFT des longueurs de liaison du cycle aromatique Car—Car et Car—Br, sont respectivement de l'ordre de 1.398 Å et 1.906 Å, tandis que ces mêmes moyennes expérimentales de longueurs de liaison valent respectivement 1.393 Å et 1.903 Å.

Le périmètre du cycle aromatique obtenu à l'aide de la DFT a une valeur de 8,384Å, alors que celui obtenu expérimentalement est égal à 8,322Å. Les plus courtes longueurs de liaison sont C4—C5 et C3—C4, toutes deux contenues entre l'atome de brome Br2 et les deux atomes d'hydrogène. Ce résultat est confirmé par l'expérience (tableau V.13).

Pour les atomes de brome, la plus longue longueur de liaison Br1—C2 trouvée par l'expérience et consolidée par la DFT, se trouve du côté de la liaison C7—H_{7A} éclipsée dans le plan moyen du cycle aromatique de la molécule du TBT, qui se trouve être la plus courte liaison Cme—H.

En ce qui concerne les angles de liaisons, le plus grand angle exocyclique C₂-C₁-C₇ avec une valeur de 123.80° est situé autour de la liaison C₁—C₇ du côté de la liaison éclipsée dans le plan moyen de la molécule. Cet encombrement stérique explique la différence entre les angles exocycliques C₁-C₂-Br1 = 119.56° et C₁-C₆-Br3=120,97° et peut être du à la forte interaction répulsive entre l'atome d'hydrogène H_{7A} et l'atome d'iode Br1.

Le plus grand angle endocyclique est C1-C6-C5 avec une valeur de 123.85 °, situé en face de l'atome de brome Br3 et à l'opposé de la liaison éclipsée C₇—H_{7A} (tableau V.14).

La planéité de la molécule du TBT est confirmée par la géométrie la plus stable trouvée à partir du calcul de la mécanique quantique.

On note un très bon accord entre les résultats théoriques et ceux obtenus par la cristallographie avec un facteur de corrélation $R^2 = 0.9993$ pour les longueurs de liaison et $R^2 = 0.96971$ pour ce qui est des angles de liaison (figures V.24 et V.25).

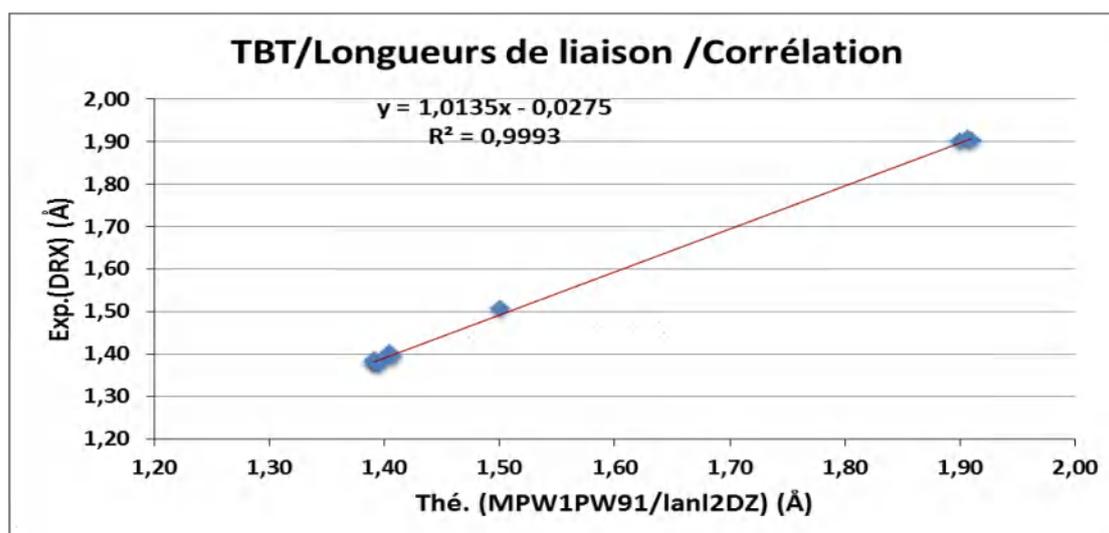


Figure V.24 : Facteur de corrélation R^2 (valeurs expérimentales /valeurs théoriques) des longueurs de liaisons de la molécule du TBT.

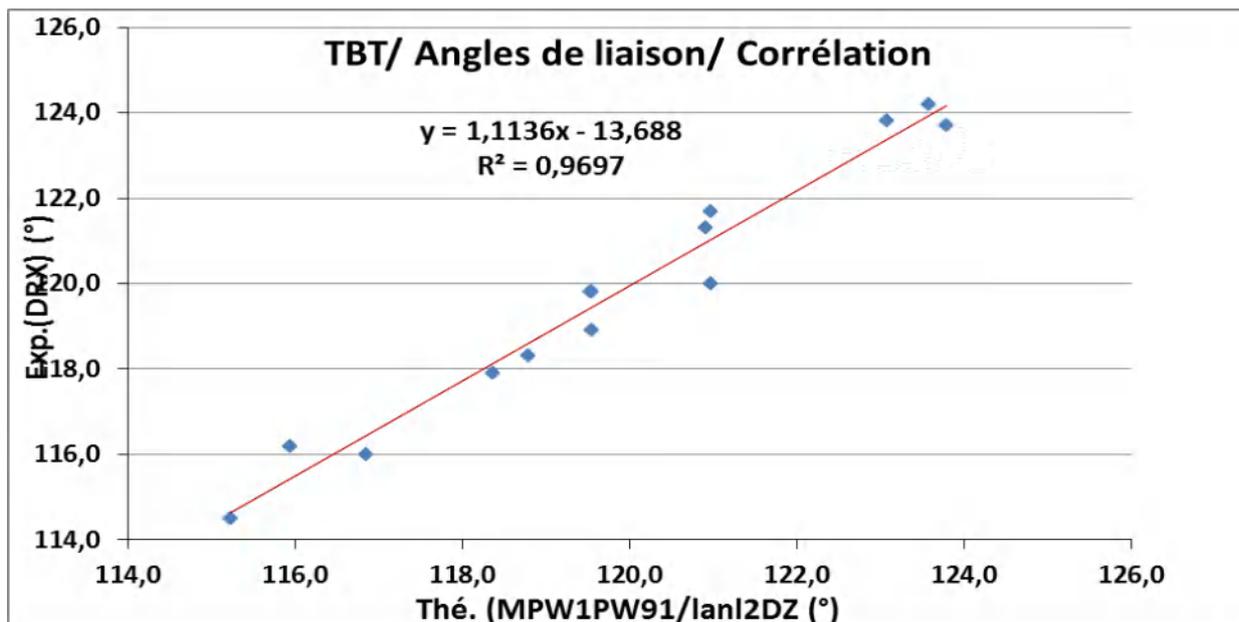
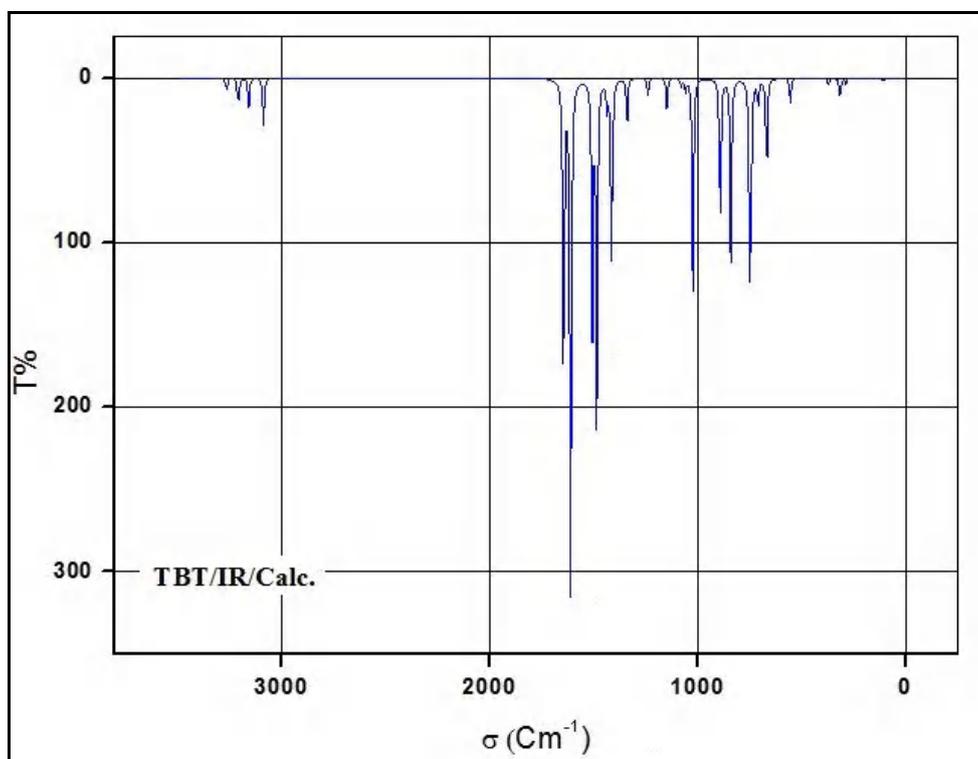


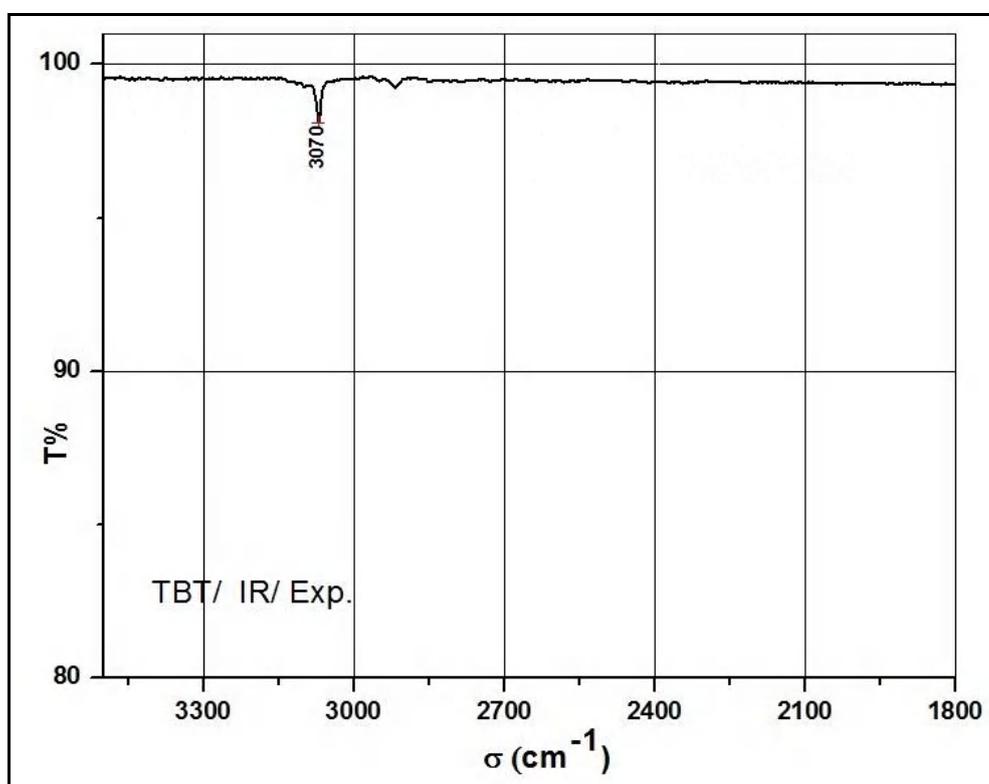
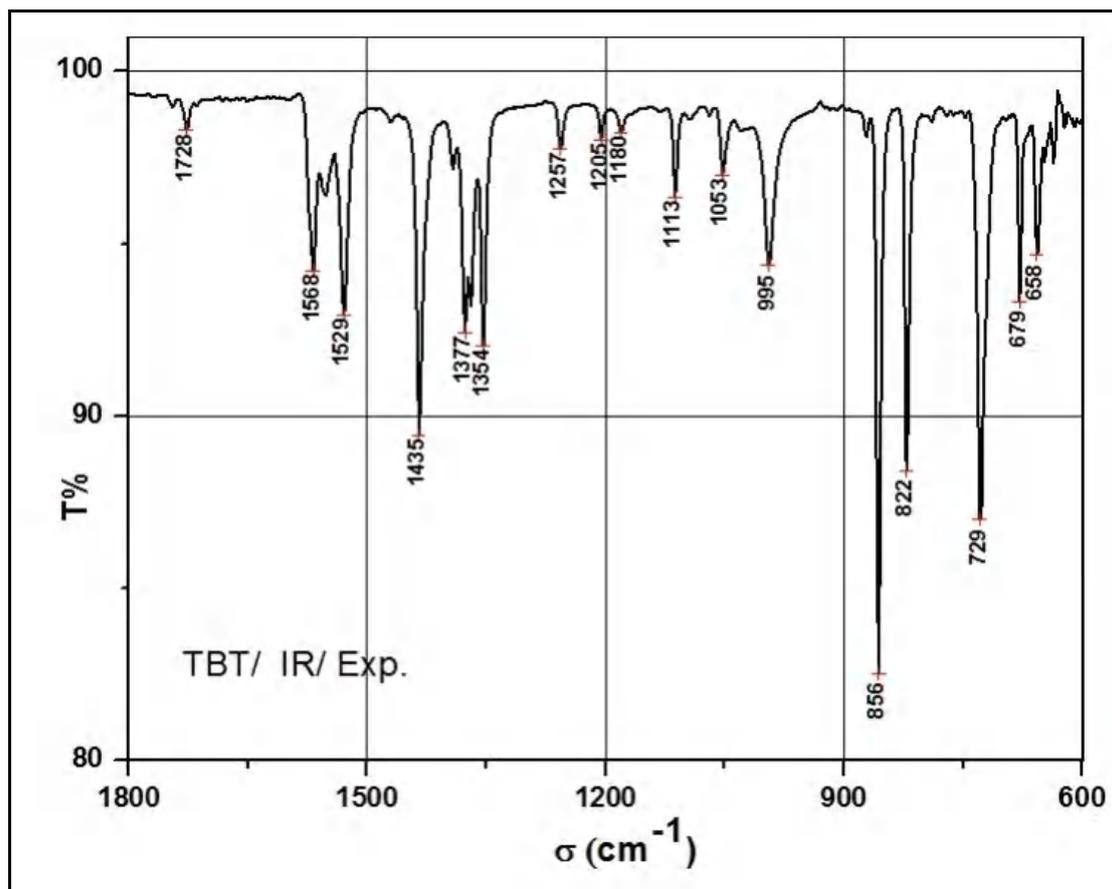
Figure V.25 : Facteur de corrélation R^2 (valeurs expérimentales /valeurs théoriques) des angles de liaisons de la molécule du TBT.

2.8 Etude spectroscopique et calculs des modes internes de vibration du TBT

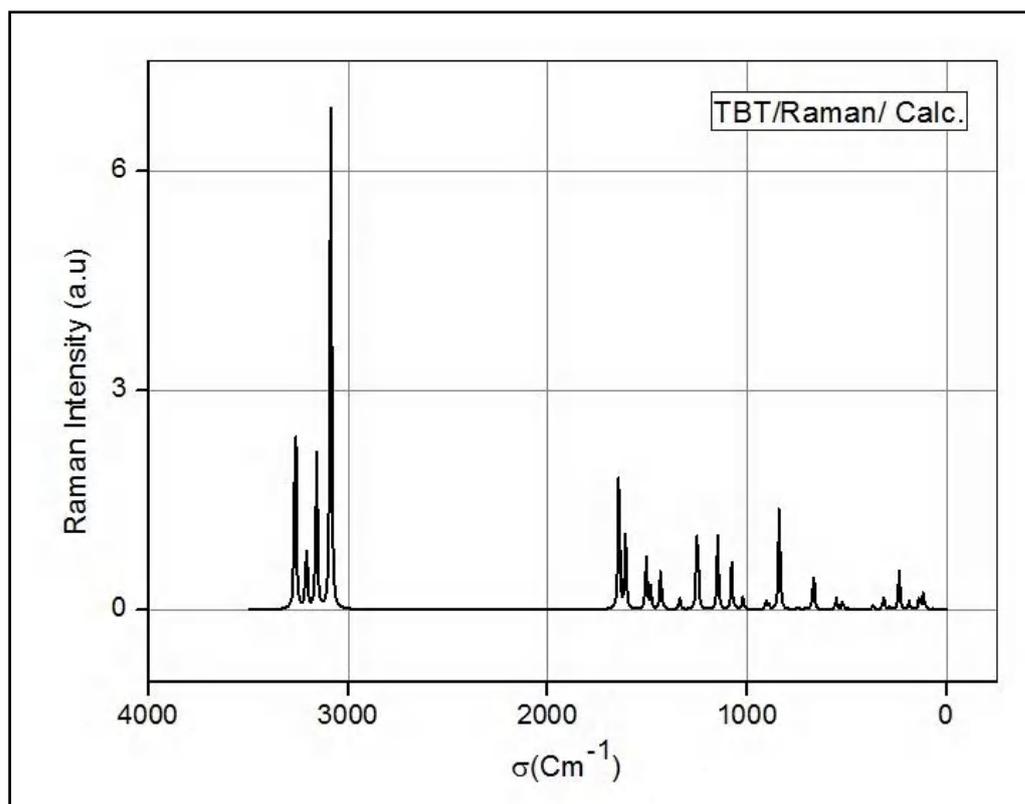
Les spectres obtenus sont reproduits dans les figures V.26-29.



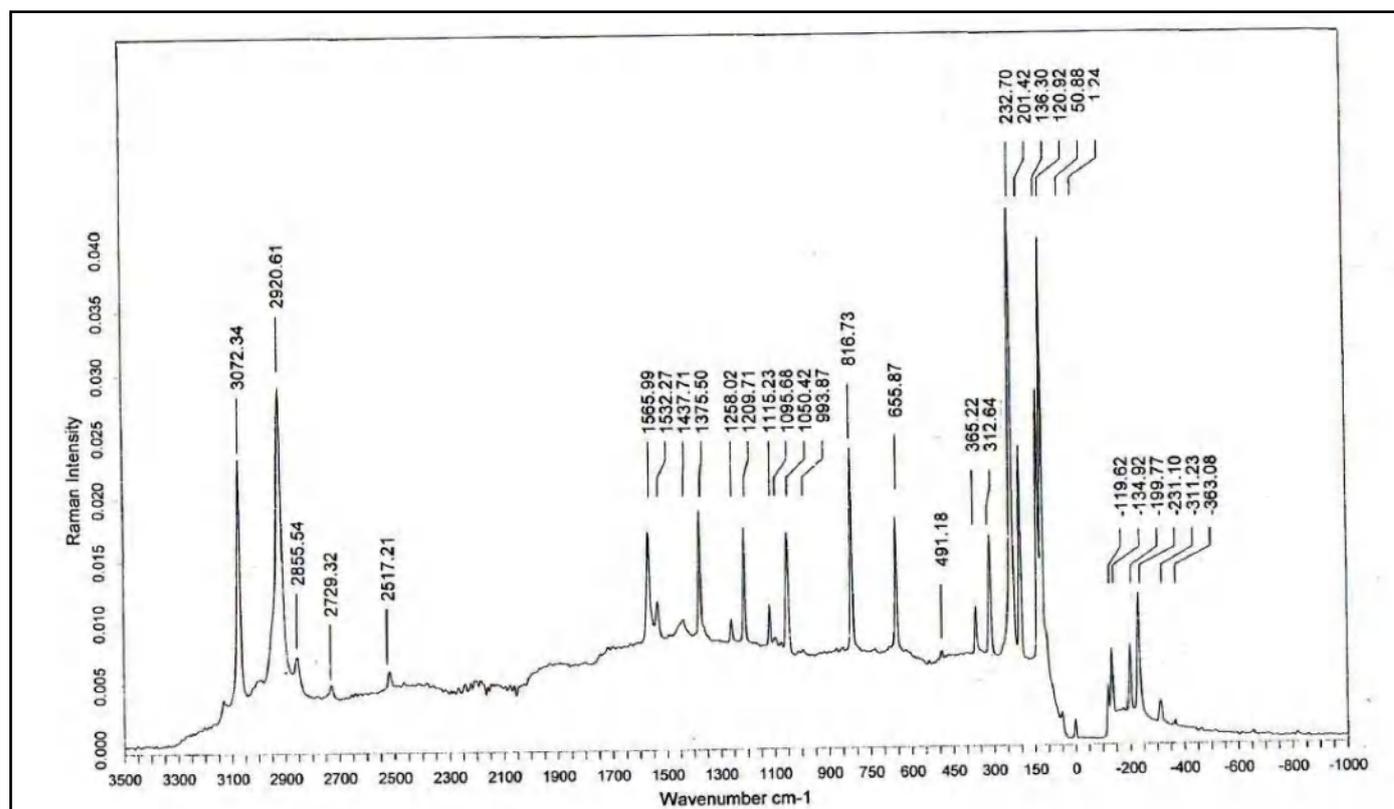
Figures V.26 : Spectre IR calculé par la DFT (MPW1PW91/Lan12DZ) du TBT.



Figures V.27 : Spectre IR expérimental du TBT.



Figures V.28 : Spectre Raman calculé par la DFT (MPW1PW91/Lan12DZ) du TBT.



Figures V.29 : Spectre Raman expérimental du TBT

Au cours de notre travail, nous nous étions aidés de la spectroscopie optique IR et Raman pour attribuer les différents modes de vibrations dans le TBT.

Après la détermination de la conformation moléculaire du TBT (optimisation), on fait vibrer la molécule, c'est-à-dire en calculant les modes internes relatifs aux différents états de stabilité de cette dernière. Les valeurs relatives aux fréquences IR et Raman sont le résultat de ces calculs. Les calculs ont été toujours menés en utilisant la méthode de DFT avec la fonctionnelle MPW1PW91 et le jeu de base Lanl2DZ. Comme nous l'avons décrit précédemment, dans le cas de la molécule du Dihalogénonitrotoluène (DCNT, DINT et DBNT), le but principal est de faire une comparaison des fréquences calculées avec celles observées par les mêmes techniques spectroscopiques expérimentales que nous avons utilisées avant, et d'attribuer les symétries correspondantes aux différents modes normaux de la molécule de TBT.

Chaque type de mouvement est caractérisé par une fréquence propre et des propriétés de symétrie. Nous rappelons que le choix de cette fonctionnelle n'est pas «fortuit», mais correspond à la fonctionnelle qui présente l'énergie de formation la plus basse et qui donne la conformation moléculaire calculée la plus proche de la structure cristalline expérimentale.

Les données spectrales des modes fondamentaux internes dans le TBT, avec leurs symétries et activités optiques sont regroupées dans le tableau V.15 avec les valeurs des fréquences expérimentales. Dans la description de ces mouvements, nous avons pris en considération les fréquences trouvées à partir de l'expérience et retrouvées en partie par les calculs (infrarouge et 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 méthode MPW1PW91/ Lanl2DZ. Les écarts trouvés à partir de l'expérience de quelques cm^{-1} sont acceptables comparés à ce qui est généralement trouvé dans la littérature. Ces écarts sont dus à l'agitation thermique dont sont animés les atomes à la température ambiante qui sont les conditions dans lesquelles s'est déroulée notre manipulation (figures V.26 - 29).

Tableau V.15 : Fréquences IR et Raman calculées et expérimentales du TBT.

M	AR	ANHAR	IR	RAM ACT	RAM INT	FRÉ EXP	
						IR	RAM
A'	3265	3123	2	44	17		3070
A'	3264	3139	1	48	19		3070
A'	3209	3072	6	30	12		
A''	3158	3016	6	62	26		
A'	3087	2985	8	174	76		2921
A'	1643	1585	62	40	51	1728	
A'	1609	1580	92	18	24	1568	1565
A'	1507	1451	11	8	12	1529	
A''	1505	1443	35	5	7		
A'	1483	1442	60	5	7	1435	
A'	1433	1389	6	10	15	1377	1375
A'	1412	1375	36	0	0	1354	
A'	1339	1311	9	3	5	1257	
A'	1250	1226	0	25	47		1209
A'	1238	1219	3	0	0	1180	
A'	1147	1129	6	16	34	1113	1115
A'	1078	1056	1	10	23		1050
A''	1058	1031	2	1	12	1053	
A'	1021	996	39	3	7	995	
A''	906	885	0	2	6		
A''	890	870	27	1	3	856	
A'	839	825	35	22	70	822	817
A'	746	737	53	0	0	729	
A''	709	693	5	0	0	679	
A'	667	659	19	9	38	658	656
A''	554	546	5	2	11		
A''	523	517	0	2	12		
A'	496	492	0	0	0		
A'	369	366	1	1	8		
A'	317	315	2	2	25		
A''	313	310	3	1	12		313
A'	286	302	1	0	0		

A'	239	237	0	7	134		233
A''	188	185	0	2	57		
A'	138	137	0	2	96		136
A''	122	99	0	0	0		
A'	118	117	0	3	191		121
A''	108	68	1	1	74		
A''	72	37	0	0	0		

La molécule du TBT est constituée de 15 atomes, c'est-à-dire 39 modes propres de vibration. Parmi les 39 modes de vibration, 26 modes sont dans le plan et les 13 autres sont hors du plan.

Les modes de vibration dans le plan sont spécifiés par la symétrie A', c'est-à-dire les mouvements tangentiels et d'étirement (mouvements contenus dans le plan moyen de la molécule) et les modes de vibration hors du plan par A'' : $3N-6 = 26A' + 13A''$.

Le tableau V.16 présente la contribution à la PED de chaque mode due aux déformations principales dans le plan (symétrie A') et hors du plan (symétrie A''). Ce tableau regroupe les principales déformations ; le signe + indique les mouvements en phase, et le signe - montre le mouvement opposé, alors que les chiffres indiquent les pourcentages de chaque contribution à la PED.

Tableau V.16 : Distribution de l'énergie potentielle du TBT

PED du TBT (C ₇ H ₅ Br ₃)						
Fréqu. [CM ⁻¹]	Sn [(C _{ar} —X) et Rn (C _{me} —H) Stretching	t _n (C _{ar} — C _{ar}) Stretching	α (C _{ar} -C _{ar} -C _{ar}) ; Bending	β [(C _{ar} -C _{ar} -X) X=Br ; H] ; φ [(C _{ar} -C _{ar} -C _{me}) Bending	χ (C _{ar} -C _{me} -H) ; θ (H-C _{me} - H) Bending	γ (CH ₃) ; σ (C _{ar} -X) (X=Br ; H) ; δ (cycle) torsion
3265	-46S ₄ -30S ₆					
3264	30S ₄ -46S ₆					
3209	48R ₁ -15R ₂ - 15R ₃				8γ	
3158*	38R ₂ -38R ₃				9γ	
3087	21R ₁ +34R ₂ + 34R ₃					
1643		4t ₂ - 8t ₃ +4t ₄ + 4t ₅ -8t ₆ +5t ₁ +		11β ₄ +10β ₆ -6 φ ₁		
1609		-7t ₂ +8t ₄ - 9t ₅ +7t ₁		8β ₆ -7φ ₁		
1507				9β ₄ +9β ₆	22γ	5χ ₁ -7θ ₂ - 7θ ₁ +9θ ₃
1505*					50γ	5χ ₂ -5χ ₃ - 18θ ₁ +18θ ₂
1483					23γ	-6θ ₁ -6θ ₂ +10θ ₃
1433	-5S ₂				6γ	9χ ₁ +11χ ₂ +11χ ₃ - 10θ ₁ -10θ ₂ -14θ ₃
1412		7t ₃ -7t ₆		15β ₆ -6φ ₁ +15β ₄	12γ	7θ ₃

1339		$8t_2-$ $8t_5+7t_4-$ $6t_3+5t_6+$ $9t_1$		$-7\varphi_1$	16γ	$-4\chi_1+2\chi_2+2\chi_3-$ $2\theta_1-2\theta_2+4\theta_3$
1250	$-12S_2$	$6t_3+7t_6$		$17\beta_4+14\beta_6$		
1238		$4t_3+4t_6$		$19\beta_4+20\beta_6$	12γ	
1147	$4S_3+9S_5+4S_1$	$-8t_4-8t_5$	$4\alpha_5-3\alpha_2$	$16\beta_4+15\beta_6-5\beta_5$ $+3\varphi_1$		
1078	$-6S_3-6S_1$		$5\alpha_4-$ $6\alpha_3+3\alpha_5+5\alpha_6-$ $6\alpha_1++5\alpha_2$	$+6\beta_3- 5\beta_4- 3\beta_5-$ $5\beta_6+ 6\beta_1-5\varphi_1$		
1058*					$31\gamma+6\sigma_2+7\sigma_1$	$10\chi_2-10\chi_3+4\theta_1-$ $4\theta_2$
1021					29γ	$13\chi_1-7\chi_2-$ $7\chi_3+3\theta_1+3\theta_2-5\theta_3$
906*					$21\delta_3+3\delta_2+20\delta_4$ $+23\delta_5+22\delta_6$ $+3\delta_1+10\sigma_2$	
890*					$13\delta_3+13\delta_2+$ $22\delta_4+21\delta_5+$ $22\delta_6+12\sigma_1+$ $18\sigma_3+10\sigma_4+$ $17\sigma_5$	
839	$-$ $10S_5+5S_1+4S_3-$ $8S_2$		$7\alpha_4-11\alpha_5+6\alpha_6$	$-7\beta_4+11\beta_5-6\beta_6$		
746	$11S_3-11S_1$		$7\alpha_3-7\alpha_4+7\alpha_6$	$5\beta_5-7\beta_3+7\beta_4-7\beta_6$		
709*					$21\gamma+14\delta_2+10\delta_4$ $+10\delta_5+12\delta_6+$ $14\delta_1+5\sigma_2+4\sigma_3$ $+$ $6\sigma_5+7\sigma_1$	

667	7S ₃ +7S ₁ +9S ₅		5α ₁ -9α ₂ +5α ₃	9φ ₂ -5φ ₁ -5φ ₃		
554*					18γ+9δ ₃ +8δ ₂ + 19δ ₅ +19δ ₄ +13 δ ₆ +7δ ₁ +12σ ₂ +9 σ ₃ +4σ ₄ +4σ ₅ +6 σ ₁	
523*					15γ+15δ ₃ +16δ ₂ +11δ ₄ +11δ ₅ + 15δ ₆ +16δ ₁ + 10σ ₂ +4σ ₃ +6σ ₄ +8σ ₅ +9σ ₁	
496	4S ₃ -5S ₁			12β ₅ +13β ₁ -21β ₂ - 14β ₃	9γ	5χ ₁ -3χ ₂ -3χ ₃
369	10S ₃ -10S ₁		-6α ₃ +6α ₄ - 5α ₆ +6α ₁	17β ₅ +9β ₁ +7β ₃ - 4β ₄ + 4β ₆ -6φ ₁		
317	12S ₅ -6S ₃ -5S ₁		5α ₃ - 8α ₅ +4α ₄ +4α ₆ + 5α ₁ -8α ₂	8β ₅ -5β ₃ -4β ₄ -4β ₆ - 5φ ₁ +8β ₂		
313*					24γ+7δ ₃ +16δ ₂ +12δ ₄ +10δ ₅ +6 δ ₆ +16δ ₁ +13σ ₂ + 5σ ₃ +10σ ₄ +7σ ₁ +3σ ₁	
286	-7S ₁ +4S ₃			-18β ₂ -13β ₃ +13β ₁ + 8β ₅		
239	16S ₃ +14S ₅ +1 6S ₁		-3α ₁ +3α ₃	3φ ₁ +3β ₃		
188*					16γ+21δ ₃ +16δ ₂ +5δ ₄ +5δ ₅ +20δ ₆ +16δ ₁ +24σ ₂ + 7σ ₅ +11σ ₁	

138	7S5			$30\beta_1-29\beta_3$		
122*					$61\gamma+6\sigma_2+8\sigma_4$	
118				$-15\beta_3-14\beta_1+35\beta_5$		
108*					76γ	
72*					$72\gamma+8\sigma_2+5\sigma_1$	

[3016, 3123] cm^{-1} : Dans cet intervalle de fréquences, on constate que la molécule du TBT possède un mouvement stretching (étirement des liaisons $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ et $\text{C}_{\text{me}}-\text{H}$) avec un léger mouvement de torsion du $\text{CH}_3(\gamma)$.

[1078, 1643] cm^{-1} : dans cette portion de fréquences on observe que la molécule du TBT adopte plusieurs types de mouvements de vibration :

-Etirement de la liaison $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ (S), $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}$ (t), un mouvement de bending des angles exocycliques du groupement méthyle (χ , θ , φ) et des angles exocycliques de type $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{X}$ (β). Dans cette gamme de fréquences on note aussi un mouvement des angles endocycliques (α) et un mouvement de torsion du CH_3 (γ).

[890, 1058] cm^{-1} : dans cet intervalle on a exclusivement des mouvements de torsion : du cycle aromatique (δ), autour de la liaison $\text{C}_{\text{ar}}-\text{X}$ (σ), du groupement méthyle (γ) et un mouvement de bending des angles exocycliques du groupement méthyle (χ , θ).

[746, 138] cm^{-1} : dans cette gamme de fréquences on a un mouvement de d'étirement de la liaison $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ (S), un mouvement de bending des angles exocycliques de type $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{X}$ (β) et un mouvement des angles endocycliques (α).

[709, 138] cm^{-1} : on a un mouvement d'étirement $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ (S), un mouvement de bending des angles exocycliques du groupement méthyle (χ) et des angles exocycliques de type $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{X}$ (β). On a également un mouvement des angles endocycliques (α) et un mouvement de torsion du CH_3 (γ).

[72, 122] cm^{-1} : à basses fréquences nous avons principalement un mouvement de torsion CH_3 (γ), un léger mouvement de torsion du cycle aromatique (δ) et un mouvement de bending des angles exocycliques de type $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}\text{-X}$ (β) (Tableau V.16).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la compréhension du comportement du groupement méthyle d'une part : dans certains dérivés du benzène substitués à la fois par des halogènes et des méthyles, et d'autre part dans des complexes encagés. L'étude des Dihalogénonitrotoluènes, Trihalogénonitrotoluènes et des complexes de 2, 4, 6 – tris – 4 – (halogénophenoxy) -1, 3, 5-triazine, constituent l'essentiel de ce travail de thèse.

Plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées à savoir, la diffraction des rayons X sur monocristal, la spectroscopie infrarouge et Raman, l'analyse de la surface d'Hirshfeld et la diffusion inélastique des neutrons (INS).

En parallèle, une étude théorique a été entreprise en utilisant les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les conformations moléculaires, les modes internes de vibration et la distribution de l'énergie potentielle (PED).

Etude expérimentale

Nous avons déterminé la structure cristalline du 2, 6 - dihalogène -4 - nitrotoluène, connu comme le dihalogène-nitrotoluène [Dichloronitrotoluène (DCNT), le Diiodonitrotoluène (DINT), le Dibromonitrotoluène (DBNT)] et le trihalogéno-toluène 2, 4, 6-Tribromotoluène (TBT) par diffraction des rayons X à partir d'un monocristal à 150K. Nous avons aussi déterminé la structure cristalline du complexe 2, 6 - dibromo-4-nitrotoluène, tris-2, 4, 6-(bromo-phenoxy) -1, 3, 5-triazine (BrPot+ DBNT) à 90K et du complexe Mesitylène, tris-2, 4, 6 -(bromo-phenoxy) -1,3, 5-triazine (BrPot +TMB) à 150 K. L'analyse de la surface d'Hirshfeld a été réalisée pour identifier les types et les interactions intermoléculaires faibles et les proportions de ces interactions, ainsi qu'une étude de l'effet tunnel des protons méthyliques (CH₃) du mesitylène piégés dans du tris-2, 4, 6 - (bromo-phenoxy) -1, 3, 5 - triazine.

Partie expérimentale :

Dichloronitrotoluène (DCNT)

Le Dichloronitrotoluène (DCNT) cristallise à 150K dans le système orthorhombique (groupe d'espace P212121) avec 4 molécules par maille.

Aucun désordre n'est observé dans le DCNT. Une liaison C_m-H du méthyle est éclipsée dans le plan moyen de la molécule

- L'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacement atomiques anisotropes du cristal de DCNT ont conduit à $R = 3.00\%$ et $R_w = 6.60\%$.
- L'empilement moléculaire se fait selon la direction la plus courte [100] ce qui correspond à l'axe cristallographique a .
- La cohésion du cristal est assurée par des interactions hydrogènes du type C—H...Cl et C—H...O et forment des couches parallèles au plan (ab).
- Les contacts entre les atomes d'hydrogènes et les atomes de chlores d'une part et les atomes d'oxygène d'autre part, représentent la contribution la plus importante de la surface d'Hirshfeld totale avec un pourcentage de participation égale à 52.9%.
- Les autres contacts intermoléculaires assurent le reste des interactions totalisent une part de 47.1%.

Diiodonitrotoluène (DINT) à 150K

Pour le Diiodonitrotoluène (DINT) à 150K, la maille est monoclinique, le groupe d'espace est $P2_1/c$ avec $Z = 4$.

- L'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacements atomiques anisotropes du cristal du DINT a conduit à $R = 2.4\%$ et $R_w = 4.60\%$.
- Les molécules sont assemblées en colonnes le long de la plus courte direction cristallographique [100]. Selon cette direction les molécules interagissent entre elles par des interactions intermoléculaire du type O...I, avec une distance $I2...O1 = 3.12$ (1) Å [symétrie : $x - 1, -y + 1/2, z + 1/2$], conduisant à la formation de chaînes dans la direction [2 0 -1].
- Aucun désordre d'origine statique ou dynamique n'est observé.
- Une liaison Cm—H ($m =$ méthyle) est perpendiculaire au plan moyen de la molécule dans le triiodomésityléne.
- L'étude de la surface d'Hirshfeld du composé DINT montre que les contacts intermoléculaires pour assurer la cohésion du cristal sont des interactions de type halogènes ...hydrogène ou halogène ...oxygène, ceci est observé aussi dans le DCNT.
- ***Dibromonitrotoluène (DBNT)***

Le Dibromonitrotoluène (DBNT) cristallise à 150K dans le groupe d'espace $P-1$ avec deux molécules indépendantes A et B dans l'unité asymétrique.

- L'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacements atomiques anisotropes du cristal du DBNT a conduit à $R = 2.9\%$ et $R_w = 5.30\%$.
- L'empilement moléculaire se fait suivant le plus court axe cristallographique a
- L'unité asymétrique du DBNT est constituée de deux molécules indépendantes A et B. Alors que dans les composés isotypes DINT et DCNT, il n'y a qu'une seule molécule dans l'unité asymétrique
- Les atomes d'hydrogène du groupement méthyle sont quasi-désordonnés c'est-à-dire qu'ils forment un rotor ou une toupille.
- Les molécules s'empilent en couches parallèlement au plan (101) et sont liées par de faibles interactions $\pi - \pi$.
- Les molécules B du DBNT sont liées par des liaisons hydrogène C-H...Br, formant des chaînes le long de la direction [101]. Les molécules A s'alignent également le long de cette même direction et sont liées par des liaisons hydrogènes de la même nature que celles impliquant les molécules de type B.
- Des interactions intermoléculaires entre les halogènes de brome Br...Br participent également à la cohésion du cristal.
- La plus courte distance de contact est observée entre les atomes de brome et d'oxygènes Br...O dans les deux molécules A et B constituant l'unité asymétrique avec une valeur de $3.101(4) \text{ \AA}$ [Br661... O42ⁱⁱⁱ; symétrie code (iii) : $-x + 1, -y + 1, -z + 1$].
- Le groupement NO₂ est incliné par rapport au plan moyen du cycle benzénique de $16.72(1)^\circ$ pour le DINT, contre $9.8(3)^\circ$ dans le DCNT et $2.5(5)^\circ$ et $5.9(4)^\circ$ dans DBNT.
- Les contacts entre les atomes d'hydrogènes et les atomes de brome d'une part et les atomes d'oxygène d'autre part, représentent la contribution la plus importante de la surface d'Hirshfeld totale avec un pourcentage de participation égale à 50.7 %. Les autres contacts intermoléculaires qui assurent le reste des interactions totalisent une part de 49.3.1%.
- Dans les 2,6-dihalogéno-4-nitrotoluène la cohésion du cristal est assurée par des interactions de type C—H...halogène et C — halogène...halogène.

Tribromotoluène TBT (C₇H₅Br₃)

- Le TBT (C₇H₅Br₃) cristallise dans le système monoclinique (P 21/n) avec 4 molécules par maille.
- L'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacements atomiques anisotropes du cristal du DINT a conduit à R= 2.5% et R_w= 4.90%.
- Le méthyle CH₃ du tribromotoluène présente une liaison C7— H7b contenu dans le plan moyen de la molécule et orienté vers l'atome Br1, c'est le même cas que pour les composés du Dichloronitrotoluène et du diiodonitrotoluène
- L'empilement moléculaire se fait suivant l'axe cristallographique le plus court *b*.
- la cohésion du cristal est assurée par l'interaction du type C—Br...H.
- La planéité de la molécule du TBT est confirmée par la diffraction des rayons X, comme déjà trouvée par notre groupe dans des produits de la famille des halogéno-méthyles-benzenés.
- Les contacts entre les atomes d'hydrogène - brome, bromes - brome et hydrogène - d'hydrogène, représentent la contribution la plus importante de la surface d'Hirshfeld totale avec un pourcentage de participation égale à 78.3%.
- Les autres contacts intermoléculaires assurent le reste des interactions totalisent une part de 21.7%.

Inclusion du DBNT, du mésitylène (TMB) dans la cage du tris - 2, 4, 6-(bromo-phenoxy) - 1, 3, 5-triazine

Nous avons étudié des composés d'inclusion avec des cages sous forme d'un système hôte hexagonal, dans lesquelles peuvent être emprisonnées des molécules de benzène poly-substituées. Cela s'est fait sur la structure cristalline du 2, 6-dibromo-4-nitrotoluène, tris-2, 4, 6 - (bromo-phenoxy) -1, 3, 5-triazine (BrPOT+ DBNT) à 90K par diffraction des rayons X ainsi que la structure cristalline du Mesitylène, tris-2.4.6-(bromo-phenoxy)-1, 3, 5 - triazine (BrPot +TMB) à 150K.

Inclusion du 2, 6-dibromo-4-nitrotoluène, dans le tris-2, 4, 6 - (bromo-phenoxy) -1, 3, 5 - triazine ou (BrPOT+ DBNT) à 90K par diffraction des rayons X

- Le BrPOT+ DBNT cristallise dans le système cristallin monoclinique avec un groupe d'espace *P2₁/n* avec une molécule dans l'unité asymétrique.
- L'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacements atomiques anisotropes du cristal du BrPOT+ DBNT ont conduit à R= 2.80 %, R_w= 6.30 %.

- Le (BrPOT+ DBNT) ne présente aucun désordre à 90K, contrairement au produit encagé le groupement méthyle du DBNT présente un désordre dynamique induisant la présence d'un rotateur méthyle.
- L'empilement moléculaire se fait selon l'axe cristallographique le plus court dans notre cas l'axe *b*, par contre dans le cristal du DBNT (produit d'inclusion sans la cage BrPOT), les molécules s'empilent selon l'axe cristallographique *a*.
- La croissance cristalline suivant la direction [010], du complexe BrPOT + DBNT se fait sous forme de couches parallèles, donnant naissance à des canaux.
- Les interactions entre les atomes d'hydrogène - brome, bromes - atomes, d'hydrogène - d'oxygène et hydrogène - d'hydrogène représentent la contribution la plus importante de la surface d'Hirshfeld totale avec un pourcentage de participation égale à 69.1%. Les autres contacts intermoléculaires qui assurent le reste des interactions totalisent de 30.9.7%.

Inclusion du Mesitylène (TMB) dans la cage du tris-2, 4, 6-(bromo-phenoxy) - 1, 3, 5-triazine (BrPot +TMB) à 150K.

- Le (BrPOT+ TMB) cristallise dans le système cristallin monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1$ avec deux molécules dans l'unité asymétrique.
- L'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacements atomiques anisotropes du cristal du BrPOT+ TMB a conduit à $R= 6.30 \%$, $R_w= 19.40 \%$.
- L'empilement (BrPOT+ TMB) comme celui du (DBNT+BrPot) se fait selon l'axe cristallographique le plus court *b*.
- Dans le complexe (BrPOT+TMB,) la cohésion du cristal est assurée par des interactions intermoléculaire du type Br...Br des molécules hôtes du réseau cristallin d'où la faible énergie de cohésion du mésitylène invité par rapport à celle des molécules de la cage BrPOT.
- Les contacts entre les atomes hydrogène -hydrogène et hydrogène-carbone, représentent la contribution la plus importante de la surface d'Hirshfeld totale avec un pourcentage de participation égale à 54.4%. Les autres contacts intermoléculaires qui assurent le reste des interactions totalisent une part de 45.6%.

Diffusion inélastique des neutrons INS, et étude de l'effet tunnel des protons méthyliques (CH₃) du mésitylène piégés dans la cage du 2, 4, 6-tris -4-(bromophenoxy) 1, 3, 5-triazines

Les trois groupes méthyle dans le mésitylène encagé sont soumis à des environnements différents et se comportent comme trois rotors différents, de plus ils n'interagissent pas

Le potentiel externe de la «rotation» des groupes méthyle pour les molécules de mésitylène situées dans les canaux de l'hôte BrPOT est presque totalement dû à l'interaction hôte-invité

- Les spectres INS du mesitylène en cage dans le BrPOT reflètent le potentiel vu localement par chaque groupe Me.
- Toutes les transitions observées par INS entre les «niveaux de rotation» des groupes méthyle sont bien définies, c'est la preuve que les molécules de mésitylène ont une position bien définie dans les canaux de l'hôte BrPOT.
- Le fait que l'énergie des lignes INS ne varie pas dans la plage de température inférieure à 15 K indique que la position moyenne du Mesitylène est très stable.
- Dans les groupements méthyle entourés symétriquement par BrPOT, le potentiel gênant le tunneling du Me dépend fortement de la position du produit d'inclusion (TMB) à l'intérieur du canal BrPOT et également des fréquences du tunneling du méthyle
- les trois groupements méthyle équivalents de la molécule isolée de mésitylène ont des comportements différents dans les canaux du BrPOT comme le caméléon dans un environnement multicolore.

Partie théorique

Une série de calculs a été réalisé, par la méthode DFT pour déterminer les conformations moléculaires probables du Dichloronitrotoluène (DCNT), Diiodonitrotoluène (DINT), Dibromonitrotoluène (DBNT) et Tribromonitrotoluène (TBT). L'ensemble des calculs ont été fait à l'aide du programme Gaussian 09 avec une fonctionnelle d'échange corrélation MPW1PW91 et la base lanl2DZ.

Le DCNT

- Les calculs ont conduit après optimisation à la géométrie de symétrie Cs pour le DCNT. La conformation moléculaire calculée correspond à une énergie minimale égale à -504.7614 u.a.
- Les calculs par la méthode MPW1PW91/Lanl2DZ ont conduit à des résultats similaires dans les longueurs et les angles de liaisons par rapport à l'expérience avec un facteur de corrélation R^2 égal à 0.9979 pour les longueurs de liaisons et 0.9767 pour les angles de liaisons.

Le DINT

- La symétrie Cs est retrouvée aussi pour la conformation du composé DINT après optimisation avec une énergie minimale de formation d'une valeur de -497.6205 u.a.
- On note un très bon accord pour le composé DINT entre les résultats théoriques et ceux obtenus par la cristallographie avec un facteur de corrélation $R^2= 0.997$ pour les longueurs de liaison et $R^2= 0.9231$ pour les angles de liaison.
- La géométrie la plus stable pour la molécule du DBNT avec une symétrie Cs correspond à une énergie minimale -501.1985 u.a.

Le DBNT

- La comparaison des longueurs et des angles de liaison du DBNT, basée sur l'étude de la corrélation linéaire entre les résultats expérimentaux et théoriques, a conduit à des coefficients de corrélation, où l'accord obtenu pour les longueurs de liaison est de $R^2= 0.9991$ et de $R^2= 0.9133$ pour les angles de liaison.

Le TBT

- La géométrie la plus stable pour la molécule du TBT correspond à une énergie minimale -309.2850 u.a.
- On note un très bon accord entre les résultats théoriques et ceux obtenus par la cristallographie pour le composé TBT avec un facteur de corrélation $R^2= 0.9993$ pour les longueurs de liaison et $R^2= 0.96971$ pour ce qui est des angles de liaison.

Spectroscopie IR et Raman pour le DCNT, le DINT le DBNT et le TBT

Une étude de spectroscopie infrarouge et Raman, avec l'attribution des modes internes a été entreprise pour le Dichloronitrotoluène (DCNT), Diiodonitrotoluène (DINT), Dibromonitrotoluène (DBNT) et Tribromonitrotoluène (TBT).

- 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 méthode MPW1P91/ Lan12DZ pour l'ensemble de ces composés.
- La molécule du DCNT possède 17 atomes, soit $3n-6=45$ degrés de liberté et donc 45 modes propres de vibration moléculaire. Parmi les 45 modes de vibration de la molécule 20 modes sont dans le plan et les 25 autres sont hors du plan.
- La molécule du DINT possède 17 atomes soit $3n-6=45$ degrés de liberté soit 45 modes propres de vibration moléculaire, 30 modes sont dans le plan avec la symétrie A' et 15 autres sont hors du plan (A'')
- Parmi les 45 modes de vibration de la molécule du DBNT, 20 modes sont dans le plan et les 25 autres sont hors du plan.
- La molécule du TBT est constituée de 15 atomes, c'est-à-dire 39 modes propres de vibration. Parmi les 39 modes de vibration, 26 modes sont dans le plan et les 13 autres sont hors du plan.

Distribution de l'énergie potentielle dans la molécule (PED).

Une estimation quantitative de la répartition (distribution) de l'énergie potentielle (PED) a été calculée pour les différents composés DCNT, DINT, DBNT et TBT.

- A hautes fréquences, les différentes molécules de chaque composés adoptent un mouvement de stretching, des liaisons $C_{ar}-H$ et $C_{me}-H$, alors que le mouvement de torsion du groupement méthyle est observé seulement pour les composés DCNT et TBT.
- A basses fréquences on trouve exclusivement des mouvements de torsion hors du plan du groupement méthyle et du groupement NO_2 sauf pour le TBT qui ne possède pas de groupement d'azote.
- Pour le reste des fréquences on retrouve des mouvements de stretching, de bending et de torsion de l'ensemble des atomes de la molécule pour chaque composé.

Perspectives :

- Diffusion inélastique des neutrons (INS) et étude de l'effet tunnel du 2, 6-dibromo-4-nitrotoluène, tris-2, 4, 6-(bromo-phenoxy)-1, 3, 5-triazine (BrPOT+ DBNT) et des produits isotype (BrPOT+ DCNT), (BrPOT+ DINT) et (BrPOT+ TBT).
- Calcul théorique par la mécanique quantique des conformations moléculaires, des modes internes et des PED pour les produits encagés.

Références Bibliographiques

- [1] www.chez.com/deuns/sciences/fluo/fluo.html.
- [2] http://fr.wikipedia.org/wiki/Rayon_X.
- [3] V. S. Lamzin, R. S. Morris, Z. Douter, K. S. Wilson, M. Teeter, *J. Biol. Chem.*, 274, 20753-20755, (1999).
- [4] N. Broll, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*. Ed. Techniques Ingénieur, (1996).
- [5] CRISMAT UMR 6508 : Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux de Caen, article 476. Perez Olivier, (2008).
- [6] Bruker\ Nonius KAPPA CCD user manuals. Technical user manual Bruker AXS. Part of 0540712, (2008).
- [7] Bruker. APEX2, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. (2006).
- [8] L.J. Furrugia, *J. App. Cryst.* 45, 849-854. (2012).
- [9] M.C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori & R. Spagna. *J. Appl. Cryst.* 38, 381–388. (2005).
- [10] G. M. Sheldrick. *Acta Cryst.* C71, 3–8. (2015).
- [11] D. J. Watkin, C.K. Prout, J.R. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS Issue11*. Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK (2003).
- [12] D. J. Watkin, C. K. Prout & L. J. Pearce, *CAMERON*. Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, England, (1996).
- [13] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek & P. A. Wood. *J. Appl. Cryst.* 41, 466–470. (2008).
- [14] A. L. Spek. *Acta Cryst.* D65, 148–155. (2009).
- [15] J.R.Ouahes, *Eléments de Radiocristallographie*, Office des publications universitaires, (1995).
- [16] F. L. Hirshfeld, “Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities” *Theor.Chem. Acc. Theory Comput. Model. Theor. Chim. Acta*, vol. 44, no. 2, pp. 129–138. (1977).

- [17] M. A. Spackman and D. Jayatilaka, "Hirshfeld surface analysis" *CrystEngComm*, vol. 11, no. 1, pp. 19–32, (2009).
- [18] J. M. Hollas. *Spectroscopie*. Dunod.Paris, (2003).
- [19] C. V. Raman and K.S. Krishnan, *Nature* 121, 501 (1928).
- [20] C. V. Raman, The molecular scattering of light. Nobel Lectures: Physics, 1922-1941, 267-275 (1930).
- [21] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhayé, P. Dhamelincourt, and F. Fillaux. *Spectrométrie Raman. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation P2 865* (1999). no. 1, pp. 19–32, (2009).
- [22] <http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/spectroscopie/raman/INTANALUSISMAG.htm>.
- [23] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, 84, 361, (1926).
- [24] L. de Broglie, *Ann. Physik*, 3, 22, (1925).
- [25] W.Paulus, J. Meinnel, 'Neutrons et matériaux', Trégastel, France (2003).
- [26] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24, 426. (1928).
- [27] A.Hinchcliff, 'Modeling Molecular Structure', Wiley & Sons, Chichester (1996).
- [28] D.Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys. Rev.*, 84, 457. (1927).
- [29] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864. (1964).
- [30] W. Kohn, J. L. Sham, *Phys. Rev.* 140, 1133, A. (1965).
- [31] A. Pople et R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* 22, 571. (1954).
- [32] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 57, 57. (1930).
- [33] A.D. Becke, *Phys. Rev. A.* 38, 3098. (1988).
- [34] J. P. Perdew, "In *Electronic Structure of Solids '91*"; Ziesche P. and Eschrig H. (1991).
- [35] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **33**, 8822. (1986).

- [36] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* 37,785. (1988).
- [37] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*; 98,5648. (1993).
- [38] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry.* John Wiley & Sons, Ltd, (2007).
- [39] W.J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 2657. (1969).
- [40] J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 939. (1980).
- [41] M. J. Frisch et al., GAUSSIAN 03, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (2003).
- [42] G. E. Bacon, N. A. Curray & S.A. Wilson, *PROC. Roy. Soc London*, A279, 98 (1964).
- [43] E. R. Andrew & Eads, *Proc. Roy. Soc. , London*, 218, 537 (1953).
- [44] M. Eveno, J. Meinel, *J. Chim. Phys.*, 1, 108 (1966).
- [45] N. Hamdouni, *Mémoire de Magister, Univ. Mentouri Constantine* (2008).
- [46] J. C. Messenger, J. Blot, *C. R. A. S. Paris*, 272,684 (1971).
- [47] D. Britton, W. B. Gleson, *Acta Cryst.*, C59, 0439 (2002).
- [48] M. Tazi, J. Meinel, M. Sanquer, M. Nusimovici, F. Tonnard, R. Carrie, *Acta Crystallogr., Sect. B* 51, 838 (1995).
- [49] M. Mani, *Thèse d'état, Univ. El-jadida, Maroc*, (1992).
- [50] J. Meinel, M. Mani, A. Cousson, F. Boudjada, W. Paulus, M. Jonshon, *Chem. Phys.*, 165, 261 (2000).
- [51] A. Boudjada, J. J. Meinel, A. Boucekkine, O. Hernandez, M. T. Fernandez-Diaz, *J. Chem. Phys.*, 117, 10173 (2002).
- [52] D. D. MacNicol, F. Toda, R. Bishop. Eds. *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 6, Solid-State Supramolecular Chemistry, Crystal Engineering;* Oxford, Pergamon: (1996).
- [53] M. D. Hollingsworth. *Science.* 295, 2410-2413. (2002).
- [54] S. V. Kolotuchin, E. E. Fenlon, S. R. Wilson, C. J. Loweth, S. C. Zimmerman. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 34, 2654-2657. (1995).

- [55] M. Simard, D. Su, J. D. J. Wuest. *Am. Chem. Soc.* 113, 4696-4698. (1991).
- [56] A. Jouaiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas. *Chem. Commun.* 472-473. (2003).
- [57] G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed.* 34, 2311-2327. (1995).
- [58] R. K. R. Jetti, F. Xue, T. C. W. Mak, A. Nangia. *Cryst.Eng.* 2, 215-224. (1999).
- [59] K.Tanaka, D. Fujimoto, T. Oeser, H. Irngartinger, F.Toda. *Chem. Commun.* 413.(2000)
- [60] E. Bosch & C. L. Barnes. *Cryst. Growth Des.*2, 299–302. (2002).
- [61] F. Krichen, S. Walha, J. Lhoste, A. Bulou, A. Kabadou, and F. Goutenoire, “Supramolecular architecture based on [Fe(CN)6] 3-metallotectons and melaminium synthons” *J. Mol. Struct.*, (2017).
- [62] M. A. Spackman & D. Jayatilaka. *CrystEngComm*, 11, 19–32. (2009).
- [63] M. J. Turner, J. J. Mckinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, & M. A. Spackman. *CrystalExplorer17*. The University of Western Australia. (2017).
- [64] M. L. Medjroubi, A. Boudjada, N. Hamdouni, O. Brihi, O. Jeannin & J. Meinnel. *Acta Cryst.* E76, 1391–1397. (2020).
- [65] A.Saeed, H. Rafique, J. Simpson & Z. Ashraf. *Acta Cryst.* E66, o982–o983. (2010).
- [66] **3 B. K. Saha, R. K. Jetti, L.S. Reddy & A. Nangia. *Crystal Growth & Design.* 5, 887-899. (2005).**
- [67] R. K. Jetti, P. K. Thallapally, Feng Sue, A. Nangia. *Tetrahedron* .56, 6707-6719. (2000).
- [68] R. K. R. Jetti, F. Xue, T. C. W. Mak & A. Nangia. *A. Cryst. Eng.* 2, 215-224. (1999).
- [69] C. Broder, J. Howard, D. Keen, C. Wilson, F. Allen, R. Jetti, A. Nangia, G. Desiraju. *Acta Cryst.* B56, 1080-1084. (2000).
- [70] M. L. Medjroubi, O. Jeannin, M. Fourmigue, A. Boudjada & J. Meinnel. *IUCrData.* 1, x160621. (2016).
- [71] M. L. Medjroubi, A. Boudjada, N. Hamdouni, O. Jeannin & J. Meinnel. *IUCr Data.*2, x170672. (2017).

- [72] M. Prager & A. Heidemann Chem. Reviews. 97, 2933-2966. (1997).
- [73] G. Voll, A. Huller. Can. J. Phys. 66, 925. (1988).
- [74] W. Gordy, R. Cook Microwave Molecular Spectra. Second ed. Wiley (1984).
- [75] 4 D. Lister, J. Macdonald, N. Owen. Internal Rotation and Inversion. Academic Press (1978).
- [76] H. Rudolph, H. Seiler. Z. Naturforsch. 20A, 1682. (1965).
- [77] H. Rudolph, A. Trinkaus Z. Naturforsch. 23A, 68. (1968).
- [78] J. Susskind. J. Chem. Phys. 53, 2492. (1970).
- [79] J. Murakami, M. Ito, K. Kaya. Chem. Phys. Letters. 80, 203-206.(1981).
- [80] K. Okuyama, N. Mikami, M. Ito. J. Phys. Chem. 89, 5617-5625. (1985).
- [81] M. Ito J. Phys. Chem. 91, 517-526. (1986).
- [82] 5 P. Breen, J. Warren, E. Bernstein, J. Seeman. J. Chem. Phys. 87, 1917-1926. (1987).
- [83] D. Cavagnat, A. Magerl, C. Vettier, S. Clough. J. Phys. & Rad. C19, 6665. (1986).
- [84] M. Prager, R. Hempelmann, H. Langen, W. Müller-Warmuth. J. Phys.:Condens. Matter, 2, 8625. (1990)
- [85] M. Prager, H. Grimmm, I. Natkaniec. Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 1-7. (2005).
- [86] B. Alefeld, A. Kolmar, B. Dassannacharya, J. Chem. Phys. 63, 4495.(1975).
- [87] K. Abed, S. Clough, C. J. Carlile, B. Rosi, R. C. Ward. Chem. Phys. Letters, 141, 215. (1987).
- [88] J. Meinnel, B. Hennion, M. Mani, B. Wyncke & C.J. Carlile. *Physica B*. 213 & 214, 649-653.(1995).
- [89] S. Nair, R. Dimeo, Dan A. Neumann, A. Horsewill and M. Tsapatsis. *J. Chem. Phys.* 121, 4810-4819. (2004).

- [90] R. Caciuffo, G. Amoretti, C. J. Carlile et al. *Physica B*. 202, 279-286.(1994).
- [91] R. Caciuffo, O. Francescangeli, M. Prager and al. *Physica B*. 180 & 181, 691-693. (1992).
- [92] R. Caciuffo, G. Amoretti, C. J. Carlile, C. Ferrero, S. Geremia, B. Paci, M. Prager, F. Ugozzoli *Physica B*. 234-236, 115-120. (1997).
- [93] M. J. Frisch et al., GAUSSIAN 09, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2009.
- [94] W. Koch, A. Holthausen, Chemist's Guide Density Functional theory, Wiley-Vch, 119, (2000).
- [95] A. Dominacano, A. Vaciago, C. Coulson, *Acta Cryst*, B.31, 231 (1975).
- [96] W. Gaussview, AE. Frisch, A.B. Nielsen, A.J. Holder, Gaussian Inc., Carnegie Office Park, Building 6, Pittsburg, PA 15106, USA.
- [97] Origin, Microsoft Software, INS One Rounthouse Palse Nothempton 1110160 USA
- [98] V. Krishnakumar, N. Prabavathi, *Spectrochimica Acta Part A*. 72 .743–747. (2009).
- [99] V. Krishnakumar, R. Ramasamy, *Spectrochimica Acta Part A*. 69. 8–17. (2008).
- [100] V. Krishnakumar, S. Dheivamalar , *Spectrochimica Acta Part A*. 71. 465–470. (2008).
- [101] V. Krishnakumar, S. Muthunatesan, *Spectrochimica Acta Part A*. 66 1082–1090. (2007).
- [102] V. Krishnakumar, R. Ramasamy, *Spectrochimica Acta Part A*. 61. 673–683. (2005).
- [103] B. Wilson, D.C. Decius, C. Cross, *Molecular Vibrations*, Mc Graw Hill, N. Y. (1955)

Résumé

La thèse a pour but d'étendre systématiquement des observations récentes indiquant que la conformation moléculaire et certains modes de vibration de benzènes poly-substitués variaient fortement lorsque varie leur environnement. Les molécules retenues pour l'étude sont des benzènes avec pour substituants des méthyles plus des halogènes ou des groupes nitro. La conformation moléculaire précise sera établie par diffraction de rayons X ou diffusion inélastique des neutrons dans divers environnements : cristal pur, molécules dans des cages ou des canaux d'halogénotriazines.

Les interactions intermoléculaires au sein de ces composés ont été étudiées par différentes techniques : surface d'Hirshfeld, spectroscopie, diffraction...

Un examen particulier est consacré à l'examen de l'évolution des modes de 'rotation gênée' et des transitions tunnel des groupes méthyles.

Parallèlement sont effectués des calculs théoriques à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour déterminer les conformations moléculaires, les modes normaux de vibration, ainsi que la distribution de l'énergie potentielle.

Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par (DFT) avec la fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ, ont conduit à des résultats très proches dans les angles et longueurs de liaison par rapport à l'expérience.

Les calculs théoriques de spectroscopie ont permis l'identification des différents modes de vibration des molécules isolées, ils sont confrontés aux spectres expérimentaux IR et Raman.

Mots clés : Canaux d'halogénotriazines, diffraction des rayons X, diffusion inélastique des neutrons, mécanique quantique, IR, Raman.

Summary

The thesis aims to systematically extend recent observations indicating that the molecular conformation and certain vibrational modes of polysubstituted benzenes vary strongly when their environment varies. The molecules retained for the study are benzenes with methyl substituents plus halogens or nitro groups.

X-ray diffraction or inelastic neutron scattering in various environments will establish the precise molecular conformation: pure crystal, molecules in cages or halotriazine channels.

Intermolecular interactions within these compounds have been studied through the Hirshfeld surface.

A particular review will be devoted to examining the evolution of 'restricted rotation' modes and tunneling transitions of methyl groups.

At the same time, theoretical calculations will be carried out using the density functional theory to determine the molecular conformations, the normal modes of vibration, as well as the distribution of potential energy.

The results of quantum mechanics calculations carried out by (DFT) with the functional MPW1PW91 and the basis Lanl2DZ, led to similar results in the angles and bond lengths compared to the experiment.

The theoretical calculations of spectroscopy allowed the identification of the various modes of vibration of the isolated molecules, they will be confronted with the experimental spectra IR and Raman.

Keywords: Halogenotriazine channels, X-ray diffraction, inelastic neutron scattering, quantum mechanics, IR, Raman.

ملخص

تهدف الأطروحة إلى توسيع نطاق الملاحظات الحديثة بشكل منهجي والتي تشير إلى أن التشكل الجزيئي وأنماط اهتزازية معينة للبنزين متعدد الاستبدال تختلف بشدة عندما تختلف بيئتها. الجزيئات المحتفظ بها للدراسة هي بنزين مع بدائل الميثيل بالإضافة إلى الهالوجينات أو مجموعات النيترو ، سيتم إنشاء التشكل الجزيئي الدقيق عن طريق حيود الأشعة السينية أو تشتت النيوترونات غير المرنة في بيئات مختلفة: بلورات نقية ، جزيئات في أقفاص أو قنوات هالوتريازين.

تمت دراسة التفاعلات بين الجزيئات داخل هذه المركبات من خلال سطح

.Hirshfeld

سيتم تخصيص مراجعة خاصة لدراسة تطور أوضاع "الدوران المقيد" والتحويلات النفقية لمجموعات الميثيل.

في الوقت نفسه ، سيتم إجراء الحسابات النظرية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية لتحديد التوافق الجزيئي ، والأنماط العادية للاهتزاز ، وكذلك توزيع الطاقة الكامنة.

نتائج حسابات ميكانيكا الكم التي أجراها (DFT) مع MPW1PW91 الوظيفية والأساس Lanl2DZ ، أدت إلى نتائج مماثلة في الزوايا وأطوال الروابط مقارنة بالتجربة.

سمحت الحسابات النظرية للتحليل الطيفي بتحديد أنماط الاهتزاز المختلفة للجزيئات

المعزولة ، وستواجه الطيف التجريبي IR و Raman.

الكلمات المفتاحية: قنوات الهالوجينوتريازين ، حيود الأشعة السينية ، تشتت النيوترونات غير المرنة ، ميكانيكا الكم ، الأشعة تحت الحمراء ، رامان.

Résumé

La thèse a pour but d'étendre systématiquement des observations récentes indiquant que la conformation moléculaire et certains modes de vibration de benzènes poly-substitués variaient fortement lorsque varie leur environnement. Les molécules retenues pour l'étude sont des benzènes avec pour substituants des méthyles plus des halogènes ou des groupes nitro. La conformation moléculaire précise sera établie par diffraction de rayons X ou diffusion inélastique des neutrons dans divers environnements : cristal pur, molécules dans des cages ou des canaux d'halogénotriazines.

Les interactions intermoléculaires au sein de ces composés ont été étudiées par différentes techniques : surface d'Hirshfeld, spectroscopie, diffraction...

Un examen particulier est consacré à l'examen de l'évolution des modes de 'rotation gênée' et des transitions tunnel des groupes méthyles.

Parallèlement sont effectués des calculs théoriques à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour déterminer les conformations moléculaires, les modes normaux de vibration, ainsi que la distribution de l'énergie potentielle.

Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par (DFT) avec la fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ, ont conduit à des résultats très proches dans les angles et longueurs de liaison par rapport à l'expérience.

Les calculs théoriques de spectroscopie ont permis l'identification des différents modes de vibration des molécules isolées, ils sont confrontés aux spectres expérimentaux IR et Raman.

Mots clés : Canaux d'halogénotriazines, diffraction des rayons X, diffusion inélastique des neutrons, mécanique quantique, IR, Raman.